

# Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикрообъемах, тонких приповерхностных слоях и пленках (Обзор)

© Ю.И. Головин

Тамбовский государственный университет им. Г.П. Державина,  
392000 Тамбов, Россия

E-mail: Yugolovin@yandex.ru

(Поступил в Редакцию 21 января 2008 г.  
В окончательной редакции 17 апреля 2008 г.)

Обзор посвящен специфическому механическому поведению тонких приповерхностных слоев различных твердых тел и материалов, пленок и многослойных покрытий при локальном нагружении. Описаны принципы, методы и средства для реализации испытаний и определения механических свойств материалов в наномасштабе, которые получили в последние годы большое распространение под общим названием „наноиндентирование“. Обсуждаются информационные возможности этого большого и многофункционального семейства методов механических испытаний. Рассмотрены различные аспекты и особенности поведения твердых тел в условиях сильно стесненной деформации, возникающей при локальном приложении к поверхности микронагрузки. Особое внимание уделено физическим механизмам деформации и разрушения в этих условиях.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 06-02-96316 и 07-02-00906) и Приоритетного национального проекта „Образование“.

PACS: 62.20.Qp, 62.25.-g, 68.35.Gy, 68.60.Bs

## Содержание

1. Введение
2. Наноиндентирование и его возможности
  - 2.1. Принципы и техника наноиндентирования
  - 2.2. Информационные возможности наноиндентирования
3. Механическое поведение твердых тел в субмикро- и нанообъемах
  - 3.1. Контактная жесткость и модуль Юнга
  - 3.2. Несущая способность наноконтакта, начальная стадия пластичности
  - 3.3. Развитая упругопластическая деформация
  - 3.4. Размерные эффекты
  - 3.5. Зарождение и рост микротрещин в зоне локальной деформации
  - 3.6. Латеральные моды силового наносканирования поверхности
4. Механические свойства и адгезия тонких пленок и многослойных покрытий
  - 4.1. Толщина пленок
  - 4.2. Твердость пленок
  - 4.3. Контактная жесткость и модуль Юнга
  - 4.4. Адгезия пленок и внутренние напряжения
5. Заключение

## 1. Введение

Непрерывное уменьшение характерных размеров электронных и микромеханических компонентов, гибридных микро-наномеханических систем

(МЭМС/НЭМС), пленочных покрытий и других продуктов нанотехнологий сделано актуальным разработку адекватных средств исследования и характеристики их физико-механических свойств в наномасштабе [1–3]. Наноиндентирование (синонимы — кинетическое или непрерывное индентирование, depth sensing testing, ultra-low-load indentation, instrumented indentation) — безусловный лидер такого рода испытаний. В результате длительной эволюции простейший прием измерения твердости как отношения силы вдавливания индентора в материал  $P$  к площади отпечатка  $A$  (твердость по Бринелю) или к проекции этой площади на поверхность образца  $A_C$  (твердость по Мейеру  $H$ , которую и будем иметь в виду далее) превратился в тонкий многофункциональный исследовательский инструмент, пригодный для решения разнообразных физических задач и выяснения фундаментальных закономерностей поведения нанометровых приповерхностных слоев и субмикронных объемов самых разных материалов — от мягких биологических до сверхтвердых алмазоподобных. Далее под термином наноиндентирование (NI) мы будем понимать всю совокупность методов, использующих прецизионное локальное силовое воздействие на материал и одновременную регистрацию деформационных откликов с нанометровым разрешением.

Сама идея перехода от измерения остаточных размеров отпечатка, возникающего под действием известной силы, приложенной к инструменту, к непрерывной регистрации кривой нагрузка–деформация [4], как и первые шаги в ее развитии [5,6], принадлежат российским ученым. Однако технические трудности, игнорирование

ряда погрешностей, отсутствие общепринятых методик извлечения физических характеристик материала из первичных данных и др. привели к большим расхождениям в результатах разных авторов и артефактам, которые первоначально трактовались как реальные эффекты. Это не позволяло квалифицировать непрерывное индентирование как надежный количественный метод характеристики материалов. Второе дыхание метод обрел в конце 80-х—начале 90-х годов прошлого века. Увеличение чувствительности и разрешающей способности (как во времени, так и в пространстве), переход к цифровым технологиям управления приборами, компьютерная обработка данных, разработка физически обоснованных моделей и способов извлечения из первичных данных реальных характеристик материалов [7–10] сделали методы НИ чрезвычайно популярными в среде специалистов, занимающихся созданием и использованием наноструктурных материалов. Достаточно сказать, что за последние 15 лет опубликовано около 5 тысяч статей по этому направлению (из них всего несколько десятков в отечественной печати). В зарубежной литературе имеется ряд обзоров, посвященных НИ [11–17], а в отечественной они практически отсутствуют (за исключением малотиражной брошюры [18] методического характера, монографии [19], представляющей сейчас в основном исторический интерес, и коротких самообзоров [20–22]). Далее кратко описаны методы НИ и основные направления их использования в современном физическом наноматериаловедении.

## 2. Наноиндентирование и его возможности

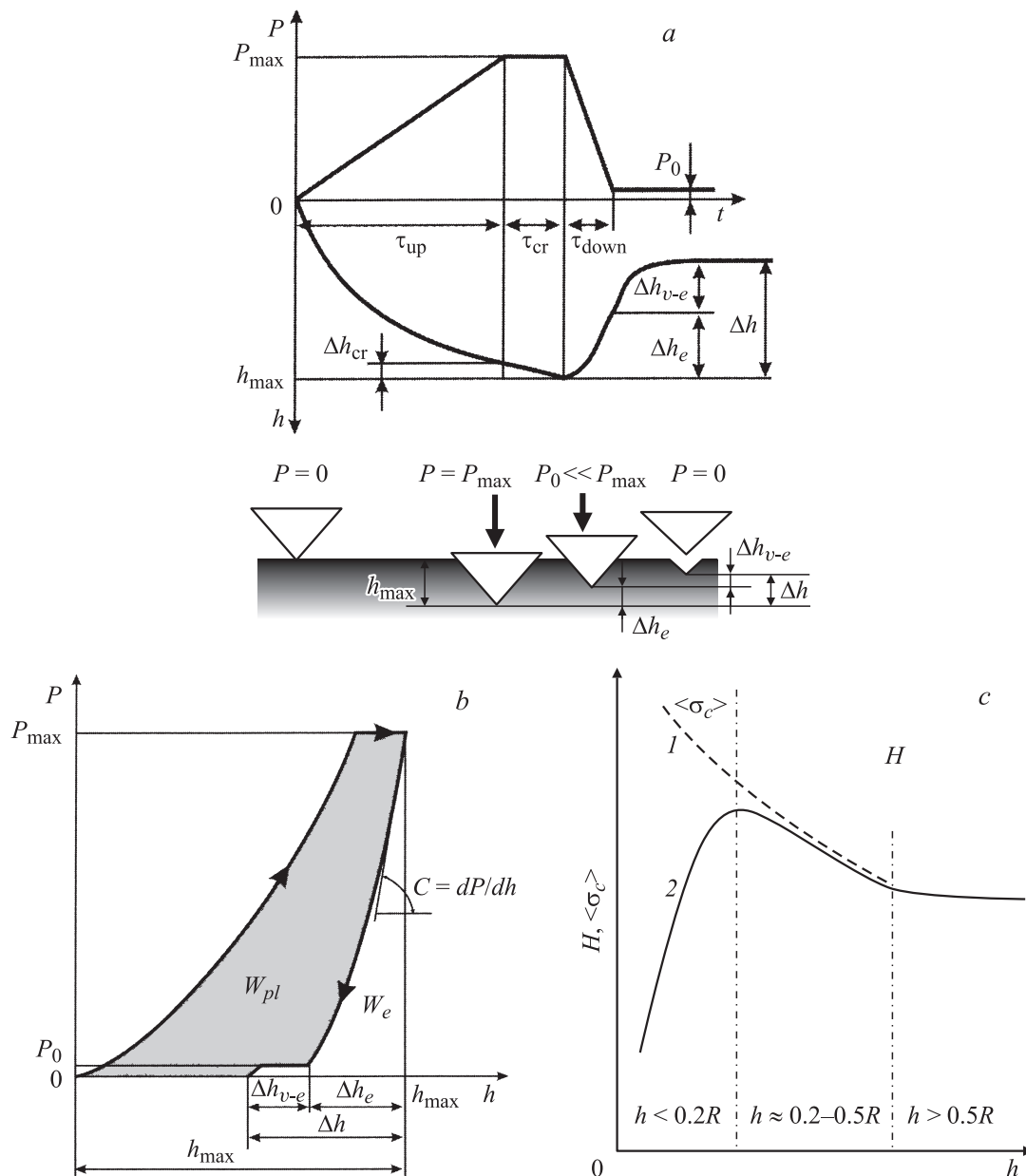
2.1. Принципы и техника наноиндентирования. Исторически первый и основной режим работы наноиндентометров (рис. 1, *a*) реализуется путем внедрения геометрически аттестованного индентора под действием заданного профиля нормальной силы  $P(t)$  и одновременной регистрации глубины погружения его в материал  $h(t)$ . Иногда бывает полезным представление результатов и в таких координатах, но чаще данные перестраивают в виде зависимости  $P = f(h)$  (рис. 1, *b*), которая является аналогом диаграммы  $\sigma = f(\varepsilon)$  (напряжение — относительная деформация) в традиционных макроиспытаниях. В некоторых случаях данные представляют в виде зависимости средних контактных напряжений  $\langle \sigma_c \rangle$  от  $h$  ( $\langle \sigma_c \rangle = H$  в области больших  $P$ ) (рис. 1, *c*).

В технике НИ используют инденторы различной формы — в виде цилиндра с плоским торцом, сферы, конуса, пирамиды. Каждая из них имеет свои достоинства и недостатки. Наиболее часто употребим трехгранный пирамидальный индентор Берковича. Он позволяет избежать проблемы сведения четырех граней в одну точку, свойственной инденторам Виккерса, и получить радиус

закругления вершины менее 100 nm. Зондирование пирамидальным индентором приводит к тому, что в отличие от макроиспытаний деформируемый объем образца не остается неизменным в процессе нагружения, а растет на много порядков величины. Градиенты напряжений и деформаций, как и скорость относительной деформации  $\dot{\varepsilon} \sim dh/hdt$ , при этом падают на несколько порядков величины при приблизительно неизменной величине максимальной деформации под индентором ( $\varepsilon_{\max} = 0.1–0.3$  в зависимости от угла в его вершине). С одной стороны, эти особенности затрудняют анализ результатов и извлечение из них количественных характеристик материалов, а с другой — при наличии адекватных моделей и экспериментальных методик — позволяют исследовать скоростные и размерные эффекты в процессе одного цикла нагружения, реализуя сканирование свойств вдоль переменных  $h$  и  $\dot{\varepsilon}$ . Большое количество разработанных в последние годы методов обработки первичных данных и их очистки от паразитных эффектов позволяет извлекать более двух десятков разнообразных характеристики материала и делает НИ гораздо более информативным средством испытания, чем традиционное одноосное растяжение/сжатие. Кроме того, эти методы позволяют исследовать физико-механические свойства в наномасштабе и даже на атомарном уровне, что недоступно обычным технологиям механических испытаний.

Приборы, реализующие концепцию НИ, принципиально устроены сходным образом (рис. 2, *a*) и обычно называются наноиндентометрами (или нанотестерами, при большом числе функций). Они содержат узел нагружения 1 и прецизионный датчик 2 для регистрации перемещения индентора 3 на мягких пружинах 4, конструктивно объединенные в одну измерительную головку 5, контроллерный блок 6 и компьютер 7 с пакетом программ для управления всеми рабочими циклами прибора, сбора, обработки и хранения данных. Для выбора места укола служит оптический микроскоп, а для позиционирования и перемещения образца 8 — двух- или трехкоординатный столик 9. В наиболее совершенных приборах столик моторизован и также управляется компьютером. Набор узлов, их функции и взаимосвязи в наноиндентометрах и атомно-силовых микроскопах (AFM) аналогичны (рис. 2, *b*), да и развивались они практически параллельно и одновременно. Разрешение тракта измерения перемещения зонда в них также сопоставимо и может составлять сотые доли nm. Поэтому зачастую их объединяют в одном комплексе или даже в одной головке, что позволяет расширить возможности зондовых методов и сделать их одними из наиболее востребованных в современных нанотехнологиях. Совокупность методов AFM и НИ позволяет осуществить 2D-исследования поверхности в нормальных и латеральных модах и 3D-характеризацию механических свойств на заданной глубине (от единиц до тысяч nm).

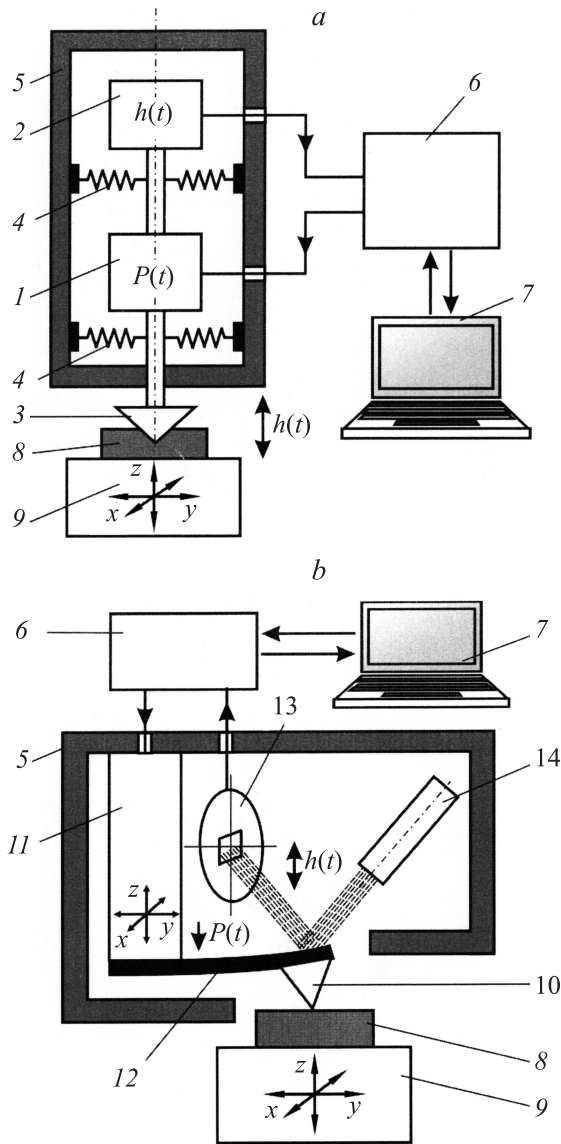
2.2. Информационные возможности наноиндентирования. Одна из привлекательных особенностей методов НИ — возможность извлечения разно-



**Рис. 1.** Три способа представления данных, полученных методом нормального наноиндентирования: в виде кинетических кривых (а), в виде  $P-h$ -диаграммы (сила-деформация) (b), в виде зависимости твердости по Мейеру  $H$  (среднего контактного напряжения  $\langle \sigma_c \rangle$ ) от глубины отпечатка (с). 1 — без учета притупления кончика индентора, 2 — с учетом сферического притупления.  $P_{max}$  — максимальная сила вдавливания индентора;  $P_0$  — небольшая остаточная сила ( $\sim 3-5\%$  от  $P_{max}$ ), необходимая для сохранения контакта с отпечатком при исследовании вязкоупругого восстановления его глубины после разгрузки;  $\tau_{up}$  — длительность активного нагружения;  $\tau_{cr}$  — продолжительность выдержки под постоянной нагрузкой;  $\tau_{down}$  — длительность стадии разгрузки;  $h_{max}$  — максимальная глубина отпечатка;  $\Delta h_{cr}$  — прирост глубины отпечатка вследствие ползучести;  $\Delta h_e$  — величина упругого восстановления;  $\Delta h_{v-e}$  — величина вязкоупругого восстановления (последствия);  $\Delta h$  — суммарное восстановление;  $W_e$  — энергия упругого восстановления;  $W_{pl}$  — энергия, поглощаемая и рассеиваемая образцом в одном цикле нагружения-разгрузки;  $C$  — упругая жесткость материала в отпечатке;  $R$  — радиус закругления в вершине индентора.

образных количественных характеристик материала из первичных данных путем смены протокола испытаний и программы обработки этих данных. Примерно для половины этих характеристик и свойств существуют ясные общепринятые определения, алгоритмы и программы их выполнения. Таковыми можно считать мо-

дуль Юнга  $E$ , твердость  $H$ , вязкость разрушения  $K_{1c}$ , локальные наноконтактные характеристики: контактную жесткость  $C$ , критические значения силы  $P_c$  и контактных напряжений  $\langle \sigma_c' \rangle$  упругопластического перехода, макроскопический предел текучести  $\sigma_y$ , показатель степени  $n$  в случае аппроксимации деформационного



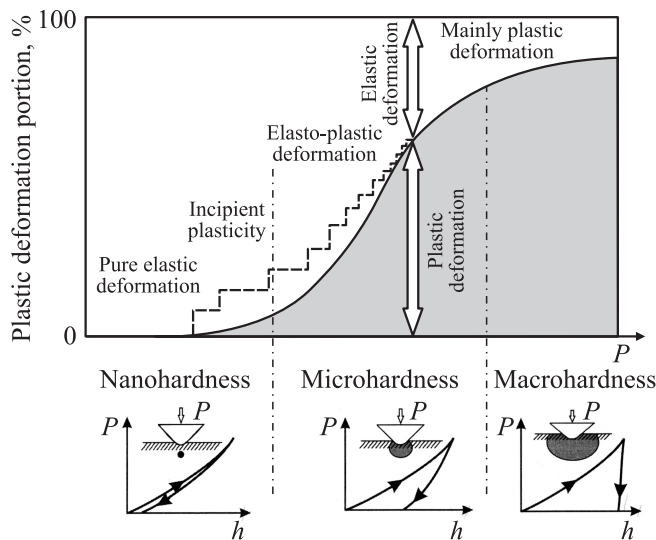
**Рис. 2.** Принципиальные схемы устройства наноиндентометра (а) и атомно-силового микроскопа (б). 1 — силовая ячейка, 2 — датчик регистрации перемещения подвижного штока с индентором (3), 4 — пружины подвески штока, 5 — корпус измерительной головки, 6 — блок контроллера, 7 — компьютер, 8 — образец, 9 — предметный столик, 10 — зонд, 11 — пьезоэлектрический актуатор, 12 — консольная микробалочка (квантиллевер), 13 — четырехконтный фотоприемник (регистратор перемещений зонда), 14 — лазер.

упрочнения степенным законом  $\sigma = \sigma_y + B\varepsilon_p^n$  ( $\varepsilon_p$  — пластическая деформация), энергию  $W_{pl}$ , поглощенную в цикле нагружение-разгрузка, показатель степени  $\beta$  в законе Мейера  $P = Mh^\beta$  для роста силы вдавливания по мере увеличения глубины конического или пирамидального индентора, долю упругой и пластической деформации под индентором по отношению к полной, коэффициент скоростной чувствительности предела текучести и твердости  $y' = \frac{\partial \ln \Delta\sigma_y}{\partial \ln \Delta\varepsilon}$  и  $y'' = \frac{\partial \ln \Delta H}{\partial \ln \Delta\varepsilon}$  соответственно,

скорость  $dh/dt$ , энергию активации  $W_a$ , активационный объем  $\gamma$ , а также показатель степени  $g$  в законе логарифмической ползучести  $dh/hdt = qt^g$ , характеристики скачков деформации (амплитуда, скорость, длительность скачков и интервал между ними), статистические характеристики ансамбля скачков в прерывистых модах пластического течения, области и размерно-скоростные границы режимов монотонной и скачкообразной деформации под индентором для материалов, склонных к динамическому деформационному старению (эффект Портевена–Ле Шателье), моменты образования трещин на всех стадиях испытания, внутренние напряжения в приповерхностных слоях, предел контактной выносливости по отношению к знакопеременному локальному нагружению, пористость, температуру хладноломкости.

Другая группа свойств и явлений не имеет общепринятых способов описания и методов экспериментальной характеристики. Они могут оцениваться различными способами и характеристиками, которые зачастую носят относительный или полуколичественный характер. К ним можно отнести различные масштабные эффекты, условия их проявления, границы инвариантности механических свойств по отношению к изменению размеров образца или морфологических единиц его структуры; диаграмму нагружения  $\sigma = f(\varepsilon)$ , восстанавливаемую по диаграмме  $P = f(h)$ ; полиморфные превращения, индуцируемые высокими контактными давлениями под индентором; зависимость свойств от глубины в высокоградиентных материалах; положение границ и раздельное определение свойств материала пленки и субстрата в тонкопленочных структурах без приготовления поперечного шлифа и травливания поверхности; адгезию, отслаивание и разрушение пленочных покрытий; анизотропию механических свойств; дислокационную структуру, подвижность и взаимодействие атомарных дефектов, закономерности трещинообразования в зоне локальной деформации; показатели контактной, усталостной и абразивной износостойкости; атомные механизмы сильно стесненной пластической деформации, разрушения, износа и деградации поверхности; электрофизические, акустоэмиссионные и другие вторичные контактные явления.

Методы локального механического тестирования материалов зачастую подразделяют на макро-, микро-, нано- и даже пикоиндентирование чисто формально, ориентируясь на характерные размеры отпечатка, которые попадают в тот или иной диапазон. Однако можно провести классификацию этих методов, более обоснованную физически. С ростом силы  $P$  меняется не только характерный размер локально сформированной области, но и соотношение между упругой и пластической деформацией (рис. 3), а также атомные механизмы последней. Поэтому теория и модельные представления должны быть согласованы с этими изменениями. Так, на начальных стадиях погружения индентора вся деформация является чисто упругой и может быть рассчитана по теориям контактной упругости (например, по Г. Герцу).



**Рис. 3.** Схематическое изображение изменения относительно вклада пластической деформации в формирование отпечатка по мере роста силы вдавливания  $P$  и смены соответствующих стадий процесса погружения индентора в материал. Сплошная линия отвечает монотонному процессу пластического течения, штриховая — скачкообразному.

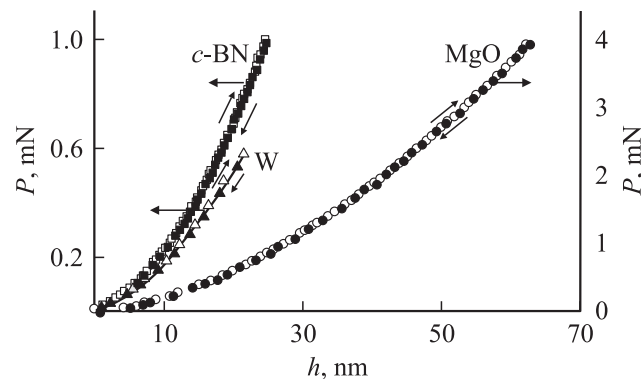
Превышение напряжения срабатывания источников дефектов вызывает зарождение междоузельных атомов и их малоатомных кластеров типа краудионов, дислокационных петель, нанодвойников и других наномасштабных объектов. Эту стадию, по-видимому, и следует называть истинным наноиндентированием. На этой стадии применима теория зародышеобразования и подвижности изолированных структурных дефектов в поле заданных упругих напряжений (например, теория дислокаций). Дальнейший рост  $P$  вызывает значительную пластическую деформацию, существенно искажающую поле упругих напряжений под индентором. В этом случае необходим одновременный учет и упругой, и пластической деформации под контактной площадкой (например, методом конечных элементов), поскольку их вклад в общую деформацию становится сопоставимым. Наконец, еще большее увеличение  $P$  приводит к образованию отпечатка, в котором упругой деформацией в первом приближении можно пренебречь ввиду ее малой доли. Положение границ между этими деформационными состояниями весьма условны как в шкале нагрузок, так и глубин погружения. В первую очередь они зависят от природы материала, температуры и радиуса закругления в вершине индентора  $R$ . Ориентировочно упруго-пластический переход при тестировании индентором Берковича с  $R = 100\text{--}200\text{ nm}$  происходит при нагрузке в десятки—сотни  $\mu\text{N}$ , чему соответствует глубина отпечатка в единицы—десятки  $\text{nm}$ . Для инденторов с  $R > 1\text{--}10\ \mu\text{m}$  эти величины могут быть значительно больше. Реализация развитой пластической деформации обычно требует силы от единиц до многих сотен  $\text{mN}$ , че-

му отвечает глубина погружения индентора  $\sim 1\text{--}10\ \mu\text{m}$ . В этой связи подобные испытания называют микроиндентированием, хотя они вполне доступны большинству наноиндентометров. Наконец, при  $P \gg 1\ \text{N}$  и  $h \gg 10\ \mu\text{m}$  возникает макроотпечаток с поперечником около  $1\ \text{mm}$ , который анализируют традиционными методами.

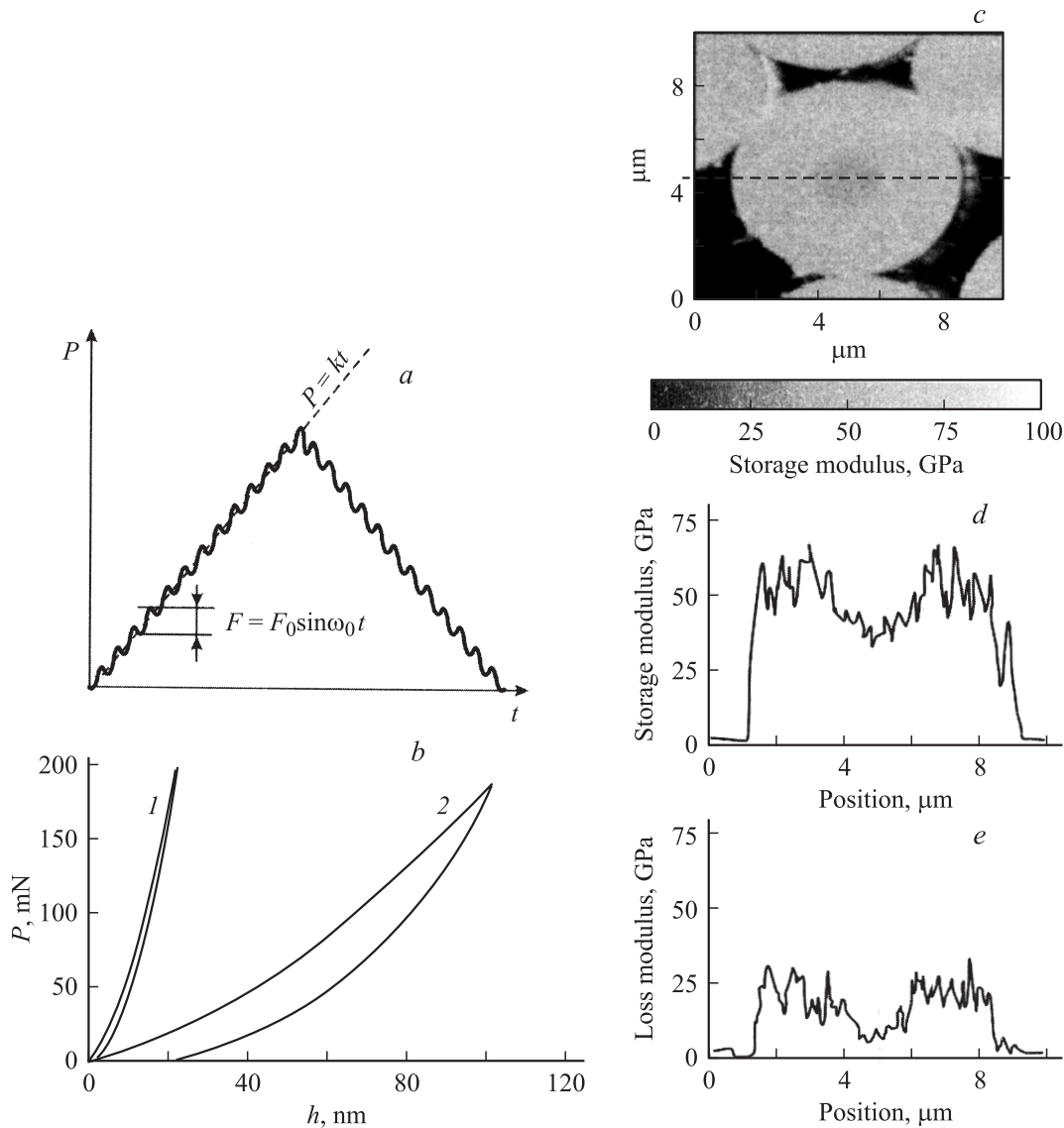
Следует отметить, что уменьшение силы порождает нарастающее влияние искажений и помех со стороны различных источников и рост числа последних. Основные пути и способы учета и исключения этих погрешностей, ставшие общепринятыми, и методы определения наиболее востребованных при наноконтактном взаимодействии характеристик материала описаны в [8–11]. Простой и надежный способ контроля правильности учета приборных и методических погрешностей — периодическое проведение тестов на хорошо изученных материалах и сравнение полученных данных с табличными. Эталонном может служить плавленый кварц, у которого отсутствуют масштабный эффект и деформационное упрочнение поверхности при ее механической обработке. Корректно введенные поправки в первичные данные должны обеспечивать постоянство определяемых величин  $E = 72\ \text{GPa}$  и  $H = 9.5\ \text{GPa}$  при изменении глубины отпечатка от десятков  $\text{nm}$  до единиц  $\mu\text{m}$ .

### 3. Механическое поведение твердых тел в субмикро- и нанобъемах

Из общих соображений и накопленных экспериментальных данных следует, что уменьшение характерных размеров объекта или элементов его структуры до  $R^* \leq 1\ \mu\text{m}$  (хотя бы в одном из трех измерений) влечет существенное изменение его механических свойств [23–33]. Особенно сильные размерные эффекты возникают при  $R^* \leq 100\ \text{nm}$ , а при  $R^* \leq 10\ \text{nm}$  их характер может поменяться радикально еще раз. Из этого следует, что механическое поведение твердых тел в наномасштабе не может быть выведено путем простой экстраполяции из макро- или микрообласти. Глубина



**Рис. 4.** Полностью обратимая деформация в наноконтакте для нескольких материалов [21]. Светлыми символами обозначена ветвь нагрузки, темными — ветвь разгрузки.

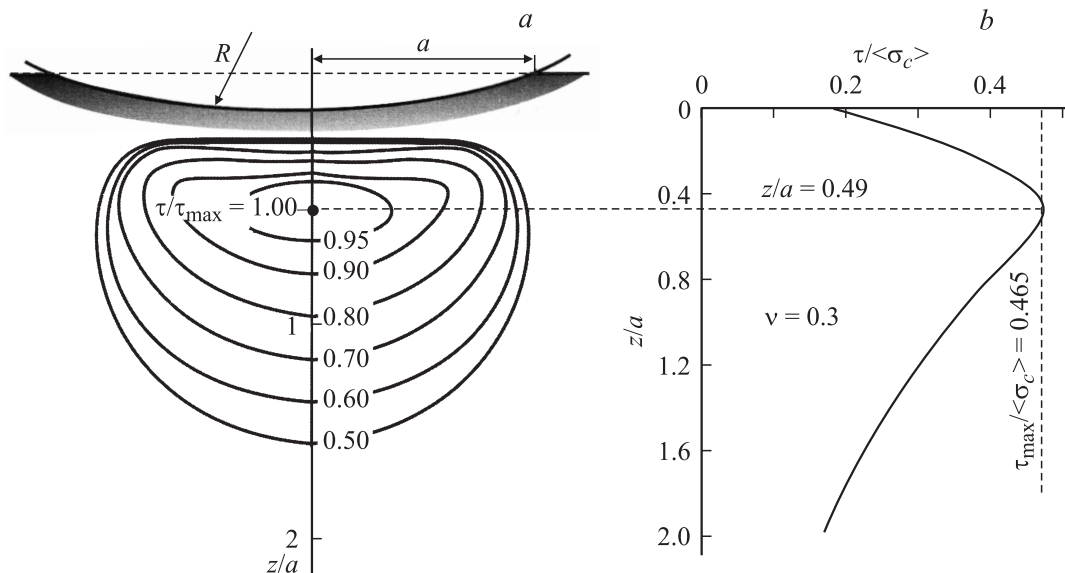


**Рис. 5.** Локальная механическая спектроскопия (определение локальных значений упругого и вязкого модулей) композита на основе полимера, упрочненного углеродными волокнами [40]. *a* — профиль нагрузки, прикладываемой к индентору; *b* — кривые нагружения-разгрузки для углеродного волокна (1) и полимерной матрицы (2); *c* — карта распределения величины упругого модуля на поперечном срезе образца; *d* и *e* — численные значения модулей упругости и поглощения соответственно вдоль штриховой линии на части *c*.

и возможные причины этих изменений — предмет подраздела 3.4.

3.1. Контактная жесткость и модуль Юнга. Жесткость в наноконтакте  $C = dP/dh$  определяется геометрией и механическими свойствами контактирующих тел. Она имеет существенное значение для работы различных конструктивных элементов, компонентов наноприборов и микросистемной техники (зонды и кантилеверы AFM, подвески микрогирископов, датчиков ускорения, электромеханических фильтров-резонаторов), а также для процессов трения, шлифовки, абразивного износа и т.п. Помимо этого, величина  $C$  содержит информацию об упругих модулях, несущей способности пятна контакта, давлении в нем и др.

Самый простой способ (но требующий высокой чувствительности и помехозащищенности прибора) основывается на анализе начальной стадии сегмента нагружения [34,35], когда деформация имеет чисто упругий характер и подчиняется герцевскому соотношению для сферического индентора  $P = \frac{4}{3} E^* R^{0.5} h^{1.5}$ , где  $E^*$  — приведенный модуль Юнга, определяемый из соотношения  $1/E^* = (1 - \nu_s^2)/E_s + (1 - \nu_i^2)/E_i$  (здесь  $\nu$  — коэффициент Пуассона, индексы  $s$  и  $i$  относятся к исследуемому материалу и материалу индентора соответственно). Построив эти данные в двойных логарифмических координатах (или координатах  $P = f(h^{3/2})$ ) можно определить сначала  $E^*$ , а затем и  $E$  исследуе-



**Рис. 6.** Линии равных максимальных сдвиговых напряжений  $\tau$  в плоскости осевого сечения для случая вдавливания абсолютно жесткого шара в упругое полупространство (а) и зависимость изменения  $\tau$  от глубины  $z$  вдоль оси симметрии (б).  $a$  — радиус контактного пятна,  $\tau_{\max}$  — максимальное напряжение сдвига. Цифровые данные соответствуют коэффициенту Пуассона  $\nu = 0.3$  [56].

мого материала в области, ограниченной несколькими единицами—десятками нм. Для этого необходимо знать величину  $R$ , которую можно найти в серии независимых экспериментов на материале с известным  $E$  (например, на плавленом кварце) или прямым обмером кончика индентора в сканирующем микроскопе. В [36] был предложен метод уточнения формы кончика индентора, улучшающий точность определения  $E$  при  $h < 10$  нм. Чтобы убедиться в отсутствии необратимой деформации, можно разгрузить образец и сравнить ход прямой ветви деформационной кривой с обратной. При обычном значении  $R = 100\text{--}200$  нм для инденторов Берковича зависимость  $P(h)$  носит полностью обратимый характер вплоть до нескольких десятков нм для большинства материалов (рис. 4) [37].

В [38] был предложен новый метод, который получил название непрерывного измерения жесткости (CSM — continuous stiffness measurement). Он заключается в наложении на медленно меняющуюся испытательную нагрузку гармонического возмущения  $F = F_0 \sin \omega_0 t$  малой амплитуды и измерении с помощью синхродетектора амплитуды и фазы смещения индентора на частоте  $\omega_0$  (обычно от единиц до десятков Гц). Варьирование  $\omega_0$  от опыта к опыту позволяет реализовать механическую спектроскопию деформационной структуры под индентором и оценить ее времязависимые свойства (аналог метода внутреннего трения для нанообъемов) не только на упругом участке, но и вдоль всей  $P$ – $h$ -диаграммы [39,40]. Такой подход дает возможность определять упругие и демпфирующие константы материала в функции от толщины исследуемого слоя (а при наличии соответствующих программ обработки — и

последнюю), скорости деформирования и др. В качестве примера на рис. 5 приведены  $P$ – $h$ -диаграммы и распределения упругого модуля и модуля потерь в композите на основе эпоксидной смолы с упрочняющими углеродными волокнами [40]. Еще один способ определения  $C$  и  $E$  — по наклону начального участка разгрузочной ветви  $P$ – $h$ -диаграммы (рис. 1, б) — обсуждается в подразделе 3.3.1.

3.2. Несущая способность наноконтакта, начальная стадия пластичности. Рост нагрузки в контакте за предел упругости вызывает пластическую деформацию, которая сильно отличается от традиционной макроскопической и нуждается в специальном изучении. Первые попытки измерить несущую способность материала в наноконтакте были предприняты около 40 лет тому назад в Кембриджском университете группой Боудэна и Тейбора [41–43]. На отожженных кристаллах золота они достигли предельных упругих напряжений сдвига  $\tau \sim 0.06G$  ( $G$  — модуль сдвига), которые создавались давлением торца заостренной тонкой ( $< 1 \mu\text{m}$ ) проволоочки. Это значение превышало макроскопический предел текучести в сотни раз и было сопоставимо с теоретическим пределом прочности на сдвиг  $\tau$ . Отсутствие пластической деформации контролировалось электронным микроскопом, в колонне которого и проводили эксперимент. Очевидна практическая и принципиальная значимость вопроса. Однако несовершенство методики не позволило тогда выявить закономерности перехода от упругой к пластической деформации. Развитие техники НИ обеспечило получение количественной информации о  $\tau$  и  $\epsilon$  в наноконтакте. В течение последних 10–15 лет был накоплен большой экспе-

риментальный материал (см., например, [37,44–55]), развивались теоретические представления о возможных атомарных механизмах потери упругой устойчивости в нанобъемах [37,46,52,55], проводилось компьютерное моделирование зарождения структурных дефектов под индентором [45,46] и др.

Прежде чем приступить к краткому изложению этих результатов, опишем упругонапряженное состояние под индентором. До тех пор пока не начала развиваться пластическая деформация, поле напряжений можно рассчитывать по законам теории упругости. Как будет видно из дальнейшего, соотношение между максимальной глубиной проникновения индентора  $h_c$  в упругом режиме (типично  $h_c \approx 5–50$  nm) и эквивалентным радиусом закругления  $R$  кончика реального индентора (обычно  $R \approx 100–200$  nm) таково, что упругопластический переход происходит в условиях, при которых индентирование фактически осуществляется квазисферой радиусом большим, чем радиус контактного пятна. Это дает возможность воспользоваться решениями задачи Герца для взаимодействия жесткой сферы с упругим полупространством [56]. Напряженное состояние при этом характеризуется наличием области почти чистого гидростатического сжатия, примыкающей к контактной поверхности и распространяющейся в глубину на несколько десятых долей от радиуса контакта  $a$ . (Максимальное гидростатическое давление  $p_{\max}$  в центре контактной площадки превышает в 1.5 раза среднее контактное напряжение  $\langle \sigma_c \rangle = P/\pi a^2$ . На глубине  $0.4–0.5a$  давление падает вдвое). Как известно, пластическая деформация и разрушение в этих условиях затруднены. По мере роста глубины под поверхностью контакта разница между главными напряжениями нарастает, в соответствии с чем увеличиваются и сдвиговые напряжения  $\tau$  (рис. 6), достигая в максимуме величины  $\tau_{\max} \approx 0.5\langle \sigma_c \rangle$  на глубине  $\approx 0.5a$ . (Точное значение давления и напряжений зависят от коэффициента Пуассона  $\nu$ ). Следовательно, при контактном взаимодействии наилучшие условия для зарождения дислокаций существуют на глубине  $\approx 0.5a$  от поверхности контакта, а влияние самой поверхности на эти процессы экранируется гидростатически сжатым слоем. Наличие неровностей на поверхности, естественных окисных пленок, модифицированных приповерхностных слоев, границ зерен и др. может внести свои коррективы в механизмы пластичности. Роль наиболее важных из них мы рассмотрим далее.

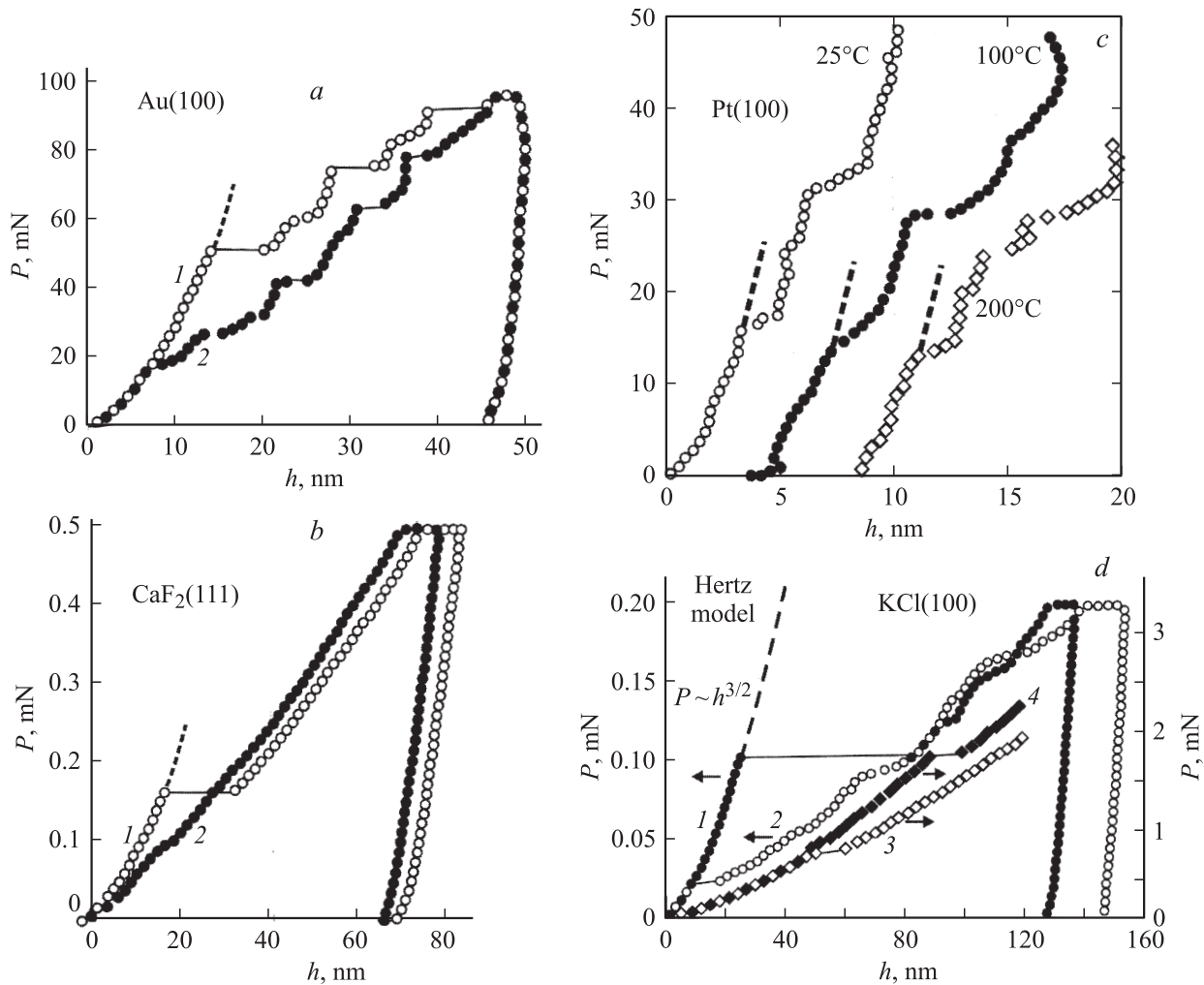
**3.2.1. Феноменология упругопластического перехода в наноконтакте.** Предел упругости при NI исследовали на широком круге материалов (Cu, Al, Au, W, Nb, Fe, Zn, Ta, Ni<sub>3</sub>Al, MgO, KCl, LiF, InPb, c-Vn, 4H-SiC и др.) в различных условиях испытания. Обнаружено, что на чистых гладких поверхностях упругопластический переход происходит скачкообразно и сопровождается быстрым погружением индентора в материал (рис. 7) под действие неизменной нагрузки. Это явление по природе аналогично „зубу текучести“, который демонстрируют некоторые монокристаллы (крем-

ний, лед и др.) при испытании в жесткой машине типа Instron.

Приведем наиболее типичные результаты. Первичными данными обычно являются критическая нагрузка  $P_c$  и амплитуда скачка деформации  $\Delta h$ , поэтому значительное число авторов обсуждают их зависимость от состояния поверхности материала и условий эксперимента, а также взаимосвязь между собой. Корректно учитывая реальную геометрию кончика индентора, можно определить  $\tau_{\max}$  и  $\langle \tau \rangle$  перед скачком деформации. Величины  $P_c$  и  $\Delta h$  зависели от способа подготовки поверхности, степени легирования, скорости нагружения и др. Так, например, поверхности, полученные хрупким сколом, химическим травлением, электрополировкой, демонстрируют гораздо большую склонность к скачкам, чем обработанные механически (шлифовка, полировка), и выдерживают гораздо большую нагрузку до начала пластического течения (рис. 7, *a* и *b*). Скачкообразное деформирование наблюдалось даже в таких мягких и деформирующихся плавно в обычных условиях материалах, как монокристаллы Au, Pt, Al, Cu, Fe, KCl и др. Значение  $P_c$  падало с ростом температуры (рис. 7, *c*) и нарастало с увеличением скорости нагружения (рис. 7, *d*), причем гораздо быстрее, чем  $H$  при  $P \gg P_c$ . Рост концентрации двухвалентного Ca в KCl от 0.01 до 0.3 wt.% приводил к увеличению  $P_c$  в 4 раза, в то время как твердость в области  $h \geq 100$  nm увеличивалась меньше, чем на 20% (с 0.24 до 0.28 GPa). С ростом  $P_c$  нарастала и амплитуда скачка. Интересно отметить, что значение  $\tau_{\max}$  перед скачком (фактически — предел текучести в нанобъеме) даже в таких мягких материалах как ГЦК-кристаллы приближалось, как и в [41–43], к 0.1G (т.е. к  $\tau_f$ ), в то время как макроскопический предел текучести  $\tau_y$  был в десятки–сотни раз ниже!

**3.2.2. Гомогенное зарождение дислокаций под индентором.** Из всех возможных причин образования крупных скачков при малых квазистатических нагрузках ( $P \leq 1$  mN) по совокупности различных признаков наиболее вероятным было зарождение и расширение дислокационных петель. В хорошо отожженных кристаллах средняя плотность дислокаций  $\rho$  может составлять  $10^4–10^6$  cm<sup>-2</sup>, чему соответствует среднее расстояние между ними  $10–100$   $\mu$ m. Примерно таков же диапазон размеров зерен  $d$  в обычных поликристаллических материалах. Это на несколько порядков величины превышает размеры деформационной зоны при наноиндентировании острым индентором при  $h_c < 100$  nm. Только при предельных значениях  $\rho = 10^{10}–10^{12}$  cm<sup>-2</sup> и ультрамелком ( $d \ll 1$   $\mu$ m) зерне эти масштабы становятся сопоставимыми. Следовательно, с высокой вероятностью (в отожженных кристаллах очень близкой к единице) укол происходит в бездислокационную область и вдали от границ зерен, т.е. практически в идеальный монокристалл. Другими словами, при наноконтактном взаимодействии возникают условия для реализации теоретической прочности, что необходимо учитывать при





**Рис. 7.**  $P$ – $h$ -диаграммы для ряда кристаллических материалов при малых нагрузках. Экспериментальные данные показаны точками, герцевская кривая — штриховой линией. *a* — монокристаллическое золото (100),  $T = 20^\circ\text{C}$ . 1 — атомно-гладкая поверхность, 2 — индентирование в области расположения ступеньки высотой около 2 нм [52]. *b* — монокристалл флюорита (111),  $T = 20^\circ\text{C}$ . 1 — поверхность скола, 2 — поверхность после механической полировки [21]. *c* — монокристаллическая платина (110). Поверхность сначала полировали механически, а затем электрохимически до высоты неровностей менее 1 нм. Зависимости, полученные при различных температурах (указаны рядом с соответствующими группами точек), искусственно сдвинуты на  $\sim 4$  нм относительно друг друга для ясности [52]. *d* — монокристалл хлористого калия (100),  $T = 20^\circ\text{C}$ . 1, 3, 4 — гладкая терраса на поверхности скола. 2 — поверхность скола после механической полировки. Скорость нагружения  $\dot{\epsilon}$ ,  $\text{s}^{-1}$ : 1, 2 —  $1.75$ , 3 —  $1.2 \cdot 10^4$ , 4 —  $1.7 \cdot 10^5$  [21].

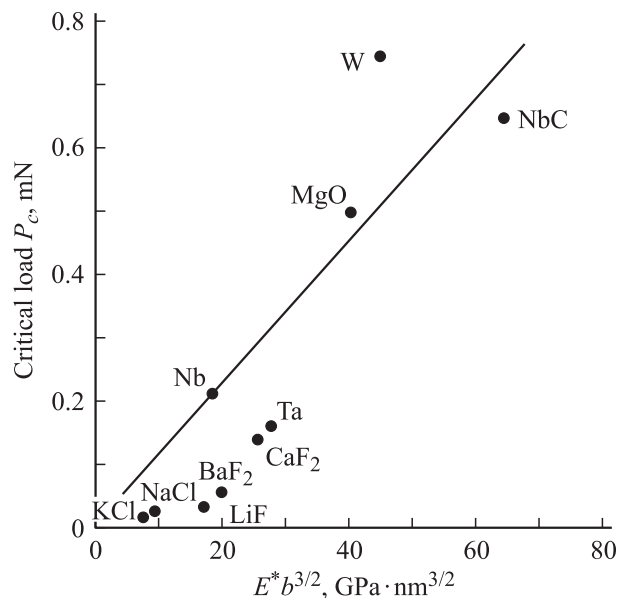
проектировании наномеханических изделий и инструмента для их изготовления.

В ряде работ анализировали условия гомогенного зарождения дислокаций под индентором [37,44,46,52]. В предположении, что для этого необходимо достижение критических напряжений в объеме, превышающем размеры критической дислокационной петли, в [37] были найдены критические значения  $P_c$

$$P_c = \left( \frac{2E^*b}{K\pi R} \right)^{3/2} \frac{\pi^3 R^2}{6E^*2} = 2.56E^*(b/K)^{3/2}R^{1/2}, \quad (1)$$

где  $b$  — вектор Бюргерса,  $K$  — безразмерный коэффициент  $\sim 1$ .

Экспериментальная зависимость  $P_c$  от  $E^*b^{3/2}R^{1/2}$  (рис. 8) находится в удовлетворительном согласии с выражением (1) для набора весьма сильно различающихся материалов [37,51]. Величина скачка  $\Delta h$  позволяет оценить число образовавшихся петель  $N \approx \Delta h/b \approx 10-50$  для разных материалов, что вполне разумно. В реальном кристалле с неидеально плоской поверхностью, индентируемом не абсолютно правильной сферой, могут присутствовать концентраторы напряжений, способные понизить  $P_c$ . Однако при нанометровых размерах области нагружения вероятность встретить такой концентратор невысока, что следует из данных рис. 8. Моделирование методом молекулярной динамики [45,46] и прямые *in situ* наблю-

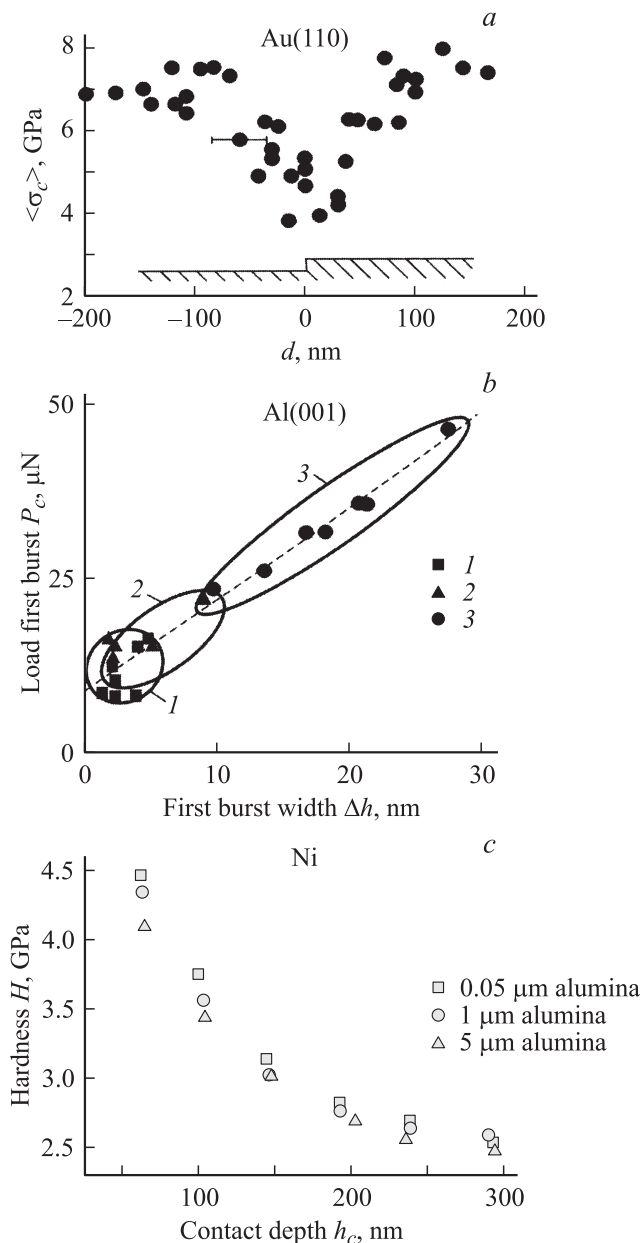


**Рис. 8.** Сравнение экспериментальных (точки) и расчетных (линия) значений критической нагрузки потери упругой устойчивости по модели гомогенного зарождения дислокаций под индентором [37].

дения процесса зарождения петель в пленках алюминия под индентором, проведенные в последние годы методом просвечивающей электронной микроскопии [48], не противоречат модели гомогенного зарождения.

**3.2.3. Роль состояния поверхности.** Описанная выше идеализированная модель гомогенного зарождения дислокаций не учитывает возможного присутствия окисных пленок, неоднородностей на поверхности и в объеме материала (поверхностных ступенек, границ зерен и субзерен, включений других фаз и т.п.). Установлено, что в большинстве случаев естественные окисные пленки не оказывают решающего влияния на процесс упругопластического перехода [41–44,57]. В [58] исследовано влияние ступенек атомарного масштаба на локальный предел текучести монокристаллического золота с ориентацией поверхности (111). Поверхность была очищена ионным травлением (Ar) и отожжена при 950°C. Расстояние между ступеньками (> 500 nm) многократно превышало поперечник упругого пятна контакта с зондом (~ 50 nm) перед первым скачком деформации, а высота ступенек составляла 0.5–3 nm. Террасы между ступеньками были атомно-гладкими и не содержали выходов дислокаций, границ субзерен и других видимых в атомно-силовом микроскопе дефектов. Обнаружено, что наличие ступенек понижает критическую нагрузку  $P_c$  по сравнению с бездефектной поверхностью (рис. 9, *a*). Максимальное разрушение (до 2 раз) возникало при попадании пятна контакта на ступеньку, но она понижала  $P_c$  и располагаясь на расстоянии до трех радиусов от центра контакта. Атомное моделирование на кластере ~  $10^6$  атомов обнаруживает

схожие закономерности [59]. Влияние стохастических шероховатостей на  $P_c$  изучено в [60–62]. Поверхность образцов в [60] подготавливали электрополировкой, а в [61] — механической полировкой, что позволяло



**Рис. 9.** Влияние геометрии поверхности на различные наномеханические характеристики, полученные наноиндентированием монокристаллов Au, Al и Ni. *a* — зависимость локального предела текучести (критического контактного напряжения  $\langle \sigma_c \rangle$ ) от расстояния до единичной ступени высотой 0.5–3 nm [58]. *b* — связь критической силы  $P_c$  с величиной первого скачка деформации  $\Delta h$  для поверхностей с различной шероховатостью, полученных электрохимической полировкой разной продолжительности. Максимальная высота неровностей (по данным AFM), nm: 1 — 8.3, 2 — 4.5, 3 — 2.2 [60]. *c* — зависимость нанотвердости поверхностей, полученных механической полировкой пастами с различным размером абразивных частиц  $Al_2O_3$ , от глубины отпечатка [61].

варьировать среднюю высоту неровностей в диапазоне от десятых долей до единиц nm. Показано, что рост размеров шероховатости в этом диапазоне приводит к падению  $P_c$  в 3 раза (рис. 9, *b*) без существенного изменения твердости (рис. 9, *c*). Линейно с уменьшением  $P_c$  снижалась и величина первого скачка деформации ( $c$  30 до 2 nm).

3.2.4. Роль границ зерен и других факторов. Относительно влияния границ зерен на твердость существует противоречивая информация [63–65]. Большинство авторов наблюдало упрочнение по мере приближения отпечатка к границе, объясняя эффект затруднением передачи скольжения в соседнее зерно. Однако в этих работах использовали достаточно большую нагрузку (до сотен mN) и не очень чистые (в химическом и структурном отношении) поликристаллические материалы. Реже наблюдали падение  $P_c$  при приближении к межзеренной границе. Насыщение водородом способствовало зарождению дислокаций в Ni [53], а уменьшение кинетической энергии индентора при приближении к образцу до нескольких eV — сильному снижению рассеяния результатов [66]. Притупление индентора приводит к росту  $P_c$ . При  $R \geq 1 \mu\text{m}$  этот размерный эффект затухает, поскольку увеличивается вероятность нарушения однородности, „идеальности“ области нагружения и пропадают условия для гомогенного зарождения дислокаций.

3.2.5. Возможная роль точечных дефектов. Рассмотрим возможность недислокационных механизмов пластичности, реализующихся через диффузионную подвижность неравновесных точечных дефектов. Считается, что она эффективна лишь при ползучести в условиях высоких температур ( $T \geq 0.5T_m$ , где  $T_m$  — температура плавления) и низких приложенных напряжений  $\sigma$ . В отожженных монокристаллах и крупнокристаллических поликристаллах, в которых зернограничной и трубочной диффузией можно пренебречь, определяющий вклад в скорость ползучести обеспечивает объемная диффузия по телу зерна. Она подчиняется закону Херринга–Набарро [67]

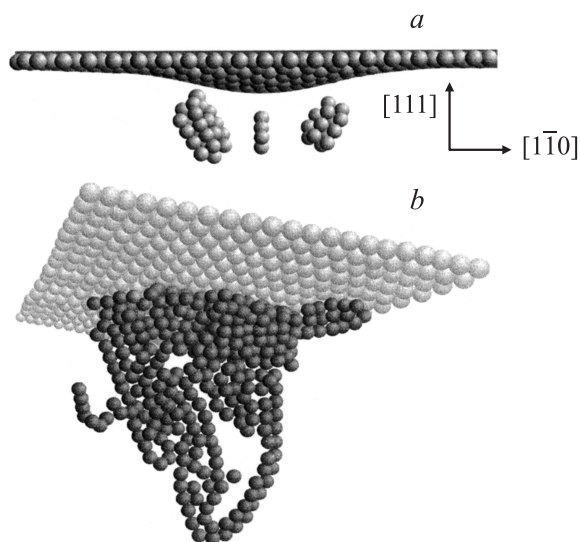
$$\dot{\epsilon} = \frac{32a_0^3\sigma D}{\pi d^2 kT} = \frac{32a_0^3\sigma}{\pi d^2 kT} \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right), \quad (2)$$

где  $a_0$  — межатомное расстояние,  $D$  и  $Q$  — коэффициент и энергия активации объемной диффузии соответственно,  $d$  — размер образца (или зерна). Обычный диапазон скоростей макроскопической деформации по этому механизму  $\dot{\epsilon} = 10^{-10} - 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

Как уже отмечалось, начальные стадии внедрения индентора Берковича проходят практически в бездислокационной области. Границы зерен (если они есть) находятся на большом расстоянии и не могут принимать участия в деформации (противоположный случай рассмотрен выше). Таким образом, условия применимости (2) соблюдаются. Обратим теперь внимание на то, что в (2) характерный размер задачи  $d$  находится в знаменателе

во второй степени. Это означает, что при уменьшении масштабов объекта от макро- ( $d \sim 1 - 10 \text{ mm}$ ) до нано- ( $d \sim 10 - 100 \text{ nm}$ ) скорость пластического течения по этому механизму может возрастать в  $\sim 10^8 - 10^{10}$  раз. Напряжения  $\sigma$  перед упругопластическим переходом достигают  $\sim 0.1E$ , что на несколько порядков величины превышает обычные для ползучести значения. При подстановке в (2) численных значений  $\sigma = 0.1E$ ,  $d \approx 10 - 100 \text{ nm}$  и типичных величин  $D$  или  $Q$  для твердых тел при  $T \approx 300 \text{ K}$  легко убедиться, что такой механизм может обеспечить величину  $\dot{\epsilon} \approx 10^1 - 10^4 \text{ s}^{-1}$ . В ползучести основным носителем пластической деформации считаются вакансии. В [68,69] был предложен и обоснован механизм течения, реализующийся в условиях больших давлений и градиентов напряжений за счет генерирования и движения вдоль плотноупакованных направлений междоузельных атомов.

В [70–74] начальная стадия погружения индентора в материал изучалась методом скачкообразного нагружения, описанным в [75,76]. Был исследован широкий круг материалов (металлы, диэлектрические и полупроводниковые монокристаллы, аморфные сплавы и др.). Установлено, что пластическая деформация в этих условиях имеет термоактивированный характер с активационными параметрами, существенно меняющимися по мере погружения индентора. Это свидетельствует об отсутствии автоточности контактной деформации при изменении глубины  $h$  в диапазоне от 0 до  $\sim 1 \mu\text{m}$  и невозможности ее описания в рамках одного механизма. Первые миллисекунды погружения (чему в различных материалах соответствовала величина  $h \leq 100 - 300 \text{ nm}$ ) во всех материалах характеризовались очень низкими значениями активационного объема  $\gamma \sim 10^{-30} \text{ m}^3$ . Аналогичные данные впоследствии получены и на монокристаллах Pt в [49]. Столь малые величины  $\gamma$  однозначно свидетельствуют об определяющей роли избыточных точечных дефектов и их малоатомных кластеров в деформации и массопереносе под индентором. С течением времени и ростом  $h$  величина  $\gamma$  увеличивалась достигая в жестких материалах (Si, MgO, Co–Fe–В-аморфные сплавы)  $\sim (5 - 10) \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ , а в мягких (NaCl, KCl, Pb) —  $(10^2 - 10^3) \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ . Это означает рост коллективизации кинетических процессов, а во второй группе материалов — включение дислокационных механизмов пластичности. Высокие значения  $\dot{\epsilon}$  на начальной стадии погружения индентора ( $\sim 10^2 \text{ s}^{-1}$ ) в этих экспериментах, по-видимому, способствовали подавлению дислокационной пластичности (наряду с малыми размерами нагруженной области), что отодвигало ее инициацию в область больших  $h$ . Как уже упоминалось (рис. 7, *d*),  $P_c$  растет с увеличением  $\dot{\epsilon}$ . Аналогичные данные получены методом измерения времени ожидания первого скачка деформации при нагрузке несколько меньше критической [52], что позволило определить активационный объем, характеризующий начальный скачок деформации в монокристаллическом 4H-SiC. Для индентора с



**Рис. 10.** Результаты моделирования начальной стадии пластической деформации под индентором методами молекулярной динамики [87]. *a* — зарождение кластеров точечных дефектов, *b* — зарождение первых дислокационных петель. На картинах моделирования показаны только те атомы, которые сместились из узлов решетки на величину более 0.2 от межплоскостного расстояния.

радиусом в вершине  $R_1 = 145 \text{ nm}$  было найдено, что  $\gamma = 4.6 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ , а для  $R_2 = 300 \text{ nm}$  — вдвое меньше.

Несмотря на сомнения, высказывавшиеся в [77] относительно эффективности массопереноса за счет неравновесных точечных дефектов, существует ряд независимых (правда, косвенных) свидетельств реальности и конкурентоспособности таких механизмов пластичности по сравнению с дислокационными при индентировании. Так, в [69,78,79] наблюдали образование специфических бугорков на тыльной и боковых поверхностях образца (по отношению к индентируемой поверхности) как раз на пересечении лучей, проведенных от точки приложения силы вдоль плотноупакованных направлений, со свободными поверхностями кристалла. Они могли образоваться в результате выхода на поверхности междоузельных атомов. В серии работ [80–83] обнаружена и изучена катодолюминесценция из окрестностей отпечатков и царапин в ряде ионных кристаллов (LiF, MgO, алюмо-железистые гранаты и др.). Геометрические особенности расположения светящихся участков и спектры этой люминесценции свидетельствуют о появлении значительного числа междоузельных атомов под индентором.

Авторы [84,85] сопоставили работу пластической деформации при внедрении индентора в Si и Ge с энергией, рассеиваемой выявленным небольшим количеством дислокаций вблизи отпечатка, и пришли к выводу, что последних слишком мало, чтобы обеспечить наблюдаемые размеры отпечатка и рассеянную при его формировании энергию. В качестве альтернативы дислокационным

механизмам пластичности также предлагается канал, реализующийся за счет движения избыточных точечных дефектов.

Методами молекулярной динамики было установлено [86–88], что даже в „мягких“ ГЦК-кристаллах (Cu, Ni, Fe) первоначально образуются малоатомные кластеры точечных дефектов (рис. 10), из которых впоследствии могут развиваться дислокационные петли [86–90]. В этом случае точечные дефекты играют роль прекурсоров для дислокаций подобно тому, как это происходит при радиационном повреждении кристаллов. Энергетические соображения, примененные в [91,92] для расчета устойчивости таких кластеров междоузельных атомов, показывают, что с ростом числа атомов  $n$  в них (до некоторых пор) энергия, нормированная на  $n$ , падает, что делает такие „сгущения“ более вероятными, чем появление одиночных междоузельных атомов. При этом образуются кластеры в виде одно- или двуслойных „блинчиков“ в плоскостях (110). Они и могут стать впоследствии зародышами дислокационных петель критического размера (для данного уровня напряжений).

**3.2.6. Нерешенные проблемы.** Подводя итоги подраздела 3.2, в котором обсуждались наиболее принципиальные моменты физики пластичности твердых тел в нанобъемах, отметим следующее. Несмотря на большой массив экспериментальных данных, накопленных к настоящему времени, полной ясности в механизмах потери упругой устойчивости в условиях наноконтактного деформирования пока добиться не удалось. Очевидно лишь то, что вследствие сильной стесненности деформации практически любой материал при этом может демонстрировать упругое поведение вплоть до напряжений, близких к  $\tau_f$ . Деформационную ситуацию в подобных условиях обозначают недавно введенным термином „дислокационный голод“ (dislocation starvation) [93,94]. В результате материалы при наноконтактном взаимодействии склонны демонстрировать аномально высокие значения твердости и повышенные характеристики износостойкости, а также низкие величины коэффициента трения. Расшифровка последовательности отдельных событий, номенклатуры атомарных дефектов, принимающих в них участие, роль и вклад этих дефектов в пластическую деформацию нуждаются в дальнейшем исследовании и уточнении.

**3.3. Развитая упругопластическая деформация.**

**3.3.1. Основные задачи.** Дальнейший рост силы вдавливания за пределы упругости приводит к развитию упругопластической деформации под индентором и увеличению размеров локально деформированной области до сравнимых с поперечником контактного пятна (в высокопрочных материалах) или даже заметно превышающих его (в пластичных материалах). Локальная деформация, в которой и упругая, и пластическая компоненты имеют одинаково существенное значение, представляет собой наиболее сложный для рассмотрения случай, но

вместе с тем и самый интересный для различных приложений. В качестве конкретной прагматической цели может выступать корректное определение  $H$  и  $E$  в этих условиях. Однако центральный пункт этого рассмотрения — установление физической природы твердости как одного из наиболее общих свойств твердых тел (что видно из самого названия этого класса физических объектов). До сих пор эта задача не решена в полном объеме.

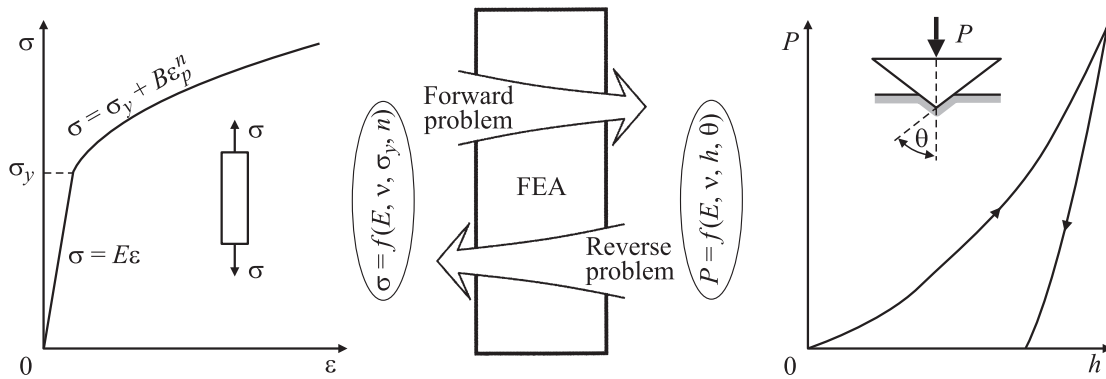
Критерием полезности того или иного подхода может также служить способность поставить и решить прямую, но самосогласованную задачу о поведении материала, его структурных дефектов в поле макронеоднородных механических напряжений под индентором и построить по этим данным  $P$ – $h$ -диаграмму, совпадающую с экспериментальной для данного материала (рис. 11). Более прагматичные цели — определение из первых принципов твердости, параметров структуры в области локальной деформации, ее размеров и т.п.  $H$ ,  $C$  и  $E$  находят в этой методике, проводя касательную к верхней части разгрузочной ветви  $P$ – $h$ -диаграммы (рис. 1,  $b$ ), которая помогает установить контактную глубину и площадь отпечатка  $A_c$ . Тангенс ее наклона — упругая жесткость контакта  $C = dP/dh$  — связана с приведенным модулем Юнга  $E^*$  соотношением  $E^* = \sqrt{\pi}C/2\beta_i\sqrt{A_c}$ , где  $\beta_i$  — коэффициент, зависящий от формы индентора. Актуальные поиски и других эмпирических характеристик, извлекаемых из экспериментальных данных, которые более адекватно описывают механическое поведение материала при локальном деформировании, чем твердость. Еще более важными для практики являются обратные задачи: восстановление из данных НИ макроскопических характеристик материала — кривой деформации  $\sigma$ – $\varepsilon$ , предела текучести  $\sigma_y$ , коэффициента деформационного упрочнения  $K_d = d\sigma/d\varepsilon$ , термоактивационных параметров процессов пластического течения, кинетических коэффициентов ползучести  $q$  и  $g$  в выражении  $\dot{\varepsilon} = qt^g$ , величины внутренних напряжений  $\sigma_r$  и др. Для ряда частных случаев такие решения получены и будут кратко описаны далее.

Наконец, существует еще одна задача общезначимого значения — определение причин размерных эффектов в механическом поведении твердых тел при микро-, наноиндентировании (ISE — Indentation size effects) и границ, отделяющих размернозависимые области механических свойств от условно независимых. В первой части задачи можно искать дополнительные резервы увеличения приповерхностной прочности, износостойкости и т.п., а во второй — создавать неразрушающие способы многократных испытаний на одном мини-образце, заменяющие трудоемкие и дорогостоящие разрушающие способы механических испытаний, которые требуют для получения каждой точки на графике нового крупногабаритного образца.

3.3.2. Анализ диаграмм нагружения. Рядом авторов [5–8,18,19,95,96] предлагались различные методы обработки  $P$ – $h$ -диаграмм с целью корректного

извлечения величин  $E$  и  $H$ . Однако все они имели ограниченную область применения (по диапазону испытываемых материалов, величине нагрузки, форме индентора и др.). В итоге материаловедческое сообщество признало наиболее универсальной и удобной для индентирования пирамидальными инденторами методику Оливера–Фарра (МОФ) [8,10] (на статью [8] в мировой литературе имеется около 5 тысяч ссылок!). Для сферических инденторов обычно отдают предпочтение методам, развиваемым Свейном [9] и Фишером–Крипсом [11,12]. МОФ в последние годы стала общепринятой и легла в основу многих национальных и международных стандартов для проведения механических испытаний методом непрерывного вдавливания [97]. Она позволяет корректно определять в широком диапазоне нагрузок величины  $H$ ,  $C$ ,  $E$  и другие характеристики материала с учетом реального закругления в вершине пирамидального индентора, упругого прогиба поверхности в области контакта, жесткости силового контура прибора, дрейфов и др. МОФ и ее модификации обычно дают приемлемые результаты, особенно при испытании жестких материалов. Однако применительно к мягким металлам и она имеет значительные погрешности. Предлагалось множество способов ее модификации и усовершенствования [98–103]. Так, в [98] показано, что восьмичленный полином, описывающий форму кончика индентора в МОФ, без большого ущерба для точности может быть заменен корректно подобранным двучленным. В [14] предложено определять не интегральную твердость  $H = P/A_c$  при  $P_{\max}$  как в МОФ, а дифференциальную  $H' = dH/dA_c$ , что позволяет (наряду с методикой, разработанной [99,100]) находить свойства материала непрерывно в функции от глубины. Альтернативой МОФ является компьютерное моделирование процесса деформации, которое приобретает все больший размах в связи с ростом возможностей современных вычислительных комплексов. Чаще всего используются методы молекулярной динамики и конечных элементов, перекрывающие масштабы от атомного до макроскопического. На мезоуровне находят применение анализ динамики дислокационных скоплений, скалярной плотности дислокаций и подробные модели, учитывающие самосогласованную эволюцию дефектной структуры с ростом нагрузки. Энергия гистерезисных потерь, равная площади фигуры, ограниченной кривыми нагружения и разгрузки, является важным источником информации о неупругой деформации поверхности материала при индентировании. С помощью полумпирических рассуждений была установлена количественная связь между твердостью и модулем упругости, с одной стороны, и затратами энергии на формирование отпечатка — с другой, позволяющая определять одну из неизвестных величин, если другие известны или заданы [104–106].

В [107,108] пластичность высокопрочных и труднодеформированных материалов предложено характеризовать безразмерной величиной  $\delta_H = \varepsilon_p/\varepsilon_t = 1 - \varepsilon_e/\varepsilon_t$ , где

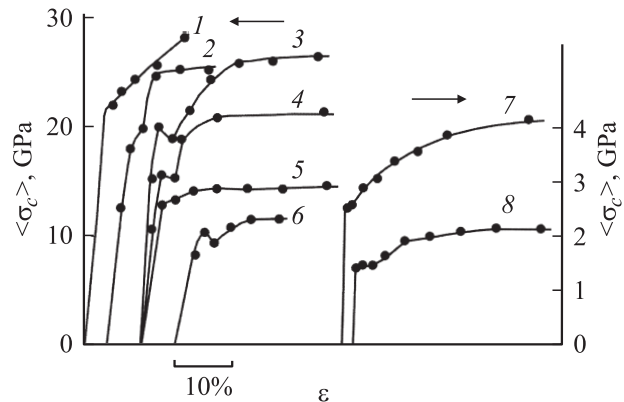


**Рис. 11.** Схема, иллюстрирующая два типа расчетных задач в непрерывном индентировании: получение кривой  $P-h$  из диаграммы  $\sigma-\varepsilon$  (прямая задача) и построение диаграммы  $\sigma-\varepsilon$  (по точкам или в виде сшитых функций  $\sigma = E\varepsilon$  и  $\Delta\sigma = B\varepsilon_p^n$ ;  $\varepsilon_p$  — пластическая деформация) по данным экспериментальной  $P-h$ -кривой (обратная задача). FEA — численный анализ напряженно-деформационного состояния методом конечных элементов.  $\theta$  — угол в вершине острого индентора. Остальные обозначения см. в тексте.

$\varepsilon_p$ ,  $\varepsilon_e$  и  $\varepsilon_t$  — усредненные по отпечатку пластическая, упругая и полная деформации соответственно. Для индентора Виккерса в предположении, что  $\varepsilon_p = \ln \sin \theta$ , приводится формула для вычисления  $\delta_H$  по известным (или измеренным) величинам  $H$  и  $E$ , а также углу в вершине индентора  $\theta$ . Экспериментально установлено, что для любых металлов параметр  $\delta_H$  лежит в довольно узком диапазоне от 0.92 (для  $W$ ) до 0.99 (для  $Au$ ) и по этой причине малоинформативен. Зато для высокопрочных материалов он варьируется от 0.05 для алмаза до 0.8 для  $WC$  (при комнатной температуре) и хорошо ранжирует их по хрупкости, сильно „растягивая“ шкалу. Показано, что величина  $\delta_H$  чувствительна к структурному состоянию хрупких материалов и температуре. Найдено критическое значение  $\delta_H \approx 0.9$ , выше которого происходит переход от хрупкого к вязкому разрушению. При всем удобстве определения и адекватности параметра  $\delta_H$  следует учесть, что для его безошибочного применения величина  $P_{\max}$  должна находиться в определенных пределах. С одной стороны должна реализоваться обильная пластическая деформация, чему соответствует  $h > 300-800$  nm, с другой —  $P_{\max}$  должна быть ниже критической, приводящей к образованию трещин.

3.3.3. Восстановление диаграммы  $\sigma-\varepsilon$ . Современные возможности компьютерной обработки позволяют не только определять отдельные величины, характеризующие процесс локального упругопластического деформирования, но и находить связь между  $P-h$ - и  $\sigma-\varepsilon$ -диаграммами методом конечных элементов в 3D-численном моделировании (рис. 11). Обычно используют мощные профессиональные пакеты ANSYS или ABAQUS и итерационные алгоритмы, позволяющие добиться наперед заданной точности результата. В ответственных случаях для проверки корректности расчетов проводят контрольные испытания одного и того же образца методом НИ и одноосного растяжения. Если закон деформационного упрочнения при  $\sigma > \sigma_y$  можно аппроксимировать степенной функцией вида  $\sigma - \sigma_y = B\varepsilon_p^n$ ,

то в совокупности с законом Гука  $\sigma = E\varepsilon$  (для  $\sigma < \sigma_y$ ) это представляет удобную аналитическую модель упругопластического поведения материала во всей деформированной под индентором области. Тогда задача моделирования методом конечных элементов заключается в установлении связи между  $E$ ,  $\nu$ ,  $\sigma_y$  и  $n$ , с одной стороны, и  $P-h$ -диаграммой для индентора с заданным углом в вершине  $\theta$  — с другой. Для большинства пластичных металлов и сплавов это является хорошим приближением, а  $n$  обычно лежит в пределах от 0.1 до 0.5. В качестве типичных примеров эффективности такого подхода сошлемся на ряд недавних работ [109–114], в которых методами НИ были определены  $E$ ,  $\sigma_y$  и  $n$  в  $Cu$ ,  $Au$ ,  $Ag$ ,  $Fe$ ,  $Ni$ ,  $Al$ , сталях, алюминиевых сплавах и других материалах. Значительное упрощение анализа достигается



**Рис. 12.** Кривые зависимости среднего контактного напряжения (твердости по Мейеру), восстановленные из  $P-h$ -диаграмм по точкам, от общей деформации  $\varepsilon$  под индентором для различных материалов. 1 — горячепрессованный  $V_4C_3$ , 2 — монокристалл  $ZrC(001)$ , 3 — монокристалл  $WC(0001)$ , 4 — сплав  $WC-6$  wt.%  $Co$ , 5 —  $WC-15$  wt.%  $Co$ , 6 — монокристалл  $Si(111)$ , 7 — горячепрессованный  $Re$ , 8 — монокристалл  $Mo(001)$  (для удобства представления диаграмм точки нулевых деформаций разнесены по оси  $\varepsilon$ ) [115].

ется также в случае аппроксимации ветви нагружения на  $P-h$ -диаграмме степенной функцией  $P = Mh^B$  (закон Мейера) или полиномом вида  $P = c_1h + c_2h^2$ . В [115] предложено восстанавливать  $\sigma-\varepsilon$ -диаграмму по точкам, используя данные, которые получены с помощью набора инденторов, различающихся углом при вершине. В экспериментах авторы использовали инденторы Виккерса с углами заточки 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80 и 85°, что позволило построить по точкам  $\sigma-\varepsilon$ -диаграммы для ряда материалов (рис. 12).

3.3.4. Определение внутренних напряжений (ВН). Хорошо известно, что ВН существенно влияют на многие механические и служебные характеристики объемных материалов и пленочных покрытий. От них зависят статическая и усталостная прочность, коррозия, износ и в конечном счете надежность изготавливаемых изделий. ВН могут привести в негодность или резко уменьшить срок службы полупроводниковых приборов, изменить характеристики пружинных подвесов и электромеханических резонаторов, снизить стабильность характеристик различных компонентов микросистемной техники и др. Неконтролируемое и неучитываемое присутствие ВН может существенно исказить любые данные, получаемые методами НИ. С другой стороны, с помощью ВН можно значительно повысить подвижность носителей в приповерхностных слоях полупроводника и тем самым увеличить быстродействие прибора. Корпорация Intel уже применяет этот метод при производстве микропроцессоров, что приводит к росту быстродействия на 20–25% при увеличении затрат всего на 2%.

В [116–118] описано влияние напряжений в образце на  $P-h$ -диаграмму, получаемую посредством вдавливания в материал острого индентора Берковича. Установлено, что изменение  $H$  вследствие действия дополнительных напряжений (помимо создаваемых внедряющимся индентором) существенно лишь в относительно пластичных материалах и происходит главным образом из-за изменения формы „навала“ вокруг отпечатка. С целью преодоления этих недостатков в [119] предложено извлекать данные о ВН из анализа характеристик упругопластического перехода при внедрении индентора более „тупого“, чем пирамида Берковича, например сферического. Таким образом, происходит возвращение к пионерской идее Г. Герца, которую не удавалось реализовать более 100 лет. В результате численного моделирования методом конечных элементов были найдены соотношения между величиной двухосных ВН  $\sigma_r$ , критической глубиной  $h_c$ , критическими напряжениями  $\langle\sigma_c\rangle$  в контактном пятне, приводящими к упругопластическому переходу, с одной стороны, и модулем Юнга  $E$ , пределом текучести  $\sigma_y$  и характеристиками деформационного упрочнения (например, показателем степени  $n$  в степенном законе) — с другой. Для тестирования адекватности расчетной модели обычно используют приспособление, аналогичное изображенному на рис. 13. В нем образец нагружают двухосным изгибом, что

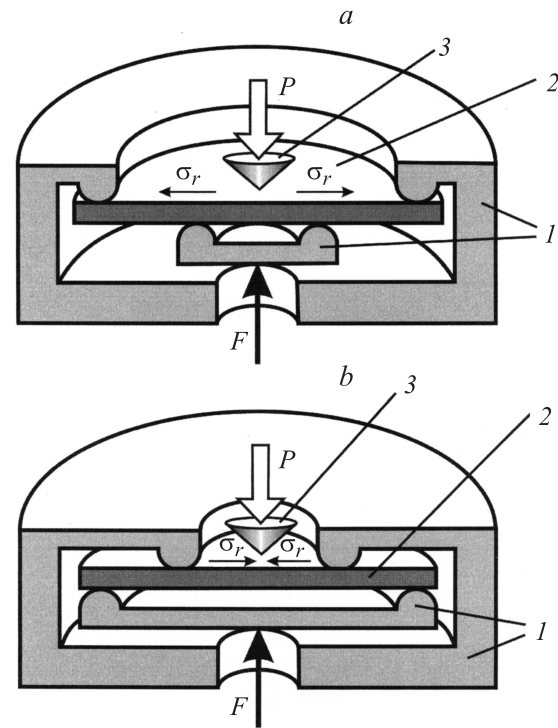
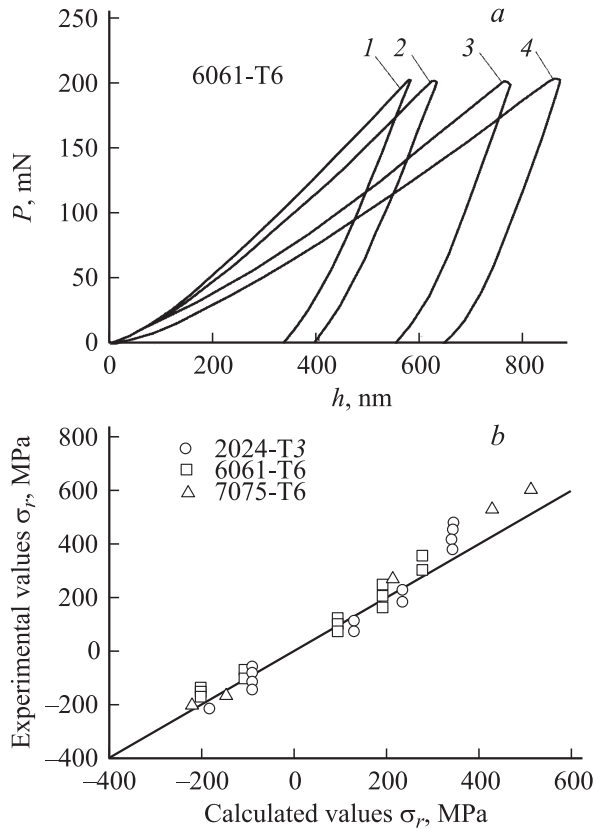


Рис. 13. Устройство для калибровки методики определения внутренних напряжений посредством наноиндентирования.  $a, b$  — для создания напряжений растяжения и сжатия соответственно. 1 — нагружающее устройство, 2 — образец, 3 — индентор [120].

задает определенные по величине и знаку приповерхностные напряжения. Затем производят индентирование в растянутую или сжатую поверхность. В качестве примера экспериментальной верификации этих подходов приведем результаты, полученные на трех алюминиевых сплавах [120]. Из рис. 14 видно, что  $P-h$ -диаграмма подвержена существенным изменениям под действием создаваемых напряжений. Это позволяет оценивать  $\sigma_r$  с точностью 10–20% [116–121].

Сходными методами определяли  $\sigma_r$  в нанокристаллическом алюминии [122], сталях [123], в стеклах, керамиках и приповерхностных слоях кремния после имплантации ионов азота [124], в тонких алмазоподобных пленках, осажденных на подложки [123,125], в термозащитных покрытиях [126] и др.

В [127] описаны подходы и алгоритмы определения  $\sigma_r$  по известной  $P-h$ -диаграмме тремя различными способами: путем вычисления отношений  $\langle\sigma_c\rangle/\sigma_y$  и  $C/E$ , а также работы пластической деформации  $W_{pl} = \int_0^{h_{max}} Pdh$ , нормированной на  $\sigma_y h_{max}^3$ . Затем проанализирована чувствительность всех трех параметров к двумерным равноосным ВН, параллельным поверхности образца. Все три безразмерных параметра вычислялись как функции  $\sigma_r/\sigma_y$  и  $\sigma_y/E$  для материала, в котором ISE отсутствует. Результаты численного расчета показывают, что наи-

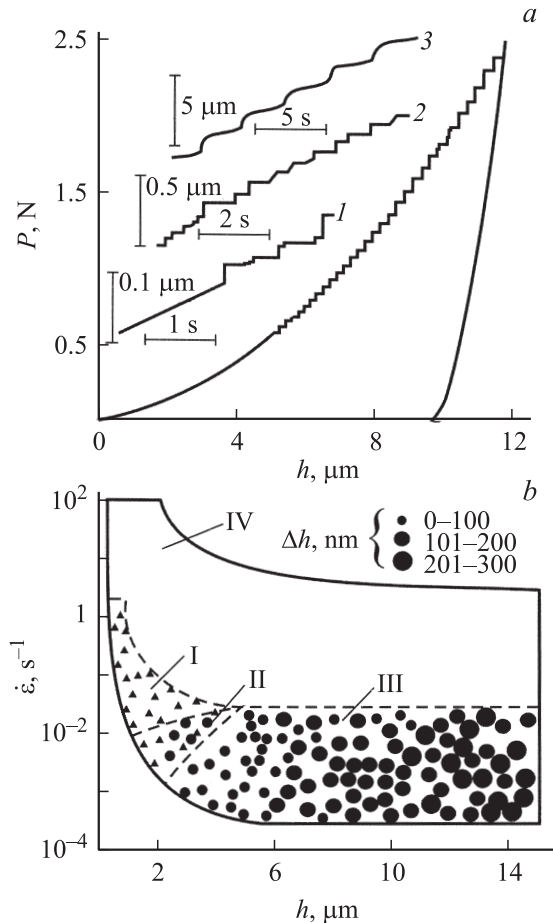


**Рис. 14.** *a*)  $P$ - $h$ -диаграммы в контрольных опытах на образцах алюминиевого сплава 6061-T6 с напряжениями в приповерхностном слое  $\sigma_r = -206$  (1),  $-11$  (2),  $190$  (3),  $276$  МПа (4). *b*) Соотношение  $\sigma_r$ , заданных в калибровочном устройстве и определенных по изменению  $P$ - $h$ -диаграммы, для трех алюминиевых сплавов (точки) [120].

меньшей чувствительностью к  $\sigma_r$  обладает  $H$ , а наибольшей —  $W_{pl}$ . Все три исследованные характеристики становятся более чувствительными к  $\sigma_r$ , по мере увеличения  $\sigma_y/E$ . Введение кулоновского трения с коэффициентом трения  $f = 0.1$  практически не влияло на результаты расчетов, как и в более ранней работе [128].

**3.3.5. Скачкообразная деформация.** Техника NI дает уникальную возможность проводить *in situ* исследования реальной динамики элементарных актов пластичности на атомарном уровне (особенно при совмещении с просвечивающей электронной микроскопией в одном комплексе [48]). В подразделе 3.2 была описана небольшая часть подобных исследований, направленных на выявление природы скачков деформации, возникающих при упругопластическом переходе на начальной стадии погружения индентора. Типичные примеры „прерывистого“ течения (serrated flow) при больших нагрузках предоставляют алюминий-магниевого сплавы, хорошо изученные с этой точки зрения при одноосном деформировании [129–133]. Это обстоятельство дает дополнительную возможность сравнивать особенности поведения одного и того же материала в макро- и суб-

микрообъемах, тестируемых методами NI. В [134–137] описано появление регулярных скачков деформации на  $P$ - $h$ -диаграмме при испытании Al–Mg-сплавов (содержание Mg 0.5–4.5 wt.%) усилием до  $P_{max} = 2000$  мН. Регистрация  $P$ - $h$ -кривой со значительно большим разрешением по  $h$  и  $t$  позволила обнаружить наличие двух видов неустойчивости (рис. 15) [138–141]. На первой стадии нагружения, когда глубина  $h$  менялась от 0 до  $1$ – $2$   $\mu\text{m}$ , неустойчивость пластического течения отличалась хаотичностью динамики. При не очень больших  $dP/dh$  этот вид неустойчивости с увеличением  $h$  затухал и замещался другим, регулярным. Он проявлялся в виде



**Рис. 15.** *a*) Моды пластического течения сплава Al–3 wt.% Mg при непрерывном индентировании линейно нарастающей силой. На вставке приведены типичные кинетические кривые погружения индентора  $h(t)$ : 1 — начальная стадия внедрения (нерегулярные скачки), 2 — промежуточная стадия, 3 — стадия регулярных скачков при больших нагрузках ( $P \geq 1$  Н). *b*) Области появления скачков деформации при непрерывном индентировании сплава Al–3 wt.% Mg с различными скоростями на фазовой диаграмме в координатах  $\dot{\epsilon}$  —  $h$ . Амплитуда скачков  $\Delta h$  показана символами разной величины. I — область нерегулярных скачков, II — переходная область, III — область регулярных скачков, IV — область монотонного пластического течения. Сплошной линией выделена протестируемая область, ограниченная возможностями установки [138,139].



ступенек с нарастающими по величине скачками глубиной  $\Delta h$  по мере погружения индентора. При  $\dot{\epsilon} > 1 \text{ s}^{-1}$  для наноотпечатков и  $\dot{\epsilon} > 0.05 \text{ s}^{-1}$  для микроотпечатков скачкообразные моды деформации менялись на монотонные. Области существования всех этих мод деформации показаны на рис. 15, *b*. Характеристики хаотических скачков первого типа находятся в соответствии с механизмом образования и эволюции полос скольжения, а регулярных — с теорией деформационного упрочнения неупорядоченных сплавов.

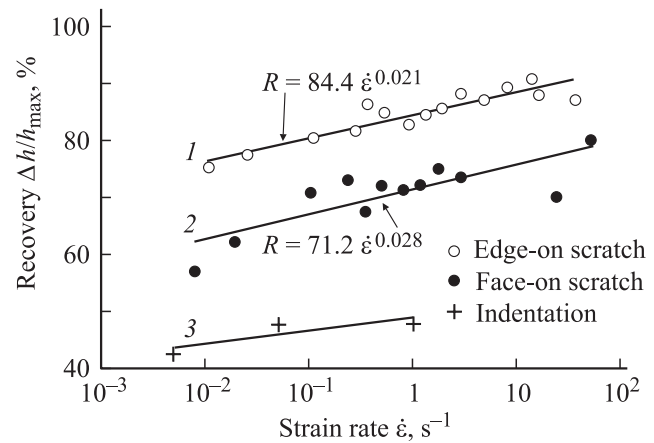
Скачки на  $P$ – $h$ -диаграмме как на стадии нагружения, так и на стадии разгрузки наблюдались и при тестировании объемных аморфных сплавов  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  [142,143],  $\text{Zr}_{46.9}\text{Ti}_8\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27.6}$  [144], квазикристаллов  $\text{AlCuFe}$  и  $\text{TiZrNi}$  [145]. В этих сплавах отсутствовали скачки регулярного типа. Как и в алюминиевых сплавах, при  $\dot{\epsilon}$  выше некоторой критической  $\dot{\epsilon}_c$  происходил переход от скачкообразной к монотонной пластической деформации. При  $h > 100 \text{ nm}$   $\dot{\epsilon}_c \approx 10 \text{ s}^{-1}$ , что на полтора порядка величины выше, чем в  $\text{Al}$ – $\text{Mg}$ -сплавах. Очевидно, такая разница является следствием различия механизмов неустойчивого пластического течения в этих двух случаях. Исследование методами атомно-силовой микроскопии самого отпечатка и области вокруг него показало, что наблюдаемые при наноиндентировании скачки деформации в аморфных сплавах и квазикристаллах обусловлены локализацией деформации в полосах сдвига.

### 3.3.6. Времязависимые свойства.

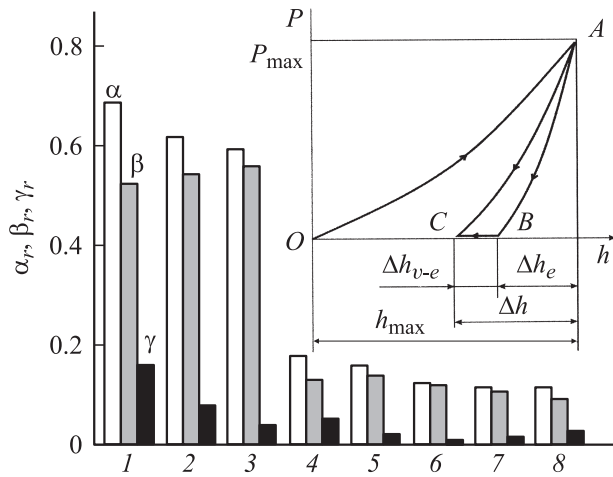
3.3.6.1. *Ползучесть*. В [146–148] представлены обзоры методов и результатов испытаний на ползучесть сосредоточенной нагрузкой. Более поздние результаты приведены в [149–157]. Наибольший интерес представляет стадия стационарной ползучести, а процесс которой  $dh/dt$  не меняется во времени. Для цилиндрических инденторов она обычно начинается при глубине  $h = 0.05$ – $0.1$  от радиуса цилиндра  $R_0$  и продолжается до  $h$  порядка  $R_0$ . Полагают, что деформация в этих условиях может контролироваться тремя механизмами: объемной самодиффузией, диффузией по поверхности между цилиндром и образцом и перемещением дислокаций. Простая теория дает для первого случая размерную зависимость  $dh/dt \sim R_0^{-2}$ , для второго —  $dh/dt \sim R_0^{-3}$ , а для третьего —  $dh/dt \sim R_0$ . Приведенные скейлинговые соотношения предоставляют легкую возможность различить их, проводя эксперименты с инденторами разных размеров. Данные, полученные на широком круге материалов, свидетельствуют о том, что при  $R_0$ , лежащем в диапазоне от десятков  $\mu\text{m}$  до единиц  $\text{mm}$ , линейная скорость ползучести пропорциональна  $R_0$ . Таким образом, ползучесть при испытаниях такими относительно большими инденторами контролируется дислокационными механизмами. В этом случае основной задачей обычно считают нахождение температурных зависимостей, определение активационных параметров и показателя степени  $g$  в выражении типа  $dh/dt \sim qt^g$ .

Для  $\text{Al}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Sn}$ , мягких углеродистых сталей, алюминиевых и титановых сплавов, бронз, квазикристаллов и др. установлено, что активационная энергия и величины  $g$ , полученные методами локального нагружения и одноосного растяжения/сжатия, хорошо согласуются между собой. Это дает возможность заменить трудоемкие и материалоемкие испытания на разовых образцах неразрушающими тестами, в которых используется сосредоточенная нагрузка. При сильном уменьшении  $R_0$  дислокационные механизмы рано или поздно должны уступить место диффузионным (в силу действия противоположных размерных зависимостей). Ориентировочно критический радиус  $R_c$ , соответствующий смене доминирующего механизма ползучести, лежит в области наноразмеров и для разных материалов и условий испытаний может составлять  $\sim 10$ – $100 \text{ nm}$ . Систематические данные о размерных эффектах в наноползучести в литературе пока отсутствуют.

3.3.6.2. *Вязкоупругость и квазиупругое последствие*. В процессе локального нагружения (особенно с высокой скоростью) может образовываться сильно неравновесная структура, которая продолжает релаксировать и после прохождения максимума нагрузки. Это приводит к продолжающемуся росту деформации, несмотря на начавшееся снижение нагрузки, а при полной разгрузке — к замедленному восстановлению размеров образца. В макроиспытаниях это явление задержанной деформации ярко проявляется в вязкоупругих материалах (пластиках, резинах, биологических тканях и т.п.), а в жестких величина восстановления обычно не превышает  $10^{-3}$  [158]. При тестировании методами НИ квазиупругое последствие ярко проявляется не только в полимерах (как при царапании, так и при нормальном индентировании, рис. 16) [159–162], но практически во всех средах вплоть до самых твердых. В условиях малых  $h$  и высоких  $\dot{\epsilon}$  при разгрузке замедленное восстановление достигает 0.1 от упругого



**Рис. 16.** Восстановление глубины царапины в полиметилметакрилате после ее нанесения индентором Берковича „ребром вперед“ (1) и „гранью вперед“ (2), а также глубины нормального отпечатка (3) [159].



**Рис. 17.** Соотношение между полным ( $\alpha_r = \delta h/h_{\max}$ ), упругим ( $\beta_r = \Delta h_e/h_{\max}$ ) и квазиупругим ( $\gamma_r = \Delta h_{v-e}/h_{\max}$ ) восстановлением глубины отпечатка в различных материалах. 1 — полиметилметакрилат, 2 — ZrO<sub>2</sub>-керамика, 3 — Ge (111), 4 — сплав Вуда, 5 — LiF (001), 6 — Al (поликристаллический), 7 — Cu (поликристаллическая), 8 — сплав Розе [163]. На вставке схематично показана  $P$ - $h$ -диаграмма для медленной (кривая OAC) и быстрой (кривая OABC) разгрузки [163].

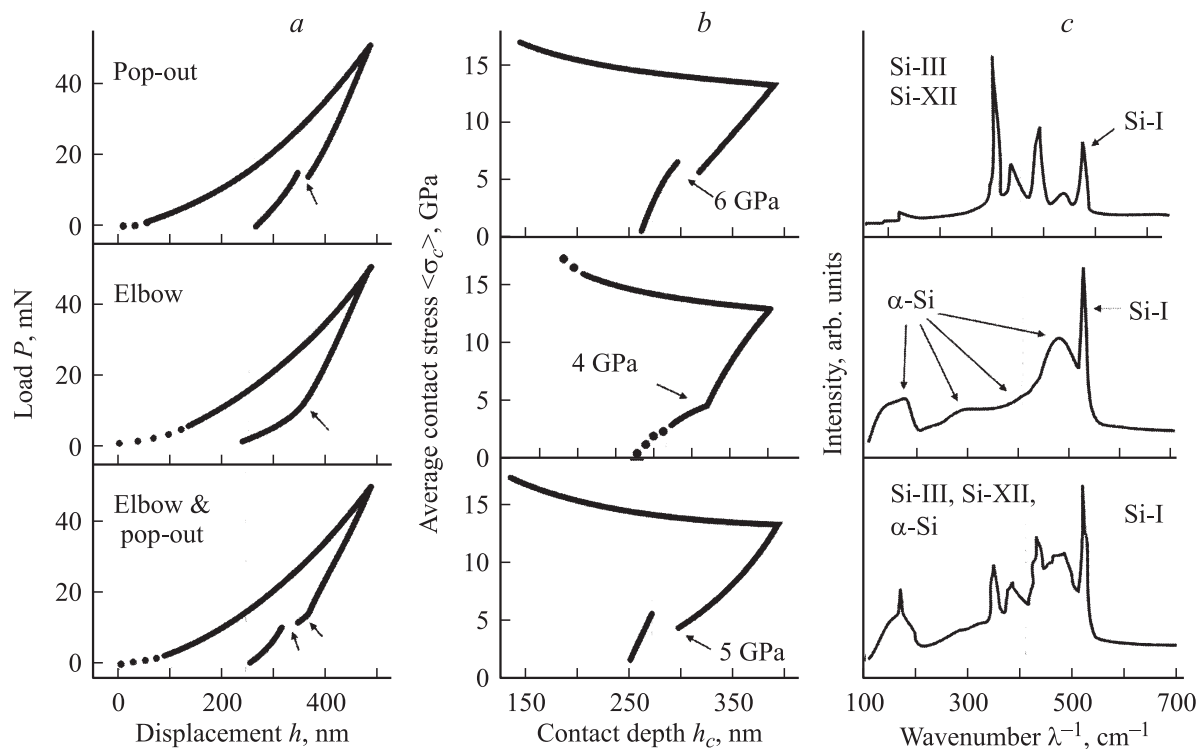
(рис. 17) [163]. Квазиупругое восстановление вносит свои особенности в процедуру измерений методами НИ и должно учитываться в разрабатываемых технологиях нанолитографии, использующих наноимпринтинг (вдавливание в резист штампа с наномасштабным рисунком), в системах записи и хранения информации методами НИ в наномеханических запоминающих устройствах (проект Millipede [1,164]) и др. Предварительные данные свидетельствуют о том, что при уменьшении размеров наноконтакта склонность к замедленному восстановлению отпечатка нарастает, однако природа этого эффекта пока надежно не установлена и требует отдельного изучения.

**3.3.6.3. Скоростная чувствительность твердости.** Абсолютное большинство материалов демонстрирует рост  $H$  при увеличении  $\dot{\epsilon}$ . Однако эта зависимость имеет весьма слабый характер [165,166], так что для ее надежного выявления необходимы данные, полученные в широком диапазоне изменения  $\dot{\epsilon}$ . С помощью специально разработанных методик и средств [73–76] в [167,168] определена  $H$  ряда кристаллических и аморфных твердых тел в диапазоне изменения  $\dot{\epsilon}$  на пять порядков величины. В [168] разделены вклады размерного и скоростного эффектов при НИ. Конкретный вид зависимости  $H(\dot{\epsilon})$  поможет продвинуться в понимании природы высокоскоростной локальной деформации. В частности, известно [169], что величина активационного объема  $\gamma$  зависит обратно пропорционально от коэффициента скоростной чувствительности  $m = \partial H / (\partial \ln \dot{\epsilon} / \dot{\epsilon}_0)$ :  $\gamma \approx FkT/mH$ , здесь  $H_0$  — квазистатическая твердость при  $\dot{\epsilon}_0$ ,  $F$  — коэффициент, зависящий от природы материала (при больших отпечатках для мягких металлов  $F \approx 3$ ),  $k$  — постоянная Больцмана,

$T$  — температура. С другой стороны, величина  $\gamma$  отражает преимущественный механизм пластической деформации и прямо связана с характерными размерами области, в которой происходят активационные события. Таким образом, располагая зависимостью  $m$  от  $\dot{\epsilon}$ , можно сделать некоторые общие заключения о преимущественном типе элементарных носителей деформации.

**3.3.6.4. Контактная усталость.** При больших нагрузках и размерах отпечатка ( $\geq 10 \mu\text{m}$ ) данные циклических испытаний локальной нагрузкой в целом согласуются с результатами макроиспытаний. НИ позволяет исследовать контактную усталость и ее разновидности (например, фреттинг — накопление повреждений при знакопеременной латеральной нагрузке) в условиях единичных контактов микронных и субмикронных размеров. В вязких и пластичных материалах циклирование нагрузки приводит к ускоренному росту глубины отпечатка (по сравнению с равной по амплитуде статической нагрузкой) без образования трещин. В [170] показано, что пульсирующая нагрузка с амплитудой 11 МПа (частота 1 Hz) вызывает увеличение скорости стационарной ползучести  $v$  в  $\beta$ -Sn в 70 раз по сравнению со статической той же величины (с 0.02 до 1.4 nm/s). Удвоение амплитуды напряжений влечет рост  $v$  до 0.3 nm/s при статическом нагружении и до 8 nm/s — при периодическом. В хрупких материалах наблюдаются два типа усталостного контактного разрушения. Первый тип поведения характеризуется медленным накоплением повреждений, а затем внезапным появлением хрупких трещин и сколов (SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, силон), а второй — напротив, образованием трещин при малом числе циклов с последующим медленным их подрастанием (Mg, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [171]. В циркониевых керамиках характер усталостных повреждений сильно зависит от предшествующей термообработки, присутствия стабилизирующих добавок, фазового состава и др. Так, в [172] описан процесс накопления повреждений в циркониевой керамике, частично стабилизированной магнием (Mg-PSZ). В только что спеченной керамике наблюдали медленное накопление дефектов с ростом числа циклов нагружения, а в оптимально состаренной они практически отсутствуют после такого же числа циклов с той же амплитудой. В [173,174] приводятся данные о локальной усталостной прочности в керамиках Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с разными размерами и формой зерен и состоянием межзеренных границ под действием нормальной и латеральной пульсирующей нагрузки, создаваемой сферическим индентором.

Накопление повреждений в монокристаллах LiF и PSZ-керамике Mg:ZrO<sub>2</sub> при малоциклового усталости исследовали в [175]. В каждом цикле определяли форму пегли  $P$ - $h$  и величину рассеянной энергии  $W_{pl}$  (рис. 1, б). В первых десяти циклах происходило упрочнение и уменьшение  $W_{pl}$ . Затем на протяжении десятков-сотен циклов (в зависимости от амплитуды нагрузки) индентор медленно погружался в материал с примерно постоянной скоростью роста глубины за



**Рис. 18.** Свидетельства фазовых переходов в Si (111), индуцируемых высоким давлением под индентором. *a* — типичные  $P$ – $h$ -диаграммы, *b* — среднее контактное напряжение как функция глубины отпечатка, *c* — рамановские спектры. Стрелками в столбце *a* отмечены особенности  $P$ – $h$ -диаграммы, вызванные протеканием фазовых превращений при разгрузке: скачкообразное восстановление отпечатка, излом („колено“) и комбинация этих случаев (сверху вниз). Скачком деформации (верхний ряд) соответствует образование фаз Si-III и Si-XII, „колелу“ (средний ряд) — аморфизация, а их сочетанию (нижний ряд) — образование смеси этих фаз.  $P_{\max} = 50$  mN.  $dP/dt = 3$  mN/s [186]. Si-I — исходная кубическая фаза.

один цикл. При некотором критическом числе циклов  $N_c$  происходило резкое изменение формы петли и увеличение  $W_{pl}$  в десятки раз. Исследование зоны нагружения под микроскопом обнаруживает в LiF появление трещин и выколов. Уменьшение скорости нагружения в цикле в 5 раз (соответствовало увеличению продолжительности цикла с  $T_c = 20$  ms до  $T_c = 100$  ms) при сохранении амплитуды нагрузки приводило к значительному увеличению числа циклов до разрушения  $N_c$ . При  $T_c = 200$  ms трещины не выявляются и при  $N = 10^3$ . Другими словами, рост динамичности нагружения приводит к сильному снижению локальной усталостной прочности. В циркониевой керамике наблюдался обратный скоростной эффект. Только в двух случаях из десяти трещины возникали при  $T_c = 200$  ms, а при меньших длительностях импульса нагрузки они не обнаруживались и при  $N = 10^3$ . Это косвенно подтверждают результаты [13], свидетельствующие о том, что в PZS-керамиках длина трещин при динамическом нагружении меньше, чем при статическом, т.е. вязкость разрушения увеличивается с ростом скорости нагружения. Аналогичные результаты получены в [176–178] и для  $Al_2O_3$  и AlN-керамик, стекол и других материалов.

**3.3.7. Фазовые переходы при локальном деформировании.** На начальных стадиях внедрения

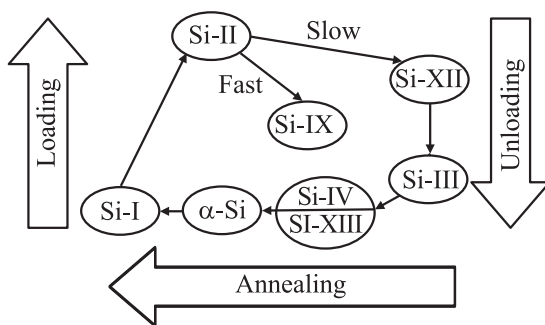
острого индентора в отпечатке развивается высокое давление ( $\sim 0.1E$ ), которое может вызывать в некоторых материалах фазовые превращения (ФП). Методами НИ наиболее подробно ФП исследованы в Si и  $ZrO_2$ -керамиках (см., например, обзоры [179] и [180] соответственно), хотя они наблюдались и во многих других материалах с высоким пределом текучести: Ge, алмазе, интерметаллидах и др. При индентировании аморфных сплавов и квазикристаллов обнаружено образование нанокристаллических областей в полосах сдвига [181], а в алмазе — частичная графитизация в центре отпечатка [182]. Наряду с анализом данных НИ наличие новых фаз под индентором подтверждается рамановской спектроскопией, дифракционными и другими независимыми методами. Следует отметить, что с уменьшением глубины отпечатка теплопровод из зоны локальной деформации в окружающий материал улучшается как  $h^{-3}$ , и ее нагрев не превышает, по оценкам ряда авторов, долей градуса при  $h < 1 \mu m$  [181], так что наблюдавшиеся ФП проходили практически в изотермических условиях. Изменение плотности материала при твердофазных полиморфных превращениях вызывает образование ступенек и перегибов на кривых разгрузки и повторного нагружения (рис. 18). В кремнии при некоторых ФП оно может достигать 22–25% [183].

В большинстве других материалов эта величина существенно меньше. Скачки деформации, обусловленные ФП, позволяют оценить величину контактного давления, вызывающего этот переход, и грубо — объем новой фазы. Впервые на возможность ФП в Si под индентором обратили внимание авторы [184]. Затем их данные были подтверждены в [185]. Методами микро-рамановской спектроскопии, совмещенной с НИ, была установлена последовательность ФП, сопровождающих внедрение индентора и разгрузку с разными скоростями (рис. 19) [186,187].

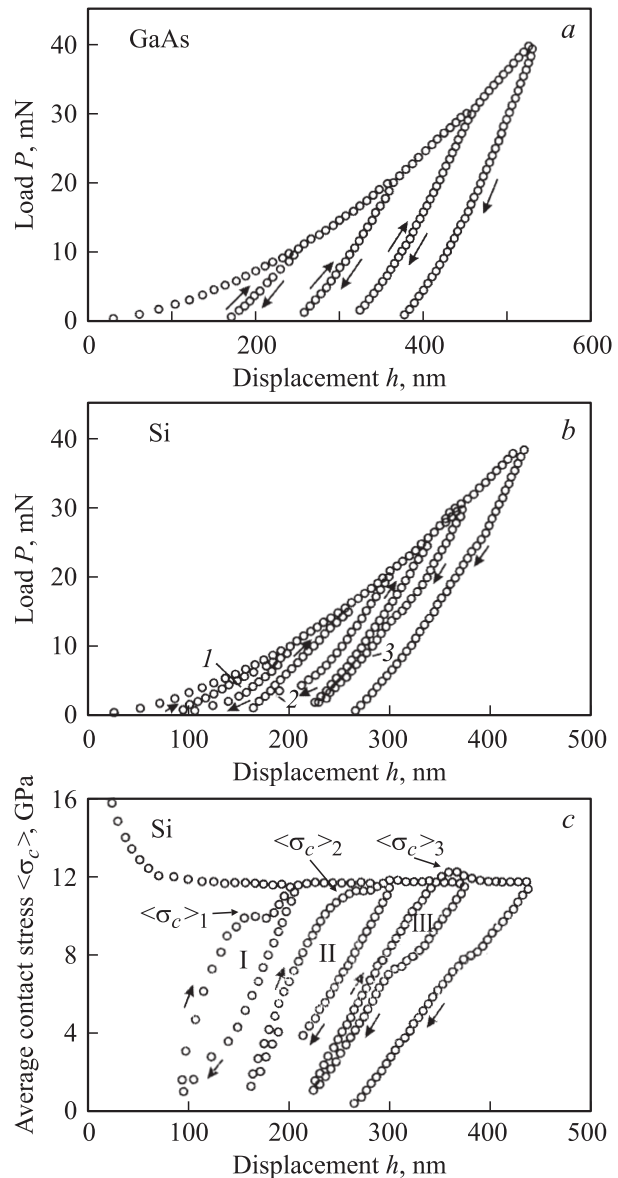
Керамики на основе  $ZrO_2$  нашли широкое применение в шаровых мельницах, двигателях внутреннего сгорания, металлообработке, трансплантологии [188] и др. благодаря трансформационному упрочнению (transformation toughening), впервые описанному в [189]. Локальное нагружение (зерном абразива, индентором, полем напряжений в вершине трещины и т.п.) вызывает механически индуцированные ФП из метастабильной тетрагональной фазы в моноклинную, которые сопровождаются увеличением объема на 4% и сдвиговой деформацией  $\sim 16\%$ . Внутри моноклинной фазы возникают сжимающие напряжения, которые тормозят развитие трещины.

Существенное влияние на параметры ФП в суб-микрообъемах оказывают масштабный и скоростной факторы. Например, в циркониевых керамиках как с частичной (PSZ), так и полной стабилизацией структуры (TZP) давление, индуцирующее мартенситное превращение (критическое контактное напряжение), падает с ростом размера отпечатка и увеличивается с ростом  $dP/dt$  [190], как и в кремнии (рис. 20). Для сравнения на рис. 20, *a* показаны петли нагружения-разгрузки в GaAs, не испытывающем ФП при НИ.

ФП в условиях наноконтактного взаимодействия могут происходить при давлениях, гораздо меньших, чем при одноосных испытаниях и тем более при гидростатическом сжатии, и с гораздо большей скоростью. Высокие внутренние напряжения, остающиеся в окрестностях зоны наноконтакта, способствуют сохранению фаз высокого давления в метастабильном состоянии, что может существенно повлиять на формирующиеся приповерхностные структуры, механические отклики и



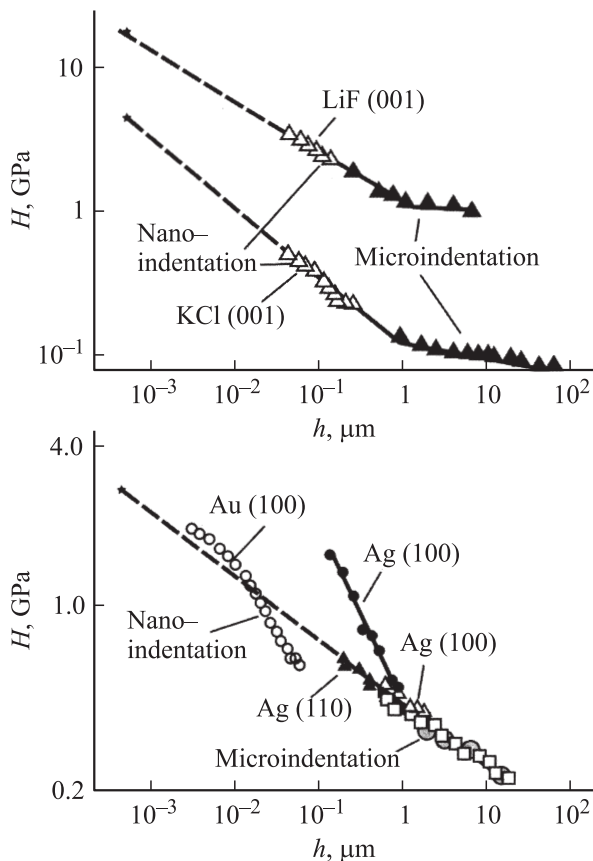
**Рис. 19.** Последовательность фазовых превращений под индентором в Si в процессе испытания непрерывным вдавливанием и последующего отжига [186].



**Рис. 20.** Зависимость смещения индентора от нагрузки при многоцикловом нагружении арсенида галлия, не испытывающего фазовых превращений при вдавливании индентора (*a*), кремния, в котором происходят полиморфные превращения (*b*). 1 — аморфный  $\alpha$ -Si, 2 — смесь Si-III и Si-XII, 3 — смесь  $\alpha$ -Si + Si-III + Si-XII. *c* — зависимость среднего контактного давления от глубины отпечатка в кремнии для различных скоростей нагружения.  $\dot{\epsilon}$ ,  $s^{-1}$ : I — 1.8, II — 2.4, III — 3.1 ( $\langle \sigma_c \rangle_1 < \langle \sigma_c \rangle_2 < \langle \sigma_c \rangle_3$ ) [21].

эксплуатационные характеристики материала. Следовательно, роль ФП в деформационном поведении материалов в наноконтактах, особенно динамических, может быть значительно более существенна, чем в макроиспытаниях.

3.4. Размерные эффекты. Наблюдения Леонардо да Винчи, Мариотта и др. положили начало размерным и статистическим представлениям о прочности твердых тел [192]. В 1939 г. они были обобщены Вейбулом,



**Рис. 21.** Размерные зависимости твердости для некоторых материалов [195]. Различные типы точек соответствуют данным разных авторов.

создавшим статистическую теорию прочности [192], из которой размерные эффекты (РЭ) следовали органически ввиду вхождения в основные соотношения характерных размеров объекта. Современный взгляд на проблему и обзор последних работ по статистическим моделям прочности можно найти, например, в [193,194]. Статистические приближения к РЭ подразумевают наличие некоторого характерного размера  $R^*$ , но не связывают его со структурными особенностями материала. Вместе с тем ясно, что для каждого вида процесса должны существовать объекты или возбуждения с некоторым собственным радиусом когерентности. Их введение в модель может наполнить физическим смыслом величину  $R^*$  в формальной статистической теории.

При непрерывном индентировании, в процессе которого радиус пятна контакта меняется от атомного до макроскопического, масштаб задачи поочередно пробегает различные структурные уровни деформации. В результате такого сканирования каждый включающийся уровень, имеющий собственный характерный размер, будет приносить свои особенности в масштабные эффекты. Таким образом, РЭ при непрерывном индентировании (ISE) могут иметь различную природу при разных нагрузках и размерах отпечатка.

Зависимость  $H(h)$  в материалах, демонстрирующих ISE, обычно хорошо аппроксимируется функцией вида  $H = Ih^{-i}$  (рис. 21), где  $i$  варьируется от 0.12 до 0.32 (цитируется по [195]). При гомологической температуре  $T_h < 0.3T_m$  ( $T_m$  — температура плавления) ISE начинает проявляться при  $h < 10-20 \mu\text{m}$ . У некоторых металлов с высоким модулем упругости ( $W$ ,  $Ir$  и др.) зона чувствительности  $H$  к глубине отпечатка простирается до  $h \sim 100 \mu\text{m}$ . Поликристалличность и уменьшение размера зерна  $d$ , напротив, приводят к смещению границы начала ISE в область  $h \leq d$ . Для аморфных материалов ISE проявляется при  $h \ll 1 \mu\text{m}$ . Ряд материалов обладает немонотонной зависимостью  $\lg H = f(\lg h)$ , которая может состоять из двух или более прямолинейных участков (рис. 21). Экстраполяция этих зависимостей к  $h = a_0$  (где  $a_0$  — параметр решетки) дает значение  $H$ , близкое к теоретической прочности на сдвиг. Эти оценки подтверждаются данными, полученными при упругопластическом переходе в процессе испытаний острыми пирамидальными инденторами (см. подраздел 3.2). Относительно природы ISE высказано немало предположений. Однако общепринятая точка зрения по этому вопросу отсутствует. Да и вряд ли ее можно свести к одной модели, пригодной для широкого круга материалов и разнообразных условий испытаний. Ясно только, что размерные эффекты связаны со структурными аспектами стесненной пластической деформации.

Одним из наиболее развитых подходов к РЭ в области микронных размеров отпечатка является привлечение концепции геометрически необходимых дислокаций, введенных Наем [196]. Флек и Хатчинсон [197] развили теорию градиентной деформации, которая требует введения характерной длины  $l$ . Предполагалось, что она должна быть связана с некоторым корреляционным радиусом в ансамбле геометрически необходимых дислокаций. В условиях наноиндентирования величина  $l$  находилась в интервале  $0.25-0.5 \mu\text{m}$  [198]. Физический смысл  $l$  тем не менее оставался не вполне ясным.

В теоретической работе [199], получившей большой резонанс, в основу положено соотношение Тейлора  $\tau = \alpha Gb\sqrt{\rho}$  между сдвиговыми напряжениями течения  $\tau$  и общей плотностью дислокаций  $\rho_T = \rho_S + \rho_G$  в виде  $\tau = \alpha Gb\sqrt{\rho_S + \rho_G}$  (здесь  $\alpha$  — константа порядка 1). Плотность геометрически необходимых дислокаций принята равной  $\rho_G = \eta/b$ ,  $\eta$  — градиент деформации. Согласно этим представлениям, размерные эффекты возникают в случаях, когда характерные размеры области деформации (сечения образца) становятся меньше  $l$ . При обратном соотношении теории вырождаются в обычные выражения для деформационного упрочнения вследствие накопления статистических дислокаций. Исходя из этих представлений, Никс и Гао [199] вывели соотношение для  $H$ , из которого следует, что  $H^2$  зависит линейно от  $1/h$ . Многочисленные экспериментальные данные хорошо аппроксимируются этой зависимостью (рис. 21). Из подобных соотношений,

которых появилось множество после ключевой работы [199], следует, что теория градиентной деформации прекрасно связывает два масштабных уровня — микро- и макроскопический — при правильном подборе параметров. Более того, она хорошо описывает и размерные эффекты при микроизгибе и микрокручении.

В наномасштабных объектах (наночастицах, нанопечатках с  $R^* < 50\text{--}100\text{ nm}$ ) зарождение дислокаций становится затруднительным, а при еще меньших — и вовсе невозможным из-за сильного роста необходимых для этого напряжений. Например, для источника Франка–Рида они достигают теоретической прочности на сдвиг (согласно  $\tau \approx 2\pi Gb/R^*$ ) при  $R^* \leq 10\text{--}20\text{ nm}$ . Причем критические напряжения должны быть достигнуты не в одной точке, а в области с критическими размерами зарождающейся петли. Вследствие этого максимальные напряжения в этой области должны быть еще выше, чем в случае однородного поля напряжений. Кроме того,  $\rho_G$  для  $h < 100\text{ nm}$  становится нереально большой. В результате другие механизмы пластического течения (например, за счет образования и движения точечных дефектов и их кластеров), фазовые превращения и др. могут стать конкурентоспособными по отношению к дислокационным.

Некоторый вклад в ISE при  $h \ll 100\text{ nm}$  может внести дополнительная поверхностная энергия, связанная с образованием новой поверхности  $\Delta A$  в отпечатке. Ее роль с уменьшением  $h$  тоже растет как  $h^{-1}$ , поскольку  $\Delta A/\Delta V \sim h^2/h^3 \sim h^{-1}$ .

Подводя краткие итоги, еще раз подчеркнем, что РЭ при индентировании теснейшим образом связаны со структурными аспектами стесненной пластической деформации. Поскольку обобщенной структурной теории твердости не существует, отсутствует и ясное понимание механизмов ISE. Кроме того, вероятно, в разных материалах, условиях испытания и сильно различающихся интервалах  $h$  доминируют различные физические причины, хотя многие из них приводят к похожему зависимостям  $H(h)$  типа  $H = H_0(1 + a_1/\sqrt{h})$  или  $H_0(1 + a_2/h)$ , которые одинаково хорошо аппроксимируют экспериментальные данные. В интервале  $0.1 \leq h \leq 10\text{ }\mu\text{m}$  градиентная теория пластичности не противоречит большинству квалифицированно полученных экспериментальных данных. В области  $h \geq 100\text{ }\mu\text{m}$ , в которой ISE практически отсутствует, адекватное описание дает обычная дислокационная теория пластичности. При  $h \leq 100\text{ nm}$  имеются существенные противоречия и расхождения с любой моделью, что отражает современное состояние теории механических свойств твердых тел в наномасштабе.

3.5. Зарождение и рост микротрещин в зоне локальной деформации. При локальном нагружении пирамидальным индентором вокруг отпечатка в общем случае могут образовываться трещины четырех типов (рис. 22). В [200] предложено для определения критического коэффициента интенсивности напряжений

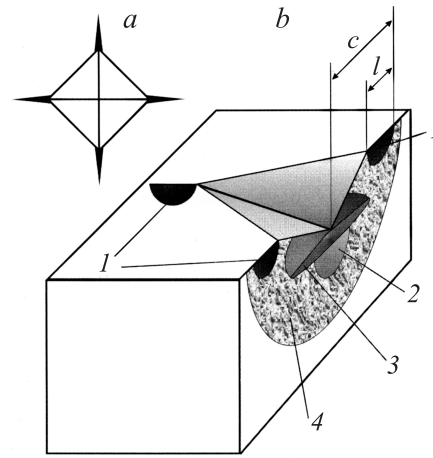


Рис. 22. Четыре возможных типа трещин в окрестности отпечатка Виккерса. 1 — радиальные, 2 — медианная, 3 — латеральная, 4 — полудисковая. *a* — вид сверху, *b* — сечение через центр отпечатка. *l* — длина радиальной трещины, *c* — длина трещины, отсчитанная от центра отпечатка.

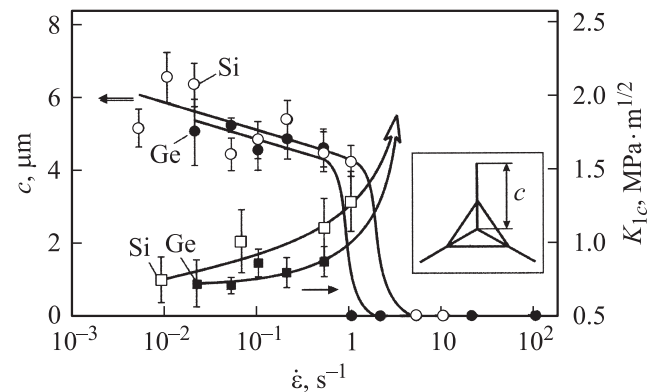


Рис. 23. Зависимость длины трещины  $c$  и критического коэффициента интенсивности напряжений первого рода  $K_{1c}$  от скорости относительной деформации при индентировании монокристаллов Si и Ge. На вставке схематично показан отпечаток Берковича с радиальными трещинами в его вершинах [21].

первого рода  $K_{1c}$  по длине радиальных трещин  $c$  и приложенной силе  $P$  использовать соотношение вида

$$K_{1c} = k/(E/H)^{2/3}P/c^{3/2},$$

где  $k$  — эмпирический калибровочный коэффициент. С небольшими уточнениями и вариациями [201–203] оно с успехом использовалось для многих материалов и для больших нагрузок ( $> 10\text{ N}$ ) показано хорошее согласие с данными разрушающих макроиспытаний. В приложении к наномасштабным объектам представляет интерес выяснение размерной и скоростной зависимости величины  $K_{1c}$ . Обычно при уменьшении нагрузки склонность к образованию трещин падает, а отношение  $P/c^{3/2}$  начинает расти. При глубине отпечатка  $h_p < 1\text{ }\mu\text{m}$  с ростом скорости деформирования наблюдалось подавление склон-

ности к трещинообразованию в Ge и Si (рис. 23) [23]. В условиях одноосного растяжения образцов большинство материалов охрупчивается с ростом скорости нагружения. Поэтому прекращение образования трещин при достижении некоторой критической скорости деформирования кажется на первый взгляд парадоксальным. Однако для их зарождения по обычным дислокационным механизмам необходимо сначала получить достаточное количество дислокаций и заставить их взаимодействовать на малых расстояниях. Как следует из результатов, описанных в подразделе 3.2, с ростом  $\dot{\epsilon}_c$  образование и без того немногочисленных дислокаций в области  $h \leq 100$  nm еще более затрудняется и сдвигается в сторону больших нагрузок. Бездислокационное, „гомогенное“ зарождение микротрещины, очевидно, требует еще больших напряжений. Тем не менее и в этих условиях образуется остаточный отпечаток, свидетельствующий о наличии пластичности. Все это, вместе взятое, дает основание полагать, что наблюдаемое резкое блокирование трещинообразования в условиях высокоскоростного локального деформирования обусловлено тем, что пластическое течение в случае дислокационного голода происходит не по дислокационным механизмам.

3.6. Латеральные моды силового наносканирования поверхности. Возможности характеристики нанотрибологических свойств поверхности значительно расширяются при подключении латеральных мод. И в NI, и в AFM можно исследовать коэффициент трения, пластическую деформацию, разрушение, износ и др. в наномасштабе и даже с атомным разрешением [1,204–206]. Обычно задают постоянную или линейно растущую во времени нормальную силу и измеряют латеральную составляющую. В первом случае можно реализовать высокоразрешающую микроскопию (FFM — friction force microscopy), а во втором — смоделировать все режимы скользящего наноконтактного взаимодействия: упругий контакт, пластическую деформацию выдавливанием и срезанием, различные моды разрушения (или деляминации пленок).

Физические теории сухого трения и абразивного износа, начавшие развиваться с середины прошлого века, рассматривали в качестве первичных актов кратковременное адгезионное взаимодействие и схватывание вершин контактирующих неровностей микрошероховатых поверхностей, их пластическую деформацию или срезание. Износостойкость по всем этим механизмам, согласно простым теориям, обратно пропорциональна динамической нано-микротвердости  $H_d$  материала [206]. Однако до последнего времени невозможно было корректно измерить  $H_d$  и сопоставить экспериментальные данные с теоретическими предсказаниями (в особенности с учетом масштабных эффектов — размерных и скоростных). Современные представления включают помимо  $H_d$  необходимость учета  $E$  и  $K_{1c}$  в той или иной степени, особенно для высокопрочных сталей, керамик, сверхтвердых покрытий, а в случае химического воздействия окружающей среды — еще и роль

химической модификации поверхности. Как показано выше, для определения  $E$  и  $K_{1c}$  в технике NI имеется ряд методик. Химическая деградация поверхности также может изучаться зондовыми методами. Таким образом, весь мощный арсенал NI может быть использован для создания физических основ нанотрибологии, претендующей стать принципиальным фундаментом одной из древнейших полуэмпирических наук — учения о сухом трении и износе.

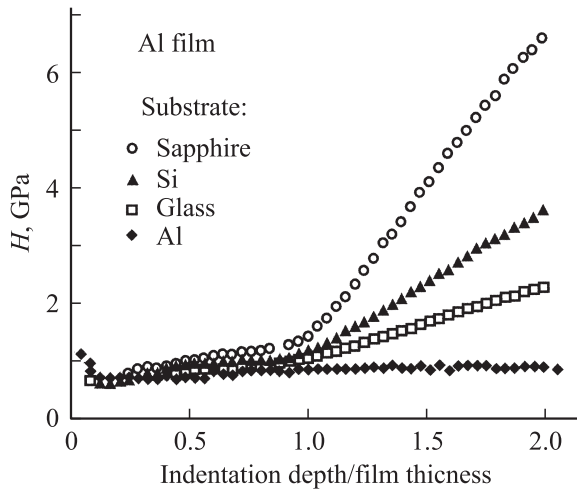
В последние годы интенсивно обсуждаются наномеханические способы записи и хранения информации, зондовая нанолитография и наноимпринтинг, использование наноострий для создания компонентов одноэлектроники и спинтроники и др. [1,166]. Однако обсуждение этих интересных аспектов NI выходит за рамки настоящего обзора.

#### 4. Механические свойства и адгезия тонких пленок и многослойных покрытий

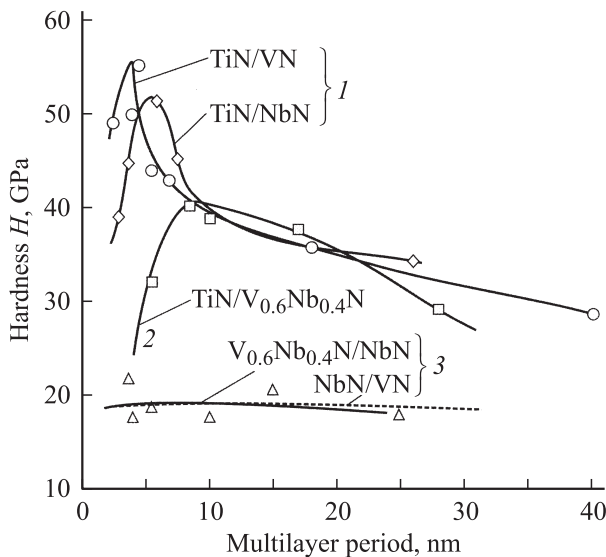
Модификация свойств поверхности путем нанесения пленок и мультислоев субмикронной толщины приобрела в последние десятилетия большой размах. Тонкие пленки традиционно используются в планарной микроэлектронике, различных датчиках, системах магнитной и оптической записи и хранения информации, МЭМС/НЭМС, оптике, триботехнике, защите от коррозии и высоких температур и в других областях. Ясно, что появление дополнительных внутренних границ может внести существенные изменения в механические свойства, поведение при локальном нагружении и форму  $P-h$ -диаграммы при NI. В этом случае можно выделить несколько основных задач тестирования: корректное определение толщины, твердости и модуля Юнга тонких слоев (исключающее влияние на результат нижежащего материала), оценка внутренних напряжений в отдельных слоях и их адгезии друг к другу (или  $K_{1c}$  для разрушения по границам слоев). Эти важнейшие характеристики системы определяют ее механические, трибологические, электрические, оптические и другие функциональные свойства, а также надежность изделий, содержащих эти структуры.

4.1. Толщина пленок. Толщину покрытий можно определять как с помощью анализа  $P-h$ -диаграммы, так и по морфологии царапин при латеральном смещении индентора, нагружаемого линейно растущей нормальной нагрузкой. В ряде случаев эти методы оказываются конкурентоспособными по сравнению с традиционными радиотехническими и оптическими.

4.2. Твердость пленок. Стандартные требования к процедуре измерения твердости обычно включают следующую рекомендацию: глубина отпечатка  $h$  должна быть не более 1/10 толщины слоя материала  $\delta$ , свойства которого необходимо измерить, что с гарантией исключает влияние подложки на результаты. Для пленок



**Рис. 24.** Твердость пленки Al толщиной  $\delta = 500$  nm на различных подложках как функция относительной глубины отпечатка  $h/\delta$  после обработки первичных данных по Оливеру–Фару [210].



**Рис. 25.** Твердость многослойных покрытий из чередующихся слоев некоторых нитридов как функция периода сверхрешетки. 1 —  $\Delta E \neq 0$ ,  $\Delta a_0 \neq 0$ ; 2 —  $\Delta E \neq 0$ ,  $\Delta a_0 = 0$ ; 3 —  $\Delta E = 0$ ,  $\Delta a_0 \neq 0$ .  $a_0$  — параметр сверхрешетки.  $\Delta E$  и  $\Delta a_0$  — разности модулей Юнга и параметров решетки контактирующих слоев [210].

на субстрате это ограничение может быть существенно смягчено. Для разных конкретных случаев (мягкая пленка на жесткой подложке, жесткая пленка на мягкой подложке с разными соотношениями характеристик) разработаны подходы и методики, позволяющие работать и при менее строгих ограничениях [10,207–212]. К примеру, при определении  $H$  мягких пленок вполне удовлетворительные результаты получают до  $h/\delta < 0.25$ . Реально это позволяет уверенно определять  $H$  в пленках толщи-

ной  $\delta < 100$  nm и делать относительные измерения при  $\delta < 10$  nm. В качестве примера приведем данные [210] для пленок Al с  $\delta = 500$  nm (рис. 24).

Большие возможности заключены в методах модификации поверхности путем создания многослойных покрытий со слоями нанометровой толщины [204]. В качестве примера на рис. 25 показана зависимость твердости покрытий от периода этих сверхрешеток (цитируется по [204]).

4.3. Контактная жесткость и модуль Юнга. Контактная жесткость  $C$  подвержена большему влиянию подложки, чем  $H$ , что проявляется даже при  $h < 0.1\delta$  [213]. Сравнение величин  $E$ , извлекаемых из данных NI и более сложного испытания — деформации изгибом свободной мембраны, опертой по краям на подложку и нагружаемой однородным давлением (bulge test), позволяет сделать соответствующую коррекцию результатов анализа  $P-h$ -диаграммы. Ее возможно ввести не только для сплошных, но и нанопористых материалов (например, пленок с низкой диэлектрической проницаемостью для нанoeлектроники) [214]. В [215] приведен обзор результатов, полученных на различных слоистых и градиентных структурах методами CSM (см. подраздел 3.1). Показано, что с их помощью можно определять  $E$  и  $H$  отдельно для каждого слоя не только в однослойных покрытиях, но и в многослойных.

4.4. Адгезия пленок и внутренние напряжения. Для определения адгезии разработано более 200 способов, но очень немногие из них подходят для измерения прочности связи тонких пленок ( $\delta < 1 \mu\text{m}$ ) и подложки. Методы NI позволяют проводить измерения путем приложения нормальной или латеральной нагрузки. Хороший обзор соответствующих экспериментальных методик и расчетных соотношений дан в [216].

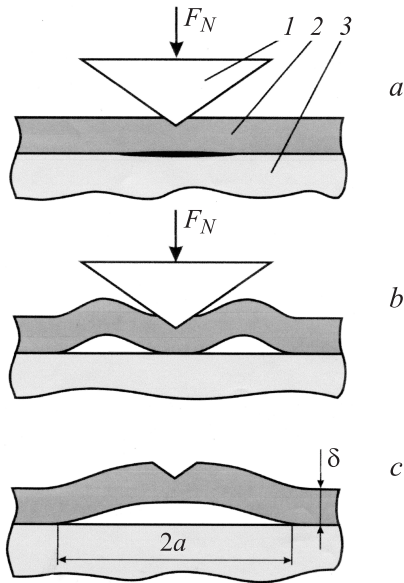
В 1984 г. Маршал и Эванс предложили первую модель расчета удельной работы отслаивания  $G$  пленок от подложки методом индентирования [217]. Она учитывала потерю устойчивости (по Эйлеру) отслоившегося участка пленки, приводящую к образованию вздутия под действием латеральных напряжений сжатия от внедряющегося конического индентора (рис. 26,  $a-c$ ). Оказавшись слишком сложной для реального использования, она тем не менее сыграла большую роль в иницировании длинного ряда работ в этом направлении. Так, в [218] было предложено более простое соотношение для  $G$ , использующее данные NI,

$$G = \frac{0.627H^2\delta(1 - \nu_f^2)}{E_f[1 + \nu_f + 2(1 - \nu_f)Ha^2P_{\max}]^2}.$$

Здесь  $E_f$  и  $\nu_f$  — модуль Юнга и коэффициент Пуассона материала пленки,  $a$  — длина трещины расслоения.

Пластическая деформация отслаивающейся пленки может сильно увеличить измеряемую величину  $G$  по сравнению с истинной удельной энергией адгезии, которая обычно лежит в интервале от 0.5 до 2 J/m<sup>2</sup>. В [219] описаны пять возможных стадий деформации в пленке и





**Рис. 26.** Схема определения адгезии пленки к подложке методом наноиндентирования. *a* — появление расслоя под индентором, *b* — образование складов в пленке вследствие потери устойчивости, *c* — вздутие отслоившегося участка пленки после разгрузки. 1 — индентор, 2 — пленка, 3 — подложка. Остальные обозначения см. в тексте.

подложке, предшествующих отслоению; в [220] учтено влияние пластичности на определяемую величину  $G$ . В обстоятельной работе [221] дан подробный анализ ситуации в многослойных покрытиях. В большинстве покрытий в процессе осаждения или эксплуатации возникают значительные внутренние напряжения. Их влияние на зарождение и развитие расслоя описано в [222,223].

Для измерения  $G$  наряду с конусом предлагалось использовать индентор в виде длинного тонкого лезвия [224–226]. Это дает определенные преимущества при количественной обработке результатов эксперимента, поскольку такой индентор понижает чувствительность  $G$  к неточностям определения  $a$

$$G = E_f V_0^2 / 4(1 - \nu_f^2) b^2 \delta a^2.$$

Здесь  $V_0$  — объем отпечатка,  $b$  — длина лезвия.

В [227] описано применение в целях определения  $G$  наиболее практичного индентора — пирамиды Виккерса. Технически более сложная методика определения  $G$  путем индентирования поперечного сечения системы пленка–подложка предложена в [228].

В целях сближения условий испытания с реальными условиями эксплуатации антифрикционных покрытий в ряде работ использовали скачкообразное [229] или импульсное [230] нагружение индентора. В [231] описан способ исследования адгезии нанотрубки к полимерной матрице. Он заключается в изгибной деформации нанотрубки, проходящей над порой в матрице, с помощью зонда атомно-силового микроскопа. Адгезию более крупных стержнеобразных наполнителей (например,

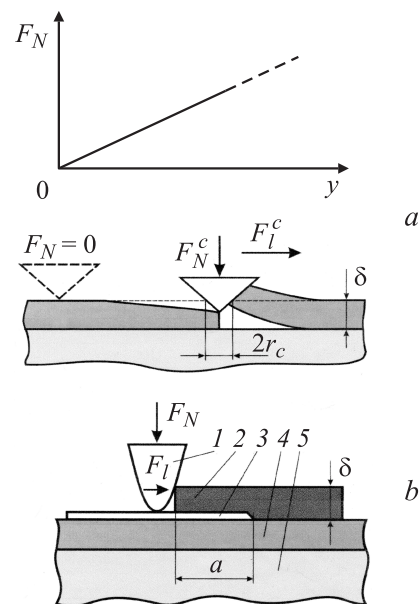
нановолокон, нитевидных кристаллов т.п.), выходящих перпендикулярно на плоскость шлифа, оценивают путем их вдавливания в матрицу индентором до разрушения адгезионной связи, о чем судят по скачку деформации на  $P$ – $h$ -диаграмме.

Действие внутренних напряжений совместно с напряжениями, создаваемыми микроцарапанием поверхности, может не только вызвать или облегчить отслаивание пленки, но и привести к образованию так называемых „канальных“ трещин, которые пересекают пленку в поперечном направлении. Анализ условий их появления и развития посвящен ряд работ [232,233].

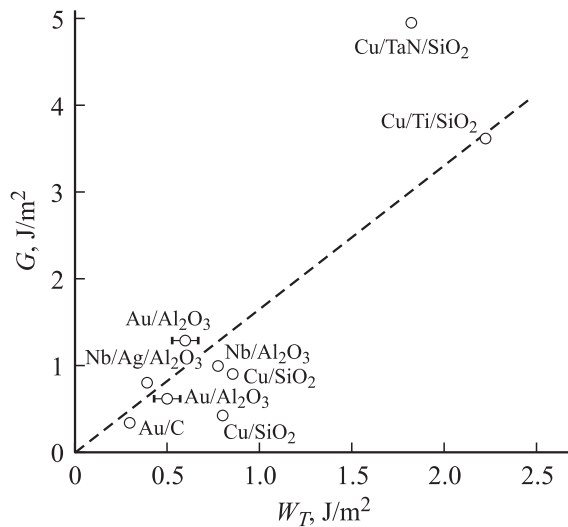
Общий недостаток всех методов определения  $G$  посредством наноиндентирования нормальной нагрузкой — невозможность их использования для тонких и вязких пленок на хрупкой подложке. Отчасти он преодолевается путем добавления к нормальной силе  $F_N$  латеральной составляющей  $F_l$ , создающей на границе пленка–подложка дополнительные сдвиговые напряжения. Простейший способ заключается в приложении к индентору линейно нарастающей во времени силы  $F_N$  с одновременным равномерным смещением его вдоль поверхности пленки (рис. 27, *a*). Расчетная формула связывает  $G$  с критической латеральной нагрузкой  $F_l^c$  начала отрыва пленки от подложки следующим образом [234]:

$$G = (F_l^c)^2 \delta / \pi r_c^4 E_f,$$

где  $r_c$  — радиус пятна контакта в момент начала отслаивания.



**Рис. 27.** Схемы определения адгезии пленки к подложке методом приложения комбинированной нормальной и латеральной нагрузки. *a* — на образце со сплошной пленкой [234], *b* — с полоской и зародышем расслоения [236]. 1 — лезвие, 2 — пленка, 3 — углеродный подслой, 4 — слой SiO<sub>2</sub>, 5 — подложка Si [234].



**Рис. 28.** Сравнение величин адгезии  $G$ , измеренных методами наноиндентирования, с термодинамической энергией адгезии  $W_T$  для некоторых металлических пленок толщиной около 100 нм, осажденных на поверхность  $\text{SiO}_2$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [214]. Штриховая линия показывает результат линейной аппроксимации методом наименьших квадратов.

По результатам подобных испытаний можно определить и внутренние напряжения в пленке [235]. Развивая этот метод, Герберих с соавторами предложил схему опыта, в которой под частью осажденной полоски заранее создавали зародыш расслоя в виде тонкого подслоя углерода (рис. 27, *b*) [236,237]. Латеральную нагрузку прикладывали лезвием, касающимся боковой стороной осажденной полоски со стороны зародыша расслоя. По экспериментально измеренным критической силе  $F_l^c$  и силе трения  $F_f$  можно определить  $G$  [238]

$$G = (F_l^c - F_f)^2 / 2b^2 \delta E_f (1 - \nu_f).$$

Для того чтобы предотвратить пластическую деформацию мягких пленок до потери устойчивости при отслаивании (как для тестов с приложением только  $F_N$ , так и для комбинированных испытаний с использованием  $F_N$  и  $F_l$ ), предлагалось наносить на них сверху более жесткую пленку [221] с последующим учетом ее влияния на механические характеристики системы.

Описанные выше наиболее популярные методики позволяют „очистить“ результаты измерений от вклада пластической деформации, быстро нарастающего с толщиной пленки и других паразитных эффектов. Сравнение экспериментальных результатов (после соответствующей обработки) с теоретическими (термодинамической удельной энергией адгезии) показывает их удовлетворительное согласие (рис. 28) [216]. Таким образом, различные модификации методов НИ позволяют экспрессно определять механические свойства одно- и многослойных покрытий, а также их адгезию к подложке.

## 5. Заключение

Быстро нарастающий интерес к наномеханическим явлениям обусловлен, с одной стороны, значительными отличиями физико-механических свойств твердых тел в наномасштабе от макроскопических, а с другой — бурным развитием нанотехнологий (в частности, в области создания МЭМС/НЭМС), позволяющих производить и эксплуатировать субмикронные конструктивные элементы мембранных и струнных сенсоров, подвесок зеркал, гироскопов, резонаторов и др. Это настоятельно требует изучения природы механических свойств новых и даже таких традиционных материалов микроэлектроники, как Si,  $\text{SiO}_2$ , SiC, в наномасштабе, поскольку они перестали быть чисто электронными материалами и широко используются как конструкционные в микросистемотехнике. Кроме того, такие знания могут дать ключ к более глубокому пониманию природы сухого трения и износа на основе данных о поведении кратковременно возникающих и разрывающихся наноконтактов и адгезионных связей между микрошероховатыми поверхностями. Большая совокупность методов НИ позволяет решать широкий круг задач физического наноматериаловедения, которые являются частью более сложных комплексных проблем, упомянутых выше. В частности, методы НИ дают возможность осуществить:

- 1) фундаментальные исследования природы наноконтактных явлений, в которых деформация и разрушение — первичный или доминирующий процесс;
- 2) определение механических свойств, динамики и механизмов деформации самых разнообразных материалов (от биологических до сверхтвердых) в наномасштабе;
- 3) определение границ масштабной инвариантности физико-механических свойств и областей с явно выраженной размерной зависимостью;
- 4) замену разрушающих макроиспытаний на разовых образцах неразрушающими многократными на одном (за пределами размерно-зависимой области);
- 5) создание физических основ принципиально новых технологий нанолитографии и высокоплотной записи информации на механическом носителе путем локальной модификации поверхности с разрешением в единицы — десятки нм; физическое моделирование наноимпринтинга в перспективных технологиях производства больших интегральных схем (высокопроизводительная механическая нанолитография), а также процессов трения, смазки и различных видов износа на атомарном и наномасштабном уровне.

Автор выражает искреннюю благодарность своим ученикам и сотрудникам, особенно В.В. Коренкову, В.И. Иволгину, А.И. Тюрину и Э.А. Бойцову, за многолетнюю совместную работу по развитию принципов и техники НИ, сыну Д.Ю. Головину за конструктивную критику и помощь, а также С.Н. Дубу и Б.Я. Фарберу за плодотворное сотрудничество, многочисленные полезные обсуждения проблем НИ и ряд предоставленных источников.

## Список литературы

- [1] Springer handbook of nanotechnology / Ed. B. Bhushan. Springer-Verlag, Berlin (2007). 1916 p.
- [2] A.D. Romig, jr, M.T. Dugger, P.J. McWhorter. *Acta Mater.* **51**, 5837 (2003).
- [3] Ю.И. Головин. Введение в нанотехнику. Машиностроение, М. (2007). 496 с.
- [4] P. Grodzinski. *Plastics* **18**, 312 (1953).
- [5] А.П. Терновский, В.П. Алехин, М.Х. Шоршоров, М.М. Хрушев, В.Н. Скворцов. *Завод. лаб.* **39**, 1242 (1973).
- [6] С.И. Булычев, В.П. Алехин, М.Х. Шоршоров, А.П. Терновский, Г.Д. Шнырев. *Завод. лаб.* **41**, 1137 (1975).
- [7] J.B. Pethica, R. Hutchings, W.C. Oliver. *Phil. Mag.* **48**, 593 (1983).
- [8] W.C. Oliver, G.M. Pharr. *J. Mater. Res.* **7**, 1564 (1992).
- [9] J.S. Field, M.V. Swain. *J. Mater. Res.* **8**, 297 (1993).
- [10] W.C. Oliver, G.M. Pharr. *J. Mater. Res.* **19**, 3 (2004).
- [11] A.C. Fischer-Cripps. *Surf. Coat. Technol.* **200**, 4153 (2006).
- [12] A.C. Fischer-Cripps. *Nanoindentation*. Springer, N.Y. (2002). 198 p.
- [13] M.R. VanLandingham. *J. Res. NIST* **108**, 249 (2003).
- [14] B. Wolf, A. Richter. *New. J. Phys.* **5**, 15 (2003).
- [15] Y.-T. Chen, C.-M. Chen. *Mater. Sci. Eng. R* **44**, 91 (2004).
- [16] C.A. Schuh. *Mater. Today* **9**, 32 (2006).
- [17] A. Gouldstone, N. Chollacoop, M. Dao, J. Li, A.M. Miron, Y.-L. Shen. *Acta Mater.* **55**, 4015 (2007).
- [18] С.А. Федосов, Л. Пешек. Определение механических свойств материалов микроиндентированием. Современные зарубежные методики. МГУ, М. (2004). 100 с.
- [19] С.И. Булычев, В.П. Алехин. Испытание материалов непрерывным вдавливанием. Машиностроение, М. (1990). 224 с.
- [20] С.Н. Дуб, Н.В. Новиков. *Сверхтвердые материалы* **6**, 16 (2004).
- [21] Ю.И. Головин, С.Н. Дуб, В.И. Иволгин, В.В. Коренков, А.И. Тюрин. *ФТТ* **47**, 961 (2005).
- [22] С.И. Булычев, В.П. Алехин. *Завод. лаб.* **53**, 76 (1987).
- [23] *Handbook of nanostructured materials and nanotechnology. V. 1-5* / Ed. H.S. Nalwa. Academic Press, San Diego (1999).
- [24] H. Gleiter. *Acta Mater.* **48**, 1 (2000).
- [25] Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. *Наноструктурные материалы*. Академия, М. (2005). 192 с.
- [26] *Nanostructured materials: processing, properties and applications* / Ed. C.C. Koch. William Andrews Publ. N.Y. (2002). 546 p.
- [27] М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько. *Физическая механика деформируемых наноструктур*. Янус, СПб. (2003). Т. 1. 194 с.; (2005). Т. 2. 352 с.
- [28] А.М. Глезер, И.Е. Пермякова, В.Е. Громов, В.В. Коваленко. *Механическое поведение аморфных сплавов*. Изд-во СибГИУ, Новокузнецк (2006). 416 с.
- [29] M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson. *Progr. Mater. Sci.* **51**, 427 (2006).
- [30] H. Van Swygenhoven, J.R. Weertman. *Mater. Today* **9**, 24 (2006).
- [31] Р.З. Валиев, И.В. Александров. *Объемные наноструктурные металлические материалы*. Академкнига, М. (2007). 398 с.
- [32] C.A. Schuh, T.C. Hufnagel, U. Ramamurty. *Acta Mater.* **55**, 4067 (2007).
- [33] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **49**, 961 (2007).
- [34] С.Н. Дуб, Н.В. Новиков, Ю.В. Мильман. *Сверхтвердые материалы* **3**, 31 (2005).
- [35] W. Wang, K. Lu. *Phil. Mag.* **86**, 5309 (2006).
- [36] В.И. Куш, С.Н. Дуб, П.М. Литвин. *Сверхтвердые материалы* **4**, 40 (2007).
- [37] Ю.И. Головин, С.Н. Дуб. *Докл. АН* **393**, 180 (2003).
- [38] B.N. Lucas, W.C. Oliver, J.E. Swindeman. *MRS Symp. Proc.* **522**, 3 (1998).
- [39] S. Basu, A. Moseson, M. Barsoum. *J. Mater. Res.* **21**, 2628 (2006).
- [40] S.A.S. Asif, K.J. Wahl, R.J. Colton, O.L. Warren. *J. Appl. Phys.* **90**, 1192 (2001).
- [41] N. Gane, F.P. Bowden. *J. Appl. Phys.* **39**, 1432 (1968).
- [42] J.B. Pethica, D. Tabor. *Surf. Sci.* **89**, 182 (1979).
- [43] M.D. Pashley, D. Tabor. *Vacuum* **31**, 619 (1981).
- [44] D.E. Kramer, K.B. Yoder, W.W. Gerberich. *Phil. Mag. A* **81**, 2033 (2001).
- [45] J. Li, K.J. Van Vliet, T. Thu, S. Yip, S. Suresh. *Nature* **418**, 307 (2002).
- [46] K.J. Van Vliet, J. Li, T. Thu, S. Yip, S. Suresh. *Phys. Rev. B* **67**, 104 105 (2003).
- [47] C.A. Schuh, A.C. Lund. *J. Mater. Res.* **19**, 2152 (2004).
- [48] A.M. Minor, E.T. Lilleoden, E.A. Stach, J.W. Morris, jr. *J. Mater. Res.* **19**, 176 (2004).
- [49] C.A. Schuh, J.K. Masson, A.C. Lund. *Nature Mater.* **4**, 617 (2005).
- [50] H. Li, A.H.W. Ngan, M.G. Wang. *J. Mater. Res.* **20**, 3072 (2005).
- [51] S.G. Corcoran, R.Y. Colton, E.T. Lilleoden, W.W. Gerberich. *Phys. Rev. B* **55**, R 16 057 (1997).
- [52] J.K. Masson, A.C. Lund, C.A. Schuh. *Phys. Rev. B* **73**, 054 102 (2006).
- [53] A. Barnoush, H. Vehoff. *Scripta Mater.* **55**, 195 (2006).
- [54] C.E. Packard, C.A. Schuh. *Acta Mater.* **55**, 5348 (2007).
- [55] Y. Estrin, H.S. Kim, F.R.N. Nabarro. *Acta Mater.* **55**, 6401 (2007).
- [56] Е.М. Морозов, М.В. Зернин. *Контактные задачи механики разрушения*. Машиностроение, М. (1999). 544 с.
- [57] N. Gane, J.M. Cox. *Phil. Mag.* **22**, 881 (1970).
- [58] J.D. Kiely, R.Q. Hwang, J.E. Houston. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4424 (1998).
- [59] J.A. Zimmerman, C.L. Kelchner, P.A. Klein, J.C. Hamilton, S.M. Foiles. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 165 507 (2001).
- [60] Y. Shibutani, A. Koyama. *J. Mater. Res.* **19**, 183 (2004).
- [61] J.-Y. Kim, S.-K. Kang, J.-J. Lee, J. Jang, Y.-H. Lee. *Acta Mater.* **55**, 3555 (2007).
- [62] Y. Shibutani, T. Tsuru, A. Koyama. *Acta Mater.* **55**, 1813 (2007).
- [63] W.A. Soer, K.E. Aifantis, J.Th.M. De Hosson. *Acta Mater.* **53**, 4665 (2005).
- [64] R. Iglesias, E.P.M. Leiva. *Acta Mater.* **54**, 2655 (2006).
- [65] W.D. Nix, J.R. Greer, G. Feng, E.T. Lilleodden. *Thin Solid Films* **515**, 3152 (2007).
- [66] A.B. Mann, J.B. Pethica. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 907 (1996).
- [67] Б.С. Бокштейн, С.З. Бокштейн, А.А. Жуховицкий. *Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах*. Металлургия, М. (1974). 280 с.
- [68] В.Л. Инденбом. *Письма в ЖЭТФ* **12**, 526 (1970).
- [69] V.N. Rozhznskii, M.P. Nazarova, I.Z. Svetlov, L.K. Kalashnikova. *Phys. Status Solidi* **41**, 579 (1970).
- [70] Ю.И. Головин, А.И. Тюрин. *Письма в ЖЭТФ* **60**, 722 (1994).

- [71] Ю.И. Головин, А.И. Тюрин. Кристаллография **40**, 884 (1995).
- [72] Ю.И. Головин, А.И. Тюрин. ФТТ **38**, 1812 (1996).
- [73] Yu.I. Golovin, A.I. Tyurin, V.Ya. Farber. Phil. Mag. A **82**, 1857 (2002).
- [74] Yu.I. Golovin, A.I. Tyurin, V.Ya. Farber. J. Mater. Sci. **37**, 895 (2002).
- [75] Ю.И. Головин, В.И. Иволгин, В.В. Коренков, А.И. Тюрин. Письма в ЖТФ **23**, 15 (1997).
- [76] Ю.И. Головин, А.И. Тюрин, В.И. Иволгин, В.В. Коренков. ЖТФ **70**, 82 (2000).
- [77] З.К. Саралидзе, М.В. Галусташвили, Д.Г. Дриаев. ФТТ **48**, 1229 (2006).
- [78] В.Н. Рожанский, Н.Л. Сизова, А.А. Урусовская. ФТТ **13**, 411 (1971).
- [79] O.R. Fuente, J.A. Zimmerman, M.A. Gonzalez, J. Figuera, J.C. Hamilton, W.W. Pai, J.M. Rojo. Phys. Rev. Lett. **88**, 036 101-1 (2002).
- [80] M.A. Velednitskaya, V.N. Rozhanskii, L.F. Comolova, G.V. Saparin, J. Schreiber, O. Brumer. Phys. Status Solidi A **32**, 123 (1975).
- [81] М.Ш. Акчурин, Е.Н. Власов, Е.Ю. Михина, В.Р. Регель. ФТТ **30**, 760 (1988).
- [82] М.Ш. Акчурин, В.Г. Галстян, В.Р. Регель. Изв. АН СССР. Сер. физ. **55**, 1556 (1991).
- [83] M.Sh Akchurin, V.R. Regel. Chem. Rev. **23**, 59 (1998).
- [84] В.Я. Farber, V.I. Orlov, V.I. Nikitenko, A.H. Heuer. Phil. Mag. A **78**, 671 (1998).
- [85] В.Я. Faber, V.I. Orlov, A.H. Heuer. Phys. Status Solidi A **166**, 115 (1998).
- [86] C.L. Kelchner, S.J. Plimpton, J.C. Hamilton. Phys. Rev. B **58**, 11 085 (1998).
- [87] T. Zhu, J. Li, K.J. Van Vliet, S. Ogata, S. Yip, S. Suresh. J. Mech. Phys. Solids **52**, 691 (2004).
- [88] I. Szlufarska. Mater. Today. **9**, 42 (2006).
- [89] C. Tromas, J.C. Girard, V. Audurier, J. Woizard. J. Mater. Sci. **34**, 5337 (1999).
- [90] C. Tromas, Y. Gaillard, J. Woizard. Phil. Mag. **86**, 5595 (2006).
- [91] P. Zhao, Y. Shimomura. Comput. Mater. Sci. **14**, 84 (1999).
- [92] M. Koyangi. Comput. Mater. Sci. **14**, 103 (1999).
- [93] J.R. Greer, W.D. Nix. Phys. Rev. B **73**, 245 410 (2006).
- [94] W.D. Nix, J.R. Greer, G. Feug, E.T. Lilleoden. Thin Solid Films **515**, 3152 (2007).
- [95] Б.А. Галанов, О.Н. Григорьев, Ю.В. Мильман, И.П. Рагозин. Пробл. прочности **11**, 93 (1983).
- [96] M.F. Doerner, W.D. Nix. J. Mater. Res. **1**, 601 (1986).
- [97] ISO group TC 164/SC 3/WG1 and ASTM E28.06.11. ISO/DIS 14577-1, 2 and 3.
- [98] J. Thurn, R. Cook. J. Mater. Res. **17**, 1143 (2002).
- [99] Н.В. Новиков, С.Н. Дуб, Ю.В. Мильман, И.В. Грднева, С.И. Чугунова. Сверхтвердые материалы **3**, 36 (1996).
- [100] S. Dub, N. Novikov, Y. Milman. Phil. Mag. **82**, 2116 (2002).
- [101] J.M. Antunes, J.V. Fernandes, L.F. Menezes. Acta Mater. **55**, 69 (2007).
- [102] D. Ma, C.W. Ong, S.F. Wong, J. He. J. Mater. Res. **20**, 1498 (2005).
- [103] Y.P. Gao, M. Dao, J. Li. J. Mater. Res. **22**, 1255 (2007).
- [104] M. Sakai. Acta Mater. **41**, 1751 (1993).
- [105] M. Sakai. J. Mater. Res. **18**, 1631 (2003).
- [106] M. Sakai. Scripta Mater. **51**, 391 (2004).
- [107] Yu.V. Milman, B.A. Galanov, S.I. Chugunova. Acta Metall. Mater. **41**, 2523 (1993).
- [108] Yu.V. Milman, S.I. Chugunova. Int. J. Impact Engin. **23**, 629 (1999).
- [109] N. Chollacoop, M. Dao, S. Suresh. Acta Mater. **51**, 3713 (2003).
- [110] L. Min, C. Wei-Min, L. Nai-Gang, W. Ling-Dong. J. Mater. Res. **19**, 73 (2004).
- [111] D. Ma, T. Zhang, C.W. Ong. J. Mater. Res. **21**, 225 (2006).
- [112] L. Wang, S.I. Roklin. J. Mater. Res. **21**, 995 (2006).
- [113] S. Basu, M.W. Barsoum, A. Williams, T.D. Moustakes. J. Appl. Phys. **101**, 083 522 (2007).
- [114] A. Sreeranganathan, A. Gokhale, S. Tamirisakandala. Scripta Mater. **58**, 114 (2008).
- [115] Б.А. Галанов, Ю.В. Мильман, С.И. Чугунова, И.В. Гончарова. Сверхтвердые материалы **3**, 25 (1999).
- [116] Microindentation techniques in materials science and engineering / Eds P.J. Blau, B.R. Lawn. ASTM, Philadelphia (1985). 302 p.
- [117] Handbook of measurement of residual stress / Eds J. Lu, M.R. James. Fairmount Press, Liburn, GA (1996). 356 p.
- [118] T.Y. Tsui, W.C. Oliver, G.M. Pharr. J. Mater. Res. **11**, 752 (1996).
- [119] S. Suresh, A.E. Giannakopoulos. Acta Mater. **46**, 5755 (1998).
- [120] J.G. Swadener, B. Taliat, G.M. Pharr. J. Mater. Res. **16**, 2091 (2001).
- [121] Thin films: stresses and mechanical properties / Eds R. Vinci, O. Kraft, N. Moody, E. Shaffer. MRS Symp. Proc. **594**, 525 Warrendale, PA (2000).
- [122] L. Shaw, H. Luo, J. Villegas, D. Miracle. Scripta Mater. **51**, 449 (2004).
- [123] Y.-H. Lee, D. Kwong. Acta Mater. **52**, 1555 (2004).
- [124] K.O. Kese, Z.C. Li, B. Bergman. J. Mater. Res. **19**, 3109 (2004).
- [125] Y.-H. Lee, K. Takashima, D. Kwong. Scripta Mater. **50**, 1193 (2004).
- [126] M. Zhao, X. Chen, J. Yan, A. Karlsson. Acta Mater. **54**, 2823 (2006).
- [127] X. Chen, J. Yan, A.M. Karlsson. Mater. Sci. Eng. A **416**, 139 (2006).
- [128] S.D. Mesarovic, N.A. Fleck. Proc. Roy. Soc. London. A **455**, 2707 (1999).
- [129] M.A. Lebedkin, Y. Brechet, Y. Estrin, L. Kubin. Phys. Rev. Lett. **74**, 4758 (1995).
- [130] M.A. Lebedkin, Y. Brechet, Y. Estrin, L. Kubin. Acta Mater. **44**, 4531 (1996).
- [131] М.А. Лебедин, Л.Р. Дунин-Барковский. ЖЭТФ **113**, 1816 (1998).
- [132] M.A. Lebedkin, L. Dunin-Barkovskii, Y. Brechet, Y. Estrin, L. Kubin. Acta Mater. **48**, 2529 (2000).
- [133] М.М. Кришталл. Физическая мезомеханика **7**, 5 (2004).
- [134] G. Berches, N.Q. Chinh, A. Jahasz, J. Lendvai. J. Mater. Res. **13**, 1411 (1998).
- [135] G. Berches, N.Q. Chinh, A. Jahasz, J. Lendvai. Acta Mater. **46**, 2029 (1998).
- [136] Zs. Kovacs, D. Fatay, K. Nyilas, J. Lendvai. J. Eng. Mater. Techn. **124**, 1 (2002).
- [137] N.Q. Chinh, G. Horvath, Zs. Kovacs, J. Lendvai. Mater. Sci. Eng. A **324**, 219 (2002).
- [138] Ю.И. Головин, В.И. Иволгин, М.А. Лебедин. ФТТ **44**, 1254 (2002).

- [139] Ю.И. Головин, В.И. Иволгин, М.А. Лебедин, Д.А. Сергунин. ФТТ **46**, 1618 (2004).
- [140] Ю.И. Головин, В.И. Иволгин, М.А. Лебедин, Д.А. Сергунин. ФММ **97**, 108 (2004).
- [141] Ю.И. Головин, С.Н. Дуб, В.И. Иволгин, В.В. Коренков, А.И. Тюрин. Изв. РАН. Сер. физ. **68**, 1428 (2004).
- [142] Yu.I. Golovin, V.I. Ivolgin, V.A. Khonik, K. Kitagawa, A.I. Tyurin. Scripta Mater. **45**, 947 (2001).
- [143] Ю.И. Головин, В.И. Иволгин, А.И. Тюрин, В.А. Хоник. ФТТ **45**, 1209 (2003).
- [144] Ю.И. Головин, В.И. Иволгин, А.И. Тюрин, С.В. Потапов, В.З. Бенгус, Е.Д. Табачникова. Кристаллография **50**, 326 (2005).
- [145] Yu. Milman, D.V. Lotsko, S.N. Dub, A.I. Ustinov, S.C. Polischchuk, S.V. Ulshin. Surf. Coat. Technol. **201**, 5937 (2007).
- [146] G.E. Lucas. J. Nucl. Mater. **117**, 327 (1983).
- [147] B. Storakes, P.L. Larason. J. Mech. Phys. Sol. **42**, 307 (1994).
- [148] S. Srinivas, D.V.V. Sattyanarayana, M.C. Pandey. Trans Ind. Inst. Met. **49**, 625 (1996).
- [149] J.C.M. Li. Mater. Sci. Eng. A **322**, 23 (2002).
- [150] C.A. Schuh, T.G. Nieh. Acta Mater. **51**, 87 (2003).
- [151] G.P. Zhang, W. Wang, B. Zhang, J. Tan, C.S. Liu. Scripta Mater. **52**, 1147 (2005).
- [152] R. Goodall, T.W. Clyne. Acta Mater. **54**, 5489 (2006).
- [153] H. Li, A.H.W. Ngan. Scripta Mater. **52**, 827 (2005).
- [154] V. Bhakhri, R.J. Klassen. Scripta Mater. **55**, 395 (2006).
- [155] C.A. Tweedie, K.J. Van Vliet. J. Mater. Res. **21**, 1576 (2006).
- [156] M. Oyen. Acta Mater. **55**, 3633 (2007).
- [157] S.T. Choi, S.J. Jeong, Y.Y. Earme. Scripta Mater. **58**, 199 (2008).
- [158] В.А. Лихачев, В.Г. Малинин. Структурно-аналитическая теория прочности. Наука, СПб. (1993). 471 с.
- [159] M.J. Adams, D.M. Gorman, S.A. Jonson, B.J. Briscoe. Phil. Mag. A **82**, 2121 (2002).
- [160] C.A. Tweedie, K.J. Van Vliet. J. Mater. Res. **21**, 3029 (2006).
- [161] М.Л. Трунов, В.С. Биланич, С.Н. Дуб. ЖТФ **77**, 50 (2007).
- [162] S.M. Goh, M.G. Scanlon. Acta Mater. **55**, 3857 (2007).
- [163] Ю.И. Головин, В.И. Иволгин, Р.И. Рябко. Письма в ЖТФ **30**, 64 (2004).
- [164] Nanoelectronics and information technology: advanced electronic materials and novel devices / Ed. R. Waser. Wiley-VCH, Weinheim (2003). 1001 p.
- [165] X.L. Fu, Y. Li, C.A. Schuh. Acta Mater. **55**, 3059 (2007).
- [166] B.C. Wei, L.C. Zhang, T.H. Zhang, D.M. Xing, J. Das, J. Eckert. J. Mater. Res. **22**, 258 (2007).
- [167] Ю.И. Головин, Ю.Л. Иунин, А.И. Тюрин. Докл. АН **392**, 336 (2003).
- [168] Ю.И. Головин, А.И. Тюрин, В.В. Хлебников. ЖТФ **75**, 91 (2005).
- [169] D.S. Stone, K.B. Yoder. J. Mater. Res. **9**, 2524 (1994).
- [170] S.N.G. Chu, J.C.M. Li. J. Mater. Sci. **12**, 2200 (1977).
- [171] E. Takakura, S. Horibe. J. Mater. Sci. **22**, 6151 (1992).
- [172] A. Pajares, L. Wei, B.R. Lawn, D.B. Marshall. J. Mater. Res. **11**, 2613 (1996).
- [173] F. Guiberteau, N.P. Padture, H. Cai, B.R. Lawn. Phil. Mag. A **5**, 1003 (1993).
- [174] F. Guiberteau, N.P. Padture, B.R. Lawn. J. Am. Ceram. Soc. **7**, 1825 (1994).
- [175] Ю.И. Головин, В.И. Иволгин, В.В. Коренков, Б.Я. Фарбер. ФТТ **43**, 1839 (2001).
- [176] R.J. Anton, G. Subhash. Wear **239**, 27 (2000).
- [177] J. Laukford, W.W. Predebon, J.M. Stachler, S. Subhash, B.J. Pletka, C.E. Anderson. Mech. Mater. **29**, 205 (1998).
- [178] G. Subhash, G. Ravichandru. J. Mater. Sci. **33**, 1933 (1998).
- [179] V. Domnich, Y. Gogotsi. Rev. Adv. Mater. Sci. **3**, 1 (2002).
- [180] R.H. J. Hannik, P.M. Kelly, B.C. Muddle. J. Am. Ceram. Soc. **83**, 461 (2000).
- [181] J.-J. Kim, Y. Cyoi, S. Suresh, A.S. Argon. Science **295**, 654 (2002).
- [182] Y.G. Gogotsi, A. Kailer, K.J. Nickel. Nature **401**, 666 (1999).
- [183] R.O. Pilzt, J.R. Maclean, S.J. Clark, G.J. Ackland, P.D. Hatton, J. Crain. Phys. Rev. B **52**, 4072 (1995).
- [184] I.V. Gridneva, J.V. Milman, V.I. Trefilov. Phys. Status Solidi A **14**, 177 (1972).
- [185] A.P. Gerck, D. Tabor. Nature **271**, 732 (1978).
- [186] V. Domnich, Y. Gogotsi, S. Dub. Appl. Phys. Lett. **76**, 2214 (2000).
- [187] Yu. Gogotsi, V. Domnich, S.N. Dub, A. Kailer, K.G. Nickel. J. Mater. Res. **15**, 87 (2000).
- [188] C. Piconi, G. Maccauro. Biomaterials **20**, 1 (1999).
- [189] R.C. Garvie, R.H.J. Hannik, R.T. Pascoe. Nature **258**, 703 (1975).
- [190] Ю.И. Головин, В.В. Коренков, Б.Я. Фарбер. Изв. АН. Сер. физ. **67**, 840 (2003).
- [191] E. Williams. Annals Sci. **13**, 23 (1957).
- [192] W. Weibull. Proc. Royal Swedish Inst. Eng. Res. **153**, 1 (1939).
- [193] Z.P. Bazant, J. Planas. Fracture and size effect in concrete and other quasibrittle materials. CRC Press, Boca Raton (1998). 576 p.
- [194] Z.P. Bazant. Archive Appl. Mech. **69**, 703 (1999).
- [195] I. Manika, J. Maniks. Acta Mater. **54**, 2049 (2006).
- [196] J.F. Nye. Acta Met. **1**, 153 (1953).
- [197] N.A. Fleck, J.W. Hutchinson. J. Mech. Phys. Solids **41**, 1825 (1993).
- [198] M.A. Begley, J.W. Hutchinson. J. Mech. Phys. Solids **46**, 2049 (1998).
- [199] W.D. Nix, H.J. Gao. Mech. Phys. Solids **46**, 411 (1998).
- [200] B.R. Lawn, A.G. Evans, D.B. Marshall. J. Am. Ceram. Soc. **63**, 574 (1980).
- [201] G.R. Anstis, P. Chanticul, B.R. Lawn, D.B. Marshall. J. Am. Ceram. Soc. **64**, 533 (1981).
- [202] M.T. Laugier. J. Mater. Sci. Lett. **6**, 897 (1987).
- [203] R. Dukino, M.V. Swain. J. Am. Ceram. Soc. **75**, 3299 (1992).
- [204] Nanostructured coatings / Eds A. Cavaleiro, J.T.M. De Hosson. Springer, N.Y. 2006. 648 p.
- [205] Г.В. Дедков. УФН **170**, 585 (2000).
- [206] Fundamentals of friction and wear / Eds E. Gnecco, E. Meyer. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (2007). 714 p.
- [207] A.K. Bhattacharya, W. Nix. Int. J. Solids Struct. **24**, 1287 (1998).
- [208] T.Y. Tsui, G.M. Pharr. J. Mater. Res. **14**, 292 (1999).
- [209] X. Chen, J.J. Vlassak. J. Mater. Res. **16**, 2974 (2001).
- [210] R. Saha, W.D. Nix. Acta Mater. **50**, 23 (2002).
- [211] G. Abadias, S. Dub, R. Shmegeera. Surf. Coat. Technol. **200**, 6538 (2006).
- [212] Y.T. Pei, G.M. Song, W.G. Sloof, J.Th.M. De Hosson. Surf. Coat. Technol. **201**, 6911 (2007).
- [213] M. Sakai, J. Zhang, A. Matsuda. J. Mater. Res. **20**, 2173 (2005).
- [214] Y. Xiang, X. Chen, T.Y. Tsui, J.-I. Jang, J.J. Vlassak. J. Mater. Res. **21**, 386 (2006).
- [215] X. Li, B. Bhushan. Mater. Characterization **48**, 11 (2002).

- [216] A.A. Volinsky, N.R. Moody, W.W. Gerberich. *Acta Mater.* **50**, 441 (2002).
- [217] D.B. Marshall, A.G. Evans. *Appl. Phys.* **56**, 2632 (1984).
- [218] L.G. Rosenfeld, J.E. Ritter, T.J. Lardner, M.R. Lin. *J. Appl. Phys.* **67**, 3291 (1990).
- [219] W.W. Gerberich, D.E. Kramer, N.I. Tymiak, A.A. Volinsky, D.F. Bahr, M.D. Kriese. *Acta Mater.* **47**, 4115 (1999).
- [220] M.J. Cordill, N.R. Moody, D.F. Bahr. *Acta Mater.* **53**, 2555 (2005).
- [221] M.D. Kriese, W.W. Gerberich, N.R. Moody. *J. Mater. Res.* **14**, Pt I, 3007 (1999); Pt II, 3019 (1999).
- [222] A.G. Evans, J.W. Hutchinson, M.Y. He. *Acta Mater.* **47**, 1513 (1999).
- [223] F. Spaepen. *Acta Mater.* **48**, 31 (2000).
- [224] M.P. de Boer, W.W. Gerberich. *Acta Mater.* **44**, 3169 (1996).
- [225] M.P. de Boer, W.W. Gerberich. *Acta Mater.* **44**, 3177 (1996).
- [226] M.R. Begley, D.R. Mumm, A.G. Evans, W.W. Hutchinson. *Acta Mater.* **48**, 3211 (2000).
- [227] A. Pandit, N.P. Padture. *J. Mater. Sci. Lett.* **22**, 1261 (2003).
- [228] M.R. Elizalde, J.M. Sanchez, J.M. Martinez-Esnaola, D. Pantuso, T. Scherban. B. Sun, G. Xu. *Acta Mater.* **51**, 4295 (2003).
- [229] B. Rother, D.A. Dietrich. *Thin Solid Films* **250**, 181 (1994).
- [230] B.D. Beake, S.R. Goodes, J.F. Smith. *Surf. Eng.* **17**, 187 (2001).
- [231] C.A. Cooper, S.R. Cohen, A.H. Barber, D.H. Wagner. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3873 (2002).
- [232] T.Y. Tsui, A.J. McKerrow. *J. Mater. Res.* **20**, 2266 (2005).
- [233] J.J. Vlassak. *Int. J. Fracture* **119**, 299 (2003).
- [234] P. Burnett, D. Rickersby. *Thin Solid Films* **154**, 403 (1987).
- [235] V. Tvergaard, J.W. Hutchinson. *J. Mech. Phys. Solids* **44**, 789 (1996).
- [236] M.P. de Boer, J.C. Nelson, W.W. Gerberich. *J. Mater. Res.* **12**, 2673 (1997).
- [237] M.P. de Boer, J.C. Nelson, W.W. Gerberich. *J. Mater. Res.* **13**, 1002 (1998).
- [238] A. Bagchi, G. Lukas, Z. Suo, A. Evans. *J. Mater. Res.* **11**, 4051 (1996).