

**Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет**

Гончаров Олександр Андрійович

УДК 621.793.8; 316.8

**ФІЗИЧНІ ОСНОВИ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ, СКЛАДУ
ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВОК БОРИДІВ ТА БОРИДОНІТРИДІВ
ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Суми – 2014

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Донецькому національному університеті Міністерства освіти і науки України.

Науковий консультант – доктор фізико-математичних наук, професор
Ігнатенко Петро Іванович,
Донецький національний університет,
професор кафедри нанофізики.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Іващенко Володимир Іванович,
Інститут проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України (м. Київ),
завідувач відділу фізичного матеріалознавства
тугоплавких сполук;

доктор фізико-математичних наук, професор
Погребняк Олександр Дмитрович,
Сумський державний університет,
завідувач кафедри наноелектроніки;

доктор фізико-математичних наук, професор
Соболь Олег Валентинович,
Національний технічний університет «ХПІ» (м. Харків),
завідувач кафедри матеріалознавства.

Захист відбудеться « » червня 2014 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 55.051.02 в Сумському державному університеті за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, корпус БЦ, ауд. 307.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Сумського державного університету за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2.

Автореферат розіслано « » травня 2014 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

А. С. Опанасюк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Фундаментальні дослідження наноструктурних плівок і покриттів фаз впровадження (нітридів, карбідів і боридів перехідних металів) є одним з основних перспективних напрямків розвитку нанотехнологій. Плівки тугоплавких сполук, тобто карбідів, нітридів і боридів перехідних металів III–IV груп періодичної системи, а також алмазоподібні плівки в даний час активно досліджуються завдяки їх високим фізико-механічним характеристикам. Застосування даних плівок в інструментальній промисловості і в електроніці стимулювало вивчення особливостей їх синтезу і формування при цьому структури і властивостей.

Тонкі плівки боридів тугоплавких металів в теперішній час знаходять велике практичне застосування в якості різних антикорозійних і захисних покриттів. Інтерес до цих плівок також обумовлений їх високою твердістю і зносостійкістю. Крім того, ці плівки зберігають свої фізико-механічні властивості при високих температурах. Отримання даних матеріалів в наноструктурному стані у вигляді покриттів призводить, в ряді випадків, до підвищення твердості в 1,5–2 рази, у порівнянні з крупнокристалічним станом, і при цьому спостерігається зниження модуля пружності на 20–40%. Високий рівень міцності розглянутих нанокомпозитних покриттів в значній мірі обумовлений нанорозмірністю їхньої зеренної структури. Проте у ряді випадків нанорозмірні плівки за своїми фізико-механічними характеристиками поступаються відповідним значенням масивних зразків або мають значення твердості нижче (іноді в 2–3 рази) від кращих значень для цих сполук. Таким чином, питання про надтвердість залишається до кінця не з'ясованим. Проте не виникає сумнівів, що властивості формованих плівок залежать як від їхньої кристалічної структури, так і від електронної будови.

На сьогоднішній день встановлено, що плівки, одержувані з одних і тих же вихідних матеріалів, але різними методами, часто мають значні відмінності в своїх фізико-механічних характеристиках. Більш того, виявлені відмінності характеристик плівок при отриманні їх в одній і тій же установці, але при різних режимах її роботи, а також від структури та фазового складу підкладки.

Одним із найбільш важливих завдань у фізиці твердого тіла є з'ясування ролі розмірних ефектів у формуванні складу та властивостей наноструктурних плівкових покриттів, зокрема отриманих на основі таких мало вивчених сьогодні матеріалів, як дибориди й боридонітриди перехідних металів. Цікавим і актуальним питанням також є отримання детальнішої інформації про властивості наноструктурних плівок, отриманих на основі VB_2 , TaB_2 , HfB_2 і сполук, що утворюються в системах Hf–B–N, Ta–B–N та V–B–N.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами. Дисертація виконана на кафедрі нанофізики і наноматеріалів Донецького національного університету та в лабораторії плазмових технологій Донбаської державної машинобудівної академії (м. Краматорськ). Основні результати отримані в ході виконання планових завдань наукових тем і гранту: держбюджетної теми «Отримання та дослідження фізико-механічних властивостей боридів тугоплавких металів для застосування в машинобудуванні» (2000–2002 рр.) № 0100U001544, відповідальний виконавець; держбюджетної теми «Дослідження кінетики зростання та властивостей наноструктурних плівок боридів тугоплавких металів» (2003–2005 рр.) № 0103U003509, відпо-

відальний виконавець; держбюджетної теми «Синтез і дослідження фізико-механічних властивостей наноструктурних боридонітридних плівок перехідних металів» (2006–2008 рр.) № 0106U001623, науковий керівник; «Дослідження фазового складу, структури та властивостей плівок диборидів танталу та гафнію» (2007–2009 рр.), грант ГФФІ №26-08, відповідальний виконавець; держбюджетної теми «Закономірності формування та термічна стабільність плівкових наноструктур тугоплавких сполук» (2010–2014 рр.) № 0212U007702, науковий керівник.

Мета і задачі дослідження. Мета дисертаційної роботи – встановлення закономірностей формування структури, фазового складу та властивостей наноструктурних плівкових покриттів диборидів і боридонітридів перехідних металів, а також систематизація одержаних властивостей на основі структурного підходу.

Для досягнення сформульованої мети необхідно було вирішити такі основні завдання:

- провести комплексне дослідження структури, фазового й елементного складів наноструктурних плівок диборидів і боридонітридів перехідних металів, отриманих шляхом реактивного й нерективного магнетронного розпилювання мішеней диборидів перехідних металів на основі HfB_2 , TaB_2 , VB_2 та сполук, що утворюються в системах Hf-B-N , Ta-B-N і V-B-N ;

- визначити основні чинники, що впливають на формування структури, складу та властивостей плівок диборидів перехідних металів, та дослідити вплив кожного чинника на утворення плівок у аморфному, аморфно-кристалічному та нанокристалічному станах;

- дослідити фізичні процеси, що відбуваються при формуванні плівок диборидів перехідних металів і розробити фізичну модель формування плівкових покриттів;

- встановити закономірності формування структури плівкових конденсатів в системах Me-B-N , отриманих реактивним магнетронним розпиленням, у залежності від процентного вмісту азоту в суміші ($\text{Ar} + \text{N}_2$);

- провести порівняльний аналіз структурного стану та фізико-механічних характеристик сформованих плівкових покриттів;

- встановити та систематизувати загальні закономірності формування фізико-механічних властивостей плівкових покриттів диборидів і боридонітридів перехідних металів в залежності від структурного стану;

- описати механізм формування надтвердих нанокристалічних плівок диборидів перехідних металів і зробити оцінювання енергії формування плівкових наноструктур;

Об'єкт дослідження – фізичні процеси при формуванні нанокристалічних, аморфно-кристалічних і аморфноподібних плівок боридів і боридонітридів перехідних металів і їх взаємозв'язок із фізико-механічними характеристиками.

Предмет дослідження – закономірності формування структури, складу, властивостей плівок боридів і боридонітридів перехідних металів і умови формування надтвердих нанокристалічних плівок.

Методи дослідження. У дисертаційній роботі використовувався комплекс експериментальних методів дослідження. Плівки осаджували за допомогою високочастотної магнетронної розпилювальної системи (ВЧ МРС), що дозволяло змінювати такі параметри (без зміни електродної конфігурації): тиск P робочого газу Ar або суміші газів ($\text{Ar} + \text{N}_2$), відстань «підкладка – мішень» d , потужність ВЧ генератора (Вт), температуру підкладки T та величину ВЧ потенціалу V_c на її поверхні. Фазо-

вий, елементний склад і структурна досконалість плівок контролювалися методами просвічувальної електронної мікроскопії (ПЕМ), рентгенівської дифрактометрії, вторинно-іонної мас-спектрометрії (ВІМС) і оже-електронної спектроскопії (ОЕС). Фізико-механічні властивості досліджувалися за допомогою ПМТ-3, а також наноіндентування (Nano Indenter II (MTS Systems Inc., Oak Ridge, TN, USA)), електричні – зондовими методами та інфрачервоної спектроскопії (ІЧ).

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Уперше встановлено закономірності формування структури, складу та властивостей плівок систем боридів Hf-B, Ta-B, V-B і боридонітридів Hf-B-N, Ta-B-N, V-B-N і систематизовано дослідження впливу розмірного чинника на фізико-механічні характеристики синтезованих плівок.

2. Показано, що для плівок диборидів перехідних металів має місце широкий спектр структурних станів від аморфноподібного до нанокристалічного.

3. Встановлена кореляція між структурою, складом і фізико-механічними характеристиками плівок диборидів перехідних металів: значення нанотвердості й модуля пружності змінюються відповідно від 11–13 ГПа і 130–150 ГПа для аморфноподібної структури до 44–48,5 ГПа і 340–400 ГПа для нанокристалічної стовпчастої структури з текстурою зростання (00.1).

4. Описано фізичні процеси формування структури, складу й властивостей плівок диборидів перехідних металів у аморфноподібному, аморфно-кристалічному та нанокристалічному станах при магнетронному розпиленні (ПТ і ВЧ).

5. Досліджено роль об'ємної, поверхневої та пружної складових загальної зміни енергії Гіббса на процес кристалізації наноструктурних плівок диборидів перехідних металів. Зроблено висновок про визначальний внесок вільної поверхневої енергії.

6. На підставі вимірювання контактних кутів змочування проведено оцінювання вільної поверхневої енергії для плівок диборидів перехідних металів різного структурного стану – від аморфноподібного до нанокристалічного. Встановлено закономірність між структурою, складом, нанотвердістю і вільною поверхневою енергією як енергетичною характеристикою поверхні (мДж/м^2). Плівки стовпчастої структури з текстурою роста площиною (00.1) мають найбільші значення твердост та найбільше значення загальної вільної поверхневої енергії $\gamma^{\text{заг}} = 44,0 \text{ мДж/м}^2$. При цьому найбільший внесок робить полярна компонента σ_p поверхневої енергії, яка відповідає за донорно-акцепторну взаємодію на міжфазній межі «плівка – рідина», що є поясненням формування додаткового хімічного зв'язку в плівках диборидів перехідних металів за донорно-акцепторним механізмом.

7. Вперше подано пояснення надтвердості і ефекту «надстехіометрії» плівок диборидів перехідних металів, які пов'язані з утворенням додаткового донорно-акцепторного зв'язку B-B. Показано, що поява «надстехіометрії» за бором пояснюється тим, що валентні електрони атомів перехідних металів у збудженому стані ($6s^1 5d^3$) переходять у $2p_z$ -оболонку атома бору, що приводить до утворення додаткового зв'язку за донорно-акцепторним механізмом.

8. Встановлено закономірності формування структур плівкових конденсатів у системах Ta-B-N, Hf-B-N і V-B-N, одержаних реактивним ВЧ-магнетронним розпиленням, у залежності від процентного співвідношення азоту в суміші $\text{Ar} + \text{N}_2$. Показано, що при реактивному розпиленні мішеней TaB_2 і HfB_2 додавання азоту в суміш приводить до зникнення стовпчастої структури й текстури зростання (00.1), ха-

рактерної для плівок диборидів перехідних металів, отриманих при цих режимах напилення, і утворення аморфно-кристалічної плівки Me-B-N.

9. Вперше показано, що при реактивному розпиленні мішені VB_2 додавання азоту до складу робочого газу приводить до нітридизації мішені і до відсутності фаз бориду в плівках. При малих додаваннях (2–5) % $N_2 + Ar$ плівки в основному формуються з нанокристалічної фази $VN_{0,35}$. При збільшенні вмісту азоту відбувається формування текстурованих нітридів $VN_{0,35}$ і VN .

Практичне значення отриманих результатів.

1. Визначено умови осадження, що сприяють отриманню нанокристалічних плівок боридів і боридонітридів перехідних металів з певною структурою й відповідними фізико-механічними характеристиками. Досліджено механічні характеристики наноструктурних плівок диборидів танталу і гафнію та надано практичні рекомендації з їх використання в якості захисного покриття для різального інструменту. Розроблено технологію отримання захисного зносостійкого покриття на твердосплавній підкладці.

2. Проведено виробничі випробування зі збільшення зносостійкості штампового інструменту на Дружківському метизному заводі і на Науково-виробничому підприємстві «Гормашінструмент» (м. Донецьк). Отримано відповідні акти впровадження.

3. Показано можливість отримання багатошарових боридних і нітридних структур перехідних металів із заданими фізико-механічними властивостями в одному технологічному циклі, використовуючи одну мішень. Розроблено технології та отримано 3 патенти.

4. Матеріали дисертації використано в навчальному процесі для доповнення сучасними розділами курсу «Наноматеріали», який викладається на 4-му курсі спеціальності «Фізичне матеріалознавство» кафедри нанофізики Донецького національного університету.

Особистий внесок здобувача полягає в ініціюванні проведення досліджень структури, складу та властивостей плівок боридів і боридонітридів перехідних металів. Наведені в роботах результати отримано як особисто автором, так і при співпраці з колегами (Дуб С. Н., Ступак В. А., Петухов В. В., Коновалов В. А., Агулов О. В., Волкова Г. К.). Отримані результати обговорювалися та узагальнювалися спільно з науковим консультантом проф. Ігнатенком П. І. і частково з проф. Бажиным А. І. (стосовно формування spd-гібридизації орбіталей атому бору) та д-ром хім. наук Островською Л. Ю. (стосовно розрахунків оцінки вільної поверхневої енергії). Особисто автором підготовлено статті [13, 20, 27, 37, 39, 41, 43–45], окремі розділи в статтях [1–12, 14–19, 21–26, 31–36, 38, 40, 42] і тези доповідей [46–49]. Усі наукові положення та висновки, винесені на захист, належать автору дисертації.

Апробація результатів дисертації. Основні наукові та практичні результати представлені на ряді конференцій, асамблей і семінарів, у тому числі: 2th Uzbekistan Physical Electronics Conference (UzPEC – 2) (Tashkent, Uzbekistan, 1999); IX Національній конференції з росту кристалів (м. Москва, Росія, 2000 р.); міжнародних конференціях з фізики та технології тонких плівок (м. Івано-Франківськ, 2001, 2003, 2005 pp.); IV International Conference on Modification of Properties of Surface Layers of Non-Semiconducting Materials Using Particle Beams (MPSL 2001) (Feodosiya, 2001); Fourth International Conference «Single crystal growth and heat & mass transfer» (ICSC) (Obninsk, Russia, 2001); Міжнародних симпозіумах «Вакуумные технологии и обо-

рудование» (м. Харків, 2001, 2002, 2003 pp.); XIX Російській конференції з електронної мікроскопії EM – 2002 (м. Чорноголовка, Росія, 2002 р.); Міжнародних конференціях OTTOM – 6, OTTOM – 7 (м. Харків, 2005, 2006 pp.); Міжнародній конференції «Современное материаловедение: достижения и проблемы» MMS – 2005 (м. Київ, 2005 р.); Міжнародній конференції ВІП-2005 (м. Москва, Росія, 2005 р.); 2-му Міжнародному науково-технічному симпозиумі «Наноструктурные покрытия и материалы для промышленности» (м. Харків, 2007 р.); International Conference «Functional Materials» (Crimea, 2007); Харківській нанотехнологічній асамблеї «Нанотехнологии – 2008» (м. Харків, 2008 р.); Міжнародних наукових конференціях «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур» (м. Харків, 2009, 2010, 2011 pp.); International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP-2011, 2012) (Alushta, 2011, 2012).

Публікації. Результати дисертації відображено в 50 публікаціях: 29 статтях у провідних фахових журналах (з них 22 з Impact-фактором), 18 розширених тезах доповідей у матеріалах конференцій і 3 патентах.

Структура дисертації. Дисертація складається зі вступу, семи розділів оригінальних досліджень, висновків, списку використаних джерел і додатків. Загальний обсяг – 292 сторінки, із них 213 сторінок основного тексту, 96 рис. і 23 табл., у тому числі 45 рис. і 5 табл. на 39 окремих с., список використаних джерел з 264 найменувань на 30 с., 2 додатки на 2 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та задачі дослідження, наведено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, зазначено зв'язок роботи з науковими темами, вказано об'єкт і предмет дослідження. Подано також інформацію стосовно апробації отриманих результатів і особистий внесок здобувача.

У **першому розділі** «Структура, склад та властивості плівок боридів та боридонітридів перехідних металів» (літературний огляд) наведено огляд літературних даних щодо методів отримання плівок боридів і боридонітридів перехідних металів і проаналізовано роботи стосовно структури, складу та властивостей. Проведений аналіз методів отримання плівок боридів і боридонітридів перехідних металів дозволяє зробити висновок, що найбільш перспективними є PVD-методи (ПТ та ВЧ-магнетронне розпилювання).

Як показує літературний аналіз, на момент поставлення задач дослідження різними методами отримано багато наноструктурних плівкових покриттів боридів і боридонітридів перехідних металів. При цьому найбільш дослідженими є плівки диборида та боридонітрида титану й у меншій мірі цирконію та хрому. Найбільш детальному дослідженню впливу параметрів розпилювання (потенціалу зсуву, тиску робочого газу, температури підкладки) підлягали плівки диборида й боридонітрида титану в роботах С. Mitterer і Р. Н. Maunhofer та їх співробітників. Для плівок диборидів і боридонітридів перехідних металів характерний широкий спектр морфологічних структур, що обумовлено багатоаспектним впливом умов осадження, потенціалу зсуву, температури підкладки й інших чинників PVD- і CVD-процесів.

Представлені результати дослідження структури, складу та властивостей плівок диборидів і боридонітридів цирконію й хрому в більшості випадків корелюють із результатами для плівок диборидів і боридонітридів титану, що дає можливість виділити деякі характерні особливості формування структури, складу й властивостей плівок диборидів і боридонітридів перехідних металів.

Таким чином, за літературними даними отримано нанокристалічні плівки на основі диборидів перехідних металів із розміром зерна від 5 до 50 нм. Ці сполуки істотно нестехіометричні, а величини їхніх твердості та модуля пружності в значній мірі обумовлені впливом розмірного фактора. Ґрунтуючись на літературних даних, визначено проблеми, яким мало приділялася увага в процесі дослідження структури, складу та властивостей плівок диборидів і боридонітридів перехідних металів, і сформульовано завдання досліджень, які вирішувалися в роботі.

У другому розділі «Методики отримання та досліджень плівок боридів та боридонітридів перехідних металів» описано методи й методики, які використані в роботі. Подано схему ВЧ-магнетронного розпилення та описано методики синтезу плівок диборидів і боридонітридів перехідних металів неактивним і реактивним методами.

Кристалічна структура та склад плівкових матеріалів, їх особливості вивчалися методами рентгенівської дифрактометрії (ДРОН-3М), електронної мікроскопії (ЕВМ-100АК, JEM-200А), вторинної іонної мас-спектрометрії (МС-7102М) і оже-електронної спектроскопії.

Показано, що методи дослідження складу синтезованих плівок є структурнозалежними. Цей факт дозволив використовувати в якості еталону порошок використовуваної мішені і монокристал дибориду гафнію. Склад зразків диборида гафнію досліджували оже-мікрозондом JAMP-9500F (JEOL, Японія). Калібрування чинників відносної чутливості бору й гафнію, які потрібні для кількісного визначення складу тонких плівок Hf-B, здійснювали за оже-спектром, зареєстрованим на стехіометричному монокристалі HfB₂. Проведено аналіз методів дослідження фізико-механічних характеристик плівкових наноструктур і показано пріоритетність методу наноіндентування.

Механічні випробування проводили двома методами. Стандартний метод випробування на нанотвердість застосовували для знаходження твердості й модуля пружності, метод імпульсного прикладення навантаження – для дослідження в'язкопружності тонких плівок системи Ta-B-N.

У третьому розділі «Структура, склад та властивості плівок диборидів перехідних металів» описано дослідження структури, фазового та елементного складу й фізико-механічні властивості плівок, отриманих ВЧ-магнетронним неактивним розпилюванням мішеней TaB₂, HfB₂, VB₂ (у середовищі аргону) на різних підкладках і за різних енергетичних умов, які створюються за допомогою зміни прикладеного до підкладкотримача потенціалу зсуву й температури підкладки.

У *першому* підрозділі подано результати дослідження процесів фазоутворення, структури, складу та властивостей плівок бориду танталу залежно від режимів напilenня.

Дослідження структури та фазового складу плівок дибориду танталу показали, що вони були близькі до складу фази TaB₂ (структурний тип – A1B₂, просторова група симетрії – R6/mmm) і мали структуру від аморфноподібної до нанокристалічної «надстехіометричної» з розміром кристалітів від 1 до 40 нм (рис. 1).

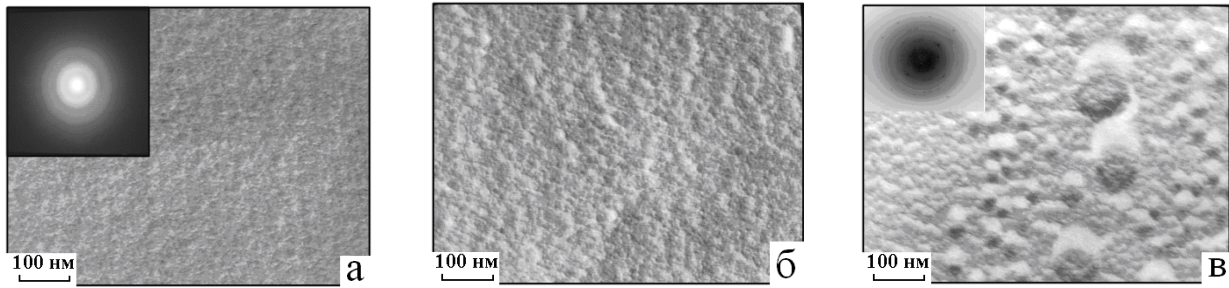


Рис. 1. Мікроструктура плівок: а – аморфноподібна з ближнім упорядкуванням до 1 нм; б – нанокристалічна з розміром нанокристалітів 5–10 нм; в – нанокристалічна з розміром нанокристалітів 25–50 нм

При заземленій підкладці й подаванні на неї позитивного потенціалу зсуву формувалися текстуровані плівки TaB_2 з переважним зростанням нормалі до площини (00.1) (рис. 2 а, б). На рентгенограмах, отриманих із використанням фотометоду, на рефлексі від площини (00.1) плівки TaB_2 спостерігається діатропний максимум – свідчення того, що в плівці формується проста аксіальна текстура, отже, площина (00.1) паралельна поверхні плівки.

Дослідження фізико-механічних властивостей показали істотну відмінність характеристик плівок, що отримані при різних потенціалах зсуву й мають різну структуру (рис. 3). Отримані текстуровані покриття зі стовпчастою структурою мали підвищення значень нанотвердості і, відповідно, модуля пружності від 35 і 266 ГПа (заземлена підкладка) до 43,9 і 348 ГПа (потенціал зсуву + 50 В).

Аморфноподібні покриття (рис. 2 г), отримані при подаванні на підкладку негативного потенціалу зсуву, за своїми фізико-механічними характеристиками істотно відрізнялися від покриттів, описаних вище. Твердість покриттів 11,5 ГПа (при зсуві – 25 В) виявилася значно меншою від її значення для масивного дибориду танталу (25 ГПа), при цьому модуль пружності плівок також виявився нижчим – 177 ГПа і 262 ГПа, відповідно. Підігрівання підкладки до температури 300 °С сприяє процесу кристалізації синтезованих плівок і формуванню аморфно-кристалічних плівок (рис. 2 в) із розмірами кристалітів близько 5–10 нм, що приводить до різкого зростання твердості до 29,4 ГПа й модуля пружності до 232 ГПа.

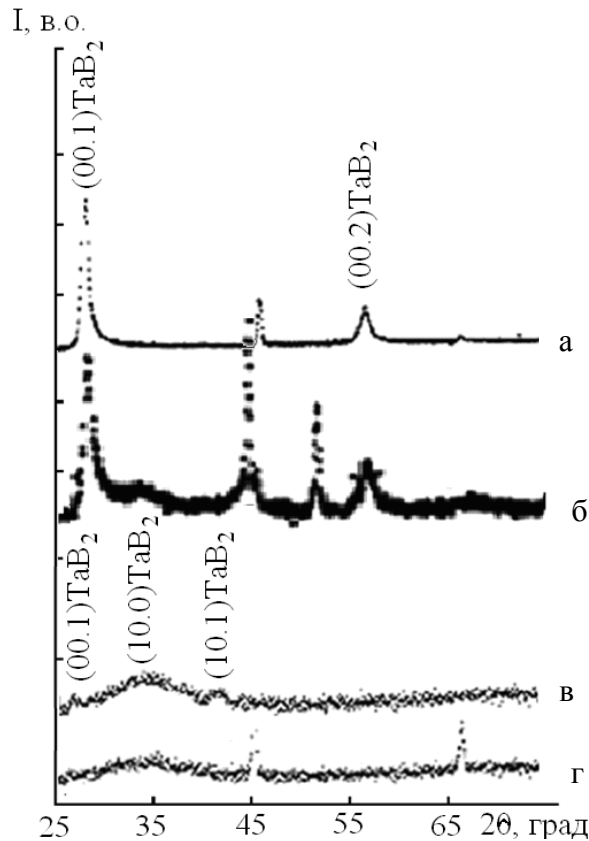


Рис. 2. Дифрактограми від плівок дибориду танталу. Потенціал зсуву: а – + 50 В; б – 0 В; в – –25 В при 300 °С; г – –25 В при 100 °С

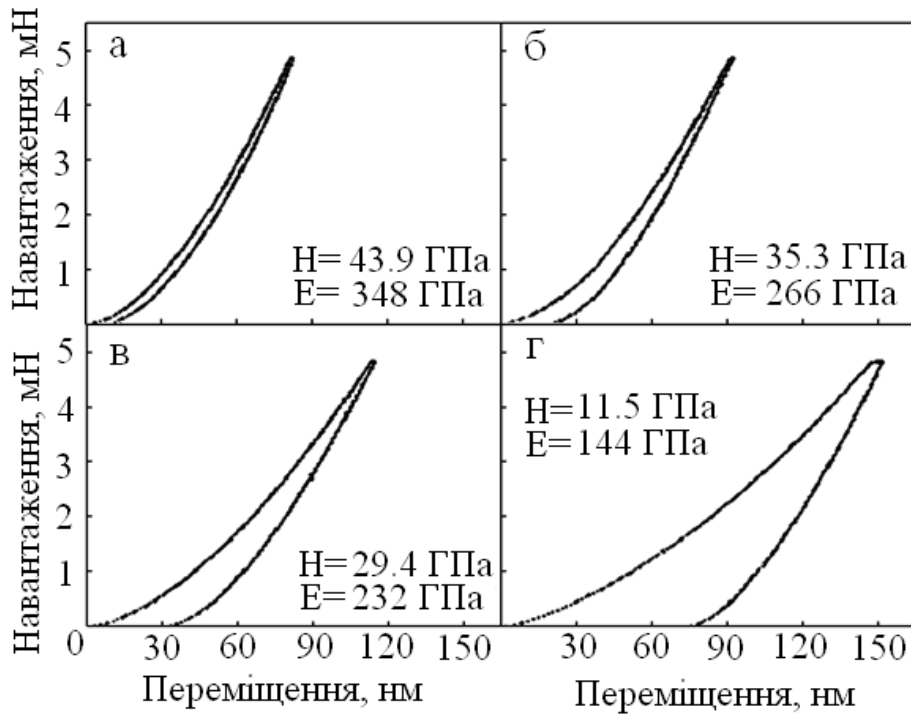


Рис. 3. Діаграми впровадження індентора Берковича для плівок дибориду танталу, одержаних при зазначеному потенціалі зсуву: а – + 50 В; б – 0 В; в – – 25 В, 300 °С, г – – 25 В, 100 °С

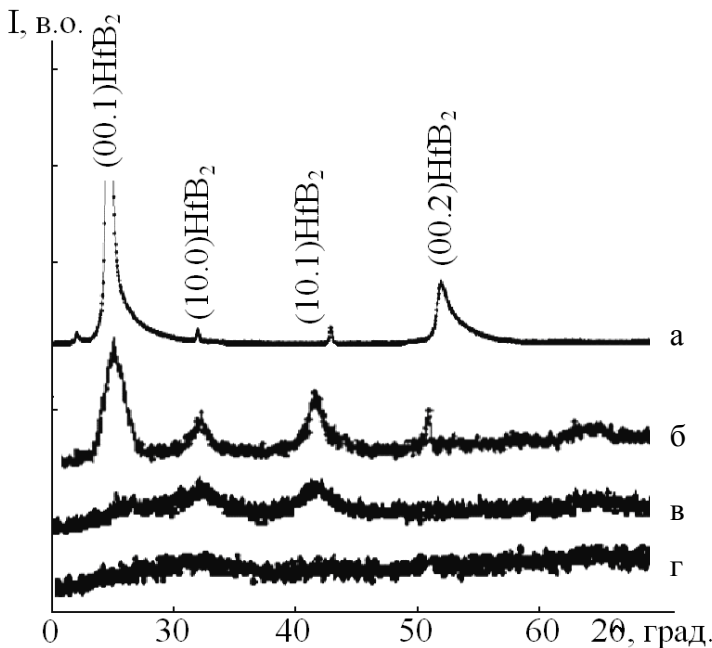


Рис. 4. Дифрактограми від плівок різного структурного складу: а – стовпчаста сильно текстурована; б – слабо текстурована; в – нанокристалічна; г – аморфноподібна

різнялося від табличного й відповідало плівкам із сильним ($2^\circ < \Delta\varphi < 10^\circ$) та слабким ($\Delta\varphi < 20^\circ$) ступенем текстури росту (00.1), яка визначалася по кривим хитання ($\Delta\varphi$). Орієнтація площини текстури була визначена з використанням фотометоду.

На рис. 4 а наведено дифрактограму плівкового покриття HfB_2 , отриманого на підкладці (сталь 12Х18Н9) при температурі 500 °С і потенціалі зсуву близько

У другому підрозділі подано результати дослідження структури, складу та властивостей плівок дибориду гафнію залежно від режимів наплення. Дослідження структури та фазового складу плівок дибориду гафнію показали, що всі вони були близькі до складу фази HfB_2 (структурний тип AlB_2). При цьому структурний стан змінювався від аморфноподібного до нанокристалічного, що приводило до відмінності їхніх фізико-механічних характеристик.

На рис. 4 а, б наведено типові дифрактограми покриттів, для яких відношення інтенсивності дифрактометричних піків від-

+ 50 В. При цьому значення твердості формованих плівок не відрізняються від раніше отриманих результатів ($H = 44$ ГПа) (рис. 5 а). Звертає на себе увагу той факт, що висока нанотвердість тонких плівок текстурованого гафнію поєднується з відносно невисоким модулем пружності (396 ГПа).

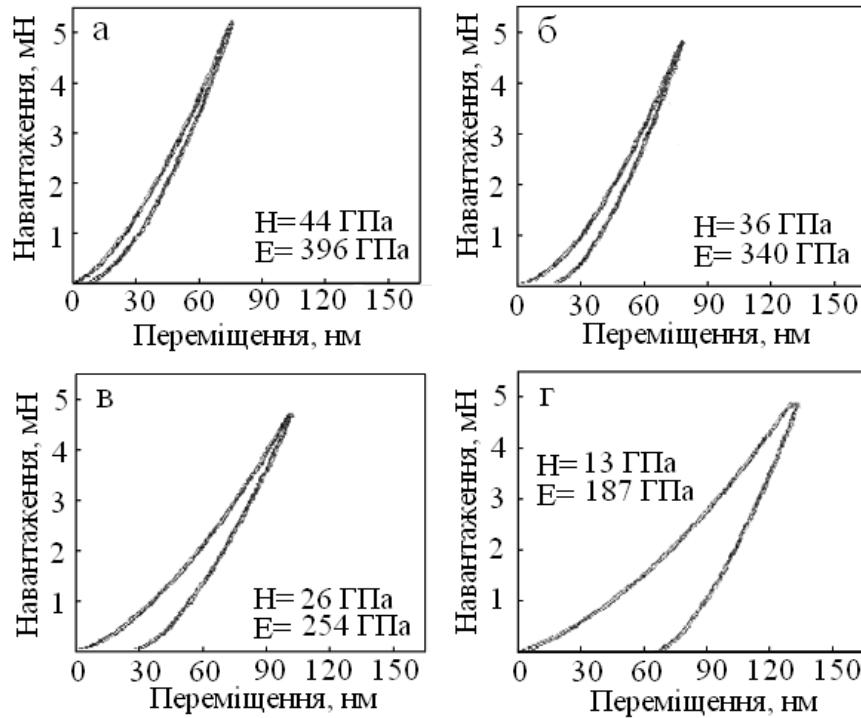


Рис. 5. Діаграми впровадження індентора Берковича для плівок різного структурного складу: а – стовпчаста сильно текстурована; б – слабо текстурована; в – нанокристалічна; г – аморфно подібна

Дослідження методом ВІМС складу покриттів, що мають різну структуру, показали (рис. 6), що відношення атомних концентрацій бору до гафнію змінювалося залежно від структурного стану плівки. На рис. 6 а подано профіль атомних концентрацій (V/Hf) для сильно текстурованих надстехіометричних ($V/Hf = 2,4$) плівок HfV_2 , з якого видно, що відносна концентрація за бором вища на 20 % у порівнянні зі значенням для співвідношення V/Hf у мішені.

Для плівок з менш вираженою текстурою зростання (рис. 4 б) характерне стехіометричне співвідношення $V/Me = 2$ (рис. 6 б), при цьому відбувається зниження значення нанотвердості до 36 ГПа і, відповідно, зниження модуля пружності до 340 ГПа (рис. 5 б), що раніше вже мало місце для плівок TaV_2 , які були одержані також при заземленому підкладкотримачі та температурі підкладки 500 °С.

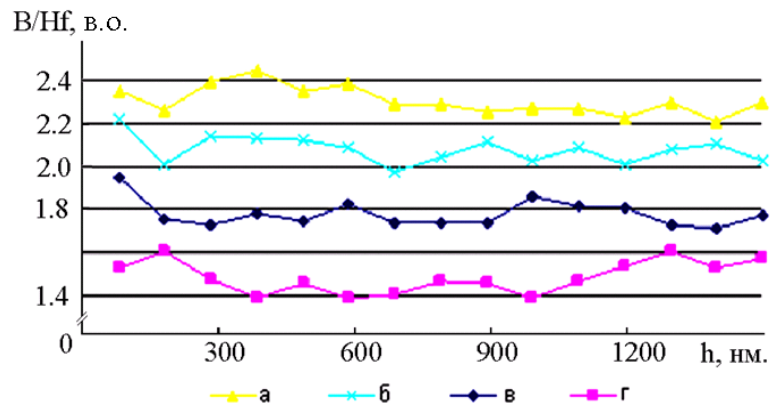


Рис. 6. Концентраційні профілі відношення (V/Hf) плівок: а – сильно текстурованих; б – слабо текстурованих; в – нанокристалічних; г – аморфно подібних

При заземленому підкладкотримачі без його підігрівання формуються нанокристалічні плівки дибориду гафнію з розміром нанокристалітів 5–10 нм. При цьому спостерігаються істотні зміни параметрів кристалічних ґраток у порівнянні з текстурованими покриттями, відбувається збільшення параметра a від 0,314 до 0,323 нм і зменшення параметра c від 0,347 нм до 0,340 нм, при цьому c/a зменшувалося від 1,1 до 1,05. Для аморфно-кристалічних плівок має місце зменшення концентрації за бором ($V/Hf = 1,8$), що призводить до подальшого зниження твердості й модуля пружності (26 ГПа і 254 ГПа) (рис. 5 в).

Подавання негативного потенціалу зсуву (-25 В) без підігрівання підкладки приводить до формування аморфноподібних плівок (рис. 4 г), при цьому відбувається подальше зменшення атомної концентрації бору ($V/Hf = 1,6$) (рис. 6 г), що можна пояснити великою кількістю обірваних і не сформованих хімічних зв'язків, характерних для аморфного стану. У результаті це приводить до значного зниження твердості (до 13 ГПа) і, відповідно, модуля пружності (до 187 ГПа).

У *третьому* підрозділі розглянуто дослідження плівок VB_2 . Дослідження мікродифракції і мікроструктури синтезованих плівок, отриманих без додаткового підігрівання підкладки, виявили формування наноструктурної фази VB_2 з розмірами кристалітів близько 20–50 нм.

Малий розмір кристалітів VB_2 пов'язаний із низькою температурою осадження плівок, що позначається на розширенні дифракційних ліній (рис. 7 а) та викликає велику похибку розрахунку параметрів ґратки й визначення фазового складу плівки. Проте плівки в основному є однофазними, складаються переважно з фази VB_2 . Рентгенодифрактометричні дослідження (рис. 7) таких плівок підтвердили той факт, що плівки знаходяться в нанокристалічному стані, оскільки лінії від покриття виявилися сильно розмитими. Аналіз дифрактометричних досліджень вказує на те, що плівка, яка формується, складається в основному з фази VB_2 , великої кількості оксидів (в основному V_2O_5) і слідів V_2O_3 і B_2O_3 .

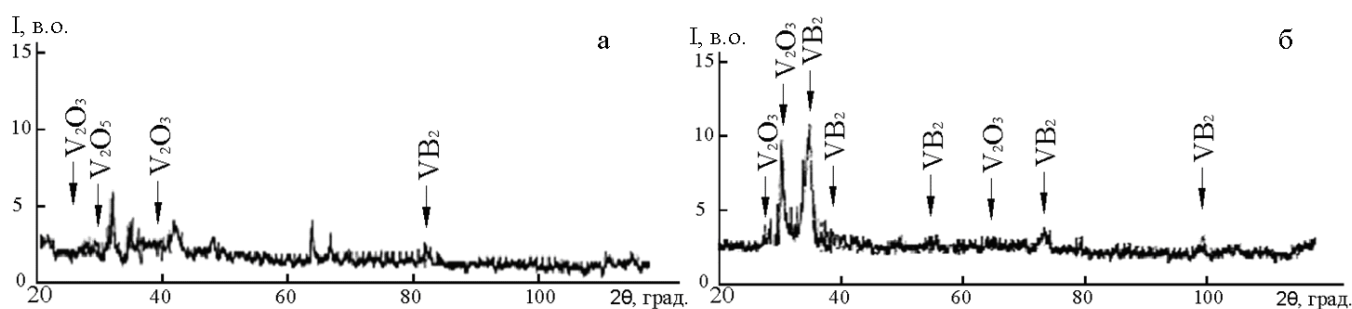


Рис. 7. Дифрактограма від плівки VB_2 : а – отриманої на силіконовій підкладці при $T = 300$ °С і потужності генератора $W = 600$ Вт; б – отриманої на підкладці Si (111) при $T = 300$ °С і потужності генератора $W = 300$ Вт

Досліджено фізико-механічні характеристики плівок дибориду ванадію з текстурою зростання (00.1), отриманих на сталевих підкладках. Досліди по наноінденуванню проводилися на підкладках Ст.3 при навантаженнях від 0,64 до 50 мН. На рис. 8 наведено експериментальні криві навантаження-розвантаження досліджених плівок при різних значеннях навантаження.

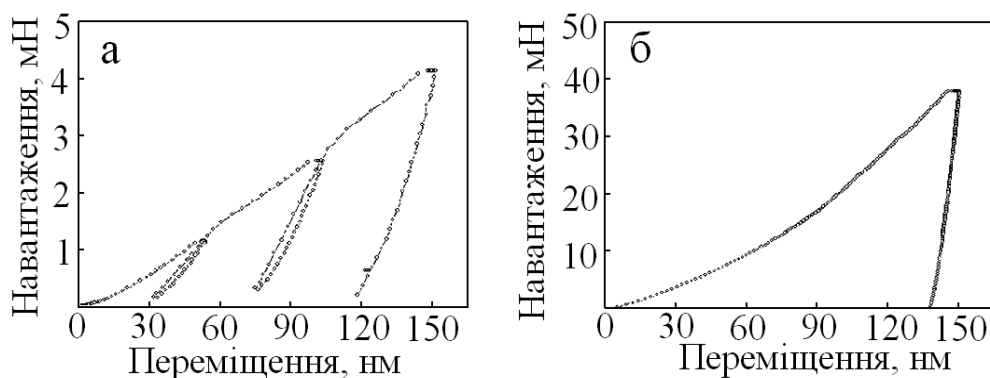


Рис. 8. Діаграма впровадження індентора Берковича: а – для малих навантажень; б – для великих навантажень

Порівняння отриманих результатів із масивними зразками VB_2 (твердість ~ 28 ГПа, модуль пружності – 273 ГПа) приводить до висновку, що відповідні значення в плівках (H_v до 20 ГПа – ПМТ-3 і H – 11,7 ГПа наноіндентування, $E = 200$ ГПа) значно нижчі.

Зменшення твердості пов'язане з великою кількістю оксидних фаз у плівках, що також приводить і до зменшення модуля пружності. Такі результати цілком зрозумілі, якщо мати на увазі активність ванадію та його бориду по відношенню до кисню.

Як зазначалося раніше Г. В. Самсоновим, спечений порошок VB_2 з часом повністю окислюється в присутності атмосферного кисню [1*].

У четвертому розділі «Фазовий склад, структура та властивості плівок боридонітридів перехідних металів» наведено результати досліджень структури, складу та властивостей нанокompatитних плівок, отриманих ВЧ-магнетронним реактивним розпилюванням мішеней TaB_2 , HfB_2 , VB_2 (у середовищі $\text{Ar} + \text{N}_2$), при різних співвідношеннях азоту в суміші.

У першому підрозділі досліджувались плівки, синтезовані ВЧ-магнетронним розпиленням мішені TaB_2 в суміші газів $\text{Ar} + \text{N}_2$. Структура цих покриттів істотно відрізнялася від покриттів, отриманих при неактивному розпилюванні (рис. 9 а). Додавання 2 % азоту до складу робочого газу привело до повного зникнення текстури й стовпчастої структури (рис. 9 б). При цьому спостерігалось аморфноподібне «гало» з центром $2\theta \approx 27^\circ$, що дозволило припустити наявність слабкої орієнтації кристалітів у напрямку $[00.1]$ (пік (00.1) фази TaB_2). Зі збільшенням процентного вмісту азоту від 2 до 30 % відбувалося зниження інтенсивності «гало» (рис. 9 б–е). Як показали результати елементного аналізу, склад плівок, отриманих при вмісті азоту в газовій суміші 2 %, близький до складу аморфно-кристалічних покриттів, отриманих при неактив-

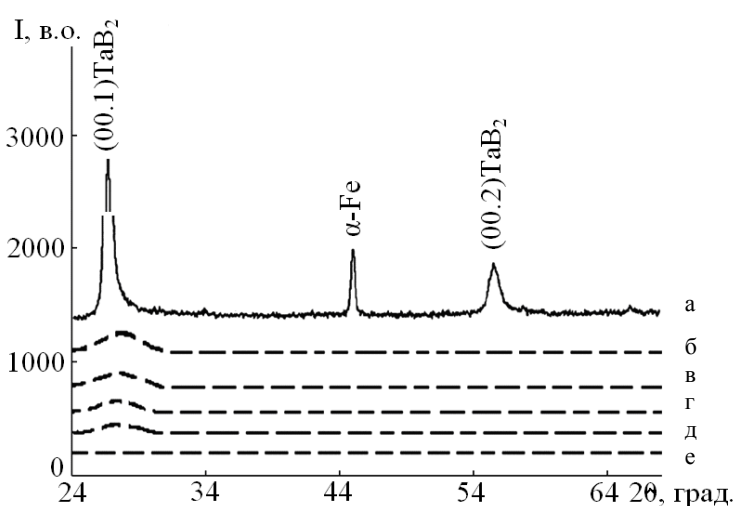


Рис. 9. Дифрактограми від плівок системи Ta-B-N при різних додаваннях азоту, ат. %: а – 0; б – 2; в – 5; г – 10; д – 20; е – 30

ному розпилюванні (відношення атомних концентрацій бору до танталу $\approx 1,8-1,9$). Результати випробувань тонких плівок TaB_2 і $TaB_{2-x}N_x$ на нанотвердість за стандартною схемою наведено на рис. 10. При 2 %-му вмісті азоту в газовій суміші нанотвердість тонкої плівки знижується до 15 ГПа, а модуль пружності – до 174 ГПа. При подальшому збільшенні вмісту азоту в газовій суміші нанотвердість знижується до 6 ГПа, а модуль пружності – до 100 ГПа. Зниження нанотвердості при збільшенні вмісту азоту в газовій суміші пов'язане, на наш погляд, зі збільшенням частки аморфної фази BN, яка заповнює міжзеренний простір.

Для плівок, осаджених у суміші азоту й аргону, характерною є висока частка пластичної деформації в загальній деформації матеріалу в контакті на кривій розвантаження, у місці зупинки для вимірювання теплового дрейфу, утворилася невелика сходинка (рис. 10 а). У звичайних пружно-пластичних матеріалах сходинка при корекції теплового дрейфу не утворюється (рис. 10 б). В'язкопружність характерна для аморфних матеріалів. Тому ознаки в'язкопружності тонких плівок системи Та-В-Н, що спостерігаються при випробуваннях на нанотвердість, підтверджують припущення про наявність у них аморфної фази нітриду бору.

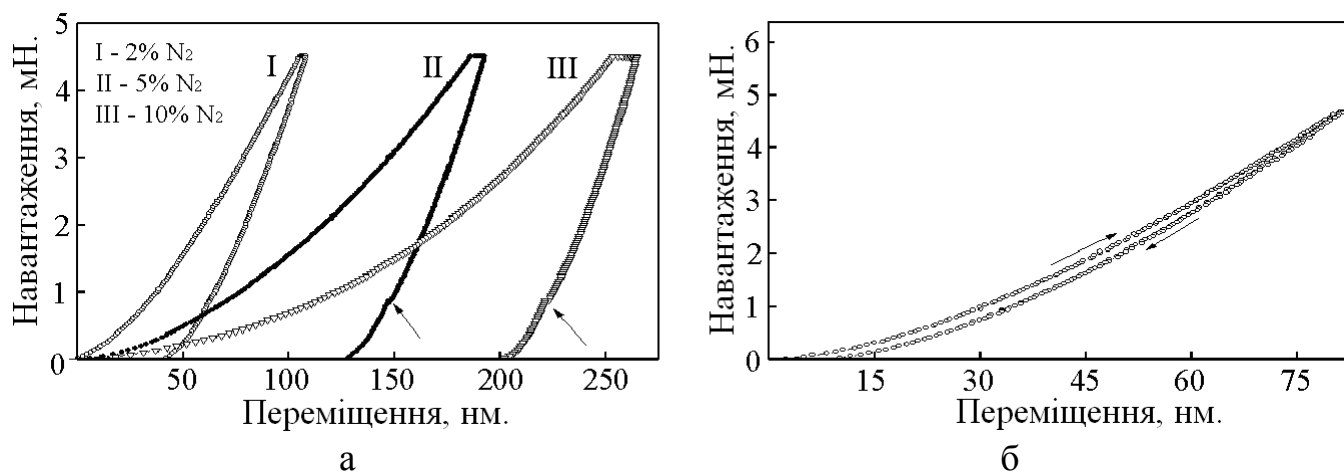


Рис. 10. Діаграми впровадження індентора Берковича: а – для «азотних» плівок (стрілкою відмічена «сходинка» на криву розвантаження, яка вказує на в'язкопружну механічну поведінку аморфних плівок); б – для плівок TaB_2

У другому підрозділі досліджувались плівки, синтезовані ВЧ-магнетронним розпиленням мішені HfB_2 в суміші газів $Ar + N_2$. З дифрактограми (рис. 11 а) видно, що формується наноструктурна плівка з явно вираженою текстурою зростання (00.1). При цьому плівки, що мають цю структуру, показали найвищі значення нанотвердості ($H = 44$ ГПа) і порівняно невеликий модуль пружності ($E = 396$ ГПа).

При реактивному розпилюванні мішені HfB_2 у середовищі $Ar(5\%) + N_2$ (рис. 11 б) формуються аморфно-кристалічні плівки дибориду гафнію, про що можна судити за «розмитістю» ліній (00.1) і (10.0) на дифрактограмі, та аморфні при збільшенні до 10 % N_2 (рис. 11 в). При цьому нанотвердість отриманих плівок Hf-B-N відповідно складала 9,4 ГПа і 9,3 ГПа, модуль пружності, відповідно, – 176 ГПа та 157 ГПа (рис. 12). Так само звертає на себе увагу характерна для в'язкопружних матеріалів сходинка на кривій розвантаження, яка була раніше відмічена для плівок Та-В-Н.

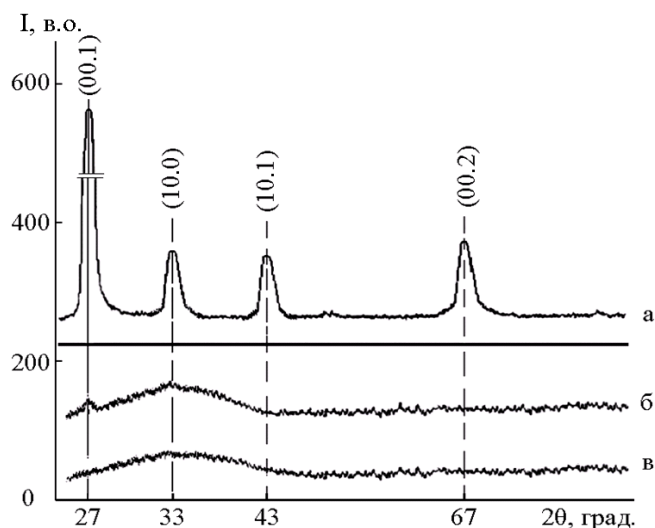


Рис. 11. Дифрактограми від плівок:
 а – HfB_2 ; б – Hf-B-N $\text{Ar} + 5\% \text{N}_2$;
 в – Hf-B-N у суміші $\text{Ar} + 10\% \text{N}_2$

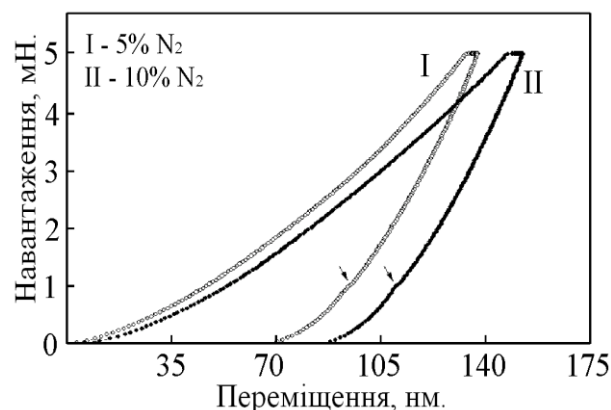


Рис. 12 – Діаграми впровадження ін-
 дентора Берковича плівкових конденса-
 тів системи Hf-B-N , отриманих
 методом наноіндендування

Дослідження методом ВІМС складу аморфно-кристалічних та аморфноподібних плівок боридонітриду гафнію показали залежність відношення атомних концентрацій бору до гафнію від їх структурного стану, аналогічно рис. 6.

При реактивному магнетронному розпиленні в середовищі ($\text{Ar} + \text{N}_2$) додавання азоту до складу робочого газу приводить до зникнення текстури й стовпчастої структури плівок диборидів перехідних металів. При реактивному розпиленні мішеней MeB_2 в середовищі $\text{Ar} + \text{N}_2$ утворюється композит (окрім системи V-B-N), що складається із зерен нанокристалічної фази MeB_2 , простір між якими заповнений прошарками аморфної фази BN . Зі збільшенням відсоткового вмісту азоту в суміші кількість фази MeB_2 зменшується, а фази BN – збільшується. Твердість різко знижується, при цьому з'являється в'язкопружність, яка характерна для аморфних матеріалів. Співвідношення фаз змінюється залежно від процентного вмісту азоту в суміші азоту і аргону, що в результаті впливає на фізико-механічні характеристики синтезованих плівок.

У третьому підрозділі досліджувались властивості плівок, синтезованих ВЧ-магнетронним реактивним розпиленням мішені VB_2 в суміші газів $\text{Ar} + \text{N}_2$. При реактивному розпиленні в середовищі $98\% \text{Ar} + 2\% \text{N}_2$ формувалася аморфна оксидна плівка (V_2O_3 і/або B_2O_3) з острівцями дрібнодисперсної фази $\text{VN}_{0,35}$. Зі збільшенням у суміші азоту до 5% у плівці формується в основному нітрид $\text{VN}_{0,35}$ і острівці аморфного оксиду ванадію. Подальше збільшення вмісту азоту в суміші (до $10\text{--}20\%$) приводило до істотніших змін структурно-фазового стану плівки. Окрім нітриду ванадію $\text{VN}_{0,35}$, з'являвся нітрид VN . Отримані результати свідчили про те, що при всіх режимах розпилення мішені VB_2 , у тому числі й при більшому вмісті азоту в розпилювальній камері, у зростаючих плівках не утворювалися боридні або боридонітридні сполуки. Виявилось, що це пов'язано з процесами в поверхневому шарі використовуваної мішені.

У п'ятому розділі «Закономірності формування структури, складу та властивостей плівок диборидів та боридонітридів перехідних металів» показано закономірності формування структури, складу та властивостей плівок на основі диборидів і боридонітридів танталу та гафнію.

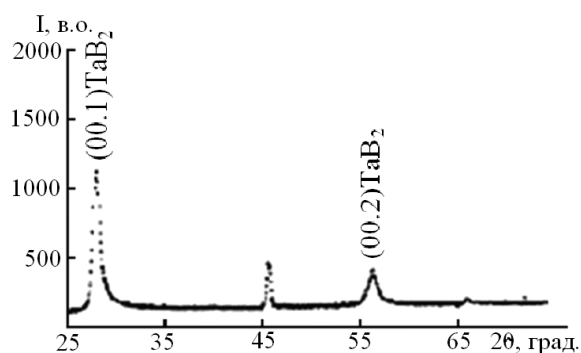
У першому та другому підрозділах проаналізовано вплив розмірного чинника при формуванні складу та фізико-механічних властивостей плівок диборидів перехідних металів (TiB_2 , CrB_2 , TaB_2 , VB_2 , HfB_2 та ін.). Відзначено широкий спектр структурних станів – від аморфноподібного до нанокристалічного – з текстурою зростання (00.1) і стовпчастою структурою. Дослідження показали, що всі вони відповідали фазам HfB_2 і TaB_2 (структурний тип AlB_2) і мали нанокристалічну структуру. При цьому спостерігалися істотні відмінності в їхньому структурному стані, що привело, відповідно, до відмінності їхніх фізико-механічних характеристик. Проведені дослідження дозволили систематизувати закономірності формування плівок диборидів перехідних металів і виділити чотири групи.

1. Нанокристалічні сильно текстуровані ($2^\circ < \Delta\varphi < 10^\circ$) надтверді плівки з відносною концентрацією за бором вищою від стехіометричної. Дослідження структури, складу та механічних властивостей плівок диборидів перехідних металів показало, що плівки з текстурою зростання (00.1) складаються з кристалітів розмірами 20–50 нм. Вони надтверді з нанотвердістю 44–48,5 ГПа і модулем пружності до 350–400 ГПа. Вимірювання складу ВІМС- і ЕРМА-методами показує, що всі текстуровані плівки (00.1) зі стовпчастою структурою є «надстехіометричними» з відношенням $\text{B/Ti} = 2,2\text{--}2,6$ (табл. 1). Порівняльний аналіз даних з дослідження складу та фізико-механічних характеристик плівок диборидів перехідних металів, які мають стовпчасту (колумнарну) структуру й текстуру зростання площиною (00.1) (рис. 13), наведених в табл. 1, показує на існуючий між ними взаємозв'язок. Надстехіометричні сильно текстуровані плівки мали значення твердості $H = 44$ (CrB_2) [2*], 44 (HfB_2), 48,5 (TiB_2) [3*], 44 ГПа (TaB_2) у порівнянні зі стехіометричними, відповідно, 33, 36, 37 і 35 ГПа [4*, 5*, 6*].

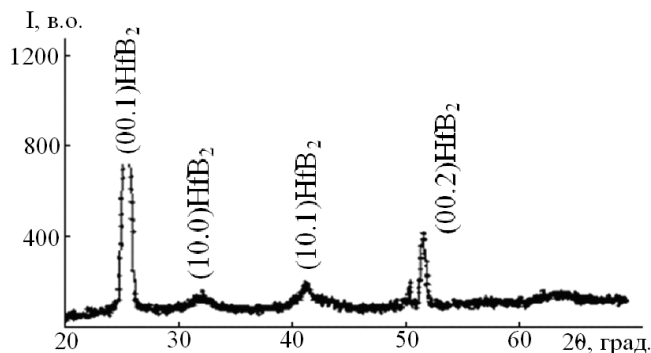
Таблиця 1

Структура, склад, субструктурні та фізико-механічні характеристики надтвердих нанокристалічних плівок

№	Мішень	Параметри кристалічних ґраток, нм					Відношення В/Ме	Розмір кристалітів, нм	Нано-твердість, ГПа	Модуль пружності, ГПа
		a (табл.)	a	c (табл.)	c	c/a				
1	TiB_2	-	-	0,3229	0,3258	-	2,2–2,4	20	48,5	400
2	HfB_2	0,314	0,317	0,347	0,351	0,1107	2,4	20	44	396
3	CrB_2	0,297	-	0,307	-	-	2,4	20–50	43,9	397
4	TaB_2	0,3098	0,3127	0,3226	0,3271	0,1046	2,2–2,6	20–40	44	348



а



б

Рис. 13. Дифрактограми від покриттів стовпчастої структури: а – TaB_2 ; б – HfB_2

2. Нанокристалічні слабо текстуровані ($\Delta\phi < 20^\circ$) стехіометричні плівки. При формуванні наноструктурних плівок із менш вираженою текстурою зростання (рис. 14 а, б) спостерігалися істотні зміни величини параметрів кристалічних ґраток і субструктурних характеристик у порівнянні з дуже текстурованими покриттями (табл. 2). Значення параметрів a і c зменшувалися й ставали порівнянними з табличними. Розміри нанокристалітів складали близько 15–20 нм.

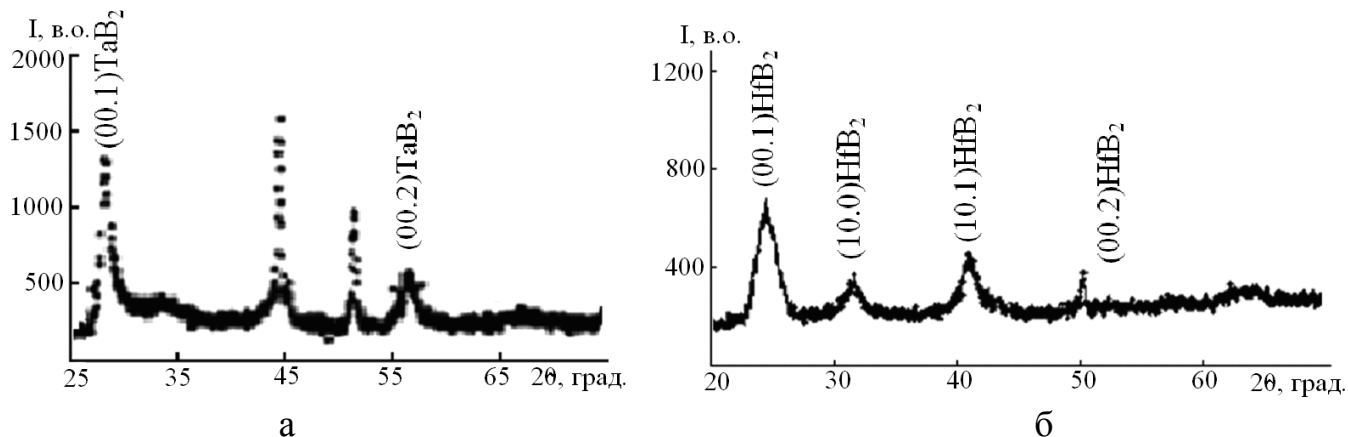


Рис. 14. Дифрактограми від покриттів із менш вираженою стовпчастою структурою: а – TaB_2 ; б – HfB_2

Таблиця 2

Структура, склад, субструктурні та фізико-механічні характеристики стехіометричних плівок

№	Мішень	Параметри кристалічних ґраток, нм				Відношення В/Ме	Розмір кристалітів, нм	Нано-твердість, ГПа	Модуль пружності, ГПа
		a (табл.)	a	c (табл.)	c				
1	TiB_2	-	-	-	-	~2,0	20	36	365
2	$(W,Ti)B_2$	-	-	-	-	2,0	50	37	389
3	HfB_2	0,314	0,316	0,347	0,346	~2,0	15-20	36	340
4	CrB_2	0,297	0,297	0,307	0,306	~2,0	14-17	33	276
5	TaB_2	3,098	3,093	3,226	3,22	1,96	15	35	266

Дослідження (табл. 2) показують закономірності формування стехіометричних плівок диборидів титану, хрому, танталу й гафнію з менш вираженою текстурою зростання (00.1). Плівки при цьому мали стовпчасту структуру з розмірами кристалітів 20–40 нм. Значення нанотвердості та модуля пружності стехіометричних плівок були значно меншими, ніж для «надстехіометричних» плівок.

3. Нанокристалічні нетекстуровані плівки з відносною концентрацією, меншою від стехіометричної. Якщо для стимулювання кристалізації плівці недостатньо енергії, що подається в ростову зону, то формування стовпчастої структури й текстури зростання (00.1) не відбувається. Формуються плівки диборидів перехідних металів у аморфно-кристалічному стані (рис. 15,), при цьому відбувається значне збільшення параметра a та зменшення параметра c відносно табличних (табл. 3).

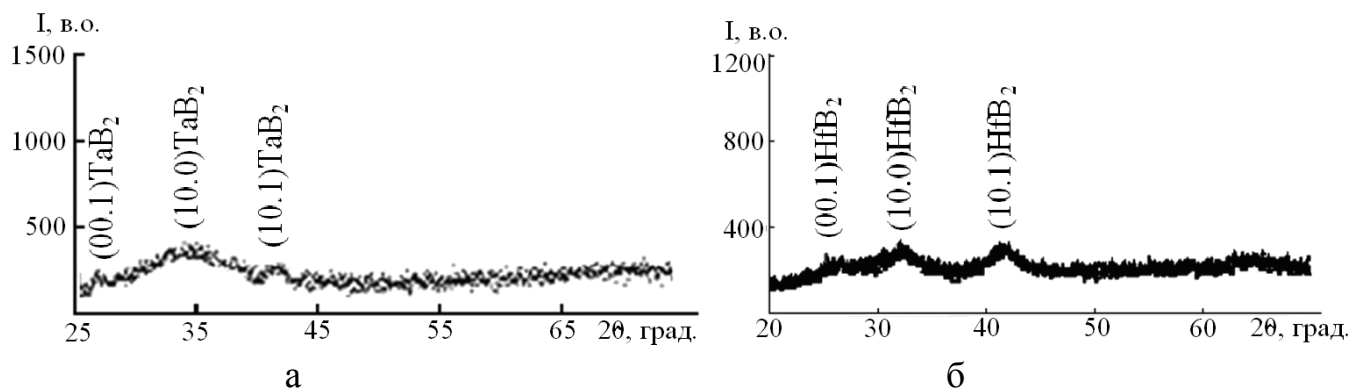


Рис. 15. Дифрактограми від покриттів із аморфно-кристалічною структурою: а – TaB_2 ; б – HfB_2

Таблиця 3

Структура, склад й фізико-механічні характеристики нанокристалічних плівок диборидів перехідних металів

№	Мішень	Параметри кристалічних ґрат, нм				Відношення В/Ме	Розмір кристалітів, нм	Нанотвердість, ГПа	Модуль пружності, ГПа
		a (табл.)	a	c (табл.)	c				
1.	TiB_2	0,3025	0,3048	0,3228	0,318	1,8	5-10	27	350
2.	$(W,Ti)B_2$	-	-	-	-	1,8	-	28,6	290
3.	HfB_2	0,314	0,3233	0,347	0,340	1,8	10	29	287
4.	TaB_2	0,3098	0,314	0,3226	0,316	1,8	10	26	250

Аналіз результатів (табл. 3) показав, що аморфно-кристалічний стан відповідає формуванню «достехіометричних» ($V/Me \approx 1,8$) плівок диборидів перехідних металів із розміром кристалітів $\sim 5-10$ нм. Значення нанотвердості для них близько 25–29 ГПа, модуля пружності – 250–290 ГПа, що значно менше, ніж для плівок у нанокристалічному стані.

4. В аморфноподібному стані галоподібні криві відповідали лініям (00.1) і (10.0) (рис. 17) зливалися в одну (рис. 16).

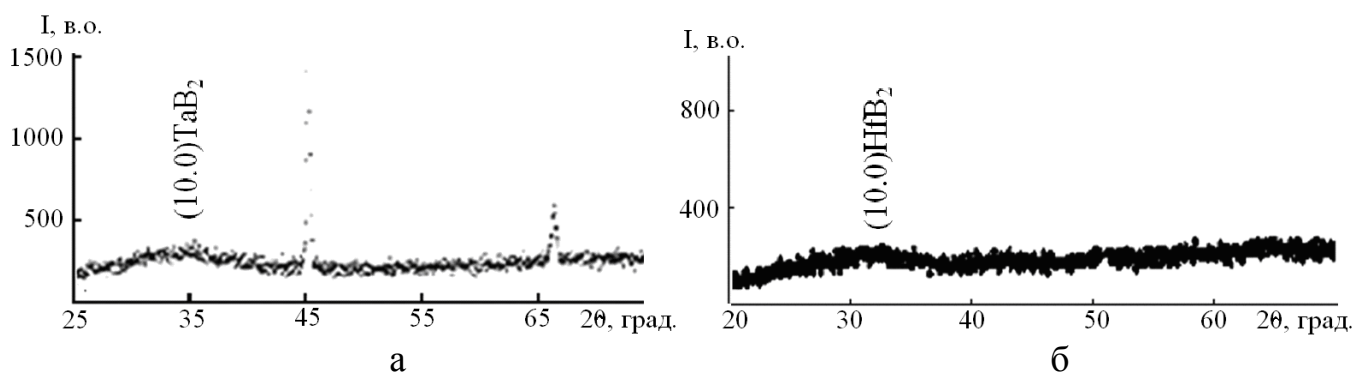


Рис. 16 Дифрактограми від покриттів із аморфноподібною структурою: а – TaB_2 ; б – HfB_2

Структурні особливості формування плівок вдалося реалізувати при ВЧ-магнетронному розпиленні мішеней TaB₂ і HfB₂ без попереднього підігрівання й подавання негативного потенціалу зсуву (– 25 В) на підкладку. Представлені дифрактограми (рис. 16) показують, що формуються аморфноподібні плівки з «квазікубічною» структурою ($a \approx c$), при цьому надлишкові атоми бору, що стимулюють формування складніших структур, знаходяться в просторі на межі кристалітів, який при таких розмірах зерен може складати ~ 50 % усього об'єму плівки.

ВІМС-дослідження елементного складу плівок показують, що співвідношення В/Ме відрізняється від фази MeB₂ і має значення В/Ме = 1,4–1,6. Це можна пояснити великою кількістю характерних для аморфноподібного стану обірваних і не сформованих хімічних зв'язків. У результаті це приводить до значного зниження твердості (до 13 ГПа (HfB₂) та 11,5 ГПа (TaB₂)) і, відповідно, модуля пружності (до 187 ГПа (HfB₂) та 144 ГПа (TaB₂)), що повністю корелює з результатами, наведеними в табл. 4.

Таблиця 4

Структура, склад й фізико-механічні характеристики аморфноподібних плівок диборидів перехідних металів

№	Мішень	Відношення В/Ме	Розмір кристалітів, нм	Нанотвердість, ГПа	Модуль пружності, ГПа
1	TiB ₂	-	5	20,1	126
2	(W,Ti)B ₂	1,2-1,4	-	13	160
3	TaB ₂	1,6	1	11,5	144
4	HfB ₂	1,6	1	13	174

Аналіз проведених досліджень дозволяє зробити висновок, що процеси формування структури, складу та властивостей плівок диборидів перехідних металів PVD- і CVD-методами мають загальні закономірності, що дає можливість запропонувати механізм їх формування. На основі HfB₂ досліджено механічні властивості плівок диборидів перехідних металів у залежності від їхнього структурного стану.

У табл. 5 наведено результати визначення нанотвердості Н і модуля пружності Е тонких плівок дибориду гафнію, Н/Е, Н³/Е², пружного відновлення глибини відбитку. Мінімальну твердість і модуль пружності мають аморфні тонкі плівки HfB_{1,5} (13 ГПа і 187 ГПа).

Таблиця 5

Субструктура та механічні властивості тонких плівок дибориду гафнію

№	Розмір нано-кристалітів, нм	Відношення В/Ме	Н, ГПа	Е, ГПа	Н/Е	Н ³ /Е ² , ГПа	Пружне відновлення глибини відбитку, %
1	20–30	2,4	44	396	0,111	0,54	87
2	15–20	2,0	36	340	0,106	0,40	77
3	5–10	1,8	26	254	0,102	0,27	72
4	< 1	1,5	13	187	0,070	0,06	50
HfB ₂ *	-	2	29	510	0,057	0,09	-

* – масивний полікристалічний зразок.

Найвищі механічні властивості мають сильно текстуровані надстехіометричні тонкі плівки $\text{HfB}_{2,4}$ (44 ГПа і 396 ГПа). Ці результати значно більші, ніж для масивного зразка дибориду гафнію. Для нього твердість дорівнює 29 ГПа, а модуль пружності – 510 ГПа. Два чинники викликають зростання твердості тонких покриттів із бориду гафнію в порівнянні з масивним зразком: надстехіометрія за бором і малий розмір кристаліта (близько 20–30 нм).

У третьому підрозділі подано дослідження закономірностей формування структури, складу та властивостей плівок боридонітридів танталу й гафнію, отриманих при реактивному розпилюванні мішеней TaB_2 та HfB_2 . Структурні особливості формування плівок боридонітридів танталу й гафнію (рис. 17, 18) знайшли своє відображення при дослідженні їхніх фізико-механічних властивостей (рис. 19).

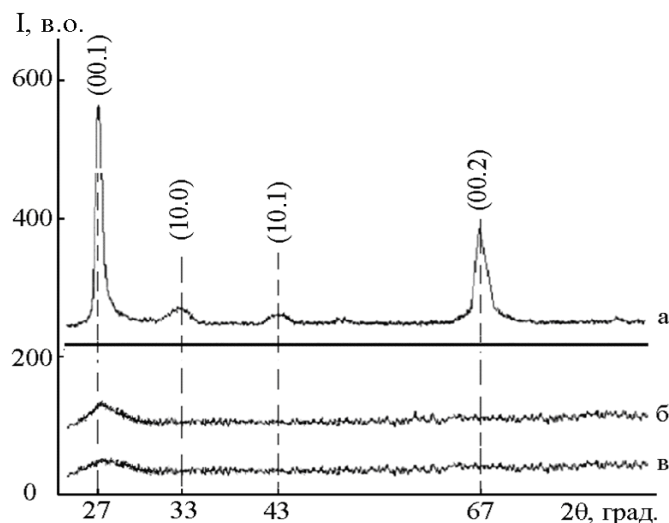


Рис. 17. Дифрактограми від плівок: а – TaB_2 ; б – Ta-B-N (5% N_2 + Ar); в – Ta-B-N (10% N_2 + Ar)

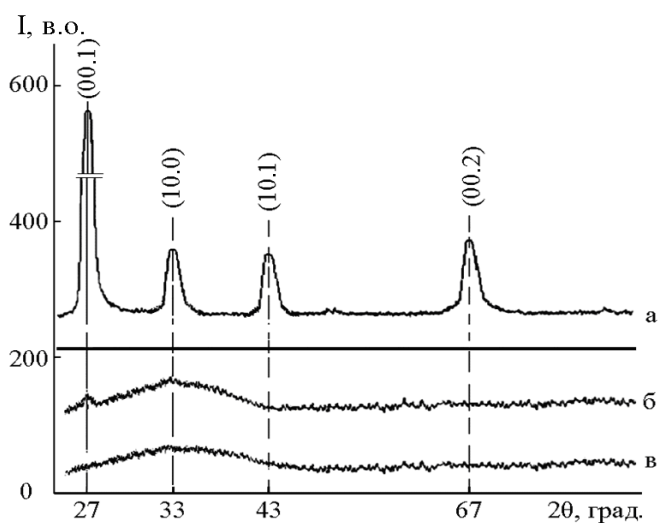
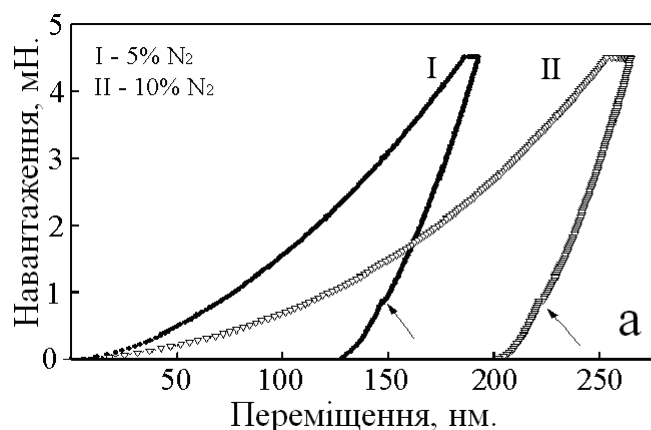
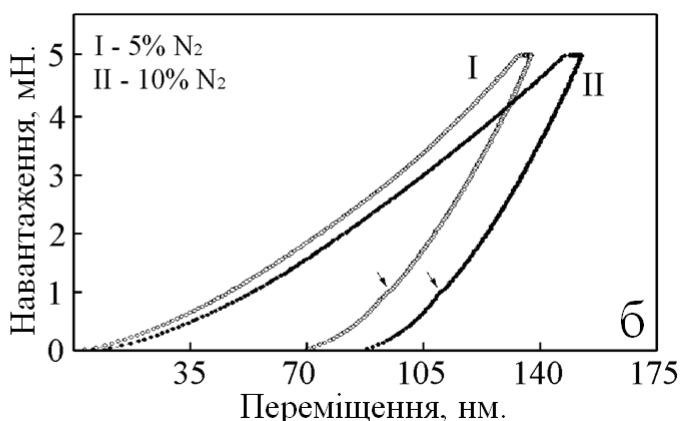


Рис. 18. Дифрактограми від плівок: а – HfB_2 ; б – Hf-B-N (5% N_2 + Ar); в – Hf-B-N (10% N_2 + Ar)



а



б

Рис. 19. Діаграми впровадження індентора Берковича плівок конденсатів системи: а – Ta-B-N ; б – Hf-B-N

Помітно, що структура плівок істотно відрізняється від синтезованих неактивним методом в аргоні. Додавання азоту (до 5% ат.) (рис. 17 б) до складу робочого газу призводить до повного зникнення текстури і стовпчастої структури. Для плівок, отриманих у системі Ta-B-N , характерно аморфно-кристалічне «гало» з центром

20 \approx 27°, тобто зберігається слабка орієнтація за напрямом [00.1] (рис. 17 в). Розпилювання дибориду танталу в суміші азоту і аргону призводить до зміни структури і, відповідно, до зміни їх фізико-механічних властивостей. При 2% ат. вмісту азоту в газовій суміші нанотвердість тонкої плівки знижується до 15 ГПа, а модуль пружності – до 174 ГПа. При подальшому збільшенні вмісту азоту в газовій суміші нанотвердість знижується до 6 ГПа, а модуль пружності до 100 ГПа.

При реактивному розпилюванні мішені HfB_2 в середовищі Ar (5%) + N_2 формуються аморфно-кристалічні плівки дибориду гафнію, про що можна судити за «розмитістю» ліній (00.1) і (10.0) на дифрактограмі (рис. 18 б). Аморфноподібні плівки дибориду гафнію формуються при збільшенні вмісту N_2 до 10 % (рис. 18 в). При цьому нанотвердість отриманих плівок Hf-B-N складала 9,4 ГПа і 9,3 ГПа, а модуль пружності відповідно (176 ГПа і 157 ГПа) (рис. 19 б). Елементний склад боридонітридних плівок (метод ВМС) показав зниження відносної концентрації бору (B/Me) в порівнянні зі складом текстурованих плівок.

Зниження твердості при збільшенні вмісту азоту в газовій суміші пов'язане, на наш погляд, зі збільшенням частки аморфної фази BN , яка заповнює міжзеренний простір.

Можна зробити припущення, що при реактивному розпилюванні мішеней MeB_2 у середовищі ($\text{Ar} + \text{N}_2$) утворюється двофазний композит ($\text{MeB}_2 + \text{BN}$), який складається із зерен нанокристалічної фази MeB_2 , простір між якими заповнений аморфною графітоподібною фазою BN . Співвідношення фаз впливає на фізико-механічні характеристики плівок.

У шостому розділі «Фізичні процеси, які відбуваються при формуванні структури та властивостей плівок диборидів перехідних металів» виявлено основні чинники й визначено їх вплив на формування наноструктурних покриттів. Запропоновано фізичну модель формування нанокристалічних плівок і проведено оцінювання вільної поверхневої енергії плівок для різного структурного стану.

У першому та другому підрозділах розглянуто вплив основних факторів на структуру плівок тугоплавких металів, отриманих методами магнетронного розпилювання (ПТ і ВЧ).

Третій підрозділ присвячений дослідженню впливу енергії часток, що падають, тобто потенціалу зсуву, прикладеного до підкладки, температури та структурного стану підкладки на формування структури, субструктурні характеристики та фізико-механічні властивості плівок диборидів танталу, ванадію та гафнію. Показано, що процес формування текстури в плівках обумовлений насамперед енергією конденсованих атомів і температурою підкладки. При цьому, як показують проведені дослідження, за ефективністю дії на структуру формованих плівок радіаційний чинник перевершує термічний. Найпомітніше це виявляється при магнетронному розпилюванні (ВЧ або ПТ) з негативним або позитивним потенціалами зсуву на підкладці.

Проведений аналіз дозволяє зробити висновок: для кожної сполуки існує певний інтервал енергій осаджуваних часток, у якому процеси зародження, що взаємно конкурують, приводять до найбільш досконалої структури. Зміна енергії бомбардувальних іонів може приводити до керування розмірами зерен і кристалітів (субзерен) у них. Для отриманих методом магнетронного розпилювання плівок диборидів

перехідних металів найбільш оптимальні енергетичні умови виникають при потенціалі зсуву + 50 В (для ВЧ) та температурі підкладки ~ 500 °С. Виходячи з вищенаведених експериментальних результатів, можна зробити висновок, що існує критична величина характерного розміру нанокристалітів (розмір ОКР (субзерна)), досягнувши якого відбувається формування стовпчастої структури й текстури зростання (00.1).

Тому в четвертому підрозділі запропоновано фізичну модель формування плівок і проведено оцінювання вільної поверхневої енергії для плівок різної структурної досконалості.

Оцінювання виконувалося, виходячи з фізичної моделі, згідно з якою в деякій аморфній плівці формується область розташування атомів у деякій відповідності до їх розташування в кристалічному стані. Якщо подальше зростання області відбувається зі зменшенням вільної енергії системи, область стає центром кристалізації. Проте при утворенні малих часток нової фази вільна енергія спочатку зростає. Це збільшення обумовлене тим, що значна частина атомів часток, що утворилися, розташована в перехідній області між фазами, а характеристики цих перехідних областей відрізняються від властивих об'єму нової фази, тобто у разі досить малих часток переважний внесок у енергію дає поверхня. Кожен зародок у такому разі може розглядатися як джерело внутрішньої напруги, а енергія пружних деформацій, що виникають, має бути включена до загальної зміни вільної енергії системи:

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s + \Delta G_\varepsilon, \quad (1)$$

де ΔG_v , ΔG_s , ΔG_ε – об'ємна, поверхнева і пружна складові загальної зміни енергії Гіббса.

Особливістю фазових перетворень у твердому стані є виникнення внутрішньої напруги при утворенні й зростанні нової фази. Причиною цієї напруги є невідповідність кристалічних ґраток на межі розділу фаз, а також можливі відмінності питомих об'ємів.

Тобто зменшення об'ємної вільної енергії під час переходу хаотичного стану плівки в кристалічний не може компенсувати енергетичні витрати на утворення критичного зародка, тому гетерогенне зародкоутворення проявляється переважно в місцях з дефектною структурою, де енергетичні витрати на формування зародка знижуються за рахунок зникнення або перерозподілу нерівноважних дефектів: на вільній поверхні кристала; на межах зерен, двійників, антифазних доменів; на дефектах упаковки та скупченнях дислокацій і вакансій.

Крім того, швидкість виникнення зародків нової фази залежить від багатьох характеристик системи (температури, стану поверхні і т. д.).

Цей факт знаходить своє підтвердження при збільшенні енергії, що подається в ростову зону. Подання позитивного потенціалу зміщення (25 В) приводить до формування плівок із текстурою зростання (00.1) як на підкладці з T15K6, так і на сталі 12X18H9. Тобто збільшення енергії, що подається в ростову зону, приводить до формування нанокристалічних плівок із текстурою зростання (00.1) на підкладках із будь-якою мікроструктурою (рис. 20).

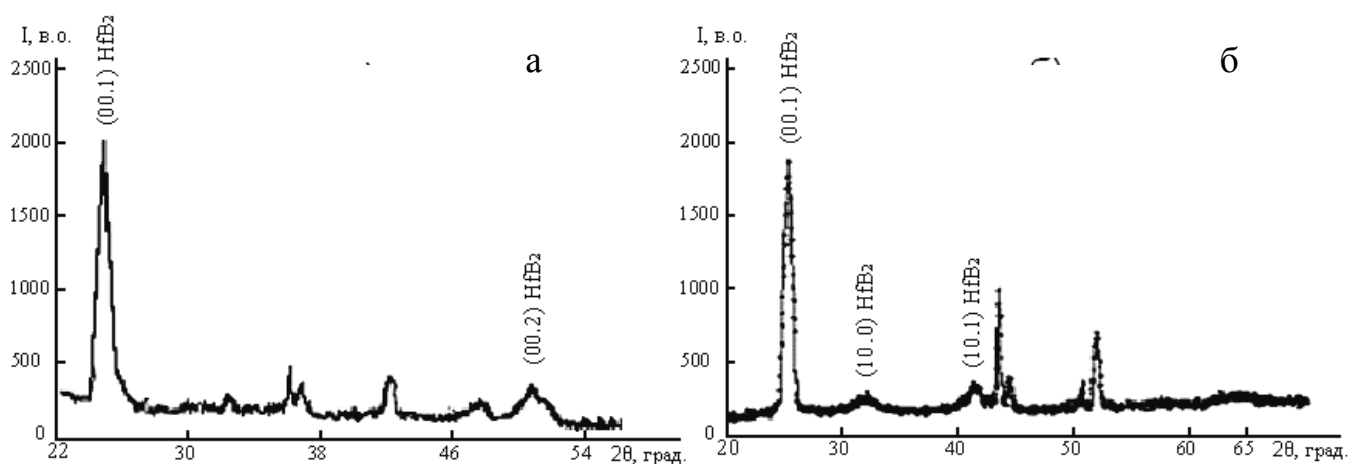


Рис. 20. Текстуровані плівки дибориду гафнію, отримані за однакових умов наплення, але на різних підкладках: а – T15K6; б – 12X18H9

Якщо має місце когерентність кристалічних ґраток зародка й матриці, то зародкоутворення відбувається гетерогенно, а енергетичні витрати на формування зародка знижуються за рахунок впливу дефектів кристалічної ґратки підкладки. При цьому роль підкладки полягає у впливі її мікроструктури на швидкість кристалізації та на товщину метастабільного шару.

Таким чином, при зниженні температури хаотичного стану нижче деякої величини починається процес кристалізації формованої плівки. Процес розпочинається з виникнення області, розташування атомів у якій відповідає їх розташуванню в кристалічному стані (рис. 21). Звертає на себе увагу той факт, що в початковий момент за рахунок швидкої термалізації відбувається утворення плівки в неврегульованому хаотичному стані на підкладках з будь-якою мікроструктурою, тобто формується зона, у якій далекий порядок відсутній, тому цей стан можна представити у вигляді розплаву. При цьому хімічна сполука відсутня, тобто атоми Me і В знаходяться або у вигляді нейтральних атомів, або у вигляді іонів, між якими розташовуються вільні електрони.

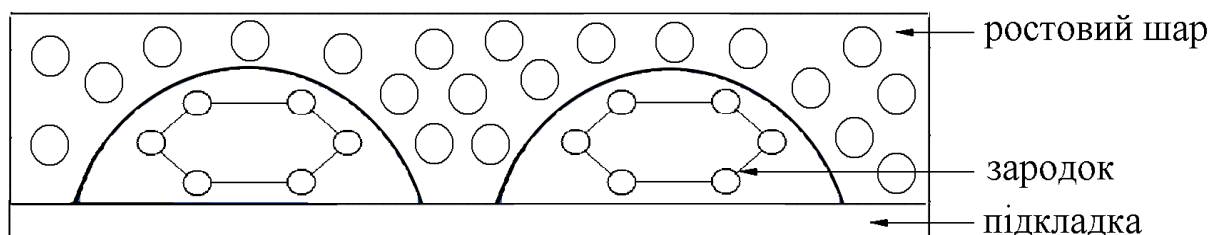


Рис. 21. Схема утворення зародка на підкладці

Як відомо, основною оцінкою можливості появи зародка є величина і знак зміни енергії Гіббса ΔG , яка може бути представлена як сума об'ємної ΔG_V та поверхневої ΔG_S складових загальної зміни енергії Гіббса:

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S. \quad (2)$$

Об'ємна складова ΔG_V залежить від кількості часток, що утворюють зародок, тому при визначенні величини об'ємної складової ΔG_V немає необхідності

в задаванні геометричної форми зародка, якщо відомо, з якої кількості часток вона складається. Проте друга складова зміни енергії Гіббса, поверхнева ΔG_S , залежить від форми зародка та його розмірності. Для тривимірного зародка ΔG_S характеризує роботу з формування поверхні:

$$\Delta G_S = \sigma S, \quad (3)$$

де σ – поверхнева енергія на одиницю площі.

Таким чином, загальна вільна енергія ΔG зародка, близького за формою до напівсферичної з радіусом R , має такий вигляд:

$$\Delta G = -\frac{1}{2} \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 \Delta G_V + \frac{1}{2} \cdot 4\pi R^2 \sigma, \quad (4)$$

де R – розмір зародка.

Для зародка існує критичний радіус r_k , досягши якого зародок буде рости, що приведе до процесу кристалізації всієї плівки. Це пов'язано з тим, що відбувається зменшення термодинамічного потенціалу системи. Якщо розмір зародка менший від критичного радіусу, то відбувається збільшення термодинамічного потенціалу системи, що приводить до його розпаду. Можна знайти r_k , прирівнявши до нуля першу похідну від зміни термодинамічного потенціалу:

$$\frac{d(\Delta G)}{d_r} = -2\pi r_k^2 \cdot \Delta G_V + 8\pi r_k \sigma = 0, \quad (5)$$

$$r_k = \frac{2\sigma}{\Delta G_V}.$$

Таким чином, проведені дослідження впливу об'ємної, поверхневої та пружної складової загальної зміни енергії Гіббса показали, що визначальний внесок робить вільна поверхнева енергія.

На підставі вимірювання контактних кутів змочування проведено оцінювання вільної поверхневої енергії для плівок диборидів перехідних металів різного структурного стану – від аморфноподібного до нанокристалічного. Проведення аналізу різних напівемпіричних моделей змочування дозволило зробити висновок, що найбільш прийнятним для оцінювання поверхневої енергії матеріалів, що мають високоенергетичну поверхню, є рівняння (6):

$$\cos \theta = -1 + 2[(\sigma_{\text{тп}}^d \cdot \sigma_{\text{рп}}^d)^{1/2} + (\sigma_{\text{тп}}^p \cdot \sigma_{\text{рп}}^p)^{1/2}] \sigma_{\text{рп}}^{-1}, \quad (6)$$

де σ^p – складові поверхневого натягу, обумовлені водневими і диполь-дипольними взаємодіями; σ^d – складові поверхневого натягу, обумовлені дисперсійними взаємодіями.

Це рівняння містить дві невідомі величини σ^d і $\sigma_{\text{рп}}^p$, і для його практичного використання необхідні дані про контактні кути для двох різних рідин із відомими $\sigma_{\text{рп}}^d$ і $\sigma_{\text{рп}}^p$. Рівняння дозволяє найповніше врахувати на напівемпіричному рівні вплив деяких характерних чинників (адсорбції, відмінності молярних об'ємів фаз і т. п.) на величину контактного кута при змочуванні високоенергетичних поверхонь.

Кількісне оцінювання величини поверхневої енергії плівок диборидів гафнію різної структурної досконалості проведене з використанням експериментальних кутів змочування полярною (водою) і неполярною (гліцерин) рідинами методом Фоукса [7*]. У цьому методі вплив на поверхневу енергію наявного на поверхні зразка адсорбційного шару не береться до уваги, тобто передбачається контакт рідини з «ідеалізованою» поверхнею, що не містить адсорбата. Метод Фоукса дає можливість виділити зі значення вільної поверхневої енергії її полярну γ^p і дисперсійну γ^d компоненти, які відповідають за різні типи взаємодії на міжфазній межі. Полярна складова γ^p поверхневого натягу обумовлена водневими та диполь-дипольними взаємодіями, а γ^d – дисперсійними.

Як об'єкт дослідження використано плівки дибориду гафнію різної структурної досконалості від аморфноподібної до нанокристалічної стехіометричної та «надстехіометричної». У табл. 6 подано результати для плівок із різними структурними й механічними характеристиками.

Таблиця 6

Залежність вільної поверхневої енергії від структури, складу та фізико-механічних характеристик плівок дибориду гафнію

№	Розмір кристалітів, нм	Відношення В/Ме	H, ГПа	E, ГПа	Кут змочування, град.		Вільна поверхнева енергія, мДж/м ²		
					вода	гліцерин	$\gamma_{\text{заг}}$	γ^p	γ^d
1	20–30	2,2–2,6	43,9	396	66	73	44	43,1	0,9
2	15–20	2	36	340	78	66	33,5	8,3	25,2
3	5–10	1,6–1,8	26	254	80	71	28,5	10,1	18,4
4	< 1	1,4–1,6	13	187	72	62	34,8	13,2	21,7

Звертає на себе увагу кореляція між значеннями твердості плівкових структур, вимірних методом наноіндентування, і загальної вільної поверхневої енергії (табл. 6). Це пов'язано з тим, що твердість і вільна поверхнева енергія є функціями, що залежать від співвідношення одного й того самого параметра – хімічних зв'язків у матеріалі. При цьому із загальної залежності випадають значення для аморфних плівок.

Це пов'язано, ймовірно, з тим, що метод Фоукса застосовується для високоенергетичних структур, до яких аморфна плівка не належить. Такий висновок зроблений на підставі значень твердості (13 ГПа) та складу аморфної плівки. Цей факт можна пояснити некомпенсованістю хімічних зв'язків у аморфній плівці. Аналізуючи величини вільної поверхневої енергії для нанокристалічних плівок, необхідно відзначити, що для сильнотекстурованих «надстехіометричних» і стехіометричних текстурованих плівок змінюється співвідношення полярної σ^p і дисперсійної σ^a енергій.

Надстехіометричні плівки стовпчастої структури з текстурою зростання (00.1) мають лише полярну складову ($\gamma^p = 43,1$ мДж/м²) загальної вільної поверхневої енергії ($\gamma^{\text{заг}} = 44,0$ мДж/м²). Полярна компонента σ^p поверхневої енергії відповідає за до-

норно-акцепторну взаємодію на міжфазній межі «плівка – рідина», і це можна пояснити формуванням додаткових донорно-акцепторних зв'язків В-В у плівках, що мають стовпчасту структуру та текстуру зростання (00.1). Цим також можна пояснити найбільше значення твердості такої структури в порівнянні з іншими. Цей висновок дозволяє запропонувати механізм формування стовпчастої структури плівок диборидів перехідних металів.

Для нанокристалічних стехіометричних плівок із слабковираженою текстурою зростання й стовпчастою структурою переважний внесок в поверхневу енергію робить дисперсійна компонента γ^d , обумовлена щільністю ненасичених зв'язків на одиницю поверхні. Тому логічно, що плівки з розмірами нанокристалітів 15–20 нм мають більше значення γ^d (25,2 мДж/м²) у порівнянні з плівками з розміром 5–10 нм γ^d (18,4 мДж/м²).

Результати проведених досліджень показують, що існує пряма залежність між структурою, твердістю й вільною поверхневою енергією формованих плівок.

У сьомому розділі «Механізм формування нанокристалічної структури плівок диборидів перехідних металів» запропоновано механізм формування надтвердих нанокристалічних плівок диборидів перехідних металів IV та V груп, згідно з яким формування надстехіометричних плівок відбувається за донорно-акцепторним механізмом. Пояснено ефект надтвердості нанокристалічних плівок.

Для тонких плівок характерною є переважно хаотична орієнтація (рис. 22 а). Текстура [00.1] починає виразно виявлятися лише при збільшенні товщини. Дифрактометрично плівка виявлялася з товщини ~ 300 – 600 нм і мала дуже розмиті піки (00.1) і (10.1), що говорить про її нанокристалічність. При збільшенні товщини до 700–900 нм досліджені плівки завжди дифракційно виявлялися з появи рефлексу (00.1), тобто були текстурованими з переважним зростанням площин типу (00.1) паралельно поверхні плівки. При підігріванні підкладки до 500 °С і при подаванні на підкладкотримач позитивного зсуву швидкість наплення збільшувалася. Зі зростанням товщини плівки ступінь текстури збільшувався, асиметрія лінії (00.1) практично зникла. При цьому лінії (10.1) і (10.0) можна було виявити тільки при застосуванні додаткових пристосувань, що й дозволило в результаті розрахувати параметри ґраток. Параметри ґраток плівок диборидів танталу, розраховані за лініями (10.0) і (00.2), показували практично симетричне збільшення параметрів a від 0,311 до 0,318 нм та c – від 0,322 до 0,332 нм. При цьому відношення c/a при збільшенні ступеня текстури змінювалося до 1,044, що практично відповідало табличному значенню.

Для плівок дибориду гафнію відбувається аналогічне симетричне збільшення параметрів кристалічних ґраток a і c . Відношення c/a дорівнює 1,1, що практично відповідає табличному (для дибориду гафнію $c/a = 1,105$).

Рентгеноструктурні дослідження корелюють з електронномікроскопічними. З рис. 23 а, на якому подано дифракційну картину й мікроструктуру плівки завтовшки до 100 нм, видно, що вона є нанокристалічною з розміром зерен близько 20 нм.

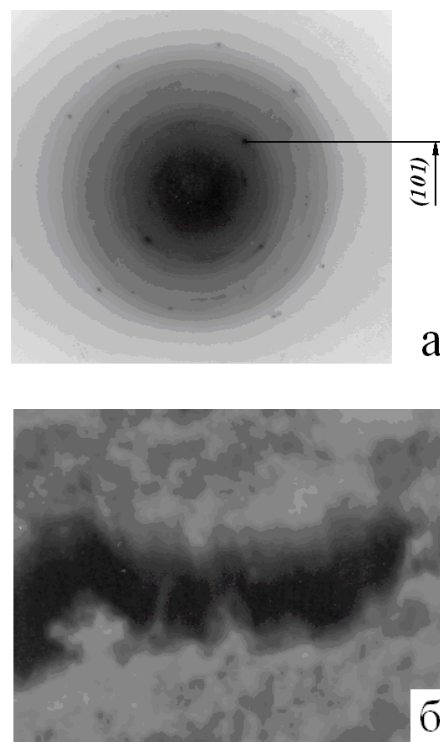
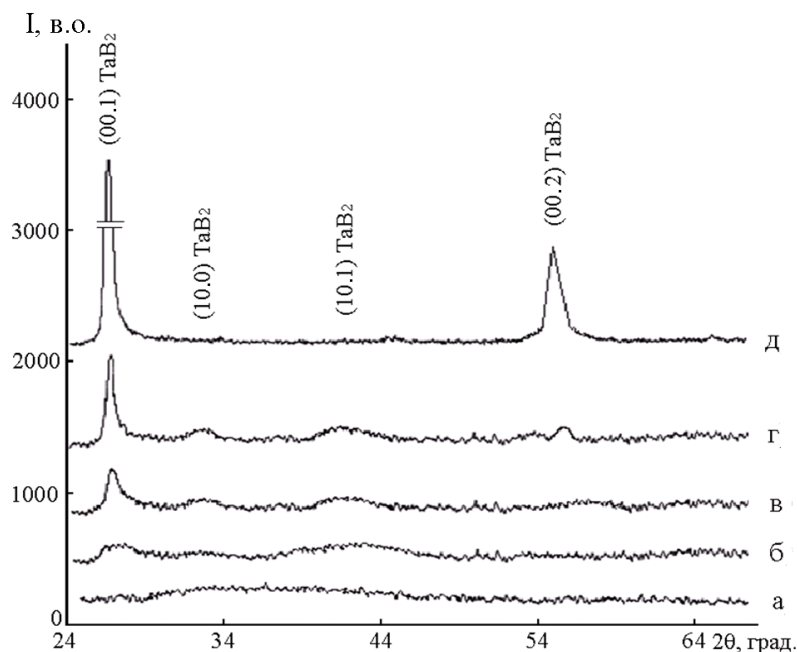


Рис. 22. Вплив товщини на формування текстури надстехіометричного складу плівок TaB_2 , нм: а – $h = 150$; б – $h = 350$; в – $h = 600$; г – $h = 900$; д – $h = 1200$

Рис. 23. Мікроструктура: а – мікродифракція; б – злам плівок TaB_2 за наявності стовпчастої структури

При збільшенні товщини до 300 нм плівка починає кристалізуватися й утворюється практично стехіометрична фаза TaB_2 . При цьому видно початок формування текстури (00.1). На мікроструктурному знімку видно на розірваних краях плівки початок формування стовпчастої структури. При збільшенні товщини плівки відбувається впорядкування частинок, що приводить до формування стовпчастої структури. Аналізуючи рис. 23 б, можна зробити висновок, що структура плівки складається зі стовпчастих кристалітів діаметром 20–30 нм і висотою ~ 1 мкм. При цьому стовпчасте зерно складається з безлічі субзерен, орієнтованих за напрямом [00.1]. Міжкристалітний простір заповнено аморфно-кристалічною фазою, ідентифікувати яку не виявляється можливим.

Тому утворюються елементарні осередки з меншими значеннями параметра c , близькими до табличних, і відповідають стехіометричному складу, і осередки, у яких відбувається симетричне збільшення параметра a від 0,309 до 0,313–0,317 нм і параметра c від 0,3226 до 0,328–0,332 нм.

Як відомо, при формуванні диборидів перехідних металів відбувається утворення металевого катіона (Ta^+) і неметалевого аніона (B^-). При цьому ковалентний радіус бору дорівнює 0,083 нм, а радіус аніона 0,16 нм, тобто його розміри збільшуються майже вдвічі, що приводить до зміни параметрів кристалічної ґратки. Теоретичні розрахунки, зроблені на підставі даних про відстані між атомами Ta-B, B-B і Ta-Ta дали практично однакові значення.

Таким чином, формуються текстуровані стовпчасті плівки з переважною орієнтацією [00.1]. Напрямок текстури визначається електронною будовою атомів бору й металу. На наш погляд, цей факт може бути пояснений за допомогою електронної теорії диборидів перехідних металів.

У другому та третьому підрозділах запропоновано механізм формування «надстехіометричних» нанокристалічних плівок і надано пояснення ефекту надтвердості плівок диборидів перехідних металів. Питання формування «надстехіометрії» за бором, на нашу думку, залишається відкритим. При цьому відмічено аномально високе значення величини пружного відновлення – 82 %, що корелює з результатами для плівок TaB_2 – 88 % і HfB_2 – 87 %. Порівняльний аналіз механічних характеристик «надстехіометричних» плівок HfB_2 показав, що вони набагато перевершують інші матеріали й наближаються до алмазу. Для алмазу відношення Н/Е близьке до 0,1, а для пружної деформації при впровадженні індентора дорівнює 100 %. Таким чином, за величинами відношення Н/Е (0,111 і 90 %) пружного відновлення «надстехіометричні» плівки диборидів гафнію й танталу набагато перевершують усі плівки, що не мають такої структури й наближаються до алмазу. Як відомо, високі механічні характеристики алмазу реалізуються завдяки його електронній структурі, тобто утворенню sp^3 -зв'язків.

Як відомо, методи дослідження складу (ЕРМА, ВІМС, Оже-спектроскопія) ґрунтуються на різних фізичних принципах, при цьому всі вони є непрямими, тобто залежними від електронної структури й енергії зв'язку. При дослідженні складу надтвердих плівок диборидів танталу (43,9 ГПа) і гафнію (44 ГПа) помічено посилення ВІЕ за бором на ~ 20 % вище в порівнянні з еталонним зразком (мішенню). При цьому ВІЕ Та і Hf були практично такі самі, як і з мішеней TaB_2 і HfB_2 , що в результаті приводило до того, що в надтвердих плівках співвідношення В/Ме було більшим від 2, що суперечило діаграмі фазової рівноваги.

Цей факт можна якісно пояснити, використовуючи одну з моделей ВІЕ, яка показує, що збільшення міри іонізації В пов'язане з посиленням «ковалентного зв'язку» В-В.

Склад тонких плівок найдоцільніше досліджувати комплексом методів, який включає ВІМС і Оже-спектроскопія й дозволяє отримати нову важливу інформацію про склад і властивості плівкових наноструктур. Для визначення складу нанокристалічних плівок Hf-В використовувався метод еталонування. При цьому коефіцієнти відносної чутливості визначалися для монокристала HfB_2 (рис. 24 а).

Схеми-діаграми оже-електронних спектрів високої роздільності, зареєстрованих на монокристалі HfB_2 , подано на рис. 25. У якості аналітичних оже-пиків для розрахунку складу досліджуваних плівок були вибрані оже-лінії V_{KLL} із енергією 180 еВ (рис. 25 б) і оже-лінія Hf_{MNN} із енергією 1624 еВ (рис. 25 а), що відповідало стехіометричному співвідношенню хімічних зв'язків структурного типу AlB_2 (рис. 26 а).

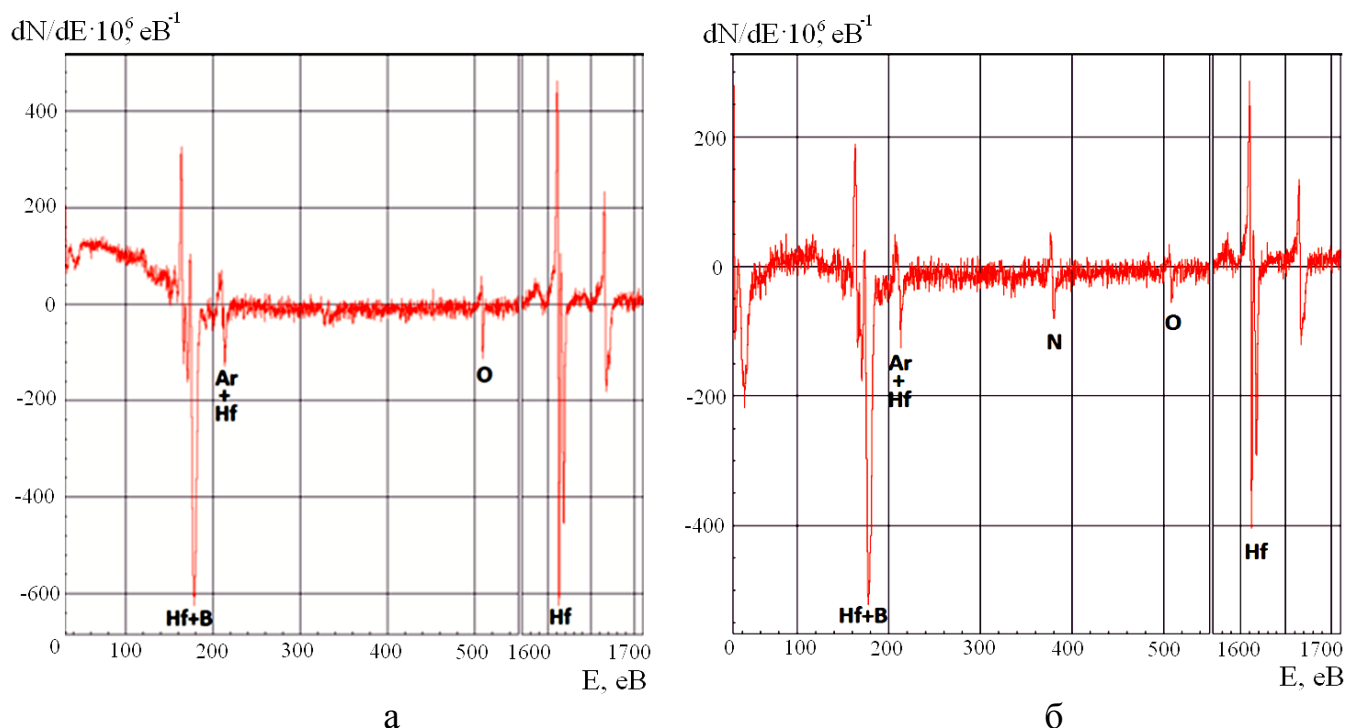


Рис. 24. Фрагменти диференційних оже-електронних спектрів високої роздільності V і Hf , зареєстрованих на стехіометричному монокристалі HfB_2 (а) та для $HfB_{2.7}$ покриттів (б)

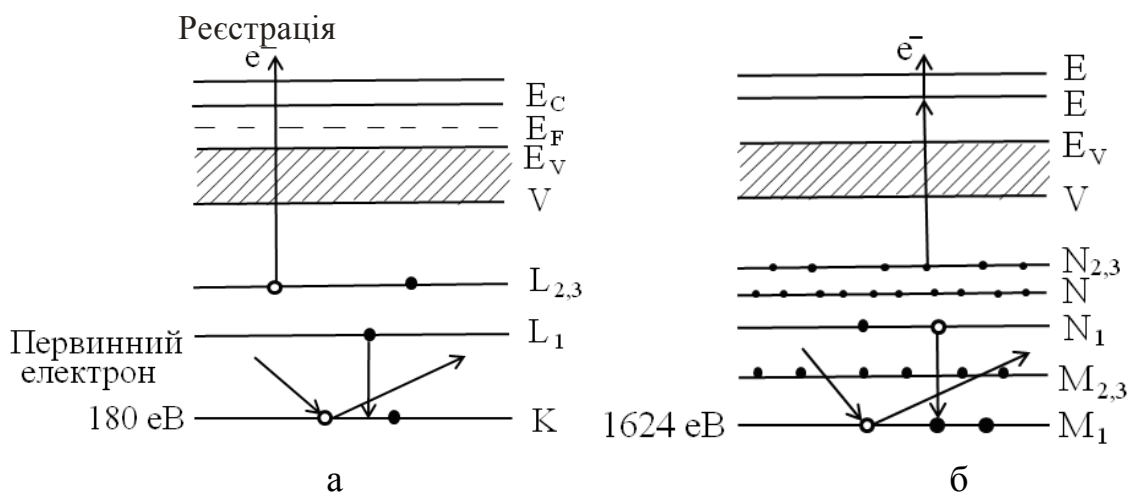


Рис. 25. Схематичні діаграми Hf_{MNN} оже-переходів (а) та B_{KLL} оже-переходів (б) оже-електронних спектрів високої роздільності, зареєстрованих на стехіометричному монокристалі HfB_2

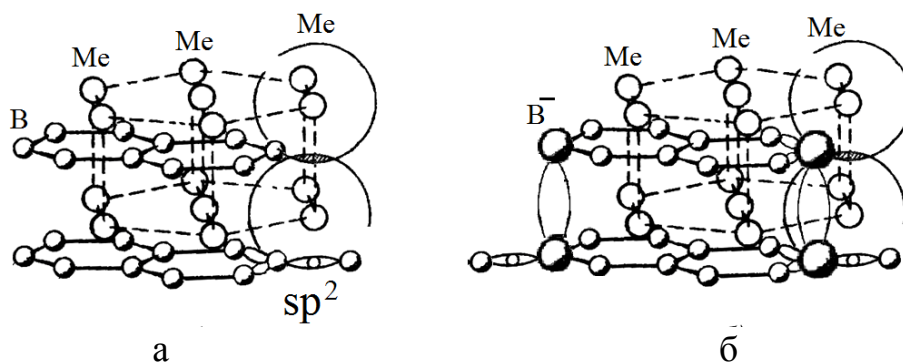


Рис. 26. Схема хімічних зв'язків стехіометричних плівок диборидів перехідних металів (а), утворених за донорно-акцепторним механізмом (б)

Диференціальний оже-електронний спектр, зареєстрований з дослідженої тонкої плівки дибориду гафнію, наведено на рис. 24 б, а результати його кількісної обробки – в таблиці 7. Наведені результати свідчать про те, що для нанокристалічної тонкої плівки Hf-V відношення оже-електронних спектрів оже-переходів V_{KLL} до Hf_{MNN} дорівнює 2,7 (рис. 24 б). Це пов'язано з тим, що метод оже-електронної спектроскопії залежить від електронної структури покриттів, унаслідок чого відбувається вихід оже-електронів за схемою, поданою на рис. 27.

Таблиця 7

Результати визначення складу монокристала HfV_2 й тонкої нанокристалічної плівки Hf-V методом оже-електронної спектроскопії

Зразок	Концентрація, ат.%					Відношення V/Hf за даними Оже-спектроскопії
	V	C	N	O	Hf	
Монокристал HfV_2	66,7	-	-	-	33,3	2,0
Нанокристалічна плівка Hf-V на сталевій підкладці	70,8	-	2,2	0,9	26,1	2,7

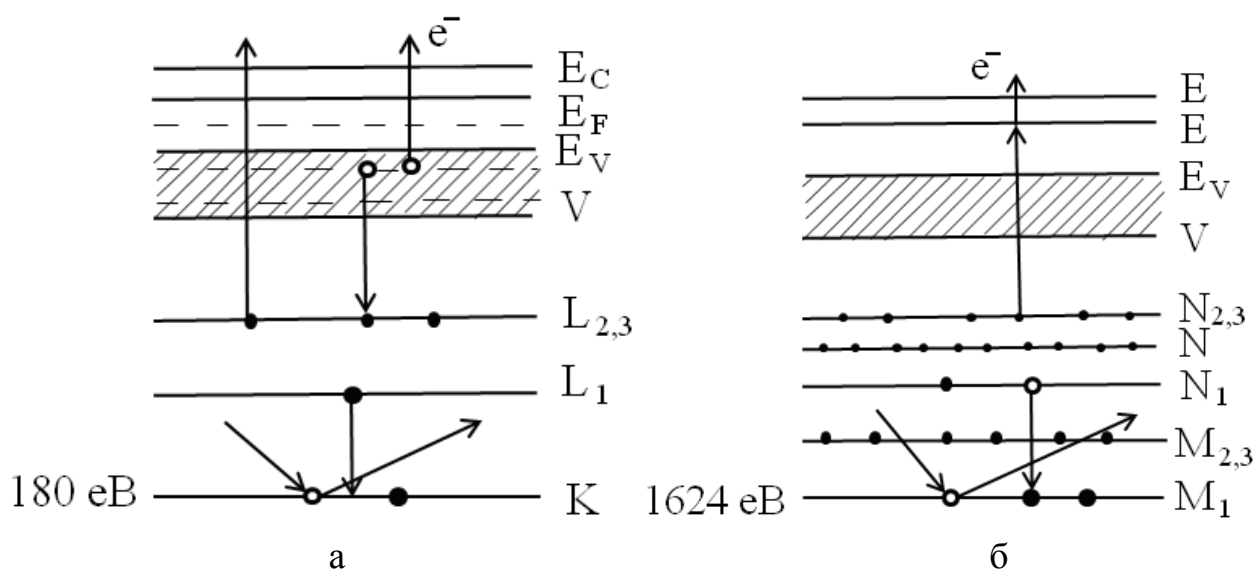


Рис. 27. Схематичні діаграми Hf_{MNN} оже-переходів (а) і V_{KLL} оже-переходів (б) оже-електронних спектрів, зареєстрованих на плівці HfV_2 з нанотвердістю 44 ГПа

Розглянемо можливі конфігурації електронної структури на прикладі HfV_2 . При утворенні бориду $[1^*]$ атом бору, що має в ізолюваному стані конфігурацію валентних s^2p -електронів, по-перше, прагне набути стійкішу конфігурацію sp^2 внаслідок одноелектронного $s \rightarrow p$ переходу, що в результаті приводить до формування стехіометричних плівок диборидів перехідних металів (рис. 26 а).

Механізм утворення сполуки типу AlV_2 полягає в такому. Атоми компонента V, що мають s^2p^1 -конфігурацію, у збудженому стані утворюють три гібридні sp^2 -орбіталі, розташовані під кутом 120° одна до одної. Перекривання таких орбіталей приводить до появи ковалентних зв'язків V-V σ -типу й утворення плоских гексагональних сіток. Удвічі більші атоми компонента А, наприклад Hf або Ta, заповнюю-

чи осередки гексагональної сітки, перекриваються своїми зовнішніми сферичними s^2 -оболонками й утворюють моноатомний щільноупакований шар, у якому кожен атом утворює шість металевих зв'язків-перекриттів зі своїми сусідами.

Крім того, крізь центри гексагональних осередків компонента В відбувається перекриття s -оболонки і утворення металевих зв'язків між атомами щільних моношарів із компонента А вздовж вертикалей, що проходять крізь центри осередків. Таким чином, структура типу AlB_2 складена з гексагональних плоских сіток із атомів бору, пов'язаних між собою ковалентними σ -зв'язками. Ці сітки чергуються з щільноупакованими моношарами металу (Hf, Ta, Ti).

Таким чином, появу так званої «надстехіометрії» за бором можна пояснити тим, що валентні електрони атома гафнію в збудженому стані ($6s^1 5d^3$) переходять у $2p_z$ -оболонку атома бору (рис. 28 б) згідно з класичною теорією валентності Григоровича – Більця [8*], що приводить до утворення додаткового зв'язку за донорно-акцепторним механізмом (рис. 26 б).

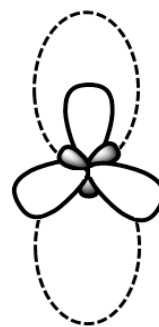
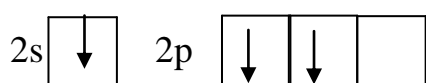
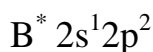
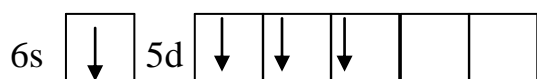
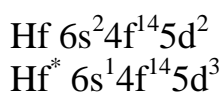


Рис. 28. Утворення трьох гібридних хмар sp^2 і вакантної p_z -орбіталі атома бору

На підставі досліджень запропоновано модель формування нанокристалічних надтвердих плівок диборидів перехідних металів, згідно з яким формування плівок відбувається за донорно-акцепторним механізмом. Залежно від енергетичних умов відбувається формування плівкових конденсатів у такій послідовності: аморфноподібний \rightarrow аморфно-кристалічний \rightarrow нанокристалічний текстурований стан. Процес формування визначається відношенням вільної об'ємної та поверхневої енергій, яке залежить від сумарної енергії, що поступає до ростової зони. При низькоенергетичній дії (за оцінками складає до $\sim 28,5$ мДж/м²) відбувається утворення аморфного стану.

При збільшенні енергії до 32 мДж/м² в однорідному конгломераті аморфної матриці формуються нанокристали розміром 5–10 нм, що відповідає фазі дибориду перехідного металу. Це критичний розмір кристала, при якому він ще зберігає всі властиві такому типу кристала елементи симетрії. При цьому відбувається формування sp^2 -зв'язків, чим і можна пояснити різке підвищення твердості кластерних плівок у порівнянні з аморфними. Подальше збільшення енергії призводить до формування нанокристалічних стехіометричних плівок зі слабо вираженою текстурою зростання й стовпчастою структурою. Переважний внесок у поверхневу енергію робить дисперсійна компонента σ^d , обумовлена щільністю ненасичених зв'язків на одиницю поверхні.

Тому плівки з розмірами субзерна 15–20 нм мають більше значення γ^d (25,2 мДж/м²) у порівнянні з плівками з розміром кристалітів ~ 10 нм γ^d

(18,4 мДж/м²). Плівки стовпчастої структури з текстурою зростання площиною (00.1) практично визначаються полярною складовою γ^P (43,1 мДж/м²) загальної вільної поверхневої енергії γ^{zag} (44,0 мДж/м²).

Полярна компонента γ^P поверхневої енергії відповідає за донорно-акцепторну взаємодію на міжфазній межі «плівка – рідина» і цим можна пояснити формування додаткового хімічного зв'язку у плівках, що мають стовпчасту структуру й текстуру зростання площиною (00.1), а також найбільше значення твердості такої структури в порівнянні з іншими.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розвинуто напрям дослідження закономірностей формування структури та складу плівок диборидів і боридонітридів перехідних металів, а також досліджено фізико-механічні властивості плівкових конденсатів залежно від їх структурного стану (аморфний → аморфно-кристалічний → нанокристалічний текстурований). У роботі вперше проведено систематичне комплексне вивчення структури й субструктури, фазового й елементного складу, а також фізико-механічних властивостей плівок, що формуються методом реактивного й нерективного ВЧ-магнетронного розпилювання мішеней диборидів перехідних металів TaB₂, HfB₂ і VB₂, а також сполук, що утворюються в системах Hf-B-N, Ta-B-N і V-B-N.

Загальні висновки дисертації можна сформулювати таким чином:

1. У роботі вперше встановлено закономірності формування структури, складу та властивостей плівок боридів й боридонітридів перехідних металів. Показано, що для плівок диборидів перехідних металів має місце широкий спектр структурних станів від аморфноподібного до нанокристалічного з розміром нанокристалітів від 1 до 40 нм. Систематизовано дослідження впливу розмірного чинника на фізико-механічні характеристики синтезованих плівок.

2. Показано, що характерною особливістю формування структури плівкових покриттів диборидів перехідних металів з високими фізико-механічними характеристиками є утворення нанокристалічної (стовпчастої) структури з текстурою роста площиною (00.1) з розміром нанокристалітів від 20 до 50 нм.

3. Установлена кореляція між структурою, складом і фізико-механічними характеристиками плівок диборидів перехідних металів: значення нанотвердості та модуля пружності змінювалися від 11–13 ГПа й 130–150 ГПа для аморфноподібної структури до 44–48,5 ГПа й 340–400 ГПа для нанокристалічної стовпчастої структури з текстурою роста (00.1), відповідно. Показано, що при зміні структури від аморфноподібної до нанокристалічної спостерігається зміна відносної концентрації бору по відношенню до металу В/Ме (Hf, Ta, Ti). Для аморфноподібних плівок характерно відношення 1,4–1,6, для аморфно-кристалічних (1,6–1,8) і збільшення концентрації для нанокристалічних плівок із сильною текстурою зростання площиною (00.1) до 2,2–2,6.

4. Виявлено ефект аномально високого значення пружного відновлення W (90 %). Отримані плівки мають найкращі механічні характеристики: індекс пластичності й опір пластичної деформації.

5. Описано фізичні процеси формування структури, складу та властивостей плівок диборидів перехідних металів у аморфноподібному, аморфно-кристалічному і нанокристалічному станах, отриманих магнетронним розпиленням. Показано, що основними чинниками є енергія часток, які падають, що залежить від прикладеного потенціалу зміщення, та температура підкладки. Досліджено їх вплив і визначено оптимальні енергетичні умови формування плівок із найкращими фізико-механічними характеристиками: потенціал зміщення + 50 В і температура підкладки ~ 500 °С. У цих умовах відбувається формування плівок, що мають стовпчасту структуру та дуже виражену текстуру роста площиною (00.1).

6. Досліджено роль об'ємної, поверхневої та пружної складових загальної зміни енергії Гіббса на процес кристалізації наноструктурних плівок диборидів перехідних металів. Зроблено висновок про визначальний внесок вільної поверхневої енергії.

7. На підставі вимірювання контактних кутів змочування проведено оцінювання вільної поверхневої енергії для плівок диборидів перехідних металів різного структурного стану – від аморфноподібного до нанокристалічного. Встановлено закономірність між структурою, складом, нанотвердістю та вільною поверхневою енергією як енергетичною характеристикою поверхні.

8. Запропонована модель формування нанокристалічних надтвердих плівок диборидів перехідних металів, згідно з яким формування «надстехіометричних» плівок відбувається за донорно-акцепторним механізмом. У залежності від енергетичних умов відбувається формування плівкових конденсатів у такій послідовності: аморфноподібний \rightarrow аморфно-кристалічний \rightarrow нанокристалічний стан:

- при низькоенергетичній дії відбувається утворення аморфноподібного стану з розміром зерна, меншим ніж 1 нм;

- при збільшенні енергії до 28 мДж/м^2 в аморфній матриці формуються нанокристали розміром 5–10 нм, що відповідають фазі дибориду перехідного металу; це критичний розмір кристала, при якому він ще зберігає всі властиві цьому типу кристала елементи симетрії; при цьому відбувається формування sp^2 -зв'язків, чим і можна пояснити різке підвищення твердості аморфно-кристалічних плівок у порівнянні з аморфноподібними;

- плівки стовпчастої структури з текстурою зростання площиною (00.1), що мають найбільші значення твердості, також мають найбільше значення загальної вільної поверхневої енергії $\gamma_{\text{заг}}$ ($44,0 \text{ мДж/м}^2$); найбільший внесок робить полярна компонента σ^{P} поверхневої енергії, яка відповідає за донорно-акцепторну взаємодію на міжфазній межі «плівка – рідина», що є поясненням формування додаткового хімічного зв'язку в плівках диборидів перехідних металів за донорно-акцепторним механізмом.

9. Надано пояснення надтвердості плівок диборидів перехідних металів та «надстехіометрії» за бором, яку можна пояснити тим, що валентні електрони атомів перехідних металів у збудженому стані ($6s^1 5d^3$) переходять у $2p_z$ -оболонку атома бору, що приводить до утворення додаткового зв'язку за донорно-акцепторним механізмом.

10. Установлені закономірності формування плівкових конденсатів у системах Ta-B-N, Hf-B-N і V-B-N, одержаних реактивним ВЧ-магнетронним розпиленням,

у залежності від процентного співвідношення азоту в суміші. Показано, що при реактивному розпиленні мішеней TaB_2 і HfB_2 додавання азоту в суміші $Ar + N_2$ приводить до зникнення стовпчастої структури й текстури зростання (00.1), характерної для плівок диборидів перехідних металів, отриманих при цих режимах напилення, та утворення аморфно-кристалічної плівки Me-B-N. У цьому випадку утворюється композит, що складається з нанокристалічної фази MeB_2 й аморфної фази BN. Зі збільшенням відсоткового вмісту азоту в суміші кількість фази MeB_2 зменшується, а фази BN збільшується, що приводить до зниження, відповідно, твердості й модуля пружності та підвищення пластичності тонких плівок системи Me-B-N у порівнянні з плівками MeB_2 в результаті утворення фази аморфного нітриду бору.

11. Вперше встановлено, що при реактивному розпиленні мішені VB_2 додавання азоту до складу робочого газу приводить до нітридизації мішені й до відсутності фаз бориду в плівках. При малих додаваннях (2–5 % $N_2 + Ar$) плівки в основному складаються з острівців нанокристалічної фази $VN_{0,35}$. При збільшенні вмісту азоту спостерігається утворення текстурованого нітриду $VN_{0,5}$ і VN.

СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1*. Самсонов Г. В. Электронная локализация в твердом теле / Г. В. Самсонов, И. Ф. Прядко, Л. Ф. Прядко. – М. : Наука, 1976. – 339 с.

2*. 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. – V. 183, № 1. – P. 45–50.

3*. Thermal induced self-hardening of nanocrystalline Ti-B-N films / P. H. Maurhofer, C. Mitterer, J. G. Wen, J. Petrov // J. App. Phys. – 2006. – V. 100. – P. 44301–44308.

4*. 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. – V. 253, № 12. – P. 5302–5305.

5*. Особенности физического состава структуры, напряженного состояния и механических х-к конденсатов боридной системы W-Ti-B / О. В. Соболев, С. Н. Дуб, О. Н. Григорьев, А. Н. Стеценко, А. А. Подтележников // Сверхтвердые материалы. – 2005. – Т. 5. – С. 38–47.

6*. The properties TiB₂ films prepared by the dual ion beam deposition technique / M. K. Bukhovets, I. V. Svadkovski, D. A. Golosov, S. M. Zavadski // International conference «Modification of properties of surface layers of non-semiconducting materials using particle beams», Sumy, Ukraine. – 1999. – P. 48.

7*. Fowkes F. M. Chemistry and Physics of Interfaces / F. M. Fowkes // J. Amer. Chem. Soc. – 1965. – V. 87. – P. 1–12.

8*. Григорович В. К. Дисперсионное упрочнение тугоплавких металлов / В. К. Григорович, Е. Н. Шефтель. – М. : Наука, 1980. – 303 с.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. Влияние режима ВЧ-магнетронного распыления мишени VB_2 на состав и структуру напыляемых пленок / П. И. Игнатенко, Д. Н. Терпий, В. В. Петухов, **А. А. Гончаров** // Неорг. материалы. – 2001. – Т. 37, № 10. – С. 1201–1204.
2. **Гончаров А. А.** Особенности электрических и физико-механических свойств наноструктурных пленок борида ванадия / А. А. Гончаров, В. В. Петухов, Д. С. Чайка // ФММ. – 2005. – Т. 100, № 3. – С. 26–31.
3. Влияние азота на структуру и состав конденсируемых пленок в системе V-B-N / П. И. Игнатенко, **А. А. Гончаров**, В. А. Ступак, В. В. Петухов, Д. Н. Терпий // РАН. Поверхность. – 2006. – № 1. – С. 79–84. – (Сер. «Рентг., синхр. и нейтрон. иссл-я»).
4. Состав, структура и свойства наноструктурных пленок боридов тантала / **А. А. Гончаров**, П. И. Игнатенко, В. В. Петухов, В. В. Коновалов, Г. К. Волкова, В. А. Ступак, В. А. Глазунов] // ЖТФ. – 2006. – Вып. 10. – С. 87–90.
5. Magnetron sputtering of a vanadium-diboride target in an $\text{Ar}+\text{N}_2$ gaseous mixtures / A. I. Bazhin, **A. A. Goncharov**, V. V. Petukhov, T. D. Radjabov, V. A. Stupak, V. A. Kononov // Vacuum. – 2006. – V. 80. – P. 918–922.
6. 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] // Металлофизика и новейшие технологии. – 2006. – Т. 28, № 12. – С. 1621–1628.
7. Игнатенко П. И. Текстуры в пленках на основе переходных металлов, полученных методом ионного осаждения / П. И. Игнатенко, **А. А. Гончаров**, Д. Н. Терпий // Неорганические материалы. – 2007. – Т. 43, № 4. – С. 344–348.
8. Фазообразование, структура и напряженное состояние наноструктурных пленок 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. 80–85.
9. **Гончаров А. А.** Влияние потенциала смещения на структуру тонких плёнок диборидов тантала / А. А. Гончаров, В. А. Коновалов, В. А. Ступак // Письма ЖТФ. – 2007. – Т. 33, № 5. – С. 12–17.
10. Электрофизические и механические свойства пленок конденсатов системы Ta-B-N / **А. А. Гончаров**, В. В. Петухов, С. Н. Дуб, В. А. Коновалов // ФММ. – 2008. – Т. 105, № 4. – С. 391–396.
11. Влияние потенциала смещения на структуру и состав тонких плёнок диборидов тантала и гафния, полученных методом ВЧ-магнетронного распыления / А. И. Бажин, **А. А. Гончаров**, В. А. Коновалов, В. А. Ступак // РАН. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2008. – № 7. – С. 79–82.
12. **Гончаров А. А.** Получение наноструктурных пленок в системе Ta-B-N / **А. А. Гончаров**, В. В. Петухов, В. А. Ступак // Неорг. материалы. – 2008. – № 5. – С. 500–503.

13. **Гончаров А. А.** Механизм формирования столбчатой структуры пленок диборидов переходных металлов / А. А. Гончаров // ФТТ. – 2008. – № 1. – С. 163–167.

14. Дуб С. Н. Влияние азота на механические свойства тонких пленок системы Та-В-N / С. Н. Дуб, **А. А. Гончаров**, В. В. Петухов // Сверхтвердые материалы. – 2009. – № 2. – С. 3–11.

15. Структура, состав, и физико-механические характеристики пленок диборида тантала / **А. А. Гончаров**, В. А. Коновалов, С. Н. Дуб, В. А. Ступак, В. В. Петухов // ФММ. – 2009. – Т. 107, № 3. – С. 303–308.

16. Некоторые закономерности формирования структуры и свойств пленок боридонитридов переходных металлов / **А. А. Гончаров**, А. В. Агулов, В. В. Петухов] // Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35, № 24. – С. 35–42.

17. Влияние размерного эффекта на структуру нанокристаллических и кластерных пленок диборида гафния / **А. А. Гончаров**, В. А. Коновалов, Г. К. Волкова, В. А. Ступак] // ФММ. – 2009. – Т. 108, № 4. – С. 388–394.

18. Структура и состав пленок диборида гафния / **А. А. Гончаров**, А. В. Агулов, В. В. Петухов, В. А. Ступак // Неорг. материалы. – 2011. – № 6. – С. 1–6.

19. Механические свойства нанокристаллических тонких пленок $\text{HfB}_{2,7}$ / [С. Н. Дуб, **А. А. Гончаров**, С. С. Пономарев, В. Б. Филиппов, Г. Н. Толмачева, А. В. Агулов] // Сверхтвердые материалы. – 2011. – № 3. – С. 9–19.

20. **Гончаров А. А.** Физические процессы формирования структуры, состава и свойств пленок диборидов переходных металлов / А. А. Гончаров // ФММ. – 2011. – № 3. – С. 325–336.

21. **Гончаров А. А.** Структура, состав и физико-механические характеристики пленок HfB_2 и Hf-B-N / А. А. Гончаров, С. Н. Дуб, А. В. Агулов // ФММ. – 2013. – Т. 114, № 1. – С. 105–112.

22. Морфологія і фізико-механічні властивості плівок боридів ванадію, отриманих методом ВЧ-магнетронного розпилювання / П. І. Ігнатенко, **О. А. Гончаров**, В. В. Петухов, Д. М. Терпій // Фізика і хімія твердого тіла. – 2003. – Т. 4, № 2. – С. 378–381.

23. Наноструктурные пленки боридов ванадия / **А. А. Гончаров**, В. В. Петухов, Д. Н. Терпий, П. И. Игнатенко, В. А. Ступак // Неорг. материалы. – 2005. – Т. 41, № 7. – С. 799–802.

24. Влияние режимов распыления и геометрии распылительной системы на толщину и состав получаемых пленок / В. В. Петухов, **А. А. Гончаров**, В. А. Коновалов, Д. Н. Терпий, В. А. Ступак // ФИП. – 2005. – Т. 3, № 3–4. – С. 241–244.

25. Одержання і дослідження структури і складу плівок продуктів твердо фазних реакцій / П. І. Ігнатенко, **О. А. Гончаров**, Д. М. Терпій, Н. О. Кляхіна // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т. 6, № 2. – С. 254–260.

26. Фазоутворення і структура плівок боридів перехідних металів / **О. А. Гончаров**, П. Ігнатенко, В. В. Петухов, В. А. Коновалов, Д. М. Терпій // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т. 7, № 1. – С. 72–75.

27. Утворення та зростання стовпчастої структури нанопокриттів HfB_2 , що були осадженні при магнетронному розпилюванні / А. І. Бажин, **О. А. Гончаров**, В. А. Коновалов, Г. В. Корніч, В. І. Кіпріч, В. А. Ступак, А. С. Покинтелиця // Вісник ДонНУ. – 2011. – № 1. – С. 40–46. – (Сер. А: Природничі науки).

28. **Гончаров А. А.** Характерные особенности формирования структуры, состава и свойств пленок диборидов переходных металлов PVP-методами / **А. А. Гончаров** // ФИП. – 2011. – Т. 9, № 1. – С. 4–12.

29. Пат. №645229А. Спосіб одержання оксидної плівки V_2O_5 . / Ігнатенко П.І., Терпій Д.М., **Гончаров О.А.** – №2003065767; заявл. 5.04.2003 р.

30. Положит. решение на выдачу декларац. патента на полезную модель. Многослойная пленка VB_2 -VN / **А. А. Гончаров**, В. В. Петухов, П. И. Игнатенко, В. А. Ступак. – Заявка № U 2005 04756, 2005. – С. 26–31.

31. Патент на корисну модель № 32226. Спосіб одержання багат шарового захисного покриття на основі тонких плівок дибориду танталу / **Гончаров О. А.**, Коновалов В. А., Бажин А. І., Ступак В. А. – Заявка №u 2007 14591, 2007.

2. Наукові праці апробаційного характеру

32. Высокочастотная магнетронная распылительная система на базе установки УВН-75Р-3 / **А. А. Гончаров**, Н. И. Зиновьев, Е. В. Мироненко, В. В. Петухов, Д. Н. Терпий // ВАНТ. – 1998. – Вып. 4(5), 5(6). – С. 57–58. – (Сер. «Вакуум, чистые металлы, сверхпроводники»).

33. Структура, состав и свойства пленок боридов и нитридов ванадия, полученных ВЧ-магнетронным распылением / **А. А. Гончаров**, П. И. Игнатенко, В. В. Петухов, В. А. Коновалов, Д. Н. Терпий, А. И. Лобанов, В. А. Ступак // ОТТОМ – 6 : сб. докладов международной конференции. – Харьков, 2005. – С. 202–208.

34. Фазообразование наноструктурных пленок боридов тантала / **А. А. Гончаров**, П. И. Игнатенко, В. А. Коновалов, В. В. Петухов, Г. К. Волкова, В. А. Ступак, В. А. Глазунова // ОТТОМ – 7 : сб. докл. международной конференции, (Харьков, ННЦ «ХФТИ», 2–6 октября 2006 г.). – Харьков, 2006. – Т. 2. – С. 40–43.

35. Петухов В. В. Влияние процентного соотношения азота на формирование структуры и физико-механических свойств пленок в системе Ta-B-N / В. В. Петухов, **А. А. Гончаров**, Г. К. Волкова // Сборник докладов Харьковской нанотехнологической Ассамблеи – 2006, (Харьков, ННЦ «ХФТИ», 2–6 октября 2006 г.). Т. 1: Вакуумные технологии и оборудование. – Харьков : Контраст, 2006. – С. 359–364.

36. Структура, состав, и физико-механические свойства пленок диборида тантала / **А. А. Гончаров**, В. А. Коновалов, С. Н. Дуб, В. А. Ступак, В. В. Петухов // Сборник докладов Харьковской нанотехнологической Ассамблеи – 2006, (Харьков, ННЦ «ХФТИ», 2–6 октября 2006 г.). Т. 1: Вакуумные технологии и оборудование. – Харьков : Контраст, 2006. – С. 365–367.

37. **Гончаров А. А.** Влияние потенциала смещения на структуру и состав пленок диборида тантала / Гончаров А. А., Коновалов В. А., Ступак В. А. // Сборник докладов Харьковской нанотехнологической Ассамблеи – 2007, (Харьков, ННЦ «ХФТИ», 23–27 апреля 2007 г.). Т. 1: Наноструктурные материалы. – Харьков : Контраст, 2007. – С. 40–42.

38. **Гончаров А. А.** Особенности формирования столбчатой структуры пленок диборидов переходных металлов / Гончаров А. А. / Сборник докладов Харьковской нанотехнологической Ассамблеи – 2007, (Харьков, ННЦ «ХФТИ», 23–27 апреля 2007 г.). Т. 1: Наноструктурные материалы. – Харьков : Контраст, 2007. – С. 43–47.

39. Особенности формирования структуры пленок диборида гафния / **А. А. Гончаров**, В. А. Коновалов, А. И. Бажин, В. А. Ступак // Сборник докладов Харьковской нанотехнологической Ассамблеи – 2008, (Харьков, ННЦ «ХФТИ», 26–30 мая 2008 г.). Т. 1: Нанотехнологии. – Харьков : Контраст, 2008. – С. 54–57.

40. **Гончаров А. А.** Описание физической модели формирования столбчатой структуры пленочных диборидов переходных металлов / А. А. Гончаров // Сборник докладов Харьковской нанотехнологической Ассамблеи – 2008, (Харьков, ННЦ «ХФТИ», 26–30 мая 2008 г.). Т. 1: Нанотехнологии. – Харьков : Контраст, 2008. – С. 58–63.

41. Основные факторы, влияющие на формирование структуры пленок диборида гафния / **А. А. Гончаров**, А. В. Агулов, В. А. Ступак, В. В. Петухов] // Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур (ФММН' 2009) : зб. наукових праць міжнародної наукової конференції, (Харків, НФТЦ МОН та НАН України, 21–23 жовтня 2009 р.). – Харків, 2009. – С. 55–58.

42. **Гончаров А. А.** Закономерности формирования структуры, субструктуры и свойств пленок диборидов переходных металлов / А. А. Гончаров // Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур (ФММН' 2009) : зб. наукових праць міжнародної наукової конференції, (Харків, НФТЦ МОН та НАН України, 21–23 жовтня 2009 р.). – Харків, 2009. – С. 59–62.

43. **Гончаров А. А.** Влияние структуры на физико-механические характеристики пленок диборидов переходных металлов / А. А. Гончаров, С. Н. Дуб, А. В. Агулов // Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур (ФММН' 2009) : зб. наукових праць міжнародної наукової конференції, (Харків, НФТЦ МОН та НАН України, 21–23 жовтня 2009 р.). – Харків, 2009. – С. 63–65.

44. **Goncharov A. A.** Structurel features of forming of films of borides of transition metals / А. А. Goncharov // Proceeding 1-st International Conference Nanomaterials : Applications and Properties, Alusta. – 2011. – P. 351–355.

45. **Гончаров А. А.** Закономерности формирования структуры, состава и свойств пленок диборидов переходных металлов / А. А. Гончаров // Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур : матеріали 5-ї Міжнародної наукової конференції, (Харків, НФТЦ МОНМС та НАН України, 12–14 жовтня 2011 р.). – Харків, 2011. – С. 27–31.

46. **Goncharov A. A.** Effekt superhardness of diborides of transitional metals / А. А. Goncharov // Proceeding 2-st International Conference Nanomaterials : Applications and Properties – 2012, (Alusta, 17–22 september 2012). – Alusta, 2012. – V. 1, № 2. – 02NFC31(2 pp).

47. Особенности магнетронного распыления мишени VB_2 в среде $Ar + N_2$ / А. И. Бажин, Т. Д. Раджабов, **А. А. Гончаров**, В. В. Петухов, В. А. Ступак, В. А. Коновалов // Взаимодействие ионов с поверхностью (ВИП – 2005) : материалы XVII Международной конференции, (Москва, 25–29 августа 2005 г.). – Москва, 2005. – С. 319–322.

48. Влияние параметров распылительной системы на синтез тонких пленок в системе Та-В / А. И. Бажин, **А. А. Гончаров**, В. В. Петухов, В. А. Ступак, В. А. Коновалов // Вакуумная наука и техника : сб. трудов XIII НТК, (Москва, 2–9 октября 2006 г.). – Москва, 2006. – С. 82–86.

49. **Goncharov A. A.** Nanoseale films coatings of borides of transition metals / A. A. Goncharov, V. A. Konovalov, V. A. Stupak // Functional Materials (ICFM – 2007) : International conference, (Ukraine, Crimea, Partenit, 1–5 october 2007). – 2007. – P. 464.

50. Влияние потенциала смещения ВЧ МРС на формирование структуры и состава пленок боридов переходных металлов / А. И. Бажин, **А. А. Гончаров**, В. А. Коновалов, В. А. Ступак // Взаимодействие ионов с поверхностью (ВИП – 2007) : труды XVIII Международной конференции, (Москва, 24–28 августа 2007 г.). – Москва, 2007. – С. 184–187.

АНОТАЦІЯ

Гончаров О. А. Фізичні основи формування структури, складу та властивостей плівок боридів та боридонітридів перехідних металів. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Сумський державний університет, Суми, 2014.

У роботі вперше встановлено закономірності формування структури, складу та властивостей плівок бориду і боридонітридів перехідних металів. Показано, що для плівок диборидів перехідних металів має місце широкий спектр структурних станів від аморфноподібного до нанокристалічного з розміром нанокристалітів від 1 до 40 нм. Систематизовано дослідження впливу розмірного чинника на склад та фізико-механічні характеристики синтезованих плівок. Найбільш характерною особливістю формування структури плівкових покриттів диборидів перехідних металів є формування нанокристалічної (стовпчастої) структури з текстурою роста площиною (00.1) з характерним розміром нанокристалітів від 20 до 50 нм. Зменшення розміру нанокристаліту приводить до втрати деяких елементів симетрії й формування аморфно-кристалічних плівок із характерним розміром 5–10 нм. Подальше зменшення приводить до втрати кристалічності і формування аморфноподібних плівок із ближнім впорядкуванням близько 1 нм.

Досліджено роль об'ємної, поверхневої та пружної складових загальної зміни енергії Гіббса на процес кристалізації наноструктурних плівок диборидів перехідних металів. Зроблено висновок про визначальний внесок вільної поверхневої енергії.

На підставі вимірювання контактних кутів змочування проведено оцінювання вільної поверхневої енергії для плівок диборидів перехідних металів різного структурного стану – від аморфноподібного до нанокристалічного. Встановлено закономірність між структурою, складом, нанотвердістю та вільною поверхневою енергією як енергетичною характеристикою поверхні.

На підставі досліджень запропоновано модель формування нанокристалічних надтвердих плівок диборидів перехідних металів, згідно з яким формування плівок відбувається за донорно-акцепторним механізмом. Залежно від енергетичних умов відбувається формування плівкових конденсатів у такій послідовності: аморфноподібний → аморфно-кристалічний → нанокристалічний текстурований стан.

Ключові слова: наноструктура, плівки, рентгенівська дифрактометрія, оже-електрона мікроскопія, дибориди перехідних металів, розмірний чинник, поверхнева енергія.

АННОТАЦІЯ

Гончаров А. А. Физические основы формирования структуры, состава и свойств пленок боридов и боридонитридов переходных металлов. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Сумской государственной университет, Сумы, 2014.

В работе впервые установлены закономерности формирования структуры, состава и свойств пленок боридов и боридонитридов переходных металлов. Показано, что для пленок диборидов переходных металлов имеет место широкий спектр структурных состояний от аморфноподобного до нанокристаллического с размером нанокристаллитов от 1 до 40 нм. Систематизированы исследования влияния размерного фактора на состав и физико-механические характеристики синтезированных пленок.

Показано, что наиболее характерной особенностью структуры пленочных покрытий диборидов переходных металлов является формирование нанокристаллической (столбчатой) структуры с текстурой роста плоскостью (00.1) с характерным размером нанокристаллитов от 20 до 50 нм. Уменьшение размера нанокристаллита приводит к потере некоторых элементов симметрии и формированию аморфно-кристаллических пленок с характерным размером 5–10 нм. Дальнейшее уменьшение приводит к потере кристалличности и формированию аморфноподобных пленок с ближним упорядочением около 1 нм.

Описаны физические процессы формирования структуры, состава и свойств пленок диборидов переходных металлов в аморфноподобном, аморфно-кристаллическом и нанокристаллическом состояниях при магнетронном распылении (ПТ и ВЧ). Показано, что основными факторами являются энергия падающих частиц, зависящая от приложенного потенциала смещения, и температура подложки, исследована их роль.

Исследована роль объемной, поверхностной и упругой составляющих общего изменения энергии Гиббса на процесс кристаллизации наноструктурных пленок диборидов переходных металлов. Сделан вывод об определяющем вкладе свободной поверхностной энергии.

На основании измерения контактных углов смачивания проведена оценка свободной поверхностной энергии для пленок диборидов переходных металлов различного структурного состояния – от аморфноподобного до нанокристаллического. Установлена закономерность между структурой, составом, нанотвердостью и свободной поверхностной энергией как энергетической характеристикой поверхности (мДж/м²).

Предложена модель формирования сверхтвердых нанокристаллических пленок диборидов переходных металлов, согласно которому формирование «сверхсте-

хиометрических» сильнотекстурированных пленок происходит по донорно-акцепторному механизму. В зависимости от энергетических условий происходит формирование пленочных конденсатов в следующей последовательности: аморфное → аморфно-кристаллическое → нанокристаллическое текстурированное состояние. При низкоэнергетическом воздействии происходит образование аморфноподобного состояния с ближним упорядочением менее 1 нм. При увеличении энергии до 28 мДж/м² в аморфной матрице формируются нанокристаллы размером 5–10 нм, соответствующие фазе диборида переходного металла. Это критический размер кристалла, при котором он еще сохраняет все присущие данному типу кристалла элементы симметрии, при этом происходит формирование sp²-связей, чем и можно объяснить резкое повышение твердости аморфно-кристаллических пленок по сравнению с аморфноподобными. Пленки столбчатой структуры с текстурой роста плоскостью (00.1), обладающие наибольшими значениями твердости, имели наибольшее значение общей свободной поверхностной энергии $\gamma^{\text{общ}}$ 44,0 мДж/м². Наибольший вклад вносит полярная компонента σ^p поверхностной энергии, которая отвечает за донорно-акцепторное взаимодействие на межфазной границе «пленка – жидкость», что является логическим объяснением образования дополнительной химической связи в пленках диборидов переходных металлов по донорно-акцепторному механизму.

Ключевые слова: наноструктура, пленки, рентгеновская дифрактометрия, оже-электронная микроскопия, дибориды переходных металлов, размерный фактор, поверхностная энергия

SUMMARY

Goncharov A. A. Physical bases of the formation of structure, composition and properties of the films borides and boro-nitrides of transitional metals. – Manuscript.

The thesis for Doctor's degree on physical and mathematical sciences, speciality 01.04.07 – solid state physics. – Sumy State University, Sumy, 2014.

In the work the conformities to law of forming of structure, composition and properties of films of boride and boro-nitrides of transitional metals are set at first. It is shown that for the films of diborides of transitional metals a wide spectrum of the structural states from the amorphous to the nanocrystalline with the size of nanocrystalites of from 1 to 40 nm takes place. The researches of influence of the size factor are on the composition and physical and mechanical descriptions of the synthesized films are systematized. The most characteristic feature of forming of structure of pellicle coverages of diborides of the transitional metals is forming of nanocrystalline (columnar) structure with the texture of increase a plane (00.1) with the characteristic size of nanocrystalites from 20 to 50 nm. The reduction at the size of nanocrystalite results to the loss of some elements of symmetry and the forming of amorphously-crystalline films with the characteristic size of 5-10 nm. The further reduction results in the loss of crystalline and the forming of amorphous films with the near organization of about 1 nm.

The investigational role of volume, superficial and resilient constituents of general change of Gibbs's energy of on the process of crystallization of nanostructural films of diborides of transitional metals. The conclusion drawn as to the qualificatory deposit of free superficial energy.

On the basis of measuring of pin corners of moistening the conducted estimation of free superficial energy for the films of diborides of transitional metals of the different structural state – from amorphous to nanocrystalline is made. The conformity to law between a structure, composition, nanohardness and free superficial energy is set , as by the power description of the surface.

On the basis of researches the offered model of forming of nanocrystalline super-hard films of diborides of transitional metals, according to that the forming of films takes place after a donor-acceptor mechanism. Depending on the power terms there is the forming of pellicle runbacks in the next sequence: amorphous → the amorphously-crystalline → nanocrystalline state.

Keywords: nanostructure, films, x-ray diffraktometry, ouger-electronic microscopy, diborides of transitional metals, dimensional factor, superficial energy.

Підп. до друку 22.05.2014. Формат 60 x 84/16.
Ум. друк. арк. 1,9. Обл.-вид. арк. 1,9.
Тираж 100 пр. Зам. № 43.

Донбаська державна машинобудівна академія
84313, м. Краматорськ, вул. Шкадінова, 72.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК №1633 від 24.12.2003

