

УДК 669.294:539.216.2

А. А. Гончаров* (г. Сумы)

С. Н. Дуб (г. Киев)

А. В. Агулов, В. В. Петухов (г. Краматорск, г. Харьков)

**algon.61@mail.ru*

Структура, состав и механические свойства тонких пленок диборидов переходных металлов

Исследовано влияние условий осаждения на структуру, состав и механические свойства тонких пленок диборидов переходных металлов, полученных методом ВЧ-магнетронного распыления. Показано, что в зависимости от приложенного потенциала смещения и температуры подложки происходит формирование покрытий различной структуры – от аморфноподобной до нанокристаллической. При оптимальных энергетических условиях – потенциале смещения 50 В и температуре подложки ~ 500 °С – получены сверхстехиометрические тонкие пленки диборидов переходных металлов с размером зерна ~ 20–40 нм, твердостью ~ 44 ГПа и аномально высоким (~ 90 %) упругим восстановлением глубины отпечатка.

Ключевые слова: тонкие пленки, nanoиндентирование, твердость, HfB_2 , TaB_2 .

ВВЕДЕНИЕ

Тонкие пленки диборидов переходных металлов в настоящее время активно исследуют благодаря их высоким физико-механическим характеристикам [1]. Наиболее детально исследованы структура, состава и свойства тонких пленок диборида титана в [1–11]. Было установлено, что максимальной (48,5 ГПа) твердостью обладают сверхстехиометрические тонкие пленки TiB_2 с текстурой роста плоскостью (00.1) и столбчатой структурой [9, 11]. Высокая твердость характерна также для тонких пленок диборидов других переходных металлов, полученных как PVD, так и CVD-методами: CrB_2 – 49 ГПа [12], TaB_2 – 44 ГПа [13], HfB_2 – 40 ГПа [14, 15].

В данной работе для осаждения тонких пленок диборидов переходных металлов (Hf и Ta) применяли магнетронное распыление мишеней в атмосфере аргона. Метод магнетронного распыления позволил изменять в широких пределах состав, структуру и механические свойства тонких пленок диборидов переходных металлов. При оптимальных условиях осаждения были получены нанокристаллические сильнотекстурированные тонкие пленки $HfB_{2,4}$ и $TaB_{2,4}$ с размером зерен ~ 20–40 нм, твердостью до 44 ГПа и аномально высоким (около 90 %) упругим восстановлением глубины отпечатка при разгрузке индентора. Также проведены исследования влияния структуры и состава на механические характеристики пленок диборидов переходных металлов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

Тонкие пленки диборидов переходных металлов получали методом ВЧ-магнетронного распыления (13,56 МГц) при давлении аргона 0,56–0,64 Па и

© А. А. ГОНЧАРОВ, С. Н. ДУБ, А. В. АГУЛОВ, В. В. ПЕТУХОВ, 2015

при постоянной мощности генератора, равной 500 Вт. В качестве мишеней использовали диски диаметром 120 мм, полученные спеканием порошков диборида гафния и тантала, осаждали пленки на стальные подложки. Толщину пленок контролировали методом многолучевой интерферометрии с помощью интерферометра МИИ-4, она изменялась от 1 до 2 мкм.

Структуру и фазовый состав покрытий исследовали на дифрактометре ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении (Ni-фильтр). Расчет размера областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей проводили по методу аппроксимации.

Механические испытания проводили на нанотвердомере Nano Indenter II фирмы “MTS Systems Corporation” (USA) индентором Берковича при нагрузке 5 мН ($\sim 0,5$ Г). Скорость роста нагрузки была постоянной и равной 0,2 мН/с. Твердость и модуль упругости находили при анализе кривой разгрузки индентора по методу Оливера и Фара [16]. Глубина отпечатков (около 100 нм) при нагрузке 5 мН была на порядок меньше толщины пленки, что исключало влияние подложки на результаты испытаний на нанотвердость.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Исследования структуры и фазового состава тонких пленок HfB_2 и TaB_2 , полученных при различных режимах осаждения методами рентгеновской дифрактометрии и вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС), показали, что все они соответствовали фазе HfB_2 и TaB_2 (структурный тип AlB_2) и имели нанокристаллическую структуру. При этом наблюдали существенные различия в их структурном состоянии. Изменения структурного состояния покрытий на основе диборида гафния были исследованы в [17].

Структура и состав

Представленные дифрактограммы покрытий, полученные при различных условиях осаждения показывают, что происходит формирование покрытий различной структуры от аморфноподобной до нанокристаллической текстурированной. Изменения структурного состояния покрытий на основе диборида тантала (рис. 1), приводило, соответственно, к различию их механических характеристик. Также результаты исследований, приведенные в данной работе, свидетельствуют о прямой взаимосвязи не только между структурой и физико-механическими характеристиками, но и составом синтезируемых покрытий. По данным рентгеновского и ВИМС-анализа полученные пленки можно разделить на четыре группы: сверхстехиометрические и стехиометрические нанокристаллические, аморфнокристаллические и аморфноподобные.

Сильнотекстурированные тонкие пленки. Как известно, наиболее характерной структурной особенностью формирования пленок диборидов переходных металлов, синтезируемых PVD-методами, является столбчатая структура с текстурой роста плоскостью (00.1). Наиболее сильно текстура выражена для пленок, представленных на рис. 1, а. Тонкие пленки диборидов гафния и тантала получены при подаче на подложкодержатель положительного потенциала смещения 50 В и температуре подложки ~ 500 °С. Процесс формирования пленок диборида гафния с высокой степенью текстурированности происходил подобно текстурированным пленкам диборида тантала [13, 18] по механизму, предложенному в [19]. Параметры кристаллической решетки a и c были больше, чем справочные данные для диборида гафния [20], но отношение c/a практически не изменилось ($c/a = 1,1$), т. е. c и a увеличились симметрично. Размеры нанокристаллитов были в пределах 20–40 нм.

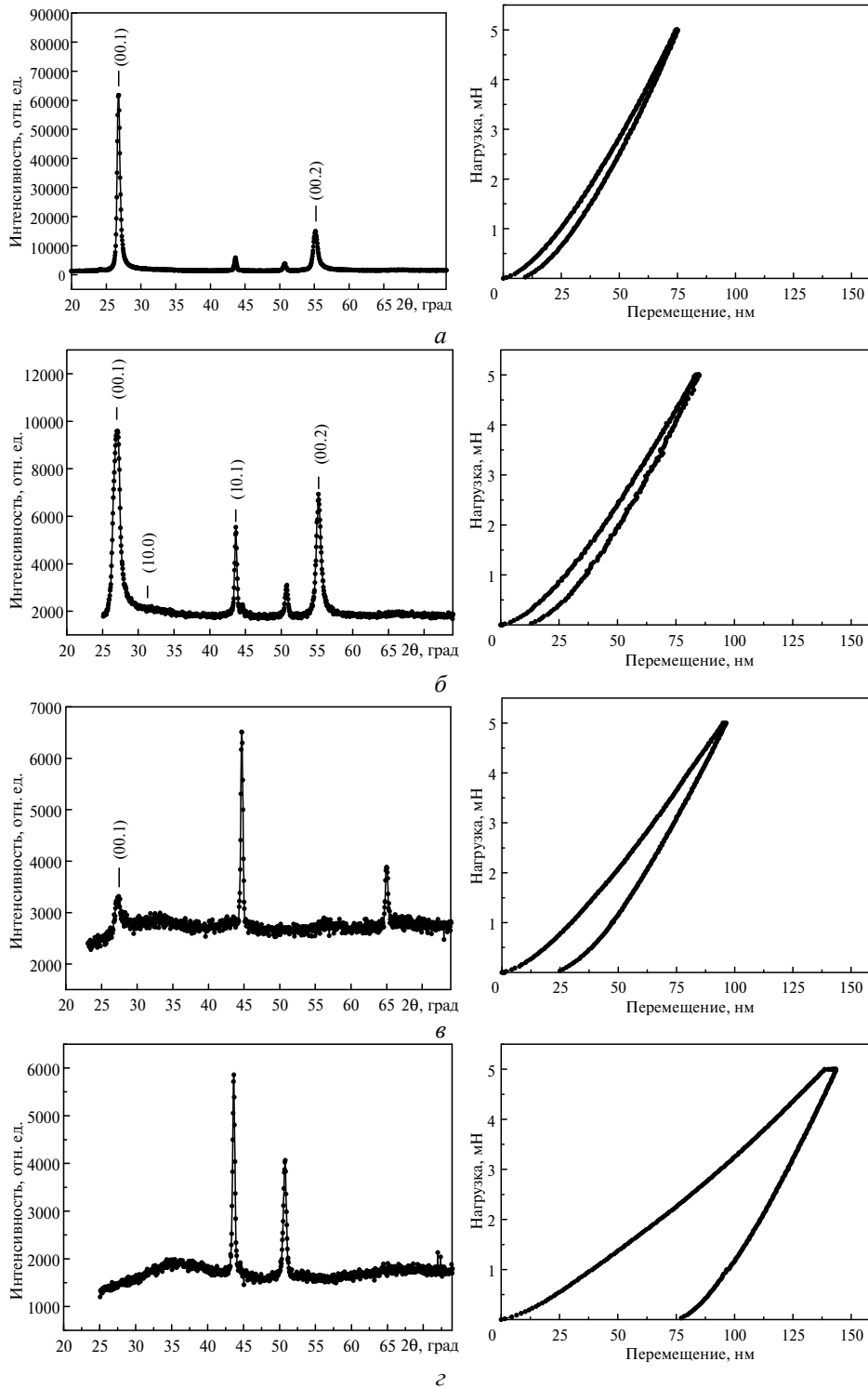


Рис. 1. Дифрактограммы и результаты нанондентирования пленок диборидов тантала в нанокристаллическом (*a*, *б*), аморфно-кристаллическом (*в*) и аморфном (*г*) состояниях; $H = 43,9$ (*a*), $35,3$ (*б*), $29,4$ (*в*), $11,5$ (*г*) ГПа, $E = 348$ (*a*), 266 (*б*), 232 (*в*), 244 (*г*) ГПа.

Состав исследованных методом ВИС покрытий, имеющих различную структуру (рис. 2), показал, что отношение атомных концентраций бора к танталу изменялось в зависимости от структурного состояния пленки. Представленные концентрационные профили распределения элементов В/Та по глубине строили с использованием значения коэффициента относительной чувствительности бора к танталу, найденного для порошка исходной мишени TaV_2 и использованного в качестве эталонного [21]. На рис. 2, кривая 1, представлен профиль атомных концентраций В/Та для сверхстехиометрических пленок TaV_2 (см. рис. 1, а). О сверхстехиометрии пленок свидетельствует тот факт, что коэффициент вторичной ионной эмиссии по бору выше на 20–25 % его значения для исходного порошка мишени – это соответствует отношению В/Та равному 2,4. Подобные результаты увеличения атомной концентрация по бору для сильнотекстурированных пленок наблюдали в [4, 7, 8, 11] для TiV_2 ($V/Ti = 2,4$) и для HfV_2 ($V/Hf = 2,2–2,4$) [17]. При этом пленки, обладающие данной структурой имели наибольшее значение твердости: ~ 44 ГПа (HfV_2) [17], ~ 43,9 ГПа (TaV_2) [13], 42–49 ГПа (CrV_2) [12], 48,5 ГПа (TiV_2) [10].

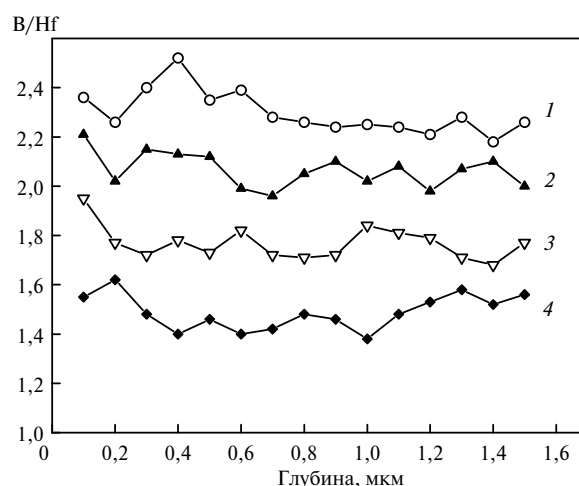


Рис. 2. Концентрационные профили отношения В/Та в пленках: тонких сверхстехиометрических сильнотекстурированных (1), стехиометрических (2), аморфно-кристаллических (3), аморфных (4).

В [11] показано, что сверхстехиометрические пленки $TiV_{2,4}$ имеют столбчатую структуру шириной 20 нм, при этом столбцы составлены из меньших стехиометрических подколон TiV_2 со средним диаметром 5 нм, разделенных одним-двумя монослоями бора. Это приводит к образованию дополнительной В–В-связи, чем и объясняется повышенная твердость пленок диборидов переходных металлов. Обращает на себя внимание тот факт, что высокая нанотвердость тонких пленок текстурированного гафния и тантала сочетается с относительно низким модулем упругости 396 и 348 ГПа соответственно. Низкий модуль упругости характерен для нанокристаллических тонких пленок, полученных магнетронным распылением [22], и обусловлен высокой долей границ зерен и тройных стыков в объеме пленки. Для массивных монокристаллических образцов боридов модуль упругости выше 500 ГПа, а твердость равна 29 и 28 ГПа соответственно. Таким образом, формирование сильнотестурированной структуры с размером зерна ~ 20–40 нм привело к

резкому повышению твердости и заметному снижению модуля упругости по сравнению с массивными образцами HfB_2 и TaB_2 . Аналогичное повышение твердости и при этом снижение модуля упругости наблюдали для наноструктурных пленок квазибинарной системы $\text{TiB}_2\text{--W}_2\text{B}_5$ [23], а также для пленок диборида гафния, полученных методом CVD [15]. Однако текстурированные CVD-пленки уступали по своим физико-механическим характеристикам PVD-пленкам (твердость 40 ГПа и модуль упругости 430 ГПа), что авторы связывали с примесями кислорода в пленках.

Стехиометрические тонкие пленки. При заземленном подложкодержателе происходило формирование пленок диборидов гафния и тантала с менее выраженной текстурой, температура подложки при этом изменялась от 20 °C (для TaB_2) до 300 °C (для HfB_2). При формировании наноструктурных пленок со слабо выраженной текстурой роста (см. рис. 1, б) наблюдали существенные изменения параметров кристаллической решетки и субструктурных характеристик по сравнению с сильнотекстурированными покрытиями. Значения параметров a и c уменьшились и стали сравнимыми со справочными данными. Размеры нанокристаллитов составляли ~15–20 нм. Подобные результаты отмечали ранее для покрытий на основе диборидов хрома [24, 25]. Для пленок с менее выраженной текстурой роста характерно стехиометрическое соотношение $\text{B/Me} = 2$ (см. рис. 2, кривая 2), что приводило к снижению твердости и соответственно модуля упругости для пленок CrB_2 ($H_V = 33$ ГПа, $E = 276$ ГПа) [24, 25], которые коррелируют с результатами для пленок HfB_2 . Уменьшение степени текстуры (см. рис. 1, б) приводит к снижению значения нанотвердости до 36 ГПа для HfB_2 и 35,4 ГПа для TaB_2 и к снижению модуля упругости до 340 и 266 ГПа соответственно.

Аморфно-кристаллические (кластерные) тонкие пленки. Подача отрицательного потенциала смещения до –25 В при температуре подложки ~300 °C приводит к формированию аморфно-кристаллических [15] пленок диборидов тантала и гафния (см. рис. 1, в). При формировании пленок наблюдали существенное уширение дифракционных пиков с одновременным снижением их интенсивности, при этом происходило увеличение параметра a и уменьшение параметра c (таблица). Размер зерна при этом составлял ~5–10 нм. Для аморфно-кристаллических пленок имеет место образование диборидов переходных металлов “достехиометрического” состава, что видно из соотношения $\text{B/Ta} \approx 1,8$ (рис. 2, кривая 3), о чем ранее сообщали для пленок HfB_2 [17]. Это приводит к дальнейшему снижению твердости и модуля упругости для HfB_2 (26 и 254 ГПа соответственно) и для TaB_2 (29,4 и 232 ГПа).

Обращает на себя внимание тот факт, что для пленок диборида гафния, полученных CVD-методами [15], переход из текстурированного состояния в аморфно-кристаллическое приводит к снижению твердости от 40 до 25 ГПа, а в аморфное – до 20 ГПа, что качественно полностью согласуется с нашими результатами.

Аморфные тонкие пленки. Галообразные кривые, соответствовавшие дифракционным пикам (00.1) и (10.0) (см. рис. 1, в), сливались в одну (см. рис. 1, г). Для аморфных пленок происходит дальнейшее уменьшение атомной концентраций по бору ($\text{B/Ta} \approx 1,4\text{--}1,6$), о чем ранее уже сообщали [17] для пленок диборида гафния. Это можно объяснить большим количеством оборванных и несформировавшихся химических связей, что в итоге приводит к значительному снижению твердости – до 13 ГПа (HfB_2) и 11,5 ГПа (TaB_2), и соответственно модуля упругости – до 187 ГПа (HfB_2) и 144 ГПа (TaB_2).

Проведенный анализ структуры, состава и свойств тонких пленок диборидов переходных металлов (HfB_2 , TaB_2) показал, что формирование покрытий имеет явно выраженные общие закономерности. 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 “сверхстехиометрических” или стехиометрических пленок с размером зерна не менее 20 нм.

Субструктура и механические свойства тонких пленок диборида гафния

Образец	Размер нанокристаллитов (по методу аппроксимации), нм	Состав	H , ГПа	E , ГПа	H/E	H^3/E^2 , ГПа	Упругое восстановление глубины отпечатка, %
1	20–40	2,4	44	396	0,111	0,54	87
2	15–20	2,0	36	340	0,106	0,40	77
3	5–10	1,8	26	254	0,102	0,27	72
4	< 1	1,5	13	187	0,070	0,06	50
5	–	2	29	510	0,057	0,09	–

Примечание. 1 – сильнотекстурированная, 2 – стехиометрическая, 3 – аморфно-кристаллическая, 4 – аморфная пленки; 5 – массивный монокристаллический образец HfB_2 [26].

Сравнительный анализ физико-механических свойств показывает, что сверхстехиометрические покрытия по своим показателям превосходят стехиометрические. Данные покрытия обладают наилучшими физико-механическими характеристиками, высоким значением твердости и сравнительно низким модулем упругости. Данный факт дает основания предположить, что сверхстехиометрические покрытия обладают наиболее высокой износостойкостью по сравнению с покрытиями, имеющими меньшую степень текстуры. Если энергии, поставляемой растущей пленке, недостаточно, чтобы стимулировать ее кристаллизацию, то происходит формирование достехиометрических аморфных или аморфно-кристаллических пленок диборидов переходных металлов, при этом значения нанотвердости и модуля упругости намного меньше, чем для пленок в нанокристаллическом состоянии.

Механические свойства

В таблице приведены результаты определения нанотвердости H и модуля упругости E тонких пленок диборида гафния. Из приведенных результатов видно, что имеет место явно выраженная зависимость механических свойств покрытий от их структурного состояния и состава. Минимальную твердость и модуль упругости имеют аморфные тонкие пленки $\text{HfB}_{1,5}$ (13 и 187 ГПа). Самые высокие механические свойства имеют сильнотекстурированные сверхстехиометрические тонкие пленки $\text{HfB}_{2,4}$ (44 и 396 ГПа). Это заметно выше, чем для массивного образца монокристалла диборида гафния, для которого твердость равна 29 ГПа, а модуль упругости – 510 ГПа [26]. Два фактора вызывают рост твердости тонких покрытий из борида гафния по сравнению с массивным образцом – “сверхстехиометрия” по бору и малый (~ 20–30 нм) размер зерна. Известно, что отношение бор/металл (B/Me) для боридов

переходных металлов может изменяться от 1:4 до 12:1. Изменение отношения В/Ме влияет на электронную структуру бора, что приводит к формированию различных структурных комплексов, содержащих одно- дву- и трехмерные сетки бора. Увеличение содержания атомов бора приводит к повышению прочности связи В–В и повышению жесткости решетки, твердости, температуры плавления и химической стабильности [20].

Уменьшение (< 20–30 нм) размера зерна приводит к снижению твердости и модуля упругости пленок (см. таблицу). Очевидно, что здесь сталкиваются с обратным эффектом Холла-Петча. Твердость покрытий с размером зерна менее 20 нм снижается из-за высокой доли рыхлых границ зерен в общем объеме покрытия. Кроме того, снижается и содержание бора в покрытиях, что также ведет к уменьшению твердости и модуля упругости. Следует отметить, что твердость тонких пленок растет быстрее, чем модуль упругости (в 3,4 и 2,1 раза соответственно). В результате растет и упругое восстановление глубины отпечатка при разгрузке индентора Берковича, которое определяется отношением H/E , и чем оно больше, тем выше упругое восстановление глубины отпечатка при разгрузке индентора [27]. Например, для меди высокой чистоты (один из самых пластичных металлов) отношение H/E равно 0,005, т. е. твердость меди, а следовательно, и предел текучести, намного меньше модуля упругости. В результате при внедрении индентора в медь в контакте преобладает пластическая деформация, а доля упругой деформации не превышает 3 %. Для намного менее пластичного монокристалла сапфира H/E возрастает до 0,075. При этом упругое восстановление для сапфира равно 42 %. Для алмаза отношение H/E близко к 0,1, а доля упругой деформации при внедрении индентора равна 100 %. Очень высокое упругое восстановление характерно также для нанокompозитных тонких пленок $\text{ncTiN/a-Si}_3\text{N}_4$ [22], полимеров, упроченных ионной бомбардировкой [28], сверхтвердых фаз, получаемых при обработке фуллерита C_{60} при высоких давлениях и температурах [29]. Таким образом, по значениям H/E (0,111) и упругого восстановления (~ 90 %) тонкие пленки $\text{HfB}_{2,4}$ намного превосходят сапфир и приближаются к алмазу (см. таблицу).

В классической теории износа материалов твердость является главным свойством, определяющим износостойкость поверхности [30]. Эта теория хорошо выполняется для металлов и их сплавов, для которых износостойкость пропорциональна твердости. Однако для многих современных материалов, в том числе нанокompозитных тонких пленок, было замечено, что их износостойкость пропорциональна H/E [28, 31]. То есть, для повышения износостойкости не обязательно создавать материалы с очень высокой твердостью, важно также снизить при этом модуль упругости. Это возможно при получении сильнотекстурированных покрытий дихоридов гафния и тантала. Формирование нанокристаллической структуры в тонких пленках приводит к повышению твердости и снижению модуля упругости по сравнению с монокристаллом дихорида гафния. При этом H/E повышается с 0,057 для монокристалла до 0,111 для нанокристаллической тонкой пленки [26]. Судя по отношению H/E тонкие покрытия $\text{HfB}_{2,4}$ должны обладать высокой износостойкостью, что и подтверждают испытания на износ [32]. Для оценки сопротивления материала пластической деформации по данным наноиндентирования часто применяется параметр H^3/E^2 [33]. И по этому параметру наилучшими механическими характеристиками обладают сверхстехиометрические пленки, имеющие столбчатую структуру с текстурой роста плоскостью (00.1) и размером зерна 20–40 нм.

ВЫВОДЫ

Исследование влияния параметров осаждения покрытий на их структурные и физико-механические характеристики позволило определить оптимальные условия осаждения, при которых синтезируются “сверхстехиометрические” покрытия, обладающие наилучшими механическими, а также износостойкими и эксплуатационными характеристиками.

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 нанокристаллических “сверхстехиометрических” MeB_{2+x} или стехиометрических пленок MeB_2 с размером зерна не менее 20 нм. Если энергии, поставляемой растущей пленке, недостаточно, чтобы стимулировать ее кристаллизацию, то происходит формирование достехиометрических аморфноподобных или аморфно-кристаллических (кластерных) пленок с размером зерна менее 10 нм.

Сравнительный анализ физико-механических характеристик нанокристаллических, аморфно-кристаллических и аморфноподобных пленок диборидов переходных металлов показал, что нанокристаллические пленки по своим характеристикам превосходят аморфно-кристаллические и аморфные. Причем, “сверхстехиометрические” покрытия по своим показателям превосходят стехиометрические, что дает возможность судить об определяющей роли ковалентной связи В–В при их синтезе.

Досліджено вплив умов осадження на структуру, склад і механічні характеристики тонких плівок диборидів перехідних металів, отриманих методом ВЧ-магнетронного розпилення. Показано, що залежно від прикладеного потенціалу зміщення і температури підкладки відбувається формування покриттів різної структури – від аморфноподобної до нанокристалічної. За оптимальних енергетичних умов – потенціалі зміщення 50 В і температурі підкладки ~ 500 °С – отримано надстехіометричні тонкі плівки диборидів перехідних металів з розміром зерна ~ 20–40 нм, твердістю ~ 44 ГПа і аномально високим (~ 90 %) пружним відновленням глибини відбитка.

Ключові слова: тонкі плівки, наноіндування, твердість, HfB_2 , TaB_2 .

The effect of the deposition conditions on the structure, composition, and mechanical properties of thin films of diborides of transition metals that have been produced by high frequency magnetron sputtering. It has been shown that depending on the applied bias voltage and substrate temperature coatings of various structures are formed: from amorphous-like to nanocrystalline. Under the optimal energy conditions (bias voltage 50 V and substrate temperature 500 °C) superstoichiometric thin films of transition metals diborides of grain sizes 20–30 nm, hardness 44 GPa, and anomalously high recovering of the imprint depth have been produced.

Keywords: thin films, nanoindentation, hardness, HfB_2 , TaB_2 .

1. Mitterer C. Borides in thin film technology // J. Solid State Chem. – 1997. – **133**. – P. 279–291.
2. Mitterer C., Rauter M., Rödhamm P. Sputter deposition of ultrahard coatings within the system Ti–B–C–N // Surf. Coat. Tech. – 1990. – **41**, N 3. – P. 351–363.
3. Mitterer C., Losbichler P., Werner W. S. M. et al. Sputter deposition of decorative coatings based on ZrB_2 and ZrB_{12} // Ibid. – 1992. – **54–55**, Part 1. – P. 329–334.
4. Losbichler P., Mitterer C. Non-reactively sputtered TiN and TiB_2 films: influence of activation energy on film growth // Ibid. – 1997. – **97**. – P. 567–573.
5. Kelesoglu E., Mitterer C. Structure and properties of TiB_2 based coatings prepared by unbalanced DC magnetron sputtering // Ibid. – 1998. – **98**, N 1–3. – P. 1483–1489.

6. 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 // *Ibid.* – 1999. – **116–119**. – P. 133–140.
7. Mitterer C., Mayrhofer P. H., Beschliesser M. et al. Microstructure and properties of nanocomposite Ti–B–N and Ti–B–C coatings // *Ibid.* – 1999. – **120–121**. – P. 405–411.
8. Kunc F., Musil J., Mayrhofer P. H., Mitterer F. Low stress superhard Ti–B films prepared magnetron sputtering // *Ibid.* – 2003. – **175**. – P. 744–781.
9. Mayrhofer P. H., Mitterer C., Wen J. G. et al. Self-organized nanocolumnar structure in superhard TiB₂ thin films // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – **86**, art. 131909.
10. Maurhoffe P. H., Mitterer C., Wen J. G. et al. Thermal induced self-hardening of nanocrystalline Ti–B–N films // *Appl. Phys.* – 2006. – **100**, art. 44301.
11. Mayrhofer P. H., Mitterer C., Hultman L., Clements H. Microstructural design of hard coatings // *Progr. Mater. Sci.* – 2006. – **51**, N 8. – P. 1032–1114.
12. Dahm K. L., Jordan L.R., Haase J., Dearnley. Magnetron sputter deposition of chromium diboride coatings // *Surf. Coat. Tech.* – 1998. – **108**. – P. 413–418.
13. Goncharov A. A., Konovalov V. A., Dub S. N. et al. Structure, composition, and physico-mechanical characteristics of tantalum diboride films // *Phys. Met. Metallogr.* – 2009. – **107**, N 3. – P. 285–290.
14. Fahrenholtz W. G., Hilmas G. E., Talmy I. G., Zaykoski J. A. Refractory diborides of zirconium and hafnium // *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. – **90**, N 5. – P. 1347–1364.
15. Jayaraman S., Gerbi J. E., Yang Y. et al. HfB₂ and Hf–B–N hard coatings by chemical vapor deposition // *Surf. Coat. Technol.* – 2006. – **200**, N 22–23. – P. 6629–6633.
16. 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. – **7**, N 6. – P. 1564–1583.
17. Гончаров А. А., Дуб С. Н., Агулов А. В. Структура, состав и физико-механические характеристики пленок HfB₂ и Hf–B–N // *Физика металлов и металловедение.* – 2013. – **114**, N 1. – С. 105–112.
18. Goncharov A. A., Konovalov V. A., Stupak V. A. Effect of Bias Voltage on the structure of thin tantalum boride films // *Tech. Phys. Lett.* – 2007. – **33**, N 3. – P. 190–191.
19. Goncharov A. A. Mechanism of formation of the columnar structure in films of transition metals diborides // *Phys. Solid. State.* – 2008. – **50**, N 1. – P. 168–172.
20. Samsonov G. V., Vinitskii I. M. Handbook of refractory compounds. – New York: Plenum press., 1980. – 555 p.
21. *Methods of Surface Analysis V. 1.* – Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1975. – 570 p.
22. Veprek S., Argon A. S. Mechanical properties of superhard nanocomposites // *Surf. Coat. Technol.* – 2001. – **146–147**. – P. 175–182.
23. Sobol O. V., Grigoryev O. N., Kunitsky Y. A. et al. Peculiarities of structure state and mechanical characteristics in ion-plasma condensates of quasibinary system borides W₂B₅–TiB₂ // *Sci. Sinter.* – 2006. – **38**. – P. 63–72.
24. Shtansky D. V., Kulinich S. A., Levashov E. A., Moore J. J. Specificity of structure and physical and mechanical properties of nanostructured thin films // *Thin Solid Films.* – 2003. – **420–421**. – P. 1217–1324.
25. Shtansky D. V., Kiryukhantsev-Korneev F. V., Sheveiko A. N. et al. Structure and properties of Ti–B–N, Ti–Cr–B–(N), and Cr–B–(N) coatings deposited by magnetron sputtering of target prepared by self-propagating high-temperature synthesis // *Phys. Solid State.* – 2005. – **47**, N 2. – P. 252–262.
26. Dub S. N., Goncharov A. A., Ponomarev S. S. et al. Mechanical Properties of HfB₂.7 Nanocrystalline Thin Films // *J. Superhard Mater.* – 2011. – **33**. – P. 151–158.
27. Lee E. H., Lee Y., Oliver W. S., Mansur L. K. Hardness measurements of Ar⁺-beam treated polyimide by depth-sensing ultralow load indentation // *J. Mater. Res.* – 1993. – **8**, N 2. – P. 377–387.
28. Novikov N. V., Voronkin M. A., Dub S. N. et al. Transition from polymer-like to diamond-like a-C:H films: Structure and mechanical properties // *Diamond Relat. Mater.* – 1997. – **6**, N 5–7. – P. 574–578.
29. Brazhkin V. V., Solozhenko V. L., Dub S. N. et al. Bulk nanostructured carbon phases prepared from C₆₀: approaching the ‘ideal’ hardness // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2007. – **19**, art. 236209.
30. Rabinowicz E. Friction and Wear of Materials. – New York: Wiley, 1995. – 523 p.

31. *Leyland A., Matthews A.* On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour // *Wear.* – 2000. – **246**. – P. 1–11.
32. *Chatterjee A., Kumara N., Abelson J. R. et al.* Nanoscratch and nanofriction behavior of hafnium diboride thin films // *Wear.* – 2008. – **265**. – P. 921–929.
33. *Soldan J., Musil J.* Structure and mechanical properties of DC magnetron sputtered TiC/Cu films // *Vacuum.* – 2006. – **81**, N. 4. – P. 531–538.

Донбасская государственная
машиностроительная академия
И-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины
Сумский государственный ун-т
Научный физико-технологический центр
НАН и МОН Украины

Поступила 14.11.14