

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПЛЕНОК ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А. В. Агулов¹, А. А. Гончаров^{1,2}, А. И. Бажин³,
Л. В. Васильева¹, С. А. Гончарова², В. А. Ступак³

¹Донбасская государственная машиностроительная академия,
Краматорск, Донецкая обл.,

²Сумской государственной университет, Сумы

³Донецкий национальный университет, Донецк

Поступила в редакцию 13. 05. 2014

Проведен анализ формирования плёночных покрытий на основе нитридов, карбидов и боридов переходных металлов в зависимости от условий получения. Выявлены общие закономерности синтеза тонких плёнок данного класса соединений — формирование аксиальной текстуры и столбчатой структуры. Проведен анализ физико-механических характеристик нитридов, карбидов и боридов переходных металлов в зависимости от их структурного состояния. Показана зависимость получаемой структуры от условий осаждения покрытий, а также взаимосвязь между структурой покрытия и его физико-механическими характеристиками.

Ключевые слова: бориды, карбиды, нитриды, пленки, структура пленки, тугоплавкие соединения.

ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВОК ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК

О. В. Агулов, О. А. Гончаров, О. І. Бажин,
Л. В. Васильєва, С. О. Гончарова, В. О. Ступак

Проведений аналіз формування плівкових покриттів на основі нитридів, карбідів і боридів перехідних металів залежно від умов синтезу. Виявлені загальні закономірності синтезу тонких плівок даного класу з'єднань — формування аксіальної текстури і стовпчастої структури. Проведений аналіз фізико-механічних характеристик нитридів, карбідів і боридів перехідних металів залежно від їх структурного стану. Показана залежність отримуваної структури від умов осадження покриттів, а також взаємозв'язок між структурою покриття і його фізико-механічними характеристиками.

Ключевые слова: : бориды, карбиды, нитриды, плівки, структура плівки, тугоплавкі сполуки.

REGULARITIES FORMATION THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE FILMS OF REFRACTORY COMPOUNDS

A. V. Agulov, A. A. Goncharov, A. I. Bazhyn,
L. V. Vasil'ieva, S. A. Goncharov, V. A. Stupak

The analysis of forming of pellicle coverages is conducted on the basis of nitrides, carbides and borides of transitional metals depending on the terms of receipt. General conformities to law of synthesis of thin-films of this class of connections — forming of axial texture and columnar structure are exposed. The analysis of physic-mechanical descriptions of nitrides is conducted, carbides and borides of transitional metals depending on their structural state. Dependence of the got structure is rotined on the terms of besieging of coverages, and also intercommunication between the structure of coverage and his physic -mechanical descriptions.

Keywords: borides, carbides, nitrides, film, film structure, refractory compounds.

ВВЕДЕНИЕ

Плёнки тугоплавких соединений, т. е. карбидов, нитридов и боридов переходных металлов III—IV групп периодической системы, а также алмазоподобные плёнки в настоящее время активно исследуются благодаря

их высоким физико-механическим характеристикам. Применение данных плёнок в инструментальной промышленности и в электронике стимулировало изучение особенностей их синтеза и формирования при этом структуры и свойств.

Так как соединения данного класса имеют высокие температуры плавления, синтез их в плёночном состоянии в настоящее время производится преимущественно методами ионного осаждения: ионно-дуговое распыление («Булат») и магнетронное распыление.

При магнетронном распылении можно использовать не только катоды из металлов и сплавов, но и из фаз внедрения (ФВ), а также неметаллических соединений, и снижать температуру подложки до 100—200 °С, а иногда и ниже. Эти факторы значительно расширяют возможности получения плёнок в аморфном и нанокристаллическом состояниях, а также пересыщенных твёрдых растворов.

Во многих случаях синтез плёнок (ФВ) сопровождается образованием сверхстехиометрических соединений. При синтезе обычных карбидов, нитридов и боридов образование сверхстехиометрических фаз наблюдается преимущественно в случае примесей кислорода, что приводит к появлению структурных вакансий в металлической подрешётке.

При этом особенности синтеза плёночных покрытий твёрдых и сверхтвёрдых материалов, т. е. алмазоподобных и плёнок карбидов, нитридов и боридов переходных металлов проявляются в зависимости формируемой структуры и соответственно свойств плёнок (твёрдости, модуля упругости, электросопротивления) от энергии падающих ионов независимо от метода получения (вакуумно-дуговой метод, ВЧ и ПТ — магнетронные методы).

Целью данной работы является выявить общие закономерности, происходящие при формировании структуры, состава и физико-механических характеристик плёночных покрытий тугоплавких соединений.

1. Особенности формирования структуры плёнок нитридов, карбидов и боридов переходных металлов

В зависимости от формируемой структуры могут изменяться параметры и физико-механические характеристики синтезируемых плёнок.

Для алмазоподобных это приводит к формированию тетраэдрической структуры плёнок углерода, для плёнок карбидов, нитридов и боридов переходных металлов это приводит к формированию текстуры и столбчатой структуры плёнок. Причём плёнки карбидов и нитридов переходных металлов (TiN, TiC, HfN, HfC и др.) при составах близких к стехиометрическому имели текстуру роста плоскостью (111). Характерной особенностью для данных плёночных структур является наличие в них сильных сжимающих механических напряжений, вплоть до нескольких ГПа.

Для большинства PVD-плёнок возникающие напряжения являются сжимающими, для CVD-плёнок TiN отмечены растягивающие напряжения. Значительные сжимающие напряжения зафиксированы также для PVD-плёнок TiC и TiB₂. Обнаружено, что существенное влияние на остаточные напряжения оказывает потенциал смещения и ионная бомбардировка.

Наличие сильных сжимающих напряжений для алмазоподобных плёнок приводит, как описано в монографии [1], к образованию малых макроскопических областей вблизи траектории иона в веществе, где реализуются высокие плотности энергии.

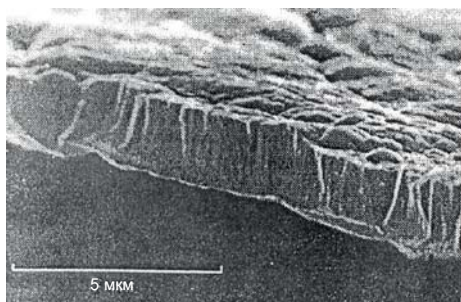
Авторы [1] разрабатывают модель сферического термоупругого пика (ТУП). Согласно предложенной модели импульсный нагрев вещества ТУП приводит к быстрому тепловому расширению и, как следствие, образованию переменных термоупругих напряжений, способных повлиять на процессы структурной перестройки в пике и его окрестностях, что приводит к изменению доли sp^2 и sp^3 — связей. Показано, что с увеличением энергии ионов от 30 до 100 эВ доля sp^3 — связей меняется от 20 до 80 % и достигает максимума между 100 и 300 эВ, как для вакуумно-дуговых методов осаждения с использованием систем сепарации плазмы от макрочастиц, так и в случае ионных источников [2, 3].

Второй особенностью является зависимость структуры и соответственно свойств от доли sp^2 и sp^3 — связей образуемых в синтезируемых плёнках.

Возникновение сильных сжимающих напряжений наблюдали авторы для плёнок карбидов [5], нитридов [7—8] и боридов [20, 24] переходных металлов, что свидетельствует о возникновении областей, в которых реализуются высокие плотности энергии, способные повлиять на процессы структурной перестройки в формируемой области.

Наиболее исследованными являются плёнки карбидов и нитридов переходных металлов (особенно TiC, WC и TiN, WN), практически не исследованы процессы формирования плёночных покрытий боридных плёнок.

Анализ литературных данных показал, что для данного класса соединений имеют место общие закономерности их формирования в плёночном состоянии. При этом, для карбидов, нитридов и боридов переходных металлов происходит формирование столбчатой (волокнистой) структуры [9, 17] (рис. 1) и формированием при этом текстуры роста.



а



б

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

Причём, для плёнок карбидов и нитридов переходных металлов имеют место два возможных направления роста $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$, для диборидов переходных металлов таким является $\langle 0001 \rangle$. Данные особенности формирования плёночных соединений определяются их структурными особенностями, которые зависят от условий получения синтезируемых плёнок.

В рассматриваемых плёнках нитридов и карбидов переходных металлов эта закономерность проявляется в образовании структуры NaCl с преимущественной ориентацией и формированием столбчатой структуры.

В работах [18, 19, 40] исследовались влияние толщины плёнки и парциального давления азота при распылении мишени TiN. Увеличение толщины плёнки приводило к изменению ориентации текстуры от $\langle 200 \rangle$ до $\langle 111 \rangle$, повышение парциального давления азота приводило к противоположному изменению ориентации, при этом уменьшались остаточные сжимающие напряжения. Аналогичные результаты приведены в [10]. Изменение типа текстуры (111) TiN на (200) Ti_xCr_{1-x}N с повышением P_N авторы связывают с размерным фактором образующейся нанослойной структуры с чередующимися Ti_xCr_{1-x}N и β-(CrTi)₂N — слоями и с изменением механизма релаксации сжимающих макронапряжений σ, возникающих в процессе зарождения и роста слоёв в условиях замещения части атомов Ti атомами Cr в ГЦК — решётке TiN [10]. Таким образом, происходит образование нитрида титана достехиометрического состава и структура формируемых плёнок зависит от недостатка или избытка азота, так как этим определяется образование преимущественной химической связи.

Для атома азота конфигурация 1s²2s²2p³ является устойчивым состоянием, т. е. с наименьшей энергией. В ней все p — электроны занимают разные орбитали, что при составе близком к стехиометрическому приводит к образованию sp³ — связей и роста пленки с ориентацией $\langle 111 \rangle$. Поэтому, для нитридов переходных металлов структурного типа NaCl (TiN, HfN, CrN) происходит формирование текстуры наиболее упакованных

плоскостей (200), либо (111), в зависимости от процентного соотношения азота.

В работе [13, 19] изучено влияние давления азота, температуры подложки и её потенциала смещения на структуру и механические свойства покрытий. Показано, что фазовый состав определяется давлением азота при конденсации пленки, в то время как потенциал смещения ($U_{\text{п}}$) и температура пленки ($T_{\text{п}}$) оказывают существенное влияние на стехиометрию и формирование текстуры. Установлено, что при определённых сочетаниях условий осаждения, могут быть получены покрытия близкие к стехиометрической фазе CrN с текстурой роста (200) и микротвёрдостью до 22 ГПа. Кроме того, замечено наличие значительной кристаллографической анизотропии в параметрах деформации решётки для достехиометрического и стехиометрического нитрида титана [14, 78].

Подробные исследования карбидов и нитридов переходных металлов и их соединений описаны в работах J. Musila с соавторами. В монографии [6] исследовано влияние потенциала смещения и температуры подложки, т. е. энергии падающих ионов на формирование структуры плёнок нитридов переходных металлов.

Замечено, что при парциальном давлении азота $(0,3—0,4) \frac{P_{\text{N}_2}}{P_{\text{Ar}}}$ формируются плёнки TiN со структурой NaCl с преимущественной ориентацией (200). При этом нанотвёрдость таких плёнок составляла $\sim 34,6$ ГПа, при давлении азота $(0,2—0,3) \frac{P_{\text{N}_2}}{P_{\text{Ar}}}$ формировалась плёнка TiN с преимущественной ориентацией (111), причём твёрдость такой плёнки составляла $\sim 36,1$ ГПа.

Таким образом, при низких давлениях азота $(0,2—0,3) \frac{P_{\text{N}_2}}{P_{\text{Ar}}}$ происходит преимущественное формирование нитридов переходных металлов плоскостью (111), при увеличении процентного соотношения азота происходит изменение ориентации на (200). Подобные результаты наблюдали ряд авторов в работах [6, 10, 18] для плёнок нитридов переходных металлов, полученных методами ионно-дугового и магнетронного

распыления, что говорит о подобии физических процессов. В работах [8, 42] авторы наблюдали изменения ориентации (111) и (200) в зависимости от давления азота и температуры подложки. Интересно, что при температуре подложки 600 °С замечено формирование текстуры по направлению $\langle 100 \rangle$ при более низких давлениях азота, чем в работах [6, 10, 18, 19], то есть можно сделать вывод, что преимущественная ориентация зависит от энергетических условий осаждения покрытия, которые являются определяющими при формировании структуры и электронной структуры получаемого покрытия.

В некоторых случаях [10] при формировании неоднородных твёрдых растворов $\text{Ti}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ авторы наблюдали покрытия с текстурой (200) и (111), что можно считать подтверждением того, что замена металла в нитридах переходных металлов не приводит к серьёзным структурным изменениям, а зависит от связи N—N .

Итак, анализируя приведенные результаты исследований плёнок нитридов переходных металлов со структурой NaCl , можно утверждать, что покрытия данного класса соединений формируются преимущественно с текстурой роста (111) либо (200), либо и той и другой [15, 16] и имеющие столбчатую (волокнустую) структуру и высокие остаточные напряжения. Не вызывает сомнений, что особенности формирования структуры плёнок нитридов переходных металлов зависит от энергетических условий формирования покрытий, что определяет в итоге соотношение химических связей в соединении, и как следствие, их физико-механических характеристик.

Плёнки, обладающие данной структурой, как показывают литературные данные, имеют более высокие физико-механические характеристики [36—39] по сравнению с плёнками таковой структурой не обладающими.

Анализируя литературные данные для карбидов переходных металлов [5, 17, 79], можно сделать вывод, что при определённых энергетических условиях происходит формированию текстуры и столбчатой структуры, как и при формировании плёнок нитридов переходных металлов. Причём тип

и совершенство преимущественной ориентации плёнки WC [5] со структурой NaCl зависит от скорости осаждения (w), от энергии и доли падающих частиц в ионизированном состоянии. При $w = 0,4 - 0,5 \text{ нм/с}$ наблюдалась столбчатая структура [111], при увеличении скорости больше $0,5 \text{ нм/с}$ наблюдалась текстура [100], что соответствует одной из наиболее плотно-упакованных плоскостей, аналогично как и для плёнок нитридов переходных металлов.

В работе [10] проведены исследования и сравнительный анализ формирования нитридов и карбидов Ti, Al, Zr. Показано, что нитриды и карбиды Ti, Zr и Al, имеющие структуру NaCl, формируются преимущественно плоскостью (111). На рисунке 2 изображены дифрактограммы карбида титана, на которых мы можем наблюдать различные дифракционные пики в зависимости от подаваемого в камеру газа. На рисунке 2—1, когда в рабочую камеру подаётся смесь C_2H_2 на дифрактограмме видно два растущих пика (220) и (111), когда же в рабочую камеру подают CH_4 , то наблюдаем следующую картину: пик (111) становится преимущественным, дифракционный пик (220) остаётся без изменений и начинает расти пик (200). Это свидетельствует, что преимущественная ориентация зависит не только от температуры, а также и от парциального давления углерода в реакционной газовой смеси в рабочей камере.

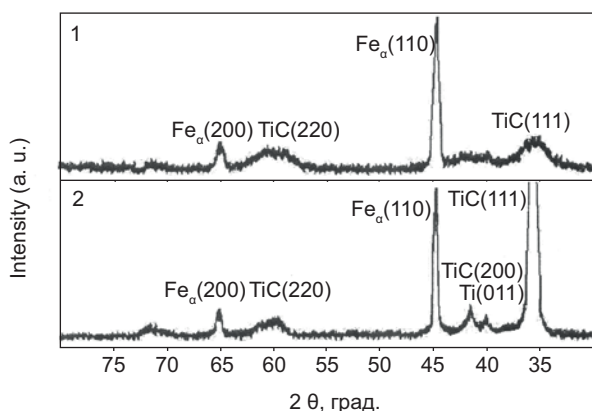


Рис. 2. Дифрактограммы плёнки карбида титана 1— C_2H_2 ; 2— CH_4

На рисунке 3 приведены дифракционные пики в зависимости от силы тока разряда

для (Ti, Al)N: на верхнем рисунке отчётливо виден преимущественный пик (111) для нитрида титана и небольшой пик (220). Данная дифрактограмма снята при $I = 90 \text{ А}$, на втором же рисунке видно, что при снижении силы тока до $I = 50 \text{ А}$ величина пика (111) снижается и пик (220) и вовсе пропадает, что свидетельствует о зависимости ориентации вектора роста пленки от силы тока.

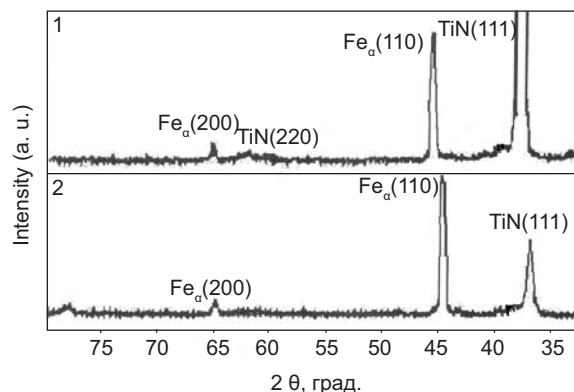


Рис. 3. Дифрактограмма плёнок (Ti, Al)N 1— $I_{\text{Ti}} = 90 \text{ А}$; 2— $I_{\text{Ti}} = 50 \text{ А}$

Проанализировав два случая изменения дифракционных пиков для карбида титана и нитрида титана, можно сделать вывод о подобии физических процессов при формировании нитридов и карбидов переходных металлов [16, 17].

Из результатов, изложенных в данной работе следует, что наноструктурные плёнки с преимущественной ориентацией формируются при определённых энергетических условиях. Если условия не выполняются, то формируются нанокристаллические плёнки [15], не имеющие текстуры и столбчатой структуры.

В монографии [17] подробно исследовано влияние условий синтеза (смесь газов, температура подложки и влияние легирующего элемента) на формирование структуры карбидов переходных металлов.

На рисунке 4 показано влияние легирующих элементов на формирование структуры. Рисунок наглядно иллюстрирует, что преимущественная ориентация (111), при увеличении содержания легирующих элементов переходит в структуру (200), но не линейно, данный процесс достигает своего максимума при $x = 0,51$ содержания легирующего элемента.

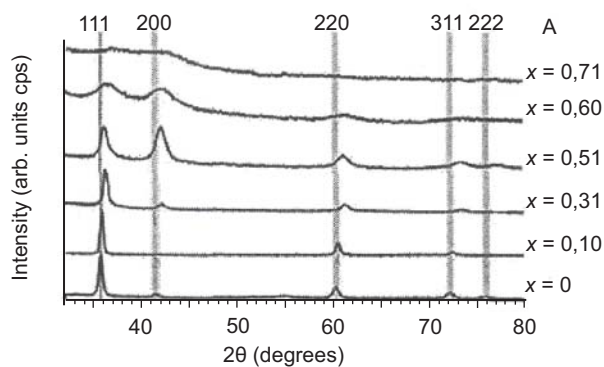


Рис. 4. Дифрактограмма плёнок с различным содержанием легирующих элементов

Анализируя результаты, полученные для данного класса соединений, можно высказать предположение, что физический процесс образования критического зародыша для данного класса соединений имеет общие закономерности, приводящие к формированию структуры с преимущественными sp^3 — связям.

При формировании плёнок диборидов переходных металлов (TiB_2 , CrB_2 , TaB_2 , VB_2 , HfB_2 и др.) замечен широкий спектр структурных состояний от аморфной до наноструктурной нетекстурированной [16, 20] и столбчатой, с текстурой роста плоскостью (00,1), [20—33,] (рис. 5а, б, в, г). При этом степень текстуры в работах у разных авторов изменялась очень существенно, что указывало на различие условий получения плёнок [34—36].

Наиболее детальному исследованию влияния параметров распыления (потенциала смещения, давления рабочего газа, температуры подложки) подвергались плёнки диборида и боридонитрида титана в работах С. Mitterer и Р. Н. Mayrhofer и их сотрудников.

В одной из первых работ С. Mitterer [37] с сотрудниками отмечал формирование плёнок диборида титана с колонной структурой и текстурой роста плоскостью (00,1) при неактивном распылении мишени TiB_2 *d. c.* — магнетроном при потенциале смещения — 80 В и без предварительного подогрева подложки.

Полученные плёнки имели значение твёрдости ~50 ГПа и модуль упругости близко к 500 ГПа. В [38, 39] в продолжении [40]

исследовались микроструктура, состав и механические свойства плёнок.

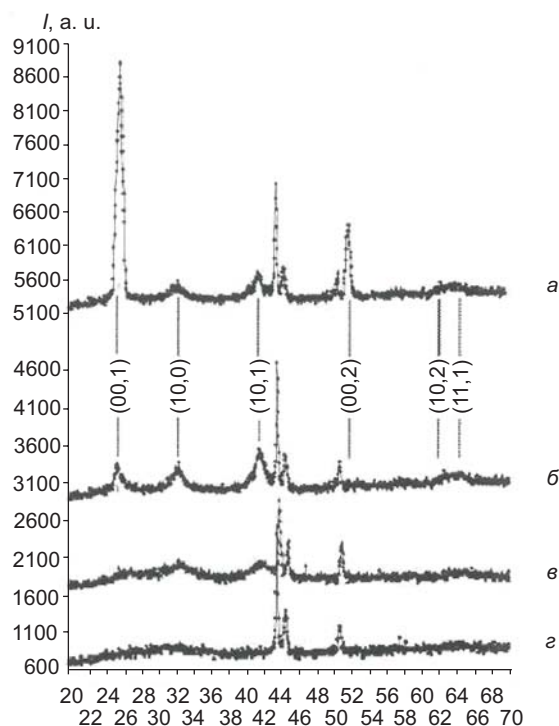


Рис. 5. Дифрактограммы плёнок HfB_2 : а — наноструктурная плёнка с высокой степенью текстурированности, б — наноструктурная текстурированная плёнка, в — наноструктурная плёнка, г — аморфно-кластерная плёнка

В работе [38] исследовались микроструктура и свойства диборидов переходных металлов в зависимости от энергии падающих ионов аргона и соотношения потока J_i/J_a ион/атом.

В работе [40] отмечалось формирование плёнок диборида титана (рис. 6) с составом $TiB_{2,2}$ и сильно выраженной текстурой роста (00,1).

Размер зерна составлял ~14—20 нм. При этом отмечалось получение плёнок удивительно высокой твёрдости до 68 ГПа для плёнок диборидов титана, о чём ранее уже сообщалось в работе [41].

В работе [42] приведены результаты получения сверхстехиометрических плёнок диборидов титана и гафния с текстурой роста (00,1) методом RF-магнетронного распыления мишеней TiB_2 и HfB_2 . Отмечается изменение соотношения $B/Ti \approx (2,2—2,6)$ в зависимости от приложенного потенциала смещения, структура плёнок состояла из кристаллитов с размерами 20—50 нм.

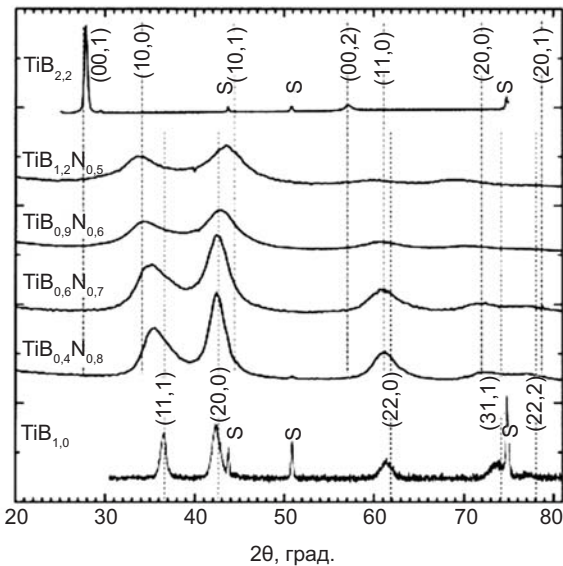


Рис. 6. Дифрактограммы образцов покрытий системы Ti-B-N осажденных на подложке из аустенитной стали (давление аргона 0,8 Па, температура подложки 300 °С, энергия ионов 87 эВ)

Как отмечалось в работе [43], при потенциале смещения на подложке -30 В даже при температуре $T_s = 550$ °С энергии, поставляемой растущей плёнкой было недостаточно, чтобы стимулировать её кристаллизацию и формирование текстуры роста (00.1). При этом замечено, что происходит уменьшение параметра «с» = 0,32158 нм, по сравнению с эталоном («с» = 0,32295). Р. А. Андриевским с сотрудниками в работах [44, 45] получены плёнки диборида титана магнетронным напылением в режиме постоянного тока со смещением -30 В ($N = 1,5$ кВ). При этом происходит формирование наноструктурных плёнок TiB_2 (рис. 7) с малым размером кристаллитов (4—8 нм), а переход в режим ВЧ-магнетронного распыления без приложенного потенциала смещения и сохранения всех других параметров приводит к небольшому увеличению кристаллитов до (5—10 нм). Отмеченный выше малый размер кристаллитов сказывается на заметном уширении рефлексов на электронограммах и рентгенограммах; сопоставление интенсивности линий показало, что плёнки не обладают ярко выраженной текстурой.

Плёнки боридов циркония [46—53] исследованы в меньшей степени, чем плёнки боридов титана. Подобные результаты формирования покрытий с волокнистой структурой и преобладающей ориентацией

$\langle 00.1 \rangle$ были получены и для плёнок диборида циркония авторами [47—50]. В работе [47] было определено влияние напряжения смещения, температуры подложки и реактивного газового потока на структуру формируемой плёнки.

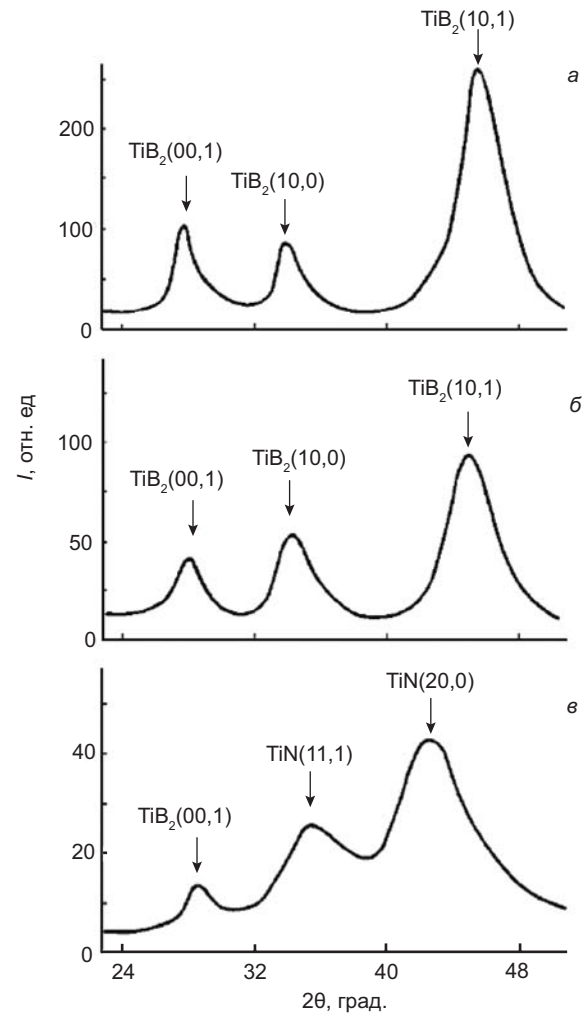


Рис. 7. Рентгеновские дифрактограммы пленок: а — плёнка TiB_2 , полученная при ВЧ-магнетронном распылении мишени TiB_2 ; $N = 0,7$ кВт, $P = 0,4$ кПа, $T_{подл.} = 150$ °С; б — плёнка TiB_2 , полученная в режиме постоянного тока (ПТ) со смещением -30 В ($N = 1,5$ кВт); в — плёнка Ti-B-N, полученная при ВЧ-магнетронном распылении мишени TiB_2/TiN (50 % / 50 %)

Показано, что при высокоэнергетическом распылении так же, как и для TiB_2 , формируются плёнки с прекрасно выраженной колонной (столбчатой) структурой и текстурой роста (00.1). При реактивном распылении при низком содержании азота происходит формирование гексагональной фазы Zr-B-N, основанной на ZrB_2 (рис. 8). Дальнейшее увеличение содержания азота в смеси Ar + N_2

приводит к аморфному росту пленок. В продолжение исследований в работе [50] исследовали взаимосвязь между структурой, химическим составом, а также механическими и оптическими свойствами.

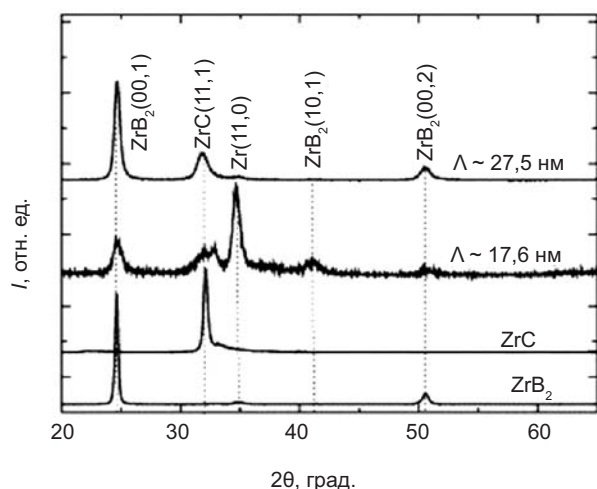


Рис. 8. Дифрактограммы образцов ZrC/ZrB₂ многослойных и монокристаллических покрытий

В последнее время плёнки боридов и боридонитридов хрома начали исследоваться очень активно [30, 54—69]. В одной из первых работ [30] по получению пленок диборида хрома, авторам методом магнетронного распыления при мощности генератора 500 Вт, потенциале смещения — 50—100 В и температуре керамической подложки ~200 °С удалось получить пленки фазы CrB₂ с текстурой роста (00,1). Исследования механических характеристик полученных пленок показали очень высокие значения твердости ~4100—4700 Нк и нанотвердости ~42—49 ГПа.

Другими авторами [56, 58—61] были получены пленки ВЧ-магнетронным распылением чистой мишени CrB₂. В работе [58] плёнки Cr–В были получены на кварцевом стекле и стеклянной керамике. При этом образовывались плёнки, близкие к фазе CrВ. Авторы указывают на селективное распыление компонентов Cr–В. Однако, при распылении мишени CrB₂ фаза такого же состава на подложке не образовывалась.

После напыления плёнки были отожжены при высоких температурах (774 и 1173 К) в течение 5 часов. Было установлено, что с увеличением температуры отжига возрос размер зерна — с 10 до 30 нм, твёрдость при

этом упала с 21 ГПа до 19 ГПа (при 1173 К), при этом в этих плёнках уменьшились остаточные сжимающие напряжения с 0,26 до 0,21 ГПа.

В продолжение исследований авторами в работе [61] методом магнетронного неактивного (Ar) и реактивного (Ar + N₂) распыления получены пленки CrB₂ и композит, состоящий из нанокристаллической фазы CrB₂ и аморфной VN-фазы. Получены пленки диборида хрома с колумнарной структурой и текстурой роста плоскостью (0001), с размером зерна ~15—17 нм, значениями нанотвердости 43 ГПа и модулем упругости 300 ГПа, что полностью коррелирует с результатами исследований других авторов для пленок диборида титана [43, 70].

Представленные результаты по исследованию структуры, состава и свойств пленок диборидов и боридонитридов циркония и хрома в большинстве случаев коррелируют с результатами для пленок диборида и боридонитридов титана, что дает возможность выделить некоторые характерные особенности формирования структуры, состава и свойств пленок диборидов и боридонитридов переходных металлов.

2. Влияние текстуры на физико-механические характеристики

Физико-механические свойства напрямую связаны с размером и формой строительных блоков, из которых состоят наноконструкты. Геометрия этих зерен играет решающую роль. Наноконструкты могут иметь разные наноструктуры и, в зависимости от этого, разные физико-механические свойства.

Твердость H , эффективный модуль Юнга $E^* = E/(1 - \nu^2)$ и упругое восстановление We (E — модуль Юнга, ν — соотношение Пуансона), определяют механические свойства твердых пленок. Данные величины можно рассчитать по кривым нагрузки/разгрузки, которые можно измерять нанотвердомером. Путем измерения величин H и E^* можно рассчитать соотношение H^3/E^{*2} , которое пропорционально сопротивлению материала пластической деформации. Вероятность пластической деформации ограничена в материалах с высокой твердостью и низким

модулем E^* . В общем, низкий модуль хорош, т. к. позволяет данной нагрузке распределяться в пределах широкой области. В материалах типа n -MeN/-металл зернограничная прослойка, согласно [71—73], представляет нерастворимую в нитридах металлическую фазу (Cu, Y, Ni), объемная доля которой менее 7 %, а максимальные значения $H_m \sim 50$ ГПа достигаются при размерах зерна (20—30) нм.

Тот факт, что при таких же размерах зерна в однофазных покрытиях TiN значения $H < 25$ ГПа, а при мягкой зернограничной прослойке может легко реализоваться, при этом зернограничное проскальзывание делает совершенно неясной природу сверхтвердости ($H > 40$ ГПа) таких наноконструктивов. Следует подчеркнуть, что этот вопрос до сих пор остается невыясненным в целом для наноконструктивов. В частности, для наноконструктивов n MeN/-фаза при $d < 6$ нм повышение H существенно превышает предсказанное соотношением Холла-Петча. В работах [74—76] высказана идея, которая пока экспериментально и теоретически не обоснована, о наличии квантовых эффектов увеличения сил межатомной связи в таких наноконструктивах.

В работе [13] изучено влияние давления азота на структурные и механические свойства покрытий. Показано, что фазовый состав определяется давлением азота при конденсации, в то время как U_{II} и T_{II} оказывают существенное влияние на стехиометрию и формирование текстуры. Установлено, что при определенных сочетаниях условий осаждения могут быть получены покрытия, близкие к стехиометрической фазе CrN с текстурой роста (200) и микротвердостью до 22 ГПа. Кроме того, замечено наличие значительной кристаллографической анизотропии в параметрах деформации решетки для достехиометрического и стехиометрического нитрида титана [14].

Подробные исследования карбидов и нитридов переходных металлов и их соединений описаны в работах J. Musil с соавторами [6]. В монографии исследовано влияние потенциала смещения и температуры подложки, т. е. энергии падающих ионов на

формирование структуры пленок нитридов переходных металлов. Замечено, что при парциальном давлении азота (0,3—0,4) P_{N_2}/P_{Ar} формируются пленки TiN со структурой NaCl с преимущественной ориентацией (200). При этом нанотвердость таких пленок составляла $\sim 34,6$ ГПа, при давлении азота (0,2—0,3) P_{N_2}/P_{Ar} формировалась пленка TiN с преимущественной ориентацией (111), причем твердость такой пленки составляла $\sim 36,1$ ГПа. Таким образом, при низких давлениях азота (0,2—0,3) P_{N_2}/P_{Ar} происходит преимущественное формирование нитридов переходных металлов плоскостью (111), а при увеличении процентного соотношения азота происходит изменение ориентации на (200). Подобные результаты наблюдали ряд авторов в работах [6, 10, 18, 19] для пленок нитридов переходных металлов, полученных методами ионно-дугового и магнетронного распыления, что говорит о подобии физических процессов.

Интерес к формированию текстуры (00,1) для пленок диборидов переходных металлов обусловлен тем, что пленки, имеющие такую текстуру и столбчатую структуру по своим физико-механическим характеристикам превосходят, как правило, аналогичные пленки, таковой структурой не обладающие. Данный факт для пленок TiB₂ был отмечен Н. Holleck ещё в 1986 году [35].

Например, для пленок TiB₂, имеющего столбчатую структуру и текстуру (00,1) авторы [43] получили твердость ~ 70 ГПа, что в 2 раза выше, чем для массивного состояния ($\sim 33,7$ ГПа [77]). Кроме того, авторы в работе [8] исследовали влияние степени текстуры (по плоскости (00,1)) на твердость полученных пленок. Значения твердости изменялись от 59 до 77 ГПа и имели максимальное значение у пленок с более совершенной текстурой. На наш взгляд, полученные значения являются несколько завышенными, однако качественно они совпадают с данными других авторов. В работах [12, 14] авторы обращали внимание на формирование слабо выраженной столбчатой структуры в пленках TiB₂, без образования текстуры (00,1). При этом твердость пленок была достаточно высока и составляла ~ 35 —40 ГПа

при модуле упругости 350—400 ГПа, однако ниже, чем для сильнотекстурированных плёнок [11]. Это можно объяснить, как показано в [8], составом плёнок, которые, по данным Оже-анализа содержали довольно много примесей азота, кислорода и углерода. Влияние азота в рабочей смеси, как было описано в работах [16] для CrB_2 и для TaB_2 [20], приводило к исчезновению аксиальной текстуры (00.1) и к образованию многофазной плёнки MeB_2 и BN . Сравнительный анализ плёнок, имеющих столбчатую структуру и текстуру (00.1) с аморфными плёнками, показал, что столбчатые наноструктурные плёнки имеют значения твёрдости и модуля упругости в 1,5—2 раза выше, чем пленки, не имеющие такой ориентации.

В ряде работ был проведён такой сравнительный анализ, который показал, что для плёнок TiB_2 [11], имеющих столбчатую структуру и текстуру (00.1), значения твёрдости имели величину ~ 33 — 36 ГПа при модуле упругости 330—365 ГПа против 20,1 ГПа и 126 ГПа, соответственно, для плёнок в аморфном состоянии. Другие авторы [24] для квазибинарной системы $\text{Ti} - \text{W} - \text{B}$ показали, что наибольшие значения твёрдости и модуля упругости имели плёнки, имеющие столбчатую структуру и текстуру (00,1) 37,9 ГПа и 317 ГПа против 27,3 ГПа и 291 ГПа, для наноструктурных нетекстурированных плёнок.

В работе [25] авторы провели сравнительный анализ структурных данных с результатами исследования твёрдости и модуля упругости полученных плёнок методом наноиндентирования. Они показали, что при повышении степени структурного упорядочения покрытия, которое наблюдается в интервале температур конденсации (300—700 °C), происходит непрерывный рост твёрдости и модуля упругости от $H = 28,6$ ГПа и $E = 290$ ГПа при $T_s = 300$ °C до $H = 34,6$ ГПа и $E = 323$ ГПа при $T_s = 700$ °C. До 300 °C плёнки находились в кластерном состоянии, при этом значения их твёрдости и модуля упругости находились в пределах $H = 13$ — 19 ГПа и $E = 160$ — 200 ГПа, что указывало на зависимость их характеристик от размерного фактора.

Аналогичные результаты наблюдались также для диборида хрома. В работе [30] сильно текстурированные плёнки по направлению $\langle 00.1 \rangle$ имели нанотвёрдость в пределах 42—49 ГПа, против 33 ГПа [10—14] и 27—28 ГПа [16] со слабо выраженной аксиальной текстурой, при которой ось «С» совпадает с направлением роста покрытий. Полученные результаты превосходят также в 1,5—2,0 раза значение твёрдости (21 ГПа [20]) по сравнению с массивным состоянием. Подобные результаты получены нами для плёнок диборидов тантала: плёнки со столбчатой структурой и текстурой (00.1) имели твёрдость ~ 44 ГПа [25], против 28 ГПа [22] в массивном состоянии.

Как показывает приведённый литературный анализ, плёнки диборидов переходных металлов, обладающие столбчатой структурой и текстурой роста плотностью (00.1), имели твёрдость в 1,5—2 раза выше, чем для массивного состояния, либо для плёнок, не имеющей данной структуры. Её формирование возможно при определённых энергетических условиях, которые в свою очередь влияют на степень текстуры. Все вышеперечисленные факторы являются определяющими при формировании физико-механических характеристик синтезируемых плёнок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана зависимость формируемой структуры и соответственно свойств плёнок от энергетических условий получения плёнок. Выявлены особенности синтеза плёночных покрытий твёрдых и сверхтвёрдых материалов.

Анализ литературных данных по плёнкам нитридов, карбидов и боридов переходных металлов показал также, как и для алмазоподобных зависимость формируемой структуры от терморadiационного эффекта, т. е. от энергии падающих частиц и от температуры подложки. Показано что в зависимости от энергетических условий формирования плёнки могут находиться в аморфном и нанокристаллическом состояниях, и нанокристаллическом с преимущественной ориентацией и столбчатой (волоконистой) структурой.

Причём, для плёнок нитридов переходных металлов возможны два направления преимущественного роста плоскостью (111) или (200). Показано, что плёнки нитридов переходных металлов со структурой NaCl имеют текстуру (111) при низких давлениях азота и при невысоких температурах подложки. Повышение парциального давления азота, либо повышение температуры подложки приводит к изменению преимущественной ориентации на (200).

Анализ физико-механических характеристик плёнок нитридов переходных металлов показал, что наиболее высокие показатели были у плёнок имеющих преимущественную ориентацию (111), либо (200). Более чёткую зависимость к сожалению выявить не удалось, так как на их свойства могут влиять ещё ряд факторов, в частности размерный эффект.

Плёнки карбидов переходных металлов так же, как и нитридов имели зависимость от энергетических условий их синтеза. Причём, для плёнок карбидов и нитридов переходных металлов проявлялась общая закономерность их формирования: сначала текстура (111), а затем (200).

Плёнки диборидов переходных металлов (структурный тип AlB_2) так же, как и вышеперечисленные в зависимости от энергетических условий их синтеза формировались от аморфных до нанокристаллических и нанокристаллических с преимущественной ориентацией и имеющих столбчатую структуру.

Причём, для плёнок диборидов переходных металлов имела место преимущественная ориентация роста (00.1). Показано, что формирование структуры плёнок диборидов переходных металлов определяется так же терморadiационным эффектом, т. е. энергией падающих частиц и температурой подложки. Показано, что наиболее высокие физико-механические характеристики имели плёнки с преимущественной ориентацией (00.1) и имеющие столбчатую структуру. Кроме этого, замечено влияние степени текстуры на их физико-механические свойства.

Второй важной общей закономерностью при формировании алмазоподобных плёнок

с преимущественной sp^3 — связью и для плёнок нитридов, карбидов и боридов переходных металлов со столбчатой структурой, является наличие в них сильных сжимающих остаточных макронапряжений достигающих ~ 10 ГПа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стрельницкий В. Е. Плёнки алмазоподобного углерода / В. Е. Стрельницкий, И. И. Аксёнов — Харьков: ИПП «Контраст», 2006. — 344 с.
2. Калиниченко А. И. Возникновение и роль сжимающих напряжений при Бонном осаждении Ta-C покрытий / А. И. Калиниченко, С. С. Перепелки, В. Е. Стрельницкий // Сборник докладов Харьковской нанотехнической ассамблеи. Харьков, 2006. С. 179—181.
3. Калиниченко А. И. Термодинамические свойства нелокальных тепловых пиков и их влияние на кинетические процессы в некоторых конструкционных материалах / А. И. Калиниченко, С. С. Перепелки, В. Е. Стрельницкий // Сборник докладов Харьковской нанотехнической ассамблеи. Харьков, 2006. — С. 277—279.
4. Surdgrén J.-E. Structure and properties of TiN coatings / J.-E. Surdgrén // Thin Solid Films. — 1985. — Vol. 128. — P. 21—44.
5. Козьма А. А. Структура и напряжённое состояние покрытий, полученных распылением карбида вольфрама в тлеющем разряде / А. А. Козьма, С. В. Малыхин, О. В. Соболев // ФММ. — 1999. — Т. 87, № 3. — С. 30—33.
6. Musil J. Plasma surface Engineering and its Practical Applications / J. Musil, P. Bavoch, P. Zeman // Research signpost Publisher USA, 2007. — P. 463.
7. Береснев В. М. О фрикционных свойствах износостойких вакуумно-плазменных покрытий на основе нитрида титана / В. М. Береснев, М. С. Борушко, А. П. Лобченко // Электрон. обраб. материалов. — 1981. — № 3. — С. 22—24.
8. Kant R. A. Adherent TiN films produced by ion beam enhanced deposited at room temperature / R. A. Kant, B. D. Sartwell, L. L. Sirger, R. G. Vardiman // Nucl. Instr. and Meth. Res. — 1985. — Vol. 7/8. — P. 515—519.
9. Nowak R. Surface deformation and electrical properties of HfN thin films deposited by reactive sputtering / R. Nowak, S. Maruno // Material Science and Engineering. — A 202. —

1995. — P. 226—237.
10. Кунченко Ю. В Слоистые Ti-Cr-N-покрытия получаемые методом вакуумно-дугового осаждения / Ю. В. Кунченко, В. В. Кунченко, И. М. Неклюдов, Г. Н. Картмазов, А. А. Андреев // Вопросы атомной науки и техники. Серия: физика радиационных поверхностей, и радиационных материалов. — 2007. — № 2. — С. 203—215.
 11. Leoni M. (TiC)N and Ti/TiN PVD coating on 304 stainless steel substrates: Texture and residual stress / M. Leoni, P. Scandi, S. Rossi, L. Fedrizzi, Y. Massiani // *Thin. Sol. Films.* — 1999. — Vol. 345. — P. 263—269.
 12. Гладких Л. И. Остаточные напряжения и структура покрытий нитридов титана и хрома, полученных методом ионно-плазменного осаждения / Л. И. Гладких, С. В. Малыхин, А. Т. Пугачёв, Е. Н. Решетняк, Д. Б. Глушкова, С. С. Дьяченко, Т. П. Ковтун // *Металлофизика и нов. техн.* — 2003. — Т. 25. — № 6. — С. 241—248.
 13. Кунченко В. В. CrN_x покрытия, полученные вакуумно-дуговым методом / В. В. Кунченко, А. А. Андреев, Ю. В. Кунченко, Г. Н. Картмазов // ВАНТ. Серия: физика радиационных поверхностей, и радиационных материалов. — 2004. — № 3. — С. 87—95.
 14. Valvoda V. Structure of thin films of titanium nitride. // *J. Alloys Compd.* — 1995. — Vol. 219, Issues 1—2. — P. 83—87.
 15. Klostermann, H. F. Fietzke, T. Modes, O. Zywitzkiet. Zr-Al-N Nanocomposite coatings cepsited by Pulse Magnetron Sputtering // *Rev. Adv. Mater. Sci.* — 2007. — P. 33—37.
 16. Braic M. Microchemical and microstructural properties of metallic nitride and carbide hard coating deposited by arc-evaporation / M. Braic, V. Braic, M. Balaceanu, G. Pavelescu, A. Vladescu // *Romanian Reports in Physics.* — 2003. — Vol. 55, No. 3. — P. 275—282.
 17. Wilhelmsson O. Synthesis and characterization of ternary carbide thin films / O. Wilhelmsson // *ACTA universitatis upsaliensis Uppsala*, 2007.
 18. U. C. Oh, J. H. Je and J. Y. Lee. Change of the Critical Thickness in the Preferred Orientation of TiN Films. // *J. Mater. Res.* — 1995. — 10(3). — P. 634—639.
 19. Yang H. H., Je J. H., Lee K.-B. Effect of the nitrogen partial pressure on the preferred orientation of TiN thin films. // *J. Mater. Sci. Lett.* — 1995. — 14. — P. 1635—1637.
 20. Соболев О. В. Влияние радиационного фактора на формирование структуры и напряжённого состояния ионно-плазменных конденсатов. / Сб. докладов Межд. Конф. ОТТОМ — 6. — 2003. — С. 209—212.
 21. Гончаров А. А. Фазообразование, структура и напряжённое состояние нано-структурных плёнок боридов тантала / А. А. Гончаров, П. И. Игнатенко, В. А. Коновалов, В. А. Ступак, Г. К. Волкова, В. А. Глазунова, В. В. Петухов // *ФММ.* — 2007. — Т. 103. — № 1. — С. 1—6.
 22. Гончаров А. А. Состав, структура и свойства наноструктурных плёнок боридов тантала / А. А. Гончаров, П. И. Игнатенко, В. В. Петухов, В. А. Коновалов, Г. К. Волкова, В. А. Ступак, В. А. Глазунова // *ЖТФ.* — 2006. — Т. 76. — Вып. 10. — С. 87—90.
 23. Andrievski R. A. Some peculiarities of fracture of nanocrystalline nitride and boride films / R. A. Andrievski, G. V. Kalinnikov, J. Jauberteau, J. Bates // *J. of Mater. Sci.* — 2000. — Vol. 35. — P. 2799—2806.
 24. Соболев О. В. Особенности физического состава, структуры, напряжённого состояния и механических х-к конденсаторов боридных систем W-Ti-B / О. В. Соболев, С. Н. Дуб, О. Н. Григорьев, А. Н. Стеценко, А. А. Подтележников // *Сверх твёрдые материалы.* — 2005. — № 5. — С. 38—47.
 25. Соболев О. В. Процесс наноструктурного упорядочения в конденсатах системы W-Ti-B / О. В. Соболев // *ФТТ.* — 2007. — Т. 49. — С. 1104—1110.
 26. Гончаров А. А. Влияние подложки на ориентацию и структуру тонких пленок, полученных высокочастотным магнетронным распылением мишени диборида тантала / А. А. Гончаров, Г. К. Волкова, В. А. Коновалов, В. В. Петухов // *МфиНТ.* — 2006. — Т. 28, № 12. — С. 1621—1628.
 27. Гончаров А. А. Влияние потенциала смещения на структуру тонких плёнок диборидов тантала / А. А. Гончаров, В. А. Коновалов, В. А. Ступак // *Письма в ЖТФ.* — 2007. — Т. 33, № 5. — С. 12—17.
 28. Гончаров А. А. Наноструктурные пленки боридов ванадия / А. А. Гончаров, В. В. Петухов, Д. Н. Терпий, П. И. Игнатенко, В. А. Ступак // *Неорганические матер.* — 2005. — Т. 41, № 7. — С. 799—802.
 29. Гончаров А. А. Особенности электрических и физико-механических свойств наноструктурных пленок боридов ванадия / А. А. Гончаров, В. В. Петухов, Д. С. Чайка // *ФММ.* — 2005. — Т. 100, № 3. — С. 26—31.
 30. Dahm K. L. Magnetron sputter deposition of chromium diboride coatings. / K. L. Dahm,

- L. R. Jordan, J. Haase, P. A. Dearnley // Surf. and Coat. Techn. — 1998. — 108—109. — P. 413—418.
31. Kelesoglu E., Mitterer C. Structure and properties of TiB₂ based coating prepared by unbalanced DC magnetron sputtering // Surf. and Coat. Techn. — 1998. — 98(1—3). — P. 1483—1489.
32. Wiedemann R., Oettel H., Jerenz M. Structure of deposited and annealed TiB₂ layers // Surf. and Coat. Technol. — 1997. — Vol. 97. — P. 313—321.
33. Гончаров А. А. Механизм формирования столбчатой структуры пленок диборидов переходных металлов / А. А. Гончаров // ФТТ. — 2008. — № 1. — С. 163—167.
34. Штанский Д. В. Особенности структуры и физико-механических свойств наноструктурных тонких пленок / Д. В. Штанский, С. А. Кулинич, Е. А. Левашов, J. J. More // ФТТ. — 2003. — Т. 45. — Вып. 6. — С. 1122—1129.
35. Holleck H. Material selection for hard coatings // J. Vac. Sci. Technol. — 1986. — P. 2661—2669.
36. Panich N., Wangyao P., Hannongbua S., Sricharoenchai P., Sun Y. Tribological study of nano-multilayered ultra-hard coatings based on TiB₂ // Rev. Adv. Mater. Sci. — 2006. — Vol. 13. — P. 117—124.
37. Mitterer C. Sputter deposition of ultrahard coatings within the system Ti-B-C-N / C. Mitterer, M. Rauter, P. Röddhamm // Surf. Coat. Technol. — 1990. — Vol. 41, No. 3. — P. 351—363.
38. Kelesoglu E. Microstructure and properties of nitride and diboride hard coatings deposited under intense mild-energy ion bombardment / E. Kelesoglu, C. Mitterer, M. K. Kazmanli, M. Ürgen // Surf. Coat. Technol. — 1999. — Vol. 116—119. — P. 133—140.
39. Mitterer C. Microstructure and properties of nanocomposite Ti-B-N and Ti-B-C coatings / C. Mitterer, P. H. Mayrhofer, M. Beschliesser, P. Losbichler, P. Warbichler, F. Hofer, P. N. Gibson, W. Gissler, H. Hruby, J. Musil, J. Vlek // Surf. Coat. Technol. — 1999. — Vol. 120—121. — P. 405—411.
40. Losbichler P. Non-reactively sputtered TiN and TiB₂ films: influence of activation energy on film growth / P. Losbichler, C. Mitterer // Surf. Coat. Technol. — 1997. — Vol. 97. — P. 567—573.
41. Kelesoglu E. Structure and properties of TiB₂ based coatings prepared by unbalanced DC magnetron sputtering / E. Kelesoglu, C. Mitterer // Surf. Coat. Technol. — 1998. — Vol. 98, No. 1—3. — P. 1483—1489.
42. Herr W. The influence of a heat treatment on the microstructure and mechanical properties of sputtered coatings / W. Herr, E. Brozseit // Surf. Coat. Technol. — 1997. — Vol. 97. — P. 335—340.
43. Kunc F. Low stress superhard Ti-B films prepared by magnetron sputtering / F. Kunc, J. Musil, P. H. Mayrhofer, C. Mitterer // Surf. And Coat. Techn. — 175. — 2003. — P. 744—781.
44. Андриевский Р. А. Структура и физико-механические свойства наноструктурных боридонитридных плёнок / Р. А. Андриевский, Г. В. Калинин, Н. П. Кобелев, Я. М. Солфер, Д. В. Штанский // ФТТ. — 1997. — Т. 39. — С. 1859—1863.
45. Андриевский Р. А. Высокорастворимая просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия наноструктурных боридонитридных плёнок / Р. А. Андриевский, Г. В. Калинин, Д. В. Штанский // ФТТ. — 2000. — Т. 42. — С. 741—746.
46. Pierson J. F. Influence of oxygen flow rate on the structural and mechanical properties of reactively magnetron sputter-deposited Zr-B-O coatings / I. F. Pierson, A. Billard, T. Belmonte, H. Michel, C. Frantz // Thin Solid Films. — 1999. — Vol. 347. — P. 78—82.
47. Brandstetter E. A transmission electron microscopy study on sputtered Zr-B and Zr-B-N films / Brandstetter E., Mitterer C., Ebner R. // Thin Solid Films. — 1991. — Vol. 201, No. 1. — P. 123—135.
48. Mitterer C. Sputter deposition of wear-resistant coatings within the system Zr-B-N / C. Mitterer, A. Übleis, R. Ebner // Materials Science and Engineering. — 1991. — Vol. 140. — P. 670—675.
49. Mitterer C. Sputter deposition of decorative coatings based on ZrB₂ and ZrB₁₂ / C. Mitterer, P. Losbichler, W. S. M. Werner, H. Störi, J. Barounig // Surf. Coat. Technol. — 1992. — Vol. 54—55. — Part 1. — P. 329—334.
50. Mitterer C. Deposition of decorative boride coatings / C. Mitterer, J. Komenda-Stallmaier, P. Losbichler, P. Schmölz, W. S. M. Werner, H. Störi // Sputter // Vacuum. — 1995. — Vol. 46, No. 11. — P. 1281—1294.
51. Liu G. Q. Effect of modulation period on the structure and mechanical properties of nano-scale W/ZrB₂ multilayered coatings / G. Q. Liu, Y. B. Kang, H. Y. Wang, F. Y. Xue, X. Y. Deng,

- D. J. Li // *Physics Procedia*. — 2011. — Vol. 18. — P. 16—20.
52. Kanga F. Y. Growth, microstructure, and mechanical properties related to modulation period for ZrAlN/ZrB₂ superlattice coatings / Y. B. Kanga, D. J. Lia, H. Y. Wanga, J. Y. Yana, S. Zhanga, X. Y. Denga // *App. Surf. Sci.* — 2012. — Vol. 258, No. 6. — P. 2206—2210.
 53. Yang J. Y. Influence of bilayer periods on structural and mechanical properties of ZrC/ZrB₂ superlattice coatings / J. Y. Yang, M. Y. Wang, Y. B. Kang, D. J. Li // *Applied Surface Science*. — 2007. — Vol. 253, No. 12. — P. 5302—5305.
 54. Штанский Д. В. Структура и свойства покрытий Ti-B-N, Ti-Cr-B-(N) и Cr-B-(N), полученных магнетронным распылением мишеней, приготовленных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Д. В. Штанский, Ф. В. Кирюханцев-Корнеев, А. Н. Шевейко, И. А. Башкова, О. В. Малочкин, Е. А. Левашов, В. И. Косякин, Н. Б. Дьяконова, И. В. Лясоцкий // *ФТТ*. — 2005. — Т. 47. — Вып. 2. — С. 242—251.
 55. Shtansky D. V. Hard tribological Ti-Cr-B-N coatings with enhanced thermal stability, corrosion- and oxidation resistance / D. V. Shtansky, Ph. V. Kiryukhantsev-Korneeva, A. N. Shveykova, A. E. Kutyreva, E. A. Levashova // *Surf. Coat. Technol.* — 2007. — Vol. 202, No. 4—7. — P. 861—865.
 56. Kiryukhantsev-Korneev Ph. V. Effect of nitrogen partial pressure on the structure, physical and mechanical properties of CrB₂ and Cr-B-N films / Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev, J. F. Pierson, M. I. Petrzhika, M. Alnotc, E. A. Levashova, D. V. Shtansky // *Thin Solid Films*. — 2009. — Vol. 517, No. 8. — P. 2675—2680.
 57. Paternostera C. Thermal evolution and mechanical properties of hard Ti-Cr-B-N and Ti-Al-Si-B-N coatings / C. Paternostera, A. Fabrizia, R. Cecchinia, S. Spigarellia, Ph. V. Kiryukhantsev-Korneeva, A. Sheveykob // *Surf. Coat. Technol.* — 2008. — Vol. 203, No. 5—7. — P. 736—740.
 58. Zhon M. New Cr-B hard coatings by r. f.-plasma assisted magnetron sputtered methods / M. Zhon, M. Noze, Y. Makino, K. Nogi // *Thin Solid Films*. — 1999. — Vol. 234. — P. 343.
 59. Zhon M. Annealing effects on the structure and mechanical properties of r. f.-sputtering Cr-B hard thin films / M. Zhon, M. Noze, Y. Makino, K. Nogi // *Thin Solid Films*. — 2000. — Vol. 359. — P. 165—170.
 60. Sakamaoto Y. Structure and properties of Cr-B, Cr-B-N and multilayer CrB/Cr-B-N thin films prepared by r. f.-sputtering / Y. Sakamaoto, M. Nose, T. Mae, E. Honbo, M. Zhou, K. Nogi // *Surf. Coat. Technol.* — 2003. — Vol. 174—175. — P. 444—449.
 61. Zhon M. Influence of nitrogen on the structure and mechanical properties of r. f.-sputtered Cr-B-N thin films / M. Zhon, M. Noze, Y. Makino, K. Nogi // *Surf. Coat. Technol.* — 2004. — Vol. 183, No. 1. — P. 45—50.
 62. Hedelus E. Transmission electron microscopy of nanocomposite Cr-B-N thin films / E. Hedelus, I. Kovacs, B. Pecz, L. Toth, K. P. Budna, C. Mitterer // *Vacuum*. — 2007. — Vol. 82, No. 2. — P. 209—213.
 63. Budna K. P. Synthesis — structure — property relations for Cr-B-N coatings sputter deposited reactively from a Cr-B target with 20 at % B / K. P. Budna, I. Neidhardt, P. H. Mayrhofer, C. Mitterer // *Vacuum*. — 2008. — Vol. 82, No. 8. — P. 771—776.
 64. Budna K. P. Effect of incorporation on structure, properties and performance of magnetron sputtered CrB₂ / K. P. Budna, P. H. Mayrhofer, I. Neidhardt, E. Hedelus, I. Kovacs, L. Toth, B. Pecz, C. Mitterer // *Surf. Coat. Technol.* — 2008. — Vol. 202, No. 12. — P. 3088—3093.
 65. Polychronopoulou K. The nanostructure, wear and corrosion performance of arc-evaporated CrB_xN_y nanocomposite coatings / K. Polychronopoulou, M. A. Baker, C. Rebholz, J. Neidhardt, M. O. Sullivan, A. E. Reiter, K. Kanakis, A. Leyland, A. Matthews, C. Mitterer // *Surf. Coat. Technol.* — 2009. — Vol. 204, No. 3. — P. 246—255.
 66. Murthy T. S. R. Ch. Effect of CrB₂ addition on densification, properties and oxidation resistance of TiB₂ / T. S. R. Ch. Murthy, J. K. Sonber, C. Subramanian, R. K. Fotedar, M. R. Gonal, A. K. Suri // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. — 2009. — Vol. 27, No. 6. — P. 976—984.
 67. Chenga Ch. -H. Microstructure and mechanical property evaluation of pulsed DC magnetron sputtered Cr-B and Cr-B-N films / Ch.-H. Chenga, J.-W. Leeb, L.-W. Hob, H.-W. Chend, Y.-Ch. Chand, J.-G. Duhd // *Surf. Coat. Technol.* — 2011. — Vol. 206, No. 7. — P. 1711—1719.
 68. Sandeep Markaa. Effect of substrate and film thickness on the growth, structure, mechanical and optical properties of chromium diboride thin films / Sandeep Marka, Menaka, A. K. Ganguli, M. Ghanashyam Krishna // *Surf. Coat. Technol.* — 2012. — Vol. 209. —

- P. 23—31.
69. Tritremmela C. Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline Al-Cr-B-N thin films / C. Tritremmela, R. Danielb, M. Lechthaler, H. Rudigier, P. Polcick, C. Mitterer // *Surf. Coat. Technol.* — 2012. — In Press.
 70. Mayrhofer P. H. Thermal stability of superhard Ti-B-N coatings / P. H. Mayrhofer, M. Stoiber // *Surf. Coat. Technol.* — 2007. — Vol. 201, No. 13. — P. 6148—6153.
 71. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings // *Surf. and Coat. Technol.* — 2000. — Vol. 125. — P. 322—330.
 72. Zeman P., Cerstvy R., Maynoaf P. H., Mitterer Ch. Musil J. Structure and properties of hard superhard Zr-Cu-N nanocomposite coating // *Mater. Sci. eng., A Struct. Matr.: Prop. Microstruct. Process.* — 2000. — Vol. 289. — P. 189—197.
 73. Musil J., Zeman P., Hruby H., Mayrhofer P. H. ZrN/Cu nanocomposite film — a novel superhard material // *Surf. Coat. Technol.* — 1999. — Vol. 120—121. — P. 179—183.
 74. Veprek S. The search for novel, superhard materials // *Journal Vac. Sci. and Technol.* — 1999. — Vol. A, № 17. — P. 2401—2420.
 75. Musil J., Vlcek J. Physical and mechanical properties of hard nanocomposite films prepared by magnetron sputtering // *Proc. of 1st Intern. congress and radiation physics, high current electronics and modification of materials.* — Tomsk. — 2000. — Vol. 3. — P. 393—398.
 76. Musil J., Kadlek S., Vyskocil J., Valvoda V. New results in d. c. reactive magnetron deposition of TiN_x films // *Thin Solid Films.* — 1988. — Vol. 167. — P. 107—120.
 77. Самсонов Г. В. Тугоплавкие соединения (справочник) / Г. В. Самсонов, И. М. Винницкий — М.: Металлургия, 1976. — 560 с.
 78. Penilla E., Wang J. Pressure and Temperature Effects on Stoichiometry and Microstructure of Nitrogen-Rich TiN Thin Films Synthesized via Reactive Magnetron DC-Sputtering. // *J. of Nanomaterials.* — Vol. 2008, Article ID 267161, 9 p.
 79. Rawat R. S. Deposition of TiC Thin films using dense plasma focus device / R. S. Rawat, P. Lee, T. White, S. Lee // *27th EPS conference on Contr. Fusion Plasmas Phys. Budapest, 12—16 June 2000.* — Vol. 24 B. — P. 484—487.
 - Har'kov: IPP «Kontrast», 2006. — 344 p.
 2. Kalinichenko A. I. Voznikovenie i rol' szhimayuschih napryazhenij pri Bonnom osazhdenii Ta-S pokritij / A. I. Kalinichenko, S. S. Perepelki, V. E. Strel'nickij // *Sbornik dokladov Har'kovskoj nanotehnicheskoy assamblei.* Har'kov, 2006. P. 179—181.
 3. Kalinichenko A. I. Termodinamicheskie svoystva nelokal'nyh teplovyh pikov i ih vliyanie na kineticheskie processy v nekotoryh konstrukcionnyh materialah / A. I. Kalinichenko, S. S. Perepelki, V. E. Strel'nickij // *Sbornik dokladov Har'kovskoj nanotehnicheskoy assamblei.* Har'kov, 2006. — P. 277—279.
 4. Surdgren J.-E. Structure and properties of TiN coatings / J.-E. Surdgren // *Thin Solid Films.* — 1985. — Vol. 128. — P. 21—44.
 5. Koz'ma A. A. Struktura i napryazhennoe sostoyanie pokrytij, poluchennyh raspilyeniem karbida vol'frama v tleyuschem razryade / A. A. Koz'ma, S. V. Malyhin, O. V. Sobol' // *FMM.* — 1999. — Vol. 87, No. 3. — P. 30—33.
 6. Musil J. Plasma surface Engineering and its Practical Applications / J. Musil, P. Bavoch, P. Zeman // *Research signpost Publisher USA,* 2007. — 463 p.
 7. Beresnev V. M. O frikcionnyh svoystvah iznosostojkikh vakuumno-plazmenykh pokrytij na osnove nitrida titana / V. M. Beresnev, M. S. Borushko, A. P. Lobchenko // *Elektron. obrab. materialov.* — 1981. — No. 3. — P. 22—24.
 8. Kant R. A. Adherent TiN films produced by ion beam enhanced deposited at room temperature / R. A. Kant, B. D. Sartwell, L. L. Sirger, R. G. Vardiman // *Nucl. Instr. and Meth. Res.* — 1985. — Vol. 7/8. — P. 515—519.
 9. Nowak R. Surface deformation and electrical properties of HfN thin films deposited by reactive sputtering / R. Nowak, S. Maruno // *Material Science and Engineering.* — A 202. — 1995. — P. 226—237.
 10. Kunchenko Yu. V Sloistyje Ti-Cr-N-pokrytiya poluchaemye metodom vakuumno-dugovogo osazhdeniya / Yu. V. Kunchenko, V. V. Kunchenko, I. M. Neklyudov, G. N. Kartmazov, A. A. Andreev // *Voprosy atomnoj nauki i tehniki. Seriya: fizika radiacionnykh poverhnostej, i radiacionnykh materialov.* — 2007. — No. 2. — P. 203—215.
 11. Leoni M. (TiC)N and Ti/TiN PVD coating on 304 stainless steel substrates: Texture and residual stress / M. Leoni, P. Scandi, S. Rossi, L. Fedrizzi, Y. Massiani // *Thin. Sol. Films.* — 1999. — Vol. 345. — P. 263—269.

LITERATURA

1. Strel'nickij V. E. Plenkialmazopodobnogo ugleroda / V. E. Strel'nickij, I. I. Aksenov —

12. Gladkih L. I. Ostatochnye napryazheniya i struktura pokrytij nitridov titana i hroma, poluchennyh metodom ionno-plazmennogo osazhdeniya / L. I. Gladkih, S. V. Malyhin, A. T. Pugachev, E. N. Reshetnyak, D. B. Glushkova, S. S. D'yachenko, T. P. Kovtun // *Metallofizika i nov. tehn.* — 2003. — Vol. 25. — No. 6. — P. 241—248.
13. Kunchenko V. V. CrN_x pokrytiya, poluchennye vakuumno-dugovym metodom / V. V. Kunchenko, A. A. Andreev, Yu. V. Kunchenko, G. N. Kartmazov // *VANT. Seriya: fizika radiacionnyh poverhnostej, i radiacionnyh materialov.* — 2004. — No. 3. — P. 87—95.
14. Valvoda V. Structure of thin films of titanium nitride. // *J. Alloys Compd.* — 1995. — Vol. 219, Issues 1—2. — P. 83—87.
15. Klostermann, H. F. Fietzke, T. Modes, O. Zywitzkiet. Zr-Al-N Nanocomposite coatings deposited by Pulse Magnetron Sputtering // *Rev. Adv. Mater. Sci.* — 2007. — P. 33—37.
16. Braic M. Microchemical and microstructural properties of metallic nitride and carbide hard coating deposited by arc-evaporation / M. Braic, V. Braic, M. Balaceanu, G. Pavelescu, A. Vladescu // *Romanian Reports in Physics.* — 2003. — Vol. 55, No. 3. — P. 275—282.
17. Wilhelmsson O. Synthesis and characterization of ternary carbide thin films / O. Wilhelmsson // *ACTA universitatis upsaliensis Uppsala*, 2007.
18. U. C. Oh, J. H. Je and J. Y. Lee. Change of the Critical Thickness in the Preferred Orientation of TiN Films. // *J. Mater. Res.* — 1995. — 10(3). — P. 634—639.
19. Yang H. H., Je J. H., Lee K.-B. Effect of the nitrogen partial pressure on the preferred orientation of TiN thin films. // *J. Mater. Sci. Lett.* — 1995. — 14. — P. 1635—1637.
20. Sobol' O. V. Vliyanie radiacionnogo faktora na vormirovanie struktury i napryazhennogo sostoyaniya ionno-plazmennyyh kondensatov. / *Sb. dokladov Mezhd. Konf. OTTOM* — 6. — 2003. — P. 209—212.
21. Goncharov A. A. Fazoobrazovanie, struktura i napryazhennoe sostoyanie nano-strukturyh plenok boridov tantala / A. A. Goncharov, P. I. Ignatenko, V. A. Konovalov, V. A. Stupak, G. K. Volkova, V. A. Glazunova, V. V. Petuhov // *FMM.* — 2007. — Vol. 103. — No. 1. — P. 1—6.
22. Goncharov A. A. Sostav, struktura i svoystva nanostrukturyh plenok boridov tantala / A. A. Goncharov, P. I. Ignatenko, V. V. Petuhov, V. A. Konovalov, G. K. Volkova, V. A. Stupak, V. A. Glazunova // *ZhTF.* — 2006. — Vol. 76. — Vyp. 10. — P. 87—90.
23. Andrievski R. A. Some peculiarities of fracture of nanocrystalline nitride and boride films / R. A. Andrievski, G. V. Kalinnikov, J. Jauberteau, J. Bates // *J. of Mater. Sci.* — 2000. — Vol. 35. — P. 2799—2806.
24. Sobol' O. V. Osobennosti fizicheskogo sostava, struktury, napryazhennogo sostoyaniya i mehanicheskikh h-k kondensatorov boridnyh sistem W-Ti-B / O. V. Sobol', S. N. Dub, O. N. Grigor'ev, A. N. Stecenko, A. A. Podtelezchnikov // *Sverh tverdye materialy.* — 2005. — No. 5. — P. 38—47.
25. Sobol' O. V. Process nanostruktornogo uporyadocheniya v kondensatah sistemy W-Ti-B / O. V. Sobol' // *FTT.* — 2007. — Vol. 49. — P. 1104—1110.
26. Goncharov A. A. Vliyanie podlozhki na orientaciyu i strukturu tonkih plenok, poluchennyh vysokochastotnym magnetronnym raspyleniem misheni diborida tantala / A. A. Goncharov, G. K. Volkova, V. A. Konovalov, V. V. Petuhov // *MfiNT.* — 2006. — Vol. 28, No. 12. — P. 1621—1628.
27. Goncharov A. A. Vliyanie potenciala smescheniya na strukturu tonkih plenok diboridov tantala / A. A. Goncharov, V. A. Konovalov, V. A. Stupak // *Pis'ma v ZhTF.* — 2007. — Vol. 33, No. 5. — P. 12—17.
28. Goncharov A. A. Nanostrukturye plenki boridov vanadiya / A. A. Goncharov, V. V. Petuhov, D. N. Terpij, P. I. Ignatenko, V. A. Stupak // *Neorganicheskie mater.* — 2005. — Vol. 41, No. 7. — P. 799—802.
29. Goncharov A. A. Osobennosti elektricheskikh i fiziko-mehanicheskikh svoystv nanostrukturyh plenok borida vanadiya / A. A. Goncharov, V. V. Petuhov, D. S. Chajka // *FMM.* — 2005. — Vol. 100, No. 3. — P. 26—31.
30. Dahm K. L. Magnetron sputter deposition of chromium diboride coatings. / K. L. Dahm, L. R. Jordan, J. Haase, P. A. Dearnley // *Surf. and Coat. Techn.* — 1998. — 108—109. — P. 413—418.
31. Kelesoglu E., Mitterer C. Structure and properties of TiB₂ based coating prepared by unbalanced DC magnetron sputtering. // *Surf. and Coat. Techn.* — 1998. — 98(1—3). — P. 1483—1489.
32. Wiedemann R., Oettel H., Jerenz M. Structure of deposited and annealed TiB₂ layers // *Surf. and Coat. Technol.* 1997. — Vol. 97. — P. 313—321.
33. Goncharov A. A. Mehanizm formirovaniya stolbchatoj struktury plenok diboridov perehodnyh

- metallov / A. A. Goncharov // FTT. — 2008. — No. 1. — P. 163—167.
34. Shtanskij D. V. Osobennosti struktury i fiziko-mekhanicheskikh svojstv nanostrukturnyh tonkih plenok / D. V. Shtanskij, S. A. Kulinich, E. A. Levashov, J. J. More // FTT. — 2003. — Vol. 45. — Vyp. 6. — P. 1122—1129.
 35. Holleck H. Material selection for hard coatings // J. Vac. Sci. Technol. — 1986. — P. 2661—2669.
 36. Panich N., Wangyao P., Hannongbua S., Sricharoenchai P., Sun Y. Tribological study of nano-multilayered ultra-hard coatings based on TiB_2 // Rev. Adv. Mater. Sci. — 2006. — Vol. 13. — P. 117—124.
 37. Mitterer C. Sputter deposition of ultrahard coatings within the system Ti-B-C-N / S. Mitterer, M. Rauter, R. Rödhamm // Surf. Coat. Technol. — 1990. — Vol. 41, No. 3. — P. 351—363.
 38. Kelesoglu E. Microstructure and properties of nitride and diboride hard coatings deposited under intense mild-energy ion bombardment / E. Kelesoglu, S. Mitterer, M. K. Kazmanli, M. Ürgen // Surf. Coat. Technol. — 1999. — Vol. 116—119. — P. 133—140.
 39. Mitterer C. Microstructure and properties of nanocomposite Ti-B-N and Ti-B-C coatings / S. Mitterer, R. N. Mayrhofer, M. Beschliesser, R. Losbichler, R. Warbichler, F. Hofer, P. N. Gibson, W. Gissler, N. Hruby, J. Musil, J. Vlek // Surf. Coat. Technol. — 1999. — Vol. 120—121. — P. 405—411.
 40. Losbichler P. Non-reactively sputtered TiN and TiB_2 films: influence of activation energy on film growth / R. Losbichler, S. Mitterer // Surf. Coat. Technol. — 1997. — Vol. 97. — P. 567—573.
 41. Kelesoglu E. Structure and properties of TiB_2 based coatings prepared by unbalanced DC magnetron sputtering / E. Kelesoglu, S. Mitterer // Surf. Coat. Technol. — 1998. — Vol. 98, No. 1—3. — P. 1483—1489.
 42. Herr W. The influence of a heat treatment on the microstructure and mechanical properties of sputtered coatings / W. Herr, E. Brozzeit // Surf. Coat. Technol. — 1997. — Vol. 97. — P. 335—340.
 43. Kunc F. Low stress superhard Ti-B films prepared by magnetron sputtering / F. Kunc, J. Musil, P. H. Mayrhofer, C. Mitterer // Surf. And Coat. Techn. — 175. — 2003. — P. 744—781.
 44. Andrievskij R. A. Struktura i fiziko-mekhanicheskie svojstva nanostrukturnyh boridonitridnyh plenok / R. A. Andrievskij, G. V. Kalinnikov, N. P. Kobelev, Ya. M. Solfer, D. V. Shtanskij // FTT. — 1997. — Vol. 39. — P. 1859—1863.
 45. Andrievskij R. A. Vysokorazreshayuschaya prosvechivayuschaya i skaniruyuschaya elektronnaya mikroskopiya nanostrukturnyh boridonitridnyh plenok / R. A. Andrievskij, G. V. Kalinnikov, D. V. Shtanskij // FTT. — 2000. — Vol. 42. — P. 741—746.
 46. Pierson J. F. Influence of oxygen flow rate on the structural and mechanical properties of reactively magnetron sputter-deposited Zr-B-O coatings / I. F. Pierson, A. Billard, T. Belmonte, H. Michel, C. Frantz // Thin Solid Films. — 1999. — Vol. 347. — P. 78—82.
 47. Brandstetter E. A transmission electron microscopy study on sputtered Zr-B and Zr-B-N films / Brandstetter E., Mitterer C., Ebner R. // Thin Solid Films. — 1991. — Vol. 201, No. 1. — P. 123—135.
 48. Mitterer C. Sputter deposition of wear-resistant coatings within the system Zr-B-N / C. Mitterer, A. Übleis, R. Ebner // Materials Science and Engineering. — 1991. — Vol. 140. — P. 670—675.
 49. Mitterer C. Sputter deposition of decorative coatings based on ZrB_2 and ZrB_{12} / C. Mitterer, P. Losbichler, W. S. M. Werner, H. Störi, J. Barounig // Surf. Coat. Technol. — 1992. — Vol. 54—55. — Part 1. — P. 329—334.
 50. Mitterer C. Deposition of decorative boride coatings / C. Mitterer, J. Komenda-Stallmaier, P. Losbichler, P. Schmölz, W. S. M. Werner, H. Störi // Sputter // Vacuum. — 1995. — Vol. 46, No. 11. — P. 1281—1294.
 51. Liu G. Q. Effect of modulation period on the structure and mechanical properties of nano-scale W/ ZrB_2 multilayered coatings / G. Q. Liu, Y. B. Kang, H. Y. Wang, F. Y. Xue, X. Y. Deng, D. J. Li // Physics Procedia. — 2011. — Vol. 18. — P. 16—20.
 52. Kanga F. Y. Growth, microstructure, and mechanical properties related to modulation period for ZrAlN/ ZrB_2 superlattice coatings / Y. B. Kanga, D. J. Lia, H. Y. Wang, J. Y. Yana, S. Zhanga, X. Y. Denga // App. Surf. Sci. — 2012. — Vol. 258, No. 6. — P. 2206—2210.
 53. Yang J. Y. Influence of bilayer periods on structural and mechanical properties of ZrC/ ZrB_2 superlattice coatings / J. Y. Yang, M. Y. Wang, Y. B. Kang, D. J. Li // Applied Surface Science. — 2007. — Vol. 253, No. 12. — P. 5302—5305.
 54. Shtanskij D. V. Struktura i svojstva pokrytij Ti-B-N, Ti-Cr-B-(N) i Cr-B-(N), poluchennyh magnetronnym raspysleniem mishenej, prigotovlennyh metodom

- samorasprostranyayuschegosya vysokotemperaturnogo sinteza / D. V. Shtanskij, F. V. Kiryuhancev-Korneev, A. N. Shevejko, I. A. Bashkova, O. V. Malochkin, E. A. Levashov, V. I. Kosyakin, N. B. D'yakonova, I. V. Lyasockij // FTT. — 2005. — Vol. 47. — Vyp. 2. — P. 242—251.
55. Shtansky D. V. Hard tribological Ti-Cr-B-N coatings with enhanced thermal stability, corrosion- and oxidation resistance / D. V. Shtansky, Ph. V. Kiryukhantsev-Korneeva, A. N. Shveykova, A. E. Kuttyeva, E. A. Levashova // Surf. Coat. Technol. — 2007. — Vol. 202, No. 4—7. — P. 861—865.
 56. Kiryukhantsev-Korneev Ph. V. Effect of nitrogen partial pressure on the structure, physical and mechanical properties of CrB₂ and Cr-B-N films / Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev, J. F. Pierson, M. I. Petrzhika, M. Alnotc, E. A. Levashova, D. V. Shtansky // Thin Solid Films. — 2009. — Vol. 517, No. 8. — P. 2675—2680.
 57. Paternostera C. Thermal evolution and mechanical properties of hard Ti-Cr-B-N and Ti-Al-Si-B-N coatings / C. Paternostera, A. Fabrizia, R. Cecchinia, S. Spigarellia, Ph. V. Kiryukhantsev-Korneeva, A. Sheveykob // Surf. Coat. Technol. — 2008. — Vol. 203, No. 5—7. — P. 736—740.
 58. Zhon M. New Cr-B hard coatings by r. f.-plasma assisted magnetron sputtered methods / M. Zhon, M. Noze, Y. Makino, K. Nogi // Thin Solid Films. — 1999. — Vol. 234. — 343 p.
 59. Zhon M. Annealing effects on the structure and mechanical properties of r. f.-sputtering Cr-B hard thin films / M. Zhon, M. Noze, Y. Makino, K. Nogi // Thin Solid Films. — 2000. — Vol. 359. — P. 165—170.
 60. Sakamaoto Y. Structure and properties of Cr-B, Cr-B-N and multilayer CrB/Cr-B-N thin films prepared by r. f.-sputtering / Y. Sakamaoto, M. Nose, T. Mae, E. Honbo, M. Zhou, K. Nogi // Surf. Coat. Technol. — 2003. — Vol. 174—175. — P. 444—449.
 61. Zhon M. Influence of nitrogen on the structure and mechanical properties of r. f.-sputtered Cr-B-N thin films / M. Zhon, M. Noze, Y. Makino, K. Nogi // Surf. Coat. Technol. — 2004. — Vol. 183, No. 1. — P. 45—50.
 62. Hedelus E. Transmission electron microscopy of nanocomposite Cr-B-N thin films / E. Hedelus, I. Kovacs, B. Pecz, L. Toth, K. P. Budna, C. Mitterer // Vacuum. — 2007. — Vol. 82, No. 2. — P. 209—213.
 63. Budna K. P. Synthesis — structure — property relations for Cr-B-N coatings sputter deposited reactively from a Cr-B target with 20 at % B / K. P. Budna, I. Neidhardt, P. H. Mayrhofer, C. Mitterer // Vacuum. — 2008. — Vol. 82, No. 8. — P. 771—776.
 64. Budna K. P. Effect of incorporation on structure, properties and performance of magnetron sputtered CrB₂ / K. P. Budna, P. H. Mayrhofer, I. Neidhardt, E. Hedelus, I. Kovacs, L. Toth, B. Pecz, C. Mitterer // Surf. Coat. Technol. — 2008. — Vol. 202, No. 12. — P. 3088—3093.
 65. Polychronopoulou K. The nanostructure, wear and corrosion performance of arc-evaporated CrB_xN_y nanocomposite coatings / K. Polychronopoulou, M. A. Baker, C. Rebholz, J. Neidhardt, M. O. Sullivan, A. E. Reiter, K. Kanakis, A. Leyland, A. Matthews, C. Mitterer // Surf. Coat. Technol. — 2009. — Vol. 204, No. 3. — P. 246—255.
 66. Murthy T. S. R. Ch. Effect of CrB₂ addition on densification, properties and oxidation resistance of TiB₂ / T. S. R. Ch. Murthy, J. K. Sonber, C. Subramanian, R. K. Fotedar, M. R. Gonal, A. K. Suri // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. — 2009. — Vol. 27, No. 6. — P. 976—984.
 67. Chenga Ch.-H. Microstructure and mechanical property evaluation of pulsed DC magnetron sputtered Cr-B and Cr-B-N films / Ch.-H. Chenga, J.-W. Leeb, L.-W. Hob, H.-W. Chend, Y.-Ch. Chand, J.-G. Duhd // Surf. Coat. Technol. — 2011. — Vol. 206, No. 7. — P. 1711—1719.
 68. Sandeep Markaa. Effect of substrate and film thickness on the growth, structure, mechanical and optical properties of chromium diboride thin films / Sandeep Marka, Menaka, A. K. Ganguli, M. Ghanashyam Krishna // Surf. Coat. Technol. — 2012. — Vol. 209. — P. 23—31.
 69. Tritremmela C. Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline Al-Cr-B-N thin films / C. Tritremmela, R. Danielb, M. Lechthaler, H. Rudigierc, P. Polcickd, C. Mitterer // Surf. Coat. Technol. — 2012. — In Press.
 70. Mayrhofer P. H. Thermal stability of superhard Ti-B-N coatings / P. H. Mayrhofer, M. Stoiber // Surf. Coat. Technol. — 2007. — Vol. 201, No. 13. — P. 6148—6153.
 71. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings // Sur. and Coat. Technol. — 2000. — Vol. 125. — P. 322—330.
 72. Zeman P., Cerstvy R., Maynoaf P. H., Mitterer Ch., Musil J. Structure and properties of hard superhard Zr-Cu-N nanocomposite coating // Mater. Sci eng., A Struct. Matr.: Prop.

- Microstruct. Process. — 2000. — Vol. 289. — P. 189—197.
73. Musil J., Zeman P., Hruby H., Mayrhofer P. H. ZrN/Cu nanocomposite film — a novel superhard material // Surf. Coat. Technol. — 1999. — Vol. 120—121. — P. 179—183.
74. Veprek S. The search for novel, superhard materials // Journal Vac. Sci. and Technol. — 1999. — Vol. A, No. 17. — P. 2401—2420.
75. Musil J., Vlcek J. Physical and mechanical properties of hard nanocomposite films prepared by magnetron sputtering // Proc. of 1st Intern. congress and radiation physics, high current electronics and modification of materials. — Tomsk. — 2000. — Vol. 3. — P. 393—398.
76. Musil J., Kadlek S., Vyskocil J., Valvoda V. New results in d. c. reactive magnetron deposition of TiN_x films // Thin Solid Films. — 1988. — Vol. 167. — P. 107—120.
77. Samsonov G. V. Tugoplavkie soedineniya (spravochnik) / G. V. Samsonov, I. M. Vinnickij — M.: Metallurgiya, 1976. — 560 p.
78. Penilla E., Wang J. Pressure and Temperature Effects on Stoichiometry and Microstructure of Nitrogen-Rich TiN Thin Films Synthesized via Reactive Magnetron DC-Sputtering. // J. of Nanomaterials. — Vol. 2008, Article ID 267161, 9 p.
79. Rawat R. S. Deposition of TiC Thin films using dense plasma focus device / R. S. Rawat, P. Lee, T. White, S. Lee // 27th EPS conference on Contr. Fusion Plasmas Phys. Budapest, 12—16 June 2000. — Vol. 24 B. — P. 484—487.