

УДК 548.73; 538.9; 548.4

О. В. СОБОЛЬ, Н. В. КИДАНОВА, Т. І. ХРАМОВА, В. Є. ФІЛЬЧИКОВ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків

А. А. АНДРЕЄВ, В. А. СТОВПОВИЙ

Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут», м. Харків

## ВПЛИВ ВИСОКОВОЛЬТНОЇ ІМПУЛЬСНОЇ ДІЇ НА СТРУКТУРУ, НАПРУЖЕНИЙ СТАН І ТВЕРДІСТЬ ВАКУУМНО-ПЛАЗМОВИХ TiN-ПОКРИТТІВ

Методом вакуумно-дугового осадження з використанням високочастотної імпульсної іонної імплантації (метод РВІІД) отримані покриття нітриду титану з твердістю, перевищуючою 40 ГПа і високою стійкістю до зносу при різанні. Виявлені закономірності зміни фазового складу структурно-напруженого стану, твердості від величини і тривалості високовольтного високоенергетичного, високочастотного негативного потенціалу, який подається на підкладку в час осадження.

Подача високовольтних імпульсів призводить до формування стабільного структурного стану мононітриду титану з кубічною (структурний тип NaCl) кристалічною решіткою. Порівняння структури і напруженого стану покриттів нітриду титану, отриманих за звичайною схемою без подачі додаткових високовольтних імпульсів на підкладку в процесі осадження і з накладенням таких імпульсів показує, що особливостями впливу імпульсів є значне зменшення розмірів кристалітів, підвищення структурної однорідності та впорядкування матеріалу в результаті релаксационних процесів в області дії термічного піку.

Методом вакуумно-дугового осадження з використанням високочастотної імпульсної іонної імплантації (спосіб РВІІД) отримані покриття нітриду титану з твердістю, яка перевищує 40 ГПа і високою стійкістю до зносу при різанні. Виявлено закономірності зміни фазового складу, структурно-напруженого стану, твердості від величини і тривалості високовольтного високоенергетичного високочастотного негативного потенціалу, що подається на підкладку під час осадження.

Подача високовольтних імпульсів призводить до формування стабільного структурного стану мононітриду титану з кубічною (структурний тип NaCl) кристалічною решіткою. Порівняння структури і напруженого стану покриттів нітриду титану, отриманих за звичайною схемою без подачі додаткових високовольтних імпульсів на підкладку в процесі осадження і з накладенням таких імпульсів, показує, що особливостями впливу імпульсів є значне зменшення розмірів кристалітів, підвищення структурної однорідності та впорядкування матеріалу в результаті релаксационних процесів в області дії термічного піку.

### Вступ

Підвищений інтерес, що проявляється дослідниками за останнє десятиліття до покриттів нітриду титану (TiN), пов'язаний з вдалим поєднанням у них високої твердості з зносостійкістю і хімічною стабільністю, що зробило такі покриття дуже перспективними для різноманітного промислового використання. Слід зазначити, що в даний час у промислових цілях використовується, в основному, тільки TiN фаза з кубічною кристалічною структурою VI-NaCl, яка залишається стійкою в широкому діапазоні співвідношення компонент

( $0,6 < N / Ti < 1,2$ ). На цій основі вже створені покриття для металорізальних інструментів з підвищеними робочими характеристиками. На жаль, фізико-механічні характеристики отриманих при цьому покриттів досить істотно різняться (іноді на порядки величин) залежно від техніки осадження та конкретних параметрів процесу зростання. Це змушує удосконалювати методи одержання TiN покриттів. Новою розробкою у цьому напрямку є

метод іонно-плазмової імплантації та осадження (plasma-based ion implantation with deposition {PBID}). У цьому методі до поверхні нанесення, зануреної в плазму, прикладається високий імпульсний негативний потенціал. У плазмі присутні іони азоту та одно-і двократно заряджені іони титану з приблизно однаковими концентраціями. Іони прискорюються в дебаєвському шарі і бомбардують покриття, що осаджується. Щоб уникнути перегріву підкладки та інтенсивного розпилення при високих (більше 1 кеВ) енергіях бомбардуючих іонів використовується імпульсний режим подачі потенціалу.

Метою даної роботи було для методу PBID одержання TiN-покриттів дослідити вплив високовольтної імпульсної дії на структуру, напружений стан і твердість покриттів.

### Основна частина

Зразки були отримані при використанні модернізованої вакуумно-дугової установки «Булат-6», яка була додатково забезпечена генератором високовольтних імпульсів (рис. 1).

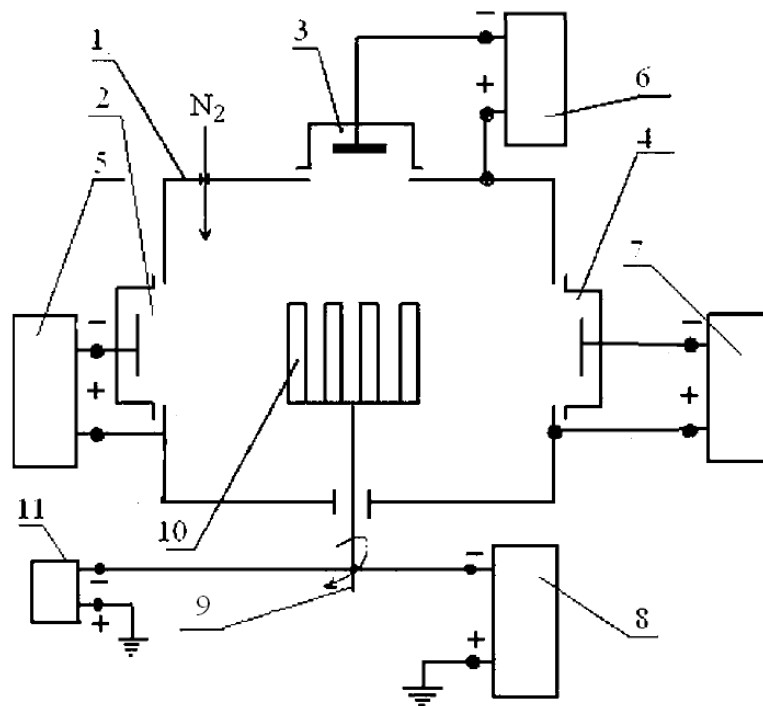


Рис. 1. Схема модернізованої вакуумно-дугової установки.

1 - корпус вакуумної камери; 2, 3, 4 - вакуумно-дугові випарники; 5, 6, 7 - джерела живлення випарників; 8 - джерело потенціал зміщення; 9 - поворотний пристрій; 10 - оброблювані вироби; 11 - генератор високовольтних імпульсів.

Поліровані підкладки з нержавіючої сталі 12X18Н9Т з розмірами 20x20x3 мм і мідної фольги товщиною 0,2 мм попередньо промивали лужним розчином в ультразвуковій ванні і потім у нефрасі С2-80/120. На підкладки подавався негативний потенціал зміщення величиною  $U_{\text{пн}} = -40$  та  $-200$  В. У ряді випадків на підкладку в процесі осадження поряд з постійним потенціалом зміщення подавали імпульси негативного потенціалу ( $U_{\text{пн}}$ ) амплітудою  $-850$  В,  $-1200$  В,  $-2000$  В тривалістю  $\tau=4$  мкс або  $10$  мкс і частотою проходження  $7$  кГц. Струм дугового розряду в випарнику ( $I_{\text{д}}$ ) становив  $100 \dots 110$  А, тиск азоту  $P_{\text{N}} = 0,53 \dots 0,66$  Па.

Фазовий склад і структурний стан досліджувався методом рентгенівської дифракції на дифрактометрі ДРОН-3М у випромінюванні  $\text{Cu-K}\alpha$  (довжина хвилі  $\lambda = 0,154178$  нм) з використанням у вторинному пучку графітового монохроматора. Зйомка дифракційного спектра для фазового аналізу проводилася за схемою  $\theta$ - $2\theta$  сканування з фокусуванням по Бреггу-Брентано в інтервалі кутів  $25 \dots 90$  град. Зйомка здійснювалася в по крапковому режимі з кроком сканування  $\Delta(2\theta) = 0,02 \dots 0,2$  град і тривалістю накопичення імпульсів в

кожній точці 10 ... 40 с (в залежності від ширини та інтенсивності дифракційних максимумів). Для розшифровки дифрактограм використовувалася база дифракційних даних JCPDS. Розмір кристалітів визначався по розширенню першої дифракційної лінії (для найменшого впливу мікрореформації) знятих при найменшому кроці сканування 0,02 град. із співвідношення Селякова-Шеррера.

Визначення залишкових макронапружень в покриттях TiN з кубічної (структурний тип NaCl) кристалічною решіткою здійснювалося методом рентгенівської тензометрії (« $\alpha - \sin^2\psi$ »-метод) і його модифікацією в разі сильної текстури аксіального типу. В останньому випадку вимірювання міжплоскостних відстаней проводилося від різних площин при певних, кристалографічних заданих кутах нахилу  $\psi$  зразка [1-3]. В якості базисних для визначення пружної макрореформації крім площин текстури використовувалися відбиття від площин (420), (422) і (511) під відповідними до площин текстури кутами  $\psi$ .

Мікрофрактографії покриттів, підданих руйнуванню вигином при кімнатній температурі, досліджувалися на растровому електронному мікроскопі (РЕМ) JEOL JSM-840. Для їх отримання покриття осаджували на мідній підкладці товщиною 0,2 мм.

Мікроіндентування проводили на установці «Мікрон-гамма» [4] при кімнатній температурі (навантаження в межах до 0,5 Н) алмазною пірамідою Берковича з навантаженням, яке виконувалось автоматично, і розвантаженням протягом 30 с, а також записом діаграм навантаження, витримки і розвантаження в координатах навантаження - глибина впровадження (P-h).

Дослідження морфології сколів покриттів показало, що покриття, отримані при використанні височастотних високоенергетичних імпульсів і постійному потенціалі - 230 В мають коміркоподібну поверхню, а макрочастинки крапельної фази  $\alpha$ -Ti (див. рис. 2) у верхній частині покриття конічні, що викликано їх розпиленням завдяки інтенсивного іонного бомбардування (рис. 2) [5].

Збільшення кількості макрочастинок при зниженні потенціалу підкладки можна пояснити наступним. Макрочастинки в плазмовому об'єму заряджені негативно і при наближенні до підкладки, що має негативний потенціал, відштовхуються від неї. При більш високих потенціалах (-200 ... -400 В) на підкладку потрапляють тільки великі макрочастинки, а при малих (-5 ... -40 В) - практично всі, які знаходяться в плазмовому потоці. Наслідком цього є відсутність коміркоподібної структури на поверхні покриттів і округла форма макрочастинок при малих потенціалах підкладки (рис. 3.).

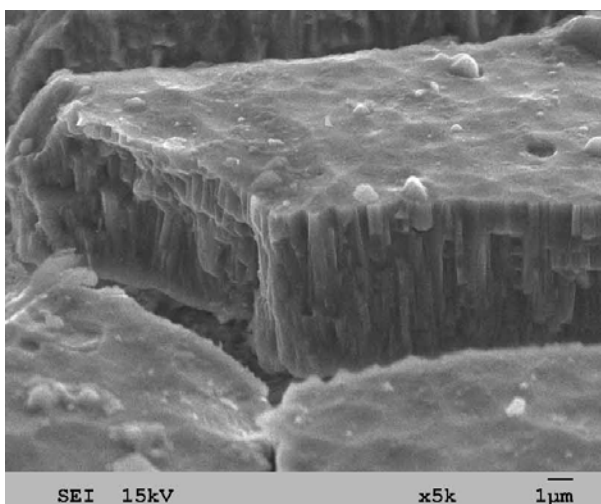


Рис. 2. Морфологія зламу TiN покриття.  $U_{\min} = -200$  В,  $U_{\text{пл}} = -1$  кВ,  $f = 7$  кГц.

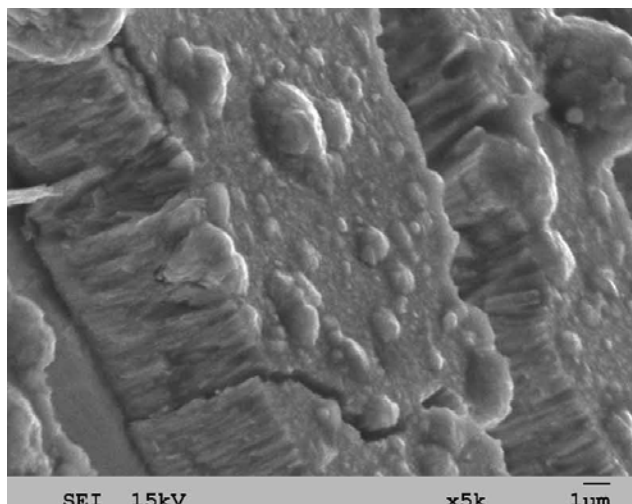


Рис. 3. Морфологія зламу TiN покриття.  $U_{\min} = (-5 \dots -8)$  В,  $U_{\text{пл}} = -1$  кВ,  $f = 7$  кГц.

Співставлення фазово-структурно стану за даними рентгендифракційних досліджень показали, що без високовольтних імпульсів виявляються рефлекси, що належать двом фазам. Найбільш інтенсивні відносяться до основної TiN фази з кубічною кристалічною структурою  $\text{B1-NaCl}$  (JCPDS 38-1420) і значно менш інтенсивні до фази  $\alpha\text{-Ti}$  (JCPDS 01-1197) з відносним об'ємним вмістом менше 5% (рис. 4). При цьому розмір кристалітів становить 24-25 нм і 15 нм для TiN і  $\alpha\text{-Ti}$  фаз, відповідно. При подачі високовольтних імпульсів рефлекси фази  $\alpha\text{-Ti}$  практично не виявляються, а TiN-кристаліти характеризуються істотно меншим розміром, який складає біля 12 нм.

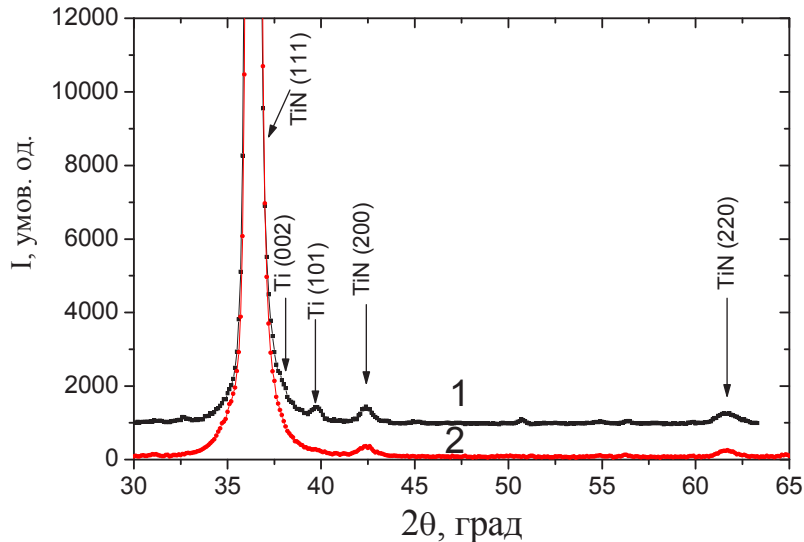


Рис. 4. Ділянки дифракційних спектрів від покриттів нітриду титану при  $U_{\text{пр}} = -230$  В без високовольтних імпульсів (крива 1), з високовольтними імпульсами (крива 2)

Як при подачі високовольтних імпульсів, так і при їх відсутності спостерігається формування переважної орієнтації кристалітів з віссю аксіальної текстури [111] перпендикулярній площині поверхні росту (рис. 4)

З вигляду рентгендифракційних спектрів, наведених на рис. 5 видно, що зі збільшенням  $U_{\text{пр}}$  змінюється вісь переважної орієнтації кристалітів: від [111] без  $U_{\text{пр}}$  і при невисокому значенні  $U_{\text{пр}}$  до осі текстури [110] при великих  $U_{\text{пр}}$  (рис. 5, спектр 4). Структурний стан із збільшенням  $U_{\text{пр}}$  змінювався немонотонно. Характерна для відносно великої  $U_{\text{пр}} = -200$  В текстура деформації [111] (в результаті мінімізації деформаційного фактора) при подачі  $U_{\text{пр}} = -850$  В посилювалася (рис. 5- дифракційні спектри 1 і 2). При цьому висока деформація в покритті, стимулювала частковий його відрив у центральній частині. Виміряна методом багаторазових похилих зйомок (« $a\text{-sin}^2\psi$ »- метод) величина макродеформації-2,5% (без імпульсів -1,96%) - рис.6, є, найбільш вірогідно, критичною для витримування системою «плівка-підкладка» навіть при врахуванні, що дії імплантації «згладжуються» за рахунок великого  $U_{\text{пр}} = -200$  В.

При подальшому збільшенні  $U_{\text{пр}}$  до -1200 В відбувається зміна в переважній орієнтації зростання від (111) паралельної поверхні росту до (220) (тобто напрямку [110] паралельно падаючому плівкоутворюючому пучку). Ця текстура визначає мінімум радіаційної пошкоджуваності кристалічної структури зростання при високоенергетичних імплантації. При більшому  $U_{\text{пр}} = -2000$  В відбувається посилення текстури (220), що супроводжується зростанням імплантаційно- стимульованої макродеформації стиснення (рис. 6). Останнє відповідає результуючій дії стискаючих макронапружень.

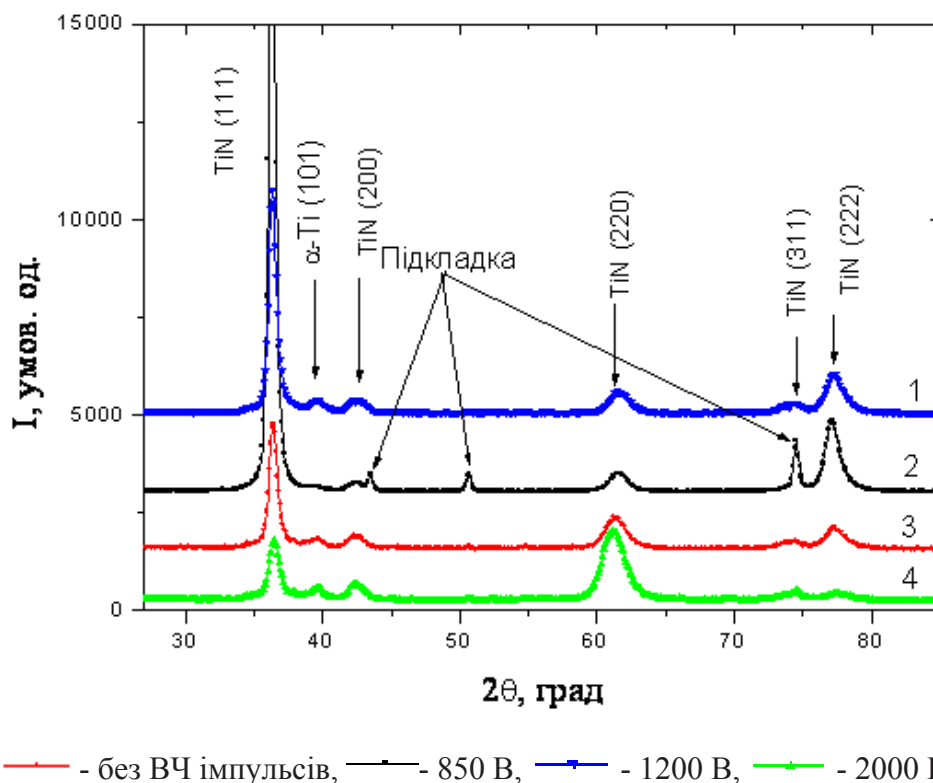


Рис. 5. Ділянки рентгендифракційних спектрів від покриттів нітриду титану, отриманих при  $U_{\text{пн}} = -200$  В у випадках відсутності імпульсного високовольтного впливу (1), при  $U_{\text{пн}} = -850$  В (2), при  $U_{\text{пн}} = -1200$  В (3), при  $U_{\text{пн}} = -2000$  В (4)

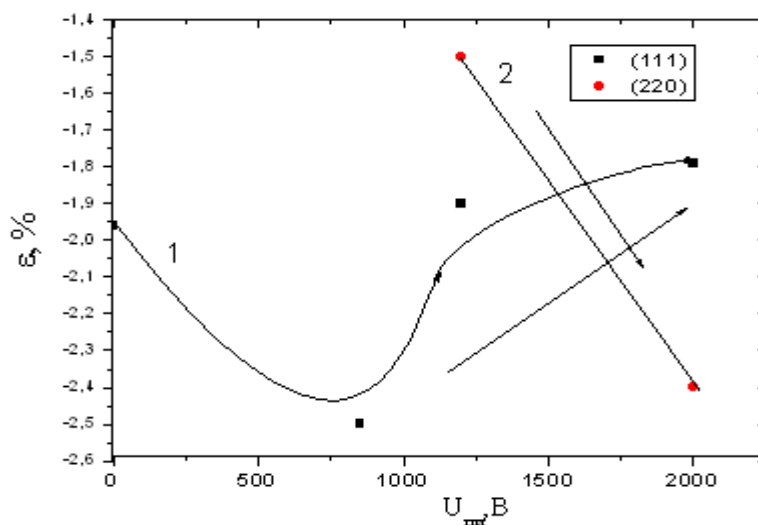


Рис. 6. Залежність макродеформації кристалічної решітки покриттів нітриду титану, отриманих при  $U_{\text{пн}} = -200$  В в залежності від величини  $U_{\text{пн}}$ .

Результуючі дані щодо зміни величини деформації, періоду решітки в ненапруженому перерізі, інтенсивності піків основних рентгендифракційних рефлексів, а також ширина на піввисоті таких рефлексів й оцінений з неї розмір кристалітів наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Дані рентгендифракційних досліджень, та обробка результатів рентгенівської тензометрії  
( $\tau = 4$  мкс,  $U_{\text{пн}} = -200$  В, тривалість імпульсу  $\approx 2,7$  % від загального часу)

$U_{\text{пн}},$ В	(111)					(220)					$I_{(111)}/$ $I_{(220)}$
	$\varepsilon, \%$	$a_0, \text{нм}$	$I,$ умов.о д.	$B,$ град	$D, \text{Å}$	$\varepsilon, \%$	$a_0, \text{нм}$	$I,$ умовод	$B,$ град	$D, \text{Å}$	
0	- 1,96	0,4243 7	5543,4 4	0,65	128,72	- 1,07	0,4238 1	512,36	1,5	61,73 8	10,82
- 850	-2,5	0,4245 2	19434, 42	0,54	154,94 9	-	-	461,89	1,46	63,39 7	42,07
- 1200	-1,9	0,4240 5	3062,7 6	0,67	124,91 7	-1,5	0,4241 5	744,18	1,68	55,09 5	4,12
- 2000	- 1,79	0,4236 4	1427,3 7	0,82	102,06 9	-2,4	0,4246 3	1704,5 1	1,82	50,72	0,83

У разі зміни переважної орієнтації однією з причин є вплив радіаційного чинника на напружений стан. З метою вивчення цього ефекту вимір макродеформації проводився методом текстурних груп виходячи з двох вісей текстури [111] і [110]. На рис. 6 наведено обидві отримані таким чином залежності  $\varepsilon$  ( $U_{\text{пн}}$ ). З рис. 6 видно, що для осі текстури [111] при збільшенні  $U_{\text{пн}}$  відбувається немонотонна зміна деформації з різким збільшенням деформації стиску при відносно невеликому  $U_{\text{пн}}$  і значному зменшенні при великій величині  $U_{\text{пн}}$ . При цій тривалості імпульсу, для якої при частоті проходження 7 кГц тривалість імпульсу становить близько 7% від загального часу впливу, при збільшенні  $U_{\text{пн}}$  відбувається плавне зниження ступеня текстурованості (111) ( $I_{(111)}/I_{(200)}$  зменшується від 10,82 до 0,046 - табл. 2).

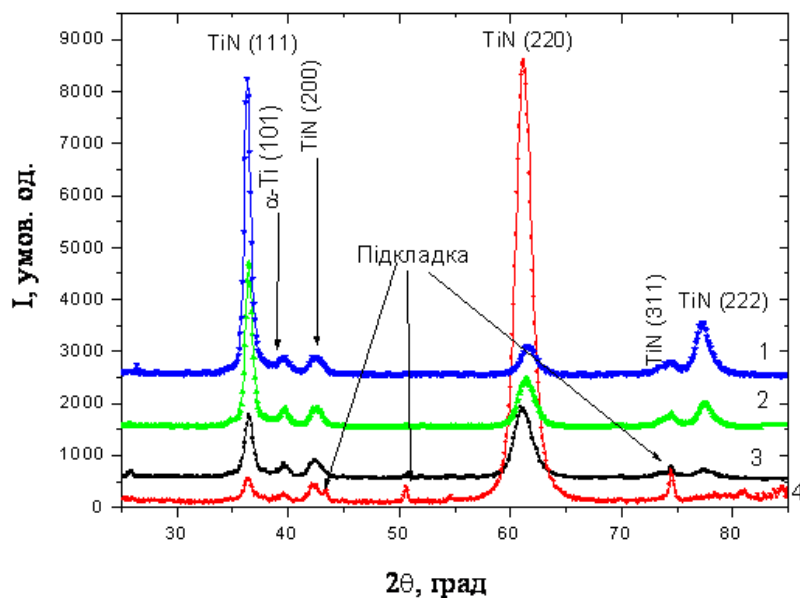
Як видно з рентгендифракційних спектрів, представлених на рис. 7, для цієї тривалості імпульсів подача високовольтних імпульсів призводить до появи сильної текстури з віссю [110] паралельної падаючому пучку високоенергетичних півкоутворюючих частинок.

Таблиця 2

Дані рентгендифракційних досліджень, та обробка результатів рентгенівської тензометрії  
( $\tau = 10$  мкс,  $U_{\text{пн}} = -200$  В, тривалість імпульсу  $\approx 7$  % від загального часу)

$U_{\text{пн}},$ В	(111)					(220)					$I_{(111)}/$ $I_{(220)}$
	$\varepsilon, \%$	$a_0, \text{нм}$	$I,$ умов.о д.	$B,$ град	$D, \text{Å}$	$\varepsilon, \%$	$a_0, \text{нм}$	$I,$ умов.о д.	$B,$ град	$D, \text{Å}$	
0	- 1,96	0,4243 7	5543,4 4	0,65	128,7 2	-1,07	0,4238 1	512,36	1,5	61,73 8	10,82
- 850	- 1,89	0,4242 8	3049,4 5	0,72	116,2 42	-1,97	0,4243 9	903,38	1,78	51,97 5	3,37
- 1200	-1,8	0,4242 7	1119,4 3	0,85	98,49 2	-2,04	0,4244 5	1291,9 8	1,93	47,86	0,87
- 2000			385,02	0,78	107,3 31	-2,52	0,4245 2	8338,2 1	1,64	56,32	0,046

Макронапружений стан змінюється при  $\tau = 10$  мкс досить монотонно, збільшуючись для текстурованою з віссю [110] фракції при підвищенні  $U_{\text{пн}}$  до 2 кВ. У той же час в кристалічній фракції з переважною орієнтацією кристалітів з віссю [111] відбуваються релаксаційні процеси, що призводять до зменшення пружно-деформованого стану кристалічної решітки.



— без ВЧ імпульсів, — 850 В, — 1200 В, — 2000 В

Рис. 7. Ділянки рентгендифракційному спектрів від покриттів нітриду титану, отриманих при  $U_{\text{пн}} = -200$  В ( $\tau = 10$  мкс) у випадках відсутності імпульсного високовольтного впливу (1), при  $U_{\text{пн}} = -850$  В (2), при  $U_{\text{пн}} = -1200$  В (3), при  $U_{\text{пн}} = -2000$  В (4)

Таким чином, використання  $U_{\text{пн}}$  з різною тривалістю  $i$ , відповідно, різною відносною часткою впливу виходячи із загального часу впливу показала, що при найменшому  $\tau = 4$  мкс релаксаційні процеси гальмуються малою питомою щільністю каскадів, які впливають на поверхню (відносний час дії близько 2,7%). Тому для проведення механічних випробувань на твердість і зносостійкість покриттів використовувалося  $\tau = 10$  мкс.

Отримана методом мікроіндентрування залежність твердості від  $U_{\text{пн}}$  при  $\tau = 10$  мкс і  $U_{\text{пн}} = -200$  В наведена на рис.8. Можливо побачити, що вплив  $U_{\text{пн}}$  при осадженні покриття призводить до збільшення його твердості, причому максимум твердості припадає на величину  $U_{\text{пн}}$  близько - 850 В.

Той факт, що незалежно від високої деформації стиснення кристалічної решітки при великих  $U_{\text{пн}} = -1200$  В і  $-2000$  В спостерігається зниження твердості, це свідчить про визначальну роль впливу на твердість покриття структурного стану, а не деформації стиснення, як передбачалося раніше в ряді робіт.

Отримана в роботі надвисока твердість покриттів TiN знаходить своє пояснення в рамках масштабного фактора [6,7], відповідно до якого нанометровий розмір кристалітів (10 ... 30 нм), а також високі внутрішні напруження стиску - знижують ефективність дії джерел генерації дислокацій Франка-Ріда і рухливість дислокацій, особливо, в кристалах з сильними ковалентними зв'язками, до яких належить нітрид титану. В результаті цього підвищується твердість отриманих на його основі покриттів.

Оскільки мінімальні напруження необхідні для дислокаційних джерел (таких як Франка-Ріда), обернено пропорційно відстані між точками зачеплення дислокації, ці напруження будуть зростати зі зменшенням розміру кристалітів в нанокристалічних матеріалах завдяки обмеженій відстані між такими точками зачеплення. Тому подрібнення кристалітів до наноструктурного рівня зменшує щільність дислокацій в об'ємі кристалітів і в такому бездислокаційному кристалі можуть бути досягнуті теоретичні значення межі плинності і твердості. Проведені оцінки показують, що дислокаційні петлі в разі джерел дислокацій типу Франка-Ріда не можуть бути стійкими, якщо їх радіус  $R < R_c \approx G \cdot b / \tau_d$ , де  $G$  - модуль зсуву;  $b$  - вектор Бюргерса;  $\tau_d$  - стартові напруги для дислокацій. При  $\tau_d$ , близькому до теоретичної межі міцності решітки на зсув ( $\sim 0,01 \dots 0,1$  Г),  $R_c < 10 \dots 100b \approx 3 \dots 30$  нм.

Таким чином, при розмірі джерел, близькому до середнього з отриманого інтервалу (15 нм), необхідні для їх дії напруги повинні бути вище теоретичної міцності.

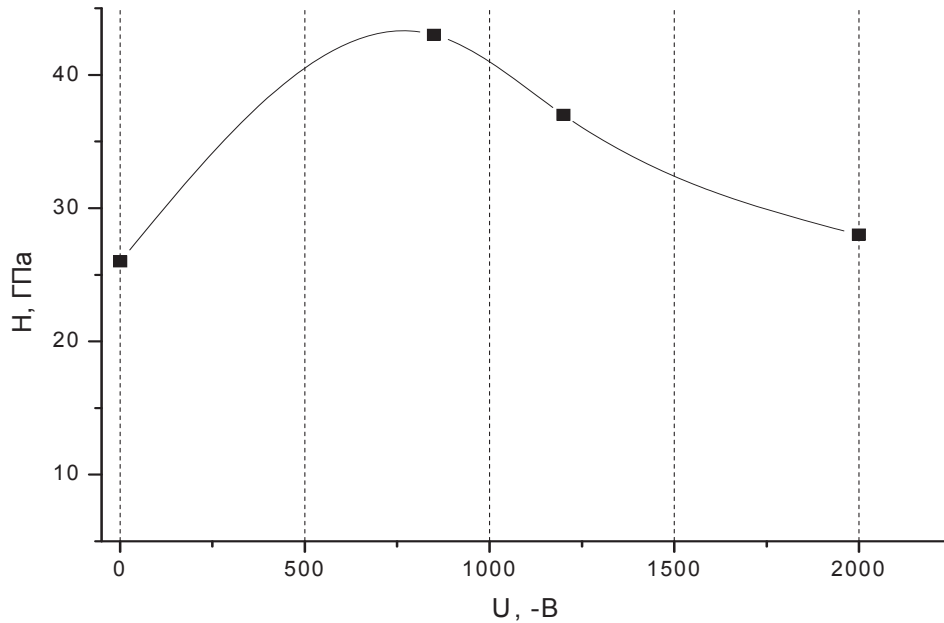


Рис. 8 Залежність зміни твердості покриттів від напруги поданого високовольтного імпульсу в процесі осадження для тривалості імпульсу 10 мкс.

### Висновки

1. У покриттях, отриманих вакуумно-дуговим реактивним (у атмосфері азоту) випаровуванням титанової мішені із збільшеною енергією плівкоутворюючих частинок в результаті подачі негативного постійного та імпульсного зсувів, формується однофазна TiN структура з кубічною решіткою структурного типу NaCl.

2. Порівняння структури і напруженого стану TiN покриттів, отриманих за стандартною схемою без додаткових високочастотних кіловольтних імпульсів і з накладенням таких імпульсів, показує, що до особливостей впливу імпульсного каскадоутворюючого опромінення можна віднести значне зменшення розмірів кристалітів, підвищення структурної однорідності та впорядкування матеріалу в результаті релаксаційних процесів в області дії термічного піку, а також значне зниження імплантаційних напружень.

3. Отримана в роботі висока твердість покриттів TiN знаходить своє пояснення в рамках масштабного фактора, відповідно до якого нанометровий розмір кристалітів (4 ... 20 нм) дозволяє матеріалу пружно деформуватися аж до досягнення теоретичних значень границі текучості і твердості.

### Список літератури

1. I. C. Noyan and J. B. Cohen, Residual Stress Measurement by Diffraction and Interpretation, Springer-Verlag, New York, 1987. 350 p,
2. Genzel C., Reinmers W. A Study of X-ray Residual-Stress Gradient Analysis in Thin-Layers with Strong Filer Texture // Phys. Stat. Solidi: A-Applied Research. – 1998. Vol.166, №2. – P. 75—762,
3. Gargaud P., Labat S., Thomas O. Limits of validity of the crystallite group method in stress determination of thin film structures // Thin Solid Films. – 1998. – Vol. 319. – P. 9–15.
4. Aznakayev E. Micron - Gamma for Estimation the Physico-mechanical Properties of Micro-



materials // Proceedings of the International Conference “Small Talk – 2003”, San Diego, California, USA, 2003 – TP.001. – P. 8–10.

5. Grigoriev S. N., Metel A. S. Plasma- and beam-assisted deposition methods. // Nanostructured thin films and nanodispersion strengthened coatings. Book Series: NATO Science series, Series II: Mathematics, Physics and Chemistry. 2004, p.p. 147–154.

6. Piot O., Gautier C., Machet J. Comparative study of CrN coatings deposited by ion plating and vacuum arc evaporation. Influence of the nature and the energy of the layer-forming species on the structural and the mechanical properties // Surf. & Coat. Tech. 94–95 (1997) 409–415.

7. О. В. Соболев, С. Н. Дуб, О. Н. Григорьев, А. Н. Стеценко, А. А. Подтележников Особенности фазового состава, структуры, напряженного состояния и механических характеристик конденсатов боридной системы W-Ti-B, полученных триодным распылением // Сверхтвердые материалы. – 2005. – № 5. – С. 38–47

## THE EFFECT OF HIGH-VOLTAGE PULSE ACTION ON THE STRUCTURE, STRESS STATE AND HARDNESS OF Ti-N VACUUM-PLASMA COATINGS

O. V. SOBOL, A. A. ANDREEV, V. A. STOLBOVOY, N. V. KIDANOVA,  
T. I. KHRANOVA, V. E. PHYLCHIKOV

*TiN coatings with hardness exceeding 40 GPa and high cutting wear-resistance were prepared by the vacuum-arc deposition using high-frequency pulse implantation (PVHD) method. The regularities of phase composition, structure, stress state, and hardness variations depending on the value and duration of high-voltage, high-energy, high-frequency negative potential supplied onto substrate under deposition were revealed.*

*Supplying the high-voltage pulses results in formation of stable structure titanium mono-nitride with cubic (NaCl-type) crystalline lattice. Comparing the structure and stress state of titanium nitride coatings prepared by usual scheme without supplying high-voltage pulses onto the substrate and the data obtained using such pulses indicates the following peculiarities of the pulse effect: significant decrease of crystallite sizes, increase of the structure homogeneity, and ordering the material caused by relaxation processes in the vicinity of dynamical peak action.*

Поступила в редакцию 27.06 2012 г.