

ТОНКИЕ ПЛЕНКИ И ДРУГИЕ ДВУМЕРНЫЕ ОБЪЕКТЫ

УДК 548.736.15

**В. Ю. Куликовский¹, В. Ворличек², П. Богач²,
М. Страйнянек², Р. Четвертик², А. В. Курдюмов¹,
В. Ф. Горбань¹**

¹ Институт проблем материаловедения НАН Украины
03142 Киев, ул. Кржижановского, 3, Украина, ГСП
e-mail: balan@ipms.kiev.ua

² Институт Физики Чешской Академии наук
18221 Прага 8, На Слоvané 2, Чехия

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК КРЕМНИЯ И КАРБИДА КРЕМНИЯ

Ключові слова: *a-SiC* плівка, *a-Si* плівка, твердість, модуль пружності, раманівські спектри, наноструктура.

Робота присвячена вивченню механічних властивостей аморфних і нанокристалічних плівок Si та SiC, одержаних за різних режимів магнетронного розпилювання, і порівнянню цих характеристик з такими самими характеристиками їх монокристалічних аналогів. Установлено, що твердість і модуль пружності всіх аморфних a-SiC плівок завжди нижче, ніж у масивного α-SiC монокристала, в той час як твердість нанокристалічних SiC плівок вище, а модуль пружності нижче, ніж у монокристала. На відміну від SiC, твердість і модуль Юнга всіх аморфних Si плівок завжди менший, ніж у полікристалічної плівки і монокристала Si(111), для яких значення цих характеристик практично однакові.

Введение

Изучение механических свойств аморфных и нанокристаллических материалов с различным типом межатомной связи представляет не только самостоятельный интерес, но и в связи с наличием аморфной или нанокристаллической фазы в составе ряда свехтвердых пленочных нанокомпозитов [1, 2]. Пленки с такой структурой могут иметь повышенную (по сравнению с их массивными аналогами) твердость вследствие особенностей наноструктуры и многочисленных ростовых дефектов. Это, в частности, обусловлено маловероятностью зарождения и движения дислокаций в зернах размером менее 10 нм. Переход

© В. Ю. КУЛИКОВСКИЙ, В. ВОРЛИЧЕК,
П. БОГАЧ, М. СТРАЙНЯНЕК,
Р. ЧЕТВЕРТИК, А. В. КУРДЮМОВ,
В.Ф. ГОРБАНЬ, 2008

к нанокристаллической и аморфной структурам увеличивает общий структурный беспорядок и протяженность межзеренных (межкластерных) границ, наиболее слабых мест в пленке. Это облегчает взаимное скольжение нанозерен и ведет к уменьшению твердости материала [3, 4]. Таким образом, максимальная твердость должна реализоваться при некотором оптимальном размере зерен, что неоднократно наблюдалось в металлических пленках [5—7]. Однако механические свойства веществ с ковалентными связями в аморфном или нанокристаллическом состоянии до настоящего времени не исследованы в достаточной степени. Зависимость твердости от наноструктуры пленки может быть различной для одно- и многофазных материалов. Пленочные наноконкомпозиты с упрочненными границами зерен/кластеров могут обладать высокой твердостью, значительно превышающей твердость компонентов [8].

Цель настоящего исследования заключалась в определении структурного состояния материала (аморфного, нанокристаллического, монокристаллического), в котором реализуется максимальная твердость. В качестве объектов исследований были выбраны Si и SiC. Аморфные и нанокристаллические состояния Si и SiC были получены в пленочном состоянии. Измерения их твердости и модуля упругости проводили методом наноиндентирования.

Методика исследований

Аморфные и поликристаллические пленки получали методом магнетронного распыления на постоянном токе на установке Leybold-Heraeus Z 550M. Установка откачивалась до давления $5 \cdot 10^{-4}$ Па с помощью форвакуумного и турбомолекулярного насосов. Мишень монокристаллического Si или спеченного SiC распылялась в аргоне (чистотой 99,999 %) при давлении 0,15—0,25 Па и мощности разряда 300 Вт. Расстояние мишень—подложка составляло 50 мм. Пленки осаждали на монокристаллические подложки

Si(111). В процессе осаждения подложка была либо заземлена, либо на нее подавалось отрицательное смещение до -200 В с помощью ВЧ источника с частотой 13,56 МГц. Часть пленок была осаждена на заземленные подложки, нагретые до температуры от 25 до 750 °С. Перед осаждением пленок подложки очищали путем распыления их поверхности ионами аргона.

Структуру пленок исследовали при комнатной температуре методом рамановской спектроскопии (Renishaw Ramascope, модель 1000, $\lambda_{Ar} = 514,5$ нм) и дифракции электронов на просвет и отражение (электронограф ЭМР-100). Отдельные пленки анализировали с помощью рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии. Частоты рамановских полос определяли по спектрам без какого-либо их разложения. Толщину пленок измеряли на профилометре ALFA-STEP. Она варьировала в пределах 3,2—4,4 мкм для SiC и 5—7 мкм для Si. Твердость и модуль Юнга пленок измеряли на аппаратуре NanoTest™ NT600 с индентором Берковича при нагрузке 50 мН. Это была максимальная нагрузка, при которой глубина проникновения индентора во все исследуемые пленки не превышала 10—12 % толщины пленок. Следует отметить, что значения твердости оставались практически неизменными и при нагрузке 100 мН, что гарантировало отсутствие заметного влияния подложки Si(111) на измеряемые величины. В то же время глубина проникновения индентора была достаточно большой, что уменьшало возможные ошибки измерений. Средние значения твердости и приведенного модуля Юнга вычисляли по кривым нагружения-разгружения по пяти независимым измерениям, используя анализ, предложенный в работе [9].

Внутренние напряжения определяли по изгибу подложки с использованием классического уравнения Стоуни. Радиус кривизны подложки до и после нанесения пленки определяли по ньютоновским кольцам на оптической интерференционной системе ZYGO Mark IV.

Результаты и их обсуждение. Структура и механические свойства пленок Si

Результаты исследований методом электронографии “на отражение” показали, что пленки кремния, осажденные при температуре вплоть до 600 °С, обладают аморфной структурой. Рамановские спектры пленок и монокристалла Si(111) представлены на рис.1. В спектрах аморфных пленок (a-Si) присутствует широкая полоса с максимумом при ~480 см⁻¹. Спектр пленки, осажденной при 710 °С, содержит узкую полосу с максимумом при 521 см⁻¹, которая связана с поперечными оптическими колебаниями и характерна для кристаллического кремния. Эта полоса асимметрично уширена в сторону более низких частот, что указывает на присутствие нанокристаллической компоненты. Наличие именно нанокристаллической, а не аморфной фазы следует из отсутствия в спектре типичной для аморфного кремния широкой полосы при ~180 см⁻¹ (здесь не показано).

Тонкая структура пленок a-Si может быть охарактеризована положением максимума полосы поперечных оптических колебаний ω и средним отклонением $\Delta\theta_b$ угла между тетраэдрическими связями от идеального (109,5°), которое может быть определено из соотношения [10]:

$$\Gamma \approx 15 + 6\Delta\theta_b,$$

где $\Delta\theta_b$ определяется в градусах, а Γ — в см⁻¹ как удвоенная полуширина высокочастотной стороны асимметричного пика.

В табл. 1 приведены значения $\Delta\theta_b$ и ω для аморфных пленок кремния, полученных при разных температурах осаждения (или отжига) и напряжениях смещения на подложке. Из табл. 1 видно следующее: 1) для a-Si пленок, осажденных при различных условиях, значение величины ω изменялось от 466 до 480 см⁻¹; 2) вычисленные значения $\Delta\theta_b$ находились в диапазоне от 8,3 до 13,6°; 3) отжиг пленки a-Si при 800 °С при-

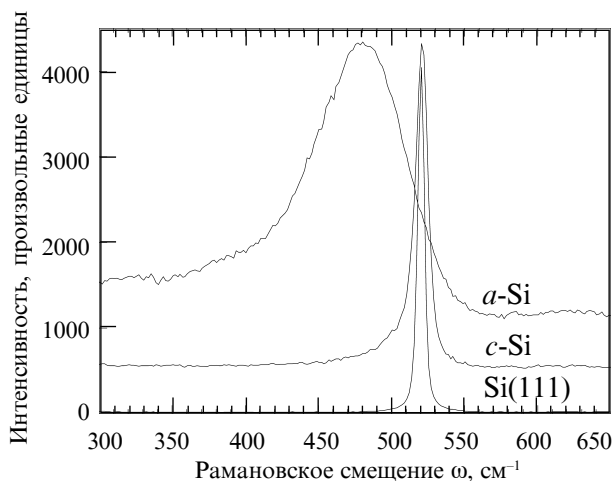


Рис. 1. Рамановские спектры аморфной a-Si и нанокристаллической c-Si пленок, а также монокристалла Si(111)

водил к кристаллизации части аморфной фазы, однако, и ω и $\Delta\theta_b$ исходной аморфной фазы, сформированной при 500 °С, оставались практически неизменными. Последнее означает, что аморфная фаза не может существовать при любом искажении углов между связями, и значение $\Delta\theta_b$ для аморфной структуры не может уменьшаться постепенно до нуля при кристаллизации пленки. Данные табл. 1 согласуются с экспериментами, в которых было показано, что невозможно построить непрерывную неупорядоченную атомную сетку для аморфной структуры кремния при $0^\circ \leq \Delta\theta_b \leq 6^\circ$ [10]. По данным других работ, изменение $\Delta\theta_b$ для пленок a-Si, отожженных при разных температурах (вплоть до 600 °С), составляло от 8,2° до 11,2° [11] или от ~9° до 12° [12]. По нашим данным, максимальное значение $\Delta\theta_b$ достигало 13,6° для пленок a-Si, осажденных при комнатной температуре и при отрицательном напряжении на подложке.

При вакуумном отжиге пленок a-Si, осажденных на заземленные и находящиеся под отрицательным напряжением подложки, положение максимума рамановской полосы ω

Таблица 1. Положение максимума рамановской полосы ω , полуширина полосы $\Gamma/2$ и среднее отклонение угла $\Delta\theta_b$ от идеального для пленок a-Si, осажденных или отожженных при разных температурах ($T_{ос}$ или $T_{отж}$) и напряжении смещения на подложке (U)*

Образец	Температура осаждения $T_{ос}, ^\circ\text{C}$	Температура отжига $T_{отж}, ^\circ\text{C}$	$U, \text{В}$	$P_{Ag}, \text{Па}$	$\omega, \text{см}^{-1}$	$\Gamma/2, \text{см}^{-1}$	$\Delta\theta_b, \text{град.}$
a-Si	25	—	0	0,25	478	38,8	10,4
a-Si	25	—	-100	0,25	466	48,4	13,6
a-Si	25	—	-196	0,25	466	48,4	13,6
a-Si	25	—	0	1,3	471	39	10,5
a-Si	25	200	—	—	478	38,8	10,4
a-Si	25	600	—	—	478	34,9	9,1
a-Si	25	—	-86	0,25	468	43,8	12,1
a-Si	25	600	-86	0,25	468	42,6	11,7
a-Si	270	—	0	0,25	479	37,3	9,9
a-Si	350	—	0	0,25	480	39,4	10,6
a-Si	500	—	0	0,25	480	36,0	9,5
a-Si и c-Si	500	800	0	0,25	480 и 519	4	—
a-Si	600	—	0	0,25	480	33,3	8,5
c-Si	710	—	0	0,25	520,2	—	—
c-Si	710	800	0	0,25	521,2	—	—
Si(111)	—	—	—	—	520,5	—	—

* Жирным шрифтом выделены последовательности основных изменяемых параметров.

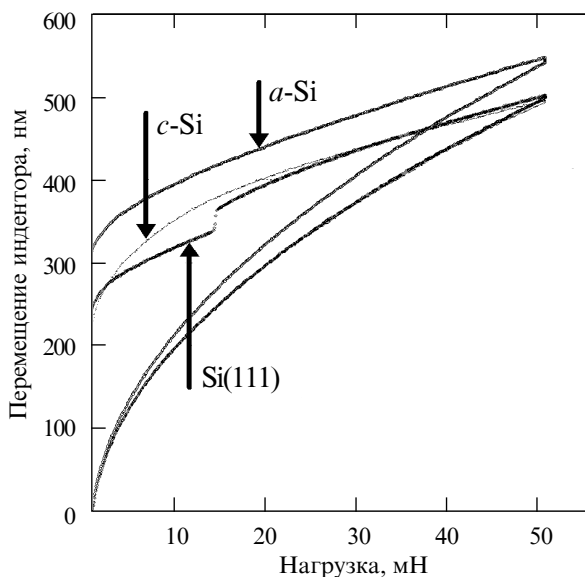


Рис. 2. Типичные кривые нагружения и разгрузки индентора для пленок a-Si и c-Si и монокристаллической подложки Si(111) при максимальной нагрузке 50 мН

оставалось неизменным, в то время как $\Delta\theta_b$ уменьшалось с ростом температуры отжига, приводя аморфную структуру к релаксированному состоянию. Увеличение температуры осаждения до 500 и 600 $^\circ\text{C}$ приводило к резкому уменьшению $\Delta\theta_b$, а начиная с $\sim 700^\circ\text{C}$ формировалась кристаллическая (c-Si) пленка.

На рис. 2 представлены типичные кривые перемещения индентора при его нагружении и разгрузке для пленок a-Si и c-Si, а также для монокристаллической подложки Si(111) при максимальной нагрузке 50 мН. Фазовое превращение под индентором Берковича четко проявляется в виде ступеньки на кривой разгрузки [13, 14] только для монокристаллической подложки Si(111).

На рис. 3 показано, что при осаждении на ненагреваемые печкой подложки увеличение отрицательного смещения или давления аргона (отдельная точка на графиче-

Таблица 2. Твердость (H), модуль Юнга (E) и величина H/E для некоторых пленок a -Si и c -Si, полученных при различных температурах осаждения ($T_{ос}$) и отжига ($T_{отж}$) и от напряжения смещения на подложке (U) (в скобках указан средний размер зерен)

Структура	Температура осаждения $T_{ос}$, °C	Температура отжига $T_{отж}$, °C	Напряжение смещения U , В	Модуль Юнга E , ГПа	Твердость H , ГПа	Отношение H/E
c -Si (~9 нм)	710	—	0	199±2	11,9±0,2	0,070
c -Si (~25 нм)	710	800	—	203±4	11,8±0,2	0,068
a -Si	500	—	0	179±2	11,3±0,2	0,072
a -Si + c -Si	500	800	—	181±2	11,3±0,2	0,072
a -Si	25	—	0	167±2	11,1±0,1	0,076
a -Si	25	600	—	173±2	11,6±0,2	0,077
a -Si	25	—	-100 В	152±2	10,0±0,2	0,074
a -Si	25	—	-150 В	140±2	9,6±0,2	0,077
a -Si	25	—	-200 В	140±2	8,8±0,2	0,070
Si(111)	—	—	Монокристалл	182—200	12,0—12,3	0,073

ке) ведет к снижению внутренних сжимающих напряжений в плоскости пленок a -Si. В свою очередь, более высокие значения модуля Юнга и твердости пленок поучаются при более высоком значении сжимающего напряжения (соответственно более низком напряжении смещения) (рис. 4), которое способствует образованию более прочных контактов между соседними кластерами в процессе осаждения. Увеличение давления аргона при осаждении пленки на заземленную подложку ведет к формированию более пористой структуры с низким уровнем сжимающего напряжения и, как следствие, с более низкими значениями модуля упругости и твердости, хотя, как было показано выше, отклонение углов между атомными связями от идеального значения для пленок a -Si, осажденных при разных давлениях аргона, остается практически тем же.

В табл. 2 приведены основные результаты исследования механических свойств пленок a -Si, c -Si и Si(111) образцов.

Из представленных на рисунках и в таблицах данных видно, что твердость и модуль Юнга всех пленок a -Si, полученных магнетронным распылением, всегда меньше, чем у поликристаллической пленки и

монокристалла Si(111), для которых значения этих характеристик практически одинаковы. Модуль Юнга пленок a -Si увели-

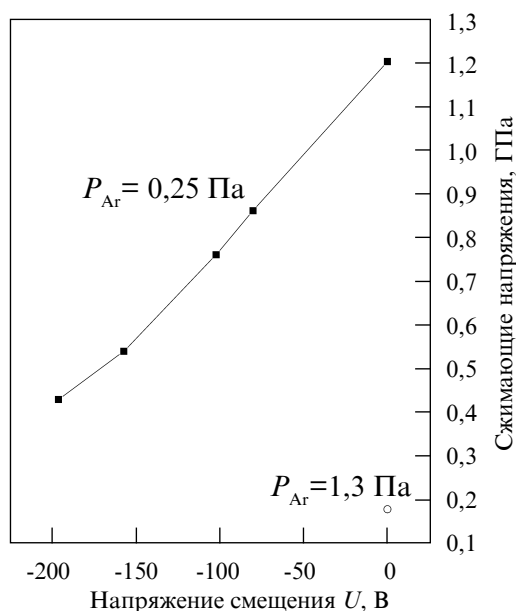


Рис. 3. Зависимость сжимающих напряжений в пленках a -Si, осажденных при комнатной температуре и при давлении аргона 0,25 Па, от значения напряжения смещения на подложке. Светлый кружок относится к пленке, осажденной при давлении аргона 1,3 Па

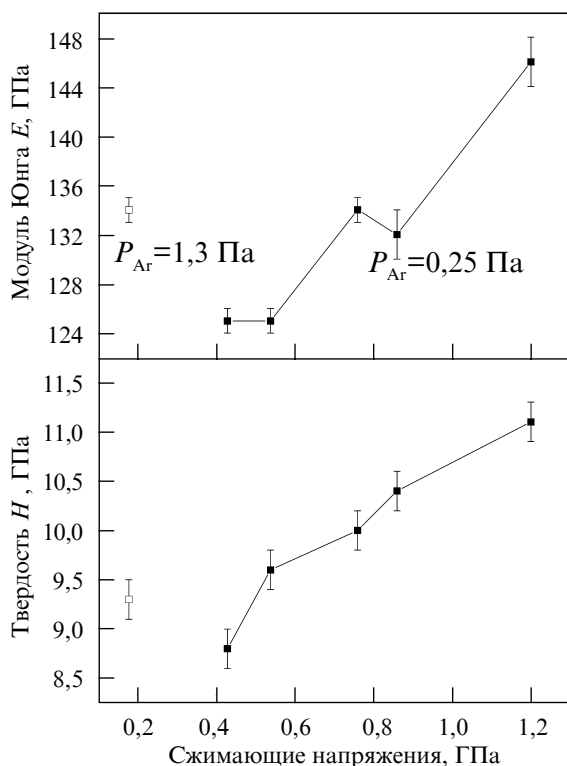


Рис. 4. Зависимость твердости и модуля Юнга пленок *a*-Si, осажденных на ненагретые подложки от сжимающих напряжений.

чивается с повышением температуры их осаждения или отжига и уменьшается с увеличением отрицательного смещения на подложке. С увеличением давления аргона при осаждении пленок *a*-Si на заземленные подложки формируются более пористые структуры с более низким сжимающим напряжением (см. рис. 3) и, как следствие, с более низкими твердостью и модулем Юнга, хотя средние отклонения углов между атомными связями ($\Delta\theta_b$) от их идеального значения в этом случае остаются практически неизменными. Ионная бомбардировка увеличивает угол $\Delta\theta_b$ и снижает сжимающие напряжения в пленке, что, в свою очередь, ослабляет связь между кластерами в процессе роста. Оба эти фактора уменьшают модуль Юнга и твердость. Увеличение температуры осаждения или отжи-

га ведет к уменьшению $\Delta\theta_b$ и усилению связи между кластерами.

Структура и механические свойства пленок SiC

Значение отношения атомных концентраций Si/(Si+C) в пленках SiC находилось в пределах 0,474—0,485, кроме того, в пленках регистрировался аргон, концентрация которого зависела от напряжения смещения на подложке и ее температуры. Содержание кислорода в пленках практически было равным нулю.

По данным электронографии на отражение, пленки, кроме полученных при 750 °С, обладают аморфной структурой. Пленки, полученные при 750 °С, состояли из смеси аморфных *a*-C, *a*-Si и *a*-SiC фаз и поликристаллического β -SiC. Средний размер областей когерентного рассеяния β -SiC, определенный по уширению линий на рентгенограммах, составлял ~3 нм для пленки, полученной при 750 °С, и ~6 нм после ее отжига при 800 °С.

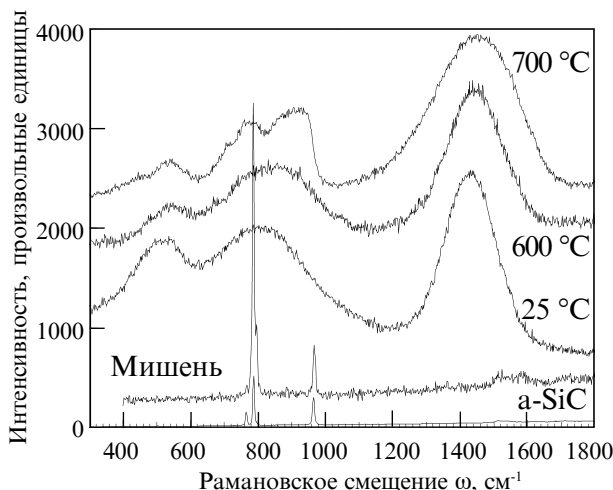


Рис. 5. Рамановские спектры пленок, осажденных при 25, 600 и 750 °С, а также *a*-SiC монокристалла и спеченной поликристаллической мишени SiC

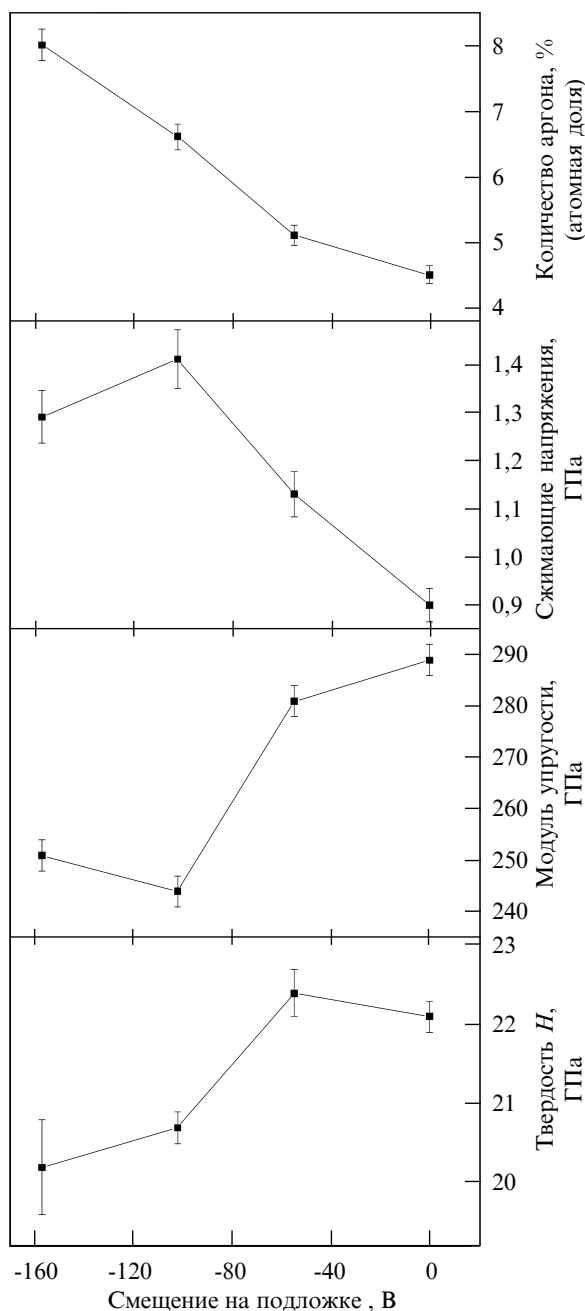


Рис. 6. Зависимость твердости, модуля упругости, сжимающих напряжений и концентрации Ag в пленках a-SiC, осажденных на ненагретые подложки, от величины отрицательного смещения на подложке

На рис. 5 показаны рамановские спектры пленок, а также монокристалла α -SiC и поликристаллической мишени. Спектр от монокристалла имеет четкие пики при значениях 766, 788 и 965 см^{-1} , что соответствует структуре политаипа 6H [15]. В спектре мишени обнаруживается смесь политаипов. Спектры от аморфных пленок, полученных при 25 и 600 $^{\circ}\text{C}$, содержали три колебательные моды характерные для аморфного углерода ($\sim 1400 \text{ см}^{-1}$), кремния (в районе $\sim 500 \text{ см}^{-1}$) и SiC (в районе 800 см^{-1}). Образование нанокристаллического β -SiC при температуре осаждения $\sim 750 \text{ }^{\circ}\text{C}$ проявляется в рамановских спектрах тем, что широкая полоса на $\sim 800 \text{ см}^{-1}$ расщепляется на две компоненты с широкими максимумами при ~ 780 и $\sim 920 \text{ см}^{-1}$, которые попадают в районы местоположения поперечных и продольных оптических фононов в монокристаллах SiC [15]. Следует отметить значительное уширение полосы от углерода, в то время как полоса, связанная с кремнием, остается почти неизменной, что может быть связано с началом структурного упорядочения в углеродных кластерах [16]. Отметим также, что уширение полосы от углерода при отжиге, наблюдалось в образцах, полученных ионной имплантацией [17].

На рис. 6 показано, что при осаждении пленок на ненагретые подложки увеличение отрицательного напряжения смещения приводит к уменьшению твердости и модуля упругости a-SiC пленок, как это наблюдалось и для пленок a-Si (см. рис. 3, 4). Наблюдаемое снижение механических свойств обусловлено, главным образом, тем, что ионная бомбардировка приводит к образованию многочисленных точечных дефектов, уменьшающих степень ближнего порядка и ослабляющих силы межатомного взаимодействия. Кроме того, увеличение $|U|$ приводит к росту концентрации атомов Ag в пленках (см. рис. 7). Эти атомы аккумулируются преимущественно вдоль границ кластеров, что ослабляет связь между ними и способствует их скольжению друг относительно друга, при-

Таблица 3. Твердость (H), модуль Юнга (E) и величина H/E для некоторых пленок в зависимости от температуры их осаждения ($T_{ос}$) и отжига ($T_{отж}$). Для сравнения приведены также значения массивных SiC образцов

Структура	Температура осаждения $T_{ос}$, °C	Температура отжига $T_{отж}$, °C	Модуль Юнга E , ГПа	Твердость H , ГПа	Отношение H/E
Аморфная + β -SiC	750	—	378±3	40,0±1,0	0,106
Аморфная + β -SiC	750	800	369±3	39,5±0,5	0,107
Аморфная + β -SiC	750	1000	374±2	37,8±0,5	0,101
Аморфная	600	—	297±3	30,5±0,4	0,103
Аморфная	400	—	283±3	27,0±0,4	0,095
Аморфная	25	—	280±5,0	22,2±0,2	0,079
Аморфная	25	800	312±6,0	28,9±0,7	0,094
Аморфная	25	1000	331±3,0	34,1±2,1	0,103
Аморфная + следы β -SiC	25	1200	365±6,0	36,3±2,0	0,099
Спеченный SiC поликристалл	—	—	312±7,5	21,6±1,0	0,069
α -SiC монокристалл	—	—	499±2,0	37±1,0	0,074
β -SiC монокристалл	—	—	440±16,0	32±2,0	0,073

водя к снижению твердости. Сжимающие напряжения в пленке α -SiC возрастают с увеличением U , вплоть до -100 В, что коррелирует с увеличением концентрации Ag. При этом рост сжимающих напряжений не сопровождается ростом твердости (в отличие от пленок α -C [27]).

Сравнительные данные по механическим свойствам и структуре различных пленок SiC и массивных образцов приведены в табл. 3. Твердость и модуль упругости аморфных пленок SiC, полученных при различных условиях, всегда ниже, чем у монокристаллического α -SiC, в то время как твердость пленок с нанокристалликами SiC, погруженными в аморфную матрицу, может быть выше, чем у монокристаллического α -SiC.

Повышенная твердость этих пленок SiC может быть обусловлена их наноконпозиционной структурой, в которой границы зерен/кластеров укреплены. Если границы прочные (не пористые), тогда пластическое течение вдоль границ, вызванное внедрением индентора, происходит путем индивидуальных последовательных перескоков атомов подобно направленному диффузионному процессу или благодаря большому числу малых проскальзываний атомных плоскос-

тей, когда только несколько атомов движутся друг относительно друга [3]. Пластическая деформация может быть следствием пересечения границы дислокацией. В работе [18] теоретически было предсказано, что прочное твердое тело может быть образовано на базе слоистой структуры, состоящей из тонких слоев двух различных чередующихся металлов, имеющих значительно отличающиеся модули сдвига, причем один из слоев может быть и аморфным. Слои должны быть настолько тонки, чтобы исключить или очень затруднить любую дислокационную активность. В таком случае значение модуля сдвига, требуемое для движения дислокации через границу между слоями, прямо пропорционально произведению разницы модулей. Прочность (твердость) такой многослойной структуры должна быть выше прочности, ожидаемой по правилу аддитивности, что и было подтверждено экспериментально [7, 19, 20].

Следует отметить, что значение нормированной твердости H/E почти одинаково для всех пленок и для монокристалла Si(111) (см. табл. 2), тогда как в случае пленок SiC, H/E увеличивается с ростом температуры их осаждения, причем особенно заметно, когда кристаллическая β -SiC фаза начинает форми-

роваться в аморфной матрице (табл. 3). Это означает, что увеличение H вызвано не только увеличением E , что естественно отражает улучшение ближнего атомного порядка, но и формированием специфической наноструктуры, которая в значительной мере препятствует пластическому течению материала пленки под нагрузкой. Именно наноконпозиционная пленочная структура (β -SiC/a-SiC/a-Si/a-C) ответственна за повышение твердости. В процессе роста различные фазы взаимно препятствуют заметному росту зерен каждой из них, даже при температуре 800 °C. В работе [21] показано, что слабосвязанные графитовые плоскости (001) отсутствуют в углеродных кластерах при концентрации кремния выше ~25 % (атомная доля), но при этом существуют самые сильные в этой системе sp^2 и даже sp^3 C—C связи [22], значительно упрочняющие пленку в такой конфигурации. С увеличением температуры осаждения и особенно с образованием кристаллической β -SiC фазы не только растут модули упругости всех фаз, но и увеличивается разница между модулем упругости кристаллизующегося SiC и модулями упругости аморфных кремния и углерода. Это дополнительно затрудняет пересечение границы зерен дислокациями и повышает твердость пленки. Для однофазных веществ (кремния в данном случае) такой механизм упрочнения не реализуется.

В случае полностью аморфной наноструктуры a-SiC/a-Si/a-C, получаемой при низких температурах осаждения, межфазные границы, по-видимому, недостаточно плотные и прочные, что ведет к усилению взаимного скольжения кластеров и ограничивает значения твердости.

Выводы

Из экспериментальных данных, которые согласуются с приведенными в литературе данными модельных экспериментов, следует, что фаза в пленках кремния не может существовать при любом искажении углов между

связями и значение $\Delta\theta_b$ для аморфной структуры не может уменьшаться постепенно до нуля для кристаллизации пленки. Для различных аморфных пленок вычисленные значения $\Delta\theta_b$ находились в диапазоне от 8,3° до 13,6°.

Установлено, что твердость и модуль Юнга всех аморфных пленок Si, полученных при различных условиях осаждения, всегда меньше, чем у поликристаллической пленки и монокристалла Si(111), для которых значения этих характеристик практически одинаковы.

В отличие от пленок a-Si, твердость и модуль упругости аморфных пленок SiC всегда ниже, чем у монокристаллического α -SiC, в то время как твердость наноконпозиционных SiC пленок с нанокристалликами β -SiC, погруженными в аморфную матрицу, может быть выше, чем у монокристаллического α -SiC. Увеличенная твердость таких пленок обусловлена образованием наноконпозиционной структуры β -SiC/a-SiC/a-Si/a-C, что в принципе невозможно при осаждении пленок Si.

Авторы признательны сотруднику ИПМ НАН Украины Н. Гадзыре, предоставившему карбид кремния для изготовления мишени.

1. *Veprek S. and A. S. Argon.* Towards the understanding of mechanical properties of super- and ultrahard nanocomposites // *J. Vac. Sci. Technol. B.* — 2002. — **20**. — P. 650—664.
2. *Zender T., Schwaller P., Munnik F., et al.* Nanostructural and mechanical properties of nanocomposite *nc-TiC/a-C:H* films deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering // *J. Appl. Phys.* — 2004. — **95**. — P. 4327—4334.
3. *Schiutz J., Di Toll F.D., Jacobsen K.W.* Softening of nanocrystalline metals at very grain sizes // *Nature* — 1998. — **391**. — P. 561—563
4. *Sidney Yip.* The strongest size // *Ibid* — 1998. — **391**. — P. 532—533.
5. *Siegel R.W., Fougere G.E.* Mechanical properties of nanophase metals // *Nanostructured Materials* — 1995. — **6**. — P. 205—216.
6. *Arzt E.* Size effect in materials: due to microstructural and dimensional constraints: a comparative review // *Acta mater.* — 1998. — **46**, N 16. — P. 5611—5626.
7. *Anderson P.M., Li C.* Hall-Petch relations for multilayered materials // *Nanostructured materials.* — 1995. — **5**, No 3. — P. 349—362.

8. *Veprek S., Veprek-Heijman M. G.J., Karvankova P., Prochazka J.* Different approaches to superhard coatings and nanocomposites // *Thin Solid Films* — 2005. — **476**. — P. 1—29.
9. *Oliver W.C., G.M. Pharr.* An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // *J. Mater. Res.* — 1992. — **7**. — P. 1564—1583.
10. *Beeman D., Tsu R., Thorpe M.F.* Structural information from the Raman spectrum of amorphous silicon // *Phys. Rev. B*. — 1985. — **32**, N 2. — P. 874—878.
11. *Tsu R., Gonzalez-Hernandez J., Pollak Fred H.* Determination of the energy barrier for structural relaxation in amorphous Si and Ge by Raman scattering // *Solid State Commun.* — 1985. — **54**, N 5. — P. 447—450.
12. *Sinke W., Warabisako T., Miyao M. et al.* Transient structural relaxation of amorphous silicon // *J. Non-Cryst. Solids*. — 1988. — **99**. — P. 308—323.
13. *Domnich V., Gogotsi Y.* Phase transformations in silicon under contact loading // *Rev. Adv. Mater. Sci.* — 2002. — **3**. — P. 1—36.
14. *Zarudi I., Zhang L.C., Cheong W.C.D., Yu T.X.* The difference of phase distributions in silicon after indentation with Berkovich and spherical indenters // *Acta mater.* — 2005. — **53**. — P. 4795—4800.
15. *Nakashima S., Harima M.* Raman Investigation of SiC Polytypes // *Phys. Stat. Sol. (A)*. — 1997 — **162**, N 1. — P. 39—64.
16. *Hillel R., Maline M., Gourbilleau F. et al.* Microstructure of chemically vapour codeposited SiC-TiC-C nanocomposites // *Mater. Sci. Ing. A*. — 1993. — **168**. — P. 183—187.
17. *Compagnini G., Foti G., Makhtari A.* Vibrational analysis of compositional disorder in amorphous silicon carbon alloys // *Europhys. Lett.* — 1998. — **41**. — P. 225—230.
18. *Koehler J.S.* Attempt to design a strong solid // *Phys. Rev. B*. — 1970. — **2**, N 2. — P. 547—551.
19. *Lehoczky S.L.* Strength enhancement in thin-layered Al-Cu laminates // *J. Appl. Phys.* — 1978. — **49**, N 11. — P. 5479—5485.
20. *Lehoczky S.L.* Retardation of dislocation generation and motion in in thin-layered metal laminates // *Phys. Rev. Lett.* — 1978. — **41**, N 26. — P. 1814—1818.
21. *Kulikovskiy V., Vorhnek V., Bohou P. et al.* Mechanical properties of hydrogen-free a-C:Si films // *Diamond Relat. Mater* — 2004. — **13**. — P. 1350—1355.
22. *Kulikovskiy V., Bohou P., Zemek J. et al.* Hardness of nanocomposite a-C:Si films deposited by magnetron sputtering // *Ibid.* — 2007. — **16**. — P. 167—173.