

## ХАРАКТЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ, СОСТАВА И СВОЙСТВ ПЛЕНОК ДИБОРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ PVD-МЕТОДАМИ

А.А. Гончаров

*Донбасская государственная машиностроительная академия (Краматорск)*

Поступила в редакцию 03.03.2011

Проведен анализ характерных особенностей формирования структуры, состава и свойств плёнок диборидов переходных металлов в аморфном, кластерном и нанокристаллическом состояниях. Показано, что наиболее характерной морфологической особенностью формирования плёнок диборидов переходных металлов является (колумнарная) столбчатая структура с текстурой роста плоскостью (00,1), при этом происходит формирование стехиометрических или сверхстехиометрических покрытий с размерами зерна не менее 20 нм. Если энергии, поставляемой растущей плёнке было недостаточно, чтобы стимулировать ее кристаллизацию, то происходит формирование покрытия в кластерном или аморфном состояниях. Анализ физико-механических характеристик показал, что нанокристаллические пленки по своим показателям намного превосходили кластерные или аморфные. Причем, наивысшие значения имели сверхстехиометрические ( $V/Me \approx 2,4$ ) нанокристаллические пленки, что дает возможность судить об определяющей роли химической связи В-В при их синтезе.

**Ключевые слова:** наноструктура, пленки, наноиндентирование, механические свойства.

Проведений аналіз характерних особливостей формування структури, складу і властивостей плівок диборидів перехідних металів в аморфному, кластерному та нанокристалічному станах. Показано, що найбільш характерною морфологічною особливістю формування плівок диборидів перехідних металів є волокниста (колумнарна) стовпчаста структура з текстурою зростання площиною (00,1), при цьому відбувається формування стехіометричних або надстехіометричних покриттів з розмірами зерна не менше 20 нм. Якщо енергії, що поставляється зростаючій плівці, було недостатньо, щоб стимулювати її кристалізацію, то відбувається формування в кластерному або аморфному станах. Аналіз фізико-механічних характеристик показав, що нанокристалічні плівки за своїми показниками набагато перевершували кластерні або аморфні. Причому, найвищі значення мали надстехіометричні ( $V/Me \approx 2,4$ ) нанокристалічні плівки, що дає можливість судити про визначальну роль хімічного зв'язку В-В при їх синтезі.

**Ключові слова:** наноструктура, плівки, наноіндентування, механічні властивості.

The analysis of characteristic features of forming of structure, composition and properties of films of transition-metal diborides in the amorphous, cluster and nanocrystallization states is done. It is noticed that the most characteristic morphological feature of forming of films of transition-metals diborides is a columned structure with texture of growth a plane (00.1), here stoichiometrical or superstoichiometrical with a grain size of  $\sim 20$  nm is formed. If the energys supplied to the growing film is insufficient in order to stimulate its crystallization and the formation of (00.1) growth texture, films amorphous or cluster are formed. The analysis of the physicomachanical descriptions showed that nanocrystallization films on the indexes far had excelled cluster or amorphous. Thus, superstoichiometrical ( $V/Me \approx 2,4$ ) nanocrystallization films had the greatest values, that enables to judge about the determining role of chemical connection of V-V at their synthesis.

**Keywords:** nanostructure, films, nanoindentation, mechanical properties.

### ВВЕДЕНИЕ

Плёночные покрытия диборидов переходных металлов ( $TiB_2$ ,  $CrB_2$ ,  $TaB_2$ ,  $HfB_2$ , и др.) в настоящее время активно исследуется благодаря их высоким физико-механическим характеристикам. Соединения данного класса имеют

высокие температуры плавления, поэтому синтез их в плёночном состоянии производится методами магнетронного распыления (ВЧ или ПТ).

Наиболее детальному исследованию структуры, состава и свойств подверглись плёнки

дидборида титана в работах Mitterer С. и Mauthofer Р.Н., и их сотрудников [1 – 9], полученных посредством неактивного d.c. – магнетронного распыления мишени  $TiB_2$ . Отмечалось [1], формирование плёнок дидборида титана с прекрасной колонной структурой и текстурой роста плоскостью (00,1), при этом были обнаружены сжимающие напряжения до 4 ГПа. В продолжение исследований было изучено: влияние ионной бомбардировки [3, 4, 9] и энергии активации рабочего газа [2] на структуру и свойства плёнок дидборидов титана.

Исследованию влияния энергии падающих частиц (т.е. потенциала смещения, приложенного к подложке), температуры и структурного состояния подложки на формирование структуры, субструктурные характеристики и физико-механические свойства плёнок дидборидов хрома, тантала и гафния, полученных методом неактивного ВЧ-магнетронного распыления (ПТ и ВЧ), посвящены работы [10 – 14, 21 – 29].

При этом, особенности синтеза плёночных материалов проявляются в зависимости формируемой структуры и соответственно свойств от энергии падающих частиц и температуры подложки, приводящие формированию плёночных конденсатов в различных структурных состояниях – аморфном, кластерном или нанокристаллическом.

Поэтому, целью данной работы является выявление характерных особенностей формирования структуры, состава и свойств плёнок дидборидов переходных металлов в различных структурных состояниях.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При формировании плёнок дидборидов переходных металлов ( $TiB_2$ ,  $CrB_2$ ,  $TaB_2$ ,  $VB_2$ ,  $HfB_2$  и др.) замечен широкий спектр морфологических структур от аморфно-кластерной до нанокристаллической, с текстурой роста плоскостью (00,1) и столбчатой структурой (рис. 1а, б, в). Наиболее характерной морфологической особенностью формирования плёнок дидборидов переходных металлов с высокими физико-механическими характе-

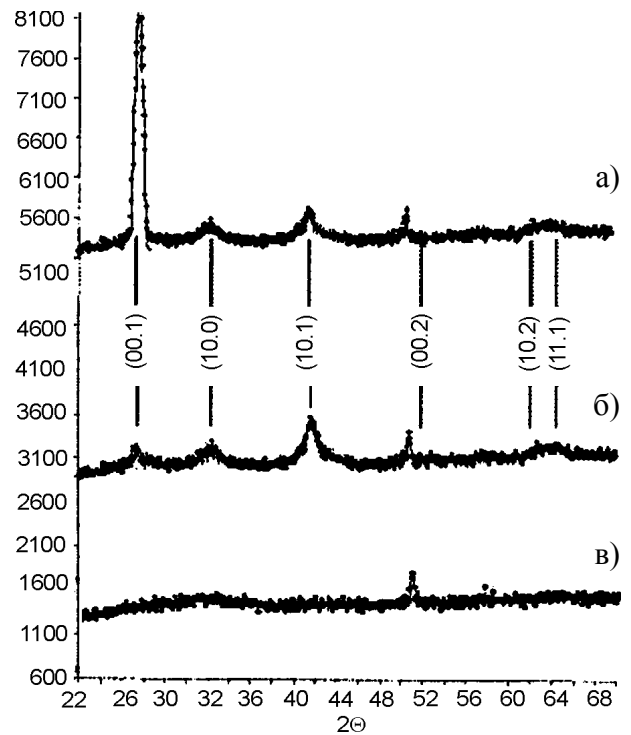


Рис. 1. Дифрактограммы плёнок  $HfB_2$  а) – кристаллическая плёнка с высокой степенью текстурированности; б) – кластерная; в) аморфная.

ристиками является столбчатая структура (рис. 2) и текстура роста плоскостью (00,1)

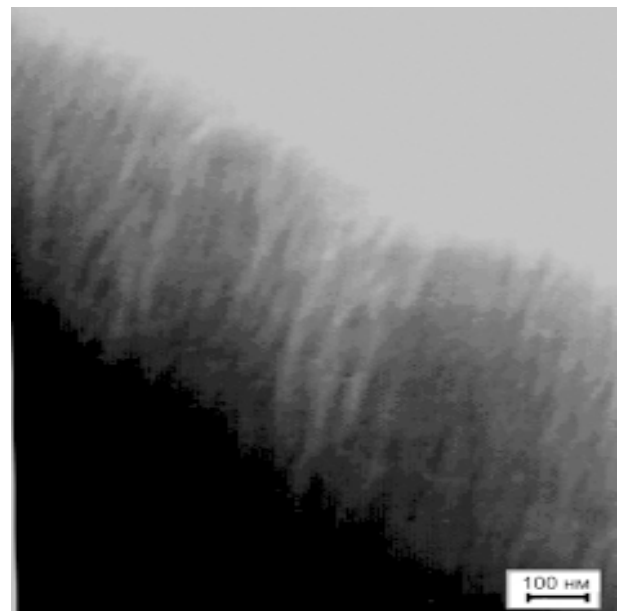


Рис. 2. Излом пленки столбчатой структуры.

(рис. 3а, б). При этом, основными факторами, влияющими на формирование структуры, состава и свойств плёночных покрытий являются температура осаждения и энергия плёнкообразующих частиц [15].

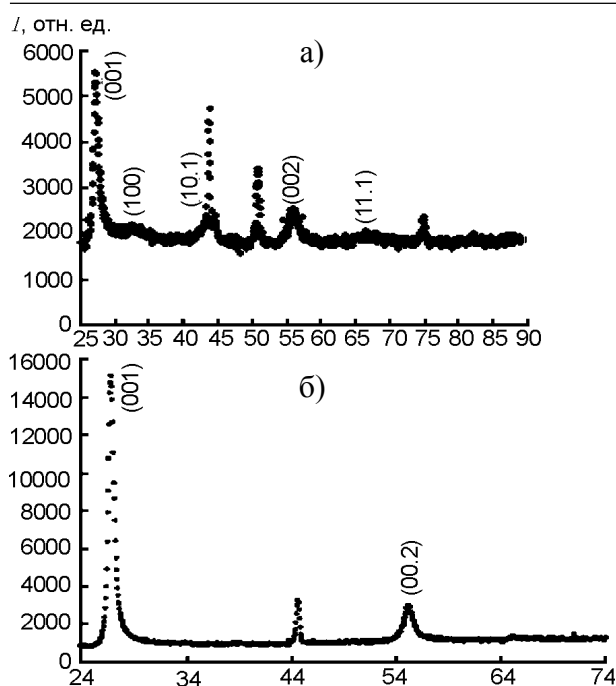


Рис. 3. Дифрактограммы плёнок диборида тантала: а) – стехиометрическая пленка, полученная при нулевом потенциале смещения; б) – сверхстехиометрическая пленка, полученная при положительном потенциале смещения +50 В.

Показано [23], что без предварительного подогрева подложки, знак и величина потенциала смещения оказывают существенное влияние на структуру, состав и физико-механические свойства формируемых покрытий. При нулевом и положительном потенциалах

смешения, подаваемых на подложкодержатель (рис. 2а, б), формировались текстурированные пленки с преимущественным ростом нормалью к плоскости (00,1). При этом [24], полученные текстурированные покрытия со столбчатой структурой демонстрировали значения нанотвёрдости и модуля упругости соответственно 35 и 266 ГПа (рис. 3а) с составом близким к стехиометрическому. Увеличение степени текстуры (рис. 3б) приводит к повышению значений нанотвёрдости и модуля упругости соответственно до 44 и 348 ГПа, при этом отмечаются завышения относительной концентрации по бору В/Ме ≈ 2,4 [23], то есть происходит образование сверхстехиометрических плёнок.

Сравнительный анализ, приведенных в табл. 1 данных, по исследованию состава и физико-механических характеристик плёнок диборидов переходных металлов, обладающих столбчатой (колунарной) структурой и текстурой роста плоскостью (00.1), показывает аналогичную взаимосвязь между физико-механическими свойствами и составом формируемых плёнок.

Сверхстехиометрические сильнотекстурированные плёнки обладали более высокими значениями твёрдости  $H_v = 44$  ГПа ( $\text{CrB}_2$ ), 44 ГПа ( $\text{HfB}_2$ ), 48,5 ГПа ( $\text{TiB}_2$ ), 44 ГПа ( $\text{TaB}_2$ )

Таблица 1

Структура, состав и физико-механические характеристики нанокристаллических плёнок с текстурой роста (00,1) и столбчатой структурой

| Мишень                    | Метод распыления | Состав В/Ме | Метод исследования        | Размер ОКР, нм | Твёрдость плёнки    |                    |                       | Литература |
|---------------------------|------------------|-------------|---------------------------|----------------|---------------------|--------------------|-----------------------|------------|
|                           |                  |             |                           |                | Микротвёрдость, ГПа | Нанотвёрдость, ГПа | Модуль упругости, ГПа |            |
| $\text{TiB}_2$            | Магнетрон (ПТ)   | 2,4         | ЕРМА                      | 20             | 70 – 77             | 48,5               | 400 ~ 500             | 1 – 9      |
| $\text{HfB}_2$            | ВЧ магнетрон     | 2,2 – 2,6   |                           | 20 – 50        | 72                  |                    |                       | 10         |
| $\text{HfB}_2$            | ВЧ магнетрон     | 2,4         | ВИМС                      | 20             |                     | 44                 | 396                   | 26         |
| $\text{CrB}_2$            | Магнетрон (ПТ)   | 2,4         | ЕРМА                      |                |                     | 46                 | 397                   | 12         |
| $\text{CrB}_2$            | Магнетрон (ПТ)   |             |                           | 20 – 50        |                     | 44,8               | –                     | 11         |
| $\text{TaB}_2$            | ВЧ магнетрон     | 2,4         | ВИМС                      | 20 – 40        |                     | 44                 | 348                   | 23, 24     |
| $\text{TiB}_2$            | Магнетрон (ПТ)   | 2,0         |                           |                |                     | 36                 | 365                   | 37         |
| $(\text{W,Ti})\text{B}_2$ | Триодное распыл. | 2,0         | Оже-ел. спектроскоп.      | 50             |                     | 37                 | 389                   | 17, 18     |
| $\text{HfB}_2$            | ВЧ магнетрон     | 2,0         | ВИМС                      | 20 – 40        |                     | 36                 | 340                   | 26         |
| $\text{CrB}_2$            | Магнетрон (ПТ)   | 2,0         | Оже-ел. спектр. LSH-10SAM | 20 – 40        |                     | 33                 | 276                   | 13         |
| $\text{TaB}_2$            | ВЧ магнетрон     | 2,0         | ВИМС                      | 20 – 40        |                     | 35                 | 266                   | 23, 24     |

по сравнению со стехиометрическими соответственно  $H\nu = 33$  ГПа, 36 ГПа, 37 ГПа и 35 ГПа.

Систематическое исследование структуры, состава и механических свойств пленок  $TiB_2$  показало [1 – 9], что пленки с текстурой роста (0001) состоящие из зерен с размерами ~20 нм были сверхстехиометрическими и являлись супертвердыми с микротвердостью в пределах приблизительно от 60 до 70 ГПа, нанотвердостью 48,5 ГПа и модулем упругости до ~500 ГПа. Измерение химического состава ЕРМА – методом показывает, что все текстурированные пленки (0001) с волокнистой структурой являются сверхстехиометрическими с отношением  $V/Ti = 2,4$  (табл. 1).

Получение сверхстехиометрических пленок диборидов титана и гафния с текстурой роста (00,1) методом ВЧ магнетронного распыления мишеней  $TiB_2$  и  $HfB_2$ , также отмечали авторы в работе [10]. При этом, наблюдалось изменение соотношения  $V/Ti = (2,2 + 2,6)$  в зависимости от приложенного потенциала смещения, а структура пленок состояла из кристаллитов с размерами 20 ÷ 50 нм. Измеренные при этом значения микротвердости ~72 ГПа хорошо коррелировали с результатами других авторов [6]. Аналогичную картину наблюдали авторы [11, 23, 24, 26] для пленок диборидов переходных металлов при исследовании нанотвердости и модуля упругости по методу Оливера и Фара [39].

Образование стехиометрических пленок с текстурой роста (0001) и столбчатой структурой на основе диборида титана  $(Ti, W)B_2$  и  $TiB_2$  приводит к снижению нанотвердости с 48,5 ГПа до 37 ГПа [17, 19, 20] и 36 ГПа [37] соответственно. Хочется отметить очень хорошую корреляцию результатов значений твердости 36 ГПа [37] и 37 ГПа [17, 19, 20], и модуля упругости 365 ГПа [37] и 389 ГПа [17 – 20], полученных различными авторами для стехиометрических пленок диборида титана и ионно-плазменных конденсатов квазибинарной системы  $TiB_2 - W_2B_5$  пересыщенного твердого раствора  $(Ti, W)B_2$  с гексагональной кристаллической решеткой типа  $AlB_2$  [17 – 20], что можно использовать для выявления определяющей роли связи В-В. Сопоставление результатов для различных значений

энергии распыления показало, что увеличение потенциала распыления от 0,6 до 3,2 кВ при величине ионного тока 250 мА приводит к увеличению степени текстуры (00,1), что в свою очередь приводит к росту нанотвердости от 27,3 до 37 ГПа и модуля упругости от 291 до 389 [17].

В ряде работ [13, 14, 24, 29] отмечается формирование стехиометрических пленок диборидов хрома, тантала и гафния со слабо выраженной текстурой роста (00,1). Пленки при этом, имели столбчатую структуру с размерами зёрен 20 ÷ 40 нм, значения нанотвердости составляли соответственно 33 ГПа, 35 ГПа и 36 ГПа и уступали значениям сверхстехиометрических пленок.

Общность закономерностей формирования структуры, состава и свойств пленок диборидов переходных металлов доказывает, что определяющей в диборидах переходных металлов является связь В-В, а замена одного металла другим к структурным изменениям не приводит [40, 41].

Формируемая текстура роста (00,1) пленок диборидов переходных металлов и высокое значение физико-механических характеристик (твердость, модуль упругости и т.д.) [1 – 9] синтезируемых пленок имели при этом главный недостаток: высокое сжимающее макронапряжение, наблюдаемое в пленках [1, 10, 21].

Надлежащим выбором энергии в данном случае при потенциале смещения –50 В и температуре подложки 550 °С в работе [6] получены толстые (до 8 мкм) супертвердые пленки (70 ГПа) практически в ненапряженном состоянии (~0,3 ГПа). Это означает, что при высокой твердости  $TiB_{2,4}$ -пленки, макронапряжения возникающие во время ее формирования, не могут быть решающими, а повышенная твердость пленки без напряжений, вероятно, вызвана сильным взаимодействием атомов Ti и В или его наноструктуры.

Также в работах [7, 13, 14, 23 – 25] показано, что пленки имеют структуру, при этом каждое столбчатое зерно состоит из зерен и субзерен размером ~20 нм. Расчеты величины ОКР коррелируют с результатами фрактографических исследований (рис. 2).

Кроме того, особенностью формирования текстурированных пленок диборидов переходных металлов является анизотропия размеров ОКР по направлению оси *c*, которые изменялись в пределах 20 ÷ 40 нм. С увеличением значения ОКР по *c* наблюдается и рост совершенства текстуры формируемых покрытий. Данный факт для текстурированных пленок TiB<sub>2</sub>, TaB<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub> и CrB<sub>2</sub> отмечали также авторы в работах [6, 10, 17, 19, 20, 13, 23 – 25].

Анализ результатов (табл. 1) приведенный для пленок диборидов переходных металлов IV и V групп, полученных различными авторами, позволяет выделить общие закономерности формирования их структуры, состава и свойств.

Наиболее характерной морфологической особенностью формирования является волокнистая (столбчатая структура) с текстурой роста плоскостью (00,1). При этом происходит формирование стехиометрических или сверхстехиометрических покрытий с размером зерна не менее 20 нм. Анализ физико-механических характеристик показал, что сверхстехиометрические покрытия по своим показателям превосходят стехиометрические, что даёт возможность судить об определяющей роли химической связи В-В при их синтезе.

Хотелось бы отметить также корреляцию между структурой и свойствами для пленок диборида гафния, полученных CVD- и PVD-методами [34, 35]. Текстурированные CVD-пленки уступали по своим физико-механическим характеристикам PVD-пленкам, и имели значение нанотвердости 40 ГПа (против 44 ГПа), при более высоком модуле упругости 430 ГПа (против 396 ГПа), что авторы связывали с примесями кислорода в пленках.

Если энергии, поставляемой растущей пленке недостаточно, чтобы стимулировать её кристаллизацию, формирование столбчатой структуры и текстуры роста плоскостью (00,1) не происходит. При этом нанокристаллит не достигает своей критической величины и происходит формирование пленок диборидов переходных металлов в кластерном или аморфном состояниях (рис. 3а, б).

Как показано в работе [38], кластерные модели строения бинарных соединений определяют по существу наличие в структуре нанокластеров размерами ~10 нм, т.е. 2 – 3 координационных сфер с металлическим и ковалентным характером межатомных связей.

Анализ результатов представленных в табл. 2, показал, что кластерное состояние соответствует формированию достехиомет-

Таблица 2  
Структура, состав и физико-механические характеристики кластерных (1 – 6) и аморфных (7 – 10) пленок диборидов переходных металлов

| Мишень               | Метод распыления                     | Состав В/Ме | Метод исследования   | Размер ОКР, нм  | Твёрдость плёнки    |                    |                       | Литература |
|----------------------|--------------------------------------|-------------|----------------------|-----------------|---------------------|--------------------|-----------------------|------------|
|                      |                                      |             |                      |                 | Микротвёрдость, ГПа | Нанотвёрдость, ГПа | Модуль упругости, ГПа |            |
| TiB <sub>2</sub>     | ПТ-магнет. расп.                     |             |                      |                 |                     | 25                 |                       | 7          |
| TiB <sub>2</sub>     | ПТ-магнет. расп.                     | 1,8         | XPS                  |                 | 48                  |                    |                       | 16         |
| TiB <sub>2</sub>     | ПТ-магнет. расп.<br>ВЧ магнет. расп. | 1,6<br>1,8  | Оже-ел. спектроскоп. | 4 – 8<br>5 – 10 | 49                  | 27                 | 350                   | 19 – 22    |
| (Ti,W)B <sub>2</sub> | Триодное распыл.                     |             | Оже-ел. спектроскоп. |                 |                     | 28,6               | 290                   | 17, 18     |
| TaB <sub>2</sub>     | ВЧ магнет. расп.                     | 1,8         | ВИМС                 | 10              |                     | 29                 | 287                   | 23 – 24    |
| HfB <sub>2</sub>     | ВЧ магнет. расп.                     | 1,8         | ВИМС                 | 10              |                     | 26                 | 250                   | 29         |
| TiB <sub>2</sub>     | ПТ-магнет. расп.                     |             |                      |                 |                     | 20,1               | 126                   | 36         |
| (W,Ti)B <sub>2</sub> | Триодное распыл.                     | 1,2 – 1,4   | Оже-ел. спектроскоп. |                 |                     | 13                 | 160                   | 37         |
| TaB <sub>2</sub>     | ВЧ магнет. расп.                     | 1,6         | ВИМС                 |                 |                     | 11,5               | 144                   | 23 – 28    |
| HfB <sub>2</sub>     | ВЧ магнет. расп.                     | 1,6         | ВИМС                 |                 |                     | 13                 | 174                   | 29         |

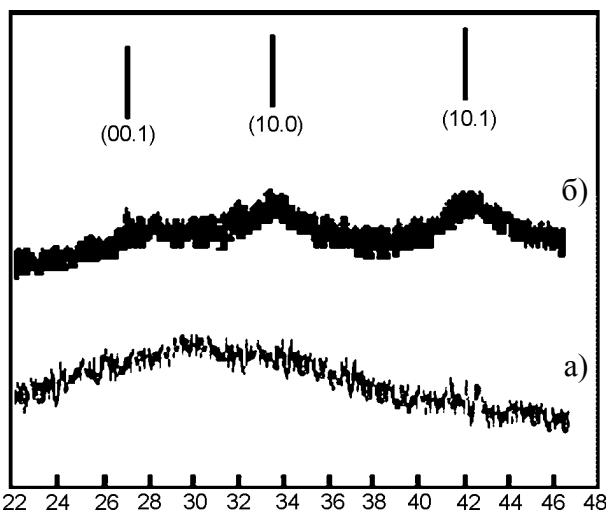


Рис. 4. Плёнки диборида гафния: а) – аморфная; б) – кластерная.

рических ( $V/Me \approx 1,8$ ) плёнок диборидов переходных металлов с размером зерна  $\sim 5 \div 10$  нм, и значениями нанотвёрдости порядка  $25 \div 29$  ГПа и модуля упругости  $250 \div 290$  ГПа, что значительно меньше, чем для плёнок в нанокристаллическом состоянии.

Как отмечалось в работе [6], при потенциале смещения на подложке  $-30$  В даже при температуре  $T_s = 550$  °С энергии, поставляемой растущей плёнке было недостаточно, чтобы стимулировать её кристаллизацию и формирование текстуры роста (00,1), при этом конденсировались кластерные плёнки, имеющие значения нанотвёрдости  $\sim 25$  ГПа [7].

Аналогично Р.А. Андриевским с сотрудниками в работах [30 – 34] при получении плёнок диборида титана магнетронным напылением в режиме постоянного тока со смещением  $-30$  В было обнаружено формирование наноструктурных плёнок  $TiB_2$  с малым размером кристаллитов (4 – 8 нм).

Переход в режим ВЧ магнетронного распыления без приложенного потенциала смещения и сохранение всех других параметров приводит к небольшому увеличению кристаллитов до (5 – 10 нм). Результаты исследования элементного состава методом оже-электронной спектроскопии подтверждают образование достехиометрической фазы диборида титана, с составом  $V/Me = 1,6 – 1,8$  в отличии от сверхстехиометрической фазы для плёнок с текстурой роста (00,1). Структурные особенности формируемых плёнок

нашли свое отражение при исследовании их физико-механических характеристик [26]: нанотвёрдость плёнок, была в пределах  $\sim 27$  ГПа, что было значительно меньше, по сравнению с текстурированными плёнками плоскостью (00,1).

Аналогичные структурные особенности формирования плёнок удалось реализовать при ВЧ-магнетронном распылении мишеней  $TaB_2$  и  $HfB_2$  без предварительного подогрева и подачи отрицательного потенциала смещения на подложке [23, 24, 29]. Происходит формирование аморфных плёнок, то есть, формируются низкоразмерные структуры с размером зерна меньше 5 нм с ослабленными связями. Представленные дифрактограммы (рис. 5а) показывают, что формируются аморфные плёнки с “квазикубической” структурой.

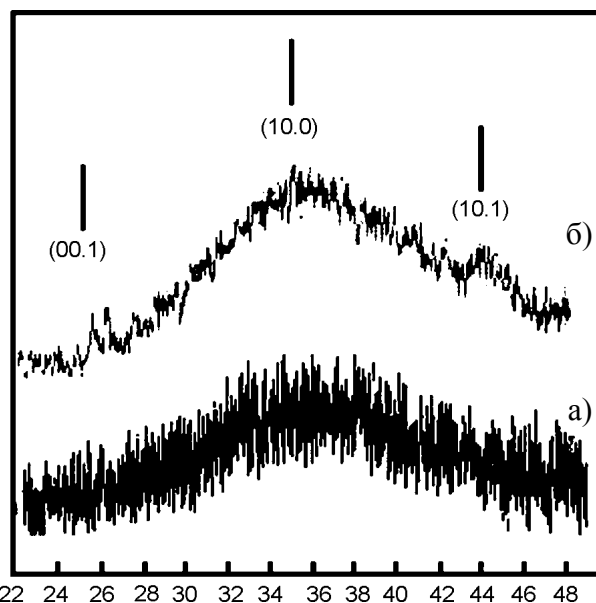


Рис. 5. Плёнки диборида тантала; а) – аморфная; б) – кластерная.

ВИМС исследования элементного состава плёнок показывают, что соотношение  $V/Me$  отличается от исходной фазы  $MeB_2$  и имеет значение  $V/Me \sim 1,5 \div 1,6$ .

Подогрев подложки до температуры 300 °С приводит к формированию кластерных плёнок диборидов переходных металлов (рис. 5б) с размерами ОКР  $\sim 5 – 10$  нм. Особенности структурного состояния нашли своё подтверждение при исследовании их физико-механических характеристик. Аморфные плёнки диборидов тантала и гафния имели

нанотвёрдости соответственно 11,5 и 13 ГПа, и модули упругости 144 и 174 ГПа. Процесс упорядочения приводит к увеличению размера зерна до 10 нм, и приводит к резкому увеличению нанотвёрдости до 29 ГПа и 26 ГПа для диборидов тантала и гафния, и модуля упругости соответственно до 287 и 250 ГПа, что, по-видимому, связано с формированием ковалентных связей В-В.

Аналогичные результаты получены авторами в работе [17] для плёнок квазибинарной системы Ti-W-B, образующих твёрдый раствор  $(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$ . Показано, что при температуре подложки до 300 °С плёнки находятся в аморфном состоянии, при этом значения их твёрдости и модуля упругости находились в пределах  $H_V \approx 13 \div 19$  ГПа и  $E \approx 160 \div 200$  ГПа соответственно, что указывало на зависимость их характеристик от размерного фактора. Переход в нанокластерное состояние приводит к формированию твёрдого раствора  $(\text{W}, \text{Ti})\text{B}_2$  и приводит также как и для диборида тантала и гафния к резкому увеличению твёрдости и модуля упругости до  $H = 28,6$  ГПа и  $E = 290$  ГПа соответственно, что ещё раз доказывает что в диборидах переходных металлов определяющей является связь В-В, а замена одного переходного металла другим приводит к изменению лишь параметров решётки [40]. В продолжении работы [17] в [18] показано, 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 300 °С до  $H = 34,6$  ГПа и  $E = 323$  ГПа при  $T_s = 700$  °С. При этом формируется слабая текстура плёнок  $(\text{W}, \text{Ti})\text{B}_2$  по направлению (00,1). Полученные результаты коррелируют с полученными данными для диборидов тантала  $H = 35$  ГПа [24] и гафния  $H = 36$  ГПа [26, 29].

Обращает на себя внимание тот факт, что для CVD-плёнок переход из кристаллического состояния в кластерное приводит к снижению нанотвёрдости от 40 ГПа до 25 ГПа, и в аморфное до 20 ГПа, что качественно полностью согласуется с вышеприведенными исследованиями.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что процессы формирования структуры, состава и свойств плёнок диборидов переходных металлов PVD и CVD-методами имеют общие закономерности, что дает возможность описать механизмы их формирования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ структуры, состава и свойств плёнок диборидов переходных металлов показал, что формирование пленочных покрытий в нанокристаллическом, кластерном и аморфном состояниях имеет явно выраженные характерные особенности.

Показано, что наиболее характерной морфологической особенностью формирования структуры пленочных покрытий диборидов переходных металлов является образование столбчатой структуры с текстурой роста плоскостью (00.1). При этом, происходит формирование стехиометрических  $\text{MeB}_2$  или сверхстехиометрических  $\text{MeB}_{2,4}$  плёнок с размером зерна ~20 нм и наивысшими значениями их твердости и модуля упругости.

Сравнительный анализ показывает, что сверхстехиометрические покрытия по своим показателям превосходят стехиометрические, что дает возможность судить об определяющей роли ковалентной связи В-В при их синтезе.

Если энергии поставляемой растущей плёнке, недостаточно, чтобы стимулировать её кристаллизацию, то формируемые зародыши не достигают критической величины и формирование текстуры роста (00.1) не происходит. При этом, происходит формирование достехиометрических ( $\text{B}/\text{Me} \sim 1,6 \div 1,8$ ) аморфных или кластерных плёнок диборидов переходных металлов.

Переход из нанокристаллического состояния в кластерное приводит к формированию достехиометрических плёнок ( $\text{B}/\text{Me} \sim 1,8$ ) с размерами зерна ~10 нм, и значениями нанотвёрдости и модуля упругости намного меньше, чем для нанокристаллического состояния.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Mitterer C., Rauter M., Rudhamm P. Sputter deposition of ultrahard coatings within the system Ti-B-C-N//Surf. and Coat. Technol. – 1990. – Vol. 41. Issue 3. – P. 351-363.
2. Losbichler P., Mitterer C. Non-reactively sputtered TiN and TiB<sub>2</sub> films: influence of activation energy on film growth//Surf. Coat. Techn. – 1997. – Vol. – 97. – P. 567-573.
3. Kelesoglu E., Mitterer C. Structure and properties of TiB<sub>2</sub> based coatings prepared by unbalanced DC magnetron sputtering//Surf. and Coat. Technol. – 1998. – Vol. 98, Issues 1-3. – P. 1483-1489.
4. Kelesoglu E., Mitterer C., Kazmanli M.K., Ürgen M. Microstructure and properties of nitride and diboride hard coatings deposited under intense mild-energy ion bombardment//Surf. and Coat. Technol. – 1999. – Vol. 116-119. – P. 133-140.
5. Mitterer C., Mayrhofer P.H., Beschliesser M., Losbichler P., Warbichler P., Hofer F., Gibson P.N., Gissler W., Hruba H., Musil J., Vlek J. Microstructure and properties of nanocomposite Ti-B-N and Ti-B-C coatings//Surf. and Coat. Technol. – 1999. – Vol. 120-121. – P. 405-411.
6. Kunc F., Musil J., Mayrhofer P.H., Mitterer F. Low stress superhard Ti-B films prepared magnetron sputtering//Surf. And Coat. Techn. – 2003. – Vol. 175. – P. 744-781.
7. Mayrhofer P.H., Mitterer C., Wen J.G., Greene J.E., Petrov J. Self-organized nanocolumnar structure in superhard TiB<sub>2</sub> thin films//Appl. Phys. Lett.– 2005. – Vol. 86. – P. 131909-131923.
8. Mayrhofer P.H., Mitterer C., Wen J.G., Petrov. Thermal induced self-hardening of nanocrystalline Ti-B-N films//Appl. Phys. – 2006. – Vol. 100. – P. 44301-44308.
9. Mayrhofer P., Mitterer C., Hultman, Clements H. Microstructural design of hard coatings//Progress in Material Scien.– 2006. – Vol. 51, Issue 8. – P. 1032-1114.
10. Herr W., Brozseit E. The influence of a heat treatment on the microstructure and mechanical properties of sputtered coatings//Surf. And Coat. Technol. – 1997. – Vol. 97. – P. 335-340.
11. Dahm K.L., Jordan L.R., Haase J., Dearnley. Magnetron sputter deposition of chromium diboride coatings//Surf. and Coat. Techn. – 1998. – Vol. 108. – P. 413-418.
12. Budnaa K.P., Mayrhofer P.H., Neidhard J., Hegedus E., Kovacs J., Toth L., Peczand B., Mitterer C. Effect of nitrogen-incorporation on structure, properties and performance of magnetron sputtered CrB<sub>2</sub>//Surf. and Coat. Technol. – 2008. – Vol. 202. – P. 3088-3093.
13. Штанский Д.В., Кулинич С.А., Левашов Е.А., Мооре J.J. Особенности структуры и физико-механических свойств наноструктурных тонких пленок//ФТТ. – 2003. – Т. 45. – С. 1122-1129.
14. Штанский Д.В., Кириуханцев Ф.В., Корнеев и др. Структура и свойства покрытий Ti-B-N, Ti-Cr-B-(N) и Cr-B-(N), полученных магнетронным распылением мишеней, приготовленных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза//ФТТ. – 2005. – Т. 47. – С. 242-251.
15. Соболев О.В. Факторы, обуславливающие формирование аморфноподобного и нанокристаллического структурного состояния в ионно-плазменных конденсатах//ФИП. – 2008. – Т. 6. – № 3-4. – С. 134-141.
16. Wang X., Martin P.J., Kinder T.J. Characteristics of TiB<sub>2</sub> films prepared by ion beam sputtering//Surf. and Coat. Techn. – 1996. – Vol. 78, Issues 1-3. – P. 37-41.
17. Соболев О.В., Дуб С.Н., Григорьев О.Н., Стеценко А.Н., Подтележников А.А. Особенности физического состава структуры, напряженного состояния и механических х-к конденсатов боридной системы W-Ti-B//Сверхтвердые материалы. – 2005. – Т. 5. – С. 38-47.
18. Соболев О.В. Процесс наноструктурного упорядочения в конденсатах системы W-Ti-B//ФТТ. – 2007. – Т. 49. – С. 1104-1110.
19. Dub S.N., Grigoryev O.N., Sobol O.V., Stetsenko A.N., Podtelezhnikov A.A. The effect of structure on mechanical properties of TiB<sub>2</sub>-W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> nanocrystalline coatings//Functional Materials. – 2006. – Vol. 13. – № 1. – P. 105-110.
20. Sobol O.V., Grigoryev O.N., Kunitsky Yu. A., Dub S.N., Podtelezhnikov A.A., Stetsenko A.N. Peculiarities of structure State and mechanical coatings//Science of Sintering. – 2006. – Vol. 38. – P. 63-78.
21. Гончаров А.А., Игнатенко П.И., Петухов В.В., Коновалов В.А., Волкова Г.К., Ступак В.А., Глазунова В.А. Состав, структура и свойства наноструктурных пленок боридов тантала//ЖТФ. – 2006. – Т. 76. – С. 87-90.
22. Гончаров А.А., Игнатенко П.И., Коновалов В.А., Ступак В.А., Волкова Г.К., Глазунова В.А., Петухов В.В. Фазообразование, структура и напряженное состояние наноструктурных пленок боридов тантала//ФММ. – 2007. – Т. 103. – С. 80-85.



23. Гончаров А.А., Коновалов В.А., Ступак В.А. Влияние потенциала смещения на структуру тонких пленок диборида тантала//Письма в ЖТФ. – 2007. – Т. 33. – С. 12-17.
24. Гончаров А.А., Коновалов В.А., Дуб С.Н., Ступак В.А., Петухов В.В. Структура, состав, и физико-механические характеристики пленок диборида тантала//ФММ. – 2009. – Т. 107. – С. 303-308.
25. Гончаров А.А., Коновалов В.А., Волкова Г.К., Ступак В.А. Влияние размерного эффекта на структуру нанокристаллических и кластерных пленок диборида гафния//ФММ. – 2009. – Т. 108. – С. 388-394.
26. Гончаров А.А., Агулов А.В., Петухов В.В. Некоторые закономерности формирования структуры и свойств пленок боридонитридов переходных металлов//Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35. – № 24. – С. 35-42.
27. Гончаров А.А. Механизм формирования столбчатой структуры пленок диборидов переходных металлов//ФТТ. – 2008. – Т. 50, №1. – С. 163-169.
28. Гончаров А.А. Физические процессы формирования структуры и свойств плёнок диборидов переходных металлов//ФММ. – 2011. – № 3. – С. 325-336.
29. Гончаров А.А., Дуб С.Н., Агулов А.В. Структура состав и физико-механические характеристики плёнок  $\text{HfB}_2$  и  $\text{Hf-B-N}$ //Сверх твёрдые материалы. – 2011. – in press.
30. Андриевский Р.А., Калинин Г.В., Кобелев Н.П., Солфер Я.М., Штанский Д.В. Структура и физико-механические свойства наноструктурных боридонитридных пленок//ФТТ. – 1997. – Т. 39. – С. 1859-1863.
31. Андриевский Р.А., Калинин Г.В., Штанский Д.В. Высокорастворимая просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия наноструктурных боридонитридных пленок//ФТТ. – 2000. – Т. 42, Вып. 4. – С. 741-746.
32. Андриевский Р.А., Калинин Г.В., Helgren N., Sandstrom P., Штанский Д.В. Наноиндентирование и деформационные характеристики наноструктурных боридонитридных плёнок//ФТТ.– 2000.– Т. 42, Вып. 9.–С. 1624-1627.
33. Калинин Г.В., Андриевский Р.А., Копылов В.Н. и др. Свойства наноструктурных и аморфных пленок системы  $\text{TiB}_2\text{B}_4\text{C}$ //ФТТ. – 2008. – Т. 50, № 2. – С. 360-364.
34. Yang Yu, Jayaraman S., Kim D.Y., Ginolann G.S., Abelson J.R. Crystalline texture in hafnium diboride thin films grown by chemical vapor deposition//Journal of Crystal. Growth. – 2006. – Vol. 294. – P. 389-395.
35. Jayaraman S., Gerbi J.E., Yang Y., Kim D.Y., Chatterjee A., Bellon P., Girolami G.S., Chevalier J.P., Abelson J.R.  $\text{HfB}_2$  and  $\text{Hf-B-N}$  hard coatings by chemical vapor deposition//Surf. and Coat. Technol. – 2006. – Vol. 200, Issues 22-23. – P. 6629-6633.
36. Panich N., Wangyao P., Hannongbua S., Snicharoendhai P. and Sun Y. Tribological study of nano-multilayered ultra-hard coatings based on  $\text{TiB}_2$ //Rev. Adv. Mater. Sci. – 2006. – Vol. 13. – P. 117-124.
37. Wiedeman R., Weihnacht and Heinrich Oettel. Structure and mechanical, properties of amorphous  $\text{Ti-B-N}$  coatings//Surf. and Coat. Techn. – 1999. – Vol. 116-119. – P. 302-309.
38. Глезер А.М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы//Рос. Хим. ж. – 2002. – Т. XLVL, № 5. – С. 57-63.
39. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments//J. Mater. Res. – 1992. – Vol. 7, № 6. – P. 1564-1583.
40. Самсонов Г.В., Винницкий И.М. Тугоплавкие соединения (справочник). 2-е изд. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
41. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Справочник. – Челябинск: Металлургия, 1989. – 368 с.

#### LITERATURA

1. Mitterer C., Rauter M., Rtsdhamm P. Sputter deposition of ultrahard coatings within the system  $\text{Ti-B-C-N}$ //Surf. and Coat. Technol. – 1990. – Vol. 41. Issue 3. – P. 351-363.
2. Losbichler P., Mitterer C. Non-reactively sputtered  $\text{TiN}$  and  $\text{TiB}_2$  films: influence of activation energy on film growth//Surf. Coat. Techn. – 1997. – Vol. – 97. – P. 567-573.
3. Kelesoglu E., Mitterer C. Structure and properties of  $\text{TiB}_2$  based coatings prepared by unbalanced DC magnetron sputtering//Surf. and Coat. Technol. – 1998. – Vol. 98, Issues 1-3. – P. 1483-1489.
4. Kelesoglu E., Mitterer C., Kazmanli M.K., Ürgen M. Microstructure and properties of nitride and diboride hard coatings deposited under intense mild-energy ion bombardment//Surf. and Coat. Technol. – 1999. – Vol. 116-119. – P. 133-140.

5. Mitterer C., Mayrhofer P.H., Beschliesser M., Losbichler P., Warbichler P., Hofer F., Gibson P., Gissler W., Hruby H., Musil J., Vlek J. Microstructure and properties of nanocomposite Ti-B-N and Ti-B-C coatings//Surf. and Coat. Technol. – 1999. – Vol. 120-121. – P. 405-411.
6. Kunc F., Musil J., Mayrhofer P.H., Mitterer F. Low stress superhard Ti-B films prepared magnetron sputtering//Surf. And Coat. Techn. – 2003. – Vol. 175. – P. 744-781.
7. Mayrhofer P.H., Mitterer C., Wen J.G., Greene J.E., Petrov J. Self-organized nanocolumnar structure in superhard TiB<sub>2</sub> thin films//Appl. Phys. Lett.– 2005. – Vol. 86. – P. 131909-131923.
8. Mayrhofer P.H., Mitterer C., Wen J.G., Petrov. Thermal induced self – hardening of nanocrystalline Ti-B-N films//Appl. Phys. – 2006. – Vol. 100. – P. 44301-44308.
9. Mayrhofer P., Mitterer C., Hultman, Clements H. Microstructural design of hard coatings//Progress in Mater. Scien.– 2006. – Vol. 51, Issue 8. – P. 1032-1114.
10. Herr W., Brozseit E. The influence of a heat treatment on the microstructure and mechanical properties of sputtered coatings//Surf. And Coat. Technol. – 1997. – Vol. 97. – P. 335-340.
11. Dahm K.L., Jordan L.R., Haase J., Dearnley. Magnetron sputter deposition of chromium diboride coatings//Surf. and Coat. Techn. – 1998. – Vol. 108. – P. 413-418.
12. Budnaa K.P., Mayrhofer P.H., Neidhard J., Hegedus E., Kovacs J., Toth L., Peczand B., Mitterer C. Effect of nitrogen-incorporation on structure, properties and performance of magnetron sputtered CrB<sub>2</sub>//Surf. and Coat. Technol. – 2008. – Vol. 202. – P. 3088-3093.
13. Shtanskiy D.V., Kulinich S.A., Levashov Ye.A., Moore J.J. Osobennosti struktury i fiziko-mekhanicheskikh svoystv nanostrukturnykh tonkikh plenok//FTT. – 2003. – T. 45. – S. 1122-1129.
14. Shtanskiy D.V., Kiryukhantsev F.V., Korneyev i dr. Struktura i svoystva pokrytiy Ti-B-N, Ti-Cr-B-(N) i Cr-B-(N), poluchennykh magnetronnym raspyleniyem misheney, prigotovlennykh metodom samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza//FTT. – 2005. – T. 47. – C. 242-251.
15. Sobol O.V. Faktory, obuslavlivayushchiye formirovaniye amorfnopodobnogo i nanokristallicheskogo strukturnogo sostoyaniya v ionno-plazmennyykh kondensatakh//FIP. – 2008. – T. 6. – № 3-4. – S. 134-141.
16. Wang X., Martin P.J., Kinder T.J. Characteristics of TiB<sub>2</sub> films prepared by ion beam sputtering// Surf. and Coat. Techn. – 1996. – Vol. 78, Issues 1-3. – P. 37-41.
17. Sobol O.V., Dub S.N., Grigoryev O.N., Stetsenko A.N., Podtelezhnikov A.A. Osobennosti fizicheskogo sostava struktury, napryazhennogo sostoyaniya i mekhanicheskikh kh-k kondensatov boridnoy sistemy W-Ti-B//Sverkhverdyye materialy. – 2005. – T. 5. – S. 38-47.
18. Sobol O.V. Protsess nanostrukturnogo uporyadocheniya v kondensatakh sistemy W-Ti-B//FTT. – 2007. – T. 49. – S. 1104-1110.
19. Dub S.N., Grigoryev O.N., Sobol O.V., Stetsenko A.N., Podtelezhnikov A.A. The effect of structure on mechanical properties of TiB<sub>2</sub>-W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> nanocrystalline coatings//Functional Materials. – 2006. – Vol. 13. – № 1. – P. 105-110.
20. Sobol O.V., Grigoryev O.N., Kunitsky Yu.A., Dub S.N., Podtelezhnikov A.A., Stetsenko A.N. Peculiarities of structure State and mechanical coatings//Scien. of Sintering. – 2006. – Vol. 38. – P. 63-78.
21. Goncharov A.A., Ignatenko P.I., Petukhov V.V., Konovalov V.A., Volkova G.K., Stupak V.A., Glazunova V.A. Sostav, struktura i svoystva nanostrukturnykh plenok boridov tantala//ZhTF. – 2006. – T. 76. – S. 87-90.
22. Goncharov A.A., Ignatenko P.I., Konovalov V.A., Stupak V.A., Volkova G.K., Glazunova V.A., Petukhov V.V. Fazoobrazovaniye, struktura i napryazhennoye sostoyaniye nanostrukturnykh plenok boridov tantala//FMM. – 2007. – T. 103. – S. 80-85.
23. Goncharov A.A., Konovalov V.A., Stupak V.A. Vliyaniye potentsiala smeshcheniya na strukturu tonkikh plenok diborida tantala//Pisma v ZhTF. – 2007. – T. 33. – S. 12-17.
24. Goncharov A.A., Konovalov V.A., Dub S.N., Stupak V.A., Petukhov V.V. Struktura, sostav, i fiziko-mekhanicheskiye kharakteristiki plenok diborida tantala//FMM.–2009.– T. 107. – S. 303-308.
25. Goncharov A.A., Konovalov V.A., Volkova G.K., Stupak V.A. Vliyaniye razmernogo effekta na strukturu nanokristallicheskikh i klasternykh plenok diborida gafniya//FMM. – 2009. – T. 108. – C. 388-394.
26. Goncharov A.A., Agulov A.V., Petukhov V.V. Nekotoroyye zakonomernosti formirovaniya cstruktur i svoystv plenok boridonitridov perekhodnykh metallov//Pisma v ZhTF. – 2009. – T. 35. – № 24. – C. 35-42.

27. Goncharov A.A. Mekhanizm formirovaniya stolbchatoy struktury plenok diboridov perekhodnykh metallov//FTT. – 2008. – Т. 50, №1. – S. 163-169.
28. Goncharov A.A. Fizicheskiye protsessy formirovaniya struktury i svoystv plenok diboridov perekhodnykh metallov//FMM. – 2011. – № 3. – S. 325-336.
29. Goncharov A.A., Dub S.N., Agulov A.V. Struktura sostav i fiziko-mekhanicheskiye kharakteristiki plenok HfB<sub>2</sub> i Hf-B-N//Sverkh tverdyye materialy. – 2011. – in press.
30. Andriyevskiy R.A., Kalinnikov G.V., Kobelev N.P., Solfer Ya.M., Shtanskiy D.V. Struktura i fiziko-mekhanicheskiye svoystva nanostrukturnykh boridonitridnykh plenok//FTT. – 1997. – Т. 39. – S. 1859-1863.
31. Andriyevskiy R.A., Kalinnikov G.V., Shtanskiy D.V. Vysokorazreshayushchaya prosvechivayushchaya i skaniruyushchaya elektronnaya mikroskopiya nanostrukturnykh boridonitridnykh plenok//FTT. – 2000. –Т. 42, Vyp. 4. – S. 741-746.
32. Andriyevskiy R.A., Kalinnikov G.V., Helgren N., Sandstrom P., Shtanskiy D.V. Nanoindentirovaniye i deformatsionnyye kharakteristiki nanostrukturnykh boridonitridnykh plenok //FTT.– 2000.– Т. 42, Vyp. 9.– S. 1624-1627.
33. Kalinnikov G.V., Andriyevskiy R.A., Kopylov V.N. i dr. Svoystva nanostrukturnykh i amorfnykh plenok sistemy TiB<sub>2</sub>B<sub>4</sub>C//FTT. – 2008. – Т. 50, № 2. – S. 360-364.
34. Yang Yu, Jayraman S., Kim D.Y., Ginolann G.S., Abelson J.R. Crystalline texture in hafnium diboride thin films grown by chemical vapor deposition//Jour. of Crystal. Growth. – 2006. – Vol. 294. – P. 389-395.
35. Jayaraman S., Gerbi J.E., Yang Y., Kim D.Y., Chatterjee A., Bellon P., Girolami G.S., Chevalier J.P., Abelson J.R. HfB<sub>2</sub> and Hf-B-N hard coatings by chemical vapor deposition//Surf. and Coat. Technol. – 2006. – Vol. 200, Issues 22-23. – P. 6629-6633.
36. Panich N., Wangyao P., Hannongbua S., Snicharoendhai P. and Sun Y. Tribological study of nano-multilayered ultra-hard coatings based on TiB<sub>2</sub>//Rev. Adv. Mater. Sci. – 2006. – Vol. 13. – P. 117-124.
37. Wiedeman R., Weihnacht and Heinrich Oettel. Structure and mechanical, properties of amorphous Ti-B-N coatings//Surf. and Coat. Techn. – 1999. – Vol. 116-119. – P. 302-309.
38. Glezer A.M. Amorfnyye i nanokristallicheskiye struktury: skhodstva, razlichiya, vzaimnyye perekhody//Ros. Khim. zh. – 2002. – Т. XLVL, № 5. – S. 57-63.
39. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments//J. Mater. Res.–1992.– Vol. 7, № 6. – R. 1564-1583.
40. Samsonov G.V., Vinnitskiy I.M. Tugoplavkiye soyedineniya (spravochnik). 2-e izd. – M.: Metallurgiya, 1976. – 560 с.
41. Andriyevskiy R.A., Spivak I.I. Prochnost tugoplavkikh soyedineniy i materialov na ikh osnove. Spravochnik. – Chelyabinsk: Metallurgiya, 1989. – 368 с.