

УДК 621.793.18 : 620.17 : 620.193

DOI dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-4-55-62

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПОКРЫТИЙ В СИСТЕМЕ Si–B–C–N, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ МИШЕНЕЙ SiBC

© 2015 г. **Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, А.Н. Шевейко,  
Е.А. Левашов, Д.В. Штанский**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Научно-учебный центр СВС МИСиС–ИСМАН, г. Москва

*Статья поступила в редакцию 17.03.15 г., доработана 20.04.15 г., подписана в печать 24.04.15 г.*

Методом магнетронного распыления спеченных мишеней Si–B–C получены аморфные тонкопленочные покрытия Si–B–C–(N). Структура покрытий исследована с применением рентгенофазового анализа, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, сканирующей зондовой микроскопии, оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Механические и трибологические свойства покрытий определены с помощью методов наноиндентирования, скратч-тестирования и трибологических испытаний. Исследована жаростойкость покрытий в диапазоне температур 1200–1600 °С. Установлено, что покрытия оптимального состава обладают твердостью 20 ГПа, модулем упругости 210 ГПа, упругим восстановлением 53 %, коэффициентом трения 0,6 в паре с твердосплавным шариком, а также жаростойкостью выше 1200 °С, что обусловлено формированием на их поверхности защитной пленки на основе SiO<sub>2</sub>. Покрытия, осажденные из мишени состава Si<sub>70</sub>B<sub>25</sub>C<sub>5</sub> в среде Ar+15%N<sub>2</sub>, помимо высокой жаростойкости при *t* = 1200 °С и выдержке в течение 12 ч показали стойкость к кратковременным тепловым нагрузкам при температурах 1400, 1500 и 1600 °С.

**Ключевые слова:** катоды SiBC, покрытия Si–B–C–N, магнетронное напыление, твердость, коэффициент трения, жаростойкость, кинетика окисления.

Amorphous thin-film Si–B–C–(N) coatings are fabricated by magnetron sputtering of sintered Si–B–C targets. The coating structure is investigated using X-ray phase analysis, scanning and transmission electron microscopy, scanning probe microscopy, glow-discharge optical emission spectroscopy, and Raman spectroscopy. Mechanical and tribological properties of coatings are determined using nanoindentation, scratch testing, and pin-on-disc testing. The oxidation resistance of coatings is investigated in a temperature range of 1200–1600 °C. It is established that coatings of the optimal composition possess hardness of 20 GPa, elasticity modulus of 210 GPa, elastic recovery of 53 %, friction coefficient of 0,6 against cemented carbide ball, and oxidation resistance above 1200 °C due to the formation of the SiO<sub>2</sub>-based protective film on their surface. Coatings deposited by sputtering the target of the Si<sub>70</sub>B<sub>25</sub>C<sub>5</sub> composition in Ar + 15%N<sub>2</sub> medium showed oxidation resistance both under long-term heating at *t* = 1200 °C for 12 h and short-term heating at temperatures of 1400, 1500, and 1600 °C.

**Keywords:** SiBC cathodes, Si–B–C–N coatings, magnetron sputtering, hardness, friction coefficient, heat resistance, oxidation kinetics.

### Введение

Керамические материалы в системе Si–B–C–N представляют большой практический интерес благодаря своей высокой жаростойкости до температу-

ры 1700 °С и термической стабильности до 2000 °С [1]. Защитные покрытия Si–B–C–N в большинстве случаев получают шликерным методом [2], электро-

*Кирюханцев-Корнеев Ф.В.* – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН, доцент кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) МИСиС (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (495) 638-46-59. E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru.

*Шевейко А.Н.* – науч. сотрудник НУЦ СВС. E-mail: sheveyko@mail.ru.

*Левашов Е.А.* – докт. техн. наук, проф., акад. РАЕН, директор НУЦ СВС, зав. кафедрой ПМиФП. Тел.: (495) 638-45-00. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

*Штанский Д.В.* – докт. физ.-мат. наук, гл. науч. сотрудник НУЦ СВС, профессор кафедры ПМиФП. E-mail: shtansky@shs.misis.ru.

формованием [3], химическим осаждением из пара при активации плазмой (ВЧ-плазмой [4], плазмой электронного циклотронного резонанса [5], плазмой постоянного тока при инжекции раствора [6] и др.). К недостаткам перечисленных способов можно отнести сложность управления составом покрытий и высокие концентрации примесей О и Н, связанные с использованием в технологиях осаждения растворов и органических соединений. Известно, что примесь кислорода может существенно понижать механические свойства покрытий [7].

В связи с этим за последние 10 лет основное внимание исследователей сместилось в сторону использования для осаждения покрытий Si—В—С—(N) вакуумных ионно-плазменных технологий, таких как импульсное магнетронное распыление [8], магнетронное распыление на постоянном токе [9], ионное распыление [10, 11], ионная имплантация [12]. Данные методы обеспечивают контроль состава и структуры покрытий путем изменения энергетических характеристик распылительных источников и подбора парциального давления реакционного газа — азота. Пониженное содержание примесей достигается за счет использования чистых материалов мишеней и высокочистых газов, а также высокого вакуума в процессе нанесения покрытий.

Целью данной работы являлось получение методом магнетронного напыления на постоянном токе тонкопленочных покрытий Si—В—С—N с применением спеченных мишеней Si—В—С, а также исследование их структуры и свойств.

## Методика проведения эксперимента

Для осаждения покрытий Si—В—С—N использовались мишени двух составов, ат. %: 70 Si, 25 В, 5 С ( $\text{Si}_{70}\text{B}_{25}\text{C}_5$ ) и 70 Si, 15 В, 15 С ( $\text{Si}_{70}\text{B}_{15}\text{C}_{15}$ ) диаметром 120 мм и толщиной 10 мм, полученные с использованием элементарных порошков кремния ( $d < 63$  мкм), бора черного марки Б-99А и углерода технического П804Т (сажа) по технологии горячего прессования на установке DSP-515 SA («Dr. Fritsch», Германия). Выбор составов мишеней был основан на результатах работы [8], где для покрытий системы Si—В—С—N был достигнут рекордный уровень жаростойкости. Процесс получения мишеней осуществлялся в вакууме при остаточном давлении  $10^{-2}$  мм рт. ст. Изотермическая выдержка при температуре 1000 °С и давлении 30 МПа составляла 15 мин.

Покрытия Si—В—С—N были нанесены с помощью метода магнетронного напыления при давлении 0,2 Па. В качестве рабочего газа использовался аргон или газовая смесь Ar + N<sub>2</sub> с содержанием азота  $C_{\text{N}_2} = 15$  %. Ток магнетрона составлял 0,5—0,8 А, напряжение — 650 В, время осаждения варьировалось в диапазоне 45—60 мин. Вывод мишеней на рабочий режим осуществлялся следующим образом. При комнатной температуре мишень имеет очень высокое электросопротивление, что не позволяет поднять ток разряда выше 0,1 А. Поэтому для ее разогрева и обеспечения рабочего тока на уровне 0,8 А на магнетрон с закрепленной на нем мишенью в начальный момент времени направлялся поток ионов Ag<sup>+</sup>, генерируемый ионным источником. Напряжение на нем составляло 3 кВ, ток — 50 мА. Дополнительная косвенная ионизация рабочего газа позволяла обеспечить требуемый ток и разогрев мишени до  $t \sim 500$  °С, а следовательно, и ее необходимую электропроводность. В дальнейшем температура поддерживалась самостоятельно за счет разряда на магнетроне.

В качестве подложек использовались пластины поликора (поликристаллического оксида алюминия) ВК-100-1 и диски из твердого сплава ВК6М. Перед нанесением покрытий подложки подвергались ультразвуковой очистке в изопропиловом спирте. Дополнительная их очистка осуществлялась в вакуумной камере ионами Ag<sup>+</sup> с помощью ионного источника при ускоряющем напряжении 3 кВ и токе 50 мА в течение 10 мин.

Жаростойкость покрытий изучалась на подложках из поликора, которые отжигались на воздухе в диапазоне температур 1200—1600 °С с использованием муфельных печей Umega SNOL 7.2/1200 и Naberterm LHT 02/17. Скорость нагрева составляла 10 град/мин, время изотермической выдержки варьировалось в интервале от 1 мин до 12 ч.

Химический состав и профили распределения элементов по толщине для исходных и отожженных покрытий были определены методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) [13] с использованием прибора Profiler 2 («Horiba Jobin Yvon», Франция). Поперечные изломы покрытий исследовались при ускоряющем напряжении 15 кВ на растровом электронном микроскопе (РЭМ) S-3400N («Hitachi», Япония) с приставкой для энергодисперсионного анализа (ЭДС) Thermo.

Для оценки шероховатости поверхности покрытий использовался сканирующий зондовый мик-

роскоп СММ-2000 (ОАО «Завод ПРОТОН-МИЭТ», г. Зеленоград), оснащенный иглой из нитрида кремния с радиусом закругления 10 нм («Veeco», США). Спектры комбинационного рассеяния были получены на спектрометре LabRam HR800 («Horiba Jobin Yvon»). Для исследования тонкой структуры покрытий был применен просвечивающий электронный микроскоп JEM-2100 JEOL. Твердость ( $H$ ), модуль упругости ( $E$ ) и упругое восстановление ( $W$ ) определялись с помощью нанотвердомера Nano Hardness Tester («CSM Instruments», Швейцария), оснащенного индентором Берковича. Для измерения коэффициента трения и скорости износа покрытий при комнатной и повышенных температурах проводились испытания по схеме «стержень—диск» на машине High-Temperature Tribometer («CSM Instruments») при нагрузке 0,5 Н и линейной скорости 10 см/с. В качестве контртел использовались шарики диаметром 6 мм из различных материалов:  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , WC—Co,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и сталей 440С и 100Cr6.

Адгезионная прочность покрытий на подложках из ВК6М определялась на установке REVETEST («CSM Instruments») путем царапания поверхности алмазным индентором радиусом 0,2 мм при непрерывно нарастающей нагрузке. По анализу кривых акустической эмиссии и визуальному наблюдению следов разрушения покрытий были выявлены критические нагрузки разрушения. Фрактографические исследования бороздок износа проводились на оптическом профилометре WYKO NT1100 («Veeco», США). Принцип действия и устройство перечисленного прецизионного оборудования подробно описаны в работе [14].

## Результаты и их обсуждение

По данным ОЭСТР основные элементы (Si, В, С, N) были равномерно распределены по толщине покрытия. Усредненные по глубине значения их концентраций для покрытий, осажденных на под-

ложки из твердого сплава, представлены в таблице. Суммарное количество примесей в покрытиях не превышало 1 ат.%. Содержание Si варьировалось в диапазоне 67—83 ат.%, что существенно выше, чем определенное авторами в работах [10, 11]. Концентрации С и В составляли 3—12 и 6—12 ат.% соответственно, что ниже их содержания в мишенях. Это может быть объяснено различием коэффициентов распыления компонентов катодов. При введении азота в состав газовой среды наблюдалось закономерное увеличение его концентрации в покрытиях с 0 до 16—17 ат.%.

Толщина покрытий в зависимости от режима распыления, согласно данным ОЭСТР, изменялась в интервале 1,6—2,1 мкм. Определенная на основе этих значений скорость роста покрытий составляла 33—35 нм/мин при использовании мишени  $\text{Si}_{70}\text{B}_{15}\text{C}_{15}$  и 41—44 нм/мин в случае  $\text{Si}_{70}\text{B}_{25}\text{C}_5$ . Переход к реакционному напылению практически не приводил к изменению этого показателя.

На рис. 1, а представлено характерное изображение поперечного излома покрытия 3, осажденного на подложку из поликора. Видно, что оно характеризуется плотной однородной структурой и отсутствием столбчатых зерен. Аналогичная морфология без каких-либо структурных особенностей наблюдалась в покрытиях составов 1, 2 и 4. Отметим, что наличие столбчатой структуры, как правило, неблагоприятно влияет на механические свойства покрытий, а также на их жаростойкость из-за интенсивной диффузии кислорода от поверхности в глубь материала по границам столбчатых зерен [15].

Исследования, проведенные на сканирующем зондовом микроскопе, показали, что покрытия наследуют рельеф подложки и обладают низкой шероховатостью: среднеарифметическое отклонение профиля  $R_a$  составляет 4—12 нм. Характерное 3D-изображение поверхности покрытия 3 приведено на рис. 1, б, где видны протяженные царапины, связанные с исходной полировкой подложек поли-

### Состав и механические свойства покрытий

№ покр.	Мишень	$C_{N_2}, \%$	Состав покрытий, ат. %				Механические свойства					
			Si	В	С	N	$H$ , ГПа	$E$ , ГПа	$W$ , %	$H/E$	$H^3/E^2$ , ГПа	$Lc_2$ , Н
1	$\text{Si}_{70}\text{B}_{25}\text{C}_5$	0	83	12	5	0	14	170	45	0,082	0,095	30
2		15	71	10	3	16	12	150	45	0,080	0,077	17
3	$\text{Si}_{70}\text{B}_{15}\text{C}_{15}$	0	81	7	12	0	15	180	45	0,083	0,104	29
4		15	67	6	10	17	20	210	53	0,095	0,181	—

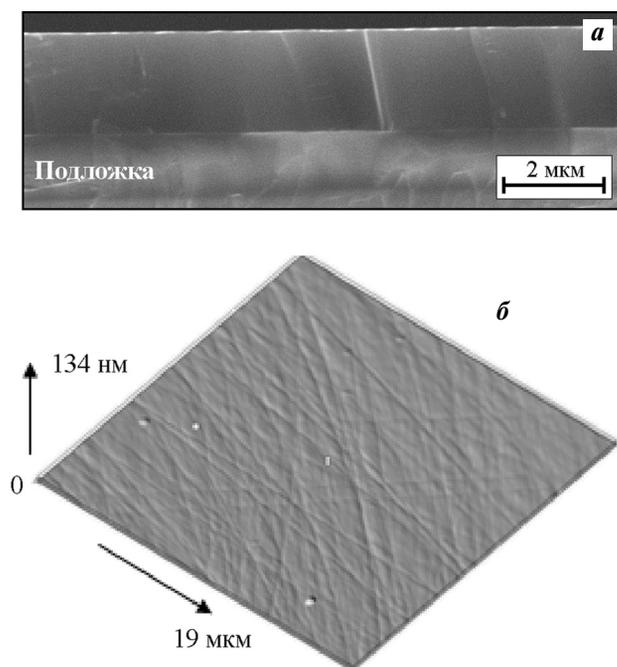


Рис. 1. Изображения поперечного излома (а) и поверхности (б) покрытия 3

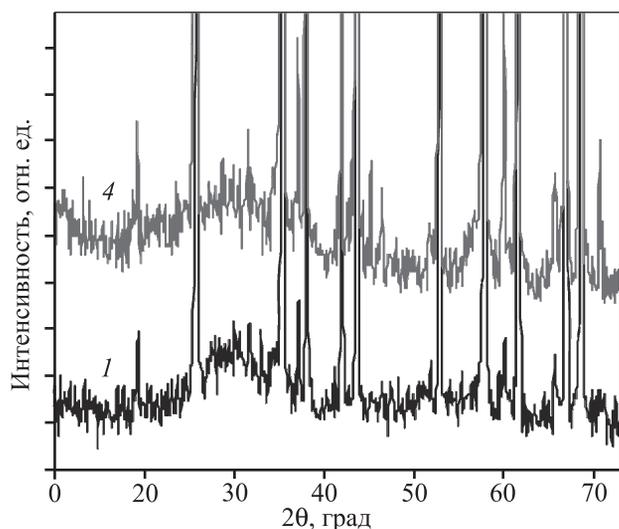


Рис. 2. Дифрактограммы покрытий 1 и 4

кора. Также на поверхности наблюдаются редкие точечные дефекты размером 0,1–0,2 мкм, которые могут быть обусловлены локальными сколами или разрушениями тонких поверхностных слоев покрытий вследствие внутренних напряжений [16]. Низкая шероховатость покрытий в системе Si–B–C–N также отмечалась ранее в работе [10].

Рентгеновские дифрактограммы исследуемых покрытий 1–4 существенно не отличались. На рис. 2 представлены данные для составов 1 и 4. Большинство острых пиков соответствуют подложке из  $Al_2O_3$

(карточка 00-046-1212 базы PDF2, ICDD). На дифрактограммах присутствует сильно уширенный пик в диапазоне углов  $2\theta = 22\pm 38^\circ$ , который может быть обусловлен наличием аморфной фазы на основе кремния, составляющего, согласно данным ОЭСТР, основу рассматриваемых покрытий. Косвенно это подтверждается тем, что для Si линия с максимальной интенсивностью находится в положении  $2\theta = 28,5^\circ$  (карточка 00-027-1402), близком к центру наблюдаемого пика. Аналогичные заключения были сделаны ранее для аморфных покрытий в системах Ti–Si–(N) [17] и Cr–Al–Si–B–(N) [18].

Исследования на просвечивающем электронном микроскопе подтвердили аморфную структуру покрытий 1–4 (рис. 3). Дальнейшие эксперименты показали, что они имеют близкие по внешнему виду спектры комбинационного рассеяния. Основной пик наблюдался в положении  $\nu \sim 510 \text{ см}^{-1}$ , что, вероятнее всего, соответствует связям Si–Si. Действительно, в зависимости от степени кристалличности кремния могут наблюдаться пики при  $\nu = 460\pm 490 \text{ см}^{-1}$  (полностью аморфный кремний),  $500\pm 510 \text{ см}^{-1}$  (кристаллический кремний с размером зерна менее 3 нм) и  $510\pm 520 \text{ см}^{-1}$  (большой размер зерна) [19, 20]. Остальные зафиксированные пики малой интенсивности в положениях  $\nu \sim 160, 300$  и

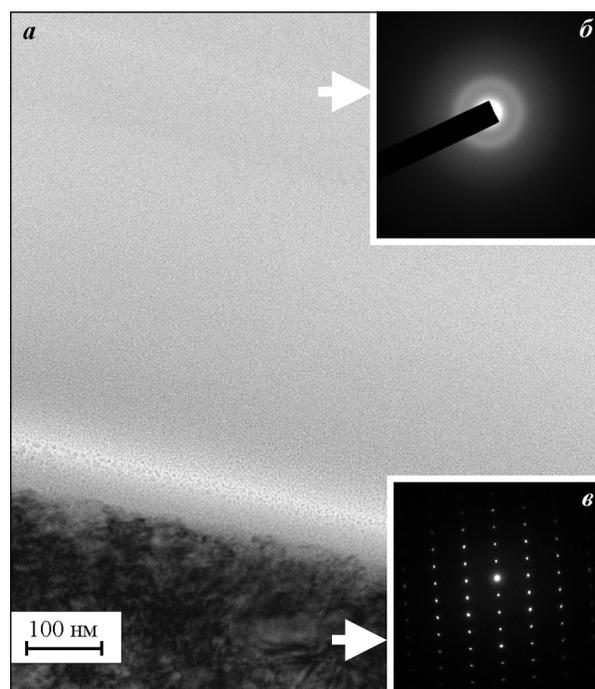


Рис. 3. Изображение поперечного среза покрытия 4 на подложке из  $Al_2O_3$ , полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии (а), электронограммы покрытия (б) и подложки (в)

910 см<sup>-1</sup> могут быть отнесены к кремнию или фазе SiN<sub>x</sub> [21].

Механические свойства покрытий Si—B—C—N представлены в таблице. Критическая нагрузка  $Lc_2$ , приводящая при скратч-тестировании к отслоениям покрытия, находилась в диапазоне 17–30 Н. Более высокие значения  $Lc_2$  продемонстрировали покрытия, осажденные в аргоне.

Твердость покрытий составила 12–20 ГПа, а модуль упругости — 170÷210 ГПа. Наиболее высокие значения этих показателей, а также упругого восстановления ( $W = 53\%$ ) были установлены для покрытия 4, осажденного из мишени Si<sub>70</sub>B<sub>15</sub>C<sub>15</sub> в газовой смеси Ar + 15%N<sub>2</sub>. Отметим, что механические свойства полученных в настоящей работе покрытий превосходят аналогичные характеристики для объемных образцов SiBCN, имеющих  $H = 4\div 11$  ГПа и  $E = 60\div 140$  ГПа [22, 23], и близки к значениям  $H = 7\div 21$  ГПа и  $E = 100\div 220$  ГПа для покрытий Si—B—C—N, полученных ранее методами физического и химического осаждения из пара [4, 11].

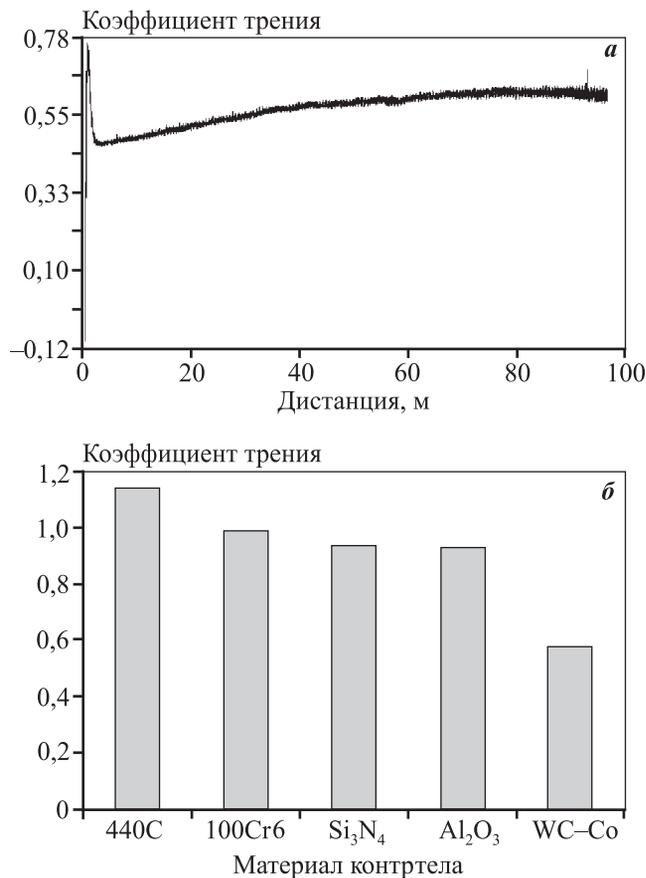


Рис. 4. Зависимость коэффициента трения от дистанции (шарик из WC—Co) (а) и материала контртела (б) для покрытия 4

По данным наноиндентирования были рассчитаны параметры  $H/E$  и  $H^3/E^2$  (см. таблицу), которые, как было показано ранее [14, 24], в ряде случаев могут служить критериями износостойкости покрытий. Поскольку из всех образцов покрытие 4 обладает наиболее высокими величинами  $H/E = 0,095$  и  $H^3/E^2 = 0,181$  ГПа, в дальнейшем оно и было выбрано для изучения трибологических свойств. Результаты измерения его коэффициента трения ( $f$ ) в паре с различными материалами показаны на рис. 4. Наиболее низкое и стабильное значение  $f \sim 0,6$  покрытие показало при трении по сплаву WC—Co, что согласуется с ранее полученными результатами [10]. Приведенный износ для него составил  $8 \cdot 10^{-3}$  мм<sup>3</sup>/(Н·м), что существенно выше значений  $10^{-7}\div 10^{-5}$  мм<sup>3</sup>/(Н·м), характерных для металлосодержащих покрытий [25].

Результаты исследования элементного состава покрытий после отжига при  $t = 1200$  °C и  $1400$  °C, проведенные с помощью ОЭСТР, подтвердили их высокую жаростойкость. В качестве примера на рис. 5 показаны данные для покрытия 2.

Толщина образовавшегося слоя SiO<sub>2</sub> на поверхности покрытий, по данным ОЭСТР и РЭМ, составляла  $h_{ox} = 450$  нм (покрытие 1), 150 (2), 650 (3) и

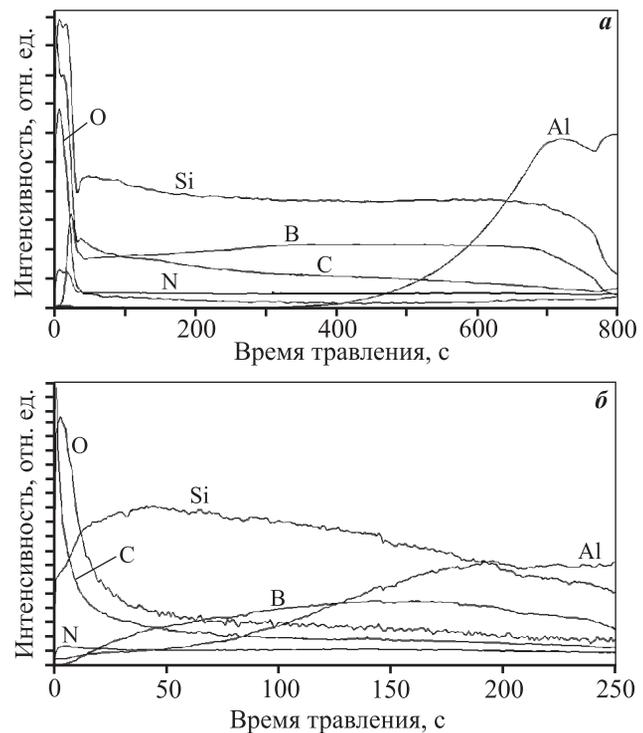
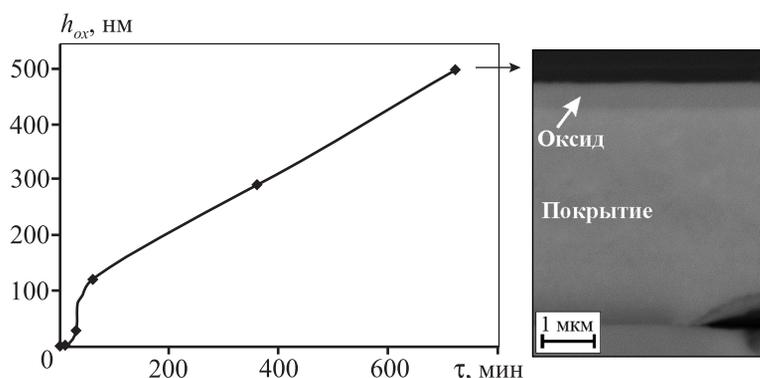


Рис. 5. Профили распределения элементов по толщине покрытия 2 после отжига при  $t = 1200$  °C,  $\tau = 1$  ч (а) и  $1400$  °C,  $\tau = 1$  мин (б)



**Рис. 6.** Зависимость толщины оксидного слоя от времени выдержки при  $t = 1200\text{ }^\circ\text{C}$  для покрытия 2

200 нм (4). Таким образом, стойкость к окислению покрытий Si—B—C—N возрастает при увеличении содержания азота, что хорошо согласуется с данными работ [8, 9]. Покрытие 2 с

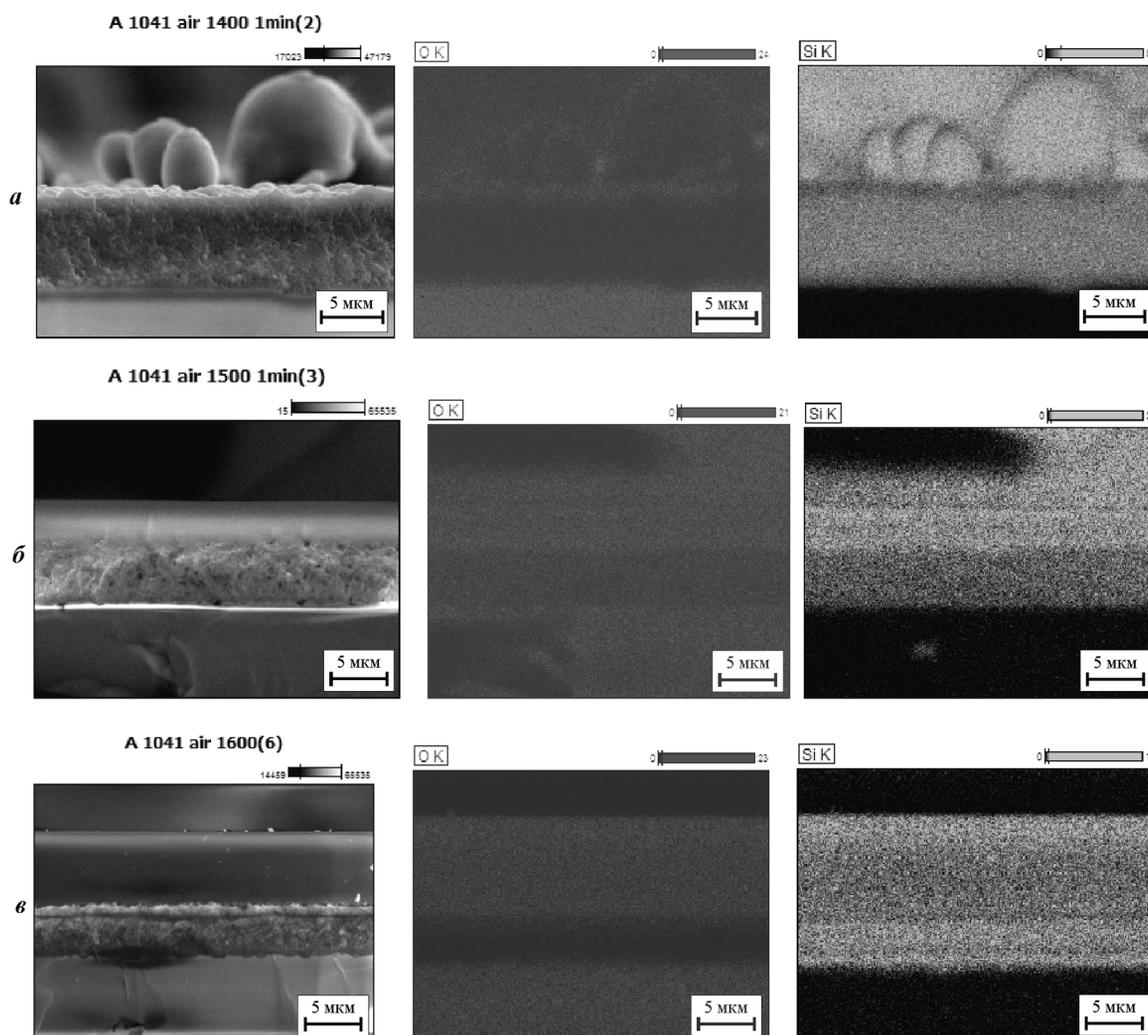
максимальной жаростойкостью при  $t = 1200\text{ }^\circ\text{C}$  было отобрано для дальнейшего исследования кинетики окисления покрытий Si—B—C—N, результаты которого приведены на рис. 6. Представленную на нем зависимость можно разбить на 3 участка:

$\tau \leq 10$  мин — окисление отсутствует либо толщина оксидного слоя меньше предела обнаружения микроскопа ( $<10$  нм);

$\tau \leq 60$  мин — интенсивное формирование оксидного слоя;

$\tau = 60\div720$  мин — линейное окисление покрытия.

Вычисленные на основе полученных данных скорости окисления составили



**Рис. 7.** Результаты исследования с помощью РЭМ и ЭДС покрытия 2 после отжигов длительностью 1 мин при  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  (а),  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  (б),  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  (в)

147 нм/ч при формировании пленки  $\text{SiO}_2$  и 38 нм/ч после образования слоя, обеспечивающего защиту от окисления. Таким образом, расчетное значение толщины слоя оксида при выдержке 100 ч составит около 3,8 мкм.

Покрытие 2 было дополнительно подвергнуто кратковременному (1 мин) отжигу при 1400 °С, и результаты ОЭСТР представлены на рис. 5, б. Видно, что профиль распределения кислорода имеет максимум вблизи поверхности, связанный с формированием защитного оксида. В отличие от профиля, полученного после отжига на 1200 °С (см. рис. 5, а), при увеличении глубины травления наблюдается не резкое, а плавное снижение концентрации кислорода. Это свидетельствует о том, что образовавшийся слой защитного оксида не может полностью препятствовать диффузии кислорода в глубь покрытия. Зона его проникновения составляет примерно 20 % от толщины покрытия (см. рис. 5, б).

Отметим также тот факт, что после отжига при 1400 °С наблюдается плавное повышение концентрации кремния к поверхности покрытия. Это связано с тем, что температура отжига была близка к точке плавления Si ( $t_{\text{пл}} = 1415$  °С), входящего в состав покрытия. Термически-активированная диффузия Si к поверхности и, возможно, его частичное плавление приводят к образованию частиц (капель) Si на поверхности покрытия (рис. 7, а). Однако при более высоких температурах термообработки (1500 °С и 1600 °С) капли исчезают, и на поверхности покрытия формируется более толстый слой оксида кремния (рис. 7, б, в). При этом в значительной части покрытия концентрация кислорода низкая — менее 5 ат. %.

Механизм и кинетика процесса окисления покрытий, а также анализ фазовых превращений при высоких температурах требуют дополнительного исследования, которое будет проведено в дальнейшем.

## Заключение

Методом магнетронного распыления композиционных мишеней составов  $\text{Si}_{70}\text{B}_{15}\text{C}_{15}$  и  $\text{Si}_{70}\text{B}_{25}\text{C}_5$  в среде Ar и газовой смеси  $\text{Ar} + 15\%\text{N}_2$  получены аморфные покрытия системы Si—B—C—(N). Наилучшее сочетание механических свойств (твердость 20 ГПа, модуль упругости 210 ГПа, упругая деформация разрушения  $H/E = 0,095$ , сопротивление пластической деформации  $H^3/E^2 = 0,181$  ГПа, упругое восстанов-

ление  $W = 53$  %) показали покрытия, полученные при распылении мишени  $\text{Si}_{70}\text{B}_{15}\text{C}_{15}$  в азотсодержащей среде. Наиболее низкий коэффициент трения ( $f \sim 0,6$ ) был достигнут при испытании этих покрытий в паре с твердосплавным шариком.

Покрытия Si—B—C—(N) продемонстрировали высокую жаростойкость благодаря формированию на поверхности защитной пленки на основе  $\text{SiO}_2$ . Толщина оксидного слоя в покрытии  $71\text{Si}-10\text{B}-3\text{C}-16\text{N}$  после выдержки 12 ч при  $t = 1200$  °С составляла примерно 10 % от толщины покрытия. Покрытие этого состава также показало наилучшие результаты с точки зрения жаростойкости при кратковременной выдержке в пределах 1 мин при температурах 1400, 1500 и 1600 °С.

Полученные покрытия представляют интерес для защиты керамических и углеродных композиционных материалов, применяемых при изготовлении деталей ракетных двигателей, передней кромки крыльев и носовых конусов гиперзвуковых летательных аппаратов, а также могут быть востребованы в производстве высокотемпературной микроэлектроники и оптоэлектроники.

*Авторы выражают признательность сотрудникам НИТУ «МИСиС» С.И. Рупасову за помощь в получении композиционных мишеней методом горячего прессования, А.В. Бондареву за измерения механических и трибологических свойств покрытий, Н.В. Швындиной и Н.Ю. Табачковой за помощь в проведении структурных исследований, а также специалисту ОАО «Завод ПРОТОН-МИЭТ (г. Зеленоград) П. Логинову за помощь в проведении экспериментов по сканирующей зондовой микроскопии.*

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки России в рамках ФЦП (соглашение 14.575.21.0001, уникальный идентификатор проекта RFMEFI57614X0001) в части исследования структуры и жаростойкости покрытий, а также по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013—2020 гг. (№ К2-2014-012) в части исследования механических и трибологических свойств.*

## Литература

1. Riedel R., Kienzle A., Dressler W. et al. A silicoboron carbonitride ceramic stable to 2000 °C // Nature. 1996. Vol. 382. P. 796—798.
2. Feng Z., Guo Z., Biao L. et al. Preparation and Thermal Cycling Resistance of SiBCN(O) Coatings // Key Eng. Mater. 2014. Vol. 602-603. P. 393—396.

3. *Ge K., Ye L., Han W.* et al. Si(B)CN-doped carbon nanofibers with excellent oxidation resistance // *Mater. Lett.* 2013. Vol. 112. P. 124—128.
4. *Hegemann D., Riedel R., Oehr C.* PACVD-Derived thin films in the system Si—B—C—N // *Chem. Vap. Deposition.* 1999. Vol. 5. P. 61—65.
5. *Abu Samra H., Kumar A., Xia J.* et al. Development of a new generation of amorphous hard coatings based on the Si—B—C—N—O system for applications in extreme conditions // *Surf. Coat. Technol.* 2013. Vol. 223. P. 52—67.
6. *Wilden J., Wank A., Bykava A.* DC thermal plasma CVD synthesis of coatings from liquid single source SiBCN and SiCNTi precursors // *Surf. Coat. Technol.* 2005. Vol. 200. P. 612—615.
7. *Veprek S., Karvankova P., Veprek-Heijman M.G.J.* Possible role of oxygen impurities in degradation of *nc*-TiN/*a*-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2005. Vol. 23, № 6. P. 17—21.
8. *He J., Zhang M., Jiang J.* et al. Microstructure characterization of high-temperature, oxidation-resistant Si—B—C—N films // *Thin Solid Films.* 2013. Vol. 542. P. 167—173.
9. *Čapek J., Hřebec S., Zeman P.* et al. Effect of the gas mixture composition on high-temperature behavior of magnetron sputtered Si—B—C—N coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 203. P. 466—469.
10. *Vishnyakov V.M., Ehasarian A.P., Vishnyakov V.V.* et al. Amorphous Boron containing silicon carbo-nitrides created by ion sputtering // *Surf. Coat. Technol.* 2011. Vol. 206. P. 149—154.
11. *Choi J., Hayashi N., Kato T.* et al. Mechanical properties and thermal stability of SiBCN films prepared by ion beam assisted sputter deposition // *Diamond Relat. Mater.* 2013. Vol. 34. P. 95—99.
12. *Morant C., Prieto P., Hernandez M.J.* et al. Factor analysis of AES sputter depth profiles of B, C and N sequentially implanted in silicon // *Surf. Interface Anal.* 2004. Vol. 36. P. 849—852.
13. *Kiryukhantsev-Korneev F.V.* Possibilities of Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy in the Investigation of Coatings // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55, № 5. P. 494—504.
14. *Levashov E.A., Shtansky D.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V.* et al. Multifunctional Nanostructured Coatings: Formation, Structure, and the Uniformity of Measuring Their Mechanical and Tribological Properties // *Russ. Metall.* 2010. Vol. 10. P. 917—935.
15. *Musil J., Zeman P., Baroch P.* Hard Nanocomposite Coatings // *Compr. Mater. Proces.* 2014. Vol. 4. P. 325—353.
16. *Pierson J.F., Billard A., Belmonte T.* et al. Influence of oxygen flow rate on the structural and mechanical properties of reactively magnetron sputter-deposited Zr—B—O coatings // *Thin Solid Films.* 1999. Vol. 347. P. 78—84.
17. *Shtansky D.V., Lyasotsky I.V., D'yakonova N.B.* et al. Comparative investigation of Ti—Si—N films magnetron sputtered using Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>+Ti and Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>+TiN targets // *Surf. Coat. Technol.* 2004. Vol. 182. P. 210—220.
18. *Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Pierson J.F., Kuptsov K.A.* et al. Hard Cr—Al—Si—B—(N) coatings deposited by reactive and non-reactive magnetron sputtering of CrAlSiB target // *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 314. P. 104—111.
19. *Amor S.B., Atyaoui M., Bousbih R.* et al. Effect of substrate temperature on microstructure and optical properties of hydrogenated nanocrystalline Si thin films grown by plasma enhanced chemical vapor deposition // *Sol. Energy.* 2014. Vol. 108. P. 126—134.
20. *Sain B., Das D.* Self-assembled *nc*-Si/*a*-SiN<sub>x</sub>:H quantum dots thin films: An alternative solid-state light emitting material // *J. Lumin.* 2015. Vol. 158. P. 11—18.
21. *Torchynska T.V., Casas Espinola J.L., Vergara Hernandez E.* et al. Effect of the stoichiometry of Si-rich silicon nitride thin films on their photoluminescence and structural properties // *Thin Solid Films.* 2015. Vol. 581. P. 65—69.
22. *Zern A., Mayer J., Janakiraman N.* et al. Quantitative EFTEM study of precursor-derived Si—B—C—N ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2002. Vol. 22. P. 1621—1629.
23. *Yang Z.-H., Jia D.-Ch., Zhou Y.* et al. Processing and characterization of SiB<sub>0,5</sub>C<sub>1,5</sub>N<sub>0,5</sub> produced by mechanical alloying and subsequent spark plasma sintering // *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. Vol. 488. P. 241—246.
24. *Leyland A., Matthews A.* On the significance of the *H/E* ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour // *Wear.* 2000. Vol. 246. P. 1—11.
25. *Shtansky D.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveiko A.N.* et al. Hard tribological Ti—Cr—B—N coatings with enhanced thermal stability, corrosion- and oxidation resistance // *Surf. Coat. Technol.* 2007. Vol. 202. P. 861—865.