

## Особенности структуры и физико-механических свойств наноструктурных тонких пленок

© Д.В. Штанский, С.А. Кулинич\*, Е.А. Левашов, J.J. Moore\*\*

Московский государственный институт стали и сплавов (технологический университет),  
119991 Москва, Россия

\* National Institute for Materials Science,  
Sakura 3-13, Tsukuba 305-0003, Japan

\*\* Colorado School of Mines, Golden,  
Colorado 80401-1887, USA

E-mail: shtansky@shs.misis.ru

(Поступила в Редакцию 8 октября 2002 г.)

В окончательной редакции 19 ноября 2002 г.)

Описаны особенности структуры и механических свойств наноструктурных тонких пленок на основе карбидов, нитридов и боридов переходных металлов. Выполнен сравнительный анализ механизмов локализованной деформации пленок при наноиндентировании. Показано, что для прогнозирования склонности материала к образованию полос сдвига при деформации может использоваться параметр  $H^3/E^2$ , описывающий сопротивление материала пластической деформации. Установлено, что столбчатая природа пленок играет важную роль при деформации, осуществляемой путем скольжения столбчатых элементов структуры параллельно приложенной нагрузке.

Работа выполнена при поддержке программы МНТЦ (проект № 1852).

Различия в структуре нано- и обычных материалов приводят к новым физическим явлениям, уникальным структурам и свойствам, присущим наномасштабу. В последние годы инженерия поверхности практически вплотную подошла к масштабу в 1 nm, при этом были выявлены значительные проблемы, связанные как с фундаментальным пониманием поведения наносистем, так и с количественным измерением и интерпретацией их свойств [1,2], что задерживает развитие и применение нанотехнологий на практике.

Покрyтия с трибологическим назначением должны обладать малым абразивным износом и высокой усталостной прочностью, а также стойкостью к деформации и разрушению. Согласно классической теории износа, низкий абразивный износ обычно связан с высокой твердостью, что также неоднократно наблюдалось для пленок [3,4], а высокая усталостная прочность соответствует большим значениям модуля Юнга. На практике обычно измеряется твердость материала  $H$ , которая, однако, не является независимой характеристикой, а связана с упругими и пластическими свойствами материала. Твердость наноструктурных пленок может достигать 50–70 GPa [3], а в отдельных случаях превосходить твердость поликристаллического алмаза [5]. Для большинства объемных материалов высокой твердости характерно большое значение модуля упругости  $E$ , поэтому такие материалы являются хрупкими. Для оценки стойкости материалов к упругой деформации разрушения используют величину отношения твердости к модулю упругости  $H/E$ , называемую также индексом пластичности материала, а для оценки сопротивления материала пластической деформации применяется параметр  $H^3/E^2$  [6]. Отсюда следует, что для повышения

стойкости к упругой деформации разрушения и уменьшения пластической деформации материал должен обладать высокой твердостью при низком модуле упругости. Одним из способов получения материалов с высоким отношением  $H/E$  является создание наноструктурных покрытий.

Интересная особенность твердых, сверхтвердых ( $H \geq 40$  GPa) и ультратвердых ( $H \geq 70$  GPa) наноструктурных пленок состоит в том, что помимо высокой твердости эти материалы обладают высокой прочностью и характеризуются упругим восстановлением  $W_e$ , достигающим 90% [7,8]. Таким образом, мы имеем дело с новым классом материалов, обладающих высокой твердостью и упругостью и позволяющих целенаправленно менять значения  $H$ ,  $E$  и  $W_e$ . Причиной упругого поведения наноструктурных пленок может быть отсутствие внутренних источников дислокаций при уменьшении размера нанокристаллитов ниже некоторого критического [9]. В этом случае лимитирующим механизмом деформации наноструктурных пленок становится диффузионный массоперенос и/или зернограничное скольжение, тогда как движение дислокаций затруднено вследствие малого размера кристаллитов и наличия межзеренных аморфных прослоек. Прочность границ раздела, объемная доля которых может достигать 50% материала, становится одним из ключевых факторов при деформации наноматериалов. Кроме того, в наноматериалах критический размер трещины совпадает с размером кристаллитов и составляет всего несколько нанометров. В связи с этим было высказано предположение, что наноструктурные материалы не подвергаются пластической деформации. По мнению авторов работы [10], при деформации наноструктурных пленок происходит образование множества

Таблица 1. Основные параметры осаждения и структура пленок

Состав пленок	Параметры осаждения			Структура пленок		
	Температура, °C	Напряжение смещения $V$ , V	Парциальное давление азота ( $N_2/Ar$ )	Тип структуры	Размер зерен, nm	Морфология пленок
Ti–B–N (1)	250	–250	0	NaCl	10–40	Равноосная
Ti–B–N (2)	400	0	0	NaCl	4–10	—” —
Ti–Cr–B–N	250	0	0.15	NaCl	2–7	—” —
Ti–Si–N	250	0	0.15	NaCl	10–30	Столбчатая
Cr–B	250	–250	0	AlB <sub>2</sub>	1000*	—” —

\* Каждое столбчатое зерно состоит из зерен и субзерен размером 20–40 nm.

нанотрещин, которые не могут вырасти выше критического значения, определяемого размером кристаллитов. При снятии нагрузки эти нанотрещины закрываются, что приводит к частичному или полному восстановлению деформируемого участка. Эта гипотеза находится в противоречии с рядом экспериментальных результатов. Так, в [9,11–13] было показано, что деформация наноструктурных пленок может носить как гомогенный, так и негомогенный локализованный характер с образованием полос сдвига. Протекание пластической деформации в локализованных участках характерно для всех известных аморфных материалов, а также наблюдалось в ряде нанокристаллических и керамических материалов. Несмотря на наличие различных моделей деформации материалов путем образования полос сдвига [14], исчерпывающее объяснение этого явления отсутствует.

Микроструктура однофазных пленок обычно хорошо описывается моделью структурных зон [15,16]. Согласно этой модели, пленки, полученные в условиях низкой подвижности адсорбированных атомов, обладают сильно анизотропной столбчатой (колонной) структурой. Наличие такой структуры, часто наблюдаемой во многих пленках, полученных методами физического осаждения, приводит к возникновению нежелательных напряжений, параллельных поверхности подложки. Считается, что в пленках с ярко выраженной столбчатой структурой локализованная деформация протекает гомогенно, тогда как образование полос сдвига характерно для пленок с равноосной структурой [9,11–13].

Целью настоящей работы является установление основных закономерностей поведения наноструктурных пленок на основе карбидов, нитридов и боридов переходных металлов при локализованной деформации, а также определение взаимосвязи структуры с физико-механическими свойствами.

Распыляемые композиционные мишени были получены по технологии силового СВС-компактирования с использованием экзотермических смесей различных порошков [17]. Осаждение тонких пленок осуществлялось путем магнетронного распыления композиционных мишеней в атмосфере аргона или в газовой смеси аргона и азота. Варьировались температура и напряжение смещения (табл. 1). В качестве подложек использовались

монокристаллы (001) кремния, никель, нержавеющая сталь и твердый сплав типа ВК. Структура покрытий исследовалась на сканирующем Hitachi S-4200 и просвечивающем электронном микроскопе Hitachi-9000NAR. Фольги для проведения электронно-микроскопических исследований высокого разрешения на поперечных срезах готовились по стандартной методике [1]. Рентгеноструктурный анализ пленок проводился на дифрактометре Geigerflex. Послойный элементный состав пленок определялся методом оже-электронной спектроскопии на установке LHS-10 SAM. Твердость, модуль упругости и упругое восстановление пленок измерялись на установке TriboScope (Hysitron, Inc., США) и нанотвердомере (CSM Instruments, Швейцария) по методу Оливера и Фарра [18]. Локализованная деформация пленок инициировалась с помощью четырехгранной пирамиды Виккерса при нагрузках 10, 25 и 50 g. Исследование топографии поверхности пленок до и после индентирования осуществлялось на атомно-силовых микроскопах (ACM) NanoScope III (Digital Instruments, США) и NanoScan (Россия).

## 1. Особенности структуры пленок

В табл. 2 приведены среднеквадратичные значения шероховатости поверхности пленок  $R_{rms}$ , полученные с помощью АСМ с точностью 5%. Видно, что шероховатость пленок зависит как от их химического состава, так и от параметров физического осаждения. Наиболее гладкую поверхность имели пленки Ti–Cr–B–N, которые наследовали шероховатость кремниевой подложки после ионной очистки, составляющую 0.2 nm. В результате подачи напряжения смещения происходит распыление внешних слоев пленки ионами рабочего газа и их последующее переосаждение, что приводит к сглаживанию поверхности. Однако в случае многокомпонентных пленок идеальную поверхность можно получить и при отсутствии напряжения смещения. Увеличение температуры подложки приводит к возрастанию шероховатости пленок вследствие увеличения подвижности осаждаемых атомов и их диффузии к ранее образовавшимся островкам. На АСМ-изображениях, некоторые

Таблица 2. Механические характеристики и шероховатость пленок

Состав пленок	Твердость $H$ , GPa (подложка Si)	Модуль упругости $E$ , GPa	$H/E$	$H^3/E^2$ , GPa	$R_{\text{rms}}$ , nm	Упругое восстановление $W_e$ , %
Ti–B–N (1)	34	250	0.136	0.63	1.15	81
Ti–B–N (2)	42	300	0.140	0.82	4.5	77
Ti–Cr–B–N	27	240	0.112	0.34	0.3	73
Ti–Si–N	24	210	0.114	0.31	1.3	76
Cr–B	33	276	0.119	0.47	1.0	73

из которых приведены на рис. 1, видно, что поверхность пленок покрыта трехмерными холмами с характерным размером 40–50 nm (Ti–Cr–B–N), 60–70 nm (Ti–Si–N), 80–100 nm (Ti–B–N (1)), 130–140 nm (CrB<sub>2</sub>) и 170–190 nm (Ti–B–N (2)). Обычно природа этих холмов связана с механизмом роста пленок, т.е. с образованием отдельных островков на поверхности подложки (механизм Фольмера–Вебера), их ростом и коалесценцией, приводящими к образованию межзеренных впадин вследствие эффекта экранирования.

Результаты структурного анализа пленок приведены в табл. 1. Видно, что структура и морфология пленок значительно различаются. Пленки Cr–B и Ti–Si–N имеют четко выраженную столбчатую структуру с диаметром колонн соответственно 10–30 nm и 0.1  $\mu\text{m}$  (рис. 2).

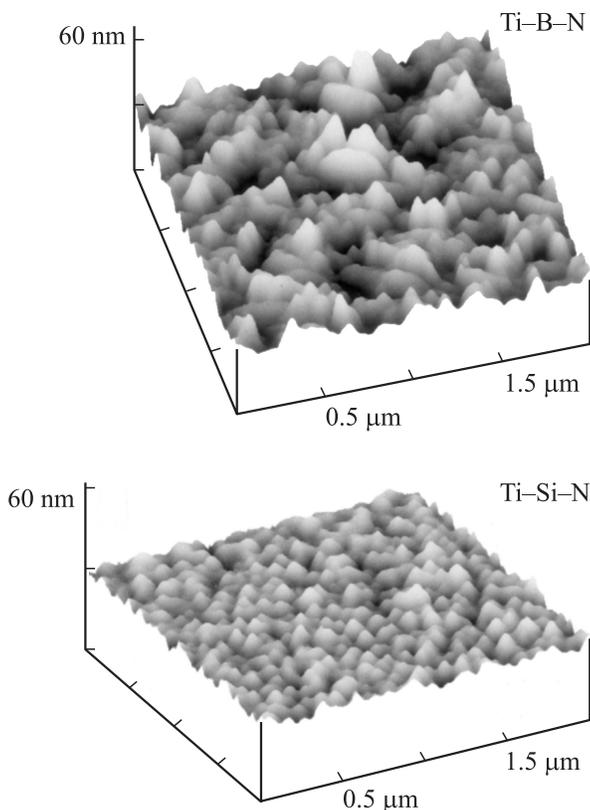


Рис. 1. Топография поверхности пленок Ti–B–N (2) и Ti–Si–N.

Однако в последнем случае каждое столбчатое зерно содержало множество равноосных зерен и субзерен; таким образом, истинный размер кристаллитов оказался

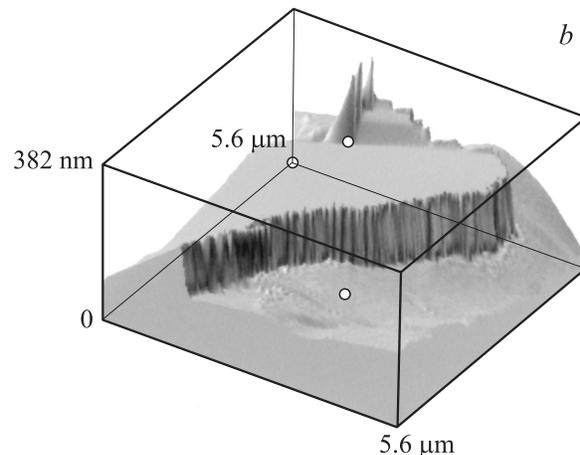
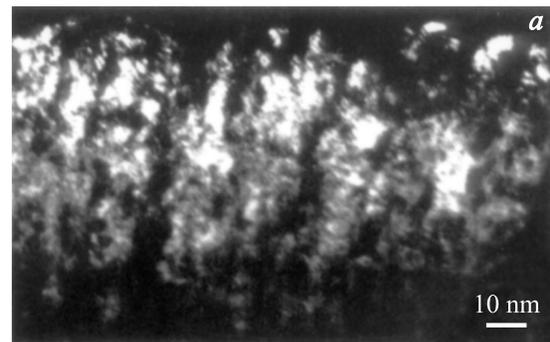
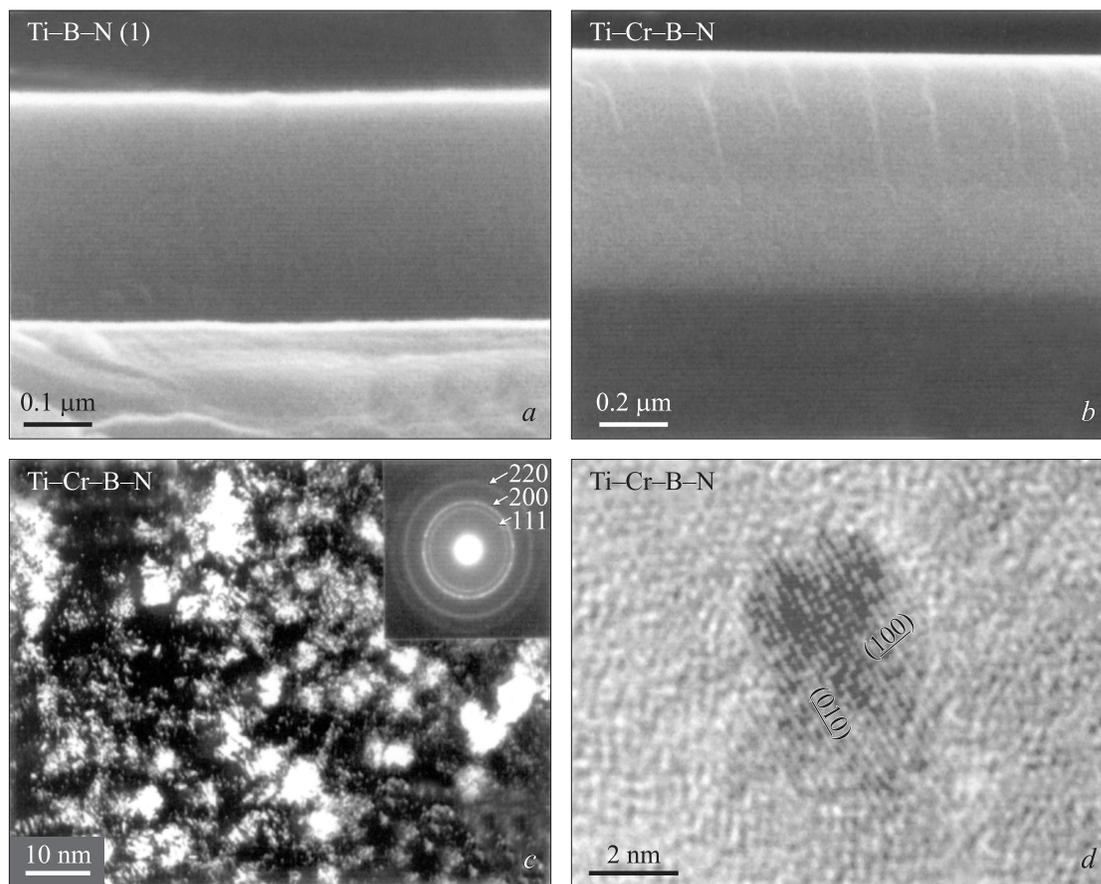


Рис. 2. Пленки со столбчатой структурой. *a* — электронно-микроскопическое темнопольное изображение поперечного сечения пленки Ti–Si–N, *b* — фрактограмма излома пленки CrB<sub>2</sub>.

значительно меньше, чем ширина столбчатых макрозерен, и составил 20–40 nm. Отметим, что образование столбчатой структуры, каждый элемент которой содержит множество кристаллитов, наблюдалось ранее [19]. Проведенное электронно-микроскопическое исследование пленок Ti–B–N и Ti–Cr–B–N на срезах, перпендикулярных поверхности подложки, показало отсутствие столбчатой структуры (рис. 3, *a, b*). На темнопольном



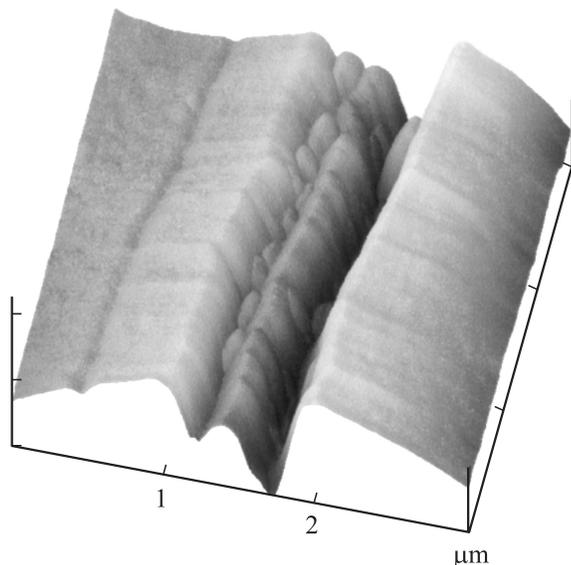
**Рис. 3.** Электронно-микроскопические изображения пленок с равноосной структурой: сканирующее (*a, b*) и темнопольное (*c*) изображения. *d* — высокое разрешение.

изображении структуры пленки Ti–Cr–B–N (рис. 3, *c*) видны кристаллиты размером 2–7 нм. Соответствующая им электрограмма подтверждает присутствие кубической структуры типа NaCl. Отметим, что вектор направления роста пленки лежит в плоскости изображения, что свидетельствует об отсутствии столбчатой структуры. Вместо этого наблюдается образование равноосных зерен на основе TiN и межзеренных аморфных участков. На рис. 3, *d* приведена микрофотография высокого разрешения пленки Ti–Cr–B–N, на которой виден отдельный нанокристаллит TiN размером 3–4 нм, ориентированный вдоль оси зоны (001).

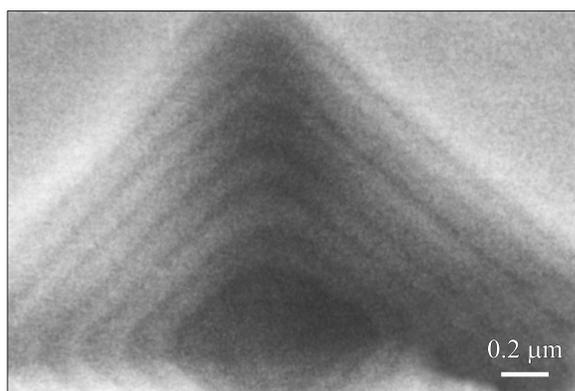
Интересно отметить различную морфологию пленок Ti–Si–N и Ti–Cr–B–N, осажденных при одинаковых условиях ( $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $V = 0$ ,  $N_2/\text{Ar} = 0.15$ ): столбчатая структура зерен в первом случае и равноосная во втором. Образование сильно анизотропной столбчатой структуры обычно связано с сегрегацией примесей по границам зерен в условиях низкой подвижности адсорбированных атомов [15,16]. Полученные в настоящей работе результаты свидетельствуют о том, что структура многокомпонентных пленок не может быть однозначно предсказана на основе модели структурных зон, хорошо себя зарекомендовавшей для однофазных пленок. Для

многофазной системы представляется сложным даже установить основной параметр  $T/T_m$  ( $T_m$  — точка плавления), определяющий поверхностную подвижность осаждаемых частиц материала. Введение дополнительных элементов в состав покрытий может препятствовать росту столбчатой структуры и стимулировать зарождение новых зерен, что приводит к формированию равноосной структуры при различных температурах.

Трехмерные островки на поверхности пленок со столбчатой структурой являются выходами на поверхность торцов отдельных зерен. Масштаб рельефа поверхности пленок с равноосной структурой (80–100 нм для Ti–B–N (1), 180 нм Ti–B–N (2) и 40–50 нм для Ti–Cr–B–N) на порядок превосходит размер кристаллитов, составляющих соответственно 10–40, 4–10 и 2–7 нм. Известно, что при осаждении пленок на поверхности происходит образование выемок и канавок, приводящее к уменьшению общей поверхностной энергии [20]. Эти области имеют пониженную плотность вследствие высокой объемной доли пор, дефектов и некогерентных границ раздела. Их образование приводит к формированию скрытой столбчатой структуры, не выявляемой при наблюдении поперечных изломов пленок с помощью сканирующего электронного микроскопа, однако



**Рис. 4.** Фрактограмма излома пленки Ti–Cr–B–N после царапания поверхности алмазной пирамидой.



**Рис. 5.** Электронно-микроскопическое изображение отпечатка пирамиды Виккерса в пленке Ti–Cr–B–N при нагрузке 25 г.

играющей важную роль при деформации. На рис. 4 приведена фрактограмма излома пленки Ti–Cr–B–N после царапания поверхности алмазным индентором. При деформации хорошо проявляется столбчатая структура, геометрия которой коррелирует с топографией поверхности пленки. При этом видно, что деформация осуществляется путем скольжения друг относительно друга отдельных колонн или столбчатых элементов структуры (СЭС), состоящих в свою очередь из большого числа кристаллитов.

## 2. Локализация деформации тонких пленок

Для фрактографических исследований были выбраны пленки, различающиеся типом структуры, размером и морфологией зерен (табл. 1), что обусловлено ранее

полученными данными по типу деформации наноструктурных пленок (табл. 3).

На рис. 5 показано электронно-микроскопическое изображение отпечатка пирамиды Виккерса при нагрузке 25 г в пленке Ti–Cr–B–N, осажденной на кремниевую подложку. Видно, что приложенная нагрузка вызвала появление полос сдвига вдоль граней пирамиды индентора. В табл. 4 приведены критические значения приложенной нагрузки, при которых наблюдалось образование полос сдвига. Топографии поверхности пленок Ti–Cr–B–N внутри областей локализованной деформации при нагрузках 10, 25 и 50 г приведены на рис. 6. Высота и ширина ступенек пластической деформации (независимо от приложенной нагрузки) составляют соответственно 5–15 и 100–200 nm. С ростом нагрузки число ступенек увеличивается, однако расстояние между ними сохраняется неизменным.

На рис. 7, а показано изображение отпечатка пирамиды Виккерса при нагрузке 50 г в пленке Ti–B–N (2), полученное с помощью атомно-силового сканирующего микроскопа. В системе Ti–B–N во всем диапазоне исследованных нагрузок образования полос сдвига и радиальных трещин не наблюдалось, что свидетельствует о гомогенном характере деформации пленок. Из анализа строчных разверток вертикального сечения отпечатков индентора (рис. 7, б) следует, что рельеф поверхности пленок внутри области деформации и шероховатость исходной поверхности пленок имеют

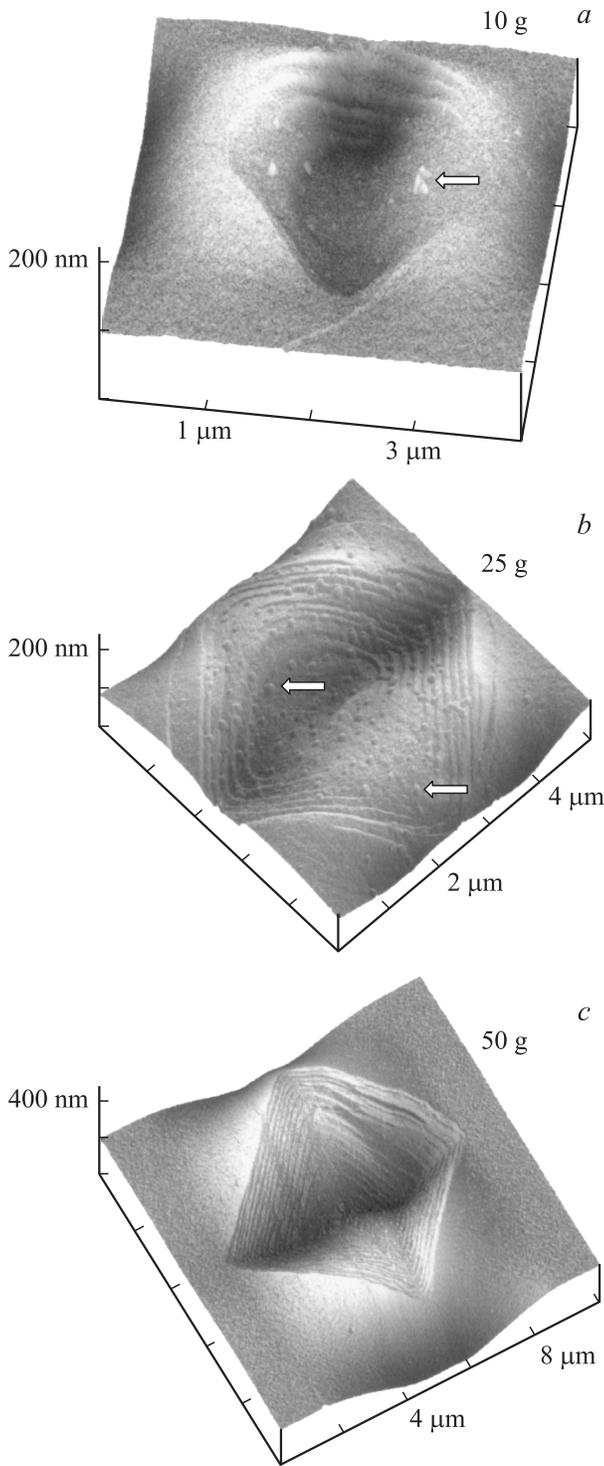
**Таблица 3.** Типы деформации наноструктурных тонких пленок (литературные данные)

Состав	Тип структуры	Морфология	Литературная ссылка
Гомогенная деформация			
TiN	NaCl	Столбчатая	[9]
(Ti,Al)N	NaCl	—” —	[11–13]
Ti(B,N)	AlB <sub>2</sub>	—” —	[11–13]
Негомогенная деформация			
TiB <sub>2</sub>	AlB <sub>2</sub>	Частично столбчатая или глыбообразная	[9]
AlN	ZnS	То же	[11–13]

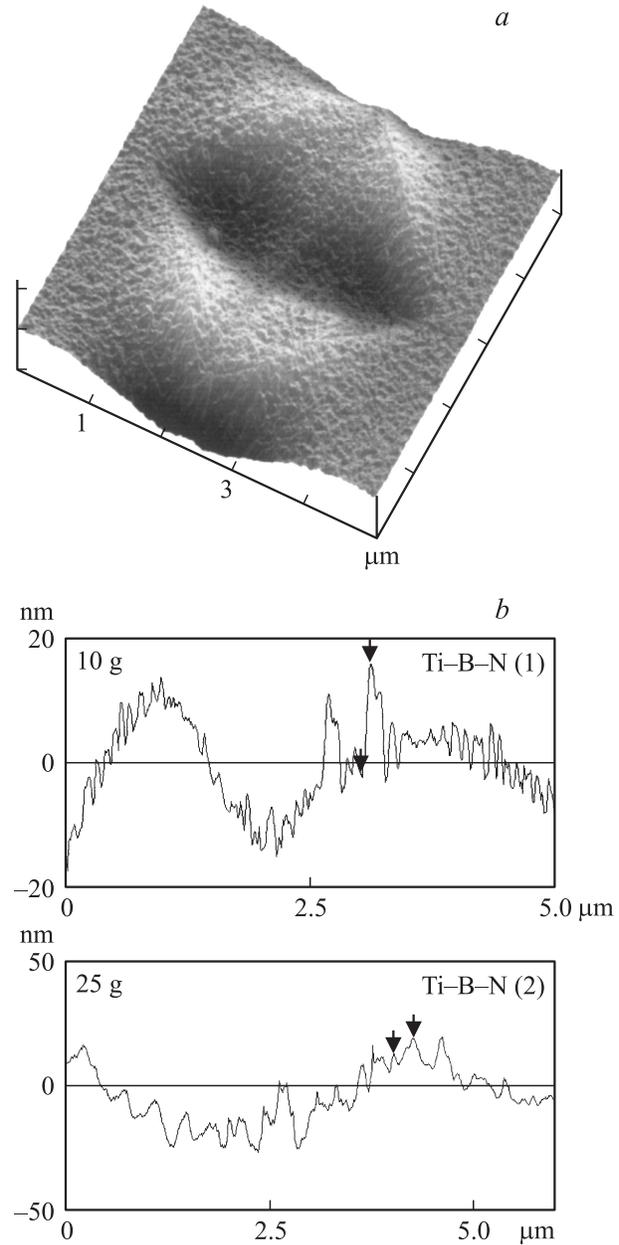
**Таблица 4.** Образование полос сдвига и вытолкнутых наружу частиц (ВНЧ) в области локализованной деформации

Состав пленок	10 г		25 г		50 г	
	Полосы сдвига	ВНЧ	Полосы сдвига	ВНЧ	Полосы сдвига	ВНЧ
Ti–B–N (1)	–	+	–	+	–	–
Ti–B–N (2)	–	–	–	–	–	–
Ti–Cr–B–N	+	+	+	+	+	+
Ti–Si–N	–	–	+	–	+	+
Cr–B	–	–	–	–	+	+

практически один масштаб. Это свидетельствует о том, что механизм локализованной деформации осуществляется путем скольжения СЭС параллельно приложенной нагрузке. Этот вывод иллюстрирует АСМ-изображение отпечатка пирамиды Виккерса (рис. 8). Видно, что



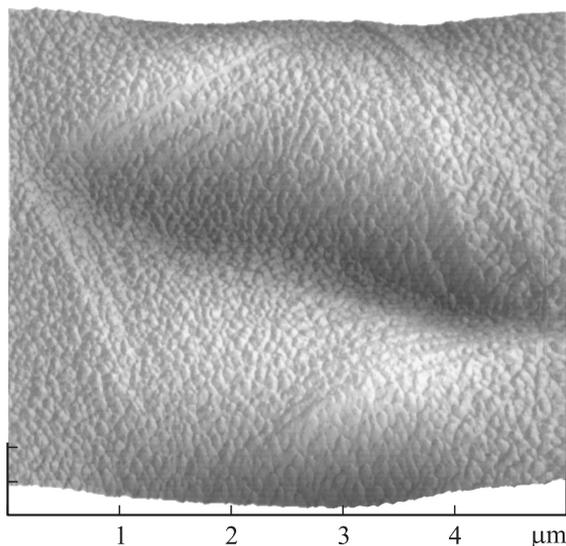
**Рис. 6.** АСМ-изображения участков локализованной деформации пленки Ti–Cr–B–N при индентифицировании пирамидой Вickers с нагрузкой 10 (a), 25 (b), 50 г (c). Вытолкнутые наружу частицы показаны стрелками.



**Рис. 7.** АСМ-изображение (a) и строчные развертки областей локализованной деформации (b) в пленках Ti–B–N при индентифицировании пирамидой Вickers с нагрузкой 50 (a); 10 и 25 г (b).

происходит кооперативное смещение столбчатых зерен параллельно приложенной нагрузке, причем по ширине каждой ступеньки сдвига укладываются 1–3 колонны. Форма торцов колонн при деформации не изменяется и топография поверхности пленки внутри отпечатка идентична топографии поверхности пленки.

Следует обратить внимание на появление на террасах ступенек вытолкнутых наружу частиц (ВНЧ), что также отмечалось в работе [12], хотя объяснение этого явления отсутствовало. Размер этих образований (100–200 nm) хорошо коррелирует с размером отдельных островков



**Рис. 8.** Фрактограмма излома пленки Ti–Si–N при индентировании пирамидой Виккерса с нагрузкой 25 g.

на поверхности исходных пленок, наблюдаемых при проведении топографических исследований, что свидетельствует о выталкивании отдельных СЭС наружу при снятии нагрузки. Таким образом, ВНЧ на террасах ступенек, по-видимому, являются вершинами отдельных СЭС (столбчатых зерен или объемов материала).

Ранее предполагалось [9,11,12], что гомогенная деформация может протекать только в пленках со столбчатой структурой, однако данный тезис не нашел подтверждения в настоящей работе. При отсутствии четко выраженной столбчатой структуры (пленки Ti–B–N) на фрактограммах отпечатка пирамиды Виккерса периодические участки пластической деформации в виде ступенек не наблюдались. Анализ результатов (табл. 1 и 2) свидетельствует о том, что ни один из отдельно взятых параметров структуры или механических характеристик не является определяющим с точки зрения механизма деформации. В то же время установлено, что величина  $H^3/E^2$ , являющаяся показателем стойкости материала к пластической деформации [6,21], позволяет прогнозировать образование полос сдвига при локализованной деформации: образование ступенек происходит лишь в случае низких значений параметра  $H^3/E^2$ . Это следует из теоретического анализа, выполненного в работе [22], где при оценке нагрузки  $P$ , необходимой для начала пластической деформации, когда недеформируемый шар радиуса  $r$  вдавливаются в полубесконечное твердое тело, было получено выражение  $P = 0.78r^2(H^3/E^2)$ . Отметим, что пластическая составляющая в случае негетогенно деформированных покрытий выше, чем в случае покрытий Ti–B–N, где образования полос ступеней не наблюдалось (параметр  $W_e$  в табл. 2). Таким образом, из сопоставления топографии поверхности пленок до деформации и рельефа поверхности пленок внутри отпечатка пирамиды Виккерса с размером ВНЧ после снятия

нагрузки следует, что оба механизма деформации осуществляются путем скольжения СЭС (отдельных зерен или мультимерных объемов материала) параллельно приложенной нагрузке. Совокупность полученных результатов свидетельствует о том, что зернограничное скольжение является основным механизмом деформации в обоих случаях. В случае негетогенной деформации происходит кооперативное смещение СЭС вследствие более сильной энергии связи между колоннами. Деформация протекает с сохранением объема и сопровождается выталкиванием деформированного материала наружу (образование напыла) и/или упругим сжатием. При снятии нагрузки отдельные СЭС могут выталкиваться наружу вследствие релаксации упругих напряжений или обратной пластичности, при этом появляются ВНЧ, наблюдаемые на рис. 6 и 7, а.

### 3. Физико-механические свойства

Значения твердости, модуля упругости и упругого восстановления пленок приведены в табл. 2. Глубина проникновения индентора при всех используемых нагрузках не превышает 15% толщины пленки. Максимальная твердость (42 GPa) была зафиксирована у пленки Ti–B–N (2). Модуль Юнга для покрытий в этой системе изменялся в пределах 250–300 GPa, что значительно ниже, чем у объемных соединений TiN и TiB<sub>2</sub> [23]. Пленки Ti–B–N также обладали максимальной величиной упругого восстановления (77–81%) и минимальной пластической деформацией (23–19%). Отметим, что образование полос сдвига наблюдалось только у пленок с большой величиной пластической деформации.

Важным преимуществом многокомпонентных наноструктурных пленок является то, что можно получать сверхтвердые материалы с одинаковой твердостью, но различным значением модуля Юнга (табл. 5). Это означает, что тонкие пленки с одинаковой твердостью различаются упругой деформацией разрушения ( $H/E$ ) и сопротивлением пластической деформации ( $H^3/E^2$ ). Их упругие характеристики также могут значительно отличаться. Сочетание высокой твердости и упругого восстановления свидетельствует об уникальности многокомпонентных наноструктурных пленок как новых твердых и в то же время эластичных материалов. Важно и то, что разные материалы могут обладать практически одинаковыми механическими характеристиками (например, пленки Ti–Zr–C–O и Ti–B–N, табл. 5). Таким образом, можно получать сверхтвердые покрытия с различным сочетанием упругих и пластических характеристик, что позволяет легко подбирать покрытия для конкретных целей и задач.

Вопрос о том, какими должны быть величины  $E$  и  $W_e$  с точки зрения получения высокой износостойкости материала, пока остается открытым и требует дополнительного изучения. Одним из бесспорных преимуществ пленок с низким модулем упругости является их лучшее

**Таблица 5.** Сравнение твердости, модуля упругости и упругого восстановления многокомпонентных пленок, полученных в настоящей работе, с литературными данными

Состав пленок	Твердость $H$ , GPa	Модуль упругости $E$ , GPa	Упругое восстановление, $W_e$ , %	$H^3/E^2$ , GPa	Литературная ссылка
Ti–Si–N	42.3	273	78	1.02	
Ti–Zr–C–O	41.9	289	77	0.88	
Ti–B–N	42.0	300	77	0.82	
Ti–Ca–C–O	41.4	325	68	0.67	
Ti–Al–N	41.9	397	74	0.46	[24]
Ti–Mo–N	43.0	442	68	0.41	[25]

соответствие стальным подложкам ( $E = 205$  GPa), что приводит к минимизации упругих напряжений на границе раздела покрытие/подложка и внутренних остаточных напряжений в системе. Это в свою очередь может приводить к существенному уменьшению износа [6].

Таким образом, установлено, что осажденные методом магнетронного распыления многокомпонентные наноструктурные пленки обладают либо четко выраженной, либо скрытой столбчатой структурой, которая играет важную роль и наглядно проявляется при деформации. Локализованная деформация наноструктурных тонких пленок может протекать как гомогенно, так и негомогенно с образованием полос сдвига. Для прогнозирования склонности материала к образованию полос сдвига при деформации может использоваться параметр  $H^3/E^2$ , описывающий сопротивление материала пластической деформации. Оба механизма деформации осуществляются путем скольжения СЭС (отдельных зерен или мультимерных объемов материала) параллельно приложенной нагрузке. В случае слабой химической связи между соседними зернами отдельные СЭС могут выталкиваться наружу в результате релаксации упругих напряжений при снятии нагрузки. Негомогенный механизм деформации имеет кооперативную природу смещения СЭС вследствие сильной энергии связи между зернами.

## Список литературы

- [1] D.V. Shtansky, K. Kaneko, Y. Ikuhara, E.A. Levashov. Surf. Coat. Technol. **148**, 2–3, 204 (2001).
- [2] Д.В. Штанский, Е.А. Левашов. Изв. вузов. Цв. металлургия **3**, 52 (2001).
- [3] D.V. Shtansky, E.A. Levashov, A.N. Sheveiko, J.J. Moore. J. Mater. Synth. Proc. **7**, 3, 187 (1999).
- [4] D.V. Shtansky, E.A. Levashov, A.N. Sheveiko, J.J. Moore. J. Mater. Synth. Proc. **6**, 1, 61 (1998).
- [5] A. Niederhofer, P. Nesládek, H.-D. Männling, K. Moto, S. Vepřek, M. Jílek. Surf. Coat. Technol. **120–121**, 173 (1999).
- [6] A. Leyland, A. Matthews. Wear **246**, 1–2, 1 (2000).
- [7] S. Vepřek. J. Vac. Sci. Technol. A **17**, 5, 2401 (1999).
- [8] J. Musil. Surf. Coat. Technol. **125**, 1–3, 322 (2000).
- [9] Р.А. Андриевский, Г.В. Калинин, Д.В. Штанский. ФТТ **42**, 4, 741 (2000).
- [10] S. Vepřek, S. Reiprich. Thin Solid Films **268**, 1–2, 64 (1995).
- [11] R.A. Andrievski, G.V. Kalinnikov, D.V. Shtansky. In: Nanophase and Nanocomposite Materials III / Ed. S. Komarneni, Y. Parker, H. Hahn. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. (2000). V. 581. P. 583.
- [12] R.A. Andrievski, G.V. Kalinnikov, J. Jauberteau, J. Bates. J. Mater. Sci. **35**, 11, 2799 (2000).
- [13] R.A. Andrievsky, G.V. Kalinnikov. Surf. Coat. Technol. **142–144**, 573 (2001).
- [14] D.V. Shtansky, S.A. Kulinich, E.A. Levashov, A.N. Sheveiko, F.V. Kiriuhanchev, J.J. Moore. Thin Solid Films **420–421C**, 324 (2002).
- [15] В.А. Мовчан, А.В. Демчишин. ФММ **83**, 83 (1969).
- [16] J.A. Thornton. J. Vac. Sci. Technol. **11**, 4, 666 (1974).
- [17] Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. БИНОМ, М. (1999). 176 с.
- [18] W.C. Oliver, G.M. Pharr. J. Mater. Res. **7**, 6, 1564 (1992).
- [19] H. Ljungcrantz, C. Engstrom, L. Hultman, M. Olsson, X. Chu, M.S. Wong, W.D. Sproul. J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 5, 3104 (1998).
- [20] V.I. Trofimov, V.A. Osadchenko. Sov. J. Technol. **60**, 8, 540 (1993).
- [21] T.Y. Tsui, G.M. Pharr, W.C. Oliver, C.S. Bhatia, R.L. White, S. Anders, A. Anders, I.G. Brown. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **383**, 447 (1995).
- [22] K.L. Johnson. Contact Mechanics. 1<sup>st</sup> ed. Cambridge University Press, Cambridge (1985). P. 155.
- [23] Р.А. Андриевский, Г.В. Калинин, Н.П. Кобелев, Я.М. Сойфер, Д.В. Штанский. ФТТ **39**, 10, 1859 (1997).
- [24] J. Musil, H. Hrubý. Thin Solid Films **365**, 1, 104 (2000).
- [25] J. Musil, F. Kunc, H. Zeman, H. Poláková. Surf. Coat. Technol. **154**, 2–3, 304 (2002).