

УДК 621.793+548.735

УКПП

№ держреєстрації 0117U002247

Інв. №

Міністерство освіти і науки України

Сумський державний університет (СумДУ)

40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2; тел. (0542) 33 41 08

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи,
д-р фіз.-мат. наук, проф.

_____ А.М. Черноус

« ____ » _____ 20__ р.

ЗВІТ

ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ

**ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ СИНТЕЗУ НАНОСТРУКТУРНИХ
НАНОКОМПОЗИТНИХ ТА БАГАТОШАРОВИХ ПОКРИТТІВ ТУГОПЛАВКИХ
СПОЛУК ДЛЯ ЗАСТОСУВАННЯ У МАШИНОБУДУВАННІ
(проміжний)**

Начальник НДЧ

канд. фіз.-мат. наук,

старш. наук. співроб.

_____ Д.І. Курбатов

« ____ » _____ 20__ р.

Керівник НДР

д-р фіз.-мат. наук, доц.

_____ О.А. Гончаров

« ____ » _____ 20__ р.

2017

Рукопис закінчено 22 грудня 2017 р.

Результати даної роботи розглянуто науковою радою Сумського державного університету, протокол від 28 грудня 2017 р. № 3

СПИСОК АВТОРІВ

| | | |
|--|---------------|--|
| Керівник НДР, д-р фіз.-мат. наук, доц. | _____ | О.А. Гончаров (підрозділ 2, висновки) |
| | 22.12.2017 р. | |
| Відповідальний виконавець, старш. наук. співроб., канд. фіз.-мат. наук, доц. | _____ | А.М. Юнда (підрозділ 1) |
| | 22.12.2017 р. | |
| Виконавці: Старш. наук. співроб., канд. фіз.-мат. наук, проф. | _____ | Б.В. Лобода (підрозділ 2.1) |
| | 22.12.2017 р. | |
| Старш. наук. співроб. | _____ | О.Д. Міхалєв (вступ) |
| | 22.12.2017 р. | |
| Мол. наук. співроб., аспірант | _____ | І.В. Шелест (підрозділ 1.1) |
| | 22.12.2017 р. | |
| Мол. наук. співроб., аспірант | _____ | В.М. Рогоз (підрозділ 2.2) |
| | 22.12.2017 р. | |
| Мол. наук. співроб., аспірант | _____ | А.П. Шипиленко (підрозділ 1.2) |
| | 22.12.2017 р. | |
| Лаборант, студент | _____ | В.В. Буранич (вступ, підрозділ 1.1) |
| | 22.12.2017 р. | |

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 41 с., 2 табл., 14 рис., 74 джерела.

НАНОКРИСТАЛІЧНІ ПЛІВКИ, СТРУКТУРА, ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, НІТРИДИ ТА БОРИДИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

Об'єкт дослідження – процеси формування нанокомпозитних та багатошарових наноструктурних покриттів з комплексом прогнозованих властивостей на основі нітридів, карбідів та боридів перехідних металів, синтезованих за допомогою модернізованої установки магнетронного типу.

Мета роботи – встановлення основних закономірностей формування складу та структури нанокомпозитних багатошарових наноструктурних покриттів з прогнозованими функціональними властивостями, розробка технологічних рекомендацій до практичного застосування даних покриттів, дослідження процесів реактивного іонно-плазмового синтезу нанокомпозиційних структур та розробка технологій синтезу багатошарових функціональних, в тому числі нанокомпозиційних, покриттів для потреб наноелектроніки, біомедицини, ядерної енергетики та машинобудування.

Дослідження включають в себе кілька експериментальних методик, а саме: рентгеноструктурний аналіз (XRD), растрова електронна мікроскопія (SEM), просвічуюча електронна мікроскопія з високою роздільною здатністю (HR-TEM), вторинна іонна мас-спектрометрія (SIMS), обернене Резерфордівське розсіювання (RBS) наноіндентування та дослідження трибологічних властивостей покриттів методом «Pin-on-disk».

Основним результатом, є визначення та вимірювання складових частин сумарної енергії магнетронного розпилення та їх впливу на формування мікро- та наноструктури, елементної та фазової композиції та, відповідно, фізико-механічних властивостей плівок, що синтезуються.

Наукова новизна результатів базується на створенні фізичних і практичних принципів інженерії структуроутворення завдяки керованим параметрам іонно-плазмового осадження композиційних та багатошарових покриттів з різними товщинами бішару.

Отримані наукові результати впроваджені у виробництво на ПрАТ «Новокраматорський машинобудівний завод» (Краматорськ, Україна) у вигляді прийнятих до практичного використання при проектуванні технологічних процесів для чистової обробки металів різанням наступних рекомендацій щодо: методики підготовки поверхні інструменту; технології нанесення зносостійкого покриття диборидів перехідних металів на ріжучій інструмент; вибору оптимальних параметрів системи та режимів різання за критерієм максимальної продуктивності за умови мінімізації часу та енерговитрат технологічного процесу.

Зміст

| | |
|---|----|
| Перелік умовних скорочень..... | 5 |
| Вступ | 6 |
| 1. Методики синтезу та дослідження структури, складу та властивостей нанокомпозитних плівок | 9 |
| 1.1 Методики одержання та дослідження структури, складу та властивостей боридних плівок | 9 |
| 1.2 Методика одержання та дослідження нанокомпозитних нітридних плівок..... | 13 |
| 2. Дослідження структури та властивостей нанокомпозитних плівок боридів та нітридів перехідних металів..... | 15 |
| 2.1 Вплив параметрів магнетронного розпилення на формування структури та властивостей плівок диборидів перехідних металів..... | 15 |
| 2.2 Структура, склад та властивості нанокомпозитних нітридних плівок . | 28 |
| Висновки..... | 32 |
| Перелік джерел посилання..... | 34 |

Перелік умовних скорочень

ПЕМ – просвічуюча електрона мікроскопія

PVD – фізичне осадження

ЕДС – енергодисперсійна спектроскопія

Метод РЗР – метод Резерфордівського зворотного розсіювання

ВІМС – вторинна іонна мас-спектрометрія

АСМ – атомно-силова мікроскопія

РЭМ – растрова електронна мікроскопія

p_{Ar} – тиск робочого газу

U_b – потенціал зміщення підкладки

H – твердість твердого тіла

E – модуль пружності твердого тіла

Вступ

Плівки і покриття тугоплавких сполук, в даний час знаходять широке застосування в інструментальній промисловості і в електроніці, що стимулює вивчення особливостей їх синтезу і формування при цьому структури і властивостей [1].

Плівки диборидів перехідних металів в даний час активно досліджуються завдяки їх високим фізико-механічними характеристиками. Найбільш детальному дослідженню структури, складу і властивостей підлягали плівки диборида титану в роботах [2-6]. При цьому, [4,7] надстехіометричні плівки з текстурою росту (00.1) і колумнарною структурою показали ефект надтвердості 48.5 ГПа, в порівнянні з плівками такою структурою не володіють [4]. Висока твердість також характерна для плівок інших диборидів перехідних металів отриманих, як PVD так і CVD-методами: 49 ГПа (CrB_2) [7], 44 ГПа (TaB_2) [8], 40 ГПа (HfB_2) [9,10].

Тонкі плівки боридів перехідних металів, що мають високу температуру плавлення і твердість, знаходять різноманітне застосування в якості корозійностійких, термостійких і зносостійких захисних покриттів в різних галузях промисловості. Найбільш широке поширення при нанесенні таких покриттів отримав метод *нереактивного магнетронного розпилення композиційних мішеней з участю іонного бомбардування* (nonreactive magnetron sputtering (NMS) of composite target with ion assistant bombardment) [11]. Змінюючи зовнішні параметри процесів магнетронного розпилення (робочий тиск, потужність розряду, температуру підкладки, відстань між мішенню і підкладкою, потенціал зсуву на підкладці), можна змінювати в широкому діапазоні параметри плазми в просторі масопереносу. Відповідно, змінюються потоки заряджених і нейтральних частинок, які беруть участь в осадженні і формуванні плівок на поверхні підкладки, що дає можливість отримувати покриття різної структури і складу з різними фізико-механічними властивостями [11-13].

У роботах [4,6,14,15] методом нереактивного розпилення композиційних мішеней були отримані покриття з боридів хрому, титану, танталу, гафнію.

Систематичне дослідження структури і механічних властивостей цих плівок показало, що плівки з текстурою роста (00.1), що складаються із зерен з розмірами ~ 20 нм, були надтвердими з високими значеннями нанотвердості: $H_v = 44$ ГПа (CrB_2), 44 ГПа (HfB_2), $48,5$ ГПа (TiB_2), 44 ГПа (TaB_2). Дослідження складу по бору для TiB_2 , TaB_2 і HfB_2 показали збільшення відношення концентрацій бор / метал = $2.2-2.6$, що на думку авторів пов'язано з особливостями електронної структури цих плівок. В роботі [14] плівки TiB_2 були отримані при відношенні потоків іон / метал $I_{\text{Ar}^+}/I_{\text{Ti}} = 0.4$ та енергії іонів аргона 30 еВ.

У попередніх наших роботах [8,16-19] були отримані плівкові покриття з боридів танталу і гафнію (структурний тип AlB_x) методом нереактивного розпилення композиційних мішеней в ВЧ і ПС (постійного струму) магнетронних системах. Морфологія і фазовий склад отриманих плівок також був тісно пов'язаний з параметрами розпилення і технологічними умовами. Результати проведених досліджень показали, що знак і величина прикладеного потенціалу зміщення на підкладку має визначальний вплив на формування структури і субструктури плівок, що в кінцевому підсумку, визначало їх фізико-механічні властивості.

Так для плівок диборида танталу, отриманих методом ПТ магнетронного розпилення, найбільш оптимальні умови виникають при потенціалі зміщення -50 В, а для ВЧ розпилення, як показано в роботах [8,20], при потенціалі зміщення $+50$ В і температурі підкладки $\sim 500^\circ$ С. Дослідження закономірностей формування структури, складу і властивостей плівок показали, що при певних енергетичних умовах вони володіють столбчатою структурою і текстурою зростання площиною (00.1) і мають твердість в $1,5-2$ рази вище, ніж для масивного стану або для плівок, що не володіють даною структурою. В роботі [8] був проведений аналіз фізичних процесів формування структури і властивостей плівок диборидів перехідних металів і зроблено висновок, що для кожного з'єднання існує певний інтервал енергій зароджених частинок, в якому взаємоконкуруючі процеси зародження призводять до найбільш досконалої

структури. Змінюючи енергію бомбардування іонів, можна управляти розмірами зерен і кристалітів (субзерен) в них.

Нітриди перехідних металів також, як і бориди володіють такими властивостями, як висока твердість, корозійна стійкість, широким спектром провідності від властивостей металу до напівпровідника, хімічної інертністю, а також термічною стабільністю [21]. Завдяки чудовим механічними властивостями [22-24] і надпровідності при низьких температурах [23-26] нітрид ніобію можна використовувати в якості захисних покриттів [22,24.26-28], болометрів [29,30] або пристроїв на основі ефекту Джозефсона [25, 31].

Додавання домішки алюмінію в кристалічну решітку нітридів перехідних металів дозволяє сформувати тернарні нітриди з покращеними властивостями. Так, тернарні нітриди $Ti_{1-x}Al_xN$, $Zr_{1-x}Al_xN$ и $Cr_{1-x}Al_xN$ мають більш високі значення твердості, стійкості до окислення і термічної стабільності в порівнянні з бінарними покриттями CrN, ZrN и TiN [32-42].

Згідно з результатами роботи [3], основними параметрами які впливають на рухливість атомів і відповідно визначають механізм росту і структуру плівки при магнетронном розпиленні на постійному струмі є підігрів підкладки тобто відношення T_s/T_m (де T_s и T_m - температура підкладки і температура плавлення матеріалу плівки, відповідно) і іонне бомбардування зростаючої плівки. Енергія E_b що доставляється зростаючому покриттю бомбардуючими іонами робить основний вплив на структуру, мікроструктуру, елементний і фазовий склад і фізичні властивості. У магнетронних розпилювальних системах величина E_b може контролюватися потенціалом зміщення що подається на підкладку U_s і густиною іонного струму на підкладку j_i [43].

У даній роботі проведено додаткові дослідження параметрів тонких плівок диборидів та нітридів перехідних металів, отриманих методом NMS композитної мішені за участю бомбардування іонами аргону, виконаний порівняльний аналіз енергетичних умов синтезу цих плівок в ВЧ і ПС системах-магнетронного розпилення, представлена вдосконалена магнетронна розпилювальна система на постійному струмі для подальших досліджень фізичних закономірностей впливу

іонно-плазмових потоків на процеси формування тонких плівок диборидів перехідних металів.

1. Методики синтезу та дослідження структури, складу та властивостей нанокompозитних плівок

1.1 Методики одержання та дослідження структури, складу та властивостей боридних плівок

Покриття дибориду танталу були одержані на підкладках з неіржавіючої сталі AISI 302 у експериментальній багатофункціональній кластерно-іонній плазмовій системі з параметрами що задовольняли вимогам промислового виробництва. Основною метою цієї системи є синтез та обробка складних композиційних (у тому числі нанокompозитних) покриттів і конструкцій на основі TiN, AlN, TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, Ta₂O₅ та їх комбінаціях. Дослідженні результати результати досліджень різних модульних компонентів та функціонування технологічного модуля високоякісних комплексних покриттів були опубліковані раніше в роботах [44-48].

Новизною данної роботи виступає дослідження потоку газу аргона з різною енергією та густиною іонного струму, та їх вплив на структуру та механічні властивості плівок диборида танталу.

Багатофункціональний набір кластерів показаний на рис. 1. Система складається з магнетронів низького тиску 2 (фото на рис. 2b)

Розташована на задньому кінці камери, індуктивне джерело аргону плазми 3, розташоване всередині камери, і джерело іонів 7, розташоване на бічному фланці камери. Відносне розташування цих компонентів було обрано таким чином, щоб забезпечити можливість одночасної дії на оброблювану поверхню потоків атомів металів та іонів рідкого газу.

Джерело плазми було розміщене усередині вакуумної камери, що дозволило вибрати оптимальне співвідношення між відстанню від магнетрону (2) та плазмового джерела (3) до зразків на підкладкотримачі (9) (Рис. 1). ICP джерело з

поставленою потужністю РФ до 1 кВт (частота 13,56 МГц) від генератора РЧ (4), який з'єднаний з індуктивними котушками через ВЧ коробку (5).

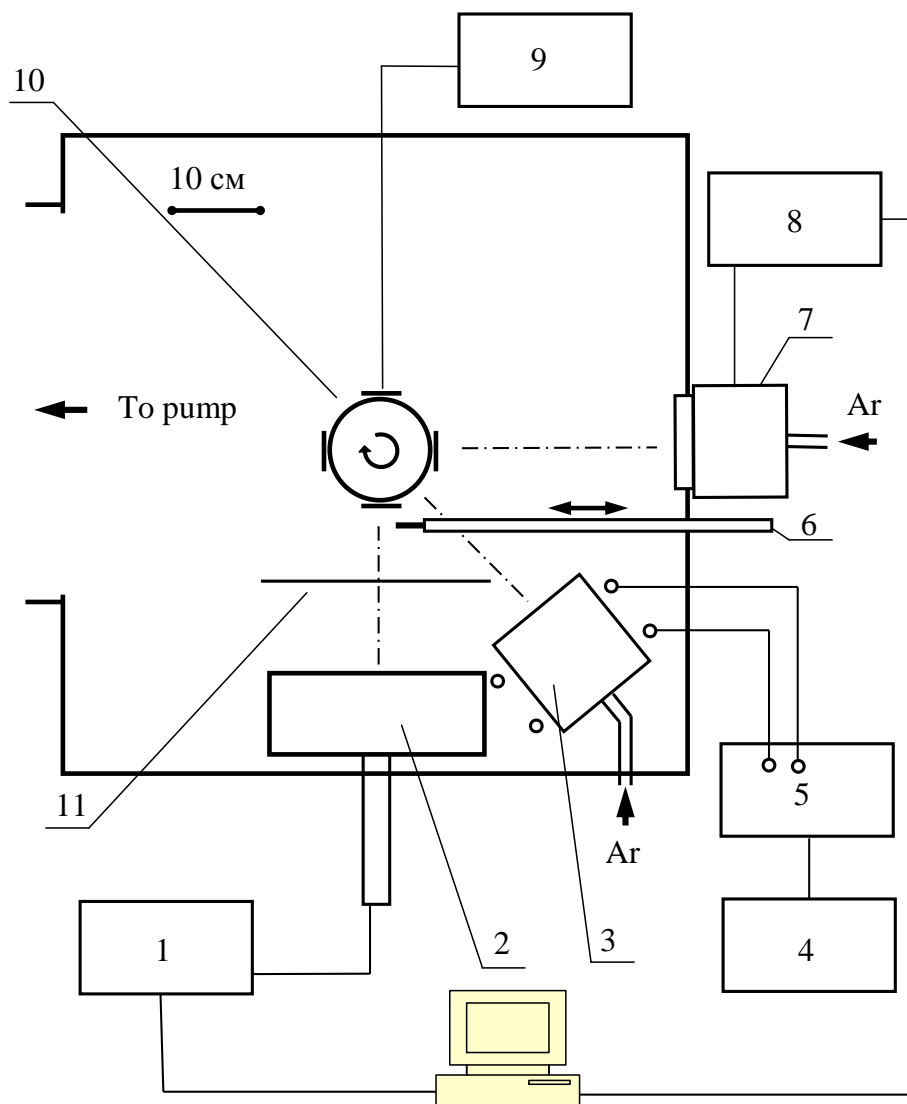


Рисунок 1 – Схема побудови кластера для синтезу складних сполук. 1 - магнітронне джерело живлення постійного струму, 2 - магнетрон, 3 - джерело RF ICP, 4 - радіочастотний генератор, 5 - мікросхема РФ, 6 - датчик, 7 - джерело іонів, 8 - джерело живлення постійного струму, 9 - джерело живлення для поляризації зразків, 10 - система обертання зразків, 11 - затвор.

Багатоканальне джерело іонів "Радикал М" (7) виробляв іонний пучок аргону з середньою енергією 0,5-1 кеВ [49], спрямований на оброблені зразки і застосовувався для очищення поверхні зразка перед процесом нанесення покриттів. Використовуючи імпульсне або джерело живлення постійного струму (9)

для поляризації робочого моменту, можна застосувати напругу константи або імпульси з різним робочим циклом до обернутого підкладкотримача (11).

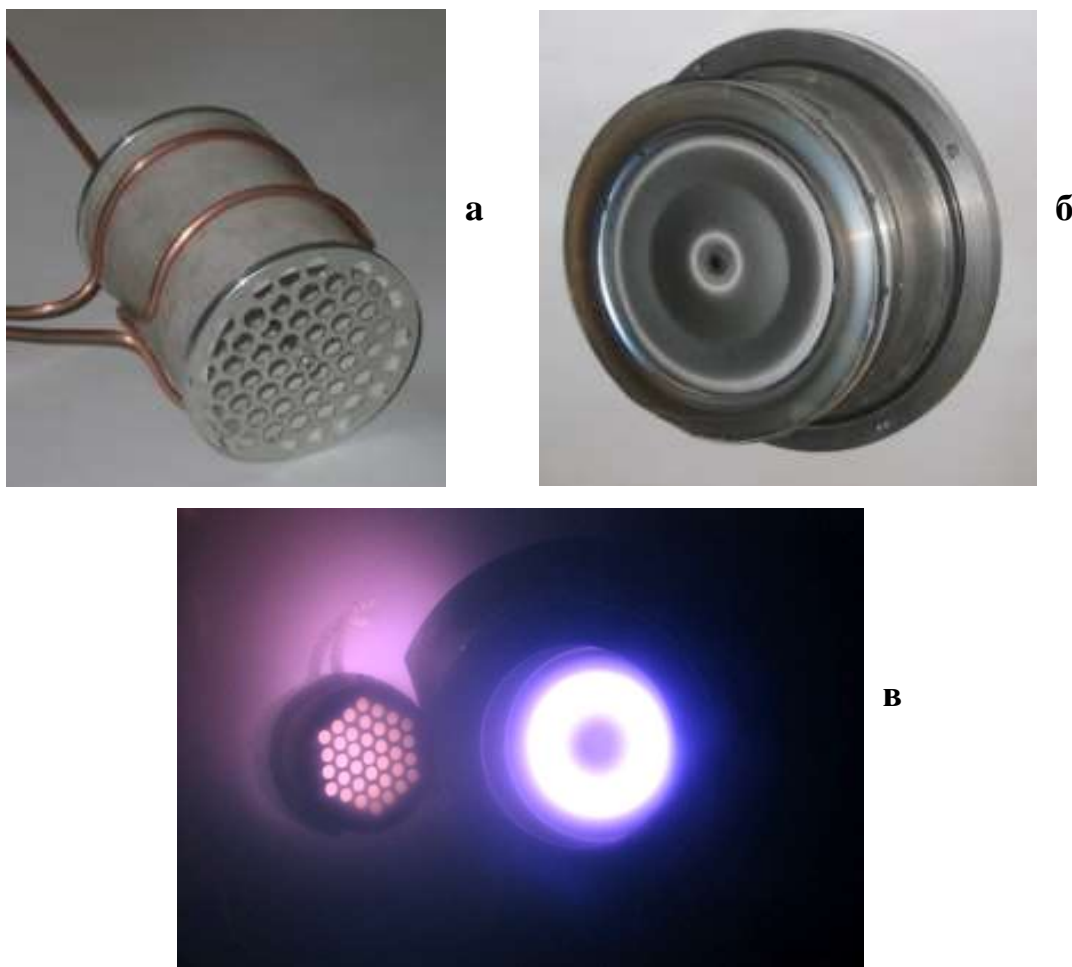


Рисунок 2 – Фото джерела ІЧП (а), магнетрону (б) та фотографії всередині камери протягом процесу (в)

Ключовою новизною сучасної системи, порівняно з відомими конструкціями, є діапазон робочого тиску (0,4-2) мТорр, де рух іонів та атомів у режимі вільне падіння. Це дозволяє збільшити відстань магнетронно-підкладного тримача до 30-40 см, значно збільшити площа осадження та працювати з ІСР та «Радикальними» джерелами іонів. На рис. 3 показані вольт-амперні характеристики (CVC) магнетрону для таблетичних танталів та спечених цементних порошків TaB_2 . Як видно з малюнка, CVC визначає основні параметри магнетронного розряду - цільової напруги U і загальний струм розряду I для осадження технологічних режимів. На рис. 3 основний технологічний режим у наших експериментах демонструється затіненим районом.

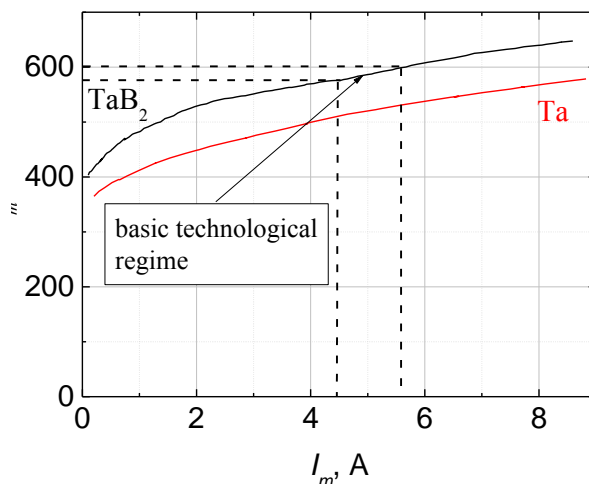


Рисунок 3 – Вольт-амперні характеристики магнетрона та базові технологічні режими (затінена ділянка) для розпилення покриттів TaB_2 . Тиск аргону становив $p = 0.8$ мТор.

Другим важливим параметром розпилення є густина іонного струму j_i на підкладкотримачі. На рис. 4 радіальні розподіли j_i представлені окремо для плазми магнетрона та ICP розряду. Розподіли виміряні за допомогою плоского зонда [7] (рис.1) при потенціалах (-30) В [50].

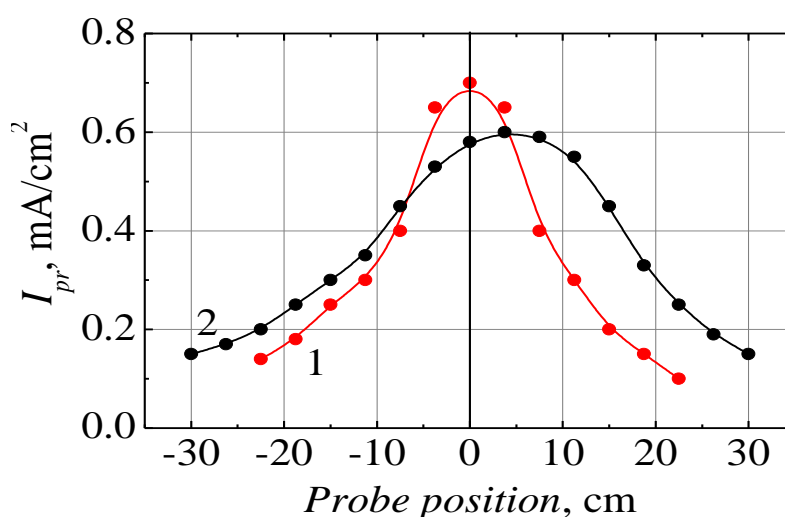


Рисунок 4 – Радіальні розподіли густини іонного струму на підкладкотримачі для плазми магнетрона (1) та ICP (2).

Основними параметрами під час технологічних процесів були моніторинг за допомогою ПК, а типові часові залежності цих параметрів та технологічних кроків представлені на рис. 5.

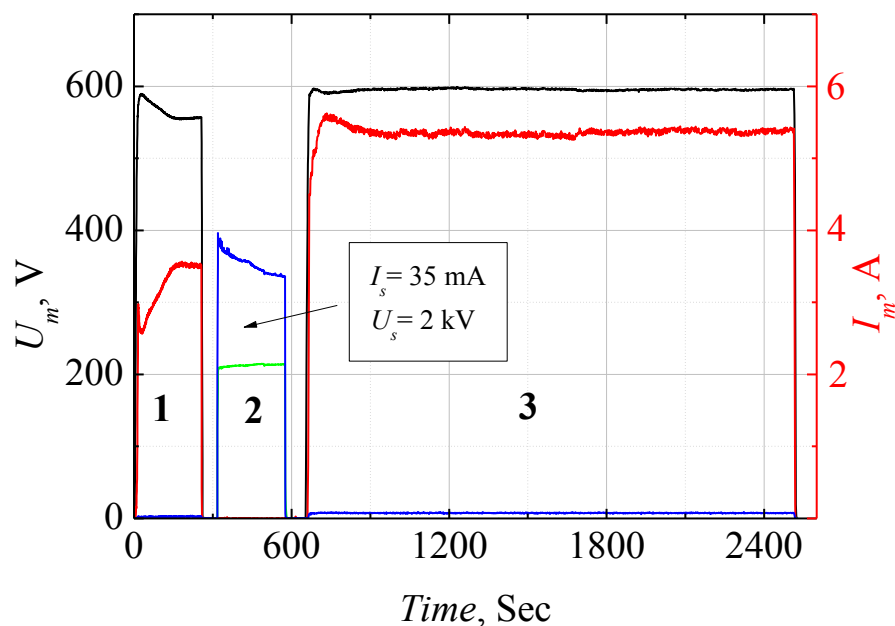


Рисунок 5 – Технологічний процес. 1- підготовка мішені, 2-очистка зразків, 3- розпилення плівки.

1.2 Методика одержання та дослідження нанокompозитних нітридних плівок

Плівки Nb–Al–N осаджували на дзеркально відполіровані пластини Si (100) за допомогою DC магнетронного розпилення мішеней Nb (99.9 %, Ø72 мм × 4 мм) та Al (99.999 %, Ø72 мм × 4 мм) в атмосфері аргону и азоту при наступних параметрах осадження: температура підкладки $T_s = 350^\circ\text{C}$; напруга зсуву підкладки $U_B = -50\text{ В}$; Швидкість потоку (F) $F_{\text{Ar}} = 40\text{ см}^3/\text{хв}$; $F_{\text{N}_2} = 13\text{ см}^3/\text{хв}$; Робочий тиск $p = 0.17\text{ Па}$. Струм на мішень Al (I_{Al}) були 0 і 250 мА, що відповідає густині потужності розряду $P_{\text{Al}} = 0$ и $P_{\text{Al}} = 13.7\text{ Вт}/\text{см}^2$ відповідно. Струм, що подавався на мішень Nb (I_{Nb}) 300 мА ($P_{\text{Nb}} = 17.1\text{ Вт}/\text{см}^2$). Базовий тиск у вакуумній камері був краще, ніж 10^{-4} Па . Дистанція між мішенню та підкладкотримачем была 8 см. Двогранний кут між двома мішенями був $\sim 45^\circ$. Підкладки були очищені за допомогою ультразвуку, перш ніж вони були розміщені у вакуумну

камеру. Крім того, перед осаженням, підкладки були витравлені у вакуумній камері у водороній плазмі протягом 5 хвилин.

У вакуумному середовищі проводився відпал покриттів при температурах 600°C, 800°C і 1000°C. Дослідження поверхні зразків проводилося за допомогою скануючого атомно-силового мікроскопа марки Bruker's Innova в напівконтактному режимі і електронним мікроскопом JEOL 7001 F (SEI detector, прискорююча напруга 15 кВ). Структурні і механічні властивості проаналізовані в залежності від значень струму на мішені алюмінію і температури відпалу. Структура покриттів досліджувалась методом дифракції рентгенівських променів (XRD, X'pert3 MRD (XL) from PANalytical) у випроміненні $\text{CuK}\alpha$. При накладенні складних дифракційних профілів використовувалася програма поділу профілів PowderCell 2.4. Субструктурні характеристики (розмір кристалітів і мікрореформацій) визначали методом апроксимації з використанням в якості апроксимуючої функції - функцію Коші. Підготовка зразка для дослідження його поперечного перерізу проводилася на Focused Ion Beam (FIB, JEOL JIB-4000). Дослідження поперечного перерізу здійснювалося на просвічуєчому електронному мікроскопі з високою роздільною здатністю JEOL-ARM 200F (200 KV) HRTEM з прискорюючим напругу 200 кВ, та обладнаного EDS детектором. Твердість оцінювалася шляхом наноіндентування з використанням нанотвердомера G-200, оснащеного індентором Берковича. Навантаження вибирали з умови, щоб проникнення індентора не перевищувало 10-20% товщини плівки. Вимірювання мікротвердості проводилися на приладі REVETEST (Switzerland), а нанотвердість і модуль пружності досліджувалися в динамічному режимі на Triboindenter TI-950 (HYSITRON Inc.). Товщина плівок була визначена оптичним профілометром "Мікрон-гамма". Товщина Nb-Al-N покриттів (d) була в діапазоні від 0.7 мкм до 0.9 мкм.

2. Дослідження структури та властивостей нанокompatитних плівок боридів та нітридів перехідних металів

2.1 Вплив параметрів магнетронного розпилення на формування структури та властивостей плівок диборидів перехідних металів

Результати рентгеноструктурного аналізу плівок, отриманих методом неактивного ВЧ і ПС-магнетронного розпилення в середовищі Ar показали, що фазовий склад синтезованих плівок близький фазі TaB_2 (структурний тип – $A1B_2$, просторова група симетрії – $R6/mmm$). Зупинимося детальніше на залежностях у формуванні структури, складу і відповідно фізико-механічних характеристик синтезованих плівок від потенціалу підкладки в режимах ПТ і ВЧ-магнетронного розпилення, при яких були отримані плівки [51,52].

ВЧ-магнетронного розпилення

Результати рентгеноструктурного досліджень, представлених на рис. 6, показали принциповий вплив потенціалу зміщення на формування плівок. В разі заземленого підкладкотримача (з нульовим потенціалом зміщення) відбувався рост текстурованих нанокристаллических плівок TaB_2 (рис. 6 а). У процесі формування покриттів брали участь всі частинки, присутні в потоці масоперенесення. Енергія частинок в потоці масоперенесення була пропорційна середній електронній температурі плазми розряду.

При подачі на підкладкотримач потенціалу зміщення +50 В ступінь текстури плівок збільшувалася (рис. 6b), при цьому відбувалося зміщення положення ліній (00.1) і (00.2). Подача позитивного потенціалу зсуву підвищила енергію падаючих частинок (іонів і електронів), стимулюючи процес кристалізації, що сприяло зростанню сильної текстури.

Подача на підкладкотримач негативного напруги зсуву (-50 В) надає найбільш істотний вплив на механізм утворення покриттів - формувалася аморфноподібная фаза TaB_x (рис. 6c).

Таким чином, при потенціалах зміщення 0 В і +50 В на підкладкотримачі при ВЧ-магнетронном розпиленні, формувалися текстуровані плівки з переважним

зростанням по нормалі до площини (00.1) (рис. 1a,b). Наявність негативного потенціалу (–50 В) призводило до утворення нетекстурованих нанокристалічних покриттів (рис. 6с).

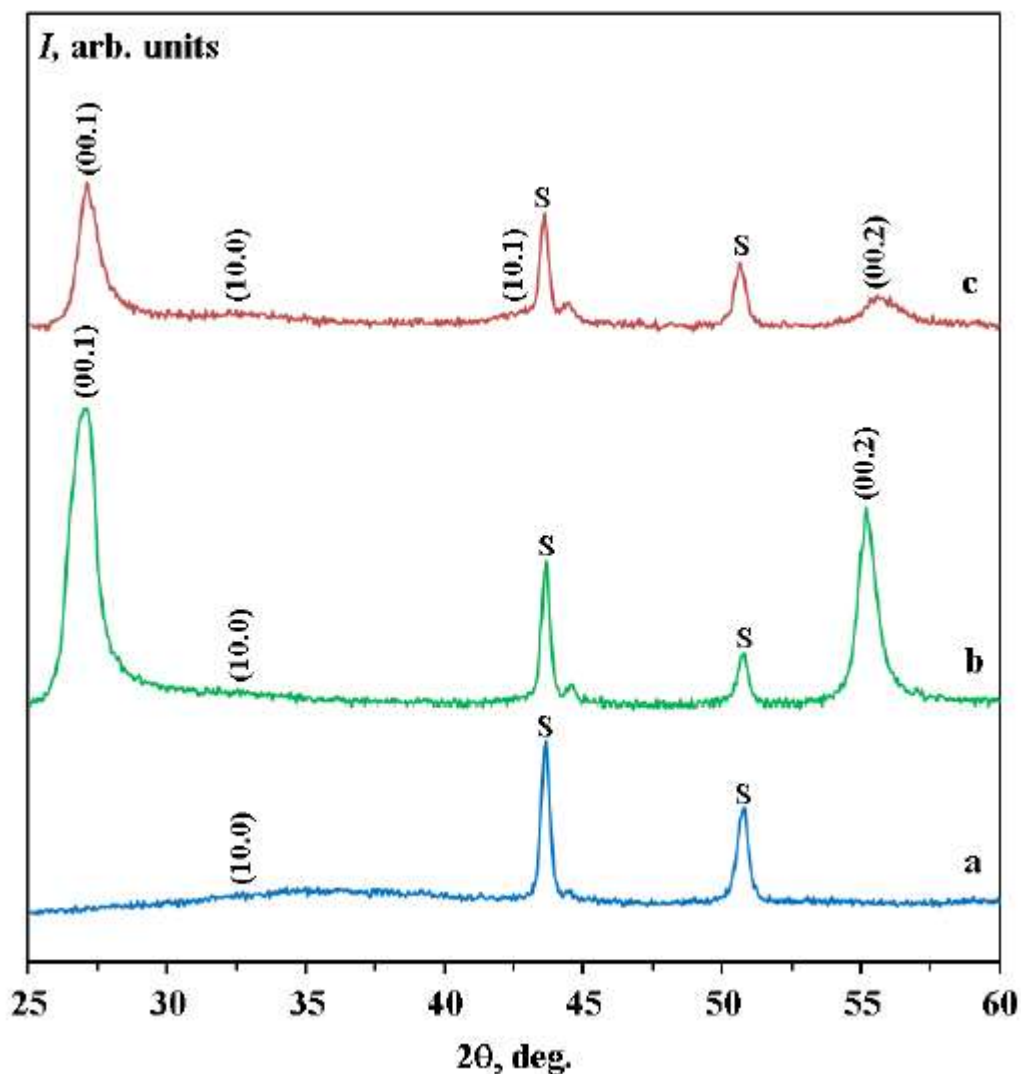


Рисунок 6 – Дифрактограми плівок диборида танталу отриманих ВЧ-магнетронним розпиленням при різних потенціалах зсуву: а) –25 В, б) +50 В, с) 0 В, S – рефлекси підкладки.

Параметри решітки плівкових покриттів істотно відрізнялися від табличних значень ($a = 0,30981$ нм, $c = 0,32266$ нм): параметр « a » змінювався в межах $0,3157$ – $0,3244$ нм, параметр « c » – $0,3271$ – $0,3333$ нм, що ймовірно пов'язано з особливостями формування структури і субструктури плівок TaB₂. Розмір нанокристалітів змінювався в межах від 24 до 42 нм. Зі збільшенням розміра нанокристалітів зростала досконалість текстури сформованих покриттів.

Дослідження фізико-механічних властивостей показало істотну різницю характеристик плівок, отриманих при різних потенціалах зміщення, і мають різну структуру. Отримані текстуровані покриття зі стовпчастою структурою демонстрували підвищення значення нанотвердості і, відповідно, модуля пружності від 35 ГПа і 266 ГПа (заземлена підкладка) до 44 ГПа і 348 ГПа (потенціал зсуву +50 В) [8]. Аморфноподібні покриття, отримані при подачі на підкладку негативного потенціалу зміщення, за своїми фізико-механічними характеристиками істотно відрізнялися від покриттів, описаних вище. Твердість покриттів 11,5 ГПа (при потенціалі зміщення -25В) виявилася менше в порівнянні з її значенням для масивного стану диборида танталу стехіометричного складу (25 ГПа [20, 53]). Однак при цьому модуль пружності плівок виявився трохи нижче – 232 ГПа і 262 ГПа відповідно.

ПС-магнетронне розпилення

У разі, коли для нанесення покриттів використовувалася магнетронна система на постійному струмі, рентгеноструктурні дослідження показали, що при заземленій підкладці, плаваючому потенціалі і при подачі на неї позитивного чи негативного потенціалу зміщення формувалися текстуровані плівки з переважним зростанням по нормалі до площини (00.1), близькі за складом до стехіометричної фази TaB_2 .

При заземленому підкладкотримачі формувалися плівки з текстурою зростання площиною (001), спостерігалася слабка асиметрія піків (001) і (002), при цьому мали місце піки зі слабкою інтенсивністю – (100), (101), (111), (102) (рис. 7 а).

Подача негативного потенціалу зміщення -50 В (рис. 7с) призводить до підсилення ступеня текстури площиною (00.1). При цьому мали місце тільки піки (00.1) і (00.2).

При плаваючому потенціалі (рис. 7b), на відміну від негативного, ступінь текстури істотно зменшується, при цьому виявляється дифракційний пік відповідний площині (101), цей пік має розмиту форму, що характеризує

наноструктурний стан плівки, також більш інтенсивно проявляють себе дифракційні піки (100), (002) і (111). Ступінь асиметрії (001) і (002) посилюється.

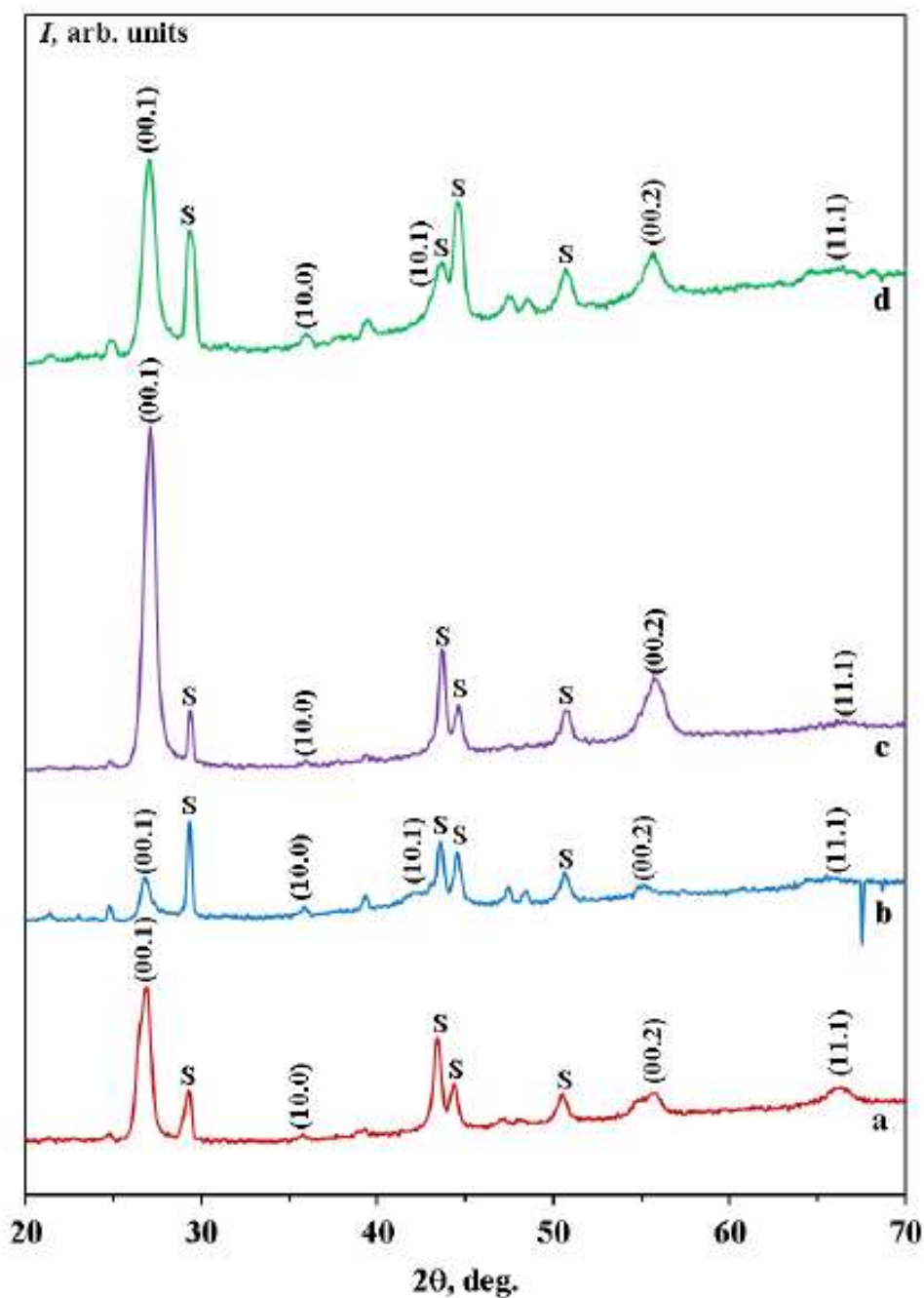


Рисунок 7 – Дифрактограми плівок дибориду тантала отриманим ПС–магнетронним розпиленням, при різних потенціалах зсуву: а) земля, б) плаваючий потенціал, с) – 50 В, d) + 50 В, S – рефлекси підкладки.

Подача позитивного потенціалу зсуву, також призводить до значного підвищення ступеня текстури, спостерігається суттєва асиметрія піків (001) і (002), що вказує на дефекти упаковки.

У таблиці 1 наведені узагальнені режими магнетронного розпилення та відповідні їм параметри отриманих плівок.

Таблиця 1 – Режими магнетронного распилення і відповідні їм параметри отриманих плівок диборида танталу.

| Зразок | МРС | Потужність, кВт | Товщина плівки, мкм | Потенціал зсуву U_s , В | Температура підкладки T_s , °C | Розмір нанокристаліту, нм | Параметри решітки, | | | Текстура |
|-----------------|-----|-----------------|---------------------|---------------------------|----------------------------------|---------------------------|--------------------|---------|-------|----------------|
| | | | | | | | a | c | c/a | |
| I.1 | ВЧ | 0,5 | 1 | 0 | 500 | 24 | 0,3157 | 0,3271 | 1,04 | слабка (001) |
| I.2 | | 0,5 | 1 | -50 | 140 | 3-5 | - | - | - | аморфнопідібна |
| I.3 | | 0,5 | 1 | +50 | 110 | 42 | 0,3244 | 0,3333 | 1,03 | сильна (001) |
| II.1 | ПТ | 3 | 0,8 | Плаваючий (-17 В) | 150 | 32,293 | 0,3089 | 0,32452 | 1,05 | слабка(001) |
| II.2 | | 3 | 0,8 | 0 | 150 | 32,668 | 0,3096 | 0,33041 | 1,07 | слабка (001) |
| II.3 | | 3 | 0,8 | -50 | 200 | 32,293 | 0,3114 | 0,33317 | 1,07 | сильна (001) |
| II.4 | | 3 | 0,8 | +50 | 200 | 27,798 | 0,3117 | 0,33317 | 1,07 | слабка(001) |
| Картотека JCPDS | | | | | | | 0,30981 | 0,3226 | 1,04 | |

Сильно текстуровані плівки, отримані при негативному і позитивному потенціалі зміщення, (таблиця 1) мали параметри решітки: $a = 0.3114-0.3117$ нм, $c = 3.3317$ нм, які були істотно більше ніж табличні ($a = 0.30981$ нм, $c = 0,32266$ нм).

У плівках отриманих при заземленій підкладці параметри зменшувалися, причому параметр «а» майже збігався з табличним, а параметр «с» зменшувався в порівнянні з попередніми зразками, але щодо табличних даних був великим за величиною. При плаваючому потенціалі значення параметрів решітки «а» і «с» незначно відрізнялися від табличних - в рамках похибки.

Для аналізу елементного складу було використано два ядерно-фізичних методу аналізу: Резерфордського зворотне розсіювання іонів (РОР) і вторинна іонна мас-спектрометрія (ВІМС).

POP аналіз проводився на прискорювачі іонів He^+ з енергією 1,3 MeV, енергетичне дозвіл якого складає 16 кеВ. Для обробки спектрів POP були використані дві програми: RESOLNRA і Simnra.

ВІМС аналіз проводили на установці SAJW 0.5, обладнаної аргонною гарматою Physical Electronics і квадрупольним мас-аналізатором QMA-410 Balzers. Перед початком досліджень проводилася попередня реєстрація спектрів мас з метою калібрування установки. Розміри витравленого кратера становили $1.6 \text{ мм} \times 1.6 \text{ мм}$, енергія пучка іонів задавалася рівною 1,72 кеВ, ток $\sim 0,3 \times 10^{-6} \text{ А}$, при цьому середня швидкість розпилення становила 0,6 нм/хв. Вторинні іони реєструвалися тільки в центральній частині кратера, площа якого становила лише 15% від загальної площі кратера. Досить низька енергія пучка дозволяє позбутися від ефекту змішування іонів, що виникає під час розпилення матеріалу покриття.

Вимірювання швидкості зносу і коефіцієнта тертя проводили за схемою «Pin-on-disk» в Lublin Technical University.

На рис. 8 представлені спектри POP (RBS) для чотирьох зразків з покриттями TaB_2 . Як видно з малюнка, у всіх зразках крім 11-1 спостерігається неоднорідний розподіл концентрації елементів по товщині плівки.

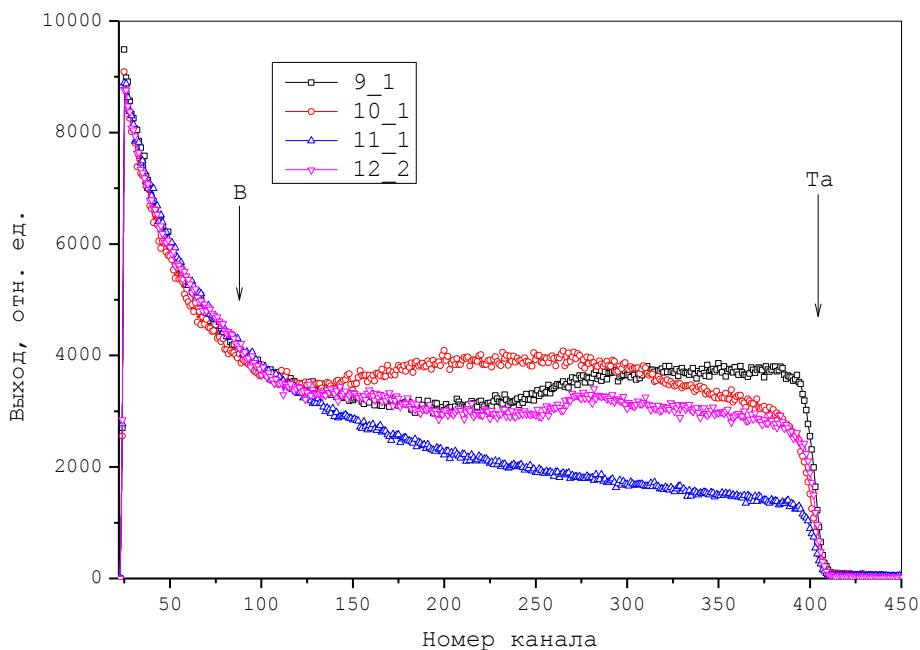


Рисунок 8. Спектри POP для чотирьох зразків з покриттями TaB_2 .

Моделювання плівки Ta_xV_{1-x} за програмою Simnra показало, що при стехіометричеськом співвідношенні компонент в покритті ($x = 0.33$) сигналу від легкої домішки V немає, тобто його не вдалося виділити. Однак при концентрації Ta приблизно 10at.%, з'являється сигнал від V.

На рис. 9 наведені профілі елементів в зразках з покриттями і ми можемо переконатися в неоднорідності домішки (атомів) по глибині. Як нам здається, це пов'язано з технологічними параметрами осадження. Слід зазначити також, що RBS метод виступає як еталон для визначення концентрацій важких елементів тому нормується на щільність атомів знаходяться в плівці (решітці). У той же час метод ВІМС (SIMS) є більш чутливим до більш легких елементів і його межа виявлення концентрацій може досягати 10^{-6} at.% по деяким елементам.

На рис. 10 наведено первинний профіль елементів отриманий за допомогою ВІМС (струм іонів в логарифмічною шкалою від часу розпилення). Оскільки швидкість розпилення атомів від іонів Ag в значній мірі залежить від стану покриття (нано-, мікро-, полікристалічне) ми спостерігаємо нерівномірний розподіл елементів по глибині, все це накладає свої умови на спектр. Однак застосування розрахунків і обробка спектрів дозволили оцінити товщину покриття (близько 1 μ m) і отримати співвідношення концентрації елементів по глибині покриття (плівки).

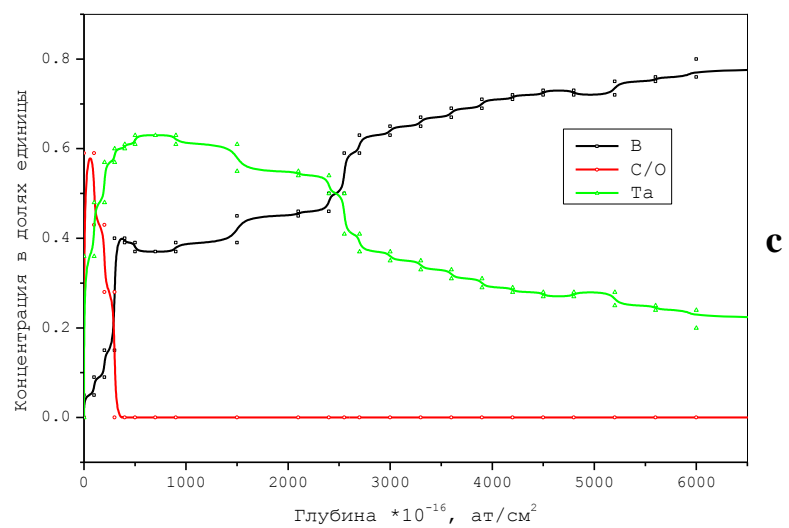
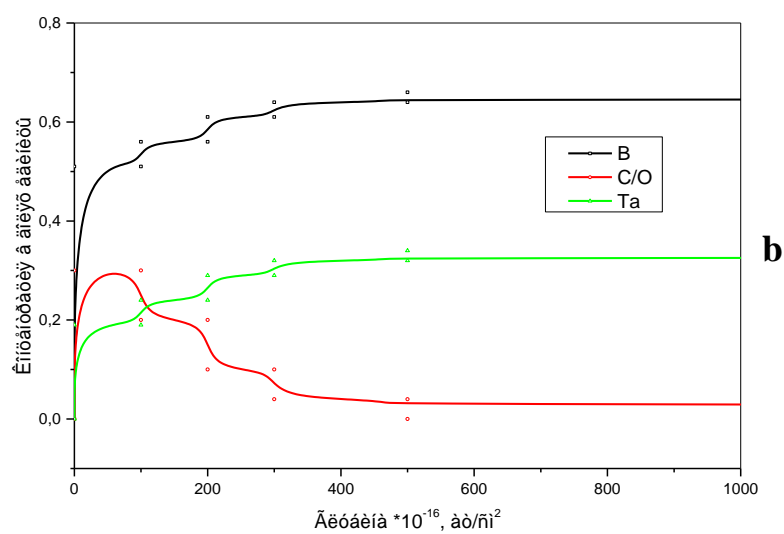
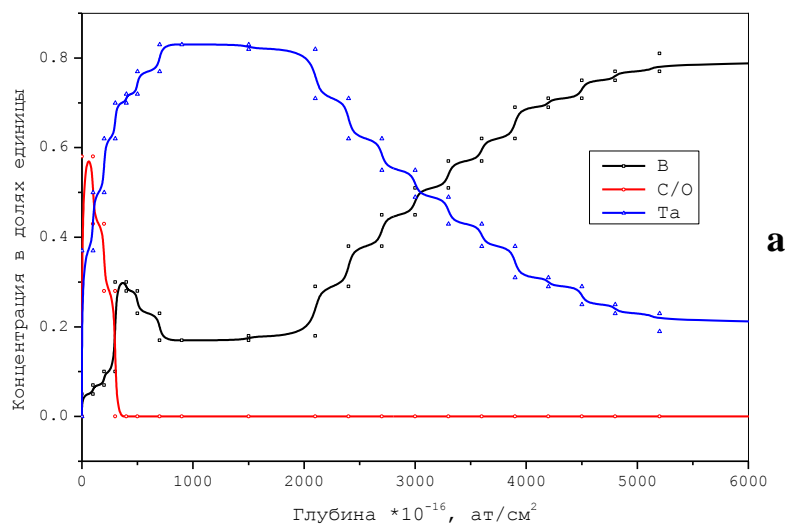


Рисунок 9 – Профілі елементів в зразках з покриттями TaV₂: а) зразок 10-1; б) зразок 11-1; с) зразок 12-1.

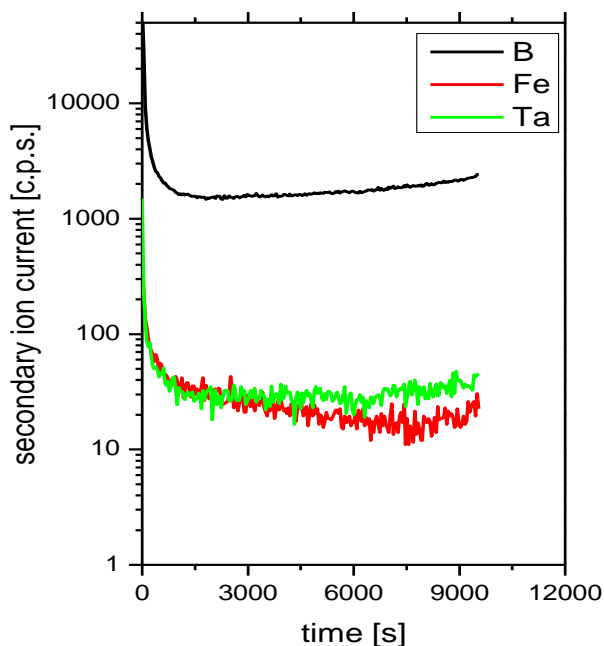


Рисунок 10 – Первинний профіль елементів отриманий за допомогою ВІМС (струм іонів в логарифмічній шкалою від часу розпилення).

На рис. 11 представлені профілі елементів по глибині покриття. Незважаючи на нерівномірний профіль, в окремих випадках співвідношення Та до В складає 30 до 60 ÷ 70%. Реальна концентрація бору змінюється від 90% в поверхневому шарі до 70% в глибині, і місцями опускається до 60%. Тобто якщо слідувати ВІМС аналізу, отримані покриття є надстехіометричними $B/Ta \approx (2.1 \div 2.3)$.

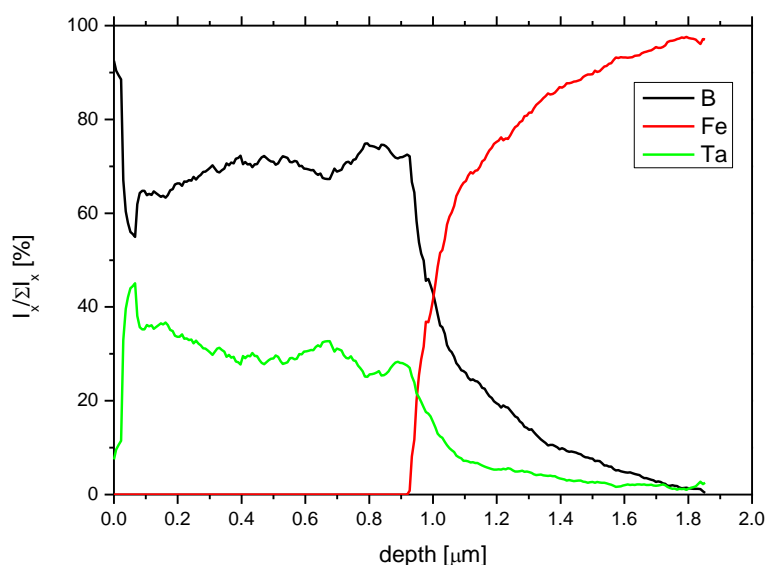


Рисунок 11 – ВІМС аналіз профілю плівки TaB_2 по глибині для зразка 11-2.

На рис. 12 а, б, с представлені результати випробувань за схемою «Pin-on-disk». Як видно з представлених результатів, досить високі значення коефіцієнта тертя для цих покриттів. Найкращі значення коефіцієнта тертя близькі до 1 отримані для покриття (sample 9-2) та іншого покриття (sample 10-2). Однак найменше значення зносу спостерігається в зразках 12-1 ($1007.87 \mu\text{m}^2$), а для двох інших серій ці значення значні – майже в три рази вище $3602.15 \mu\text{m}^2$ та $3440.5 \mu\text{m}^2$ для 9-2 і 10-2 відповідно.

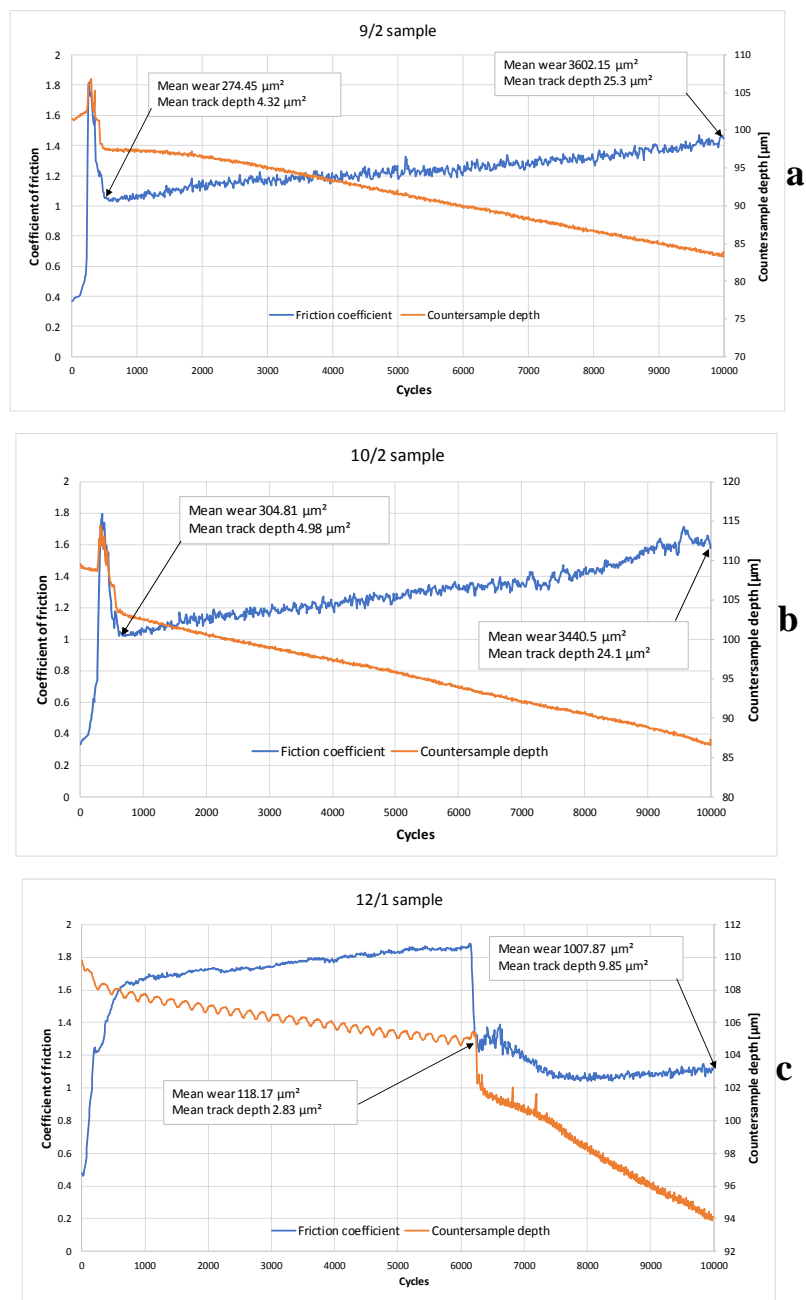


Рисунок 12 – Результати випробувань по схемі «Pin-on-disk» для зразків з покриттями ТаВ₂: а) зразок 9-2; б) зразок 10-2; с) зразок 12-1.

Обговорення результатів

Проведемо порівняльний аналіз отриманих нами результатів з останніми результатами отриманими іншими авторами при осадженні плівок диборида титану за допомогою ВЧ-і ПТ-магнетронних розпилювальних систем. Плівки диборида титану обрані для порівняння як найбільш вивчені з усіх диборидів перехідних металів.

Результати отримані в роботі [55], показують що збільшення негативного потенціалу зміщення що подається на підкладку при отриманні TiB_2 плівок ПТ-магнетронним розпиленням призводить до поступової зміни мікроструктури від аморфної до сильнотекстурованої (00.1). В даному випадку найбільш сильна текстура спостерігалася при потенціалах зміщення до -100 В і температурі підкладки $175^\circ C$, при цьому були отримані сильнотекстуріровані надстехіометричні плівки зі складом 2.3-2.4, які мали нанотвердість 48.6 ± 3.1 і модуль пружності 562 ± 18 ГПа, що корелює з раніше отриманими результатами. В роботі [56] TiB_2 плівки були отримані ПС-магнетронним розпиленням на кремнієві (100) підкладки при кімнатній температурі і потенціал зсуву -100 В. При цьому плівки були надстехіометричні і мали сильну текстуру з переважною орієнтацією (001). Також сильнотекстуровані надстехіометричні плівки були отримані авторами [57,58] при розпилюванні складових мішеней, при цьому ERDA для отриманих плівок показав $Ti:Al = 0.71:0.29$, $(Ti+Al):B=1:3.08$.

Рентгеноструктурний аналіз в роботі [59] показав, що всі покриття TiB_2 отримані при низьких ВЧ-потужностях демонструють широкий дифракційний пік, відповідний фазі TiB_2 з переважною орієнтацією (101). Так як площа (00.1) має найвищий коефіцієнт упаковки, то для створення такої орієнтації необхідні енергетичні адатоми. При збільшенні потужності розпилення до 350 Вт, температури підкладки до $400^\circ C$ і часу розпилення до 3 годин плівка починає орієнтуватися в напрямку (00.1). Розвиток сильної текстури (00.1) в покритті відбувається при зменшенні відстані між мішенню і підкладкою від 100 мм до 60 мм і при потужності розпилення 200 Вт.

Наведені результати корелюють з отриманими нами для плівок диборида танталу.

Принципова відмінність в режимах ПТ і ВЧ-магнетронного розпилення при яких були отримані сильнотекстуровані, з текстурою зростання (00.1), надстехіометричні плівки диборида танталу (зразки I.3 і II.3 в табл. 1), пов'язане з властивостями плазми ПТ і ВЧ розрядів.

ВЧ-розпилення мішені відбувається завдяки виникненню на ній негативного щодо плазми потенціалу автозміщення [60]. Механізм виникнення негативного зсуву потенціалу пов'язаний з тим, що при подачі ВЧ-напруги на вміщену в плазму мішень на її поверхню починають поперемінно надходити електронний і іонний струми. У цьому випадку електричний струм в позитивний напівперіод ВЧ-напруги значно перевершує іонний струм в негативний період, що пояснюється значно більшою рухливістю електронів в порівнянні з іонами, внаслідок чого на поверхні мішені накопичується негативний заряд і, отже, зростає негативне напруга. Протягом більшої частини періоду ВЧ-напруга негативно щодо плазми, а його постійна складова (автозсув) при співвідношенні площ потенційного і заземленого електродів менше 1 дорівнює приблизно амплітуді ВЧ-напруги [60].

Відповідно, розподіл потенціалу в постійному і ВЧ магнетронних розрядах відрізняється через різні механізми утримання електронів в електромагнітній пастці. У ВЧ розряді плазма володіє деяким постійним позитивним потенціалом U_p по відношенню до обох електродів, а щільність плазми біля підкладки при ВЧ розряді істотно вище, ніж в розряді постійного струму. У ПС-магнетронній системі потенціал плазми близький до потенціалу камери і підкладки, а максимум щільності плазми спостерігається поблизу мішені магнетрона. Тому слід очікувати, що енергія, що підводиться до підкладки іонами аргону в ВЧ розряді, вище, ніж в розряді постійного струму.

Відмінності цих властивостей також характеризує відношення j_i/j_n потоків іонів, бомбардуючих плівку, j_i і атомів j_n , що конденсуються на поверхні. У роботах [44,61-64] експериментально і теоретично показано, що високе

відношення потоків іонів до атомів вигідно для епітаксійного росту покриття при низьких температурах. ВЧ розряд характеризується більш високим відношенням j_i/j_n (приблизно в 4-10 раз) в порівнянні з розрядом на постійному струмі.

Останні дослідження [43] продемонстрували, що критичним параметром впливу на мікро- і наноструктуру, елементний і фазовий склад і фізичні властивості покриттів являється сумарна енергія, яка надходить на підкладку при осадженні одного атома. Сумарний потік енергії складається з:

- рівноважного нагрівання зразка;
- нерівноважного нагріву поверхні за рахунок релаксації кінетичної енергії іонів, електронів і швидких нейтралів;
- екзотермічної енергії хімічних реакцій при синтезі складнокомпозиційних з'єднань;
- радіаційної енергії випромінення плазми.

Як показали наші дослідження [45,46,65], незалежне управління потоками іонів і розпиленних атомів в ВЧ і ПТ магнетронних системах зустрічає істотні труднощі.

Необхідно відзначити, що незважаючи на широке використання ВЧ і ПТ МРС в промисловості для отримання нових покриттів, фундаментальні дослідження властивостей газових розрядів в магнітному полі залишаються актуальним завданням [66-68]. До теперішнього часу сформувалися тільки якісні картини процесів в газорозрядній плазмі магнетронного розряду, а кількісне визначення параметрів потоків заряджених частинок в кожній технологічній системі вимагає спеціальних експериментальних досліджень. Причинами цього є:

- сильна анізотропія параметрів плазми;
- начні коливання і «шуми» потенціалу плазми, які обумовлені аномальною рухливістю електронів поперек магнітного поля;
- інтенсивний потік атомів металу з мішені магнетрона, який заповнює діелектричні ізолятори, що істотно ускладнює зондові і електротехнічні вимірювання параметрів заряджених частинок;

– в ВЧ системах величина реактивного струму в зовнішніх електричних ланцюгах досягає десятків ампер, що призводить до сильних «наводок» у вимірювальних приладах.

Тому для визначення складових нерівноважного нагріву поверхні необхідно використовувати незалежні джерела іонів і плазми з різними параметрами, сумісними з параметрами МРС.

2.2 Структура, склад та властивості нанокompозитних нітридних плівок

На рис. 13 показано AFM-зображення покриттів Nb-Al-N без струму на алюмінієвій мішені та при $I_{Al} = 250$ мА до та після відпалу при $T_{an} = 1000^{\circ}\text{C}$. Покриття демонструють слабо виражену стовбчасту структуру. Шорсткість покриття зменшується зі збільшенням струму на алюмінієвій мішені від 4.82 нм в до 1.61 нм.

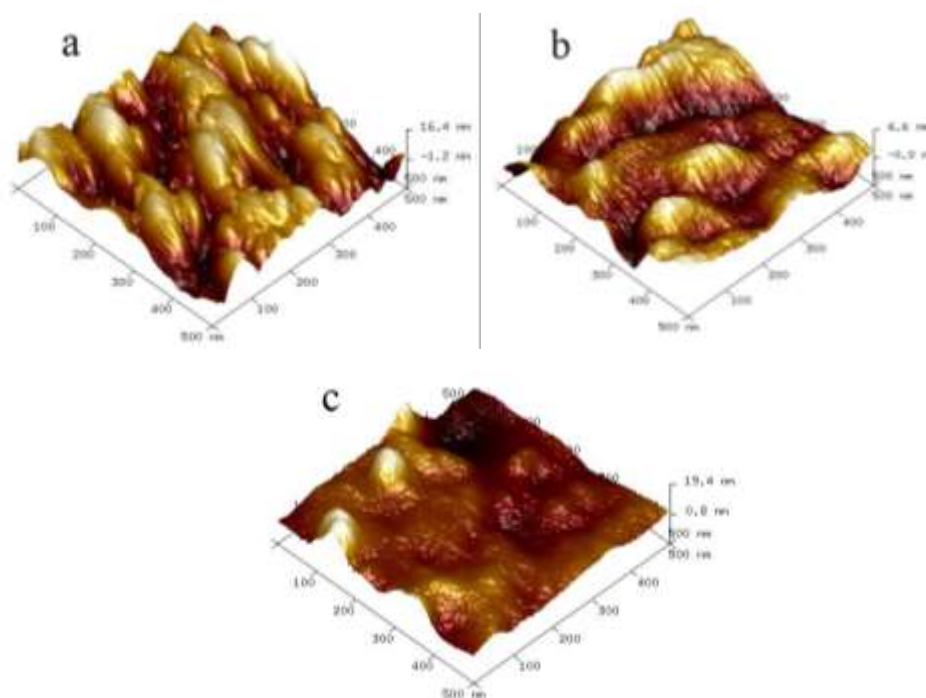


Рисунок 13 – AFM-зображення покриттів Nb-Al-N: без струму на мішені Al (a), при струмі 250 мА на алюмінієвій мішені до відпалу (b) та після (c).

Зменшення шорсткості відбувається як наслідок зменшення розмірів зерен через створення більшої кількості ядер кристаллоутворення при додаванні легуючого елемента [69]. Крім цього посилюється поверхнева дифузія, що

згладжує поверхню покриття [70], [71]. В результаті відпалу шорсткість зростає до 2.66 нм. У цьому випадку збільшення шорсткості поверхні після відпалу пов'язано з утворенням гранованих, добре кристалізованих фаз оксиду [72].

На рис. 14 показані XRD спектри покриттів Nb-Al-N, отриманих при різних токах на алюмінієвій мішені до і після відпалу. На рентгенограмах видно асиметричне зміщення піків в сторону великих кутів. Поділ цих піків показало, що в процесі осадження покриття виникають дві фази: фаза δ -NbN_x з утворенням твердого розчину впровадження і фаза δ -Nb(Al)N с формуванням твердого розчину заміщення. Стрілками на малюнку позначена фаза δ -NbN_x.

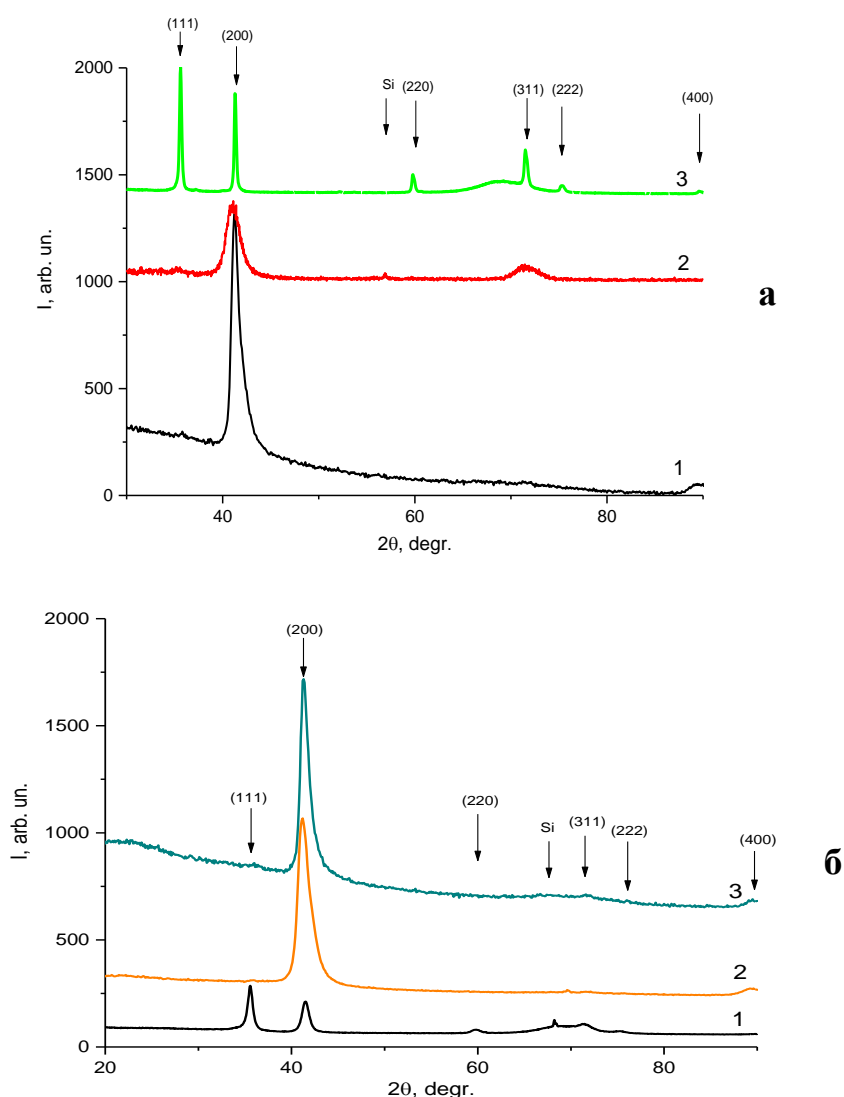


Рисунок 14 – XRD спектри: (а) покриття NbAlN до (1) та після відпалу (2) при $I_{Al}=250\text{mA}$ в порівнянні з спектром NbN (3) після відпалу; (б) покриття NbN без легування Al (1), з легуванням при струмі 150 mA (2) та при струмі 300 mA.

Виходячи з правила Вегарда [73] розрахункова концентрація Al в першій фазі до 1 ат.%, у другій фазі до 5.8 ат.%. Як еталони для кристалічної решітки використовувалися а (AlN) = 4.069 нм, а для NbN параметр кристалічної решітки δ -NbN в разі осадження без подачі струму на мішень Al а (NbN) = 4,376 нм [74.

Таблиця 2 – Структурні характеристики NbN і Nb-Al-N в залежності від струму на мішені алюмінію (I_{Al}) і від температури відпалу T_{an} . D_1 та D_2 - середній розмір зерна фаз δ -NbN_x и δ -Nb(Al)N відповідно, $\langle \epsilon_1 \rangle$ и $\langle \epsilon_2 \rangle$ - середні мікронапруження.

| Покриття | I_{Al} , mA | T_{an} , C | Основні фази | D_1 , nm | D_2 , nm | $\langle \epsilon_1 \rangle$, % | $\langle \epsilon_2 \rangle$, % | Напрямок або переважна орієнтація |
|----------|------------------|-----------------|-------------------|---------------|---------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|
| NbN | 0 | | δ -NbN | 4,22 | - | 0,68 | - | Random |
| | 0 | 1000 | δ -NbN | 13,07 | - | 0,23 | - | Random |
| Nb-Al-N | 50 | | δ -Nb(Al)N | 4,04 | - | 0,72 | - | (200) |
| | 100 | | δ -Nb(Al)N | 4,40 | 14,89 | 0,66 | 0,20 | (200) |
| | 150 | | δ -Nb(Al)N | 4,40 | 9,51 | 0,66 | 0,31 | (200) |
| | 250 | | δ -Nb(Al)N | 4,88 | 11,77 | 0,60 | 0,25 | (200) |
| | 250 | 600 | δ -Nb(Al)N | 7,95 | 11,00 | 0,37 | 0,27 | Random |
| | 250 | 800 | δ -Nb(Al)N | 9,13 | 11,00 | 0,32 | 0,27 | Random |
| | 250 | 1000 | δ -Nb(Al)N | 8,49 | 9,12 | 0,34 | 0,32 | (200) |
| | 300 | | δ -Nb(Al)N | 4,66 | 11,2 | 0,62 | 0,26 | (200) |

При високих струмах на алюмінієвій мішені (графік 1 на рис. 2а і графік 3 на рис. 2б) (250 ÷ 300 мА) проявляється галообразна складова в діапазоні кутів від 18 до 30 °, що свідчить про наявність аморфної фази в покритті. Зміна цієї складової в результаті відпалу (графік 2 на рис. 14 а) свідчить про рекристалізацію покриття і зменшення його аморфної складової. В результаті відпалу домінуючий напрямок росту (200) покриття не змінюється, але зникає орієнтація кристалітів (400), а з'являється в напрямку (311). Розмір кристалітів фази δ -NbN_x збільшується в

1.6÷1.9 раз у порівнянні з невідпаленим покриттями. для фази $\delta\text{-Nb(Al)N}$ змін в розмірі зерен не спостерігалось. При цьому покриття має більш впорядковану структуру в порівнянні з відпаленим зразком нелегованої алюмінієм (графік 3 на рис. 14а).

Висновки

Проведено порівняльний аналіз енергетичних умов синтезу плівок диборида танталу, отриманих методами ВЧ і ПТ-магнетронного розпилення. Показано, що в залежності від того, який процес використовується для отримання плівки (ВЧ або ПТ), досить істотно змінюється кількість і енергія іонів і нейтральних частинок, які беруть безпосередню участь в осадженні і формуванні плівки на поверхні підкладки, що призводить до формування покриттів в різних структурних станах від аморфноподібного до нанокристалічного з текстурою росту площиною (00.1).

Показано, що режими осадження плівок диборида танталу, отриманих магнетронним розпиленням на постійному струмі, впливають на структуру, склад і стехіометрію по товщині плівки, що в свою чергу призводить до різниці в трибологічних властивостях отриманих покриттів. Показано взаємозв'язок структури покриттів TaB_2 , отриманих за допомогою кластерної установки з плоским магнетроном постійного струму низького тиску та індукційним джерелом плазми, із напругою зміщення на підкладці (в діапазоні від -50 до $+50$ В) зі щільністю іонного струму.

Порівняльний аналіз впливу параметрів ВЧ- та ПС-магнетронного розпилення на формування структури і субструктурних характеристик захисних покриттів на основі тонких плівок диборида танталу, показав, що знак і величина прикладеного потенціалу зміщення при використанні обох типів магнетронного розпилення (ВЧ та ПС) має визначальний вплив на формування їх структури і субструктурних властивостей. Встановлено, що нанокристалічні плівки диборида танталу надстехіометричного складу ($C_B/C_{Ta} \approx 2,2-2,6$), які мають сильну текстуру зростання площиною (00.1) були отримані при потенціалі зміщення $+50$ В та -50 В при ВЧ- та ПТ-магнетронному розпиленні відповідно. При цьому отримані плівки мали найкращі фізико-механічні властивості і загальні субструктурні характеристики: розмір нанокристалітів ~ 30 нм, і збільшене значення параметра "с" у порівнянні із табличним.

Вивчення фазових перетворення з урахуванням мікроструктурної еволюції та фазового складу нанокompatитних покриттів Nb–Al–N, отриманих реактивним

магнетронним розпиленням на постійному струмі, показало що формування різних фаз викликано неоднорідністю розподілу елементів з глибиною покриттів. Внаслідок чого шорсткість покриттів зменшується зі збільшенням концентрації Al через зменшення розміру зерна.

Перелік джерел посилання

- [1] Pogrebnjak, A. Structures and properties of hard and superhard nanocomposite coatings [Text] / A. Pogrebnjak, A. Shpak, N. Azarenkov, V. Beresnev // *Phys. Usp.* – 2009. – Vol. 52, № 1. – P. 29-54.
- [2] Mitterer, C. Microstructure and properties of nanocomposite Ti–B–N and Ti–B–C coatings [Text] / C. Mitterer, P.H. Mayrhofer, M. Beschliesser, P. Losbichler, P. Warbichler, F. Hofer, P.N. Gibson, W. Gissler, H. Hruby, J. Musil, J. Vlček // *Surf. Coat. Technol.* – 1999. – Vol. 120-121. – P 405-411.
- [3] Kunc, F. Low-stress superhard Ti–B films prepared by magnetron sputtering [Text] / F. Kunc, J. Musil, P.H. Mayrhofer, C. Mitterer // *Surf. Coat. Technol.* – 2003. – Vol. 174-175. – P. 744-453.
- [4] Mayrhofer, P.H. Self-organized nanocolumnar structure in superhard TiB₂ thin films [Text] / P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, J.G. Wen, J.E. Greene, J. Petrov // *App. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 86, № 13. – P. 131909-131923.
- [5] Maurhofer, P.H. Thermal induced self-hardening of nanocrystalline Ti–B–N films [Text] / P.H. Maurhofer, C. Mitterer, J.G. Wen, J. Petrov, J.E. Greene // *J. App. Phys.* – 2006. – Vol. 100, № 4. – P. 044301-044308.
- [6] Mayrhofer, P.H. Microstructural design of hard coatings [Text] / P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, H. Clements // *Prog. Mater. Sci.* – 2006. – Vol. 51, № 8. – P. 1032-1114.
- [7] Dahm, K.L. Magnetron sputter deposition of chromium diboride coatings [Text] / K.L Dahm, L.R. Jordan, J. Haase, P.A. Dearnley // *Surf. Coat. Technol.* – 1998. – Vol. 108-109. – P. 413-418.
- [8] Goncharov, A.A. Structure, Composition, and Physicomechanical Characteristics of Tantalum Diboride Films [Text] / A.A. Goncharov, V.A. Konovalov, S.N. Dub, V.A. Stupak, V.V. Petukhov // *Phys. Met. Metallogr.* – 2009. – Vol. 107, № 3. – P. 285-290.
- [9] Fahrenholtz, W.G. Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium [Text] / W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, Inna G. Talmy, J.A. Zaykoski // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2007. – Vol. 90, № 5. – P. 1347-1364.

- [10] Jayaraman, S. HfB₂ and Hf–B–N hard coatings by chemical vapor deposition [Text] / S. Jayaraman, J.E. Gerbi, Y. Yang, D.Y. Kim, A. Chatterjee, P. Bellon, G.S. Girolami, J.P. Chevalier, J.R. Abelson // Surf. Coat. Technol. – 2006. – Vol. 200, № 22-23. – P. 6629-6633.
- [11] Musil, J. Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends [Text] / J. Musil, P. Baroch, J. Vlček, K.H. Nam, J.G. Han // Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 475, № 1-2. – P. 208-218.
- [12] Mattox, D.M. Particle bombardment effects on thin-film deposition: A review [Text] / D.M. Mattox // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1989. – Vol. 7, № 3. – P. 1105-1114.
- [13] Musil, J. Magnetron Discharges for Thin Films Plasma Processing [Text] / J. Musil, J. Vlček, P. Baroch // Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques / Y. Pauleau (Ed.). – Oxford: Elsevier, 2006. – Ch. 3. – P. 67-106.
- [14] Mayrhofer, P.H. Self-organized Nanostructures in Hard Ceramic Coatings [Text] / P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, H. Clemens // Adv. Eng. Mater. – 2005. – Vol. 7, № 12 – P. 1071-1082.
- [15] Mayrhofer, P.H. Thermal Stability of Superhard Ti–B–N Coatings [Text] / P.H. Mayrhofer, M. Stoiber // Surf. Coat. Technol. – 2007. – Vol. 201, № 13. – P. 6148–6153.
- [16] Bazhin, A.I. Superhardness Effect in Transition Metal Diborides Films [Text] / A.I. Bazhin, A.A. Goncharov, A.D. Pogrebnyak, V.A. Stupak, S.A. Goncharova // Phys. Met. Metallogr+. – 2016. – Vol. 117, № 6. – P. 594-601.
- [17] Goncharov, A.A. Structure, Composition, and Mechanical Properties of Thin Films of Transition Metals Diborides [Text] / A.A. Goncharov, S.N. Dub, A.V. Agulov, V.V. Petukhov // J. Superhard Mater. – 2015. Vol. 37, № 6, – P. 422–428.
- [18] Yakovin, S. Plasma Assisted Deposition of TaB₂ Coatings by Magnetron Sputtering System [Text] / S. Yakovin, A. Zykov, S. Dudin, V. Farenik, A. Goncharov, I. Shelest, V. Kuznetsov // Probl. At. Sci. Tech. – 2017. – Vol. 107, № 1. – P. 187-190.

- [19] Goncharov, A.A. Effect of the substrate on the orientation and structure of thin films obtained by radio-frequency magnetron sputtering of tantalum diboride target [Text] / A.A. Goncharov, G.K. Volkova, V.A. Konovalov, V.V. Petukhov // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* – 2006. – Vol. 28, № 12. – P. 1621-1628.
- [20] Goncharov, A.A. Physical Processes of the Formation of Structure and Properties of Films of TransitionMetal Diborides [Text] / A.A. Goncharov // *Phys. Met. Metallogr+*. – 2011. – Vol. 111, № 3. – P. 314-324.
- [21] M. S. J. Hashmi, [Text] // *Comprehensive materials processing*, vol. 53, no. 9. 2013.
- [22] Holec, D. Trends in the elastic response of binary early transition metal nitrides [Text] / D. Holec, M. Friák, J. Neugebauer, P.H. Mayrhofer // *Phys. Rev. B.* – 2012. – Vol. 85, № 6. – P. 2012.
- [23] Zhao, Z. Phase diagram, mechanical properties, and electronic structure of Nb–N compounds under pressure [Text] / Z. Zhao, K. Bao, F. Tian, D. Duan, B. Liu, T. Cui // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 35, pp. 22837–22845, 2015.
- [24] Mamun, M.A. Nanomechanical properties of NbN films prepared by pulsed laser deposition using nanoindentation [Text] / M.A. Mamun, A.H. Farha, A.O. Er, Y. Ufuktepe, D. Gu, H.E. Elsayed-Ali, A.A. Elmustafa // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – Vol. 258, № 10. – P. 4308-4313.
- [25] R. Matsunaga, R. Shimano Nonequilibrium BCS state dynamics induced by intense terahertz pulses in a superconducting NbN film [Text] // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – Vol. 109, № 11. – P. 2-6.
- [26] Wen, M. Thermal Stability of Microstructure and Mechanical Properties of NbNhard Films [Text] / M. Wen, T. An, S.X. Du, X. Guo, C.Q. Hu, K. Zhang, W.T. Zheng // *Mater. Sci. Forum.* – 2015. – Vol. 817. – P. 137-142.
- [27] Singh, K. Magnetron sputtered NbN films with Nb interlayer on mild steel [Text] / K. Singh, A.C. Bidaye, A.K. Suri // *Int. J. Corros.* – 2011. – Vol. 2011.
- [28] Wen, M. Effects of substrate bias on the preferred orientation, phase transition and mechanical properties for NbN films grown by direct current reactive magnetron

- sputtering [Text] / M. Wen, C.Q. Hu, C. Wang, T. An, Y.D. Su, Q.N. Meng, W.T. Zheng // *J. Appl. Phys.* – 2008. – Vol. 104, № 2. – P. 023527.
- [29] Tretyakov, I. Low noise and wide bandwidth of NbN hot-electron bolometer mixers [Text] / I. Tretyakov, S. Ryabchun, M. Finkel, A. Maslennikova, N. Kaurova, A. Lobastova, B. Voronov, G.N. Gol'tsman // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – Vol. 98, № 3. – P. 0335071-033507.
- [30] Kooi, J.W. IF impedance and mixer gain of NbN hot electron bolometers [Text] / J.W. Kooi, J.J. Baselmans, M. Hajenius, J.R. Gao, T.M. Klapwijk, P. Dieleman, A. Baryshev, G. de Lange // *J. Appl. Phys.* – 2007. – Vol. 101, № 4. – P. 044511.
- [31] Chockalingam, S.P. Tunneling studies in a homogeneously disordered s-wave superconductor: NbN [Text] / S.P. Chockalingam, M. Chand, A. Kamlapure, J. Jesudasan, A. Mishra, V. Tripathi, P. Raychaudhuri // *Phys. Rev. B.* – 2009. – Vol. 79, № 9. – P. 1-19.
- [32] Barshilia, H. A comparative study of reactive direct current magnetron sputtered CrAlN and CrN coatings [Text] / H. Barshilia, N. Selvakumar, B. Deepthi // *Surf. Coat.* – 2006.
- [33] Structural, mechanical and tribological properties of CrAlN coatings deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering [Text] / X.-Z. Ding, X.T. Zeng // *Surf. Coat. Technol.* – 2005. – Vol. 200, № 5. – P. 1372-1376.
- [34] Wuhrrer, R. A comparative study of magnetron co-sputtered nanocrystalline titanium aluminium and chromium aluminium nitride coatings [Text] / R. Wuhrrer, W.Y. Yeung // *Scr. Mater.* – 2004. – Vol. 50, № 12. – P. 1461-1466.
- [35] Höling, A. Mechanical properties and machining performance of Ti_{1-x}Al_xN-coated cutting tools [Text] / A. Höling, L. Hultman, M. Odén, J. Sjöln, and L. Karlsson // *Surf. Coat. Technol.* – 2005. – Vol. 191, № 2-3. – P. 384-392.
- [36] Knotek, O. On structure and properties of sputtered Ti and Al based hard compound films [Text] / O. Knotek // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 1986. – Vol. 4, № 1986 – P. 2695.
- [37] Münz, W.-D. Titanium aluminum nitride films: A new alternative to TiN coatings [Text] / W.-D. Münz // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 1986. – Vol. 4, № 6. – P. 2717.

- [38] Y.C. Chim, X.Z. Ding, X.T. Zeng, S. Zhang Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc [Text] / // Thin Solid Films. – 2009. – Vol. 517, № 17. – P. 4845-4849.
- [39] Reiter, A.E. Investigation of the properties of Al_{1-x}Cr_xN coatings prepared by cathodic arc evaporation,” [Text] / A.E. Reiter, V.H. Derflinger, B. Hanselmann, T. Bachmann, B. Sartory // Surf. Coat. Technol. – 2005. – Vol. 200, № 7. – P. 2114-2122.
- [40] McIntyre, D. Oxidation of metastable single-phase polycrystalline Ti_{0.5}Al_{0.5}N films: Kinetics and mechanisms [Text] / D. McIntyre, J.E. Greene, G. Hkansson, J.E. Sundgren, W.D. Monz // J. Appl. Phys. – Vol. 67, № 3. – P. 1542-1553.
- [41] Hasegawa, H. Effects of second metal contents on microstructure and micro-hardness of ternary nitride films synthesized by cathodic arc method [Text] / H. Hasegawa, T. Suzuki // Surf. Coat. Technol. – 2004. – Vol. 188-189, № 1-3. –P. 234-240.
- [42] Lin, J. Sproul A study of the oxidation behavior of CrN and CrAlN thin films in air using DSC and TGA analyses [Text] / J. Lin, B. Mishra, J.J. Moore, W.D. Sproul // Surf. Coat. Technol. – 2008. – Vol. 202, № 14. – P. 3272-3283.
- [43] Musil, J. Flexible Hard Nanocomposite Coatings [Text] / J. Musil // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5, № 74. – P. 60482-60495.
- [44] Dudin, S.V. Development of arc suppression technique for reactive magnetron sputtering [Text] / S.V. Dudin, V.I. Farenik, A.N. Dahov, J. Walkowicz // Phys. Surf. Eng. – 2005. – Vol. 3, № 3-4. – P. 211-215.
- [45] Walkowicz, J. ICP enhanced reactive magnetron sputtering system for syntesis of alumina coating [Text] / J. Walkowicz, A. Zykov, S. Dudin, S. Yakovin, R. Brudnias // Tribologia. – 2006. – № 6. – P. 163-174.
- [46] Zykov, A.V. Synthesis of dielectric compounds by DC magnetron [Text] / A.V. Zykov, S.D. Yakovin, S.V. Dudin // Phys. Surf. Eng. – 2009. – Vol. 7, № 3. – P. 195-203.

- [47] Yakovin, S.D. Integral cluster set-up for complex compound composites synthesis [Text] / S.D. Yakovin, S.V. Dudin, A.V. Zykov, V.I. Farenik // Probl. At. Sci. Technol. – 2011. – Vol. 71, № 1. – P. 152-154.
- [48] Denysenko, I. Ion flux uniformity in inductively coupled plasma sources [Text] / I. Denysenko, S. Dudin, A. Zykov, N. Azarenkov, M.Y. Yu // Phys. Plasmas. – 2002. – Vol. 9, № 11. – P. 4767-4775.
- [49] Maishev, Yu.P. Ion sources and ion-beam equipment for deposition and etching of materials [Text] / Yu.P. Maishev // Vacuum Tech. Technol. – 1992. – Vol. 2, № 3-4. – P. 53-58.
- [50] Yakovin, S. Plasma assisted deposition of TaB₂ coatings by magnetron sputtering system [Text] / S. Yakovin, A. Zykov, S. Dudin, V. Farenik, A. Goncharov, I. Shelest, V. Kuznetsov // Problems of Atomic Science and Technology. – 2017. – Vol. 107, №1. – P. 187-190.
- [51] Goncharov, A.A. Effect of the magnetron sputtering parameters on the structure and substructural characteristics of tantalum diboride films [Text] / A.A. Goncharov, A.N. Yunda, I.V. Shelest, V.V. Buranich // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2017. – Vol. 9, № 4. –P. 04014.
- [52] Гончаров, О.А. Аналіз умов синтезу надтвердих плівок дибориду танталу у магнетронних розпилювальних системах [Текст] / О.А. Гончаров, А.М. Юнда, О.В. Зиков, В.И. Фаренік, І.В. Шелест, В.В. Буранич // Журнал фізики та інженерії поверхні. – 2017. – Т 2, № 2-3. – С. 105-114.
- [53] Goncharov, A.A. Structure, Composition, and Physicomechanical Characteristics of HfB₂ and Hf–B–N Films [Text] / A.A. Goncharov, S.N. Dub, A.V. Agulov // Phys. Met. Metallogr+. – 2013. – Vol. 114, № 1. – P. 95-101.
- [54] Goncharov, A.A. Physical Processes of the Formation of Structure and Properties of Films of TransitionMetal Diborides [Text] / A.A. Goncharov // Phys. Met. Metallogr+. – 2011. – Vol. 111, № 3. – P. 314-324.
- [55] Lofaj, F. Nanohardnes and tribiological properties of nc-TiB₂ coatings [Text] / F. Lofaj, T. Moskalewicz, G. Cempura, M. Mikula, J. Dusza, Czyrska-A. Filemonowicz // J. Eur. Ceram. Soc. – 2013. – Vol. 33, № 12. – P. 2347-2353.

- [56] Sanchez, C.M.T. Titanium diboride thin films produced by dc-magnetron sputtering: Structural and mechanical properties [Text] / C.M.T. Sanchez, Plata B. Rebollo, M.E.H. Maia da Costa, Jr. F.L. Freire // Surf. Coat. Technol. – 2011. – Vol. 205, № 12. – P. 3698-3702.
- [57] Mockute, A. Age hardening in $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{B}_{2+\Delta}$ thin films [Text] / A. Mockute, J. Palisaitis, B. Alling, P. Berastegui, E. Broitman, L.-Å. Näslund, N. Nedfors, J. Lu, J. Jensen, L. Hultman, J. Patscheider, U. Jansson, P.O.Å. Persson, J. Rosen // Scripta Mater. – 2017. – Vol. 127. – P. 122-126.
- [58] Sricharoenchai, P. Effect of Substrate Temperature, Biasing and Sputter Cleaning on the Structure and Properties of Nanostructured TiB_2 Coatings on High Speed Steel [Text] / P. Sricharoenchai, N. Panich, P. Visuttiptikul, P. Wangyao // Mater. Trans. – 2010. – Vol. 51, № 2. – P. 246-252.
- [59] Lieberman M.A., Lichtenberg A.J. Principles of Plasma Discharges and Materials Processing [Text] / Lieberman M.A., Lichtenberg A.J. – 2nd edition. – Hoboken: Wiley & Son Inc., 2005. – 757 p.
- [60] Musil, J. Reactive sputtering of TiN films at large substrate to target distances [Text] / J. Musil, S. Kadlec // Vacuum. – 1990. – Vol. 40, № 5. – P. 435-444.
- [61] Ellmer, K. Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties [Text] / K. Ellmer // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2000. – Vol. 33. – P. R17–R32.
- [62] Petrov, I. Polycrystalline TiN films deposited by reactive bias magnetron sputtering: Effects of ion bombardment on resputtering rates, film composition, and microstructure [Text] / I. Petrov, L. Hultman, J-E. Sundgren, J.E. Greene // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1992. – Vol. 10, № 2. – P. 265-272.
- [63] Petrov, I. Microstructural evolution during film growth [Text] / I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman, J.E. Greene // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2003. – Vol. 21, № 5. – P. S117-S128.
- [64] Jouan, P-Y. Study of a rf planar magnetron sputtering discharge: Discharge characteristics and plasma diagnostics [Text] / P-Y. Jouan, G. Lemperier // Vacuum. – 1994. – Vol. 45, № 1. – P. 89-95.

- [65] Musil, J. Low-pressure magnetron sputtering [Text] / J. Musil // Vacuum. – 1998. – Vol. 50, № 3-4. – P. 363-372.
- [66] Arnell, R.D. Recent advances in magnetron sputtering [Text] / R.D. Arnell, P.J. Kelly // Surf. Coat. Technol. – 1999. – Vol. 112, № 1-3. – P. 170-176.
- [67] Safi, I. Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: A review [Text] / I. Safi // Surf. Coat. Technol. – 2000. – Vol. 127, № 2-3. – P. 203-219.
- [68] Kelly, P.J. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications [Text] / P.J. Kelly, R.D. Arnell // Vacuum. – 2000. – Vol. 56, No 3. – P. 159-172.
- [69] Jiang, N. Nanocomposite Ti–Si–N films deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering at room temperature [Text] / N. Jiang, Y. Shen, Y.-W. Mai, T. Chan, S.C. Tung // Mater. Sci. Eng. B. – 2004. – Vol. 106, № 2. – P. 163-171.
- [70] Palasantzas, G. Roughness spectrum and surface width of self-affine fractal surfaces via the K-correlation model [Text] / G. Palasantzas // Phys. Rev. B. – 1993. – Vol. 48, № 19. – P. 14472-14478.
- [71] Sinha, S.K. X-ray and neutron scattering from rough surfaces [Text] / S.K. Sinha, E.B. Sirota, S. Garoff // Phys. Rev. B. – Vol. 38, № 4. – P. 2297-2311.
- [72] Diserens, M. Mechanical properties and oxidation resistance of nanocomposite TiN–SiN_x physical-vapor-deposited thin films [Text] / M. Diserens, J. Patscheider, F. Lévy // Surf. Coat. Technol. – 1999. – Vol. 120-121. – P. 158-165.
- [73] Vegard, L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumffüllung der Atome [Text] / L. Vegard // J. Mater. Sci. – 1921. – Vol. 1, № 1. – P. 17-26.
- [74] Holec, D. Structure and stability of phases within the NbN–AlN system [Text] / D. Holec, R. Franz, P.H. Mayrhofer, C. Mitterer // J. Phys. D. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 43, № 14. – P. 145403.