

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ СВЕРХТВЕРДЫХ ПОКРЫТИЙ МОНОНИТРИДА ТИТАНА

*В.М. Шулаев¹, А.А. Андреев¹, И.М. Неклюдов¹, А.Л. Васильев²,
О.В. Соболев³*

¹*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

E-mail: v.shulayev@kipt.kharkov.ua;

²*РНИЦ «Курчатовский институт», Москва, РФ;*

³*Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина*

Представлены новые результаты по исследованию структуры сверхтвердых покрытий монофазного нитрида титана методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа. Покрытия получены вакуумно-дуговым способом, с приложением к подложке постоянного и импульсного потенциала смещения в условиях однонаправленного роста по механизму «плазма-твердое тело». Получены прямые свидетельства об особенностях нанокристаллического строения. Основу наноструктуры составляют кристаллические зерна, имеющие нитевидную форму и прорастающие на всю толщину покрытия. Распределение нитевидных зерен по поперечному линейному размеру – бимодальное, состоящее из нано- и субмикрорекристаллической фракций. Нитевидные зерна субмикрорекристаллической фракции содержат высокую плотность дислокаций ростового происхождения. Выявлены вертикальные межзеренные границы двух типов: двойниковые и малоугловые.

1. ВВЕДЕНИЕ

В работах [1-5] впервые представлены результаты формирования сверхтвердых вакуумно-дуговых покрытий на основе нитрида титана (TiN) методом плазменной ионной имплантации и осаждения. Была исследована зависимость изменения твердости этих покрытий от давления азота при подаче на подложку высоковольтных импульсов напряжения. В зависимости от условий синтеза значения твердости всех покрытий изменялись в диапазоне величин 40...69 ГПа. Значительный прирост твердости по отношению к максимальной твердости образцов из массивного нитрида титана (около 25 ГПа) указывает на существование структурных особенностей в покрытиях при их синтезе по механизму «плазма-твердое тело». По данным рентгеноструктурного анализа по уширению дифракционных линий такие покрытия считаются наноструктурными [6, 7]. Однако прямые данные о наноструктурном состоянии этих покрытий, необходимые для понимания физической природы сверхвысокой твердости, а именно: степени дисперсности, форм и линейных размеров кристаллических зерен, а также о дефектности кристаллической структуры, до настоящего времени отсутствовали. В настоящей работе представлены новые результаты исследований особенностей структуры сверхтвердых TiN-покрытий, выполненные для выяснения причин повышения твердости этих покрытий. Для этого было проведено комплексное исследование кристаллической структуры покрытий методами просвечивающей электронной микроскопии.

2. ОБРАЗЦЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Образцы сверхтвердых покрытий TiN ($H_c = 44$ ГПа) толщиной 7 мкм были получены с использованием модернизированной вакуумно-дуговой установки «Булат-6» [8]. Суть модернизации состояла в оснащении установки генератором высоковольтных импульсов отрицательного напряжения. В такой установке возможно осаждение TiN-покрытий как методом традиционного вакуумно-дугового осаждения, так и методом плазменной ионной имплантации и осаждения, т.е. осаждения в импульсной плазме.

Испаряемый материал – титан марки ВТ1-0. Постоянный ток дуги составлял 85 А. Давление азота в камере было постоянным при величине $4 \cdot 10^{-3}$ Торр ($5,32 \cdot 10^{-1}$ Па). Расстояние от испарителя до неподвижной подложки не превышало 250 мм. Температура подложки поддерживалась при 330 °С. Материал подложки – нержавеющая сталь 12Х18Н10Т. Очистка поверхности подложки проводилась путем бомбардировки ионами титана при приложенном постоянном потенциале смещения 1000 В в течение 5 мин.

В процессе осаждения на подложку подавали отрицательные импульсы напряжения длительностью 10 мкс с частотой 1 кГц при постоянном потенциале смещения 230 В.

3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследования методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были приготовлены поперечные срезы образца с помощью фокусированных ионных пучков (ФИП) на установке Quanta 3D (FEI, Hillsboro, OR, США).

Приготовление таких образцов традиционным методом поперечных срезов крайне затруднительно и требует длительного времени.

Этапы приготовления образца с помощью ФИП показаны на рис. 1, а-г. После нанесения защитного слоя углерода толщиной 0,1 мкм с помощью системы напуска газа в автоматическом режиме была вырезана пластина шириной 12 мкм, глубиной 8 мкм и толщиной 8 мкм (см. рис. 1, а). Затем она обрезалась с трех сторон. Был оставлен только небольшой мостик для поддержки пластины.

Последняя приваривалась вольфрамом к игле манипулятора Kleindiek (Kleindiek Nanotechnik GmbH, Reutlingen, Germany), затем извлекалась из образца (см. рис. 1, б) и приваривалась вольфрамом к полукольцу с выступами (Omniprobe Inc, Dallas, США), как показано на рис. 1, в. После этого пластина была утонена в той же установке до толщины 0,05...0,07 мкм в центральной части (см. рис. 1, г). На последнем этапе утонения величина тока пучка ионов Ga⁺ составляла 12 пА.

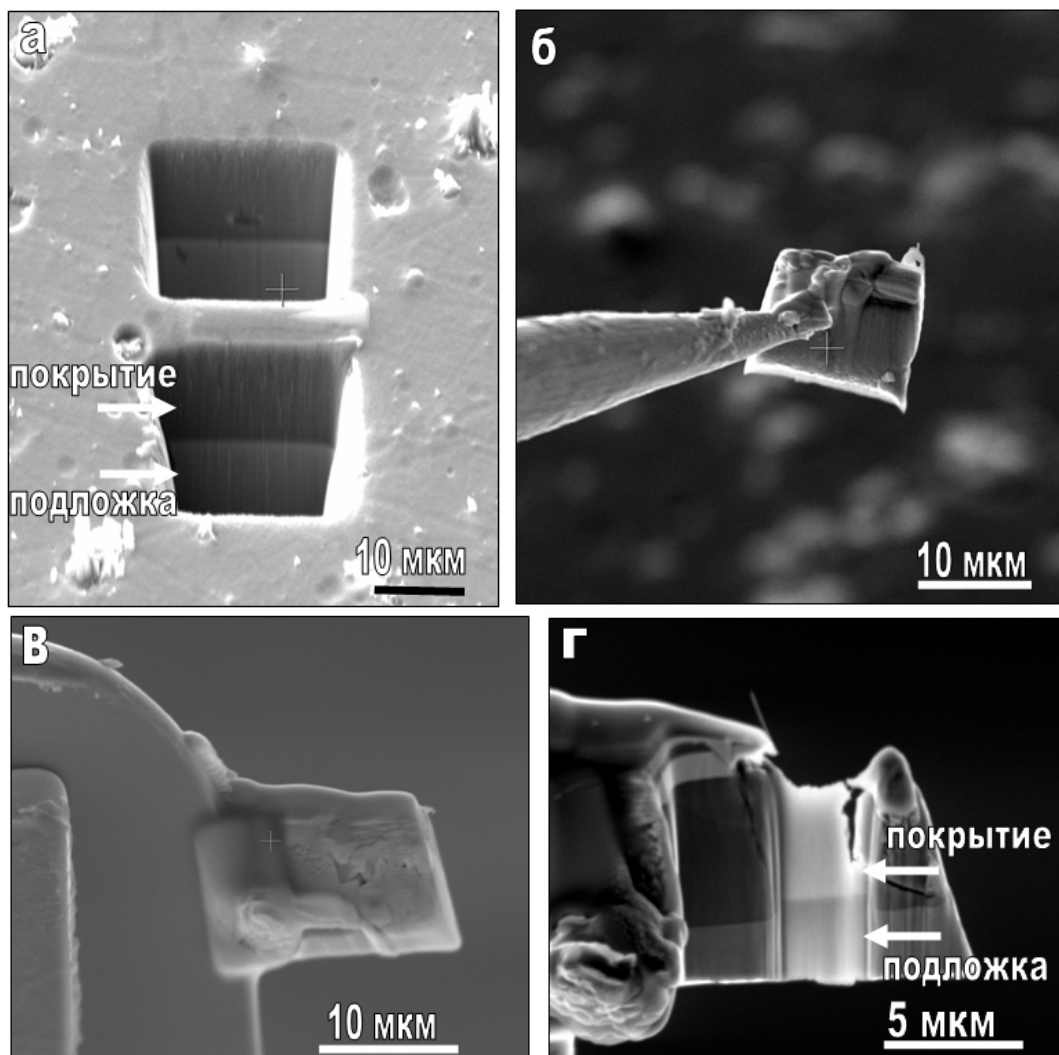


Рис. 1. Изображение в РЭМ: а – вытравленной пластины в образце; б – пластины образца, приваренной к микроманипулятору; в – пластины образца, приваренной к держателю Omniprobe; г – образца для ПЭМ после окончательного утонения с помощью ФИП

Подготовленные таким способом образцы изучались в просвечивающем электронном микроскопе Tescan G230ST TEM/STEM (FEI, Hillsboro, OR, США) при ускоряющем напряжении 300 кВ. В микроскопе установлена линза super twin (ST), характеризующаяся коэффициентом сферической аберрации 1,2 мм, что позволяет достичь разрешения по точкам 0,23 нм. Кроме этого микроскоп оборудован приставкой для сканирования и высокоугловым кольцевым

детектором темного поля (High Angle Annular Dark Field – HAADF). Исследование химического состава производилось с помощью приставки для рентгеновского энергодисперсионного микроанализа EDAX (EDAX Inc., Mahwah, NJ, США) с ультратонким окном. Спектры были получены как при работе в режиме светлого поля с диаметром пучка электронов 5...8 нм, так и в режиме сканирования в темном поле. В последнем случае диаметр пучка составлял 3...5 нм. Кроме

этого проводилась регистрация спектров вдоль линии сканирования.

Микрофрактография покрытий, подвергнутых разрушению изгибом с высокой скоростью нагружения при комнатной температуре, исследовалась на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM-840.

Рентгеноструктурные исследования осуществлялись с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-2 в монохроматизированном излучении Fe-K α в режиме поточечной съемки с шагом $2\theta = 0,1^\circ$.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В промышленных и лабораторных установках вакуумно-дуговое нанесение покрытий происходит на подложки, установленные на вращающемся цилиндрическом держателе. Они с определенной

скоростью вращения последовательно пересекают осаждаемый плазменный поток, генерируемый вакуумно-дуговым испарителем [9]. В данной работе использовалась стационарная схема осаждения. Подложки закреплялись неподвижно напротив одного вакуумно-дугового испарителя. При такой схеме синтеза реализовывался однонаправленный рост покрытий по механизму «плазма–твердое тело».

4.1. Фазовый состав покрытий

По данным рентгеноструктурного анализа в процессе синтеза покрытий образуется монофазный нитрид титана (TiN) – соединение внедрения с базисной структурой типа B1 (NaCl) (рис. 2) для случая достаточно сильной текстуры кристаллитов с осью [111], перпендикулярной плоскости роста.

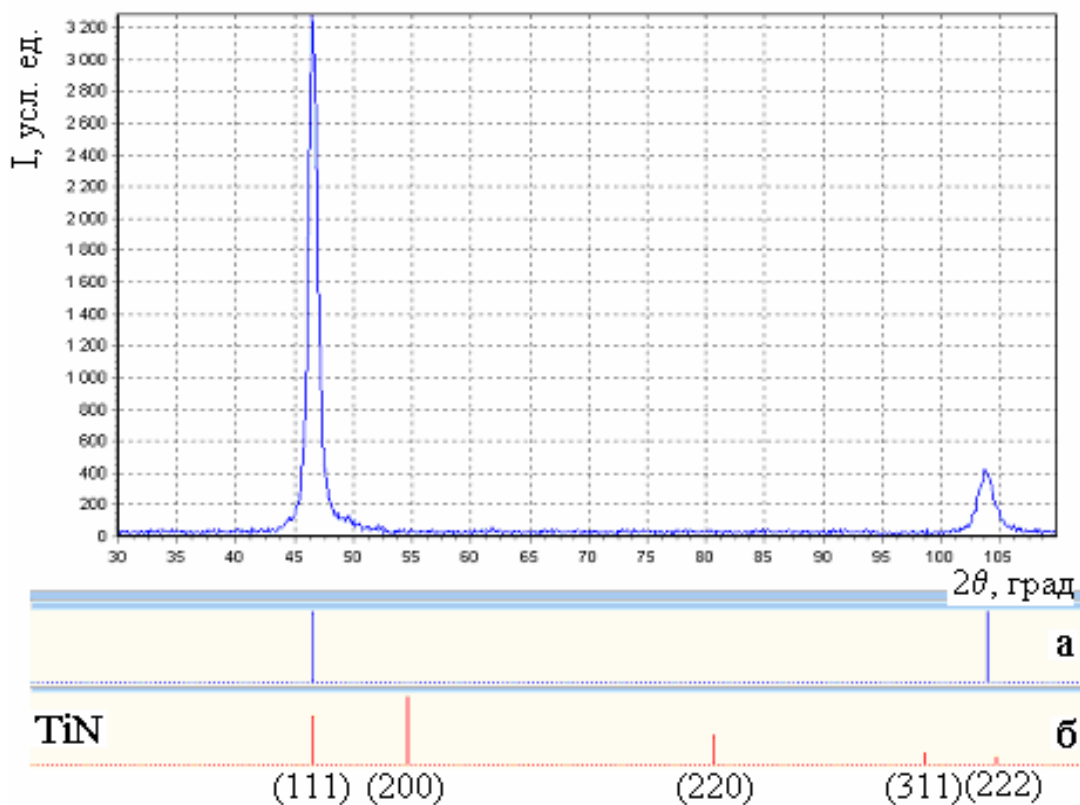


Рис.2. Участок рентгенодифракционного спектра нитрида титана:

а - полученный массив дифракционных пиков;

б - табличные значения в соответствии с данными картотеки JC PDS 38–1420

Определяющее степень совершенства текстуры размытие пика на полувысоте при Ψ -сканировании составило 11° (0,19 рад).

Зарождение новой фазы на поверхности подложки и однонаправленный рост кристаллических зерен соединения внедрения TiN происходят на межфазной границе «плазма–твердое тело». Картины электронной микродифракции, полученные от групп зерен, свидетельствуют об их ориентированном росте в направлении [111]

(рис. 3,а). Направление электронного пучка было перпендикулярно направлению роста покрытия.

На рентгеновских дифракционных спектрах, снятых в режиме сканирования θ - 2θ (см. рис.2), выявляются только отражения двух порядков от плоскости (111). Для выявления отражений от других плоскостей базисной ГЦК-решетки из-за сильной текстуры необходимо было провести съемку при углах, соответствующих кристаллографическим, к плоскости текстуры.

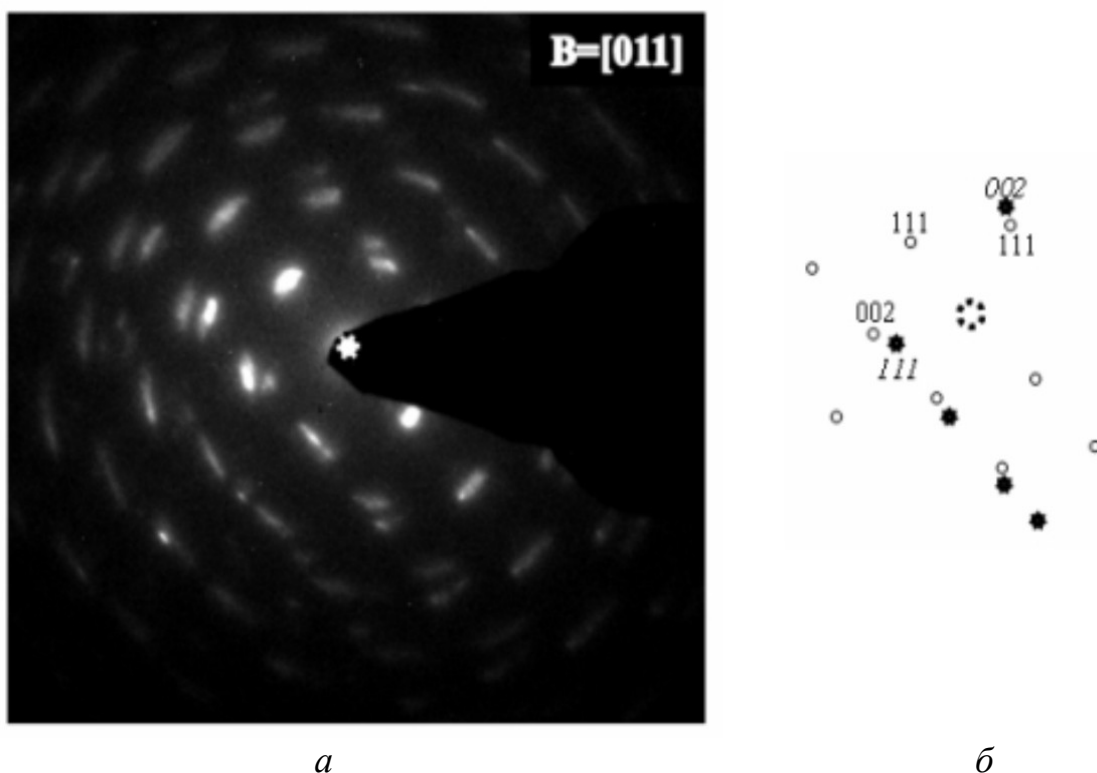


Рис. 3. Картина электронной микродифракции (а) и ее схема (б)

Так для выявления наиболее интенсивного отражения, например от плоскости (311), съемку необходимо было проводить при повороте образца на угол $\psi = 29,4^\circ$, а от плоскости (400) - при угле $54,7^\circ$.

Положение рефлекса (222) от плоскости текстуры соответствовало значению периода $0,4263 \text{ нм}$. На величину этого значения сказываются как структурное, так и макронапряженное состояния. Для определения периода в ненапряженном сечении необходимо построение " $a \cdot \sin^2 \psi$ "-графика. Обработка " $a \cdot \sin^2 \psi$ "-графика, построенного с использованием данных от наклонных плоскостей, показала, что покрытие находится под действием напряжений сжатия, приводящих к деформации решетки кристаллитов мононитрида титана, величиной $\epsilon \approx -1,1\%$. При характерном модуле упругости осажденного материала $\approx 400 \text{ ГПа}$ и коэффициенте Пуассона $0,24$ такая деформация соответствует действию напряжений сжатия $\sigma \approx -3,5 \text{ ГПа}$. При этом период решетки в ненапряженном сечении составляет $0,4245 \text{ нм}$, что несколько превышает табличные значения, приводимые для TiN стехиометрического состава в картотеке ASTM ($0,4241 \text{ нм}$).

Основным элементом структуры этой фазы является идеальный или искаженный координационный многогранник – октаэдр из шести атомов титана. Октаэдрические междуузлия занимают атомы азота. Октаэдры типа NTi_6 , связанные между собой всеми 12 ребрами, образуют наиболее плотную упаковку (на рис. 3 выделен элементарный октаэдр).

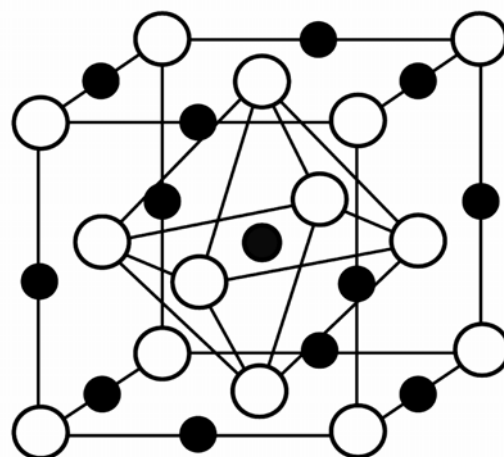


Рис. 4. Элементарная ячейка нитрида титана стехиометрического состава: белые кружки – атомы титана; черные кружки – атомы азота

Характерная особенность этого соединения состоит как бы в независимом сосуществовании металлической ГЦК-подрешетки, которая служит матрицей для атомов азота, внедряющихся в октаэдрические междуузельные пустоты и образующих собственную неметаллическую ГЦК-подрешетку. Неметаллическая подрешетка атомов азота сдвинута относительно подрешетки атомов титана в направлении пространственной диагонали куба так, что узел $[[000]]$ азотной ячейки совпадает с узлом $[[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]]$ титановой ячейки.

В этой связи увеличенный параметр кристаллической решетки фазы нитрида титана, если следовать справочным данным [10], указывает

на то, что состав получаемых покрытий не соответствует стехиометрическому. В действительности, «распуханию» параметра кристаллической решетки можно дать следующее толкование. Дело в том, что нитрид титана даже при составе, близком к стехиометрическому, характеризуется большой концентрацией вакантных узлов в подрешетке азота [10]. В этом случае имеет место лишь частичное заполнение атомами азота октаэдрических междоузлий с образованием определенного количества октаэдров типа $\square\text{Ti}_6$, где \square – структурная вакансия. Формульную запись такого состава можно представить в виде TiN_y , где y – концентрация азота, или в виде $\text{TiN}_{1-z}\square_z$, где \square_z – концентрация структурных вакансий в подрешетке азота. Обе формульные записи тождественны: $\text{TiN}_y = \text{TiN}_{1-z}\square_z$. Кроме дефицита атомов азота не исключен также дефицит атомов титана в его подрешетке. Таким образом, использованный способ синтеза позволяет получить состав по обоим компонентам, приближающийся к стехиометрическому с заполнением структурных вакантных узлов в обеих подрешетках.

4.2. Общее описание особенностей структуры

На рис. 5 приведена микрофрактограмма системы «TiN-покрытие–подложка», которая подвергнута разрушению изгибом. Стрелкой 1 указана поверхность покрытия; стрелкой 2 – фрагмент межкристаллитного хрупкого излома покрытия; стрелкой 3 – зона подложки из нержавеющей стали, где TiN-покрытие отслоилось с образованием вязкого излома в материале подложки; стрелкой 4 – направление роста покрытия.

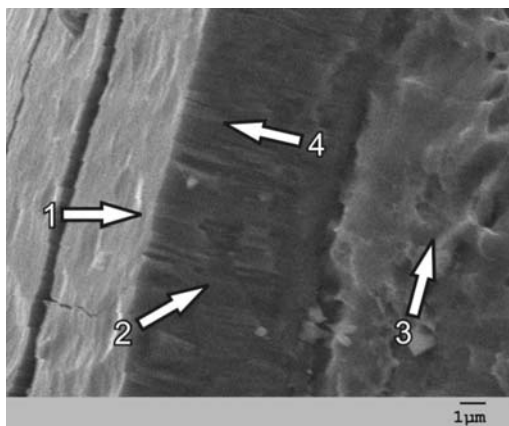


Рис. 5. Микрофрактограмма TiN-покрытия, подвергнутого хрупкому разрушению. Подложка – нержавеющая сталь 12X18H10T

Вязкий микрорельеф поверхности (см. рис. 5, стрелка 3) в зоне отрыва покрытия от подложки свидетельствует о высокой адгезионной прочности межфазной границы «покрытие–подложка». Отрыв покрытия, по-видимому, происходит в приграничной области между покрытием и поверхностью подложки через ее тело. Таким образом, высокая степень адгезии приводит в

процессе разрушения системы «покрытие–подложка» к когезионному типу отрыва по пластически деформируемому материалу подложки.

Микрорельеф поверхности излома (см. рис. 5, стрелка 2) свидетельствует о межкристаллитном распространении трещины при хрупком разрушении образца и волокнообразной (нитевидной) форме его кристаллических зерен. Оценка средних размеров кристаллитов из данных по размытию дифракционных рефлексов в направлении оси текстуры дала значение $L \approx 95$ нм при достаточно малой микродеформации $\langle \epsilon \rangle \approx 0,3\%$. О форме зерен и их распределении по размерам данный метод информации не дает.

Поэтому более детальная информация о форме и линейных размерах зерен была получена от утоненных образцов поперечных срезов покрытий. Поперечный срез выполнялся в плоскости, параллельной поверхности излома (см. рис. 5, стрелка 2).

На рис. 6 приведено светлопольное электронно-микроскопическое изображение кристаллической структуры утоненного фокусированным ионным пучком поперечного среза исследуемого образца покрытия.

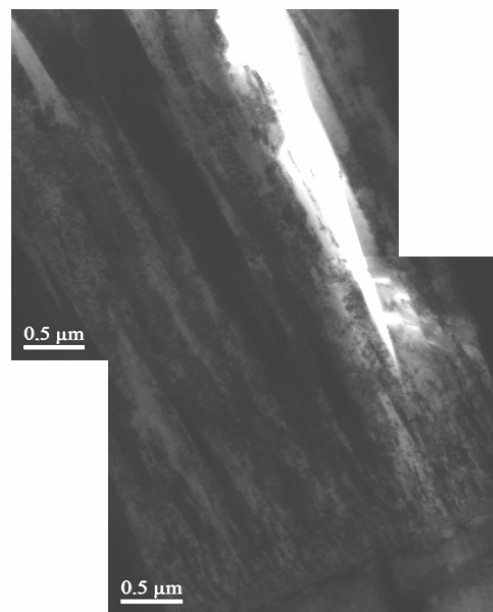


Рис. 6. Светлопольное ПЭМ-изображение микроструктуры поперечного среза TiN-покрытия, которое было утонено фокусированным ионным пучком.

Микроструктура состоит из кристаллических зерен нитевидной формы, которые прорастают на всю толщину от подложки до поверхности покрытия

Структура покрытия состоит из кристаллических зерен нитевидной формы, как правило, прорастающих в процессе однонаправленного роста на всю толщину покрытия (7 мкм). Из этого наблюдения вытекает принципиально новый результат. Он состоит в том, что один линейный размер зерна в условиях однонаправленного роста практически совпадает с толщиной покрытия. Такие нитевидные зерна являются в некотором смысле

аналогом нитевидных кристаллов. Таким образом, из анализа формы зерен следует, что покрытия, получаемые методом однонаправленного роста, можно считать консолидированной системой нитевидных кристаллических зерен соединения внедрения TiN.

Поперечные линейные размеры зерен (средний диаметр) варьируются в диапазоне 50...500 нм. Обнаруженная дисперсность размеров зерен в поперечном сечении покрытия указывает на полидисперсное строение покрытий в направлении, перпендикулярном их росту. Условно такую полидисперсную систему можно разбить на две крупные фракции нитевидных кристаллических зерен. Первая фракция, имеющая в поперечном сечении линейные размеры 50...100 нм, – нанокристаллическая. Вторая фракция нитевидных зерен, имеющая в поперечном сечении линейные размеры 100...500 нм, – субмикроструктурная. Таким образом, данные покрытия бимодальной зеренной структуры. Первая фракция, состоящая из наноразмерных по поперечному сечению нитевидных зерен, по классификации Г. Глейтера [11] будет влиять на формирование свойств, характерных для материалов в наносостоянии. Вторая фракция – субмикроструктурная, состоящая из нитевидных зерен со средним диаметром в поперечном сечении 100...500 нм, обладает теми же свойствами, что и микроструктурный нитрид титана в массивном состоянии. Таким образом, структура TiN-покрытия состоит из двух основных фракций нитевидных кристаллических зерен, которые не эквивалентны по физическим свойствам. В случае исследования твердости покрытий можно, по-видимому, полагать, что они состоят из «твердых» и «мягких» нитевидных кристаллических зерен.

4.3. Межкристаллитные границы и дефекты кристаллического строения

Кристаллические зерна нитевидной формы разделены между собой вертикальными границами раздела, которые, судя по картинам электронной микродифракции, могут быть двух типов. Границы первого типа близки к двойниковой границе, располагающейся параллельно плоскостям $\{111\}$. Дифракционные картины от прилегающих зерен получены от двух зерен, характеризующихся осью зоны $V = [011]$ (см. рис. 3, а и схему б). Безусловно, чтобы сохранять направление роста $[111]$, такие границы должны иметь фасетированную, ступенчатую структуру.

Межкристаллитные границы второго типа – малоугловые. На рис. 7 приведено изображение одной из малоугловых границ с разориентацией между нитевидными зернами около 2° . В области границы наблюдается муаровый контраст, связанный с наложением одного зерна на другое. На вклейке – картина после инверсной фурье-фильтрации, показывающая присутствие дислокаций на границе.

Таким образом, следует отметить то, что природа вертикальных межзеренных границ в покрытиях

нитрида титана, получаемого методами ионной имплантации и осаждения, – кристаллическая.

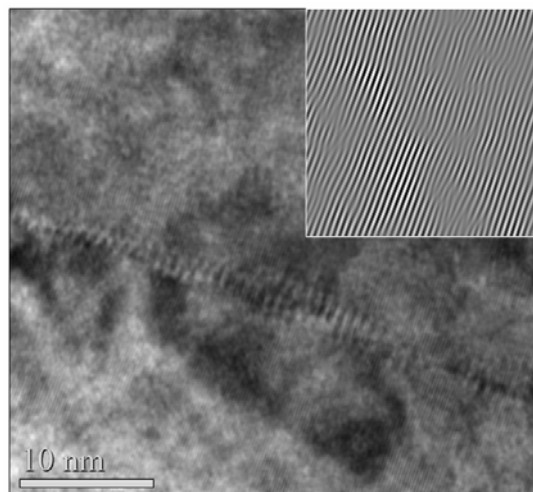


Рис. 7. Светлопольное электронно-микроскопическое изображение малоугловой границы. Наблюдается муаровый контраст, связанный с наложением одного зерна на другое. На вклейке – картина после инверсной фурье-фильтрации, показывающая присутствие дислокаций на границе

Необходимо отметить, что дислокации с такой же концентрацией, как и в малоугловых границах, встречаются непосредственно и в зернах, имеющих субмикроскопические линейные размеры в поперечном сечении. Дислокации создают типичный дифракционный контраст, показанный на рис. 8.

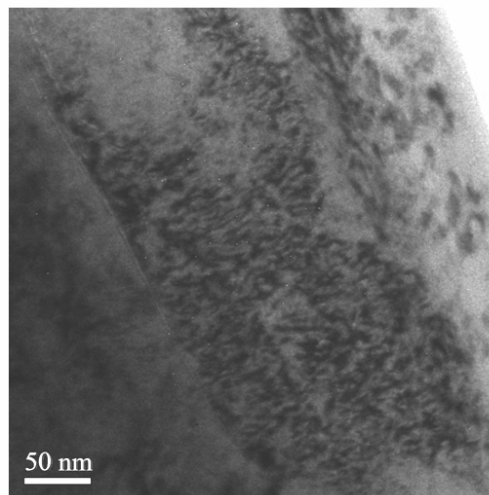


Рис. 8. Дислокации в зерне, которое имеет субмикроскопические линейные размеры по сечению

Нитевидные кристаллические зерна второй (субмикроструктурной) фракции имеют достаточно высокую плотность дислокаций ростового происхождения.

5. ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате проведенного исследования получены следующие прямые свидетельства об особенностях кристаллической структуры сверхтвердых покрытий нитрида титана.

1. Получение сверхтвердых покрытий монофазного нитрида титана в процессе однонаправленного роста по механизму «плазма-твердое тело» с приложением импульсного потенциала смещения к подложке позволяет приблизить химический состав к стехиометрическому с максимальным заполнением структурных вакансий в подрешетке азота.

2. Синтез покрытий в вышеуказанных условиях приводит к формированию структуры, состоящей из кристаллических зерен, имеющих нитевидную форму. Причем нитевидные зерна прорастают на всю толщину покрытия.

3. Технология препарирования образцов методом ФИП позволяет достаточно полно охарактеризовать наноструктуру покрытий методом ПЭМ по всей толщине. Обнаружено, что в покрытиях формируется бимодальная зеренная структура, состоящая из двух фракций нитевидных кристаллических зерен. Первая фракция – нанокристаллическая. Нитевидные зерна этой фракции имеют поперечные линейные размеры (средний диаметр) 50...100 нм. Вторая фракция – субмикроструктурная. Нитевидные зерна этой фракции имеют поперечные линейные размеры 100...500 нм.

4. Выявлены вертикальные межзеренные границы раздела двух типов между нитевидными кристаллическими зёрнами: двойниковые и малоугловые.

5. Субмикроструктурные нитевидные зерна содержат высокую плотность дислокации ростового происхождения.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.А. Андреев, В.М. Шулаев, В.Ф. Горбань, В.А. Столбовой. Осаждение сверхтвёрдых вакуумно-дуговых TiN-покрытий // *Физическая инженерия поверхности*. 2006, т. 4, № 3-4, с. 201-206.

2. В.М. Шулаев, В.Ф. Горбань, А.А. Андреев, В.А. Столбовой. Сопоставление характеристик вакуумно-дуговых наноструктурных TiN-покрытий,

осаждаемых при подаче на подложку высоковольтных импульсов // *Физическая инженерия поверхности*. 2007, т. 5, № 1, с. 94-97.

3. А.А. Андреев, В.М. Шулаев, В.Ф. Горбань, В.А. Столбовой. Влияние давления азота при осаждении сверхтвёрдых TiN-покрытий на их свойства // *Физическая инженерия поверхности*. 2007, т. 5, № 3-4, с. 150-159.

4. В.М. Шулаев, А.А. Андреев. Сверхтвёрдые наноструктурные покрытия в ННЦ ХФТИ // *Физическая инженерия поверхности*. 2008, т. 6, № 1-2, с. 4-19.

5. В.М. Шулаев, А.А. Андреев, В.Ф. Горбань, В.А. Столбовой. Получение сверхтвёрдых наноструктурных TiN-вакуумно-дуговых покрытий методом плазменной ионной имплантации и осаждения // *Сб. докл. Харьковской нанотехнологической ассамблеи «Нанотехнология-2008»*. Харьков, 2008, с. 6-9.

6. В.М. Шулаев, А.А. Андреев, И.М. Неклюдов и др. Синтез бескапельных вакуумно-дуговых наноструктурных TiN-покрытий, осаждаемых из прямого потока плазмы // *Наноразмерные системы: Строение-Свойства-Технологии*. К.: Институт Металлофизики НАН Украины, 2007, с. 578.

7. В.М. Шулаев, А.А. Андреев. Сверхтвердые вакуумно-дуговые нитридные покрытия // *Международная научная конференция «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур»*: Сборник научных трудов. Харьков, 2008, с. 61-65.

8. В.М. Шулаев, А.А. Андреев, В.П. Руденко. Модернизация вакуумно-дуговых установок для синтеза покрытий и азотирования методом ионной имплантации и осаждения // *Физическая инженерия поверхности*. 2006, т. 3, №3-4, с. 41-43.

9. А.А. Андреев, Л.П. Саблев, В.М. Шулаев, С.Н. Григорьев. *Вакуумно-дуговые устройства и покрытия*: Монография. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005, 236 с.

10. Л. Тот. *Карбиды и нитриды переходных металлов* / Пер. с англ. Л.Б. Дубровской. М.: «Мир», 1974, 294 с.

11. Н. Gleiter. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // *Acta mater*. 2000, v. 48, p. 1-29.

Статья поступила в редакцию 26.10.2009 г.

ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ НАНОКРИСТАЛІЧНОЇ БУДОВИ НАДТВЕРДИХ ПОКРИТТІВ МОНОНІТРИДУ ТИТАНУ

В.М. Шулаєв, А.А. Андрєєв, І.М. Неклюдов, А.Л. Василь'єв, О.В. Соболев

Представлено нові результати по дослідженню структури надтвердих покриттів монофазного нітриду титану методами просвітчастої й растрової електронної мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу. Покриття отримані вакуумно-дуговим способом з поданням на підкладку постійного й імпульсного від'ємного потенціалу в умовах односпрямованого росту по механізму "плазма-тверде тіло". Отримано прямі свідчення про особливості нанокристалічної будови. Основу наноструктури становлять кристалічні зерна, що мають нитковидну форму й проростають на всю товщину покриття. Розподіл нитковидних зерен за поперечним лінійним розміром - бімодальне, що складається з нано- і субмікрокристалічної фракцій. Нитковидні зерна субмікрокристалічної фракції мають високу щільність дислокацій ростового походження. Виявлено вертикальні межзеренні границі двох типів: двійникові й малокутові.

INVESTIGATION OF NANO-CRYSTAL STRUCTURE PECULIARITIES OF SUPERHARD TITANIUM MONONITRIDE COATINGS

V.M. Shulayev, A.A. Andreev, I.M. Neklyudov, A.L. Vasilyev, O.V. Sobol'

The new results concerning investigations of single-phase titanium nitride coatings by means of transmission and scan electron microscopy and X-ray analysis have been performed. The coatings have been obtained by vacuum-arc means under substrate pulse potential during uniaxial growth according "plasma-solid" mechanism. Direct evidence concerning peculiarities of nano-crystal structure have been received. The basement of nano- structure are crystal grains having fiber-like form and growing through the complete coating thickness. Cross linear size distribution of fiber-like grains is by-modal one and consists of nanano- and submicrocrystall fractions. The fiber-like grains of submicrocrystall have high dislocation density of growth origin. Two types vertical inter-grain boundaries: twin and small angle ones have been found.