На правах рукописи

МОШКОВ Владимир Юрьевич

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ, ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА СВЕРХТВЕРДЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Томск – 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук "Институт физики прочности и материаловедения" Сибирского отделения РАН и в Сибирском физико-техническом институте ГОУ ВПО "Томский государственный университет"

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Коротаев Александр Дмитриевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Старенченко Владимир Александрович

доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник
Иванов Юрий Федорович

Ведущая организация: Научно-исследовательский институт ядерной физики ("НИИ ЯФ") ГОУ ВПО "Томский политехнический университет"

Защита состоится 30 октября 2009 г. в 16:30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.267.07 при ГОУ ВПО "Томский государственный университет" по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 36.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке ГОУ ВПО "Томский государственный университет" по адресу: г. Томск, пр. Ленина 34а.

Автореферат разослан 29 сентября 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук, профессор И.В. Ивонин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Идеи создания высокопрочных нанокристаллических материалов, основанные на представлениях [1] о подавлении процессов роста зародышевых трещин, генерации и распространения дислокаций при уменьшении размеров кристаллитов до значений $d \leq 10$ -15 нм в настоящее время нашли эффективное использование при разработке новых методов целенаправленного синтеза покрытий, обеспечение термической стабильности их структуры и уникальных физико-механических свойств. Фактически создание и фундаментальные исследования нанокристаллических пленок и покрытий в настоящее время являются одним из перспективных направлений решения актуальной проблемы развития нанотехнологий и получения новых наноструктурных материалов [2]. Это связано, во-первых, с возможностью реализации в покрытиях структурно-фазовых состояний и элементного состава, недоступных традиционным методом получения материалов. Во-вторых, в таких пленках и покрытиях могут быть получены зерна размером до (3-5) нм, что практически недостижимо при получении наноструктурных материалов методами порошковой металлургии без их остаточной пористости. В-третьих, создание наноструктурных материалов методами глубокой деформации не позволяют получать состояния с размером зерен менее 10 нм.

Кроме того, эти состояния характеризуются высокодефектной структурой зерен и их границ. Наконец, широкое использование защитных покрытий конструкционных материалов, в качестве активных и пассивных элементов электронных и оптических приборах, адгезионных соединений и т.д. определяют необходимость фундаментальных исследований закономерностей и механизмов формирования структуры и свойств в зависимости от условий их получения.

Исходя из вышеизложенного, ***целью диссертационной работы*** является исследование закономерностей формирования, фазово-структурного состояния, особенностей структуры и свойств, в том числе их термической стабильности, сверхтвердых нанокомпозитных многоэлементных покрытий на основе TiN.

Для достижения этой цели в работе решались следующие ***задачи.***

1. Поскольку в качестве основных объектов исследования выбраны многоэлементные покрытия на основе нитрида титана, поставлена задача с применением единого комплекса различных методов исследования выполнить полную структурную аттестацию полученных в аналогичных условиях исходного TiN и легированных различными элементами (Si, Al, B, Cu, C, O) покрытий на его основе с целью выяснения влияния легирования на закономерности их формирования, характерные особенности микроструктуры, ее термической стабильности и возможности достижения сверхтвердости. Такое легирование, с нашей точки зрения, должно приводить к образованию, помимо нанокристаллической фазы на основе TiN, аморфных либо аморфно-кристаллических фаз типа боридов, карбидов, окислов и более сложных соединений с высокой твердостью и высокой когезивной прочностью с нанокристаллитами основной фазы.

При этом следует ожидать формирование новых структурных типов покрытий или особенностей их микроструктуры, необходимых для разработки отличных от общепринятой концепции выбора композиций и условий синтеза новой генерации покрытий с особыми свойствами, в частности, сверхтвердостью.

2. В качестве методов получения покрытий в настоящей работе используются магнетронное и вакуумно-дуговые способы их нанесения в сочетании с облучением низкоэнергетическими ионами азота от независимого источника (плазмогенератора газовых ионов типа "ПИНК") и, следовательно, связано с формированием в покрытиях радиационных дефектов и субструктуры роста. Поэтому одной из важнейших задач диссертации является количественное изучение субструктуры покрытий с использованием разработанной в коллективе СФТИ методики электронномикроскопического анализа кривизны-кручения кристаллической решетки с параллельными измерениями размера зерна, а также рентгенографическим измерением областей когерентного рассеяния и деформации решетки.

3. В процессе выполнения работы было обнаружено, что в зависимости от состава и условий нанесения покрытий систем Ti-Si-B-O-C-N и Ti-Al-Si-O-C-N изменяется механизм их роста от столбчатого к непрерывному динамическому зарождению зерен на поверхности растущего покрытия с формированием нанокомпозитных состояний с равноосным зерном. В этой связи, поставлена задача изучения условий изменения микроструктуры указанных покрытий близкого состава. Помимо исследования особенностей микроструктуры и упруго-напряженного состояния предполагалось получить данные, необходимые для развития методов целенаправленного управления структурой покрытий и возможности достижения сверхтвердости с различным типом их микроструктуры.

4. Анализ упруго-напряженного состояния покрытий в настоящей работе проводится электронномикроскопическим методом измерения кривизны-кручения кристаллической решетки, ранее эффективно использованном при изучении высокопрочных металлических сплавов после глубокой пластической деформации.

В настоящей работе поставлена задача изучения неоднородности кривизны-кручения решетки по объему зерен нанокристаллической фазы, наличия границ с переменным вектором разориентации в покрытиях со столбчатым механизмом роста и термической стабильности этих состояний.

5. Непосредственно использовать методику анализа кривизны кручения кривизны-кручения кристаллической решетки по смещению контуров экстинкции для исследования упруго-напряженного состояния наночастиц невозможно, т.к. размер последних меньше ширины контура. В настоящей работе поставлена задача модификации указанной методики и исследования упруго-напряженного состояния нанокомпозитных покрытий с практически равноосными нанокристаллитами нитрида титана размером менее 20 нм, распределенных в рентгеноаморфной матрице многокомпонентных покрытий.

6. Одной из задач исследований является параллельное изучение термической стабильности микроструктуры, упруго-напряженного состояния и сверхтвердости нанокомпозитных покрытий систем Ti-Si-B-O-C-N, Ti-Al-Si-O-C-N.

Вся совокупность поставленных задач исследований позволяет получить их достаточно полную структурную аттестацию.

7. В исследованных к настоящему времени нанокомпозитных покрытиях типа n-Me/a-фаза происходит деградация сверхтвердости до стандартных значений твердости соответствующей нитридной фазы. Одной из задач настоящей работы является экспериментальное обоснование возможности достижения сверхтвердости и ее высокой термической стабильности в многокомпонентных наноструктурных покрытиях при содержании в них кислорода до (4 ÷ 5) ат. %.

Научная новизна

1. При различных условиях синтеза экспериментально обнаружены два типа характерных микроструктур гетерофазных сверхтвердых покрытий на основе TiN, а именно, двухуровневая зеренная структура с размером зерна (100 ÷ 300) нм, фрагментированных на нанозерна размером (10 ÷ 20) нм с текстурой и высокими локальными напряжениями и безтекстурное состояние с наноразмерным зерном менее 20 нм. Представлена структурная модель развития фрагментации в локальных областях с высокой кривизной кристаллической решетки и найдены условия целенаправленного управления структурой многоэлементных покрытий на основе TiN при изменении температуры синтеза и степени легирования кремнием, алюминием и бором.

2. Показано, что независимо от типа микроструктуры и наличия кислорода до (4 ÷ 5) ат. % в многокомпонентных покрытиях на основе нитрида титана достигается сверхтвердость и ее высокая (до 1000 °С) термическая стабильность, свидетельствующие о перспективности разработки сверхтвердых с использованием многокомпонентных покрытий.

3. Впервые обнаружена высокая кривизна-кручение кристаллической решетки и внутренние упругие напряжения в нанокристаллической фазе нанокомпозитных сверхтвердых покрытий. Показано, что значение кривизны решетки в нанокристаллической фазе исследованных нанокомпозитных покрытий на порядок выше, нежели в покрытиях с двухуровневой зеренной структурой.

4. Показано, что внутренние напряжения в нанокристаллитах нанокомпозитных покрытий упругие, получены экспериментальные данные об их высокой (до T = 1000 °С) термической стабильности, тогда как в покрытиях с двухуровневой структурой внутренние напряжения являются упруго-пластическими. Предложна модель дипольной конфигурации кривизны кристаллической решетки в нанокристаллитах.

Научная и практическая значимость

1. Предложенная в работе методика исследования упруго-напряженного состояния нанокристаллических частиц может эффективно использоваться при анализе особенностей дефектной субструктуры наноструктурных материалов. Это имеет важное при выяснении физической природы высокой прочности таких материалов и развития технологий их создания, а также при постановке задач выяснения природы сверхтвердости в покрытиях с различным типом микроструктуры.

2. Разработанные в диссертации новые структурные модели развития фрагментации в локальных областях с высокой кривизной кристаллической решетки и модель дипольной конфигурации кривизны кристаллической решетки в нанокристаллитах, помимо самостоятельной научной значимости, представляют интерес для анализа особенностей механизмов формирования структурных состояний сверхтвердых нанокристаллических покрытий на основе TiN.

3. Представляет существенный практический интерес при разработке новых, использовании традиционных и модернизации существующих технологических методов получения сверхтвердых, термически стабильных нанокомпозитных покрытий экспериментально обоснованная на примере покрытий Ti-Si-B-O-C-N, Ti-Al-Si-O-C-N возможность достижения сверхтвердости при наличии в покрытиях высокого содержания примеси кислорода.

Достоверность полученных результатов обеспечивается физической корректностью постановки и решения задач диссертации, использованием современных экс-

периментальных методов исследования и теоретических представлений физики твердого тела, соответствием экспериментальных результатов с данными других авторов.

Вклад автора состоит в проведении экспериментов, обработке полученных результатов, совместных с научным руководителем постановке задач диссертации, формулировке выводов и положений, выносимых на защиту, написании статей по теме диссертации.

Положения, выносимые на защиту:

1. При эпитаксиальном зарождении в условиях низкой диффузионной подвижности адатомов и невысокого легирования в покрытиях на основе TiN реализуется механизм столбчатого роста с формированием микроструктуры с высокой кривизной-кручением (до 40 ÷ 50 град/мкм) кристаллической решетки и высокими локальными внутренними напряжениями до E/50, эквивалентными наличию дислокационных зарядов с плотностью избыточных дислокационных зарядов одного знака до 5×10^{11} см$^{-2}$ и последующей релаксацией в двухуровневую структуру с размером зерна 100 ÷ 300 нм, фрагментированную малоугловыми границами на области размером менее 20 нм.

2. Целенаправленным легированием до (4 ÷ 5) ат. % покрытий TiN алюминием, кремнием, бором, углеродом и кислородом формируется нанокомпозитная структура с размером зерна кристаллической фазы на основе TiN менее 15 ÷ 20 нм распределенной в рентгеноаморфной матрице, объемная доля которой достигает (30 ÷ 50) %. Независимо от типа микроструктуры и наличия кислорода не менее (4 ÷ 5) ат. % в многоэлементных покрытиях может достигаться сверхтвердость с высокой до 1000 °С термической стабильностью.

3. В нанокристаллической фазе во всем изученном интервале размеров (до 20 нм) наночастиц наблюдается широкий спектр (до 300 град/мкм) кривизны кручения кристаллической решетки и термически стабильных упругих напряжений, на порядок превышающих наблюдаемые в покрытиях с двухуровневой структурой. Основной причиной такого различия является масштабный фактор.

4. Основанные на данных экспериментального исследования структурные модели дипольной конфигурации кривизны кристаллической решетки в нанокристаллах нанокомпозитной и развития фрагментации решетки в областях дислокационных зарядов двухуровневой структуры многоэлементных покрытий на основе TiN.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на: XLVII Международной конференции "Актуальные проблемы прочности" (г. Нижний Новгород, 2008), Международных конференциях "Физика прочности и пластичности материалов" (г. Самара, 2006, 2009), Российской школе-конференции молодых ученых и преподавателей «Биосовместимые наноструктурные материалы и покрытия медицинского назначения» (г. Белгород, 2006), Всероссийских конференциях молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем» (г. Томск, 2005, 2006, 2007, 2008), Международной школе-конференции молодых ученых “Физика и химия наноматериалов” (г. Томск, 2005), Международной школе-семинаре "Многоуровневые подходы в физической мезомеханике (г. Томск, 2008), Международной научной конференции. Наноструктурные материалы – 2008: Беларусь – Россия – Украина "НАНО – 2008" (г. Минск, 2008), Международной конференции "Материаловедение тугоплавких соединения: достижения и проблемы" (г. Киев, 2008), IV

Международном семинаре "Наноструктурные материалы – 2007 Беларусь - Россия" (г. Новосибирск, 2007), 9th International conference on modification of materials with particle beams and plasma flows (Tomsk, 2008), III Международной школе "Физическое материаловедение" наноматериалы технического и медицинского назначения (гг. Самара, Тольятти, Ульяновск, Казань, 2007), Международном конкурсе научных работ молодых ученых в области нанотехнологий "Rusnanotech'08" (г. Москва, 2008), III Всероссийской конференции по наноматериалам "НАНО 2009" (г. Екатеринбург, 2009).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 26 работах. Перечень важнейших из них приведен в конце автореферата.

Структура и объём диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, четырёх разделов и заключения; содержит 165 страниц, в том числе 55 рисунков, 6 таблиц и список цитируемой литературы из 187 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, дана краткая характеристика современного состояния проблемы, сформулированы цель работы, положения, выносимые на защиту, научная новизна полученных результатов и их практическая значимость, представлена структура диссертации.

В первом разделе **" Методы, закономерности формирования и особенности микроструктуры нанокомпозитных сверхтвердых покрытий"** представлен краткий обзор наиболее важных для постановки и решения задач диссертационной работы особенностей ионно-плазменных методов нанесения покрытий, микроструктуры, свойств и условий синтеза однофазных покрытий на основе TiN, микроструктуры и закономерностей формирования нанокомпозитных сверхтвердых покрытий типа n-MeN/a–фаза, n-MeN/металл и слоистых наноструктурных покрытий.

Второй раздел посвящен постановке сформулированных выше задач диссертационной работы, обоснованию выбора материалов исследования, методов их получения и описанию методики экспериментальных исследований.

В соответствии с представленными выше задачами в настоящей работе получены покрытия на основе нитрида титана (TiN) различного состава методами ионно-плазменного синтеза, т.е. магнетронного распыления в сочетании с облучением низкоэнергетическими ионами газоразрядной азотной плазмы с использованием плазмогенератора ПИНК (плазменный источник с накаливаемым катодом), либо методом традиционного вакуумно-дугового испарения мишеней различного состава с использованием ПИНКа и без него. Условия получения покрытий различного состава приведены ниже.

Покрытия TiN толщиной около 3 мкм, были получены традиционным методом вакуумно-дугового синтеза при температуре подложки T ≈ 550 °C путем распыления Ti в атмосфере молекулярного азота при парциальном давлении 10^{-4} Торр и при температуре подложки T ≈ 400 °C в условиях одновременного облучения низкоэнергетическими (E ≈ 100 эВ) ионами азота на модифицированной технологической установке типа ННВ 6.6 Института сильноточной электроники СО РАН. Процесс напыления покрытий проводился в едином технологическом цикле с ионной очисткой поверхности подложки плазмой аргона, генерируемой плазменным источником "ПИНК" при подаче на подложку отрицательного смещения 1000 В.

На той же установке были проведены эксперименты по формированию покрытий

TiN/Cu и AlN/Cu путем распыления мишеней титана и меди (TiN/Cu) или меди и алюминия (AlN/Cu), совмещенного с облучением низкоэнергетическими ионами азота ($E_i \leq 300$ эВ) с давлением P = 0,1 Па при T_s = 450-500 °C в едином технологическом цикле с ионной очисткой поверхности подложки плазмой аргона. После ионной очистки проводилась активация поверхности подложки ионами азота энергией 300 эВ в течение 10 мин. Соотношение токов Ti, Al и Cu выбиралась таким, чтобы содержание меди в покрытиях было около 4 ат. %.

Покрытия 1, 2 системы Ti-B-Si-O-C-N, определенного методом Оже-спектроскопии электронов состава (таблица 1) получали с использованием промышленного магнетрона типа МИР-2 и плазменного источника типа ПИНК, организации "Технотрон", при различных температурах (T_s = 200 °C и 400 °C) при одновременной работе двух мишеней и плазменного генератора. В качестве катодов использовали титан марки ВТ 1-0 и композиционный катод, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) состава Ti – 33,6 %, B – 30,15 %, Si – 26,25 %, O – 4,8 %, C – 5,2 %, ат %. Распыление катодов осуществляли в смеси газов Ar + N_2 при общем давлении $P_o \approx 0{,}12$ Па и парциальном давлении азота $P_{N_2} \approx 0{,}03$ Па.

Таблица 1 – Элементный состав покрытий.

№№ покрытий	Состав покрытий, ат. %						
	Ti	Si	B	Al	O	C	N
1	46,0	0,4	0,6	-	7,3	3,0	43,0
2	39,2	5,0	6,7	-	5,6	4,7	38,8
3	36,3	3,6	-	4,3	4,4	3,2	48,2
4	47,0	0,2	-	0,8	5,0	3,0	43,0

Покрытия (3, 4) системы Ti-Al-Si-O-C-N состава (таблица 1) получены вакуумно-дуговым испарением на установке ННВ 6.0, организации "Технотрон", при одновременной работе плазмогенератора ПИНК и трех электродуговых испарителей, два из которых были изготовлены из титана ВТ1-0, третий – из спеченного методом горячего прессования сплава Al-Si с соотношением компонент Al/Si = 7/3. Синтез покрытий проводили при температуре 400-450 °C и отрицательном потенциале смещения на подложке 200 В. Содержание алюминия и кремния в покрытиях варьировалось изменением угла наклона поверхности образца относительно плазменного потока испарителя из сплава Al/Si.

Представленные покрытия наносились на подложки, изготовленные из нержавеющих сталей (316L - 02Х17Н14М2, 304 - 12Х18Н10Т), твердых сплавов (Т15К6, ВК-6-ОМ) и чистого молибдена марки МЧ. Измерения твердости покрытий были проведены методом Викерса с помощью специальной приставки к оптическому микроскопу Neophot 21 и на приборе Nano Test - 100 фирмы Micromaterials. В качестве основного метода структурных исследований использовали метод просвечивающей электронной микроскопии. Особенности высокодефектных структурных состояний изучали с использованием специально разработанного для этих целей электронномикроскопического метода анализа высоких непрерывных разориентировок.

Третий раздел **"Фазово-структурное состояние и особенности микроструктуры нанокристаллических покрытий TiN, TiN/Cu, AlN/Cu"** посвящен электронномикроскопическому исследованию полученных в аналогичных условиях однофазных покрытий TiN, n-TiN/Cu и AlN/Cu.

В разделе 3.1 показано (рис. 1), что характерной особенностью микроструктуры прилегающего к подложке тонкого (h < 150 нм) слоя покрытия TiN является нанокристаллическое состояние с размером зерна d < 20 – 25 нм. Вместе с тем, в отдель-

ных областях обнаруживаются участки эпитаксиального зарождения покрытия на подложке. Полученные результаты свидетельствуют как о случайном, так и эпитаксиальном зарождении нанокристаллов покрытия TiN с параметром решетки, а = 0,425 ± 0,001 нм.

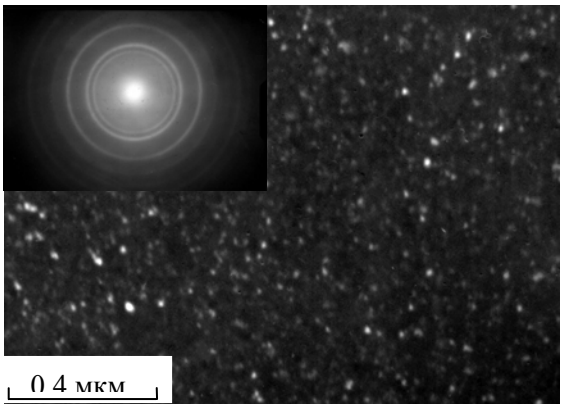

Рис. 1. Темнопольное изображение и картина дифракции структуры покрытия TiN.

Существенное изменение микроструктуры наблюдается с увеличением толщины покрытия. Электронномикроскопическое исследование покрытий показало, что на расстоянии (2 - 3) мкм от поверхности сопряжения с подложкой формируется субмикрокристаллическая (СМК) структура, особенностью которой является наличие многочисленных контуров экстинкции (рис. 2). Проведенный анализ показал, что наличие таких контуров свидетельствует о формировании в покрытиях субструктуры с высокими непрерывными разориентировками или высокой кривизной кристаллической решетки [3].

По специальной разработанной в коллективе СФТИ [3] методике измерения кривизны кристаллографических плоскостей высокодефектной субструктуры, позволяющей исключить влияние коробления фольги, были найдены компоненты тензора изгиба-кручения χ_{ij}. Оказалось, что кривизна нормальных плоскости фольги кристаллографических плоскостей составляет $\chi_{31} \approx (25 \div 35)$ град/мкм. Избыточную плотность дислокаций одного знака, геометрически необходимых для формирования такой кривизны, можно оценить по формуле $\rho_{\pm} = \rho_{+} - \rho_{-} \approx \chi_{ij}/|\mathbf{b}|$, где **b** - вектор Бюргерса дислокаций. Показано, что значения $\rho_{\pm}$ чрезвычайно велики и составляют $\rho_{\pm}(\chi_{31}) \approx (2 \div 3) \times 10^{11}$ см$^{-2}$.

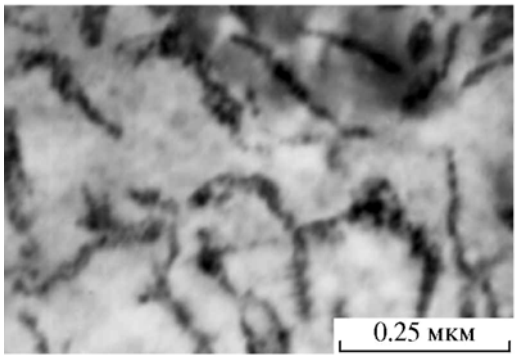

Рис. 2 Микроструктура TiN на расстоянии ~ 3 мкм от поверхности подложки

Указанные высокодефектные структурные состояния являются источниками высоких внутренних напряжений, локализованных в объеме и на границах субмикрозерен нитридных покрытий Подробнее результаты анализа кривизны-кручения решетки даны ниже на примере покрытий TiN/Cu, AlN/Cu..

Напыление покрытий TiN в комбинации с облучением ионами азота приводит к существенному изменению их тонкой структуры. В слое на расстоянии (2 - 3) мкм наблюдается высокая однородность электронномикроскопического дифракционного контраста внутри субмикрозерен (отсутствие узких контуров экстинкции). Это свидетельствует об отсутствии субструктуры с высокой кривизной кристаллической решетки и о значительном снижении локальных внутренних напряжений.

Облучение растущего покрытия низкоэнергетическими ионами обуславливает значительное изменение его механических свойств. Во-первых, такое облучение позволяет значительно (не менее чем на 200 °С) снизить температуру подложки при сохранении хорошей адгезии, во-вторых, в этих покрытиях удается вдвое повысить пластичность и в 4 раза повысить износостойкость.

В разделе 3.2 рассмотрена тонкая дефектная субструктура и упруго-напряженное состояние покрытий n-TiN/Cu и n-AlN/Cu с использованием той же методики электронно-микроскопического изучения контраста и темнопольного анализа.

Выполненный на основе расчетов картин дифракции анализ ориентационных соотношений подложки и покрытия n-TiN/Cu свидетельствует о наличии эпитаксиального зарождения покрытия с размером фрагментов d < 25 нм на нержавеющей стали (рис. 3).

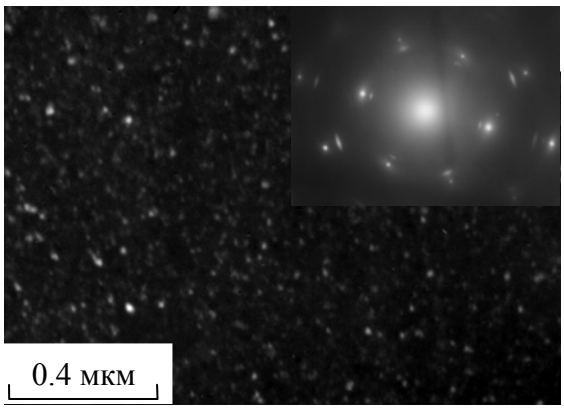

Рис. 3 Дифракционная картина и темнопольные изображения структуры покрытия TiN/Cu в области сопряжения с подложкой.

Значительное изменение микроструктуры наблюдается с увеличением толщины покрытия. Преимущественная ориентация зерен, связанная с подложкой исчезает и развивается текстура роста (рис. 4). Как показал анализ интенсивности картины микродифракции, преимущественной текстурой роста оказывается <111>.

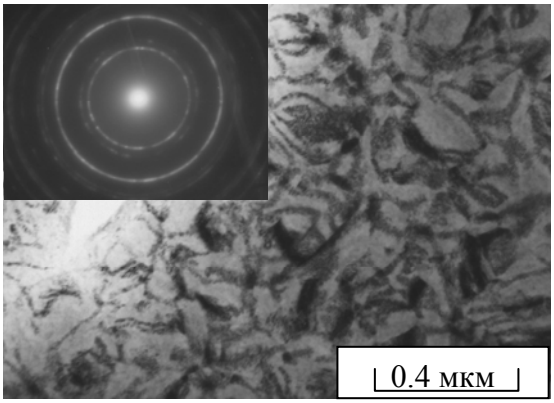

Рис. 4 Светлопольное изображение и микродифракционная картина покрытия TiN/Cu с текстурой роста (111).

Как и для покрытий TiN характерной особенностью электронномикроскопического контраста является наличие многочисленных узких изогнутых контуров экстинкции (рис. 4), которые непрерывно перемещаются при наклоне фольги в колонне микроскопа.

Тщательное электронномикроскопическое исследование характера движения экстинкционных контуров в темнопольном режиме свидетельствуют о наличии сложной двухуровневой структуры покрытий. Зерна TiN субмикронного размера фрагментированные малоугловыми границами на наноразмерные (10-15) нм области указаны на рис. 5. Это обнаруживается на темнопольном изображении по крапчатому контрасту (рис. 5) - контуры экстинкции состоят из отдельных областей, закономерно загорающихся и гаснущих при наклоне образцов. При этом в отдельных сечениях обнаруживается изменение ориентации аналогичное наблюдаемому при полигонизации изогнутых кристаллов. Схематически картина изгиба субмикрокристаллов и их фрагментов в одном из таких сечений показана на рис. 6.

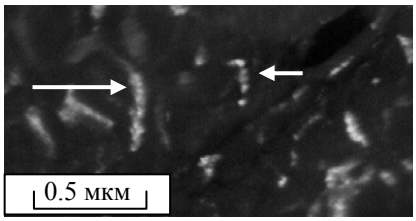

Рис. 5 Темнопольное изображения структуры нанокомпозитного покрытия TiN/Cu.

В работе [3], показано, что указанная особенность является результатом формирования специфических разориентированных дефектных субструктур с высокими локальными разориентровками. Схематически такие структурные состояния для разных способов (и интенсивности) пластической релаксации упругой энергии изогнутой решетки показаны на рис. 7. На начальных этапах формирования субструктуры происхо-

дит накопление избыточной плотности дислокаций одного знака $\rho_{\pm}$. Их хаотическому распределению (рис. 7) соответствует структурное состояние с высокими непрерывными разориентировками или высокой упруго-пластической кривизной кристаллической решетки. Для его аттестации принято использовать тензор кривизны $\hat{\chi}$, компоненты которого ($\chi_{ij} = \partial\omega_i/\partial x_j$) отражают (рис. 7) изменение ориентации кристалла путем поворотов вокруг базовых векторов системы координат x_i в направлениях x_j. Это дало основание предполагать, что при достижении некоторых значений χ_{ij} (или $\rho_{\pm}$) дислокации могут перестраиваться в более низкоэнергетические конфигурации – дислокационные стенки (рис. 7 *б*) или сетки и приводить к релаксации непрерывных разориентировок в дискретные.

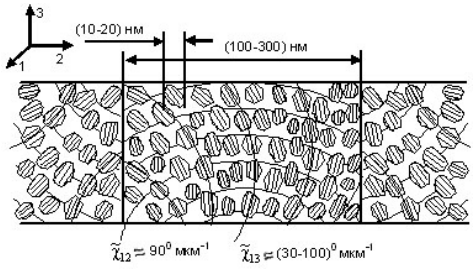

Рис. 6 Схема двухуровневой разориентированной зёренной (субзёренной) структуры.

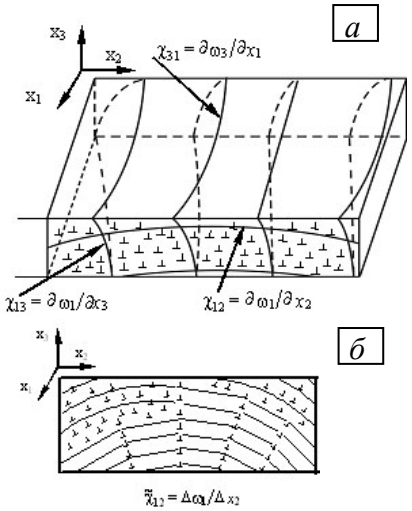

Рис. 7 Схема структурных состояний с высокими локальными градиентами ориентации кристаллической решетки при формировании субструктур с высокими непрерывными (*а*) и непрерывными плюс дискретными (*б*) разориентировками

Если указанная выше релаксация осуществляется лишь частично, могут формироваться структурные состояния с высокими локальными градиентами ориентации, которые складываются из высоких непрерывных плюс дискретных разориентировок. В этом случае в качестве количественных параметров таких разориентировок и степени дефектности указанных состояний могут служить усредненные на некоторых характерных масштабах Δr величины $\tilde{\chi}_{ij}$, определяемые по тем же правилам (рис. 7), что и компоненты тензора кривизны $\tilde{\chi}_{ij} = \Delta\omega_i/\Delta x_j$.

Введение этих параметров позволяет воспользоваться для количественной аттестации релаксированной дефектной субструктуры. В соответствии с [3] компоненты χ_{12} и χ_{13}, или их аналоги $\tilde{\chi}_{12}$ и $\tilde{\chi}_{13}$ определяются по формулам:

$$\tilde{\chi}_{12} \approx \Delta\varphi \times \mathrm{Sin}\beta/(\Delta r)$$

$$\tilde{\chi}_{13} \approx [L \times \tilde{\chi}_{12} - \Delta\gamma_0]/\Delta t$$

где $\Delta\varphi$ - величина угла наклона гониометра, соответствующая перемещению контура экстинкции на расстояние Δr; β - угол между вектором действующего отражения и направлением проекции оси наклона гониометра (**ПОН**); L - ширина контура экстинкции; $\Delta\gamma_0 \approx 0{,}5°$ – угловые размеры дифракционных максимумов в бездефектном кристалле; Δt – толщина фольги.

С помощью методики [3] были найдены значения величины компоненты $\tilde{\chi}_{21}$ до 50 град./мкм, а также компоненты тензора изгиба-кручения $\tilde{\chi}_{31}$ = 25 – 30 град./мкм (рис. 6, 7). Все это свидетельствует во-первых, о высокой плотности дефектов кристаллического строения и высоком уровне локальных внутренних напряжениях в нерелаксированных покрытиях. Во-вторых, в результате релаксации дислокацион-

ных зарядов формируется двухуровневая зеренная структура, отвечающая фрагментации зерен (100 ÷ 300) нм на области размером 10 ÷ 15 нм.

Микроструктура нанокомпозитных покрытий n-AlN/Cu вблизи поверхности сопряжения с подложкой и при увеличении толщины покрытия представляет разделение фаз нитрида алюминия A1N и меди с размером кристаллитов d < 20 нм. Исследования показывают, что значения локальных внутренних напряжений с увеличением толщины покрытия заметно не меняются. Отсутствует также текстура зарождения и роста покрытий.

В четвертом разделе **"Исследование многоэлементных сверхтвердых нанокомпозитных покрытий на основе TiN"** представлены результаты исследования особенностей фазово-структурного и упруго-напряженного состояния многоэлементных покрытий на основе TiN, полученных как с использованием магнетронного напыления, так и вакуумно-дугового испарения в сочетании с ионным облучением низкоэнергетическими ионами азота. Особое внимание уделено исследованию термической стабильности микроструктуры и сверхтвердости указанных выше многоэлементных покрытиях различного состава.

В разделе 4.1 проведено исследование характерных особенностей структуры и свойств нанокомпозитных покрытий систем Ti-B-Si-O-C-N и Ti-Al-Si-O-C-N с двухуровневой структурой.

Покрытия №1 системы Ti-Si-B-O-C-N (таблица 1). Структура прилегающего к подложке тонкого слоя покрытия аналогична представленной выше для покрытий TiN и n-TiN/Cu. С увеличением толщины покрытия в нем, во-первых, развивается текстура роста {200}, во-вторых, существенно усложняется характер дефектной и зеренной структуры, наблюдается высокая плотность относительно узких контуров экстинкции, подобных представленным на рис.4.

Характерной особенностью исследуемых покрытий является двухуровневый характер их дефектной разориентированной микроструктуры. Т.е. зерна субмикронного размера 0,1-0,3 мкм фрагментированы на более мелкие нанофрагменты 5-20 нм с малоугловыми границами. Измеренные компоненты тензора изгиба-кручения по методике [3] составляют: в приграничной области $\tilde{\chi}_{12} \approx 90°$ мкм$^{-1}$, $\tilde{\chi}_{13} \approx 35°$ мкм$^{-1}$ (рис.8 стрелка 1), а в объеме зерна $\tilde{\chi}_{13} \approx (15\text{-}20)°$ мкм$^{-1}$ (рис.8 стрелка 2). Твердость покрытий 1 достигает значений, характерных для сверхтвердых покрытий и составляет H_μ = 43 – 46 ГПа

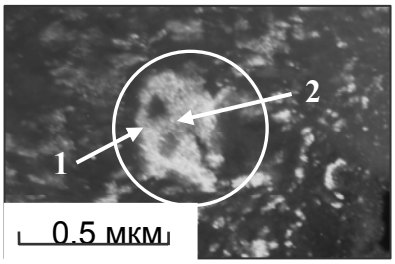

Рис. 8 Темнопольное изображение покрытия №1.

Покрытия №4 системы Ti-Al-Si-O-C-N (таблица 1). Характерные особенности микроструктуры покрытий №4 качественно аналогичны рассмотренным выше покрытиям TiN, TiN/Cu, Ti-Si-B-O-C-N. Как и в ранее изученных обнаруживается двухуровневая структура, в которой зерна субмикронного 0,1 ÷ 0,3 мкм размера фрагментированы малоугловыми границами на наноразмерные (15 ÷ 20) нм области. Найденные по методике [3] компоненты тензора изгиба-кручения плоскостей решетки, перпендикулярных (χ_{12}) и параллельных (χ_{13}) электронному пучку имеют значения до (25 ÷ 30) град/мкм$^{-1}$ и (15 ÷ 20) град/мкм$^{-1}$, соответственно. Отметим, что вблизи высокоугловых границ значения χ_{12}, χ_{13} тензора изгиба-кручения в (1,5 ÷ 2) раза превышают найденные в объеме зерен субмикронного размера. Найден-

ные электронномикроскопически характерные особенности микроструктуры дают основание предполагать механизм столбчатого роста этих покрытий. Значение микротвердости достигает величины H_μ = 47,1 ГПа, т.е. как и для покрытия 1 реализуется сверхтвердость.

Рентгенографически обнаруживается помимо кристаллической аморфная фаза, объемная доля которой составляет до (25 ÷ 30) %. Интересно, что найденные рентгенографически размеры областей когерентного рассеяния (14 ÷ 20) нм совпадают с размерами найденных электронномикроскопически фрагментов (субзёрен) субмикронных зерен.

В разделе 4.2 проведено исследование характерных особенностей структуры и свойств покрытий систем Ti-B-Si-O-C-N и Ti-Al-Si-O-C-N с увеличенной объемной долей (по сравнению с рассмотренными в предыдущем разделе) легирующих элементов.

Покрытия №2 системы Ti-Si-B-O-C-N (таблица 1). При увеличении содержания кремния и бора структура покрытия существенно изменилась по всей толщине. Вблизи поверхности сопряжения покрытия с подложкой обнаруживается нанокристаллическая структура с имеющими случайную ориентацию зернами размерами d ≈ 10 нм, отсутствует эпитаксиальная связь между подложкой и покрытием. Кроме этого на микродифракционных картинах обнаруживается повышенный диффузный фон, который указывает на то, что покрытие имеет аморфную составляющую.

С увеличением толщины покрытия его структура остается нанокристаллической. Оценка объёмной доли рентгеноаморфной компоненты в данном покрытии на основе обработки профиля линии рентгеновской дифрактограммы даёт величину ~ 50 %. Твердость покрытий составила H_μ = 41,2 ГПа.

Таким образом, оптимизацией состава и условий напыления могут быть получены сверхтвердые нанокомпозитные с равноосным зерном размером менее 20 нм покрытия системы Ti-Si-B-O-C-N с высоким содержанием примесей кислорода и углерода.

Покрытия №3 системы Ti-Al-Si-O-C-N (таблица 1). С увеличением содержания Al и Si в покрытиях системы Ti-Al-Si-O-C-N наблюдаются исключительно равноосные зерна размером d ≤ 20 нм и отсутствие текстуры. Найденная рентгенографически объемная доля рентгеноаморфной фазы достигает (30-50 %) (рис.9), а значения размера блоков когерентного рассеяния фазы на основе TiN оказываются того же порядка что и найденные электронномикроскопически 13 – 17 нм. Покрытия имеют значения H_μ = 44,3 ГПа, т.е. являются сверхтвердыми. Таким образом, покрытия 2, 3 имеющие равноосный наноразмер зерна, т.е. по определению нанокомпозитные, как и покрытия 1, 4 с двухуровневой структурой, являются сверхтвердыми. При этом наноструктурные покрытия 3 имели меньшую твердость, а именно H_μ = 44,3 ГПа по сравнению с твердостью H_μ = 47,1 ГПа покрытий 4 с двухуровневой структурой.

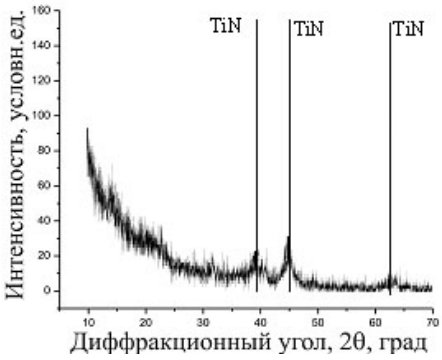

Рис. 9 Спектр рентгеновской дифракции покрытия 3, после осаждения.

Тем не менее, независимо от размера зерна и найденных особенностей микроструктуры покрытия системы Ti-Al-Si-O-C-N являются сверхтвердыми. Таким образом, размер зерна не является

определяющим фактором прочностных свойств покрытий системы Ti-Al-Si-O-C-N.

В разделе 4.3 проводилось исследование термической стабильности характеристик микроструктуры и сверхтвердости покрытий систем Ti-Si-B-O-C-N и Ti-Al-Si-O-C-N с двухуровневой структурой.

Покрытия систем Ti-Si-B-O-C-N №1 и Ti-Al-Si-O-C-N №4 (таблица 1).

Для изучения термической стабильности микроструктуры и твердости, покрытия с двухуровневой зеренной структурой отжигались при температурах 400-1100 °С. Отжиг проводили с использованием печи ШСВЛ в вакууме ~ 10^{-5} Торр. Результаты исследования термической стабильности покрытий с двухуровневой структурой оказались качественно подобными, поэтому проиллюстрируем их на примере покрытий системы Ti-Al-Si-O-C-N (покрытие 4). Изменение твёрдости покрытий обеих систем в зависимости от температуры отжига представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Зависимость твёрдости покрытий от температуры отжига.

Температура отжига, °С	исходное	400	600	800	900	1000	1100
	Твердость, ГПа						
Покрытие 1	43	38,0	37,3	38,1	38,0	36,0	31,0
Покрытие 4	47,1	-	38,2	38,0	38,2	36,3	24,0

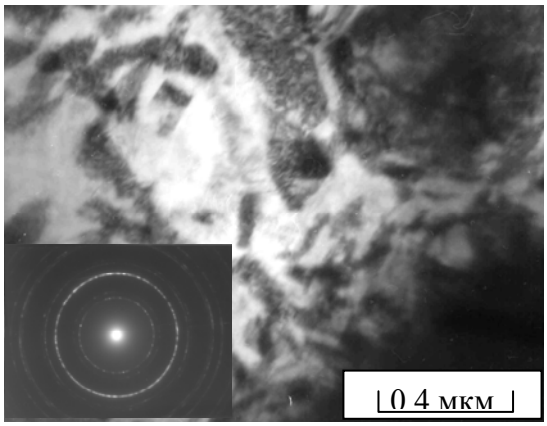

Рис. 10 Светлопольное изображение и картина дифракции структуры покрытий 4 после осаждения

Результаты исследований показали что, во-первых, покрытия сохраняют высокую твёрдость до температуры отжига 1000 °С включительно, во-вторых, качественных особенностей микроструктуры после отжига в вакууме в течение 1 часа при T_o < 1000 °С в покрытиях 4 не обнаруживается (рис. 10, 11). Правда при температурах отжига $T_o \leq 600$ °С наблюдается некоторое снижение H_μ, составляющее около 20 % исходного значения. В соответствии с известными литературными данными [4] такое снижение связывается с отжигом радиационных точечных дефектов. Значения количественных параметров, характеризующих микроструктуру и дефектность решетки после отжига при T < 1000 °С для покрытий 4 (рис. 11), составляют $\tilde{\chi}_{21}$ = (30 ÷ 40) град/мкм и $\tilde{\chi}_{31}$ = (20 ÷ 30) град/мкм и оказываются того же порядка, что и найденные в состояниях после осаждения покрытий. Оценка плотности избыточных дислокаций $p_\pm = (2 \div 4)\times10^{11}$ см$^{-2}$ и поперечных размеров столбчатых кристаллов d = 100 ÷ 300 нм также не дают возможности обнаружить существенных изменений микроструктуры после отжига.

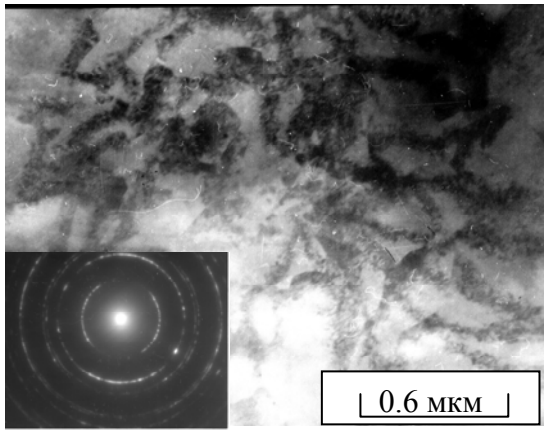

Рис. 11 Светлопольное изображение и картина дифракции структуры покрытия 4 после отжига 900 °С в течение 1 ч.

Таким образом, в покрытиях систем Ti-Si-B-O-C-N и Ti-Al-Si-O-C-N с двухуровневой зеренной структурой кривизна-кручение решетки и, соответственно, высокий уровень локаль-

ных внутренних напряжений имеют высокую термическую стабильность.

В разделе 4.4 проводилось исследование термической стабильности не только твердости, размера зерна, но и тонкой дефектной субструктуры и упруго-напряжённого состояния нанокристаллов нитрида титана.

На рис. 12, 13 представлены выбранные для анализа участки нанокристаллической структуры покрытий, по которым видно, что, во-первых, наблюдаемые на этих рисунках области когерентного рассеяния (ОКР) являются либо отдельными зернами, либо дискретно разориентированными фрагментами зерен. Так на рис. 12 большое количество ОКР размерами около 10 нм представляют собой отдельные нанокристаллы (нанозерна с высокоугловыми границами). На рис. 13 наблюдаются области (1, 2) размерами до 40 нм, содержащие ОКР близкой ориентации, которые можно трактовать как нанозерна указанного выше размера, содержащие фрагменты с малоугловыми границами разориентации. Во-вторых, практически все наблюдаемые на рис. 12 и 13 ОКР имеют форму, близкую к равноосной. Об этом свидетельствует то, что в процессе наклона фольги в гониометре на углы в диапазоне до 40° на темнопольных изображениях не обнаружено заметных изменений размеров и формы ОКР. В-третьих, статистический анализ показал, что размеры нанозерен с внутренней фрагментированной структурой, как правило, не превышают 40 нм, а размеры составляющих их ОКР изменяются в пределах от 5 до 20 нм с максимумом кривой распределения по размерам при d ≈ 10 нм.

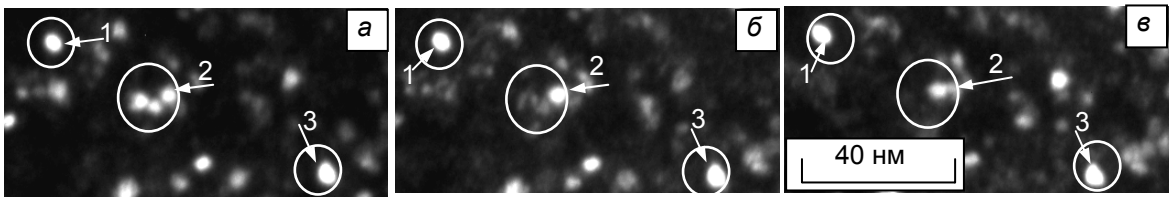

Рис. 12 Темнопольные изображения микроструктуры покрытия при различных углах наклона гониометра, после осаждения. *а* – φ = 0°; *б* - φ = 1,4°; *в*- φ = 3,5°.

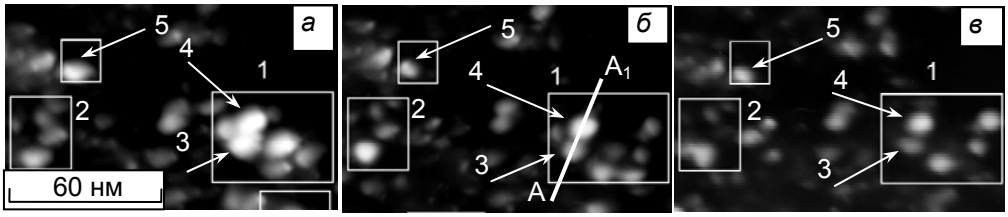

Рис. 13 Темнопольные изображения микроструктуры покрытия в зависимости от угла наклона гониометра после отжига 1000° С. *а* – φ = 0°, *б* – φ = 2°, *в* – φ = 4°.

Наиболее интересный результат получен нами в процессе темнопольного анализа внутренней структуры нанокристаллов. Оказалось, что, внутри как отдельных нанокристаллов (нанозерен размерами от 10 до 20 нм), так и нанофрагментов указанного размера с малоугловыми границами наблюдаются необычно высокие градиенты ориентации, соответствующие значениям компонент тензора кривизны кристаллической решетки до (200-300) град/мкм. Проиллюстрируем этот результат на примере нескольких нанокристаллов, представленных на рис. 12 и 13.

Как видно из рис.12, 13 нанокристаллы, обозначенные стрелками, сохраняют достаточно высокую интенсивность дифракционного контраста в широком интервале углов наклона образца в гониометре Δφ ≈ 3,5° ÷ 4°. В соответствии с формулой

$\chi_{31} \approx (\Delta\varphi \times \sin\beta - \Delta\gamma_0)/\Delta r$, в нанокристаллах размерами Δr = (10-15) нм эта кривизна должна лежать в пределах ≈ (150-250) град/мкм.

Рассмотрим для примера поведение контуров экстинкции двух соседних ОКР (нанофрагментов с малоугловыми границами), показанных стрелками 3 и 4 в нанозерне 1 на рис.13. В процессе изменения угла наклона в гониометре от 4° до 0° (при $\beta \approx 90°$) размеры этих ОКР постепенно увеличиваются таким образом, что в конечном итоге (рис. 13 *а*) они сливаются. При этом в процессе наклона фольги на 2° (рис. 13 *в* и 13 *б*) между ОКР остается зона с очень низкой интенсивностью дифракционного контраста. Это однозначно свидетельствует о том, что в показанном на рис. 13 *б* сечении AA_1 в этой зоне ориентация формирующих дифракционный контраст кристаллографических плоскостей на 2° отличается от таковой в центре ОКР. Поскольку увеличение размера ОКР в рассматриваемых нанофрагментах в процессе изменения ориентации фольги происходит непрерывно, указанное выше изменение ориентации можно считать непрерывным. Расстояние, на котором наблюдается это изменение, составляет около 10 нм. Следовательно, градиент ориентации (или компонента χ_{21} тензора кривизны) составляет в этой области $\chi_{21} \approx$ 200 град/мкм.

Схема, иллюстрирующая характер разориентаций в рассмотренной выше области, приведена на рис. 14. Эта схема иллюстрирует, в частности, тот факт, что в сечении AA_1 пара анализируемых здесь ОКР представлена набором дипольных конфигураций с высокими непрерывными разориентациями кристалла.

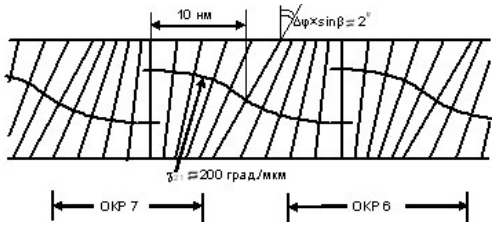

Рис. 14 Схема разориентировок в сечении AA_1 на рисунке 13

Исследование термической стабильности представленного выше структурного состояния показало, что в процессе отжигов покрытий в вакууме в течение 1 ч при температурах до 1000 °С включительно наблюдается лишь частичная релаксация этого состояния, которая заключается в увеличении относительного количества нанофрагментов с нулевым изгибом-кручением при уменьшении доли нанофрагментов с максимальными (200-300 град/мкм) значениями компонент тензора кривизны. При этом изменения размеров нанозерен и ОКР не обнаружено.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. В покрытиях на основе TiN найдены два типа характерных микроструктур. Показано, что в условиях низкой диффузионной подвижности атомов синтезируемого покрытия формируется двухуровневая зеренная структура с размером зерна сотни нанометров, фрагментированных на нанозерна размером (10÷20) нм, наличием текстуры и высокими локальными напряжениями. Развиты представления о столбчатом механизме роста таких покрытий. Представлена структурная модель развития фрагментации в локальных областях с высокой кривизной кристаллической решетки, эквивалентной дислокационным зарядам высокой $\rho_{\pm} \sim 10^{11}$ см$^{-2}$ плотности. Предполагается, что фрагментация происходит в результате полигонизации высокодефектных упруго-напряженных столбчатых кристаллов. В условиях формирования двухуровневой структуры на поверхности сопряжения подложка-покрытие наблюдается эпитаксиальное зарождение покрытий.

2. При температурах синтеза отвечающих высокой подвижности точечных дефектов и атомов азота формируется стабильное безтекстурное состояние многоэле-

ментных покрытий на основе TiN с наноразмерным зерном. Образованию таких покрытий способствует легирование кремнием, алюминием и бором. Таким образом, найдены условия целенаправленного управления структурой исследуемых покрытий.

3. Наличие в составе исследованных покрытий на основе TiN кислорода, углерода, кремния, алюминия и бора приводит, по-видимому, к образованию, помимо нанокристаллической фазы $Ti_{1-x}Si_xN$, аморфных или аморфно-кристаллических фаз типа боридов, карбидов, окислов и более сложных соединений с высокой твердостью и прочными межатомными связями. Это определяет формирование сверхтвердости при толщине зернограничного слоя, превышающего 1 нм. При этом, несмотря на значительное количество кислорода и углерода, в отличие от известных покрытий типа n-MeN/a-Si_3N_4, не наблюдается деградации сверхтвердости. Предполагается, что последнее с точки зрения снижения требования к чистоте покрытий по примесям упрощает технологию, так что наиболее перспективными сверхтвердыми покрытиями должны быть многоэлементные покрытия.

4. Показано, что в покрытиях систем Ti-Si-B-O-C-N и Ti-Al-Si-O-C-N может быть сформирована фаза на основе TiN с нанокристаллической или двухуровневой зеренной структурой, распределенной в рентгеноаморфной фазе, объемная доля которой составляет (20 – 50) %. Характер зеренной структуры и механизм роста покрытий можно целенаправленно изменять легированием или изменением температуры осаждения покрытий.

5. Установлено, что независимо от структурного состояния и состава покрытия являются сверхтвёрдыми и обладают высокой термической стабильностью сверхтвердости и микроструктуры до температур $T \approx 1000$ °C. Снижение твердости наблюдается при $T > 1000$ °C в результате дислокационного возврата и развития начальных стадий рекристаллизации.

Высказано предположение, что высокие прочностные свойства покрытий обусловлены наличием дислокационной субструктуры и высоким сопротивлением сдвигу рентгеноаморфных фаз по границам нанокристалитов фазы на основе TiN.

6. Впервые обнаружена высокая кривизна-кручение кристаллической решетки и внутренние упругие напряжения в нанокристаллической фазе нанокомпозитных сверхтвердых покрытий. При этом наблюдается широкий спектр значений кривизны от нулевых до 300 град/мкм во всем изученном (до 20 нм) интервале значений размеров областей когерентного рассеяния нанокристаллитов нитрида титана.

7. Значение кривизны решетки в нанокристаллической фазе исследованных нанокомпозитных покрытий на порядок выше, нежели в покрытиях с двухуровневой зеренной структурой. Основным фактором такого различия является масштабный фактор – малый размер (менее 20 нм) нанокристаллитов в нанокомпозитном состоянии покрытий в сравнении с размером зерна (100 ÷ 300) нм в покрытиях с двухуровневой зеренной структурой.

8. Показано, что внутренние напряжения в нанокристаллитах упругие, тогда как в покрытиях с двухуровневой структурой внутренние напряжения обусловлены дислокационными зарядами (избыточными дислокациями одного знака) и являются упруго-пластическими.

9. Выполнена оценка величины упругих напряжений в нанокристаллитах в нанокомпозитных покрытиях и получены данные об их высокой (до $T = 1000$ °C) термической стабильности. Предложна модель дипольной конфигурации кривизны кристаллической решетки в нанокристаллитах и высказаны предположения о природе структурных дефектов, обуславливающих наличие этой кривизны.

10. Вся совокупность полученных экспериментальных данных свидетельствует о высокой эффективности электронно-микроскопического изучения кривизны-кручения кристаллической решетки для анализа дефектного и упруго-напряженного состояния нанокристаллитов в наноструктурных материалах.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертаций:

1. Коротаев А. Д., Тюменцев А.Н., Пинжин Ю.П., Коваль Н.Н.,. Гончаренко И.М, Тухфатуллин А.А., Нестеренков В.А., *Мошков В.Ю.* Комбинированные методы вакуумно-дугового синтеза твердых и нанокомпозитных сверхтвердых покрытий на основе TiN // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2004. – № 12. – С. 15-21.

2. Коротаев А.Д., *Мошков В.Ю.*, Овчинников С.В., Пинжин Ю.П., Савостиков В.М., Тюменцев А.Н. Наноструктурные и нанокомпозитные сверхтвердые покрытия // Физическая мезомеханика. – 2005. – Т. 8, № 5. – С. 103-116.

3. *Мошков В.Ю.*, Коротаев А.Д., Пинжин Ю.П., Овчинников С.В. Микроструктура нанокомпозитных сверхтвердых покрытий Ti-Si-B-N, полученных магнетронным методом // Изв. вузов. Физика. – 2006. – № 3. Приложение. – С. 54-55.

4. Pinzhin Yu.P., Ovchinnikov S.V., Tyumentsev A.N., Korotaev A.D., *Moshkov V.Yu.*, Savostikov V.M., Borisov D.P. Superhard Nanocomposite and Nanostructural Ti-Si-B-N Coatings // Изв. вузов. Физика. – 2006. – № 8. Приложение. – С. 508-512.

5. Коротаев А.Д., Тюменцев А.Н., Пинжин Ю.П., Овчинников С.В., *Мошков В.Ю.*, Коваль Н.Н., Гончаренко И.М. Структурно-фазовые состояния нанокристаллических покрытий нитридов металлов // Физика и химия обработки материалов. – 2006. – № 6 – С. 32-40.

6. Коротаев А.Д., *Мошков В.Ю.*, Овчинников С.В., Пинжин Ю.П., Тюменцев А.Н., Сергеев В.П., Борисов В.Д., Савостиков В.М. Многокомпонентные твердые и сверхтвердые субмикро- и нанокомпозитные покрытия на основе нитридов титана и железа // Физ. мезомеханика. – 2007. – Т. 10, № 3. – С. 39-52.

7. Савостиков В.М., Борисов Д.П., Сергеев С.М., *Мошков В.Ю.* Комбинированные технологии магнетронного осаждения нанокристаллических покрытий и формирования градиентно-композиционных структур с применением газового плазмогенератора // Изв. вузов. Физика. – 2007. – № 9. Приложение. – С. 390-393.

8. Коротаев А.Д., Борисов Д.П., *Мошков В.Ю.*, Овчинников С.В., Оскомов К.В., Пинжин Ю.П., Савостиков В.М., Тюменцев А.Н. Нанокомпозитные и наноструктурные сверхтвердые покрытия системы Ti-Si-B-N // Изв. вузов. Физика. – 2007. – № 10. – С. 13-23.

9. Коротаев А.Д., Борисов Д.П., *Мошков В.Ю.*, Овчинников С.В., Пинжин Ю.П., Савостиков В.М., Тюменцев А.Н. Особенности и термическая стабильность микроструктуры и прочностных свойств покрытий системы Ti-Al-Si-O-C-N // Изв. вузов. Физика. – 2008. – № 11. – С. 56-64.

10. Коротаев А.Д., Борисов Д.П., *Мошков В.Ю.*, Овчинников С.В., Пинжин Ю.П., Тюменцев А.Н. Нанокомпозитные и наноструктурные сверхтвердые покрытия системы Ti-Si-B-N // Перспективные материалы – 2009. – № 2. – С. 55-67.

11. Коротаев А.Д., Борисов В.Д., *Мошков В.Ю.*, Овчинников С.В., Пинжин Ю.П., Тюменцев А.Н. Упруго-напряженное состояние многоэлементных сверхтвердых покрытий // Физ. мезомеханика. – 2009. – Т. 12, № 4. – С. 79-91.

Публикации в других научных изданиях:

12. *Мошков В.Ю.*, Коротаев А.Д., Тюменцев А.Н., Пинжин Ю.П., Овчинников С.В. Особенности упруго-напряженного состояния субмикро- и нанокомпозитных покрытий на основе нитрида титана // Физика прочности и пластичности материалов : сб. тезисов XVI Международной конференции. 26-29 июня 2006 г., Самара. – Самара, 2006. – С. 137.

13. *Мошков В.Ю.,* Коротаев А.Д., Пинжин Ю.П., Овчинников С.В., Савостиков В.М., Борисов Д.П. Исследование особенностей микроструктуры и свойства покрытий системы Ti-Si-B-N // II Всероссийская конференция по наноматериалам "НАНО 2007", IV Международный семинар "Наноструктурные материалы – 2007 Беларусь - Россия" : сб. тез. 13-16 марта 2007 г., Новосибирск. – Новосибирск, 2007. – С. 197.

14. Коротаев А.Д., *Мошков В.Ю.***,** Овчинников С.В., Пинжин Ю.П., Тюменцев А.Н. Многокомпонентные нанокомпозитные сверхтвердые покрытия на основе нитрида титана // Материаловедение тугоплавких соединений: достижения и проблемы : труды международной конференции. 27-29 мая 2008 г., Киев, Украина. – Киев, 2008. – С. 175.

15. *Мошков В.Ю.*, Коротаев А.Д., Пинжин Ю.П.**,** Овчинников С.В. Микроструктура и свойства многокомпонентных нанокомпозитных сверхтвердых покрытий на основе TiN, полученных методом ионно-плазменного напыления // Актуальные проблемы прочности : материалы XLVII Международной конференции. 1-5 июля 2008 г., Нижний Новгород. – Н. Новгород, 2008. – С. 29-31.

16. Ovchinnikov S.V., Korotaev A.D., Pinzhin Yu.P., Tyumentsev A.N., *Moshkov V.Yu.*, Borisov D.P., Savostikov V.M. Thermal Stability of Nanostructured Superhard Coatings on the Basic of TiN // Proceedings 9th International conference on modification of materials with particle beams and plasma flows. 21-26 September 2008., Tomsk. – Tomsk, 2008. – P. 478-482.

17. *Мошков В.Ю.*, Коротаев А.Д., Пинжин Ю.П., Овчинников С.В. Перспективные многокомпонентные нанокомпозитные сверхтвердые покрытия на основе TiN, полученные методом ионно-плазменного напыления // Международный конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий "Rusnanotech'08" : сб. тезисов докладов участников. 3-12 декабря 2008 г., Москва. – М., 2008. – С. 213-214.

18. *Мошков В.Ю.*, Коротаев А.Д., Пинжин Ю.П., Овчинников С.В. Термическая стабильность микроструктуры нанокомпозитных сверхтвердых покрытий системы Ti-Si-B-N // НАНО 2009 : тез. докл. III Всероссийской конференции по наноматериалам. 20-24 апреля 2009 г., Екатеринбург. – Екатеринбург. 2009. – С. 481-482.

19. *Мошков В.Ю.*, Коротаев А.Д., Пинжин Ю.П., Овчинников С.В. О природе сверхтвердости нанокомпозитных покрытий на основе TiN // Физика прочности и пластичности материалов : сб. тезисов XVII Международной конференции. 23-25 июня 2009 г., Самара. – Самара, 2009. – С. 265.

Список цитируемой литературы:

1. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М. : Логос, 2000. – 271 с.

2. Andrievski R.A. Nanostructured superhard films as typical nanomaterials // Surface and Coatings Technology. – 2007. – V. 201. – P. 6112-6116.

3. Коротаев А.Д., Тюменцев А.Н., Суховаров В.Ф. Дисперсное упрочнение тугоплавких металлов. – Новосибирск : Наука, 1989. – 211 с.

4. Hultman L. Thermal stability of nitride thin films // Vacuum. – 2000. – V. 57. – P. 1-30.