

ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ Ti-Al-N, НАНЕСЕННЫЕ PVD МЕТОДАМИ

А.А. Лучанинов, В.Е. Стрельницкий

Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт"

Украина

Поступила в редакцию 12.01.2012

На основе анализа литературных данных составлена сводка физических явлений, проявляющихся в функциональных PVD покрытиях системы Ti-Al-N как в процессе осаждения, так и в течение последующей обработки и эксплуатации. Несмотря на ограниченный объем данных о физических параметрах взаимодействующих между собой потока осаждаемых частиц и поверхности твердого тела, приведенные сведения дают вполне определенные ориентиры для дизайна покрытий рассмотренного типа PVD методами, в том числе наиболее общие технологические характеристики процессов. Перспективы данного направления связаны с совершенствованием и более глубокими исследованиями методов осаждения из фильтрованной плазмы, модуляции энергии осаждаемых частиц путем подачи импульсного потенциала смещения на подложку, введения малых количеств легирующих элементов.

Ключевые слова: PVD покрытия, Ti-Al-N, осаждение, вакуумно-дуговая плазма.

На основі аналізу літературних даних розглянуто фізичні явища, що виявляються у функціональних PVD покриттях системи Ti-Al-N як в процесі осадження, так і протягом наступної обробки та експлуатації. Незважаючи на обмежений об'єм даних про фізичні параметри взаємодіючих між собою потоку заряджених частинок і поверхні твердого тіла, наведені відомості дають цілком певні орієнтири для дизайну покриттів розглянутого типу PVD методами, в тому числі найбільш загальні технологічні характеристики процесів. Перспективи даного напрямку пов'язані з удосконаленням і більш глибокими дослідженнями методів осадження з фільтрованої плазми, модуляції енергії заряджених частинок шляхом подачі імпульсного потенціалу зміщення на підкладку, введення малих доз легуючих елементів.

Ключові слова: PVD покриття, Ti-Al-N, осадження, вакуумно-дугова плазма.

The main physical effects related to PVD Ti-Al-N coatings deposition and their further treatment and exploitation are reviewed on the basis of the literature data. In spite of limited information on the physical mechanisms of the effects reviewed, the presented materials give certain landmarks for design Ti-Al-N coatings by PVD methods including the main technological characteristics of the processes. Progress in these coatings is connected with in-depth study of the deposition from the filtered vacuum-arc plasma, modulation of the energy of the ions during deposition process through pulse substrate potential, doping with small amount of the alloying elements.

Keywords: PVD coatings, Ti-Al-N, deposition, vacuum-arc plasma.

ВВЕДЕНИЕ

Функциональные покрытия системы Ti-Al-N были предложены для промышленного применения в середине 80-х годов прошлого столетия в качестве альтернативы TiN покрытиям. К основным преимуществам Ti-Al-N покрытий относятся лучшая по сравнению с TiN стойкость к окислению, повышенная твердость, износостойкость, стабильность механических свойств при функционировании в условиях повышенных температур. Основные области применения Ti-Al-N покрытий – это износостойкие защитные покрытия на режущем инструменте для высокоскоростного и сухого резания, диффузионные барьер-

ные покрытия для микроэлектроники, покрытия на зубных имплантатах и др.

В первых публикациях по разработке промышленных Ti-Al-N покрытий исследовались пленки, полученные магнетронным распылением [1 – 3], позднее появились работы по вакуумно-дуговому осаждению [4]. Кроме вакуумно-дугового и магнетронного методов осаждения, широко используемых в промышленности, применяют и иные PVD методы, причем все они постоянно совершенствуются.

Результаты многочисленных исследований структуры, фазового состава, механических свойств Ti-Al-N покрытий, получаемых

различными методами, обобщены в ряде обзоров [5 – 7].

Целью настоящей работы является обзор физических явлений, наблюдавшихся в PVD процессах осаждения Ti-Al-N покрытий, в ходе их последующего функционирования, в частности в условиях высоких температур, а также при термическом отжиге. Рассмотрены следующие явления:

- влияние содержания Al в пленке на формирование твердого раствора (Ti, Al)N с кубической кристаллической структурой;
- влияние различных факторов на смешиваемость фаз (определяющих концентрационный предел растворимости Al-N в Ti-N);
- многоступенчатые фазовые превращения при нагреве (отжиге) в вакууме, а также в кислородсодержащей атмосфере;
- спинодальный распад твердого раствора (Ti, Al)N;
- механизмы окисления в кислородсодержащей атмосфере и влияние содержания Al на особенности протекания этого процесса в покрытиях;
- особенности роста тонких слоев на подложках из материалов с различной кристаллической структурой;
- зависимость структуры осаждаемого покрытия от толщины;
- увеличение твердости Ti-Al-N покрытий, осажденных в виде твердого раствора с кубической структурой, при отжиге до определенных температур;
- влияние энергии осаждаемых ионов (потенциала подложки) при вакуумно-дуговом осаждении на относительную концентрацию алюминия по отношению к титану в покрытии;
- влияние содержания Al на трение и износ Ti-Al-N покрытия.

Затронуты также вопросы синтеза специфических для системы Ti-Al-N кристаллических фаз с необычными свойствами, таких как тройные слоистые нитриды типа $M_{n+1}AX_n$, где M – переходной металл, A – элемент группы A (обычно IIIA или IVA), X – углерод (C) и/или азот (N), n изменяется от 1 до 3, а также влияние добавок легирующих элементов (таких как иттрий, хром и др.) на характеристики покрытий.

Рассмотрены особенности вакуумно-дугового метода осаждения покрытий системы

Ti-Al-N, в частности из фильтрованной плазмы, а также в условиях подачи на подложку импульсного высоковольтного потенциала смещения. Рассмотрен эффект несоответствия величин отношения концентраций металлических компонент Al/Ti в покрытии и катоде и пути решения этой проблемы.

Обсуждаются возможности использования для дизайна покрытий метода осаждения из отдельных источников фильтрованной плазмы [8 – 11], перспективного для нанесения градиентных слоев.

Следует отметить, что детальный анализ физических механизмов процессов, протекающих в покрытиях, в настоящее время осложнен ограниченным объемом данных о физических параметрах взаимодействия потока осаждаемых частиц с поверхностью роста, ибо в ходе экспериментов, как правило, измеряют (контролируют) лишь технологические параметры процессов осаждения.

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ Ti-Al-N

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСНЫЕ ФАЗЫ

Тройная система Ti-Al-N включает равновесные бинарные фазы: кубический (куб-) TiN и гексагональный (гекс-) AlN, ряд интерметаллических соединений, Ti_3AlN со структурой кубического перовскита и две связанные гексагональные фазы: Ti_2AlN и Ti_4AlN_3 . Ti_2AlN и Ti_4AlN_3 принадлежат семейству соединений так называемой $M_{n+1}AX_n$ фазы (системе тройных слоистых нитридов/карбидов). $M_{n+1}AX_n$ фазы имеют сходное кристаллическое строение, в них сдвоенные $M_{n+1}X_n$ слои октаэдронов со срезанными гранями разделены атомарными слоями элемента A. $M_{n+1}AX_n$ фазы делятся на подгруппы M_2AX , M_3AX_2 и M_4AX_3 , в зависимости от числа $M_{n+1}X_n$ слоев. Поскольку связи M-X являются сильно ковалентными, а M-A-связи – металлургические, все $M_{n+1}AX_n$ фазы проявляют необычную комбинацию свойств металла и керамики. Они обладают хорошей тепловой и электропроводностью, пластичностью, легко обрабатываются, вместе с тем эти материалы прочные, имеют высокую твердость и стойкость к окислению и тепловым ударам.

Рассмотрение фазовой диаграммы системы Ti-Al-N показывает, что в равновесных ус-

ловиях Al и N плохо растворимы в TiN и TiAl соответственно, и при высоких температурах вступают в реакцию с Ti, образуя тройные соединения Ti_2AlN , Ti_3AlN и Ti_3Al_2N . Теоретические расчеты [12] показывают, что Ti_4AlN_3 является полуметаллом, а Ti_2AlN – металлом, подобно TiN.

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

Теоретически рассчитанная фазовая диаграмма системы Ti-Al-N в температурном диапазоне 450 – 550 °C приведена на рис. 1 [13].

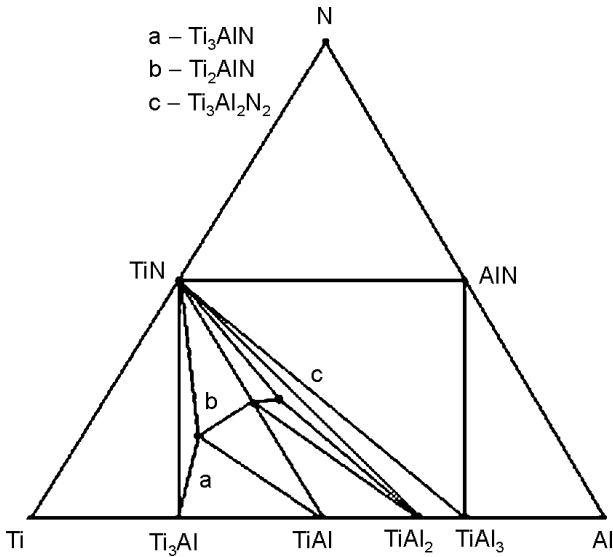


Рис. 1. Теоретически рассчитанная тройная диаграмма состояния Ti-Al-N в температурном диапазоне 450 – 550 °C [13].

В работе [6] приведена фазовая диаграмма системы Ti-Al-N для температуры 1000 °C (рис. 2).

В работе [14] для расчетов структурного и фазового состава системы куб- $Ti_{1-x}Al_xN$ применен метод, основанный на теории функции

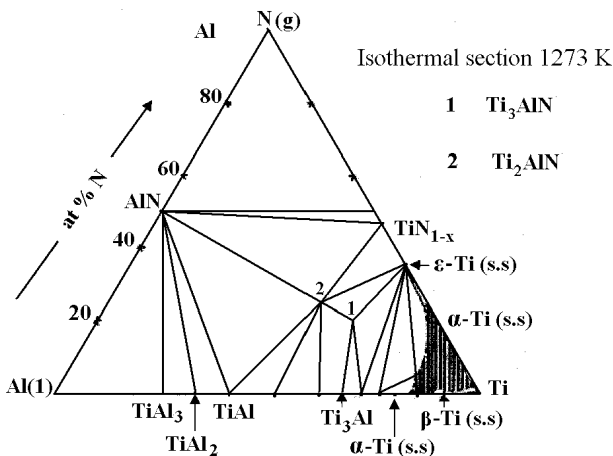


Рис. 2. Тройная диаграмма Ti-Al-N для температуры 1000 °C [6].

плотности, который позволяет построить фазовые диаграммы состояния и предсказать диапазоны концентраций и температур, в которых возможен распад по спиновальному механизму. Рассчитаны электронная плотность, параметр решетки и энтальпии смешивания квазибинарного сплава куб- $Ti_{1-x}Al_xN$. Построена фазовая диаграмма (рис. 3) и теоретически вычислен “из первых принципов” диапазон концентраций алюминия, внутри которого возможен спиновальный распад куб- $Ti_{1-x}Al_xN$, он составляет 20 – 99% для часто используемого в экспериментах по отжигу диапазона температур 700 – 800 °C. Термодинамическая стабильность твердого раствора рассчитывалась на основе вычислений свободной энергии Гиббса $G(x, T)$. Авторы отмечают сильную зависимость результатов расчета термодинамических параметров системы от порядка размещения атомов в решетке. В связи с этим фазовая диаграмма была рассчитана для случая хаотического распределения компонентов.

Компьютерные расчеты областей стабильности при бинальном и спиновальном распаде системы куб- $Ti_{1-x}Al_xN$ проведены в работе [15]. В работе [16] с помощью компьютерного моделирования исследована фазовая устойчивость метастабильных тройных гекс- и куб- $Ti_{1-x}Al_xN$ фаз в широком диапазоне возможных концентраций элементов. Расчеты энергии решетки и построенная диаграмма свободной энергии Гиббса показывают, что, в соответствии с экспериментом, метаста-

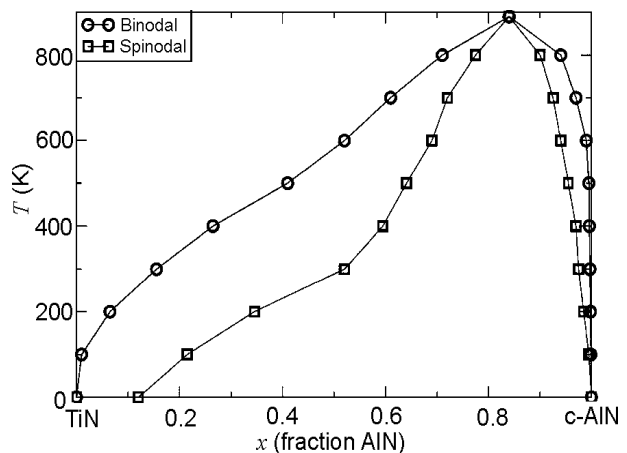


Рис. 3. Диаграмма состояния состав-температура для тройной системы куб- $Ti_{1-x}Al_xN$. Границы области бинального и спиновального распада указаны кружочками и квадратами, соответственно [14].

бильные куб- $Ti_{1-x}Al_xN$ покрытия могут легко распадаться по спинодальному механизму на когерентные куб- TiN и куб- AlN , однако существует достаточно высокий барьер для формирования стабильной гекс- AlN фазы.

НЕРАВНОВЕСНЫЕ (МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ) ФАЗЫ

Как правило, температура подложки в PVD методах осаждения не превышает 500 – 600°C при достаточно высокой энергии осаждаемых частиц (от единиц до десятков эВ). В таких условиях в покрытиях при осаждении формируются неравновесные (метастабильные) фазы: как правило, однофазные твердые растворы $(Ti, Al)N$ с кубической либо вюрцитной кристаллической структурой в зависимости от содержания алюминия. В некоторых случаях осаждается двухфазная система: наряду с твердым раствором $(Ti, Al)N$ в покрытии регистрируется и вторая фаза – метастабильный кубический AlN . При последующем нагреве происходит фазовый переход с образованием в конечном итоге стабильных кубической TiN и вюрцитной гекс- AlN фаз.

Структура и фазовый состав являются чрезвычайно важными характеристиками, т.к. оказывают определяющее влияние на свойства покрытий. Так, поликристаллические пленки с фазами кубической структуры (тип В1), например куб- TiN и твердые растворы на его основе, имеют большую твердость, чем пленки со структурой вюрцита (тип В4), например гекс- AlN . Еще более высокую твердость (до 47 ГПа) по данным работы [17] имеют нанокompозитные покрытия, состоящие из смеси кристаллической $TiAlN$ и аморфной/нанокристаллической AlN фаз.

Поскольку фазовый состав является одним из основных факторов, определяющих свойства материала, ключевым является вопрос смешиваемости (растворимости) фаз в конкретных условиях синтеза покрытия. Как показали исследования, при малом содержании Al в $Ti_{1-x}Al_xN$ покрытии формируется твердый раствор (замещения) Al в кристаллической решетке TiN , имеющий кубическую структуру. Такая структура обеспечивает лучшие механические свойства покрытия. Вопрос о предельной концентрации алюминия, ниже

которой осажденная пленка состоит из метастабильного твердого раствора с кристаллической решеткой кубической структуры, дискутировался в литературе (смотри, например, [18 – 19]). В различных экспериментах сообщалось о величине, изменяющейся в пределах 0.4 – 0.91 (большие значения характерны для метода CVD, меньшие – для PVD [18]). По поводу столь большого разброса следует заметить, что эксперименты отличались как по условиям осаждения покрытий, так и по использовавшимся методикам измерений предельной концентрации алюминия.

Как показывают результаты компьютерных вычислений, одним из существенных факторов, влияющих на предел растворимости AlN в TiN , является неоднородность распределения атомов алюминия в решетке $Ti_{1-x}Al_xN$. Вычисления *ab initio* были использованы в работе [18] для анализа влияния химического состава и распределения алюминия в металлической подрешетке на фазовую стабильность, структуру и упругие свойства кубической (куб- $Ti_{1-x}Al_xN$) и вюрцитной (гекс- $Ti_{1-x}Al_xN$) фаз в пленках $Ti_{1-x}Al_xN$. Фазовая стабильность пересыщенного раствора куб- $Ti_{1-x}Al_xN$ зависит не только от усредненного химического состава, но и от локального распределения атомов алюминия в металлической подрешетке. Результаты расчетов показывают, что увеличения предела растворимости AlN в куб- $Ti_{1-x}Al_xN$ от 0.64 до 0.74 можно достичь путем такого перераспределения атомов алюминия в металлической подрешетке, которое приводит к уменьшению числа связей $Ti-Al$. Распределение атомов алюминия влияет на электронную структуру, энергию связи и конфигурационную энтропию. По мнению авторов, этим эффектом можно объяснить экспериментально наблюдавшуюся большую величину разброса предела растворимости AlN в куб- $Ti_{1-x}Al_xN$.

Как показали эксперименты по осаждению $Ti_{1-x}Al_xN$ PVD методами, при малом содержании Al в покрытии формируется твердый раствор (замещения) Al в кристаллической решетке TiN , имеющий кубическую структуру. Такая структура (тип В1) образуется при концентрациях Al $x \leq 0.6$. При $x \geq 0.7$ осаждается пленка с вюрцитной струк-

турой (тип В4) [20]. Согласно данным [21] переход между этими структурами происходит в диапазоне x от 0.66 до 0.74. В [22] В4 тип фазы был обнаружен при $x = 0.58$. В эксперименте других авторов [23] В4 тип фазы не был обнаружен в пленке $Ti_{1-x}Al_xN$ при $x = 0.63$ (химический состав измерялся методом оптической эмиссионной спектроскопии (GDO-ES)). В [24] пленки $Ti_{1-x}Al_xN$ с $0 \leq x \leq 1$ осаждали на Si(001) подложки при $T_s = 500$ °C методом сверхвысоковакуумного реактивного магнетронного распыления в чистом N_2 . При $0 \leq x \leq 0.40$ синтезировались пленки со структурой NaCl, при этом межплоскостное расстояние d_{002} , измеренное по рентгеновским спектрам, линейно уменьшалось при увеличении содержания AlN в пленке. Пленки с $0.40 \leq x \leq 0.90$ оказались двухфазными со структурой NaCl и вюрцитной структуры согласно данным измерений микродифракции электронов (SAED).

Анализ физических причин столь большого разброса предельной концентрации алюминия усложняется недостаточным количеством экспериментальных данных, а также различиями экспериментальных установок, методик осаждения и измерения состава пленок. Несомненно, на значение концентрации, при котором происходит изменение фазового состава, оказывают влияние также и параметры процесса осаждения (давление азота, энергия осаждаемых частиц и температура подложки), которые были различны в экспериментах разных авторов, а также наличие или отсутствие фильтрации плазмы от макрочастиц. Кроме того, как показывает теоретическое рассмотрение [18], существенным фактором является неоднородность распределения концентрации алюминия по объему материала пленки.

Для вакуумно-дугового метода осаждения экспериментально наблюдаемое значение критической концентрации алюминия, выше которой на рентгенограммах выявляются линии, соответствующие вюрцитной фазе, как правило, составляет 0.6 – 0.7 [20] (осаждение без фильтрации плазмы).

Следует отметить, что повышение энергии осаждаемых частиц в PVD методах осаждения по сравнению с CVD методами приво-

дит к увеличению диффузионной подвижности атомов в процессе осаждения покрытий и, по-видимому, к более однородному распределению примеси алюминия в твердом растворе TiAlN, что объясняет более узкий диапазон значений критических концентраций растворимости AlN в TiN, наблюдаемый экспериментально авторами для PVD методов.

ФИЗИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ОСАЖДЕНИИ Ti-Al-N ПОКРЫТИЙ PVD МЕТОДАМИ

Как уже отмечалось ранее, в первых работах исследовались пленки Ti-Al-N, полученные магнетронным распылением [1], позднее появились работы по вакуумно-дуговому осаждению [4]. Каждый из методов осаждения имеет особенности, которые в первую очередь определяются физическими процессами, а также конкретным технологическим режимом.

Фильтрация потока вакуумно-дуговой плазмы позволяет осаждать более однородные по составу покрытия с меньшей шероховатостью поверхности.

Подача высоковольтных импульсов потенциала отрицательной полярности на подложку при осаждении позволяет снизить уровень внутренних остаточных напряжений в покрытии и улучшить адгезию к подложке за счет увеличения амплитуды импульсов потенциала, а также ограничить температуру осаждения на приемлемом уровне за счет регулировки коэффициента заполнения (скважности).

Рассмотрим эффекты, которые наблюдались при осаждении Ti-Al-N покрытий PVD методами.

РАЗЛИЧИЯ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТ Ti/Al В ПОКРЫТИИ И КАТОДЕ

Уже в первых работах по PVD методам синтеза TiAlN покрытий было замечено, что при магнетронном методе относительное содержание Al в покрытии слегка превышает аналогичную величину в катоде. При вакуумно-дуговом осаждении относительное содержание Al в покрытии всегда ниже, чем в катоде, и заметно уменьшается с ростом потенциала

смещения на подложке [4]. Позднее этот эффект был подтвержден во многих экспериментах.

При осаждении из фильтрованной плазмы этот эффект усиливается с понижением давления рабочего газа. В [25] показано, что концентрация Al по отношению к Ti в пленке при потенциале смещения -150 В несколько ниже, чем в TiAl катоде (36 вес.%), при этом в диапазоне давления азота $(2 - 20) \cdot 10^{-2}$ Па она составляет 28 – 33 вес.% и падает до 13 % при давлении $1 \cdot 10^{-2}$ Па (рис. 4).

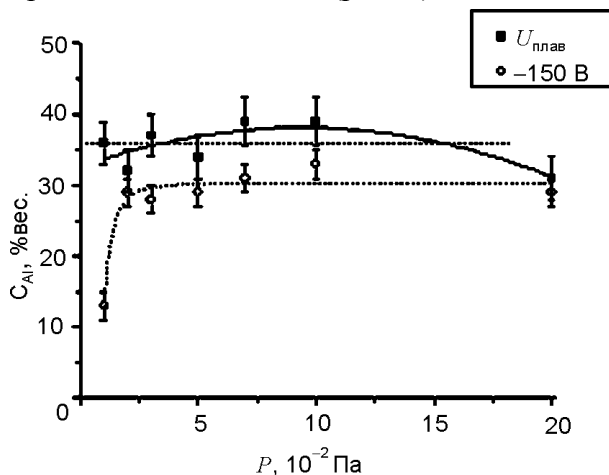


Рис. 4. Зависимость от давления азота концентрации Al по отношению к Ti в пленке, осажденной из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы при различных значениях потенциала смещения на подложке [25].

ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ПОТЕНЦИАЛА, ПОДАВАЕМОГО НА ПОДЛОЖКУ, НА СВОЙСТВА TiAlN ПОКРЫТИЙ

При использовании импульсного потенциала кроме амплитуды импульса появляются еще два независимо регулируемых параметра: длительность импульса и коэффициент заполнения (или частота повторения). Амплитуда определяет энергию осаждаемых ионов, длительность импульса и коэффициент заполнения позволяют регулировать мощность, выделяющуюся на подложке, и температуру осаждения.

В [26] осаждение покрытий из вакуумно-дугового источника с $Ti_{0.5}Al_{0.5}$ катодом на режущий инструмент проводилось с подачей на подложку импульсов отрицательной полярности амплитудой до 300 В с коэффициентом заполнения 15 – 100%. Известно, что для улучшения адгезии необходимо повышать потенциал подложки, однако при этом умень-

шается относительное содержание алюминия в покрытии. Применение импульсного потенциала с регулируемой скважностью и амплитудой позволило улучшить адгезию при приемлемой температуре осаждения и не допустить значительного снижения относительного содержания алюминия в покрытии. При оптимальных параметрах импульсов улучшилась однородность состава покрытия по поверхности режущего инструмента, включая острые кромки.

В [27] проведено сравнение свойств TiN и TiAlN покрытий, осажденных из вакуумно-дуговой плазмы с импульсным потенциалом на подложке. В экспериментах поддерживался на одном уровне усредненный по времени потенциал подложки, т.е. при увеличении амплитуды импульсов от 0.5 до 4 кВ пропорционально уменьшали их длительность; частота повторения была равна 10 кГц. При этом авторы не приводят физического обоснования использования усредненного потенциала в качестве константы процесса, хотя известно, что выделяющаяся мощность пропорциональна квадрату потенциала. И действительно, измерения показали, что с увеличением амплитуды импульсов температура подложки, устанавливающаяся за фиксированный временной интервал, возрастает; в покрытиях TiAlN преобладающей становится текстура (200), что характерно для осаждения при повышенном потенциале; твердость возрастает (а у TiN покрытий при этих же условиях снижается). Таким образом, усредненный по времени потенциал подложки не является параметром, определяющим свойства покрытия.

В [28, 29] исследовали TiAlN покрытия, синтезированные из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы при подаче на подложку импульсного потенциала смещения (амплитудой до 2500 В). Исследования структуры покрытия с помощью рентгеновского анализа (XRD) выявили в покрытии гетерофазную структуру, содержащую области со структурой кубического (Ti,Al)N и метастабильного кубического AlN с размером ОКР 6.7 нм. Авторы рассматривают этот результат как проявление эффекта распада метастабильного твердого раствора (Ti, Al)N, протекающего в ходе

осаждения и стимулированного интенсивной импульсной ионной бомбардировкой.

ОСАЖДЕНИЕ ИЗ ФИЛЬТРОВАННОЙ ВАКУУМНО-ДУГОВОЙ ПЛАЗМЫ

Большинство работ по осаждению из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы выполнено с простыми конструкциями фильтров: прямолинейный удлиненный анод, в некоторых случаях с магнитным полем [30 – 32]. Фильтрация приводила к уменьшению плотности макрочастиц большого размера на поверхности покрытия.

Более существенные эффекты наблюдались в случае применения криволинейных фильтров. В [33] TiAlN покрытие наносили на твердосплавные пластины для режущего инструмента (WC-85.5; TiC – 7.5; TaC – 1.0; Co – 6.0 wt.%) из 90° фильтра, использовали катод состава $Ti_{0.5}Al_{0.5}$. Авторы отмечают основное преимущество фильтрации в том, что осаждается нанокристаллическое покрытие с размером зерна 60 – 80 нм. Уменьшение размера зерен приводит к существенному улучшению стойкости к окислению и повышению износостойкости режущего инструмента в режимах высокоскоростной обработки.

В [34] сообщается о рентгеноаморфном TiAlN покрытии, осажденном при плавающем потенциале подложки из источника вакуумно-дуговой плазмы с S-образным фильтром с двойным изгибом и поворотом. Составной катод состоял из двух частей: 30%Al + 70%Ti по площади. Покрытие, осажденное при потенциале 200 В, имеет ярко выраженную кристаллическую структуру типа NaCl с дифракционными линиями, соответствующими твердому раствору (Ti, Al)N. Дальнейшее повышение потенциала до 1000 В приводит вновь к формированию аморфной структуры. К сожалению, авторы не указали давление азота при осаждении исследованных пленок, хотя отмечают сильную зависимость структуры и свойств от давления (при низком давлении, $1 \cdot 10^{-2}$ Па, осаждаются рентгеноаморфные металлические пленки). Авторы отмечают, что при давлении ниже $1 \cdot 10^{-1}$ Па синтезированные покрытия являются аморфными и субстехиометрическими.

В [25] TiAlN покрытия осаждали из источника вакуумно-дуговой плазмы с 90° фильтром макрочастиц и сплавным катодом состава 50%Al + 50%Ti. При давлении азота

$1 \cdot 10^{-2}$ Па и плавающем потенциале подложки осаждалась металлоподобная пленка белого цвета с рентгеноаморфной структурой. Повышение потенциала до 150 В при том же давлении приводит к формированию твердого раствора (Ti,Al)N кристаллической структуры типа NaCl.

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ РОСТА НА ТЕКСТУРУ $Ti_{1-x}Al_xN$ ПОКРЫТИЙ

В [35] в процессе магнетронного осаждения с помощью XRD измерений in situ исследовалась текстура и микроструктура износостойких $Ti_{1-x}Al_xN$ покрытий с малой концентрацией алюминия (состав менялся от TiN до $Ti_{0.91}Al_{0.09}N$). Эволюцию микроструктуры и текстуры при увеличении толщины пленки в процессе роста исследовали при скорости осаждения 0.03 – 0.09 нм/с. При большей скорости осаждения формируется столбчатая структура с конкурирующими текстурами (001) и (111), медленно меняющаяся на (111) при увеличении толщины, с межстолбчатыми и внутрестолбчатыми порами. При уменьшении скорости осаждения до 0.03 нм/с (за счет увеличения давления азота) формируется более плотная пленка с текстурой (001) с уменьшенной шероховатостью поверхности, практически не зависящей от концентрации алюминия и температуры осаждения в диапазоне 150 – 300 °С. Авторы полагают, что текстура определяется отношением плотностей потоков ионов газа (азота) J_1 и металла J_{Ti+Al} : J_1/J_{Ti+Al} , а не внутренними напряжениями в пленке. Основную роль в формировании текстуры (001) играет атомарный азот, образующийся на поверхности в результате диссоциации ионов молекулярного азота. Это подтверждают и расчеты методом молекулярной динамики (МД). Подача положительного потенциала смещения +10 В на подложку приводит к формированию текстуры (111).

ФИЗИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ, НАБЛЮДАВШИЕСЯ В ПОКРЫТИЯХ СИСТЕМЫ Ti-Al-N

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ НАГРЕВЕ, СПИНОДАЛЬНЫЙ РАСПАД ТВЕРДОГО РАСТВОРА

В работе [36] в процессе отжига Ti-Al-N покрытия при повышенных температурах наблюдался спинодальный распад в объеме ме-

тастабильного твердого раствора на когерентные домены нанометровых размеров кубической кристаллической структуры, что приводило к увеличению твердости. Домены имеют различный химический состав: одни из них обогащены титаном, иные – алюминием. При дальнейшем повышении температуры происходит переход метастабильной кубической фазы в стабильные кубическую TiN и вюрцитную AlN. Измерения методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) показали, что в $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ и $Ti_{0.34}Al_{0.66}N$ при повышении температуры отжига до 1400 °C последовательно происходят четыре экзотермические реакции превращений:

1. релаксация точечных дефектов кристаллической структуры, возникших в процессе осаждения пленки (рис. 5-1, пик DSC1);

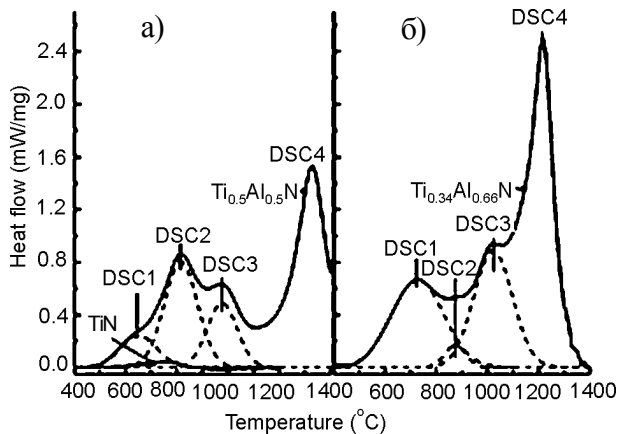


Рис. 5-1. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) образцов: а) – $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ и TiN; б) – $Ti_{0.34}Al_{0.66}N$ [36].

2. образование кубического AlN. Дополнительное подтверждение дают рентгеновские измерения: наблюдается искажение профиля линии 200 со стороны больших углов (DSC2 – рис. 5-2);
3. выделение линий фазы куб-TiN в явном виде на рентгенограммах (несимметрия линии 200 с обеих сторон явно видна, DSC3 – рис. 5-2), т.е. на этой стадии выявляются три фазы: куб- $Ti_{1-x}Al_xN$ (матрица), куб-TiN и куб-AlN;
4. завершение фазовых превращений, образование двухфазной системы – стабильных куб-TiN и гекс-AlN (DSC4 – рис. 5-2).

Следует отметить, что с целью устранения влияния подложки на результаты высокотемпературных измерений пленки предварительно были отделены от подложек.

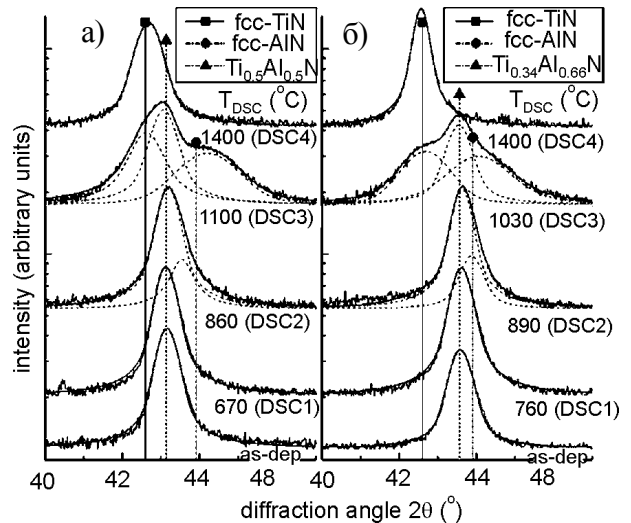


Рис. 5-2. Рентгенограммы образцов: а) – $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ и б) – $Ti_{0.34}Al_{0.66}N$ сразу после напыления, а также после нагрева до температур, соответствующих пикам тепловыделения (DSC1-4, см. рис. 5-1) [36].

Инициированный на поверхности спинодальный распад метастабильного твердого раствора $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ в процессе осаждения пленки наблюдался ранее в работе [37]. При магнетронном осаждении на монокристаллическую подложку MgO (001) в диапазоне температур 540 – 560 °C пленка $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ модулирована по структуре: с периодичностью 2.3 нм в пленке сформировались (пластинки) домены нанометровых размеров (2 нм в поперечнике) со структурой $B1 NaCl$, начинающиеся на границе подложка-пленка и простирающиеся через всю толщину пленки (1.5 мкм) в направлении [100]. Авторы трактуют эти структуры как зародыши инициированного на поверхности роста и протекающего в толще пленки спинодального распада метастабильного твердого раствора $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ в случае осаждения при более высокой температуре подложки (560 – 750 °C).

ОБРАЗОВАНИЕ КОГЕРЕНТНЫХ ДОМЕНОВ, КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ КОГЕРЕНТНОСТЬ

В работе [38] наблюдали несколько неожиданный эффект сужения рентгеновских линий при одновременно регистрируемом просвечивающей электронной микроскопией (ТЕМ) уменьшении размеров кристаллитов менее 10 нм. Авторы работы объяснили аномально малую ширину рентгеновских линий при размерах кристаллитов менее 10 нм как результат

когерентной ориентации их кристаллографических осей и частичного перекрытия точек обратной решетки при таком специфическом варианте микроструктуры покрытия.

Частичная кристаллографическая когерентность нанокристаллических доменов в $Ti_{1-x-y}Al_xSi_yN$ пленках, сопровождаемая высокой твердостью, отмечена в работе [39]. Подходящая взаимная ориентация соседних кристаллитов и атомарное упорядочивание на границах способствует возникновению внутренних напряжений, что оказывает непосредственное влияние на твердость нанокомпозита. Степень когерентности сильно зависит от химического состава и микроструктуры нанокомпозита. Присутствие кремния способствует формированию аморфной фазы, которая (в случае избытка кремния) препятствует кристаллографической когерентности и созданию когерентных напряжений в решетке. По этой причине в случае избытка кремния твердость нанокомпозита Ti-Al-Si-N уменьшается.

ОБРАЗОВАНИЕ СЛОИСТЫХ НИТРИДОВ

К настоящему времени из возможных типов слоистых нитридов в виде тонких пленок синтезирован Ti_2AlN при магнетронном распылении мишеней в пропорции 2Ti:Al, либо в результате твердотельной реакции между чередующимися слоями AlN и Ti.

В работе [40] была предпринята попытка синтеза Ti_4AlN_3 в кристаллической фазе. Ti-Al-N пленки наносили магнетронным распылением на монокристаллические Al_2O_3 (0001) подложки в диапазоне температур 600 – 675 °С. При температуре подложки существенно выше комнатной магнетронное осаждение приводит к формированию пленки состава $4TiAl_3N$ с аморфной структурой. При повышении температуры свыше 675 °С возрастают потери алюминия вследствие испарения в вакуум, что приводит к нарушению стехиометрии, и кристаллическая фаза Ti_4AlN_3 опять-таки не образуется, взамен имеет место выделение равновесных фаз Ti_2AlN и TiN. При 600 °С состав пленки соответствует стехиометрии $4TiAl_3N$, однако выделения кристаллического Ti_4AlN_3 не происходит вследствие недостаточной подвижности атомов алюминия.

МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ: РОЛЬ КОНКУРИРУЮЩИХ ОКСИДОВ TiO_2/Al_2O_3

В работе [41] исследовали процесс окисления однофазной поликристаллической пленки $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ в сравнении с TiN. На начальной стадии толщина окисленного слоя TiN d_{ox} зависит от времени t_{ox} по параболическому закону: $d_{ox} \sim (t_{ox})^{1/2}$. Ограничивающим фактором является скорость диффузии кислорода через слой окисла к границе раздела окисел-нитрид с энергией активации 1.9 – 2.1 эВ (примерно такой же, как при окислении металлического титана). Существенное различие величин молярных объемов TiO_2 (18.8 см³) и TiN (11.4 см³) приводит к возникновению значительных по величине напряжений сжатия в окисном слое. Величина напряжений растет с ростом толщины окисного слоя, и при некоторой критической толщине окисел разрушается и обнажает нитрид, что ведет к дальнейшему окислению. Скорость этого циклического процесса зависит от времени почти линейно, он протекает до тех пор, пока весь нитрид не окислится. Начальная стадия окисления $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ протекает так же, как у TiN: $d_{ox} \sim (t_{ox})^{1/2}$ (процесс, контролируемый диффузией). Однако в отличие от TiN, где со временем процесс выходит на квазилинейную стадию, в случае $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ на поверхности пленки формируется пассивный стабильный двойной слой из двух подслоев равной толщины, причем верхний обогащен алюминием, а нижний – титаном. Для реализации такой структуры требуется, чтобы скорость диффузии Al наружу равнялась скорости диффузии O внутрь к границе раздела оксид-нитрид. Экспериментально измеренная константа скорости окисления у $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ на 3 – 4 порядка величины меньше, чем для TiN в исследованном диапазоне температур (750 – 900 °С). Величина константы скорости окисления возрастает с ростом температуры T_{ox} значительно быстрее, чем предсказывает простая экспоненциальная зависимость, вследствие изменений микроструктуры оксида (увеличения размеров кристаллитов) при увеличении T_{ox} . При $T_{ox} \geq 850$ °С, перенос становится стадией, лимитирующей скоростью реакции. По достижении определенного значения T_{ox} в окисном слое начинают развиваться трещины, бе-

рущие начало в нитридном слое на границе с подложкой, возникающие вследствие напряжений (из-за различия коэффициентов термического расширения нержавеющей стали и нитрида), вдоль трещин растут кристаллиты TiO_2 тетрагональной формы (рутил), скорость роста которых сильно возрастает с ростом T_{ox} .

Изложенный механизм окисления Ti-Al-N, в частности, наличие двойного слоя, подтверждается и другими авторами. В [42] тонкие пленки $(Ti_{1-x}, Al_x)N$ наносили на кремний магнетронным методом. Содержание алюминия меняли в широких пределах (0.25 – 0.67). Структуру оксидного слоя исследовали Оже спектроскопией. При 700 °C (и ниже) поверхностный слой состоит из однородной смеси окислов $Al_2O_3 + TiO_2$, выше 800 °C за счет усиления диффузии атомов алюминия к поверхности образуется двухслойная структура Al_2O_3/TiO_2 , при этом верхний слой Al_2O_3 защищает нитрид от дальнейшего окисления.

В случае применения покрытия в условиях низких и умеренных температур авторы работы рекомендуют перед использованием предварительно прогреть его при повышенной температуре для образования оксидного защитного двойного слоя. Покрытие состава $(Ti_{0.33}Al_{0.67})N$, несмотря на большое содержание алюминия, оказалось наименее стойким к окислению.

В [43] исследовалось окисление пленок Ti-Al-N (с контролируемыми добавками Zr и Si), осажденных магнетронным методом. Оказалось, что при добавлении 5% Zr слой Al_2O_3 не образуется, и стойкость к окислению ухудшается (при 700 °C в 30 раз по сравнению с $Ti_{0.62}Al_{0.38}N$). В [44] исследовалось окисление $Ti_{1-x}Al_xN$ ($x = 0.25, 0.44, 0.64$) покрытий, осажденных плазменным (магнетронным) распылением, при $T_{ox} = 700 - 900$ °C. Толщина оксидного слоя оказывается тем меньше, чем больше содержание алюминия в покрытии; при длительной выдержке при 850 °C на поверхности вырастают отдельные крупные зерна оксида (по-видимому, вблизи сквозных пор), а на покрытии состава $Ti_{0.75}Al_{0.25}N$ при 850 °C наблюдается рост игл длиной ≈ 1 мкм (рис. 6).

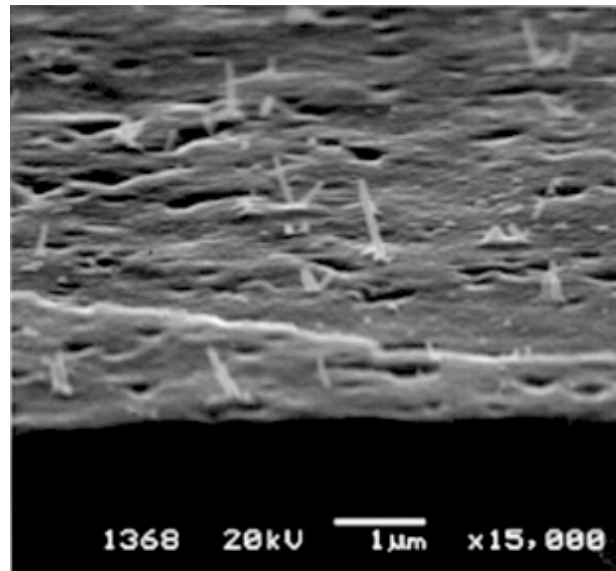


Рис. 6. Микрофотография поверхности покрытия $Ti_{0.75}Al_{0.25}N$, окисленного при 850 °C в течение 30 мин [44].

В работе [45] исследовалась стойкость к окислению покрытий состава $Ti_{0.62}Al_{0.38}N$ и $Ti_{0.35}Al_{0.65}N$. При отжиге в воздухе при температуре 600 °C на поверхности образуется однородный слой оксида (смесь окислов Ti и Al). При более высокотемпературном отжиге (750 – 900 °C) формируется двухслойная оксидная структура: верхний слой – Al_2O_3 со следами титана, нижний – обогащенный титаном. Повышение относительного содержания Al с 38% до 65% приводит к улучшению стойкости к окислению. Однако, еще более обогащенное Al покрытие состава $Ti_{0.19}Al_{0.81}N$, подобно AlN покрытию, демонстрирует худшую стойкость к окислению, поскольку двойной окисный слой на его поверхности отсутствует.

ЗАВИСИМОСТЬ ТВЕРДОСТИ куб-Ti_{1-x}Al_xN ОТ ОТНОСИТЕЛЬНОГО СОДЕРЖАНИЯ АЛЮМИНИЯ

В условиях вакуумно-дугового осаждения [20] твердость $Ti_{1-x}Al_xN$ покрытий плавно нарастает с 20 до 32 ГПа при увеличении x от 0 до 0.6. В [46] $Ti_{1-x}Al_xN$ ($0 \leq x \leq 0.41$) пленки осаждались магнетронным напылением; с увеличением относительного содержания Al твердость росла с 23 до 33 ГПа. Рассматривались возможные механизмы увеличения твердости: упрочнение за счет изменения межуатомных связей вследствие внедрения атомов Al в решетку TiN, зернограничное упрочнение

(механизм Hall-Petch), упрочнение вследствие образования твердого раствора (модель Fleischer). По заключению авторов при большой концентрации алюминия ($x > 0.33$) наиболее вероятным механизмом является зернограничное упрочнение, при относительно малом содержании Al ($x \leq 0.33$) – упрочнение вследствие образования твердого раствора (по модели Fleischer).

УПРОЧНЕНИЕ ПОКРЫТИЙ куб-Ti_{1-x}Al_xN ПРИ ОТЖИГЕ

В [36] в процессе отжига Ti_{0.34}Al_{0.66}N, осажденного вакуумно-дуговым методом, при повышении температуры до 900 °С наблюдалось увеличение твердости с 32 до 37 ГПа. Авторы связывают этот факт с выделением нанокристаллических куб-AlN доменов в результате спинодального распада твердого раствора Ti_{1-x}Al_xN с В1 структурой. Твердость возрастает вследствие затруднения движения дислокаций через эти домены. Дальнейшее повышение температуры приводит к выделению гекс-AlN фазы, характеризующейся значительно меньшей твердостью, и снижению твердости покрытия. Подобный эффект наблюдался также в [21] при отжиге Ti_{0.34}Al_{0.66}N покрытий в более широком диапазоне температур (рис. 7). Авторы [36] в частности отмечают, что этот эффект повышения твердости покрытий на режущем инструменте в результате самоорганизации структуры при нагреве режущей кромки инструмента в процессе интенсивного резания, наряду с повышенной стойкостью к окислению, способст-

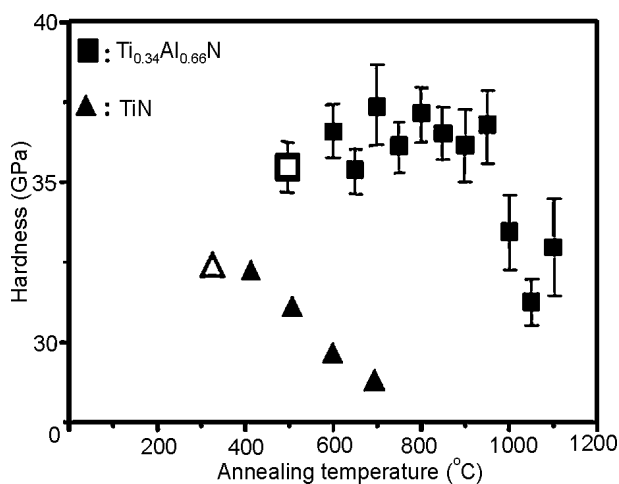


Рис. 7. Твердость покрытий TiN и Ti_{0.34}Al_{0.66}N после отжига в диапазоне температур 300 – 1100 °С [21].

вовал коммерческому успеху Ti-Al-N покрытий.

В [47] наблюдали снижение коэффициента трения с 1.5 до 0.88 (схема: шарик из нержавеющей стали - плоский образец с покрытием) при повышении температуры от комнатной до 700 °С. Покрытия наносили магнетронным напылением, использовали мишени Ti_{1-x}Al_x с $x = 0.5, 0.6, 0.67$ и 0.75 , т.е. с повышенным содержанием алюминия. Увеличение относительного содержания Al приводит к снижению твердости с 33 до 19 ГПа. Напротив, износостойкость при этом возрастает, т.е. она лучше у двухфазных покрытий и у покрытий с гексагональной фазой (обогащенных Al), чем у покрытий с кубической структурой.

Исследование влияния относительного содержания Al на трение и износ Ti-Al-N покрытий различного состава: Ti/Al = 0.4/0.6, 0.58/0.42, 0.7/0.3 проведено в [48]. Наименьший износ при повышенной температуре (600 °С) показало покрытие с наибольшим содержанием алюминия – Ti_{0.6}Al_{0.4}N.

РОЛЬ ПОДЛОЖКИ

РОЛЬ МАТЕРИАЛА И СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖКИ

При малой толщине Ti-Al-N пленки наблюдался ориентирующий эффект подложки (подложка – монокристалл окиси магния MgO (001) [37], осаждение при 480 – 540 °С). При толщинах до 150 нм эпитаксиально росла монофазная пленка со структурой В1 NaCl, при большей толщине наблюдался столбчатый рост. Авторы объясняют это тем, что при больших толщинах определяющую роль играют внутренние напряжения в пленке, и в ней формируется структура, имеющая минимум внутренней энергии. По достижении критической толщины (≈ 150 нм) уровень накапливающихся в пленке напряжений становится достаточным для прерывания изначального эпитаксиального двумерного роста и формирования трехмерных островов, ведущего к росту наблюдаемой столбчатой микроструктуры с гранями (111).

TiAlN ПОКРЫТИЯ НА ТВЕРДОСПЛАВНЫХ ПЛАСТИНАХ

С точки зрения технических приложений представляют интерес TiAlN покрытия на

твердосплавных пластинах для режущего инструмента. Известен эффект улучшения рабочих характеристик резания в случае, когда рабочие грани после нанесения покрытия полируют [49]. С этой точки зрения более предпочтительным является применение фильтров для очистки плазмы от МЧ, что обеспечивает значительно меньшую шероховатость поверхности даже без последующей механической обработки.

Применение высокотемпературного отжига TiAlN покрытий на твердосплавных пластинах WC-Co с целью повышения твердости наталкивается на замеченный в [50] эффект повреждения поверхности материала подложки при повышении температуры до 900 °С вследствие усиленной диффузии связи (кобальта) из глубины к поверхности.

В [51] отмечается влияние микроструктуры пленки на время жизни инструмента с покрытием. Так, нанокристаллические AlTiN покрытия с размером зерен 15 – 25 нм показали вдвое большее время жизни, чем AlTiN покрытия с размером зерен (30 – 40) нм при обработке аустенитной нержавеющей стали. Покрытия наносили на твердосплавные пластинки из вакуумно-дугового источника с катодом $Al_{67}Ti_{33}$, с последующей полировкой поверхности. В обоих типах покрытий присутствовала текстура (200).

В [52] сравнивали PVD покрытия TiN, TiAlN (рис. 8) и TiSiN на твердосплавных вставках для сверл. TiAlN покрытия показали лучшие эксплуатационные характеристики, нежели TiSiN, из-за лучшей адгезии к твердосплавным пластинам, хотя механические свойства у TiSiN лучше.

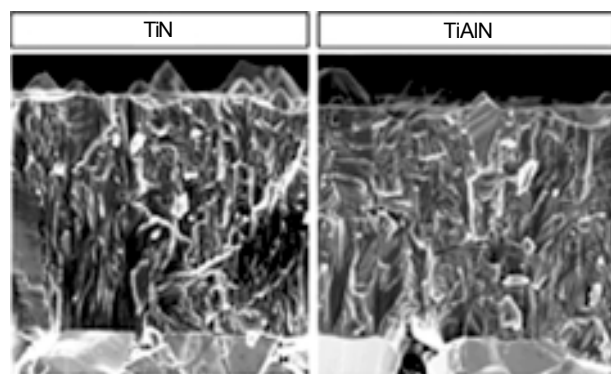


Рис. 8. Микрофотографии поперечного сечения TiN и TiAlN покрытий на твердосплавных пластинах (осаждение без фильтрации плазмы) [52].

ЭФФЕКТЫ ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ МАЛЫМИ ДОБАВКАМИ ИТТРИЯ

Введение иттрия в состав покрытий нитридов переходных металлов может улучшать их механические свойства и стойкость к окислению. В [53] показано, что при легировании покрытия $Ti_{0.44}Al_{0.53}Cr_{0.03}N$ иттрием в количестве 2 ат.% температура начала интенсивного окисления повышается до 950 °С. По наблюдению авторов, эффект от легирования иттрием заключается в подавлении столбчатого роста покрытия и формировании структуры с эквиаксиальными зёрнами вследствие непрерывной ренуклеации, вызванной поверхностной сегрегацией иттрия в процессе осаждения.

В работе [54] был обнаружен эффект смещения границы существования кубической фазы $Ti_{1-x}Al_xN$ в сторону меньшей концентрации алюминия при легировании иттрием. В отсутствие иттрия покрытие характеризуется сильно дефектной плотной столбчатой микроструктурой, образованной твердым раствором с кубической решеткой. Уже при добавке 1 ат.% Y к монофазному кубическому $Ti_{0.45}Al_{0.55}N$ начинается формирование вюрцитной фазы. При 9 ат.% иттрия доминирует вюрцитная кристаллическая структура с достаточно однородной микроструктурой поперечного среза. При этом механические характеристики покрытий заметно ухудшаются.

В работе [55] использование импульсного режима работы несимметричного магнетрона с катодом $Ti_{0.49}Al_{0.49}Y_{0.02}$ позволило получить кубическую структуру Ti-Al-Y-N покрытия при содержании иттрия 2 ат.%.

В [56] исследовали механические характеристики и эрозионную стойкость вакуумно-дуговых покрытий $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ и $Ti_{0.5-x}Al_{0.5}Y_xN$ ($x \leq 0.01$), осажденных из фильтрованной плазмы при подаче высоковольтных импульсов потенциала смещения на подложку. Отмечена высокая твердость 30 – 36 ГПа и достаточно низкий эрозионный износ всех исследованных покрытий, однако легирование иттрием приводит к дополнительному увеличению их износостойкости. Средние скорости кавитационного и абразивного износа покрытия (Ti, Al)N + 1 ат.% Y в 3 – 5 раз ниже, чем покрытия (Ti, Al)N, и в 10 раз ниже, чем покрытия TiN (рис. 9).

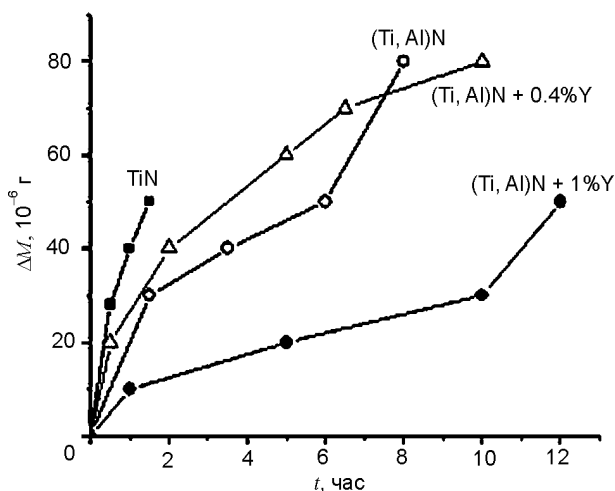


Рис. 9. Убыль массы вследствие кавитационного износа покрытий TiN, Ti_{0.5}Al_{0.5}N и Ti_{0.5-x}Al_{0.5}Y_xN (x ≤ 0.01) [56].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обзор физических эффектов, проявляющихся в процессе PVD осаждения покрытий системы Ti-Al-N, а также в течение последующей обработки и эксплуатации, показывает их многообразие, обусловленное как сложностью самой системы, так и большим числом параметров, которые необходимо контролировать в различных методах синтеза. Неослабевающий со временем интерес к покрытиям этого класса вселяет надежду на достижение более глубокого понимания физических механизмов процессов, связанных с их получением и функционированием, в случае привлечения современных методик исследований, позволяющих определять физические параметры взаимодействующих между собой потока осаждаемых частиц и поверхности твердого тела. Тем не менее, приведенные сведения дают вполне определенные ориентиры для дизайна покрытий рассмотренного типа PVD методами и позволяют констатировать следующие закономерности:

1. Лучшими механическими характеристиками обладает Ti_{1-x}Al_xN в виде твердого раствора (замещения), имеющего кубическую структуру типа B1, при этом с повышением содержания алюминия твердость возрастает.
2. Предельная концентрация Al в Ti_{1-x}Al_xN покрытии, при которой формируется твердый раствор с кубической структурой типа B1, может находиться в пределах 0.4 – 0.91 (большие значения характерны для метода

CVD, меньшие – для PVD). При этом, как показало компьютерное моделирование, существенным фактором является неоднородность распределения концентрации алюминия по объему материала пленки. Повышение энергии осаждаемых частиц в PVD методах осаждения (по сравнению с CVD методами) способствует увеличению диффузионной подвижности атомов в процессе осаждения покрытий и, как следствие, более однородному распределению примеси алюминия в твердом растворе TiAlN, что, по-видимому, объясняет более узкий диапазон значений критических концентраций растворимости AlN в TiN, наблюдаемый в эксперименте для PVD методов.

3. При отжиге в ходе повышения температуры до 1400 °C в Ti_{0.5}Al_{0.5}N и Ti_{0.34}Al_{0.66}N последовательно происходят 4 экзотермические реакции: релаксация точечных дефектов, выделение (образование) фазы кубического куб-AlN, выделение фазы куб-TiN, выделение фазы гекс-AlN и образование двухфазной системы – стабильных куб-TiN и гекс-AlN.
4. Общепринятым механизмом выделения фазы кубического AlN в покрытиях с большим содержанием Al при высокотемпературном отжиге считается спиновальный распад твердого раствора (Ti, Al)N, в то же время вопрос о реализации такого распада в течение процесса осаждения остается дискуссионным.
5. Высокая стойкость к окислению покрытий Ti_{1-x}Al_xN (x < 0.65) при высокотемпературном отжиге (750 – 900 °C) объясняется формированием двухслойной оксидной структуры: верхний слой состоит, в основном, из Al₂O₃ со следами титана, нижний – обогащен титаном, причем с повышением относительного содержания Al стойкость к окислению улучшается. При более высокой концентрации Al покрытие демонстрирует худшую стойкость к окислению, поскольку двойной окисный слой на его поверхности не образуется.
6. При вакуумно-дуговом осаждении с использованием TiAl катода относительное содержание Al в покрытии всегда ниже, чем в катоде, и заметно уменьшается с рос-

том потенциала смещения на подложке. Эксперименты показывают, что подача на подложку импульсного потенциала смещения амплитудой до 5 кВ при коэффициенте заполнения импульсов не выше 0.1 позволяет не допустить значительного снижения относительного содержания Al в покрытии, что способствует повышению твердости, и создает условия для формирования стимулированного интенсивной импульсной ионной бомбардировкой промежуточного смешанного слоя на границе подложка-покрытие, что способствует улучшению адгезии к подложке. По мере повышения амплитуды потенциала текстура таких пленок изменяется с (111) на (220) и (200).

7. Введение малых добавок иттрия в состав Ti-Al-N покрытий позволяет улучшить их механические свойства и стойкость к окислению. По всей видимости, эффект от легирования иттрием заключается в подавлении столбчатого роста покрытия и формировании структуры с эквиаксиальными зернами вследствие непрерывной ренуклеации, вызванной поверхностной сегрегацией иттрия в процессе осаждения. Средние скорости кавитационного и абразивного износа покрытия (Ti,Al)N + 1at.%Y, осажденного в условиях подачи импульсного потенциала, в 3–5 раз ниже, чем покрытия (Ti,Al)N, и в 10 раз ниже, чем покрытия TiN.

Тем не менее, закономерности формирования структуры (Ti, Al)N пленок, их напряженного состояния, типа текстуры в зависимости от параметров процесса осаждения и введения легирующих добавок до конца не выяснены.

Дальнейшее развитие данного направления имеет перспективы, связанные с совершенствованием и более глубокими исследованиями методов осаждения из фильтрованной плазмы, модуляции энергии осаждаемых частиц путем подачи импульсного потенциала смещения на подложку, введения малых количеств легирующих элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mьnz W.-D. Titanium aluminum nitride films: A new alternative to TiN coatings//J. Vac. Sci. Technol. – 1986. – Vol. A 4. – P. 2717-2725.

2. Knotek O., Bьhmer M. and Leyendecker T. On structure and properties of sputtered Ti and Al based hard compound films//J. Vac. Sci. Technol. – 1986. – Vol. A 4. – P. 2695-2700.
3. Jehn H., Hofmann S., Рьckborn V., Mьnz W.-D. Morphology and properties of sputtered (Ti, Al)N layers on high speed steel substrates as a function of deposition temperature and sputtering atmosphere//J. Vac. Sci. Technol. – 1986. – Vol. A 4. – P. 2701-2705.
4. Freller H., Haessler H. Ti_xAl_{1-x}N films deposited by ion plating with an arc evaporator//Thin Solid Films. – 1987. – Vol. 153. – P. 67-74.
5. Hultman L. Thermal stability of nitride thin films //Vacuum. – 2000. – Vol. 57. – P. 1-30.
6. PalDey S., Deevi S.C. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti, Al)N: a review //Materials Sci. Eng. – 2003. – Vol. A342. – P. 58-79.
7. Mayrhofer P.H., Mitterer C., Hultman L., Clemens H. Microstructural design of hard coatings //Progr. Mater. Sci. – 2006. – Vol. 51. – P. 1032–1114.
8. Mashiki T., Hikosaka H., Tanoue H. et al. TiAlN film preparation by Y-shape filtered-arc-deposition system//Thin Solid Films. – 2008. – Vol. 516. – P. 6650-6654.
9. Aksenov I.I., Aksyonov D.S., Vasilyev V.V. et al. Two-Cathode Filtered Vacuum-Arc Plasma Source//IEEE Trans. Plasma Sci. – 2009. – Vol. 37. – P. 1511-1516.
10. Аксёнов Д.С., Аксёнов И.И., Лучанинов А.А. и др. Регулировка состава Ti Al N покрытий, осаждаемых с применением двухканального вакуумно-дугового источника фильтрованной плазмы//Физическая инженерия поверхности. – 2010. – Т. 8, № 4. – С. 307-313.
11. Аксенов И.И., Заднепровский Ю.А., Куприн А.С. и др. Осаждение наноструктурных покрытий из двухкомпонентных потоков фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы//Материалы Харьковской наноструктурной Ассамблеи. – Харьков. – 2006. – С. 197-199.
12. Holm B., Ahuja R., Li S., Johansson B. Theory of the ternary layered system Ti-Al-N//J. Appl. Phys. – 2002. – Vol. 91. – P. 9874-9877.
13. Caron M., Gagnon G., Fortin V. et al. Calculation of a Al-Ti-O-N quaternary isotherm diagram for the prediction of stable phases in TiN/Al alloy contact metallization//J. Appl. Phys. – 1996. – Vol. 79. – P. 4468-4470.
14. Alling B., Ruban A., Karimi A. et al. Mixing and decomposition thermodynamics of c-Ti_{1-x}Al_xN from first-principles calculations//Phys. Rev. – 2007. – Vol. B75. – P. 045123.

15. Mayrhofer P.H., Music D. and Schneider J.M. Ab initio calculated binodal and spinodal of cubic $Ti_{1-x}Al_xN$ // Appl. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 88. – P. 071922.
16. Zhang R.F., Veprek S. Metastable phases and spinodal decomposition in $Ti_{1-x}Al_xN$ system studied by ab initio and thermodynamic modeling, a comparison with the $TiN-Si_3N_4$ system//Mater. Sci. Eng. – 2007. – Vol. A 448. – P. 111-119.
17. Musil J., Hruby H. Superhard nanocomposite $Ti_{1-x}Al_xN$ films prepared by magnetron sputtering//Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 365. – P. 104-109
18. Mayrhofer P.H., Music D. and Schneider J.M. Influence of the Al distribution on the structure, elastic properties, and phase stability of super-saturated $Ti_{1-x}Al_xN$ //Jour. Appl. Phys. – 2006. – Vol. 100. – P. 094906.
19. Gago R., Redondo-Cubero A., Endrino J.L. et al. Aluminum incorporation in $Ti_{1-x}Al_xN$ films studied by X-ray absorption nearedge structure//J. Appl. Phys. – 2009. – Vol. 105. – P. 113521.
20. Kimura A., Hasegawa H., Yamada K., Suzuki T. Effects of Al content on hardness, lattice parameter and microstructure of $Ti_{1-x}Al_xN$ films//Surf. Coat. Technol. – 1999. – Vol. 120-121. – P. 438-441.
21. Hurling A., Hultman L., M. Odén et al. Mechanical properties and machining performance of $Ti_{1-x}Al_xN$ -coated cutting tools//Surf. Coat. Technol. – 2005. – Vol.191. – P. 384-392
22. Ohnuma H., Nihira N., Mitsuo A. et al. Effect of aluminum concentration on friction and wear properties of titanium aluminum nitride films//Surf. Coat. Technol. – 2004. – Vol. 177-178. – P. 623-626.
23. Yin-Yu Chang, Da-Yung Wang. Characterization of nanocrystalline AlTiN coatings synthesized by a cathodic-arc deposition process//Surf. Coat. Technol. – 2007. – Vol. 201. – P. 6699-6701.
24. Wahlström U., Hultman L., Sundgren J.-E. et al. Crystal growth and microstructure of polycrystalline $Ti_{1-x}Al_xN$ alloy films deposited by ultra-high-vacuum dual-target magnetron sputtering//Thin Solid Films. – 1993. – Vol. 235. – P. 62-70.
25. Белоус В.А., Васильев В.В., Лучанинов А.А. и др. Твердые покрытия Ti-Al-N, осажденные из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы //Физическая инженерия поверхности. – 2009. – Т. 7, № 3. – С. 216-222.
26. Lugscheider E., Knotek O., Luffter F. et al. Deposition of arc TiAlN coatings with pulsed bias //Surf. Coat. Technol. – 1995. – Vol. 76-77. – P. 700-705.
27. Mukherjee S., Prokert F., Richter E., Müller W. Comparison of TiN and $Ti_{1-x}Al_xN$ coatings deposited on Al using plasma immersion ion implantation assisted deposition//Surf. Coat. Technol. – 2005. – Vol. 200. – P. 2459-2464.
28. Васильев В.В., Коваленко В.И., Лучанинов А.А. и др. Механические свойства и эрозийная стойкость вакуумно-дуговых покрытий (Ti, Al)N, модифицированных иттрием// ВАИТ. - 2011. – Т. 98, № 4. – С. 160-164.
29. Belous V.A., Vasyliov V.V., Goltvyanytsya V.S. et al. Structure and properties of Ti-Al-Y-N coatings deposited from filtered vacuum-arc plasma //Surf. Coat. Technol. – 2011. – Vol. 206. – P. 1720-1726.
30. Harris S.G., Vlasveld A.C., Doyle E.D., P.J. Dolder. Dry machining-commercial viability through filtered arc vapour deposited coatings// Surf. Coat. Technol. – 2000. – Vol. 133-34. – P. 383-388.
31. Leu M.S., Chen B.F., Chen S.Y. The influence of magnetic solenoid filtration on the property of (Ti-Al)N coatings deposited in a cathodic arc deposition system//Surf. Coat. Technol. – 2001. – Vol. 148. – P. 25-29.
32. Cheng-Hsun Hsu, Chien-Chih Lee, Wei-Yu Ho. Filter effects on the wear and corrosion behaviors of arc deposited (Ti, Al)N coatings for application on cold-work tool steel//Thin Solid Films. – 2008. – Vol. 516. – P. 4826-4832.
33. Fox-Rabinovich G.S., Weatherly G.C., Dodonov A.I. et al. Nanocrystalline filtered arc deposited (FAD) TiAlN PVD coatings for high-speed machining applications//Surf. Coat. Technol. – 2004. – Vol. 177-178. – P. 800-811.
34. Cheng Y.H., Tay B.K., Lau S.P. and Shi X. Raman spectroscopy and X-ray diffraction studies of (Ti,Al)N films deposited by filtered cathodic vacuum arc at room temperature//Jour. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 89. – P. 6192-6197.
35. Beckers M., Schell N., Martins R.M.S. et al. The influence of the growth rate on the preferred orientation of magnetron-sputtered Ti-Al-N thin films studied by in situ x-ray diffraction//J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 98. – P. 044901.
36. Mayrhofer P.H., Hurling A., Karlsson L. et al. Self-organized nanostructures in the Ti-Al-N system//Appl. Phys. Lett. – 2003. – Vol. 83. – P. 2049-2051.
37. Adibi F., Petrov I., Hultman L. et al. Defect structure and phase transitions in epitaxial metastable cubic $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ alloys grown on MgO(001) by ultra-high-vacuum magnetron sputter deposition //J. Appl. Phys. – 1991. – Vol.69. – P. 6437-6450.

38. Rafaja D., Poklad A., Klemm V. et al. Some consequences of the partial crystallographic coherence between nanocrystalline domains in Ti-Al-N and Ti-Al-Si-N coatings//Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 514. – P. 240-249.
39. Rafaja D., Poklad A., Klemm V. Microstructure and hardness of nanocrystalline $Ti_{1-x-y}Al_xSi_yN$ thin films//Mater. Sci. Eng. – 2007. – Vol. A 462. – P. 279-282.
40. Beckers M., Huglund C., Baetz C. et al. The influence of substrate temperature and Al mobility on the microstructural evolution of magnetron sputtered ternary Ti-Al-N thin films//J. Appl. Phys. – 2009. – Vol. 106, – P. 064915.
41. McIntyre D., Greene J.E., Hekansson G. et al. Oxidation of metastable single-phase polycrystalline $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ films: Kinetics and mechanisms //J. Appl. Phys. – 1990. – Vol. 67. – P. 1542-1553.
42. Joshi A., Hu H.S. Oxidation behavior of titanium-aluminum nitrides//Surf. Coat. Technol. – 1995. – Vol. 76-77. – P. 499-507.
43. Rebouta L., Vaz F., Andritschky M., da Silva M.F. Oxidation resistance of (Ti, Al, Zr, Si)N coatings in air//Surf. Coat. Technol. – 1995. – Vol. 76-77. – P. 70-74.
44. Panjan P., Navinsek B., Iekada M., Zalar A. Oxidation behaviour of TiAlN coatings sputtered at low temperature//Vacuum – 1999. – Vol. 53. – P. 127-131.
45. Vaz F., Rebouta L., Andritschky M. et al. Thermal oxidation of $Ti_{1-x}Al_xN$ coatings in air//J. Europ. Ceram. Soc. – 1997. – Vol.17. – P. 1971-1977
46. Liu Z.-J., Shum P.W., Shen Y.G. Hardening mechanisms of nanocrystalline Ti-Al-N solid solution films// Thin Solid Films. – 2004. – Vol.468. – P. 161-166.
47. Kutschej K., Mayrhofer P. H., Kathrein M. et al. Structure, mechanical and tribological properties of sputtered $Ti_{1-x}Al_xN$ coatings with $0.5 \leq x \leq 0.75$ //Surf. Coat. Technol. – 2005. – Vol. 200. – P. 2358-2365.
48. Ohnuma H., Nihira N., Mitsuo A. et al. Effect of aluminum concentration on friction and wear properties of titanium aluminum nitride films//Surf. Coat. Technol. – 2004. – Vol. 177-178. – P. 623-626.
49. Bouzakis K.-D., Michailidis N., Hadjiyiannis S. et al. Improvement of PVD coated inserts cutting performance, through appropriate mechanical treatments of substrate and coating surface //Surf. Coat. Technol. – 2001. – Vol. 146-147. – P. 443-450.
50. Hurling A., Hultman L., Odyn M. et al. Thermal stability of arc evaporated high aluminum-content $Ti_{1-x}Al_xN$ thin films//J. Vac. Sci. Technol. – 2002. – Vol. A20. – P. 1815-1823.
51. Endrino J.L., Fox-Rabinovich G.S., Gey C. Hard AlTiN, AlCrN PVD coatings for machining of austenitic stainless steel//Surf. Coat. Technol. – 2006. – Vol. 200. – P. 6840-6845.
55. Moser M., Mayrhofer P.H., Székely L. et al. Influence of bipolar pulsed DC magnetron sputtering on elemental composition and microstructure of Ti-Al-Y-N thin films//Surf. Coat. Technol. – 2008. – Vol. 203. – P. 148-155.
56. Васильев В.В., Коваленко В.И., Лучанинов А.А. и др. Механические свойства и эрозионная стойкость вакуумно-дуговых покрытий (Ti, Al)N, модифицированных иттрием//Матер. 51 Межд. конф. Актуальные проблемы прочности. (Харьков).- 2011. – С. 117.

LITERATURA

1. Мьнз W.-D. Titanium aluminum nitride films: A new alternative to TiN coatings//J. Vac. Sci. Technol. – 1986. – Vol. A 4. – P. 2717-2725.
2. Knotek O., Вцhmer M. and Leyendecker T. On structure and properties of sputtered Ti and Al based hard compound films//J. Vac. Sci. Technol. – 1986. – Vol. A 4. – P. 2695-2700.
3. Jehn H., Hofmann S., Рькborn V., Мьнз W.-D. Morphology and properties of sputtered (Ti, Al)N layers on high speed steel substrates as a function of deposition temperature and sputtering atmosphere//J. Vac. Sci. Technol. – 1986. – Vol. A 4. – P. 2701-2705.
4. Freller H., Haessler H. $Ti_xAl_{1-x}N$ films deposited by ion plating with an arc evaporator//Thin Solid Films. – 1987. – Vol. 153. – P. 67-74.
5. Hultman L. Thermal stability of nitride thin films //Vacuum. – 2000. – Vol. 57. – P. 1-30.
6. PalDey S., Deevi S.C. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti, Al)N: a review//Mater. Sci. Eng. – 2003. –Vol. A342. – P. 58-79.
7. Mayrhofer P.H., Mitterer C., Hultman L., Clemens H. Microstructural design of hard coatings //Progr. Mater. Sci. – 2006. – Vol. 51. – P. 1032-1114.
8. Mashiki T., Hikosaka H., Tanoue H. et al. TiAlN film preparation by Y-shape filtered-arc-deposition system//Thin Solid Films. – 2008. – Vol. 516. – P. 6650-6654.
9. Aksenov I.I., Aksyonov D.S., Vasilyev V.V. et al. Two-Cathode Filtered Vacuum-Arc Plasma Source//IEEE Trans. Plasma Sci. – 2009. – Vol. 37. – P. 1511-1516.

10. Aksenov D.S., Aksenov I.I., Luchaninov A.A. i dr. Regulirovka sostava Ti Al N pokrytij, osazhdaemyh s primeneniem dvuhkanalnogo vakuumno-dugovogo istochnika fil'trovannoj plazmy//Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. – 2010. – T. 8, № 4. – S. 307-313.
11. Aksenov I.I., Zadneprovskij Yu.A., Kuprin A.S. i dr. Osazhdenie nanostrukturnyh pokrytij iz dvuhkomponentnyh potokov fil'trovannoj vakuumno-dugovoj plazmy//Materialy Harkovskoj nanostrukturnoj Assamblei. – Harkov. – 2006. – S. 197-199.
12. Holm B., Ahuja R., Li S., Johansson B. Theory of the ternary layered system Ti-Al-N//J. Appl. Phys. – 2002. – Vol. 91. – P. 9874-9877.
13. Caron M., Gagnon G., Fortin V. et al. Calculation of a Al-Ti-O-N quaternary isotherm diagram for the prediction of stable phases in TiN/Al alloy contact metallization//J. Appl. Phys. – 1996. – Vol. 79. – P. 4468-4470.
14. Alling B., Ruban A., Karimi A. et. al. Mixing and decomposition thermodynamics of c -Ti_{1-x}Al_xN from first-principles calculations//Phys. Rev. – 2007. – Vol. B75. – P. 045123.
15. Mayrhofer P.H., Music D. and Schneider J.M. Ab initio calculated binodal and spinodal of cubic Ti_{1-x}Al_xN// Appl. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 88. – P. 071922.
16. Zhang R.F., Veprek S. Metastable phases and spinodal decomposition in Ti_{1-x}Al_xN system studied by ab initio and thermodynamic modeling, a comparison with the TiN-Si₃N₄ system//Mater. Sci. Eng. – 2007. – Vol. A 448. – P. 111-119.
17. Musil J., Hruby H. Superhard nanocomposite Ti_{1-x}Al_xN films prepared by magnetron sputtering //Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 365. – P. 104-109
18. Mayrhofer P.H., Music D. and Schneider J.M. Influence of the Al distribution on the structure, elastic properties, and phase stability of super-saturated Ti_{1-x}Al_xN//Jour. Appl. Phys. – 2006. – Vol. 100. – P. 094906.
19. Gago R., Redondo-Cubero A., Endrino J.L. et. al. Aluminum incorporation in Ti_{1-x}Al_xN films studied by X-ray absorption nearedge structure//J. Appl. Phys. – 2009. – Vol. 105. – P. 113521.
20. Kimura A., Hasegawa H., Yamada K., Suzuki T. Effects of Al content on hardness, lattice parameter and microstructure of Ti_{1-x}Al_xN films//Surf. Coat. Technol. – 1999. – Vol. 120-121. – P. 438-441.
21. Hurling A., Hultman L., M. Odjn et al. Mechanical properties and machining performance of Ti_{1-x}Al_xN-coated cutting tools//Surf. Coat. Technol. – 2005. – Vol. 191. – P. 384-392
22. Ohnuma H., Nihira N., Mitsuo A. et al. Effect of aluminum concentration on friction and wear properties of titanium aluminum nitride films//Surf. Coat. Technol. – 2004. – Vol. 177-178. – P. 623-626.
23. Yin-Yu Chang, Da-Yung Wang. Characterization of nanocrystalline AlTiN coatings synthesized by a cathodic-arc deposition process//Surf. Coat. Technol. – 2007. – Vol. 201. – P. 6699-6701.
24. Wahlström U., Hultman L., Sundgren J.-E. et.al. Crystal growth and microstructure of polycrystalline Ti_{1-x}Al_xN alloy films deposited by ultra-high-vacuum dual-target magnetron sputtering// Thin Solid Films. – 1993. – Vol. 235. – P. 62-70.
25. Belous V.A., Vasilev V.V., Luchaninov A.A. i dr. Tverдые pokrytiya Ti-Al-N, osazhdennye iz fil'trovannoj vakuumno-dugovoj plazmy//Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. – 2009. – T. 7, № 3. – C. 216-222.
26. Lugscheider E., Knotek O., Luffter F. et.al. Deposition of arc TiAlN coatings with pulsed bias //Surf. Coat. Technol. – 1995. – Vol. 76-77. – P. 700-705.
27. Mukherjee S., Prokert F., Richter E., Mcller W. Comparison of TiN and Ti_{1-x}Al_xN coatings deposited on Al using plasma immersion ion implantation assisted deposition//Surf. Coat. Technol. – 2005. – Vol. 200. – P. 2459-2464.
28. Vasil'ev V.V., Kovalenko V.I., Luchaninov A.A. i dr. Mehanicheskie svojstva i erozionnaya stojkost vakuumno-dugovyh pokrytij (Ti, Al)N, modifitsirovannyh ittriem//VANT. – 2011. – T. 98, № 4. – S. 160-164.
29. Belous V.A., Vasylijev V.V., Goltvyanytsya V.S. et. al. Structure and properties of Ti-Al-Y-N coatings deposited from filtered vacuum-arc plasma //Surf. Coat. Technol. – 2011. – Vol. 206. – P. 1720-1726.
30. Harris S.G., Vlasveld A.C., Doyle E.D., P.J. Dolder. Dry machining-commercial viability through filtered arc vapour deposited coatings// Surf. Coat. Technol. – 2000. – Vol. 133-34. – P. 383-388.
31. Leu M.S., Chen B.F., Chen S.Y. The influence of magnetic solenoid filtration on the property of (Ti-Al)N coatings deposited in a cathodic arc deposition system//Surf. Coat. Technol. – 2001. – Vol. 148. – P. 25-29.
32. Cheng-Hsun Hsu, Chien-Chih Lee, Wei-Yu Ho. Filter effects on the wear and corrosion behaviors of arc deposited (Ti, Al)N coatings for application on cold-work tool steel//Thin Solid Films. – 2008. – Vol. 516. – P. 4826-4832.

33. Fox-Rabinovich G.S., Weatherly G.C., Dodonov A.I. et al. Nanocrystalline filtered arc deposited (FAD) TiAlN PVD coatings for high-speed machining applications//Surf. Coat. Technol. – 2004. – Vol. 177-178. – P. 800-811.
34. Cheng Y.H., Tay B.K., Lau S.P. and Shi X. Raman spectroscopy and X-ray diffraction studies of (Ti, Al)N films deposited by filtered cathodic vacuum arc at room temperature//Jour. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 89. – P. 6192-6197.
35. Beckers M., Schell N., Martins R.M.S. et al. The influence of the growth rate on the preferred orientation of magnetron-sputtered Ti-Al-N thin films studied by in situ X-ray diffraction//J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 98. – P. 044901.
36. Mayrhofer P.H., Hurling A., Karlsson L. et al. Self-organized nanostructures in the Ti-Al-N system//Appl. Phys. Lett. – 2003. – Vol. 83. – P. 2049-2051.
37. Adibi F., Petrov I., Hultman L. et al. Defect structure and phase transitions in epitaxial metastable cubic $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ alloys grown on MgO(001) by ultra-high-vacuum magnetron sputter deposition //J. Appl. Phys. – 1991. – Vol. 69. – P. 6437-6450.
38. Rafaja D., Poklad A., Klemm V. et al. Some consequences of the partial crystallographic coherence between nanocrystalline domains in Ti-Al-N and Ti-Al-Si-N coatings//Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 514. – P. 240-249.
39. Rafaja D., Poklad A., Klemm V. Microstructure and hardness of nanocrystalline $Ti_{1-x-y}Al_xSi_yN$ thin films//Mater. Sci. Eng. – 2007. – Vol. A 462. – P. 279-282.
40. Beckers M., Huglund C., Baehtz C. et al. The influence of substrate temperature and Al mobility on the microstructural evolution of magnetron sputtered ternary Ti-Al-N thin films//J. Appl. Phys. – 2009. – Vol. 106, – P. 064915.
41. McIntyre D., Greene J.E., Hekansson G. et al. Oxidation of metastable single-phase polycrystalline $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ films: Kinetics and mechanisms //J. Appl. Phys. – 1990. – Vol. 67. – P. 1542-1553.
42. Joshi A., Hu H.S. Oxidation behavior of titanium-aluminium nitrides//Surf. Coat. Technol. – 1995. – Vol. 76-77. – P. 499-507.
43. Rebouta L., Vaz F., Andritschky M., da Silva M.F. Oxidation resistance of (Ti, Al, Zr, Si)N coatings in air//Surf. Coat. Technol. – 1995. – Vol. 76-77. – P. 70-74.
44. Panjan P., Navinsek B., Mekada M., Zalar A. Oxidation behaviour of TiAlN coatings sputtered at low temperature//Vacuum. – 1999. – Vol. 53. – P. 127-131.
45. Vaz F., Rebouta L., Andritschky M. et al. Thermal oxidation of $Ti_{1-x}Al_xN$ coatings in air//J. Europ. Ceram. Soc. – 1997. – Vol. 17. – P. 1971-1977
46. Liu Z.-J., Shum P.W., Shen Y.G. Hardening mechanisms of nanocrystalline Ti-Al-N solid solution films//Thin Solid Films. – 2004. – Vol. 468. – P. 161-166.
47. Kutschej K., Mayrhofer P., Kathrein M. et al. Structure, mechanical and tribological properties of sputtered $Ti_{1-x}Al_xN$ coatings with $0.5 \leq x \leq 0.75$ //Surf. Coat. Technol. – 2005. – Vol. 200. – P. 2358-2365.
48. Ohnuma H., Nihira N., Mitsuo A. et al. Effect of aluminum concentration on friction and wear properties of titanium aluminum nitride films//Surf. Coat. Technol. – 2004. – Vol. 177-178. – P. 623-626.
49. Bouzakis K.-D., Michailidis N., Hadjiyiannis S. et al. Improvement of PVD coated inserts cutting performance, through appropriate mechanical treatments of substrate and coating surface//Surf. Coat. Technol. – 2001. – Vol. 146-147. – P. 443-450.
50. Hurling A., Hultman L., Odén M. et al. Thermal stability of arc evaporated high aluminum-content $Ti_{1-x}Al_xN$ thin films//J. Vac. Sci. Technol. – 2002. – Vol. A20. – P. 1815-1823.
51. Endrino J.L., Fox-Rabinovich G.S., Gey C. Hard AlTiN, AlCrN PVD coatings for machining of austenitic stainless steel//Surf. Coat. Technol. – 2006. – Vol. 200. – P. 6840-6845.
52. Moser M., Mayrhofer P.H., Székely L. et al. Influence of bipolar pulsed DC magnetron sputtering on elemental composition and microstructure of Ti-Al-Y-N thin films//Surf. Coat. Technol. – 2008. – Vol. 203. – P. 148-155.
53. Vasilev V.V., Kovalenko V.I., Luchaninov A.A. i dr. Mehanicheskie svojstva i 'erozionnaya stojkost' vakuumno-dugovyh pokrytij (Ti, Al)N, modifirovannyh ittriem//Mater. 51 Mezhd. konf. Aktualnye problemy prochnosti. (Har'kov). – 2011. – S. 117.