

УДК 621.9.048

DOI 10.62595/1819-5245-2026-1-50-66

ВЛИЯНИЕ АЗОТА НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА AlTiCN ПОКРЫТИЙ, ФОРМИРУЕМЫЕ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ ВЫСОКОЙ МОЩНОСТИ

ГАО ЯНЬ¹, А. Н. КУПО², ЦЗЯН СЯО ХУН², ВАН ЦЗИНЦЗЕ^{1,2},
А. С. РУДЕНКОВ^{1,2}, Д. Г. ПИЛИПЦОВ^{1,2}

¹Международная китайско-белорусская лаборатория по вакуумно-плазменным технологиям, Нанкинский университет науки и технологии, Китайская Народная Республика

²Учреждение образования «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины», Республика Беларусь

На основании результатов комплексного исследования, включающего методы атомно-силовой микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, были определены структура и количественно-элементный состав композиционных покрытий AlTiCN, сформированных методом магнетронного распыления с помощью импульсов высокой мощности (HIPIMS). Установлено, что существенным параметром при формировании таких покрытий является интенсивность потока (расход) азота, наличие баланса химических соединений которого (TiN, AlN) в формирующей плазме в конечном итоге определяет прочность и трибологические характеристики покрытия и износостойкость инструмента. Показано, что зависимость твердости от расхода азота носит нелинейный характер с выраженным максимумом, при этом оптимальные трибологические свойства (сочетание высокой износостойкости, трещиностойкости и низкого трения) достигаются при расходе азота в диапазоне 10–15 мл/мин, что подтверждает эффективность применения данных покрытий для упрочнения инструмента.

Ключевые слова: карбонитриды титана и алюминия, реактивное магнетронное распыление, механические свойства, износостойкость, склерометрия, трение.

Для цитирования. Влияние азота на структуру и механические свойства AlTiCN покрытий, формируемые методом импульсного магнетронного распыления высокой мощности / Я. Гао, А. Н. Купо, С. Х. Цзян [и др.] // Вестник Гомельского государственного технического университета имени П. О. Сухого. – 2026. – № 1 (104). – С. 50–66. – DOI 10.62595/1819-5245-2026-1-50-66

THE INFLUENCE OF NITROGEN ON THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF AlTiCN COATINGS FORMED BY HIGH-POWER PULSED MAGNETRON SPUTTERING

GAO YAN¹, A. N. KUPO², JIANG XIAO HONG², WANG JINGJIE^{1,2},
A. S. RUDENKOV^{1,2}, D. G. PILIPTSOV^{1,2}

¹International Chinese-Belarusian Laboratory of Vacuum-Plasma Technologies, Nanjing University of Information Science and Technology

²Francysk Skaryna Gomel State University, the Republic of Belarus

Based on the results of a comprehensive study involving atomic force microscopy, tip-enhanced Raman spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy, the structure and elemental composition of AlTiCN composite coatings formed by high-power impulse magnetron sputtering (HIPIMS) were determined. It was established that the nitrogen flow rate (consumption) is a significant parameter in the formation of such coatings. The balance of nitrogen compounds (TiN, AlN) in the forming plasma ultimately determines the strength and tribological properties of the coating and the wear resistance of the tool. It is shown that the dependence of hardness on nitrogen consumption is nonlinear with a pronounced maximum, while optimal tribological properties (a combination of high wear resistance, crack resistance and low friction) are achieved with a nitrogen consumption in the range of 10–15 ml/min, which confirms the effectiveness of using these coatings for hardening tools.

Keywords: titanium and aluminum carbonitrides, reactive magnetron sputtering, mechanical properties, wear resistance, sclerometry, friction.

For citation. Gao Yan, Kupo A. N., Jiang Xiao Hong, Wang Jingjie, Rudenkov A. S., Piliptsov D. G. The influence of nitrogen on the structure and mechanical properties of AlTiCN coatings formed by high-power pulsed magnetron sputtering. *Vestnik Gomel'skogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta imeni P. O. Sukhogo*, 2026, no. 1 (104), pp. 50–66 (in Russian). DOI 10.62595/1819-5245-2026-1-50-66

Введение

В последние десятилетия наблюдается устойчивая тенденция к внедрению вакуумного оборудования и технологий в производство. С развитием рынка режущих инструментов и разработкой новых композиционных сплавов и материалов для их изготовления по-прежнему существует потребность в покрытиях, которые могут улучшить рабочие параметры режущего инструмента, такие как увеличение скоростей резания, расширение диапазона рабочих температур и номенклатуры обрабатываемых материалов [1]. Для значительного повышения производительности и срока службы режущего, штампового и формообразующего инструмента применяются износостойкие вакуумные покрытия, которые кардинально меняют их функциональные свойства, обеспечивая высокую твердость, жаростойкость и низкое трение [2]. Использование инструмента с покрытием позволяет увеличить производительность обработки на 20–200 % и продлить срок его службы в 1,5–10 раз [1]. В зависимости от инструментальной основы, а также от назначения инструмента используют различные методы химико-термической и ионно-плазменной обработки.

С использованием методов PVD (Physical Vapor Deposition) [3] и CVD (Chemical Vapor Deposition) [4], а также их сочетания можно получить покрытия на основе химических соединений металлов с азотом, а также с углеродом. Наиболее перспективным представляется использование многокомпонентных покрытий, содержащих соединения нескольких металлов с азотом и углеродом. Современные вакуумные технологии позволяют создавать сложные многослойные, нанослойные и нанокompозитные покрытия [5, 6]. Комбинирование различных материалов в одном покрытии (например, TiN/TiAlN или TiAlN + WC/C) позволяет добиться синергетического эффекта и получить покрытия с уникальным набором свойств, недостижимым для однослойных аналогов [2–6].

Таким образом, для получения покрытий AlTiCN с оптимальным набором механических свойств необходимо стремиться к составу мишени, который обеспечит формирование нанокompозитной структуры с твердыми карбидными фазами и достаточным количеством аморфного углерода для обеспечения смазывающего эффекта. Точное соотношение элементов должно подбираться экспериментально, исходя из специфических условий эксплуатации и требований к покрытию.

Еще одним критически важным параметром является концентрация азота в покрытии, достигаемая изменением его парциального давления в вакуумной камере.

Концентрация азота в процессе нанесения AlTiCN покрытий играет решающую роль в формировании их микроструктуры и, как следствие, ключевых механических

свойств, таких как твердость, адгезия, износостойкость и коэффициент трения. Не существует единого универсального значения, поскольку оптимальное содержание азота зависит от конкретного метода осаждения (например, магнетронное распыление, катодно-ионная бомбардировка) и его энергетических параметров. Однако исследования показывают четкую тенденцию: твердость покрытия сначала увеличивается с ростом концентрации азота до определенного пика, а затем начинает снижаться. Можно предположить, что оптимальная концентрация азота в AlTiCN покрытиях, как правило, должна находиться вблизи стехиометрического состава, что соответствует примерно 50 ат. % [7–10].

Таким образом, целью данной работы является определение оптимального расхода азота путем исследования структуры и свойств композиционных карбонитридных покрытий AlTiCN, осажденных методом высокоимпульсного магнетронного распыления, при соблюдении баланса между твердыми нитридными фазами (TiN, AlN), обеспечивающими прочность, и углеродной матрицей, снижающей коэффициент трения, с целью получения оптимальных трибологических свойств (сочетание высокой износостойкости и низкого трения) покрытий для упрочнения инструмента.

Методы получения покрытий и исследования их свойств

Композиционные TiAlCN покрытия были осаждены методом высокоимпульсного магнетронного распыления составной TiAlC мишени в режиме стабилизации тока разряда ($I = 1,0$ А) и напряжения разряда $U = 700$ В (рис. 1).

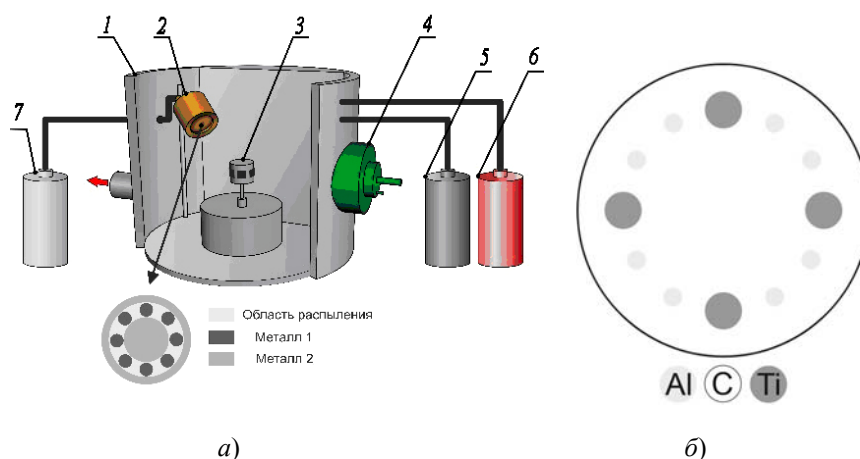


Рис. 1. Схема осаждения покрытий из сложных нитридов, карбонитридов на основе титана, алюминия, углерода с использованием магнетронного метода распыления:

а — схема установки: 1 — вакуумная камера; 2 — катодный узел магнетронной системы с композиционной метал-металлической мишенью; 3 — технологическая оснастка с подложками; 4 — распыляющий ионный источник; 5 — система подачи реактивного газа (азот); 6 — система подачи реактивного углеводородного газа; 7 — система подачи рабочего инертного газа (аргон); б — схематическое изображение композиционной AlTiC мишени

Графит при распылении является основным источником углерода, формирующего карбидные фазы (TiC, AlC) и углеродные с различным типом гибридизации связей, титан — это основной металл для создания карбидной матрицы, а алюминий добавляется в состав покрытия для улучшения термостойкости и эластичности. Наличие азота в объеме вакуумной камеры определяет формирование нитридных соединений.

Известны скорости нанесения покрытий при магнетронном распылении углерода, титана и алюминия: для углерода ~ 20 А/с, для титана ~ 80 А/с и для алюминия ~ 170 А/с. При этом скорости осаждения существенно изменяются при реализации режима реактивного магнетронного распыления и составляют ~ 40 А/с для TiN, ~ 15 А/с для AlN и ~ 5 А/с для С. С учетом скоростей роста предложен состав композиционной мишени для формирования композиционных покрытий.

Для получения композиционных покрытий на основе системы Ti–Al–C–N методом реактивного магнетронного распыления был изготовлен специализированный катод диаметром 80 мм. Соотношение углерода, титана и алюминия в покрытиях контролировалось путем задания определенных площадей, занимаемых этими элементами на распыляемой поверхности мишени. Отношение площадей С : Ti : Al было выбрано как 10 : 2 : 1. Этот выбор основывался на необходимости компенсации различий в скоростях распыления отдельных компонентов (углерода, титана и алюминия), в том числе и в реактивной среде азота, с целью достижения заданного элементного состава в конечном покрытии. Процесс осаждения покрытий проводился в вакуумной камере при парциальном давлении газовой смеси (Ar + N₂) $4 \cdot 10^{-2}$ Па. Для распыления мишени и переноса материала на подложку использовался аргон (Ar) в качестве плазмообразующего газа, а для формирования нитридных фаз в покрытии – реактивный газ азот (N₂). Общий расход рабочих газов поддерживался на постоянном уровне 60 мл/мин. С целью получения покрытий с различным элементным составом варьировалось соотношение расходов аргона и азота в рабочей смеси путем изменения потока N₂. Элементный состав (концентрация элементов в покрытии) анализировался методом энергодисперсионного анализа. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Режимы осаждения, толщина и элементный состав TiAlCN покрытий

Покрытие	Γ_{Ar} , мл/мин	Γ_{N_2} , мл/мин	Толщина <i>d</i> , мкм	Элементный состав, мас. %				
				Al	Ti	C	N	O
TiAlC	60	0	0,85	42	32	19	2	7
TiAlCN	55	5	0,68	25	18	21	32	4
TiAlCN	50	10	0,72	23	13	26	35	3
TiAlCN	45	15	0,69	17	11	28	39	5

В качестве подложек использовали полированные пластины монокристалла кремния и стали (304L). Перед нанесением подложки были вымыты в ультразвуковой ванне в ацетоне и непосредственно перед осаждением покрытия в аргоновой плазме тлеющего разряда. Подложки устанавливались на подложкодержатель на расстоянии 100 мм от поверхности мишени магнетрона. Для обеспечения однородности подложки вращали со скоростью 10 об/мин. Вакуумную камеру откачивали до давления 2×10^{-3} Па, после этого в камеру напускался аргон и проводили ионную очистку подложек в течение 10 минут. После ионной очистки камеру откачивали до давления 2×10^{-3} Па и проводили осаждение покрытий. Питание магнетрона осуществлялось импульсным током (частота импульсов 10 кГц, длительность импульса 10 мкс). Ток магнетронного разряда поддерживался постоянным во всех экспериментах и составлял 1,0 А. Толщина формируемых покрытий регулировалась временем осаждения. Время нанесения покрытий составляло 30 минут. Толщина осажденных покрытий определялась оптическим интерференционным методом с использованием интерферометра Линника.

Исследование морфологии поверхности осажденных покрытий проводилось с использованием сканирующего зондового микроскопа Solver 47 (производство НТ-МДТ, Россия) [11]. Данный прибор реализует метод атомно-силовой микроскопии (АСМ), который основан на регистрации силового взаимодействия между кантилевером и поверхностью образца. Анализ проводился в полуконтактном режиме (tapping mode), который минимизирует АСМ изображения поверхности, и был использован для количественного анализа ключевых параметров шероховатости (среднеарифметической R_a) и для определения латеральных размеров кристаллитов (зерен) в плоскости покрытия.

Для детального анализа химического состояния и структуры углеродных связей в покрытиях был применен комплексный подход, включающий два взаимодополняющих метода неразрушающего контроля.

Структура углеродной фазы и соотношение различных типов гибридизации атомных орбиталей углерода (sp^2 , sp^3) оценивались методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (рамановской спектроскопии) [12–14]. Анализ характеристических пиков в спектрах комбинационного рассеивания (КР), таких как D (разупорядоченный) и G (графитовый), позволяет получить информацию о степени кристалличности, наличии дефектов и типе углеродных связей [12].

Несмотря на то, что в $TiAlCN$ покрытиях присутствуют фазы углерода, которые достаточно просто анализируются методами КР-спектроскопии, наличие нитридных соединений титана и алюминия в объеме покрытия также оказывает влияние на форму спектра. Известно, КР-спектроскопия композиционных $TiAlCN$ покрытий является сложной, так как этот материал представляет собой многофазную систему. Обычно спектр можно разделить на две области: низкочастотную, отвечающую за колебания кристаллической решетки металл-неметалл, и высокочастотную, в которой проявляются пики, характерные для углерода.

В низкочастотной области проявляются пики, характерные для нитридных и карбидных соединений ($200\text{--}900\text{ см}^{-1}$), и формируются в результате колебаний основной кристаллической решетки (твердого раствора на основе ГЦК-структуры типа $NaCl$). Важно понимать, что для идеальных кристаллов TiN или TiC комбинационное рассеяние первого порядка запрещено симметрией. Полосы появляются только благодаря дефектам (вакансиям) и искажениям решетки, вызванным внедрением атомов алюминия (Al) и углерода (C). В этой области полосы здесь обычно широкие и перекрывающиеся и представлены набором акустических TA (Transverse Acoustic) и LA (Longitudinal Acoustic) мод, расположенных в диапазоне $\sim 200\text{--}300\text{ см}^{-1}$ и связанных в основном с колебаниями тяжелых ионов металла (Ti и Al). Полоса около $200\text{--}230\text{ см}^{-1}$ часто ассоциируется с TA модами TiN/TiC фаз. Полоса около 300 см^{-1} (LA) становится более выраженной при наличии дефектов.

Также присутствуют в спектре и оптические моды TO (Transverse Optic), проявляющиеся в виде пика в диапазоне $\sim 400\text{--}450\text{ см}^{-1}$ и LO (Longitudinal Optic), находящиеся в диапазоне $\sim 550\text{--}650\text{ см}^{-1}$. Оптические моды связаны с колебаниями легких ионов неметаллов (N и C) относительно ионов металла.

Смещение данных пиков вызывается добавлением алюминия (Al) в решетку TiN (образование $TiAlN$), при этом наблюдается их смещение и уширение в сторону больших волновых чисел. Такое поведение определяется влиянием металлов Al и Ti на жесткость межатомных связей. В качестве резюме можно отметить, что КР-спектр от кристаллической решетки (Ti, Al) (C, N) проявляется в виде широких низкоинтенсивных пиков в диапазоне от $200\text{--}700\text{ см}^{-1}$.

Колебания углеродных соединений проявляются, как правило, в диапазоне волновых чисел от $1000\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ и представляют собой ассиметричный пик, который возможно представить в виде суммы двух полос, относящихся к колебаниям атомов углерода с sp^2 -гибридизацией углеродных связей и обозначаемых D-пик с центром при $\sim 1350\text{ см}^{-1}$ и G-пик, расположенный при $\sim 1550\text{--}1600\text{ см}^{-1}$. D-пик отвечает за «дыхательные» колебания углеродных колец и проявляется только при наличии структурного беспорядка или дефектов в графитовой структуре. Чем интенсивнее эта полоса, тем более аморфна или дефектна углеродная фаза (много границ зерен, мелкие кластеры). G-пик отвечает за валентные колебания связей C–C в плоскости углеродных колец и является основным маркером графитоподобной структуры покрытия. На практике для анализа структуры и степени графитизации (упорядоченности) углеродной матрицы используют отношение интегральных интенсивностей этих пиков. В TiAlCN покрытиях углерод часто находится в форме аморфной матрицы, окружающей нанокристаллиты (Ti, Al)CN [15].

Для определения химического состояния атомов на поверхности (глубина анализа $\sim 5\text{--}10\text{ нм}$) использовался метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [12]. Данный метод позволил идентифицировать химические связи углерода (например, C–C, C–N, C–Ti), а также алюминия и титана в покрытии.

При разложении спектров РФЭС для TiAlCN покрытий использовали следующий методологический подход:

1. Состояние Ti 2p: спектр состояния всегда состоит из двух основных пиков: Ti 2p_{3/2} (более интенсивный, при меньшей энергии связи) и Ti 2p_{1/2} (менее интенсивный, при большей энергии связи). Стоит отметить, что при анализе этого состояния необходимо учитывать разложение каждого из этих пиков.

2. Химический сдвиг: положение пиков, характеризующих химическое взаимодействие титана с элементами различной природы в Ti 2p_{3/2} спектре смещается в сторону больших энергий связи по мере увеличения электроотрицательности элемента, с которым связан титан. Ряд электроотрицательности: Al (1,61) < Ti (1,54) < C (2,55) < N (3,04) < O (3,44).

3. Наложение пиков, характеризующих химическую связь между элементами в покрытии: энергии связи для карбидов, нитридов и карбонитридов очень близки, что делает их разделение основной проблемой при анализе, при этом возможно наложение и объединение нескольких близко лежащих пиков в спектре.

Представлены все наиболее вероятные химические состояния титана, химические связи и их положение в спектре Ti 2p_{3/2}, упорядоченные по возрастанию их энергии связи ($E_{св}$).

Металлические Ti–Ti связи: энергия связи находится в диапазоне $\approx 453,8\text{--}454,1\text{ эВ}$.

Интерметаллические Ti–Al связи: пики, характеризующие данный тип взаимодействия, находятся в диапазоне энергии связи $453,5\text{--}454,0\text{ эВ}$. Вероятность образования таких связей достаточно высока и определяется как режимами формирования плазменных потоков, так и отношением концентраций металлов. При этом существенное влияние оказывает температура и природа подложки, на которую осаждается покрытие. Процесс химического взаимодействия объясняется следующим образом: алюминий менее электроотрицателен, чем титан, поэтому эта связь должна проявляться при очень низких энергиях. Часто этот пик неразделим от металлического титана.

Образование интерметаллидов между Ti–Al при магнетронном распылении композиционной мишени представляет собой сложный физико-химический процесс, который существенно отличается от классической металлургии (плавки). Главное отличие между этими технологиями заключается в неравновесном процессе магнетронного распыления.

Карбидные соединения Ti–C (карбид титана, TiC_x) локализованы в диапазоне энергии связи 454,9–455,2 эВ.

Нитридные соединения Ti–N (нитрид титана, TiN_γ) – центр пика, ответственного за этот тип химической связи, находится в диапазоне 455,0–455,8 эВ. С учетом того, что азот более электроотрицателен, чем углерод, это приводит к смещению положения центра Ti–N пика на 0,2–0,6 эВ в сторону больших энергий по сравнению с положением Ti–C пика.

Для подтверждения интерпретации и корректности разложения, а также наличия химических связей важно комплексно анализировать спектры C1s, N1s и Al2p состояния атомов углерода, азота и алюминия в композиционном покрытии. Например, наличие пика Ti–C в спектре Ti 2p должно быть подтверждено наличием пика C–Ti в спектре C1s.

Центральной проблемой при анализе C1s спектра атомов углерода является наличие на поверхности любого образца, контактировавшего с атмосферой, так называемого «постороннего» углерода. Это тонкий (~ 1–3 нм) поверхностный слой углеводородов (C–C, C–H), который используется как внутренний стандарт для калибровки шкалы энергий связи. Положение его центра стандартизировано и находится при 284,8 эВ.

Csp²-графитоподобные связи, пик, определяющий данное взаимодействие, находится в диапазоне энергий 284,2–284,5 эВ. Наличие этого пика в спектре указывает на формирование в покрытии аморфной фазы, образованной атомами углерода с sp²-гибридизацией углеродных связей. Избыток этой фазы может снижать твердость, но повышать смазывающие свойства покрытий, при работе в узлах трения.

Пик в области энергии 284,8–285,0 эВ характеризует C–C/C–H соединения и связи и образуется поверхностно-адсорбированными углеродными атомами, как правило, от поверхностного загрязнения. Он всегда присутствует на нераспыленных ионным пучком поверхностях. При анализе объема покрытия (после травления) его интенсивность должна резко уменьшиться или исчезнуть.

Csp³-связи образуются атомами углерода и характеризуют так называемый алмазоподобный углерод. Пик, ответственный за данное взаимодействие, находится в области 285,2–285,5 эВ и определяется содержанием в покрытии углеродных фаз с алмазоподобной структурой, которые определяют высокую твердость и несущую способность покрытий. В покрытиях AlTiCN, осажденных с использованием метода реактивного магнетронного распыления, образование данной фазы маловероятно, чем Csp², что связано с энергией и плотностью потока углеродных атомов, а также процессами взаимодействия в потоке, приводящем к изменению энергетического спектра.

Углерод-азотные связи подтверждают формирование сложной карбонитридной матрицы в композиционном покрытии. В этом типе химического взаимодействия можно выделить два вида: Csp²-N (C=N, как в пиридине), пик находится при энергии связи ≈ 285,8–286,5 эВ и указывает, что атомы углерода встроены в sp²-гибридизованную сетку вместе с азотом. Наличие такого пика часто наблюдается в покрытиях CN_x и TiCN. Csp³-N (C–N, как в аминах), пик с энергией связи при ≈ 287,0–288,0 эВ, который указывает на образование одинарных C–N связей с sp³-гибридизацией, азот замещает атомы углерода с sp³-гибридизацией связей [13–16].

Углерод-кислородные связи (в основном от загрязнений). Эти пики, как правило, связаны с окислением поверхности или адсорбированными молекулами из атмосферы.

Анализ N1s спектра состояния атомов азота в композиционном покрытии позволяет напрямую определить, с какими элементами (Ti, Al, C) связан азот и в какой пропорции существуют различные нитридные и карбонитридные фазы. Можно

отметить, что в отличие от C1s спектра атомов углерода, у спектра N1s нет общепринятого «поверхностного» референсного пика, поэтому точность калибровки шкалы энергий по пику C1s (284,8 эВ) здесь особенно важна.

Возможные химические состояния азота (N1s) в покрытии:

1. Нитридные связи с металлами (самая низкая энергия связи). Азот является очень электроотрицательным элементом (3,04). Когда он образует связь с металлами (Ti – 1,54, Al – 1,61), он оттягивает на себя электронную плотность. Это приводит к тому, что пики N1s для нитридов металлов имеют относительно низкую энергию связи. Связи N–Ti, характерные для нитрида титана, расположены в диапазоне энергий 396,8–397,2 эВ. Наличие в спектре данного пика подтверждает образование фазы нитрида титана – одной из ключевых фаз, обеспечивающих высокую твердость и износостойкость покрытия. Пик 396,6–397,0 эВ характерен для соединений нитрида алюминия AlN, которые повышают окислительную стойкость и термическую стабильность покрытия.

При этом стоит отметить, что N–Ti и N–Al пики находятся очень близко друг к другу и в большинстве случаев их невозможно разделить. Обычно их аппроксимируют одним общим пиком с центром при 397,0 эВ, который приписывают N–Me связям (где Me = Ti, Al).

2. Азот-углеродные связи, которые указывают на формирование карбонитридной матрицы, а не простого механического смешения фаз TiC и TiN. Можно выделить N–Csp³ одинарные связи, расположенные в диапазоне энергий 398,0–398,8 эВ. Наличие этих пиков указывает на образование одинарных связей между азотом и углеродом, что характерно для sp³-гибридизованной структуры. Двойные N=Csp² связи, характеризуются пиком при 399,0–400,0 эВ и соответствуют связям в sp²-гибридизованных структурах (подобно пиридину или графитоподобному нитриду углерода C₃N₄).

На практике при анализе многокомпонентных систем эти два состояния (N–Csp³ и N=Csp²) часто аппроксимируют одним широким пиком, так как их сложно разделить.

3. Оксинитридные связи и «свободный» химически не связанный азот в покрытии определяются наличием пиков при 397,5 эВ свыше 401 эВ соответственно и характеризуют связи азота с титаном и кислородом (N–Ti–O), азота с алюминием и кислородом (N–Al–O). Отношение интенсивностей пиков N–Me и N–C также является ключевым параметром для понимания структуры и химического строения AlTiCN покрытия.

Результаты анализа структуры AlTiCN покрытия

Результаты исследований элементного состава показывают, что содержание N зависит от его протока в вакуумной камере при работе магнетрона. Следует отметить, что содержание углерода в покрытии растет с ростом расхода азота, что может быть связано с эффектом отравления материала мишени, а именно металлической компоненты мишени (Ti, Al) ионами азота. Снижение концентрации C в покрытиях AlTiCN по отношению к составу мишени определяется снижением скорости распыления графитовой составляющей ионами аргона и рассеиванием легких ионов углерода на атомах азота, локализованных вблизи подложки, вызванными отдельной подачей реактивного газа к поверхности подложки. Также уменьшением концентрации углерода в покрытии определяется увеличение содержания азота в газовой смеси.

Морфология поверхности TiAlCN покрытий, осажденных при различном расходе реактивного газа азота, были исследованы методом АСМ. Характерные для каждого покрытия 3D АСМ изображения поверхности представлены на рис. 2.

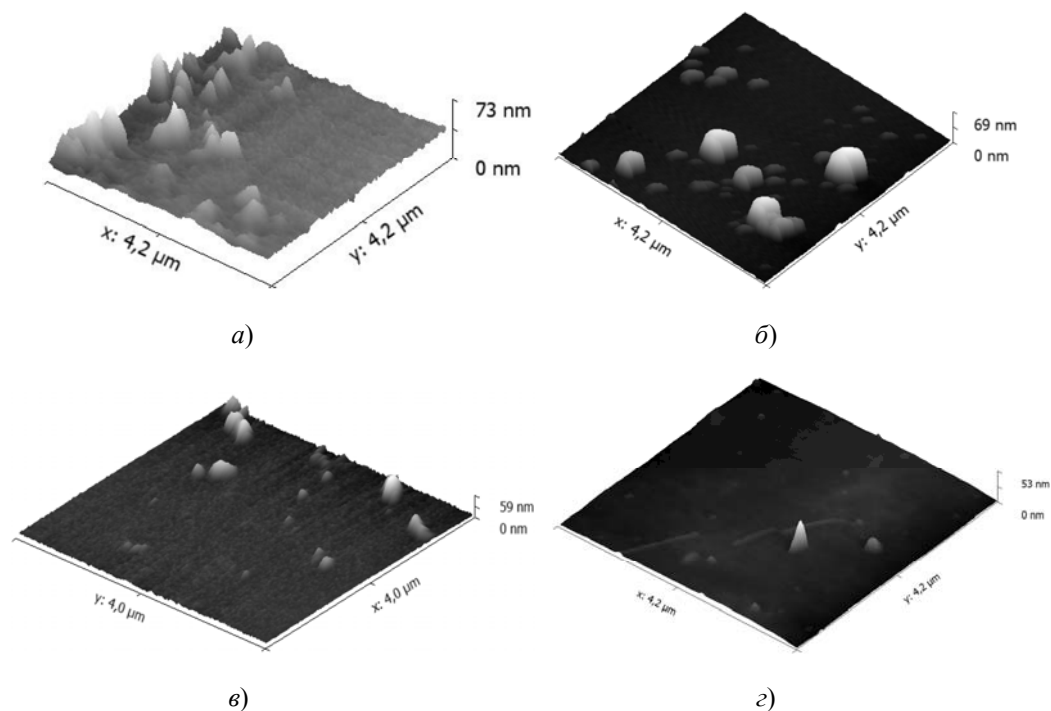


Рис. 2. 3D-изображения поверхности AlTiC (а) и AlTiCN покрытий, полученных при различном расходе азота: б – 5 мл/мин; в – 10 мл/мин; г – 15 мл/мин

Все осажденные на кремниевых подложках покрытия демонстрируют плотную, беспористую и бездефектную структуру, что свидетельствует о высоком качестве процесса осаждения. Поверхность сформирована из наноразмерных зерен (кристаллитов) с достаточно однородным распределением по размеру, что является характерной чертой покрытий, полученных методами магнетронного распыления.

На поверхности покрытий, особенно полученных при низком расходе азота, наблюдается небольшое количество достаточно крупных, каплевидных образований. Происхождение этих макрочастиц, вероятнее всего, связано с особенностями используемого метода импульсного высокотокового магнетронного распыления композитной мишени. В процессе распыления графитовой составляющей мишени возможны локальные перегревы или микродуговые разряды, которые приводят к выбросу (эжекции) целых кластеров или микрочастиц углерода. Эти частицы, попадая на растущую поверхность, формируют дефекты в виде графитовых включений.

Согласно данным, представленным на рис. 2, можно установить зависимость морфологии от расхода азота в процессе осаждения и роста покрытий. С увеличением потока азота и, как следствие, его концентрации в покрытии, можно сформулировать несколько утверждений, описывающих механизм формирования поверхностной морфологии и ее зависимость от расхода азота:

1. Уменьшение количества и размеров макрочастиц, что определяется так называемым отравлением мишени: повышение парциального давления азота приводит к формированию на поверхности мишени (включая углеродные области) тонкого слоя нитридов (TiN, AlN). Этот диэлектрический слой изменяет условия распыления, стабилизирует разряд и значительно снижает вероятность возникновения микродуг, которые являются основным источником макрочастиц.

2. Атомы/ионы азота в плазме могут вступать в реакцию с распыленными атомами углерода, образуя C–N связи. Это способствует встраиванию углерода в решетку растущего покрытия в виде фаз TiC, AlC и CN, а не его сегрегации и формированию отдельных графитовых кластеров.

3. Измельчение зеренной структуры и уменьшение латерального размера кристаллитов, наблюдаемые с ростом концентрации азота в покрытии, – это классический эффект для реактивного осаждения: атомы реактивного газа (азота) выступают в качестве дополнительных центров кристаллизации (ренуклеации) на поверхности, что ограничивает рост уже существующих зерен и способствует зарождению новых. Как следствие, покрытия, осажденные при высоком содержании азота, имеют более гладкую поверхность, что подтверждается снижением шероховатости Ra (табл. 2).

В табл. 2 приведены результаты математической обработки АСМ изображений поверхности покрытий.

Таблица 2

Параметры поверхностной морфологии AlTiCN покрытий

Покрытие	Поток N ₂ , мл/мин	Шероховатость Ra, нм	Размер зерна D _{ср} , нм
AlTiC	0	3,4	29,6
AlTiCN	5	3,2	18,1
AlTiCN	10	2,5	14,6
AlTiCN	15	1,7	6,5

Количественный анализ полученных АСМ изображений позволил установить зависимость параметров морфологии поверхности – среднеарифметической шероховатости Ra и среднего размера зерна D_{ср} – от расхода азота N₂. Результаты, сведенные в табл. 2, демонстрируют, что введение азота в систему Al–Ti–C является технологическим приемом для управления структурой и морфологией покрытий. Представленные в таблице результаты можно объяснить следующим образом.

Исходное покрытие AlTiC (поток N₂ отсутствует, азот только может попасть в покрытие как остаточный из вакуумной камеры после откачки). В отсутствие азота формируется относительно крупнозернистая структура со средним размером зерна 29,6 нм. В этом режиме осаждения рост кристаллитов карбидных фаз ограничен минимально.

Минимальное содержание азота в покрытии достигается при потоке N₂ в диапазоне 5–10 мл/мин. При таком минимальном расходе азота (5 мл/мин) происходит резкое измельчение структуры – средний размер зерна уменьшается более чем в 1,5 раза до 18,1 нм. Дальнейшее увеличение потока N₂ до 10 мл/мин приводит к снижению размера зерна до 14,6 нм.

При максимальном расходе азота 15 мл/мин формируется наиболее мелкозернистая структура со средним размером зерна ~ 6,5 нм, что более чем в 4 раза меньше по сравнению с AlTiC покрытием.

Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с известным механизмом роста покрытий, а именно структурной ренуклеацией, и являются классическими для процессов реактивного осаждения. Атомы азота, адсорбируясь на растущей поверхности, выполняют две ключевые функции, а именно ограничивают поверхностную диффузию. Атомы азота ограничивают подвижность осаждаемых атомов (Al, Ti, C), мешая им мигрировать на большие расстояния и встраиваться в уже существующие, крупные зерна, а также способствуют зарождению новых центров кристаллизации. Атомы азота сами становятся центрами для зарождения новых кристаллитов, в результате рост существующих зерен подавляется, а скорость образования новых – увеличивается. Это неизбежно ведет к формированию более мелкозернистой и нанокристаллической структуры.

Изменение шероховатости Ra напрямую коррелирует с изменением размера зерна: с уменьшением размера кристаллитов поверхность становится более гладкой. Шероховатость поверхности в AlTiCN покрытиях в основном определяется размером и формой зерен, формирующих эту поверхность. Крупные зерна создают более выраженный рельеф с более высокими пиками и глубокими впадинами между ними, что соответствует высокой шероховатости. Мелкозернистая структура, состоящая из плотно упакованных мелких кристаллитов, формирует значительно более гладкую и ровную поверхность. Кроме того, как было отмечено выше, увеличение концентрации азота подавляет образование крупных дефектов (макрочастиц), которые также вносят значительный вклад в общую шероховатость.

Следует отметить, что параметры поверхностей морфологии существенно отличаются от морфологических характеристик покрытий из чистого аморфного углерода или нитрида углерода [17]. В целом рост аморфных углеродных покрытий обусловлен случайным градом атомов/ионов углерода без дополнительных процессов латеральной релаксации, а шероховатость поверхности покрытий быстро увеличивается с увеличением толщины покрытия [18, 19]. В данном эксперименте композиционные TiAlCN покрытия формируются в условиях плазменного процесса с множественным возбуждением, и их характеристики роста во многом зависят от сложных плазменных взаимодействий во время импульсного магнетронного распыления и ионной обработки поверхности аргоном.

Для анализа структуры композиционных покрытий использовали информацию о типах колебаний, положении пиков в спектре КР света композиционного покрытия.

На рис. 3 представлены спектры КР света осажденных TiAlCN покрытий. Данные спектры были получены для анализа зависимости микроструктуры покрытий от режимов осаждения и соотношения расходов рабочих газов. Были проанализированы параметры спектральных компонент, полученных в результате математического разложения спектров.

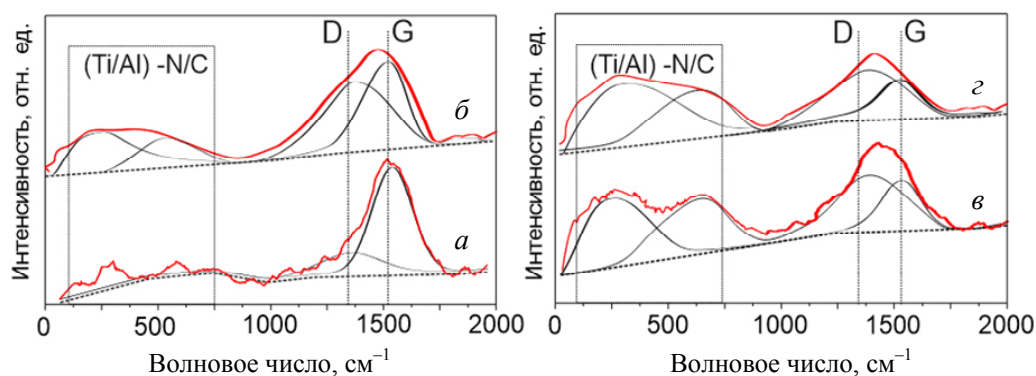


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеивания AlTiC и AlTiCN покрытий:
a – AlTiC покрытие; *б* – AlTiCN покрытие с потоком N₂ 5 мл/мин;
в – AlTiCN покрытие с потоком N₂ 10 мл/мин; *г* – AlTiCN покрытие с потоком N₂ 15 мл/мин

Как показано на рис. 3, спектры покрытия состоят из двух широких ассиметричных пиков. Пик, расположенный в области малых волновых чисел, определяется колебаниями атомов карбонитридной фазы. Также в покрытиях наблюдается широкий пик, расположенный в области 1200–1600 см⁻¹, который может быть аппроксимирован двумя гауссовыми пиками центрами при волновых числах около 1370 см⁻¹ и 1530–1560 см⁻¹, соответствующими пику D и пику G соответственно [20–22]. Наличие этого пика указывает на присутствие аморфной углеродной фазы в компо-

зиционных TiAlCN покрытиях. Как видно на рис. 2, *a*, отсутствие азота при нанесении покрытия приводит к существенному снижению интенсивности пика в области 250–800 см⁻¹.

Также можно отметить отсутствие пика в области 950 см⁻¹, являющегося пиком рассеивания кремниевой подложки, что указывает на большую толщину покрытий.

В табл. 3 приведены результаты разложения углеродного пика на соответствующие компоненты.

Таблица 3

Результаты разложения спектров комбинационного рассеяния композиционного покрытия

Покрытие	Γ_{N_2} , мл/мин	I_D/I_G отношение	Ширины G-пика, см ⁻¹	Положение G-пика, см ⁻¹
AlTiC	0	0,2	215	1522
AlTiCN	5	0,8	217	1525
AlTiCN	10	1,1	229	1542
AlTiCN	15	1,3	203	1545

С ростом содержания азота в покрытии значение I_D/I_G отношения и положения G-пика монотонно увеличиваются, при этом ширина G-пика ведет себя не однозначно. При расходах азота 5 и 10 мл/мин наблюдается рост ширины G-пика. При высоком расходе азота (15 мл/мин) и, как следствие, его высокого содержания в покрытии G-пик незначительно сужается.

Немонотонные изменения структурных параметров, полученных в результате разложения спектров КР, указывают на высокое влияние отношения концентраций N/C на формирование структуры углеродной матрицы.

Также можно предположить, что протекающие при формировании покрытия процессы образования нитридных и карбидных фаз, также приводят к изменению размера и степени упорядоченности углеродной матрицы.

В кристаллической решетке TiAlN атомы металла (Ti, Al) образуют связи с неметаллами (N и C) и при введении углерода, при достижении определенной концентрации, происходит частичное замещение азота углеродом:



Согласно (1) и с учетом того, что атомы углерода легче азота, при замещении углеродом азота в узлах решетки масса системы атомов, участвующих в образовании КР-спектра, уменьшается, что ведет к росту частоты колебаний. Поэтому пики, связанные с колебаниями легких атомов (оптические моды в районе 670–800 см⁻¹), сдвигаются вправо (вверх). Также изменение структуры TiAlN покрытий введением углерода приводит к проявлению эффектов, изменяющих спектр рассеяния:

1. Связи Ti–C и Al–C имеют несколько иной характер, чем чисто ионно-металлические связи в нитридах. Углерод часто формирует более короткие и жесткие локальные связи в определенных конфигурациях, что увеличивает жесткость связи и, как следствие, повышает частоту колебаний.

2. Формирование нанокристаллической структуры, окруженной аморфной углеродной матрицей (a-C/CN_x), создает сильные внутренние напряжения в покрытии. Аморфная матрица может «давить» на кристаллические зерна (Ti, Al)CN, что приводит к незначительному снижению межатомных связей и вследствие этого смещению спектра к высоким волновым числам [23].

На рис. 4 приведены обзорные РФЭС спектры элементов в покрытии.

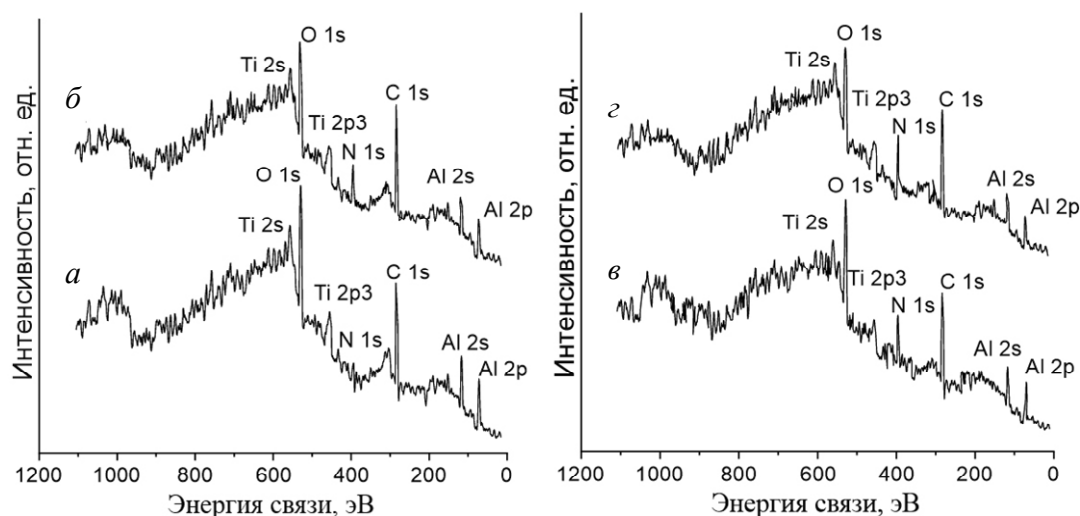


Рис. 4. Обзорные РФЭС спектры осажденных покрытий:
a – AlTiC покрытие; *б* – AlTiCN покрытие с потоком N_2 5 мл/мин;
в – AlTiCN покрытие с потоком N_2 10 мл/мин; *г* – AlTiCN покрытие
с потоком N_2 15 мл/мин

Из рис. 4 видно, что основными элементами покрытий, сформированных методом магнетронного распыления композиционной мишени, являются Ti, Al, C, N, и все покрытия содержат небольшое количество кислорода, который может образовываться из-за его адсорбции поверхностью покрытия. Как правило, кислород появляется на поверхности покрытий, а также в их объеме разгерметизации вакуумной камеры. Можно предположить, что атомы кислорода быстро адсорбируются и проникают в приповерхностный слой покрытия под воздействием остаточной температуры (подложки извлекались на атмосферу с остаточным нагревом до температуры около 70–80 °С). Более того, интенсивность пика O1s уменьшается с увеличением содержания азота в покрытии, что указывает на то, что более низкое содержание кислорода обнаружено в покрытии с более высоким содержанием азота и углерода. Это может быть связано с формированием более плотной и однородной структуры покрытия, а также минимальным содержанием химически не связанного металла (алюминия и титана), способного к взаимодействию с кислородом.

Для детального анализа химического состояния титана в покрытии и его химических связей с другими элементами в покрытии было выполнено разложение спектров высокого разрешения Ti 2p состояния атомов титана в покрытии. Анализ показал, что для корректного описания экспериментальных данных спектр необходимо разложить на три основных спектральных компонента, каждый из которых представляет собой спин-орбитальный дублет (Ti 2p_{3/2} и Ti 2p_{1/2}). В этих спектрах можно математически выделить компоненты и отнести их к химическим связям титана с атомами алюминия, азота и углерода. Пик вблизи 455 эВ объединяет в себе связи титана как с углеродом Ti–C (карбид), так и с азотом Ti–N (нитрид), а также их комплексное соединение Ti–N–C. Их разделение затруднительно из-за очень близких значений энергий связи. Этот компонент соответствует основной твердой фазе покрытия (TiCN), отвечающей за его механические свойства.

Ключевым результатом данной работы является установление немоного изменения относительного содержания карбидных, карбонитридных и нитридных фаз в покрытии в зависимости от расхода азота, определяющего режим формирования

и работы магнетронной системы. Таким образом, комплексный РФЭС анализ позволил установить тип химических связей в покрытии и показал, что варьирование расхода азота позволяет целенаправленно изменять не только элементный, но и фазовый состав покрытий AlTiCN. Регулируя этот параметр, можно управлять соотношением между основной кристаллической фазой (Ti, Al) (C, N) и аморфными составляющими (a-C, a-C:N), а также их структурной упорядоченностью. Установление оптимального режима (в данном случае 10 мл/мин), при котором достигается максимальное содержание связей Ti-N/C, является основой для получения покрытий с наилучшими механическими и эксплуатационными характеристиками.

Заключение

Выполнено исследование структуры и механических свойств TiAlCN покрытий, полученных методом импульсного реактивного магнетронного распыления. Установлено, что увеличение концентрации азота в рабочей камере является ключевым фактором управления морфологией покрытий: наблюдается измельчение зерна более чем в 4 раза и двукратное снижение шероховатости, что способствует формированию однородной плотной структуры.

Анализ спектров КР показал, что углеродная компонента, химически не связанная с металлической подрешеткой, представляет собой аморфную матрицу с преимущественным типом связей sp^2 . С ростом давления азота доля свободного углерода снижается при одновременном упорядочении графитовой фазы.

Показано, что механические свойства покрытий определяются балансом между твердыми нитридными фазами (TiN, AlN), обеспечивающими прочность, и углеродной матрицей, снижающей коэффициент трения. Зависимость твердости от расхода азота носит нелинейный характер с выраженным максимумом. Оптимальные трибологические свойства (сочетание высокой износостойкости, трещиностойкости и низкого трения) достигаются при расходе азота в диапазоне 10–15 мл/мин, что подтверждает эффективность применения данных покрытий для упрочнения инструмента.

Литература

1. A comparative analysis over different properties of TiN, TiAlN and TiAlSiN thin film coatings grown in nitrogen gas atmosphere / S. Das, S. Guha, R. Ghadai, B. P. Swain // Mater. Chem. Phys. – 2021. – Vol. 258. – P. 123866. – DOI 10.1016/j.matchemphys.2020.123866
2. Growth model for high-Al containing CVD TiAlN coatings on cemented carbides using intermediate layers of TiN / M. Ben Hassine, H.-O. Andr en, A.H.S. Iyer [et al.] // Surf. Coat. Technol. – 2021. – Vol. 421. – P. 127361. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2021.127361
3. Bobzin, K. High-performance coatings for cutting tools / K. Bobzin // CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology. – 2017. – Vol. 18. – P. 1–9. – DOI 10.1016/j.cirpj.2016.11.004
4. Krella, A. Resistance of PVD Coatings to Erosive and Wear Processes: A Review / A. Krella // Coatings. – 2020. – Vol. 10. – P. 1–34. – DOI 10.3390/coatings10100921
5. Influence of carbon interstitials to $Ti_{1-x}Me_xN$ (Me = Zr, Al, Cr) coatings by pulsed laser ablation on wear resistance / S. Jeon, E. Hong, S. H. Kwon, H. Lee // Appl. Surf. Sci. – 2018. – N 443. – P. 329–335.
6. Композиционные углеродные покрытия, осажденные из импульсной катодной плазмы / Д. Г. Пилипцов, А. С. Руденков, П. А. Лучников [и др.] ; под ред. А. В. Рогачева. – М. : Радиотехника, 2020. – 283 с.
7. Properties of TiAlN Coatings Obtained by Dual-HiPIMS with Short Pulses / A. Grenadyorov, V. Oskirko, A. Zakharov [et al.] // Materials. – 2023. – Vol. 5, N 16 (4). – P. 1348. – DOI 10.3390/ma16041348

8. Musil, J. Physical and Mechanical Properties of hard Nanocomposite Films Prepared by Magnetron Sputtering / J. Musil, J. Vlcek // 5th conference on modification of materials with particle beams and plasma flows, 29 September 2000, Tomsk. – 2000. – P. 393–398.
9. Influence of N₂ partial pressure on mechanical properties of (Ti, Al)N films deposited by reactive magnetron sputtering / Zhou Tao, Nie Pulin, Cai Xun, Chu Paul // Vacuum. – 2009. – Vol. 83. – P. 1057–1059.
10. Controllable high adhesion and low friction coefficient in TiAlCN coatings by tuning the C/N ratio / X. Li, G. Li, W. Lü, Sh. L // Applied Surface Science. – 2022. – Vol. 597. – P. 153542.
11. Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН. – URL: <https://www.isc-ras.ru/struktura/pribory/skaniruyushchiy-zondovuyu-mikroskop-solver-p47-pro> (дата обращения: 13.11.2025).
12. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия – Экситон Аналитик. – URL: <https://exiton-analytic.ru/theory/xps/> (дата обращения: 13.11.2025).
13. Constitution and microstructure of magnetron sputtered nanocomposite coatings in the system Ti–Al–N–C М / M. Stueber, P. B. Barna, M. C. Simmond [et al.] // Thin Solid Films. – Vol. 493, iss. 1–2. – P. 104–112. – DOI 10.1016/j.tsf.2005.07.290
14. Легированные азотом алмазоподобные покрытия: структура и свойства / Чжоу Бин, А. В. Рогачев, Д. Г. Пилипцов [и др.] // Материалы, технологии, инструменты. – 2013. – Т. 18, № 3. – С. 16–21.
15. A comparison study between atomic and ionic nitrogen doped carbon films prepared by ion beam assisted cathode arc deposition at various pulse frequencies / Z. Bing, J. Xiaohong, A. V. Rogachev [et al.] // Appl. Surface Science. – 2013. – Vol. 287. – P. 150–158.
16. Bing, Z. Growth feature of ionic nitrogen doped CN_x bilayer films with Ti and TiN interlayer by pulse cathode arc discharge / Z. Bing, Z. B. Liu, D. G. Piliptsov [et al.] // Appl. Surface Science. – 2016. – Vol. 361. – P. 169–176.
17. Bing, Z. Size effect in the titanium/diamond-like carbon bilayer films: effect of relative thickness on their structure and mechanical properties / Z. Bing, Z. B. Liu, A. V. Rogachev // Surf. Interface Anal. – 2017. – Vol. 49. – P. 47–54.
18. Liu, F. X. Thickness dependence of the structure of diamond-like carbon films by Raman spectroscopy / F. X. Liu, Z. L. Wang // Surf. Coating. Technol. – 2009. – Vol. 203. – P. 1829–1832.
19. Moseler, M. The ultrasoothness of diamond-like carbon surfaces / M. Moseler, P. Gumbsch, C. Casiraghi // Science. – 2005. – Vol. 309. – P. 1545–1548.
20. Chen, S. N. Influence of carbon content on the structure and tribocorrosion properties of TiAlCN/TiAlN/TiAl multilayer composite coatings / S. N. Chen, Y. M. Zhao, Y. F. Zhang // Surface and Coatings Technology. – 2021. – Vol. 411. – P. 126886. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2021.126886
21. Robertson, J. Diamond-like amorphous carbon / J. Robertson // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2002. – Vol. 37, N 4–6. – P. 129–281.
22. Neuville, S. Quantum electronic mechanisms of atomic rearrangements during growth of hard carbon films / S. Neuville // Surface and Coatings Technology. – 2011. – Vol. 206. – P. 703–726.
23. Huang, Y. Z. The significance of carbon on the microstructure of TiAlCN coatings deposited by reactive magnetron sputtering / Y. Z. Huang, M. Stueber, P. Hovsepian // Appl. Surf. Sci. – 2006. – Vol. 253. – P. 2470–2473. – DOI 10.1016/j.apsusc.2006.05.003

References

1. Das S., Guha S., Ghadai R., Swain B. P. A comparative analysis over different properties of TiN, TiAlN and TiAlSiN thin film coatings grown in nitrogen gas atmosphere. *Mater. Chem. Phys.*, 2021, vol. 258, Art. 123866. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123866>

2. Ben Hassine M., Andr en H.-O., Iyer A. H. S., Lotsari A., B acke O., Stiens D., Janssen W., Manns T., K ummel J., Halvarsson M. Growth model for high-Al containing CVD TiAlN coatings on cemented carbides using intermediate layers of TiN. *Surf. Coat. Technol.*, 2021, vol. 421, Art. 127361. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127361>
3. Bobzin K. High-performance coatings for cutting tools. *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, 2017, vol. 18, pp. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.cirpj.2016.11.004>
4. Krella A. Resistance of PVD Coatings to Erosive and Wear Processes: A Review. *Coatings*, 2020, vol. 10, pp. 1–34. <https://doi.org/10.3390/coatings10100921>
5. Jeon S., Hong E., Kwon S. H., Lee H. Influence of carbon interstitials to $Ti_{1-x}Me_xN$ (Me = Zr, Al, Cr) coatings by pulsed laser ablation on wear resistance. *Appl. Surf. Sci.*, 2018, no. 443, pp. 329–335.
6. Piliptsov D. G., Rudenkov A. S., Luchnikov P. A., Rogachev A. V., Xiao H. C., Bing Z. *Kompozitsionnie uglerodnie pokritiya, osazhdennye iz impulsnoi katodnoi plazmi*. Ed. A. V. Rogacheva. Moscow, Radiotekhnika Publ., 2020. 283 p. (in Russian).
7. Grenadyorov A., Oskirko V., Zakharov A., Oskomov K., Rabotkin S., Semenov V., Solovyev A., Shmakov A. Properties of TiAlN Coatings Obtained by Dual-HiPIMS with Short Pulses. *Materials*, 2023, vol. 5, no. 16 (4), p. 1348. <https://doi.org/10.3390/ma16041348>
8. Musil J., Vlcek J. Physical and mechanical properties of hard nanocomposite films prepared by magnetron sputtering. *5th conference on modification of materials with particle beams and plasma flows, 29 September 2000*. Tomsk, 2000, pp. 393–398.
9. Zhou Tao, Nie Pulin, Cai Xun, Chu Paul. Influence of N_2 partial pressure on mechanical properties of (Ti, Al)N films deposited by reactive magnetron sputtering. *Vacuum*, 2009, vol. 83, pp. 1057–1059.
10. Li X., Li G., L u W., Liu Sh. Controllable high adhesion and low friction coefficient in TiAlCN coatings by tuning the C/N ratio. *Appl. Surf. Sci.*, 2022, vol. 597, Art. 153542. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153542>
11. Institut khimii rastvorov im. G. A. Krestova RAN. Available at: <https://www.isc-ras.ru/ru/struktura/pribory/skaniruyushchiy-zondovyy-mikroskop-solver-p47-pro> (accessed 13 November 2025) (in Russian).
12. *Rentgenovskaya fotoelektronnaya spektroskopiya – Eksiton Analitik*. Available at: <https://exiton-analytic.ru/theory/xps> (accessed 13 November 2025) (in Russian).
13. Stueber M., Barna P. B., Simmond M. C., Albers U., Leiste H., Ziebera C., Holleck H., Kovacs A., Hovsepian P. Gee I. Constitution and microstructure of magnetron sputtered nanocomposite coatings in the system Ti–Al–N–C M. *Thin Solid Films*, 2005, vol. 493, iss. 1–2, pp. 104–112. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.07.290>
14. Bing Z., Rogachev A. V., Piliptsov D. G., Fedosenko N. N., Rudenkov A. S. Legirovannye azotomalmazopodobnye pokritiya: struktura i svoystva. *Materiali, tekhnologii, instrumenti = Materials, technologies, tools*, 2013, vol. 18, no. 3, pp. 16–21 (in Russian).
15. Bing Z., Xiaohong J., Rogachev A. V., Ruiqi S., Dongping S., Piliptsov D. G., Lude L. A comparison study between atomic and ionic nitrogen doped carbon films prepared by ion beam assisted cathode arc deposition at various pulse frequencies. *Appl. Surface Science*, 2013, vol. 287, pp. 150–158.
16. Bing Z., Liu Z. B., Piliptsov D. G., Rogachev A. V., Yu Sh., Yanxia W., Bin T., Rudenkov A. S., Dongping S. Growth feature of ionic nitrogen doped CN_x bilayer films with Ti and TiN interlayer by pulse cathode arc discharge. *Appl. Surface Science*, 2016, vol. 361, pp. 169–176.
17. Bing Z., Liu Z. B., Rogachev A. V. Size effect in the titanium/diamond-like carbon bilayer films: effect of relative thickness on their structure and mechanical properties. *Surf. Interface Anal.* 2017, vol. 49, pp. 47–54.
18. F. X. Liu, Z. L. Wang, Thickness dependence of the structure of diamond-like carbon films by Raman spectroscopy. *Surf. Coating. Technol.*, 2009, vol. 203, pp. 1829–1832.

19. Moseler M., Gumbsch P., Casiraghi C. The ultrasoothness of diamond-like carbon surfaces. *Science*, 2005, vol. 309, pp. 1545–1548.
20. Chen S. N., Zhao Y. M., Zhang Y. F. Influence of carbon content on the structure and tribocorrosion properties of TiAlCN/TiAlN/TiAl multilayer composite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2021, vol. 411, Art. 126886. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126886>
21. Robertson, J. Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering*, 2002, vol. 37, no. 4–6, pp. 129–281.
22. Neuville S. Quantum electronic mechanisms of atomic rearrangements during growth of hard carbon films. *Surface and Coatings Technology*, 2011, vol. 206, pp. 703–726.
23. Huang Y. Z., Stueber M., Hovsepian P. The significance of carbon on themicrostructure of TiAlNC coatings deposited by reactive magnetron sputtering. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, vol. 253, pp. 2470–2473. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.05.003>

Поступила 17.12.2025 г.