

PACSnumbers: 62.20.Qp, 68.35.Gy, 68.55.J-, 68.55.Nq, 68.60.Bs, 81.05.Je, 81.15.Cd, 81.65.Lp

Структурные особенности формируемых покрытий и плёнок тугоплавких соединений

А. Д. Погребняк, А. А. Гончаров

*Сумский государственный университет,
ул. Римского-Корсакова, 2,
40007 Сумы, Украина*

Проведён сравнительный анализ структуры и свойств покрытий на основе тугоплавких соединений в зависимости от условий осаждения (температуры и потенциала подложки, парциального давления рабочего газа). Выявлены общие закономерности для твёрдых и сверхтвёрдых наноструктурных (нанокомпозитных) покрытий, состоящие в наличии столбчатой структуры и текстуры роста. Показано, что для карбидных и нитридных покрытий переходных металлов имеют место два возможных направления роста $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$, для диборидов переходных металлов таковым является $\langle 0001 \rangle$. Проведён анализ влияния структурного состояния на изменение физико-механических характеристик нанокристаллических покрытий на основе нитридов, боридов и карбидов переходных металлов.

Ключевые слова: тугоплавкие соединения, структура, твёрдость, потенциал подложки, парциальное давление.

Проведено порівняльну аналіз структури та властивостей покриттів на основі тяжкотопких сполук, залежно від умов осадження (температури і потенціалу підложжя, парціального тиску робочого газу). Виявлено загальні закономірності для твердих і надтвердих наноструктурних (нанокомпозитних) покриттів, що полягають у наявності стовпчастої структури та текстури росту. Показано, що для карбідних і нітридних покриттів переходних металів має місце два можливих напрямки росту $\langle 111 \rangle$ та

Corresponding author: Oleksandr Dmytrovych Pogrebnjak
E-mail: a.d.pogrebnjak@gmail.com

Sumy State University, 2 Rimsky-Korsakov Str., 40007 Sumy, Ukraine

Please cite this article as: O. D. Pogrebnjak and O. O. Goncharov, Structural Features of Formed Coatings and Films of Refractory Compounds, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 38, No. 10: 1145–1166 (2016) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.38.09.1145.

$\langle 100 \rangle$, для диборидів перехідних металів таким є $\langle 0001 \rangle$. Проведено аналізу впливу структурного стану на зміну фізико-механічних характеристик нанокристалічних покриттів на основі нітридів, боридів і карбідів перехідних металів.

Ключові слова: тяжкотопкі сполуки, структура, твердість, потенціал підложжя, парціяльний тиск.

A comparative analysis of the microstructure and properties of coatings based on refractory compounds is performed depending on the deposition conditions (temperature and substrate potential, partial pressure of working gas). A general regularities consisting in the presence of the columnar structure and the growth texture are revealed for hard and superhard nanostructured (nanocomposite) coatings. As shown, there are two possible directions of growth $\langle 111 \rangle$ and $\langle 100 \rangle$ for transition metals' carbide and nitride coatings; for transition metals' diboride coatings such a direction is $\langle 0001 \rangle$. The effect of the structural state on the changes in the physical and mechanical properties of nanocrystalline coatings based on nitrides, carbides and borides of transition metals is analysed.

Key words: refractory compounds, structure, hardness, substrate potential, partial pressure.

(Получено 11 марта 2016 г.; после доработки — 10 августа 2016 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Защитные покрытия, получаемые из тугоплавких соединений, т.е. карбидов, нитридов, боридов переходных металлов III–IV групп периодической системы, в настоящее время активно исследуются благодаря их высоким физико-механическим характеристикам [1]. Использование этих покрытий в инструментальной промышленности и электронике стимулировало изучение особенностей их синтеза.

Вследствие того, что соединения данного класса имеют высокие температуры плавления, их синтез в виде покрытий и плёнок в настоящее время осуществляется преимущественно методами ионного осаждения: ионно-дуговое и магнетронное распыление [1, 2]. Магнетронное распыление позволяет использовать катоды не только из металлов и сплавов, но и из фаз внедрения (ФВ), а также неметаллических соединений, снижать температуру подложки до 100–200°C, а иногда и ниже, что значительно расширяет возможности получения покрытий и плёнок в аморфном и нанокристаллическом состояниях, а также пересыщенных твёрдых растворов. Во многих случаях синтез покрытий (ФВ) сопровождается образованием сверхстехиометрических соединений, т.е. с избытком неметаллических атомов, присутствие которых возможно во всех типах межатомных промежутков [3].

В работах [4, 5] обнаружены особенности синтеза защитных покрытий из твёрдых и сверхтвёрдых материалов, т.е. плёнок карбидов, нитридов и боридов переходных металлов, которые проявляются в зависимости формируемой структуры и соответственно свойств плёнок (твёрдости, модуля упругости, электросопротивления) от энергии падающих ионов, независимо от метода получения плёнок (вакуумно-дуговой метод, высокочастотный (ВЧ) магнетронный метод, магнетронное распыление на постоянном токе (ПТ)).

В плёнках и покрытиях из карбидов, нитридов и боридов переходных металлов, в результате изменения условий осаждения (потенциала смещения, температуры подложки, давления рабочего газа и т.д.), может происходить формирование текстуры и образование столбчатой структуры плёнок. Причём карбидные и нитридные покрытия переходных металлов (TiN, TiC, HfN, HfC и др.) при составах близких к стехиометрическому имеют текстуру роста плоскостью (111) [6–10]. Хорошо изучены тонкие покрытия карбидов и нитридов переходных металлов (особенно TiC, WC и TiN, WN) [11], в то же время, практически не исследованы процессы формирования многокомпонентных и высокоэнтропийных нитридных и боридных плёнок.

Целью данной работы является выяснение структурных закономерностей, происходящих в результате синтеза покрытий тугоплавких соединений на подложке.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ литературных данных показал, что для данного класса соединений имеют место общие закономерности их формирования в плёночном состоянии — наличие (волокнистой) структуры [2, 4] (рис. 1) и формирование при этом текстуры роста. Причём, для карбидных и нитридных покрытий переходных металлов имеют место два возможных направления роста $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$, для диборидов переходных металлов таковым является $\langle 0001 \rangle$. Данные особенности формирования плёночных соединений определяются их структурными особенностями, которые зависят от условий получения синтезируемых покрытий.

2.1. Структура и свойства карбидных и нитридных покрытий переходных металлов

В рассматриваемых нитридных и карбидных покрытиях переходных металлов эта закономерность проявляется в образовании структуры «типа NaCl» с преимущественной ориентацией и формированием столбчатой структуры.

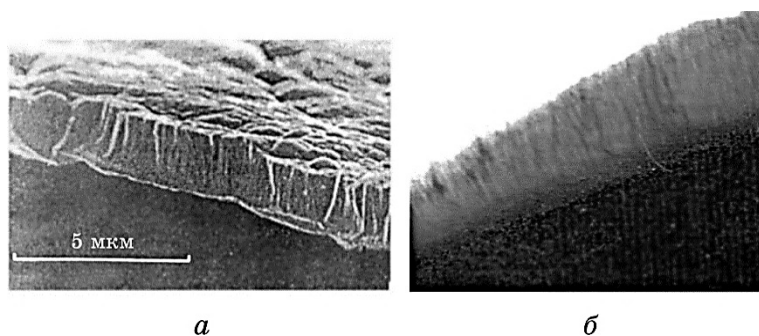


Рис. 1. Поверхность излома плёнки TiN полученной методом магнетронного неактивного распыления в постоянном токе (а), излом плёнки со столбчатой структурой TaB₂ (б).

Fig. 1. The TiN film fracture surface obtained by nonreactive magnetron sputtering method in direct current (а), film break with a columnar structure TaB₂ (б).

В работах [6, 7] исследовались влияние толщины покрытия и парциального давления азота при распылении мишени TiN на формирование структуры и текстуры роста плёнок нитрида титана. Исследован процесс [6] изменения предпочтительной ориентации с толщиной плёнки и влияние энергии деформации на изменение критической толщины для TiN тонких плёнок. При увеличении толщины плёнки TiN, предпочтительная ориентация постепенно изменяется от (200) к (111). Значение критической толщины было оценено по рентгеновским дифракционным картинам, а результат был подтверждён ПЭМ поперечного сечения. При увеличении ВЧ-мощности или потенциала смещения подложки, а также при снижении рабочего давления, критическая толщина монотонно уменьшается за счёт снижения энергии деформации в единице объёма. Эти результаты показывают, что преимущественная ориентация тонкой плёнки TiN вызывается движущей силой, которая стремится к минимуму общей энергии, состоящей из поверхностной энергии и энергии деформации. В работе [7] рассматривается влияние парциального давления азота на предпочтительную ориентацию тонкой плёнки TiN, выращенной методом ВЧ напыления. Результаты показали, что увеличение парциального давления азота уменьшает энергию деформации, накопленную в TiN плёнке, за счёт уменьшения потока бомбардирующих частиц более высокой энергии в ходе процесса распыления и приводит к изменению предпочтительной ориентации плёнки от (111) к (200) плоскости.

В работе [8] были исследованы структура и остаточные напряжения методом дифракции рентгеновских лучей (XRD) для трёх различных систем нитридных покрытий (TiN или (Ti, Cr)N монослой-

ных и TiN/Ti двухслойных), осаждённых методом реактивного напыления на нержавеющую сталь AISI 304. Изменение типа текстуры (111) TiN на (200) $Ti_xCr_{1-x}N$ с повышением давления азота P_{N_2} авторы связывают с размерным фактором образующейся нанослойной структуры с чередующимися $Ti_xCr_{1-x}N$ - и $\beta-(CrTi)_2N$ -слоями и с изменением механизма релаксации сжимающих макронапряжений σ , возникающих в процессе зарождения и роста слоёв в условиях замещения части атомов Ti атомами Cr в ГЦК-решётке TiN [9]. Таким образом, происходит образование нитрида титана достехиометрического состава, и структура формируемых плёнок зависит от недостатка или избытка азота, так как этим определяется образование преимущественной химической связи. Для атома азота конфигурации $1s^22s^22p^3$ устойчивому состоянию, т.е. с наименьшей энергией, отвечает конфигурация, где все p -электроны занимают разные орбитали, что при составе, близком к стехиометрическому, приводит к образованию sp^3 -связей и направленной ковалентной связи с ориентацией $\langle 111 \rangle$. Поэтому для нитридов переходных металлов структурного типа NaCl (TiN, HfN, CrN) происходит формирование текстуры наиболее упакованных плоскостей (200), либо (111), в зависимости от процентного соотношения азота [10].

Подробные исследования карбидов, нитридов и карбонитридов переходных металлов описаны в работах J. Musila с соавторами. Так, в монографии [11] исследовано влияние потенциала смещения и температуры подложки, т.е. удельной энергии, выделяющейся на подложке, на формирование структуры покрытий нитридов переходных металлов. Замечено, что при парциальном давлении азота $(0,3-0,4)P_{N_2}/P_{Ar}$ формируются покрытия TiN со структурой NaCl с преимущественной ориентацией (200). При этом нанотвёрдость таких плёнок составляет $\cong 34,6$ ГПа. При давлении азота $(0,2-0,3)P_{N_2}/P_{Ar}$ формируется плёнка TiN с преимущественной ориентацией (111), причём твёрдость такого покрытия составляет $\cong 36,1$ ГПа. Таким образом, при низких давлениях азота $(0,2-0,3)P_{N_2}/P_{Ar}$ происходит преимущественное формирование нитридов переходных металлов плоскостью (111), при увеличении процентного соотношения азота происходит изменение ориентации на (200). В работе [12] авторы наблюдали изменения ориентации (111) и (200) в зависимости от давления азота и температуры подложки. Интересно, что при температуре подложки 600°C замечено формирование текстуры по направлению $\langle 100 \rangle$ при более низких давлениях азота, чем в работах [4-6], т.е. можно сделать вывод, что преимущественная ориентация зависит, в основном, от энергетических условий формирования покрытия, которые являются определяющими при формировании структуры, в том числе электронной, получаемого покрытия.

Анализируя приведённые результаты исследований плёнок нит-

ридов переходных металлов со структурой NaCl можно сделать вывод, что покрытия формируются преимущественно с текстурой роста (111) или (200), либо и той и другой [12] и имеют столбчатую (волокнистую) структуру и высокие остаточные напряжения. В работах [13–16] анализируется влияние кинетики роста, морфологии и остаточных напряжений на формирование ориентации плёнок нитридов переходных металлов. Согласно работам [13–16], кинетические факторы (анизотропия поверхностных коэффициентов диффузии, подвижность адатомов и ударно каскадные эффекты) влияют на преимущественное направление роста. С одной стороны, плоскость (111) является плоскостью наиболее плотной упаковки для NaCl структуры, в тоже время плоскость (200) является наиболее открытым направлением каналообразования. Поэтому, плоскость (200) имеет более высокую вероятность существования, чем плоскость (111) (анизотропия ударного эффекта). С другой стороны, диффузия адатомов металла на поверхности (111) меньше, чем на поверхности (200), поэтому адатомы на плоскостях (200) могут быть включены (введены) в плоскость (111). Следовательно, является преимущественное направление (111). При этом покрытия нитридов переходных металлов, обладающие столбчатой структурой и текстурой роста (111) либо (200), как показывают литературные данные, имеют более высокие физико-механические характеристики [17], по сравнению с покрытиями, не обладающими такой структурой.

Анализируя литературные данные для карбидов переходных металлов [18, 19] можно сделать вывод, что при определённых энергетических условиях происходит формирование текстуры и столбчатой структуры, как и при формировании нитридных покрытий переходных металлов. Причём тип и совершенство преимущественной ориентации плёнки WC [19] со структурой NaCl зависит от скорости осаждения, и, соответственно, от энергии и доли падающих частиц в ионизированном состоянии. При скорости осаждения $w = 0,4-0,5$ нм/с наблюдалась столбчатая структура [111], при увеличении скорости выше 0,5 нм/с наблюдалась текстура [100], что соответствует одной из наиболее плотноупакованных плоскостей, аналогично, как и для покрытий нитридов металлов.

В работе [20] проведены исследования и сравнительный анализ формирования нитридов и карбидов Ti, Al, Zr. Показано, что нитриды и карбиды Ti, Zr и Al имеющие структуру NaCl формируются преимущественно плоскостью (111). На рисунке 2 изображены дифрактограммы карбида титана (параметры осаждения: реактивный газ — C_2H_2 , давление — $4 \cdot 10^{-2}$ – $6 \cdot 10^{-2}$ и больше 100 В), на которых мы можем наблюдать различные дифракционные пики в зависимости от типа подаваемого в камеру газа (ацетилен или метан).

На рисунке 2, а представлена дифрактограмма плёнки TiC, полу-

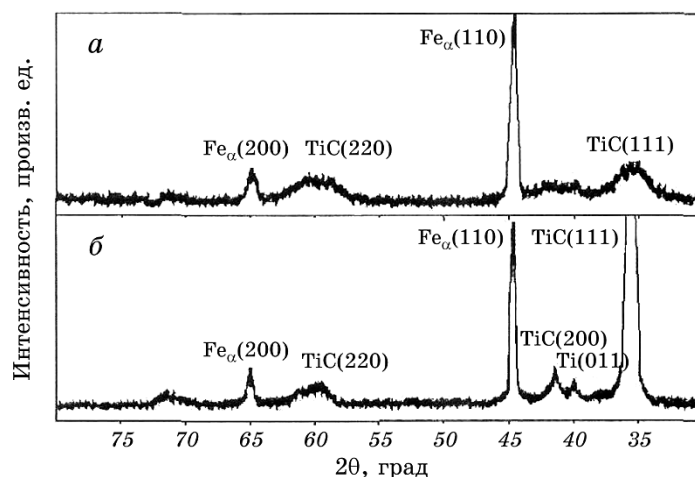


Рис. 2. Диффрактограммы плёнок карбида титана: C_2H_2 (а), CH_4 (б).

Fig. 2. Diffractograms of titanium carbide films: C_2H_2 (а), CH_4 (б).

ченной с использованием рабочего газа C_2H_2 , на которой видно два пика (220) и (111). При подаче в рабочую камеру CH_4 (рис. 2, б) пик (111) становится преимущественным, дифракционный пик (220) остаётся без изменений, начинает расти пик (200). Это свидетельствует о том, что формирование преимущественной ориентации роста плёнки TiC зависит как от температуры, так и от реакционной газовой смеси находящейся в рабочей камере.

На рисунке 3 представлены диффрактограммы (Ti, Al)N покрытий, на которых наблюдается изменение интенсивности дифракционного пика (111) (Ti, Al)N с возрастанием тока в катоду Ti. Для (Ti, Al)N на рис. 3, а (при $I = 90$ А) отчётливо видны преимущественный пик (111) и слабый пик (220) для нитрида титана. На рисунке 3, б видно, что при снижении силы тока до $I = 50$ А величина пика (111) снижается, пик (220) вовсе пропадает, что свидетельствует о зависимости ориентации роста плёнок от силы тока. Проанализировав два случая изменения дифракционных пиков для карбида титана и нитрида титана, можно сделать вывод о подобии структурных особенностей формирования нитридов и карбидов переходных металлов.

В работе [21] показана зависимость формирования структуры и текстуры роста плёнок TiC от количества импульсов (10, 20, 30) при использовании устройства фокусирования плотной плазмы, что также подтверждает зависимость формирования наноструктурных плёнок с преимущественной ориентацией от определённых энергетических условий.

В монографии [22] подробно исследовано влияние условий синте-

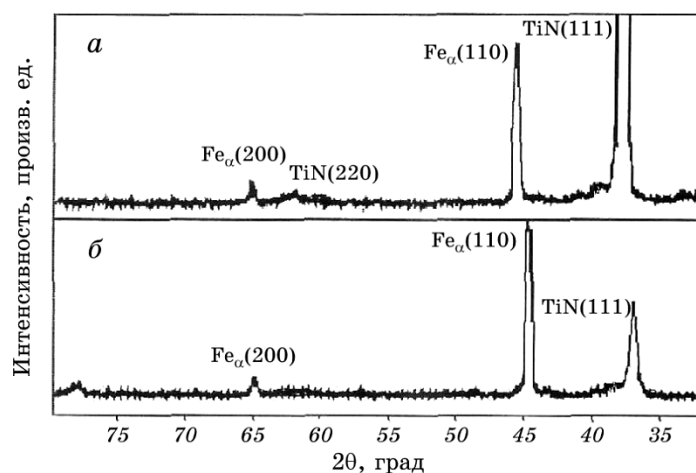


Рис. 3. Дифрактограммы плёнок (Ti, Al)N: $I_{\text{Ti}} = 90$ А (а), $I_{\text{Ti}} = 90$ А (б).

Fig. 3. Diffractograms of (Ti, Al)N films: $I_{\text{Ti}} = 90$ A (a), $I_{\text{Ti}} = 90$ A (b).

за (смесь газов, температура подложки и влияние легирующего элемента) на формирование структуры карбидов переходных металлов. На рисунке 4 показано влияние легирующих элементов на формирование структуры $(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{C}$. Рисунок наглядно иллюстрирует, что преимущественная ориентация (111) при увеличении содержания легирующего элемента (x) переходит в структуру (200), но не линейно. Данный процесс достигает своего максимума при содержании легирующего элемента (Fe) $x = 0,51$.

2.2. Формирование структуры и свойств многокомпонентных и высокоэнтропийных плёнок карбонитридов переходных металлов

Особенности формирования структуры нитридных и карбидных плёнок рассмотрены для трёхкомпонентных систем Me–Si–N в работах Musila [23–28], для четырёхкомпонентных Zr–Ti–Si–N и Ti–Hf–Si–N покрытий в работах [29–33].

В работе [29] исследовались структура и механические свойства покрытий Zr–Ti–Si–N, полученных при распылении мишеней Zr–Ti–Si (Zr — 92%, Ti — 3,9%, Si — 4,1%) и (Zr — 64,2%, Ti — 32,1%, Si — 3,7%) с использованием вакуумно-дугового источника «Булат-6». Показано, что при изменении давления газа от 0,3 Па до 0,7 Па и потенциале смещения –100–200 В происходит формирование текстуры роста плоскостью (111) (Zr, Ti)N с различной степенью текстурированности (рис. 5) [29]. Во всем исследованном интервале давлений и потенциалов смещения (–100 и –200 В), для покрытий, нанесённых на стальную подложку, по рентгенодифрак-

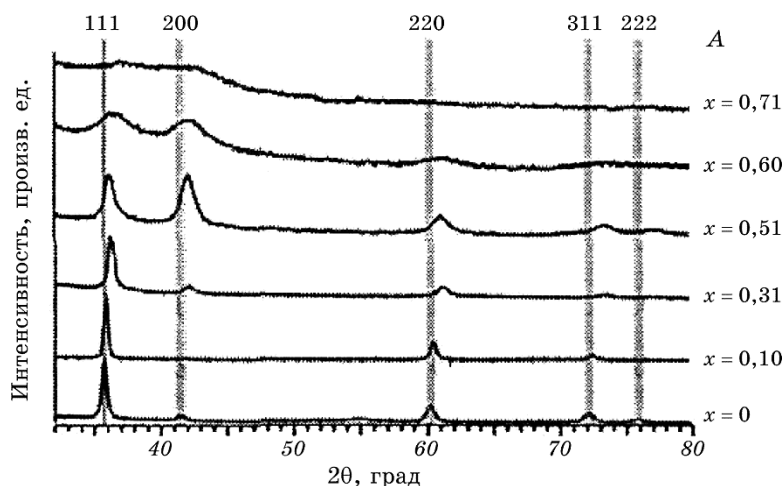


Рис. 4. Дифрактограммы плёнок с различным содержанием легирующих элементов.

Fig. 4. Diffractograms of films with different contents of alloying elements.

тометрическим спектрам явно определяются дифракционные рефлексы, относящиеся к твёрдому раствору (Zr, Ti)N на основе ZrN с кубической решёткой типа NaCl. Повышение потенциала смещения от -100 до -200 В приводит к появлению и усилению текстуры роста с плоскостью (111), параллельной поверхности. Наиболее сильная текстура имеет место при -200 В и давлении $0,3$ Па.

Как и для предыдущей серии образцов, нанесённых на стальную подложку, во всем исследованном интервале давлений и потенциалов смещения (-100 и -200 В) по рентгенодифрактометрическим спектрам явно определяются дифракционные рефлексы, относящиеся к твёрдому раствору (Zr, Ti)N на основе ZrN с кубической решёткой типа NaCl. Повышение потенциала смещения от -100 до -200 В приводит к появлению и усилению текстуры роста с плоскостью (111), параллельной поверхности. Наиболее сильная текстура при -200 В и давлении $0,3$ Па. В случае более высокого давления $0,6$ Па в случае потенциала смещения -200 В происходит формирование второй оси текстуры (220).

Определённые методом аппроксимации средние размеры кристаллитов (Ti, Zr)N твёрдого раствора в этой серии образцов изменялись от 38 нм для $U = -100$ В, $P = 0,3$ Па и 55 нм для $U = -200$ В, $P = 0,7$ Па до 75 нм для $U = -200$ В, $P = 0,3$ Па.

Во всем исследованном интервале давлений и потенциалов смещения (-100 и -200 В) по рентгенодифрактометрическим спектрам в плёнках микронной толщины выявляются кристаллиты (Zr, Ti)N твёрдого раствора на основе кубической решётки типа NaCl. Разме-

ры кристаллитов находятся в нанометровом диапазоне и составляют 25–75 нм. Повышению размеров кристаллитов в направлении падения плёнообразующих частиц (перпендикулярно плоскости роста) способствует повышение потенциала смещения от -100 до -200 В. Такое увеличение размеров коррелирует с появлением текстуры роста кристаллитов [111]. Увеличение текстурированности плёнок приводит к повышению их твёрдости.

Таким образом, размеры образующихся кристаллитов изменялись в пределах 25–85 нм в зависимости от приложенного потенциала смещения, при этом нанотвёрдость плёнки, измеренная с помощью индентора Берковича составляла 33–37 ГПа.

Этими же авторами разработан и исследован новый вариант сверхтвёрдых наноструктурных покрытий на основе Ti–Hf–Si–N [30], при этом осаждали плёнки из спечённого катода Ti–Hf–Si при

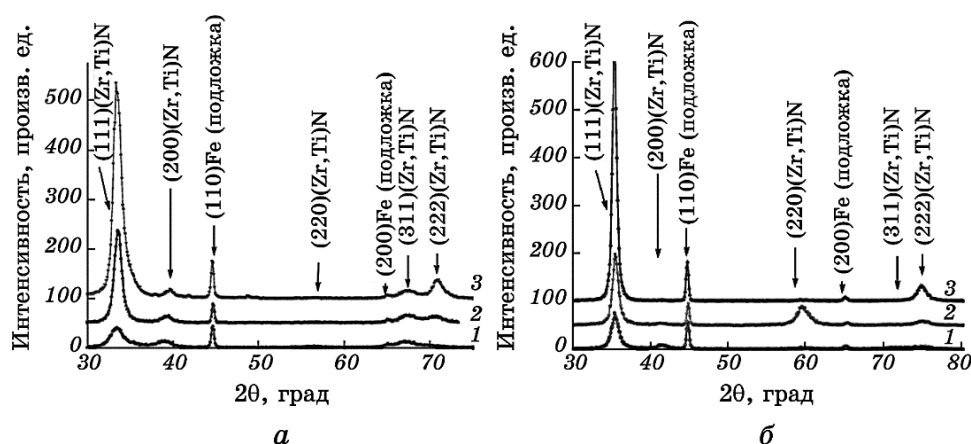
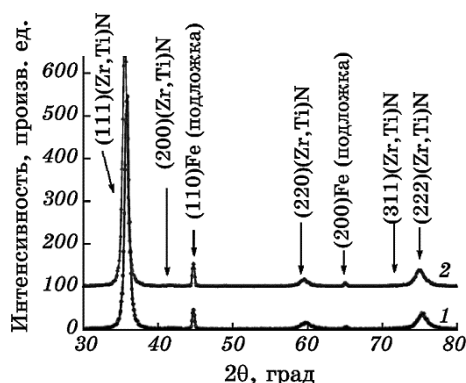


Рис. 5. Участки дифракционных спектров покрытий серии 1 (с небольшим содержанием титана): $U = -100$ В, $P = 0,3$ Па (1); $U = -200$ В, $P = 0,7$ Па (2); $U = -200$ В, $P = 0,3$ Па (3) [25] (а). Участки дифракционных спектров покрытий серии 2 (с небольшим содержанием титана): $U = -100$ В, $P = 0,3$ Па (1); $U = -200$ В, $P = 0,7$ Па (2); $U = -200$ В, $P = 0,3$ Па (3) [25] (б). Участки дифракционных спектров покрытий серии 3 (с большим содержанием титана и сепарацией ионно-плазменного потока) при $U = -200$ В: $P = 0,1$ Па (1) и $0,8$ Па (2) [25] (в).

Fig. 5. Segments of X-ray diffraction spectra of films of the first series (with a small content of titanium): $U = -100$ V, $P = 0.3$ Pa (1); $U = -200$ V, $P = 0.7$ Pa (2); $U = -200$ V, $P = 0.3$ Pa (3) [25] (a). Segments of X-ray diffraction spectra of films of the second series (with a large content of titanium): $U = -100$ V, $P = 0.3$ Pa (1); $U = -200$ V, $P = 0.7$ Pa (2); $U = -200$ V, $P = 0.3$ Pa (3) [25] (b). Segments of X-ray diffraction spectra of films of the third series (with a large content of titanium and beam separation) at $U = -200$ V: $P = 0.1$ Pa (1) and 0.8 Pa (2) [25] (c).



6

Продолжение рис. 5.

Continuation of Fig. 5.

различных давлениях азота и подаваемых на подложку потенциалах смещения. Рентгеноструктурные исследования показали, что при изменении потенциала смещения, подаваемого на подложку, в осаждённом покрытии образуются либо одна фаза твёрдого раствора замещения (Ti, Hf)N с текстурой роста преимущественно плоскостью (200), либо две фазы: (Ti, Hf)N — твёрдый раствор и α -Si₃N₄ квазиаморфная фаза (размытые пики слабой интенсивности присутствующие на дифракционном спектре в интервале углов $2\theta = 40^\circ$ – 60° относятся к спектру пиков α -Si₃N₄ фазы (рис. 6, кривая 3)). В зависимости от потенциала смещения, подаваемого на подложку, обнаружены изменения размера нанозёрен от 3,9 до 10 нм, что приводило к значительному изменению нанотвёрдости в диапазоне $(37,4$ – $48,6) \pm 1,2$ ГПа.

При исследовании покрытий Ti–Hf–Si–N отмечено, что в зависимости от соотношения Hf/Ti изменяется степень текстуры. При этом определяющее влияние имеет текстура (200) (Ti, Hf)N (рис. 6) [30].

В продолжение исследований [31] показано, что при распылении Zr–Ti–Si мишеней в атмосфере азота с помощью ВЧ-магнетронного метода происходит формирование Ti–Zr–Si–N покрытий. Формируется твёрдый раствор (Zr, Ti)N с текстурой роста плоскостью (111), как показано на рис. 7 (кривая 1). Проведённые исследования термостабильности показали (рис. 7, кривая 2), что отжиг в вакууме при $T = 1180^\circ\text{C}$ в течение 30 мин приводит к уширению дифракционного пика (Zr, Ti)N (111) и появлению следов оксидов TiO₂, ZrO₂ и фазы β -Si₃N₄ (200).

В дальнейшем были проведены исследования [32, 33] структуры и механических свойств многокомпонентных покрытий TiAlCrYN, TiAlSiCuN и др. Показано [32], что при синтезе Ti–Zr–Si–N-покры-

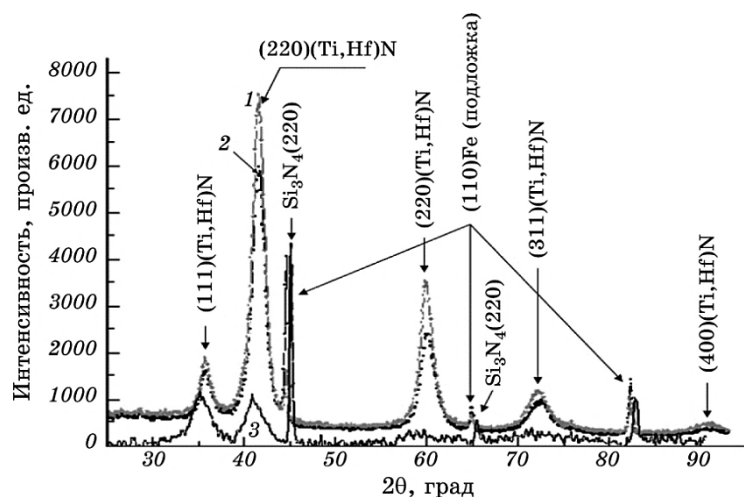


Рис. 6. Дифракционные спектры покрытий Ti–Hf–Si–N, полученные для различных серий образцов: кривая 1 — образец № 10 (серия 2), кривая 2 — образец № 11 (серия 2), кривая 3 — образец № 28 (серия 3) [26].

Fig. 6. Diffraction spectra of the Ti–Hf–Si–N coatings obtained for different series of samples: curve 1—sample No. 10 (series 2), curve 2—sample No. 11 (series 2), curve 3—sample No. 28 (series 3) [26].

тий происходит формирование текстуры роста (Zr, Ti)N (111) с размером кристаллитов 10–12 нм. При этом отмечается увеличение твёрдости (до 40,86 ГПа) по сравнению с однокомпонентными TiN и ZrN (36 ГПа). Соответствующая тенденция сохраняется для высокоэнтропийных многокомпонентных покрытий (TiHfZrVNb)N. Происходит формирование текстуры (111) (рис. 8) в зависимости от условий распыления. Значение твёрдости высокоэнтропийных покрытий увеличивается до 44,3 ГПа, что, на наш взгляд, связано с особенностями формируемой при этом электронной структуры.

Таким образом, на основании проведённого анализа экспериментальных данных, полученных в [32, 33], можно сделать вывод о том, что высокоэнтропийные плёнки, обладающие текстурой роста (111), имеют более высокие физико-механические характеристики по сравнению с плёнками таковой структурой не обладающими.

В качестве обобщения по наблюдаемому преимущественному росту кристаллитов в конденсате можно отметить, что формирование текстуры (111) находит следующее объяснение. Образование текстуры (111) в решётке типа NaCl (металлическая ГЦК-решётка и неметаллические атомы в октаэдрических междуузлиях) определяется, с одной стороны, тем, что такие плоскости в этом типе решётки являются наиболее плотноупакованными (с наибольшей ретикулярной плотностью) и монотипными по элементному составу, т.е.

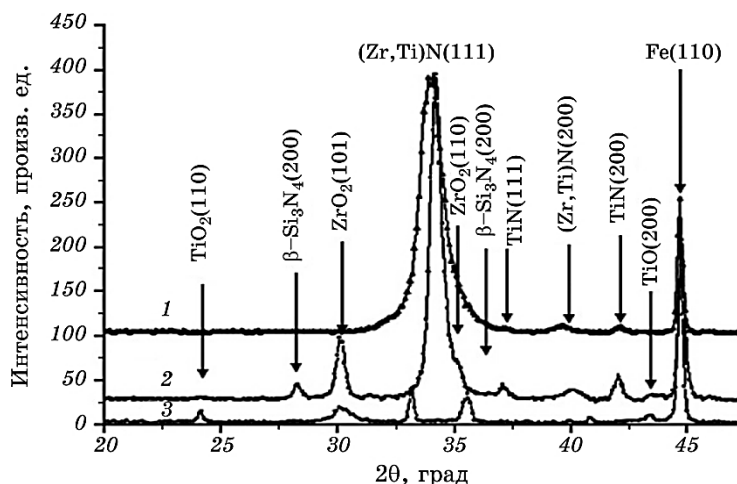


Рис. 7. Рентгенограмма конденсатов системы Zr–Ti–Si–N после осаждения (1) и 30 мин отжига: отжиг в вакууме при $T_{\text{an}} = 1180^\circ\text{C}$ (2), отжиг на воздухе при $T_{\text{an}} = 800^\circ\text{C}$ (3). Три неотмеченных пика соответствуют оксиду Fe_2O_3 в подложке Fe.

Fig. 7. Roentgenogram of the Zr–Ti–Si–N-system condensates after deposition (1) and after 30 min of annealing: annealing in a vacuum at $T_{\text{an}} = 1180^\circ\text{C}$ (2), annealing on air at $T_{\text{an}} = 800^\circ\text{C}$ (3). Three not marked peaks correspond to oxide Fe_2O_3 in the Fe substrate.

состоят только из атомов металла и (или) неметалла путём их чередования. Поэтому при достаточно высокой подвижности атомов этого достаточно, чтобы в процессе конденсации происходило расслоение и образование плотноупакованных (111) плоскостей на поверхности роста. Такой процесс усиливается с увеличением энергетического фактора при повышении потенциала смещения и невысоком давлении рабочей атмосферы, что позволяет уменьшить потери энергии на столкновения в межэлектродном промежутке.

2.3. Формирование структуры и свойств плёнок диборидов переходных металлов

При формировании плёнок диборидов переходных металлов (TiB_2 , CrB_2 , TaB_2 , VB_2 , HfB_2 и др.) замечен широкий спектр структурных состояний от аморфной до нанокристаллической столбчатой, с текстурой роста плоскостью (00.1) [34–41] (рис. 9) [51]. При этом степень текстуры в работах у различных авторов изменялась очень существенно, что указывало на различие условий получения плёнок.

Интерес к формированию текстуры (00.1) для плёнок диборидов переходных металлов обусловлен тем, что плёнки, имеющие такую

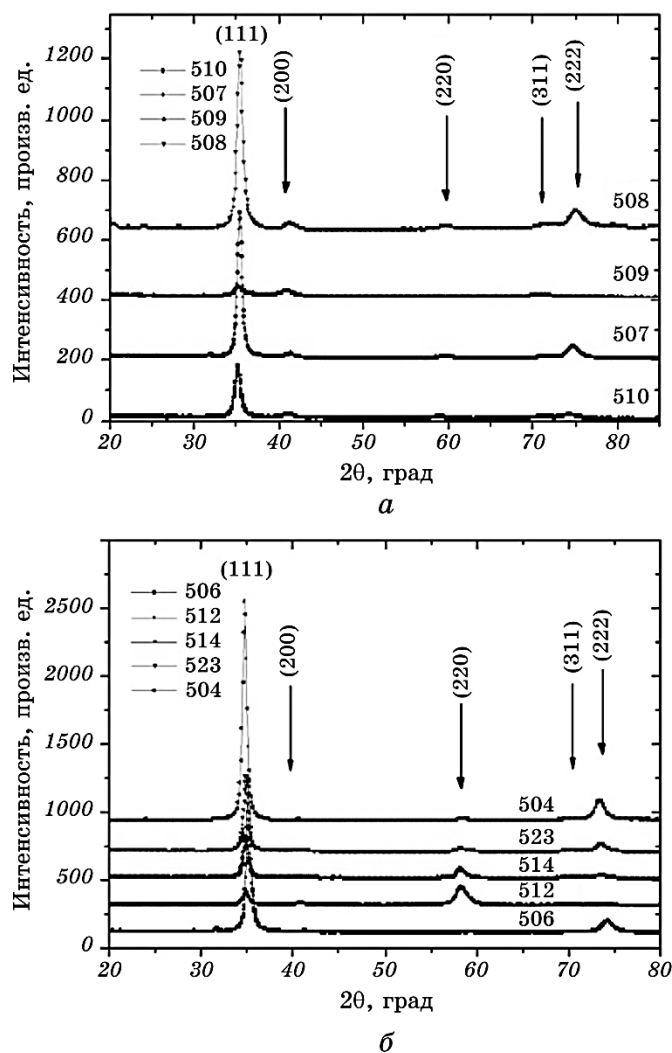


Рис. 8. Результаты дифракционного анализа для образцов серии 2.

Fig. 8. The results of X-ray diffraction analysis for the second series of samples.

текстуру и столбчатую структуру, по своим физико-механическим характеристикам, превосходят, как правило, аналогичные плёнки, не обладающие такой структурой.

Данный факт для плёнок TiB_2 был отмечен Н. Holleck [42] ещё в 1986 г. Например, для плёнок TiB_2 , имеющих столбчатую структуру и текстуру (00.1), авторы [43] получили твёрдость ≈ 70 ГПа, что в два раза выше, чем для массивного состояния ($\approx 33,7$ ГПа [46]). Кроме того, авторы в работе [43] исследуют влияние степени тек-

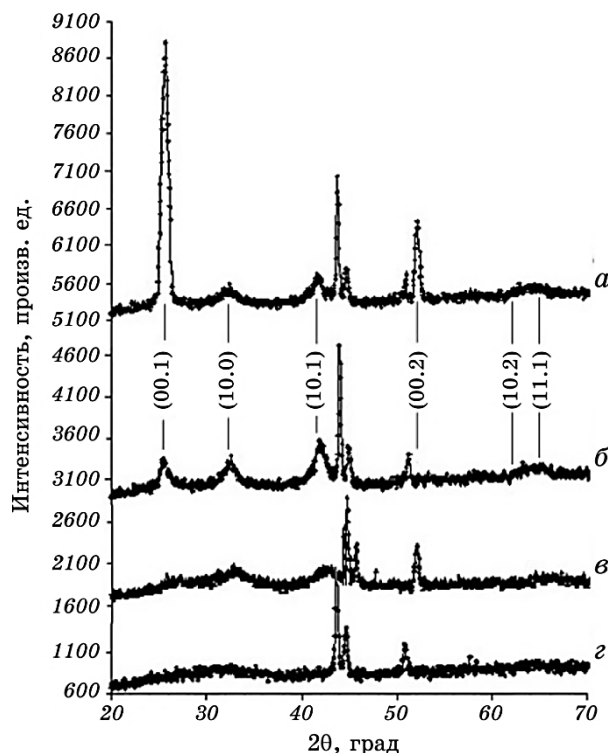


Рис. 9. Дифрактограммы плёнок HfB_2 : наноструктурная сильнотекстурированная плёнка (*a*), наноструктурная слаботекстурированная плёнка (*b*), наноструктурная плёнка (*c*), аморфоподобная плёнка (*d*).

Fig. 9. Diffractograms of the films HfB_2 : nanostructured strongly textured film (*a*), nanostructured weakly textured film (*b*), nanostructured film (*c*), amorphous-like film (*d*).

стуры (по плоскости (00.1)) на твёрдость полученных плёнок. Значения твёрдости изменялись от 59 до 77 ГПа и имели максимальное значение у плёнок с более совершенной текстурой.

На наш взгляд, полученные значения являются несколько завышенными, однако качественно они совпадают с данными других авторов. В работах [44, 45] авторы обращали внимание на формирование слабо выраженной столбчатой структуры в плёнках TiB_2 без образования текстуры (00.1). При этом твёрдость плёнок была достаточно высока и составляла $\approx 35\text{--}40$ ГПа при модуле упругости 350–400 ГПа, однако ниже, чем для сильнотекстурированных плёнок [43]. Это можно объяснить, как показано в [44], составом плёнок, которые, по данным оже-анализа содержали довольно много примесей азота, кислорода и углерода.

При распылении диборидов переходных металлов в смеси аргона

с азотом формирование плёнок с аксиальной текстурой (00.1) не происходило. Влияние парциального давления азота в рабочей смеси на образование диборидов CrB_2 , TaB_2 исследовано в работах [47, 48], в которых показано, что образуются многофазные плёнки MeB_2 и BN . В результате происходит снижение твёрдости и модуля упругости нанокompозитных плёнок по сравнению с текстурированными плёнками MeB_2 . Сравнительный анализ плёнок, имеющих столбчатую структуру и текстуру (00.1), с аморфными плёнками показал, что столбчатые наноструктурные плёнки имеют значения твёрдости и модуля упругости в 1,5–2 раза выше, чем плёнки, не имеющие такой ориентации.

В ряде работ был проведён сравнительный анализ, который показал, что для плёнок TiB_2 [17], имеющих столбчатую структуру и текстуру (00.1), значения твёрдости имели величину $\cong 33\text{--}36$ ГПа при модуле упругости 330–365 ГПа против 20,1 ГПа и 126 ГПа соответственно для плёнок в аморфном состоянии. Другие авторы [49] для квазибинарной системы Ti-W-B показали, что наибольшими значениями твёрдости и модуля упругости обладали плёнки, имеющие столбчатую структуру и текстуру (00.1), 37,9 ГПа и 317 ГПа против 27,3 ГПа и 291 ГПа для наноструктурных нетекстурированных плёнок. В продолжение работы [50] авторы провели сравнительный анализ структурных данных с результатами исследования твёрдости и модуля упругости полученных плёнок методом наноиндентирования. Они показали, что при повышении степени структурного упорядочения покрытия, которое наблюдается в интервале температур конденсации (300–700)°С, происходит непрерывный рост твёрдости и модуля упругости от $H = 28,6$ ГПа и $E = 290$ ГПа при $T_s = 300^\circ\text{C}$ до $H = 34,6$ ГПа и $E = 323$ ГПа при $T_s = 700^\circ\text{C}$. До 300°С плёнки находились в кластерном состоянии, при этом значения их твёрдости и модуля упругости находились в пределах $H = 13\text{--}19$ ГПа и $E = 160\text{--}200$ ГПа, что указывало на зависимость их характеристик от размерного фактора.

Аналогичные результаты наблюдались также для диборида хрома. В работе [38] сильнотекстурированные плёнки по направлению $\langle 00.1 \rangle$ имели нанотвёрдость в пределах 42–49 ГПа против 33 ГПа [47] и 27–28 ГПа [41] у плёнок со слабо выраженной аксиальной текстурой, при которой ось C совпадает с направлением роста покрытий. Полученные результаты превосходят также в 1,5–2,0 раза значение твёрдости (21 ГПа [46]) в массивном состоянии. Подобные результаты получены нами для плёнок диборидов тантала и гафния: плёнки со столбчатой структурой и текстурой (00.1) имели твёрдость $\cong 44$ ГПа [51] против 28 ГПа [46] в массивном состоянии.

Также в работе [51] показано, что имеет место явно выраженная зависимость механических свойств покрытий диборидов гафния от их структурного состояния и состава.

Сравнительный анализ физико-механических характеристик нанокристаллических, аморфно-кристаллических и аморфоподобных плёнок диборидов переходных металлов показал, что нанокристаллические плёнки по своим характеристикам превосходят аморфно-кристаллические и аморфные. Причём, «сверхстехиометрические» покрытия по своим показателям превосходят стехиометрические, что даёт возможность судить об определяющей роли ковалентной связи В–В при их синтезе.

Сильнотекстурированные плёнки диборидов переходных металлов, полученные при потенциале смещения -50 В (ПТ) или $+50$ В (ВЧ) и температуре подложки $(500-550)^\circ\text{C}$ [4], обладали наиболее высокими значениями нанотвёрдости: $H_V = 44$ ГПа (CrB_2), 44 ГПа (HfB_2), $48,5$ ГПа (TiB_2), 44 ГПа (TaB_2). При этом исследования состава показали увеличение концентрации по бору для TiB_2 [38–40], TaB_2 и HfB_2 в пределах $\text{B}/\text{Me} = 2,2-2,6$, что, вероятно, связано с особенностями электронной структуры плёнок диборидов переходных металлов [52], приводящими к увеличению нанотвёрдости по сравнению со стехиометрическими плёнками, для которых $H_V = 33$ ГПа (CrB_2), 36 ГПа (HfB_2), 37 ГПа (TiB_2) и 35 ГПа (TaB_2) соответственно.

В работе [52] предлагается гипотеза, согласно которой «эффект сверхстехиометрии» плёнок диборидов переходных металлов связан с образованием дополнительной связи В–В (и/или В–Ме), образующейся в межзёрненном пространстве, что, в свою очередь, приводит к возникновению сверхтвёрдости формируемых покрытий.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведён анализ условий формирования тонких покрытий тугоплавких соединений: карбидов, нитридов и боридов переходных металлов. Продемонстрирована зависимость формируемой структуры и соответственно свойств покрытий от энергетических условий получения покрытий. Описаны выявленные особенности синтеза защитных покрытий твёрдых и сверхтвёрдых материалов.

В зависимости от энергетических условий формирования плёнки и покрытия могут находиться в аморфном и нанокристаллическом состояниях, а также в нанокристаллическом состоянии с преимущественно ориентированной (волокнистой) структурой. Для нитридных покрытий переходных металлов возможны два направления преимущественного роста: плоскостью (111) или (200). Плоскость (111) является плоскостью наиболее плотной упаковки для NaCl-структуры, в тоже время плоскость (200) является наиболее открытым направлением каналообразования.

Формирование плёнок карбидов переходных металлов, также как и нитридов, зависит от энергетических условий их синтеза. Для плёнок карбидов и нитридов переходных металлов получена общая

закономерность их формирования: сначала формируется текстура (111), а затем — (200).

Особенности формирования структуры и свойств многокомпонентных высокоэнтропийных покрытий TiAlCrYN, TiAlSiCuN, TiHfSiN и др. показали, что происходит формирование твёрдого раствора замещения с текстурой роста с плоскостью (111) либо (200). При синтезе Ti–Zr–Si–N покрытий происходит формирование текстуры роста (Zr, Ti)N (111) с размером кристаллитов 10–12 нм и отмечается увеличение нанотвёрдости (до 40,8 ГПа) по сравнению с однокомпонентными TiN и ZrN. Соответствующая тенденция сохраняется для многокомпонентных высокоэнтропийных покрытий, происходит формирование текстуры (111) и увеличение нанотвёрдости до 44,3–48,6 ГПа. Преимущественное направление роста нитридных многокомпонентных и высокоэнтропийных покрытий определяется сложным механизмом взаимодействия «кинетиических» эффектов, которые связаны с самим процессом роста.

Плётки диборидов переходных металлов (структурный тип AlB_2) так же, как и вышеперечисленные, в зависимости от энергетических условий их синтеза, формировались от аморфных до нанокристаллических, а также нанокристаллических с преимущественной ориентацией и имеющих столбчатую структуру. Для плёнок диборидов переходных металлов имела место преимущественная ориентация роста (00.1). Показано, что формирование структуры плёнок диборидов переходных металлов тоже определяется терморациационным эффектом, т.е. энергией падающих частиц и температурой подложки. Из анализа следует, что наиболее высокие физико-механические характеристики имели плётки с преимущественной ориентацией (0001) и имеющие столбчатую структуру. Сильнотекстурированные «сверхстехиометрические» плётки диборидов тантала, гафния и титана имели наивысшие значения нанотвёрдости 43,9, 44,0 и 48,5 ГПа соответственно, что, вероятно, связано с особенностями электронной структуры (образование дополнительной связи В–В (и/или В–Ме)) плёнок диборидов переходных металлов. Также можно отметить аномально высокие значения величины упругого восстановления для плёнок диборидов титана (82%), тантала (88%) [12] и гафния (87%), которые близки к алмазу (100%), что говорит об их высокой износостойкости.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Погребняк, А. П. Шпак, Н. А. Азаренков, В. М. Береснев, *Успехи физических наук*, № 1: 35 (2009).
2. R. A. Andrievski, G. V. Kalinnikov, J. Jauberteau, and J. Bates, *J. Mater. Sci.*, 35: 2799 (2000).
3. Р. А. Андриевский, П. И. Спивак, *Прочность тугоплавких соединений и*

- материалов на их основе: Справочник* (Челябинск: Металлургия: 1989).
4. A. A. Goncharov, *Phys. Met. Metallogr.*, **111**, No. 3: 314 (2011).
 5. А. Д. Погребняк, А. А. Багдасарян, И. В. Якущенко, В. М. Береснев, *Успехи химии*, **83**, № 11: 1027 (2014).
 6. U. C. Oh, J. H. Je, and J. Y. Lee, *J. Mater. Res.*, **10**, No. 3: 634 (1995).
 7. H. H. Yang, J. H. Je, and K.-B. Lee, *J. Mater. Sci. Lett.*, No. 14: 1635 (1995).
 8. M. Leoni, P. Scandi, S. Rossi, L. Fedrizzi, and Y. Massiani, *Thin Solid Films*, **345**: 263 (1999).
 9. В. В. Кунченко, А. А. Андреев, Ю. В. Кунченко, Г. Н. Картмазов, *Вопросы атомной науки и техники*, № 3: 87 (2004).
 10. V. Valdova, *J. Alloys Compd.*, **219**, Nos. 1–2: 83 (1995).
 11. J. Musil, P. Banoch, and P. Zeman, *Plasma Surface Engineering and Its Practical Applications* (USA: Research Signpost Publisher: 2007).
 12. E. Penilla and J. Wang, *J. Nanomater.*, **2008**: 267161 (2008).
 13. G. Abadias, *Surf. Coat. Technol.*, **202**: 2223 (2008).
 14. P. Patsalas, C. Gravalidis, and S. Logothetidis, *J. Appl. Phys.*, **96**: 6234 (2004).
 15. D. Gall, S. Kodambaka, M. A. Wall, I. Petrov, and J. E. Greene, *J. Appl. Phys.*, **93**: 9086 (2003).
 16. L. Hultman, J. E. Sundgren, J. E. Greene, D. B. Bergstrom, and I. Petrov, *J. Appl. Phys.*, **78**: 5395 (1995).
 17. P. Panich, S. Wangyao, and P. Hannongbua, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, No. 13: 117 (2006).
 18. J.-E. Sundgren, *Thin Solid Films*, **128**: 21 (1985).
 19. А. А. Козьма, С. В. Малыгин, О. В. Соболев, *Физ. мет. металловед.*, **87**, № 3: 30 (1999).
 20. V. Braic, M. Braic, G. Balaceanu, A. Pavelescu, and A. Vladescu, *Rom. Rep. Phys.*, **55**, No. 3: 275 (2003).
 21. R. S. Rawat, P. Lee, T. White, and S. Lee, *27th European Physical Society Conference on Controlled Fusion and Plasma* (Budapest: 2000), vol. **24B**, p. 484.
 22. O. Wilhelmsson, *ACTA Universitatis Upsaliensis (Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 353)* (Uppsala: 2007).
 23. Z. G. Li, M. Mori, S. Miyake, M. Kumagai, H. Saito, and Y. Muramatesu, *Surf. Coat. Technol.*, **193**: 345 (2005).
 24. H. Zeman, J. Musil, and P. Zeman, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **22**, No. 3: 646 (2004).
 25. J. Suna, J. Musil, V. Ondok, and J. H. Han, *Surf. Coat. Technol.*, **200**, Iss. 22–23: 6293 (2006).
 26. M. Nose, Y. Deguchi, T. Mae, E. Honbo, T. Nagae, and K. Nogi, *Surf. Coat. Technol.*, **174–175**: 261 (2003).
 27. X. D. Zhang, W. J. Meng, W. Wang, L. E. Rehn, P. M. Baldo, and R. D. Evans, *Surf. Sci. Technol.*, **177–178**: 325 (2004).
 28. J. Musil, R. Daniel, J. Soldan, and P. Zeman, *Surf. Coat. Technol.*, **200**, Iss. 12–13: 3886 (2006).
 29. O. V. Sobol, A. D. Pogrebnyak, and V. M. Beresnev, *Phys. Met. Metallogr.*, **112**, No. 2: 188 (2011).
 30. А. Д. Погребняк, М. В. Каверин, В. М. Береснев, *Журнал технической физики*, **84**, № 1: 86 (2014).

31. A. D. Pogrebnjak, A. Pshyk, V. M. Beresnev, and B. R. Zhollybekov, *J. Frict. Wear*, **35**, No. 1: 55 (2014).
32. V. Ivashenko, S. Veprek, A. D. Pogrebnjak, and B. Postolnyi, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **15**: 11 (2014).
33. A. D. Pogrebnjak, I. V. Yakushchenko, A. A. Bagdasaryana, O. V. Bondar, R. Krause-Rehberg, G. Abadias, P. Chartier, K. Oyoshi, Y. Takeda, V. M. Beresnev, and O. V. Sobol, *Mater. Chem. Phys.*, **147**, No. 3: 1079 (2014).
34. А. А. Гончаров, Г. К. Волкова, В. А. Коновалов, В. В. Петухов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **28**, № 12: 1621 (2006).
35. А. А. Гончаров, В. А. Коновалов, В. А. Ступак, *Письма в ЖТФ*, **33**, № 5: 12 (2007).
36. А. А. Гончаров, В. В. Петухов, Д. Н. Терпий, П. И. Игнатенко, В. А. Ступак, *Неорганические материалы*, **41**, № 7: 799 (2005).
37. А. А. Гончаров, В. В. Петухов, Д. С. Чайка, *Физ. мет. металловед.*, **100**, № 3: 26 (2005).
38. K. L. Dahm, L. R. Jordan, J. Naase, and P. A. Dearnley, *Surf. Coat. Tech.*, **108–109**: 413 (1998).
39. E. Kelesoglu and C. Mitterer, *Surf. Coat. Technol.*, **98**: 1483 (1998).
40. А. А. Гончаров, *Phys. Solid State*, **50**, No. 1: 168 (2008).
41. Д. В. Штанский, С. А. Кулинич, Е. А. Левашов, J. J. Moore, *Физика твёрдого тела*, **45**, № 6: 1122 (2003).
42. H. Holleck, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4**, No. 6: 2661 (1986).
43. F. Kunc, J. Musil, P. H. Mayrhofer, and C. Mitterer, *Surf. Coat. Technol.*, **175**: 744 (2003).
44. Р. А. Андриевский, Г. В. Калинин, Н. П. Коблев, Я. М. Сойфер, Д. В. Штанский, *Физика твёрдого тела*, **39**, № 10: 1859 (1997).
45. Р. А. Андриевский, Г. В. Калинин, Д. В. Штанский, *Физика твёрдого тела*, **42**, № 4: 741 (2000).
46. Г. В. Самсонов, И. М. Виницкий, *Тугоплавкие соединения: Справочник* (Москва: Металлургия: 1976).
47. Д. В. Штанский, Ф. В. Кирюханцев-Корнеев, А. Н. Шевейко, И. А. Башкова, О. В. Малочкин, Е. А. Левашов, Н. Б. Дьяконова, И. В. Лясоцкий, *Физика твёрдого тела*, **47**: 242 (2005).
48. А. А. Goncharov, V. V. Petukhov, S. N. Dub, and V. A. Kononov, *Phys. Metals Metallogr.*, **105**, Iss. 4: 362 (2008).
49. О. В. Соболев, С. Н. Дуб, О. Н. Григорьев, А. Н. Стеценко, А. А. Подтележников, *Сверхтвёрдые материалы*, № 5: 38 (2005).
50. О. В. Соболев, *Физика твёрдого тела*, **49**, № 6: 1104 (2007).
51. А. А. Goncharov, S. N. Dub, A. V. Agulov, and V. V. Petukhov, *J. Superhard Mater.*, **37**, No. 6: 422 (2015).
52. А. И. Bazhin, А. А. Goncharov, А. Д. Pogrebnjak, V. A. Stupak, and S. A. Goncharova, *Phys. Metals Metallogr.*, **117**, Iss. 6: 594 (2016).

REFERENCES

1. A. D. Pogrebnjak, A. P. Shpak, N. A. Azarenkov, and V. M. Beresnev, *Physics-Uspekhi*, **52**: 29 (2009).
2. R. A. Andrievski, G. V. Kalinnikov, J. Jauberteau, and J. Bates, *J. Mater. Sci.*,

- 35: 2799 (2000).
3. R. A. Andrievskiy and P. I. Spivak, *Prochnost' Tugoplavkikh Soedineniy i Materialov na Ikh Osnove: Spravochnik* [The Strength of Refractory Compounds and Materials on Their Basis: Handbook] (Chelyabinsk: Metallurgiya: 1989) (in Russian).
 4. A. A. Goncharov, *Phys. Met. Metallogr.*, **111**, No. 3: 314 (2011).
 5. A. D. Pogrebnjak, A. A. Bagdasaryan, I. V. Yakushchenko, and V. M. Beresnev, *Rus. Chem. Rev.*, **83**, Iss. 11: 1027 (2014).
 6. U. C. Oh, J. H. Je, and J. Y. Lee, *J. Mater. Res.*, **10**, No. 3: 634 (1995).
 7. H. H. Yang, J. H. Je, and K.-B. Lee, *J. Mater. Sci. Lett.*, No. 14: 1635 (1995).
 8. M. Leoni, P. Scandi, S. Rossi, L. Fedrizzi, and Y. Massiani, *Thin Solid Films*, **345**: 263 (1999).
 9. V. V. Kunchenko, A. A. Andreev, Yu. V. Kunchenko, and G. N. Kartmazov, *Voprosy Atomnoy Nauki i Tekhniki*, No. 3: 87 (2004) (in Russian).
 10. V. Valdova, *J. Alloys Compd.*, **219**, Nos. 1–2: 83 (1995).
 11. J. Musil, P. Banoch, and P. Zeman, *Plasma Surface Engineering and Its Practical Applications* (USA: Research Signpost Publisher: 2007).
 12. E. Penilla and J. Wang, *J. Nanomater.*, **2008**: 267161 (2008).
 13. G. Abadias, *Surf. Coat. Technol.*, **202**: 2223 (2008).
 14. P. Patsalas, C. Gravalidis, and S. Logothetidis, *J. Appl. Phys.*, **96**: 6234 (2004).
 15. D. Gall, S. Kodambaka, M. A. Wall, I. Petrov, and J. E. Greene, *J. Appl. Phys.*, **93**: 9086 (2003).
 16. L. Hultman, J. E. Sundgren, J. E. Greene, D. B. Bergstrom, and I. Petrov, *J. Appl. Phys.*, **78**: 5395 (1995).
 17. P. Panich, S. Wangyao, and P. Hannongbua, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, No. 13: 117 (2006).
 18. J.-E. Sundgren, *Thin Solid Films*, **128**: 21 (1985).
 19. A. A. Koz'ma, S. V. Malykhin, and O. V. Sobol', *Fiz. Met. Metalloved.*, **87**, No. 3: 30 (1999) (in Russian).
 20. V. Braic, M. Braic, G. Balaceanu, A. Pavelescu, and A. Vladescu, *Rom. Rep. Phys.*, **55**, No. 3: 275 (2003).
 21. R. S. Rawat, P. Lee, T. White, and S. Lee, *27th European Physical Society Conference on Controlled Fusion and Plasma* (Budapest: 2000), vol. **24B**, p. 484.
 22. O. Wilhelmsson, *ACTA Universitatis Upsaliensis (Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 353)* (Uppsala: 2007).
 23. Z. G. Li, M. Mori, S. Miyake, M. Kumagai, H. Saito, and Y. Muramatesu, *Surf. Coat. Technol.*, **193**: 345 (2005).
 24. H. Zeman, J. Musil, and P. Zeman, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **22**, No. 3: 646 (2004).
 25. J. Suna, J. Musil, V. Ondok, and J. H. Han, *Surf. Coat. Technol.*, **200**, Iss. 22–23: 6293 (2006).
 26. M. Nose, Y. Deguchi, T. Mae, E. Honbo, T. Nagae, and K. Nogi, *Surf. Coat. Technol.*, **174–175**: 261 (2003).
 27. X. D. Zhang, W. J. Meng, W. Wang, L. E. Rehn, P. M. Baldo, and R. D. Evans, *Surf. Sci. Technol.*, **177–178**: 325 (2004).
 28. J. Musil, R. Daniel, J. Soldan, and P. Zeman, *Surf. Coat. Technol.*, **200**, Iss. 12–13: 3886 (2006).

29. O. V. Sobol, A. D. Pogrebnyak, and V. M. Beresnev, *Phys. Met. Metallogr.*, **112**, No. 2: 188 (2011).
30. A. D. Pogrebnyak, M. V. Kaverin, and V. M. Beresnev, *Tech. Phys.*, **59**, Iss. 1: 85 (2014).
31. A. D. Pogrebnyak, A. Pshyk, V. M. Beresnev, and B. R. Zhollybekov, *J. Frict. Wear*, **35**, No. 1: 55 (2014).
32. V. Ivashenko, S. Veprek, A. D. Pogrebnyak, and B. Postolnyi, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **15**: 11 (2014).
33. A. D. Pogrebnyak, I. V. Yakushchenko, A. A. Bagdasaryana, O. V. Bondar, R. Krause-Rehberg, G. Abadias, P. Chartier, K. Oyoshi, Y. Takeda, V. M. Beresnev, and O. V. Sobol, *Mater. Chem. Phys.*, **147**, No. 3: 1079 (2014).
34. O. A. Goncharov, G. K. Volkova, V. A. Konovalov, and V. V. Petukhov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **28**, No. 12: 1621 (2006) (in Russian).
35. A. A. Goncharov, V. A. Konovalov, and V. A. Stupak, *Pis'ma v ZhTF*, **33**, No. 5: 12 (2007) (in Russian).
36. A. A. Goncharov, V. V. Petukhov, D. N. Terpiy, P. I. Ignatenko, and V. A. Stupak, *Neorganicheskie Materialy*, **41**, No. 7: 799 (2005) (in Russian).
37. A. A. Goncharov, V. V. Petukhov, and D. S. Chayka, *Fiz. Met. Metalloved.*, **100**, No. 3: 26 (2005) (in Russian).
38. K. L. Dahm, L. R. Jordan, J. Haase, and P. A. Dearnley, *Surf. Coat. Tech.*, **108–109**: 413 (1998).
39. E. Kelesoglu and C. Mitterer, *Surf. Coat. Technol.*, **98**: 1483 (1998).
40. A. A. Goncharov, *Phys. Solid State*, **50**, No. 1: 168 (2008).
41. D. V. Shtanskiy, S. A. Kulinich, E. A. Levashov, and J. J. Moore, *Fizika Tverdogo Tela*, **45**, No. 6: 1122 (2003) (in Russian).
42. H. Holleck, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4**, No. 6: 2661 (1986).
43. F. Kunc, J. Musil, P. H. Mayrhofer, and C. Mitterer, *Surf. Coat. Technol.*, **175**: 744 (2003).
44. R. A. Andrievskiy, G. V. Kalinnikov, N. P. Koblev, Ya. M. Soyfer, and D. V. Shtanskiy, *Fizika Tverdogo Tela*, **39**, No. 10: 1859 (1997) (in Russian).
45. R. A. Andrievskiy, G. V. Kalinnikov, and D. V. Shtanskiy, *Fizika Tverdogo Tela*, **42**, No. 4: 741 (2000) (in Russian).
46. G. V. Samsonov and I. M. Vinit'skiy, *Tugoplavkie Soedineniya: Spravochnik* [Refractory Compounds: Handbook] (Moscow: Metallurgiya: 1976) (in Russian).
47. D. V. Shtanskiy, F. V. Kiryukhantsev-Korneev, A. N. Sheveyko, I. A. Bashkova, O. V. Malochkin, E. A. Levashov, N. B. D'yakonova, and I. V. Lyasotskiy, *Fizika Tverdogo Tela*, **47**: 242 (2005) (in Russian).
48. A. A. Goncharov, V. V. Petukhov, S. N. Dub, and V. A. Konovalov, *Phys. Metals Metallogr.*, **105**, Iss. 4: 362 (2008).
49. O. V. Sobol', S. N. Dub, O. N. Grigor'ev, A. N. Stetsenko, and A. A. Podtelevnikov, *Sverkh'tverdye Materialy*, No. 5: 38 (2005) (in Russian).
50. O. V. Sobol', *Fizika Tverdogo Tela*, **49**, No. 6: 1104 (2007) (in Russian).
51. A. A. Goncharov, S. N. Dub, A. V. Agulov, and V. V. Petukhov, *J. Superhard Mater.*, **37**, No. 6: 422 (2015).
52. A. I. Bazhin, A. A. Goncharov, A. D. Pogrebnyak, V. A. Stupak, and S. A. Goncharova, *Phys. Metals Metallogr.*, **117**, Iss. 6: 594 (2016).