

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ ZrN, ПОЛУЧАЕМЫХ ОСАЖДЕНИЕМ ПОТОКОВ ПЛАЗМЫ ВАКУУМНОЙ ДУГИ

**В. М. Хороших, С. А. Леонов, В. А. Белоус, Р. Л. Василенко, И. В. Колодий,
А. С. Куприн, М. А. Тихоновский, Г. Н. Толмачева**

*Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий
ННЦ ХФТИ,
г. Харьков, Украина*

Поступила в редакцию 14. 02. 2014

Исследуются покрытия ZrN, получаемые осаждением потоков плазмы вакуумной дуги. Приведены результаты исследований влияния давления азота и потенциала подложки на скорость осаждения покрытий, их механические свойства, а также на структуру и фазовый состав. В области давлений 0,2—6,65 Па наблюдается существенное повышение скорости осаждения покрытий, обусловленное торможением электронного компонента плазмы при столкновениях с молекулами азота. Покрытия обладают высокими значениями нанотвердости (до 30 ГПа) и модуля Юнга (до 400 ГПа). При увеличении давления азота в покрытии реализуется двухфазное состояние — наряду с кубическим нитридом циркония стехиометрического (или даже сверхстехиометрического состава) в покрытии присутствует рентгеноаморфный нитрид, которому приписывают состав Zr_3N_4 .

Ключевые слова: нитрид циркония, вакуумная дуга, свойства покрытий.

СТРУКТУРА І МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ ZrN, ОТРИМУВАНИХ ОСАДЖЕННЯМ ПОТОКІВ ПЛАЗМИ ВАКУУМНОЇ ДУГИ

**В. М. Хороших, С. О. Леонов, В. А. Білоус, Р. Л. Василенко, І. В. Колодій,
О. С. Купрін, М. А. Тіхоновський, Г. М. Толмачева**

Досліджуються покриття ZrN, що отримуються осадженням потоків плазми вакуумної дуги. Приведені результати досліджень впливу тиску азоту і потенціалу підкладки на швидкість осадження покриттів, їх механічні властивості, а також на структуру і фазовий склад. В області тиску 0,2—6,65 Па спостерігається істотне підвищення швидкості осадження покриттів, обумовлене гальмуванням електронного компоненту плазми при зіткненнях з молекулами азоту. Покриття володіють високими значеннями нанотвердості (до 30 ГПа) і модуля Юнга (до 400 ГПа). При збільшенні тиску азоту в покритті реалізується двофазний стан — разом з кубічним нитридом цирконію стехіометричного (або навіть сверхстехіометричного складу) в покритті присутній рентгеноаморфний нітрид, якому приписують склад Zr_3N_4 .

Ключові слова: нітрид цирконію, вакуумна дуга, властивості покриттів.

STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF ZrN COATINGS FORMED BY DEPOSITION OF VACUUM ARC PLASMA FLUXES

**V. M. Khoroshikh, S. A. Leonov, V. A. Belous, R. L. Vasilenko, I. V. Kolodiy,
A. S. Kuprin, V. A. Tikhonovskiy, G. N. Tolmacheva**

ZrN coatings received by deposition of vacuum arc plasma fluxes are investigated. Results of researches of influence of nitrogen pressure and substrate potential for coatings deposition rate, their mechanical properties, and also on structure and phase structure are given. In pressures area of 0,2—6,65 Pa are observed substantial increase of coatings deposition rate, conditioned braking of electronic component of plasma at collisions with the molecules of nitrogen. Coatings possess the high values of nanohardness (≈ 30 GPa) and Young's modulus (≈ 400 GPa). At the increase of nitrogen pressure the diphasic state in coatings will be realized — along with cube stoichiometrical ZrN

(or even superstoichiometrical composition) X-ray amorphous zirconium nitride which composition Zr_3N_4 is added is present in coating.

Keywords: zirconium nitride, vacuum arc, coatings properties.

ВВЕДЕНИЕ

Осаждение потоков плазмы вакуумной дуги в атмосфере азота является одним из наиболее распространенных методов получения нитридных покрытий [1]. Изучению процесса конденсации таких покрытий посвящено большое количество публикаций, основная часть которых выполнена для диапазона давлений азота $\sim 0,001$ — 1 Па.

В работах [2, 3] исследуется влияние геометрии подложек и рода газа на процесс осаждения покрытий, получаемых в области давлений $\sim 0,001$ — 10 Па.

В результате проведенных экспериментов установлено, что характер влияния давления газа на скорость осаждения таких покрытий на подложках размером $l \ll \Lambda$ (здесь l — диаметр подложки, Λ — характерный размер разрядного объема) отличается для различных газов.

При давлении азота $1,5$ — 5 Па происходит увеличение скорости осаждения покрытий, существенным образом зависящее от размеров подложки. Для аргона и кислорода повышение скорости осаждения в данной области давлений не наблюдается.

Обнаруженные отличия в характере влияния различных газов на скорость осаждения покрытий вакуумно-дуговым методом могут быть связаны с тем, что вероятности упругих столкновений зависят от энергии электронов и отличаются для различных газов.

Так, для азота в области его энергий, характерных для вакуумной дуги (1 — 2 эВ [4]) наблюдается остро выраженный максимум вероятности столкновения электрона с молекулами данного газа P_c .

Для аргона, а также для кислорода при таких энергиях электронов, данные вероятности имеют существенно меньшие значения.

Резкое торможение электронного компонента плазмы в азоте, приводит к увеличению отрицательного объемного заряда, обуславливающее появление потенциальной ямы для ионов и их накоплению в объеме разрядного промежутка. Данное обстоятельство

приводит к автофокусировке плазменного потока и к повышению скорости осаждения налицевую и, в особенности, на обратную поверхность подложек, размещенных в плазме разряда.

Представляет интерес изучение особенностей получения покрытий в азоте для дуги с циркониевым катодом, нитриды которого находят широкое применение для решения различных практических задач. В настоящей работе приведены результаты исследований влияния давления азота и потенциала подложки на скорость осаждения покрытий, их механические свойства, а также на структуру и фазовый состав.

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Эксперименты по получению покрытий проводили на ионно-плазменной установке, снабженной источником плазмы с магнитным удержанием катодного пятна [5]. В качестве катодного материала использовали циркониевый сплав Э110. Диаметр катода — 60 мм.

Индукция магнитного поля, создаваемого стабилизирующей магнитной катушкой, составляла 15 мТ. Ток дугового разряда в источнике плазмы был равен 100 А. Источник плазмы подсоединяли к фланцу цилиндрической вакуумной камеры диаметром и длиной 500 мм. Покрытия получали на прямоугольных образцах из нержавеющей стали размером $10 \times 10 \times 1$ мм, подвешенных на проволочках на оси камеры на расстоянии 250 мм от катода источника плазмы.

Для оценки особенностей осаждения покрытий на обратную сторону образцов использовали два образца, плотно прижатых друг к другу. Скорость конденсации в граммах на единицу поверхности в единицу времени оценивали по привесу материала, конденсируемого на образцах за время 60 мин.

Морфологию поверхности получаемых конденсатов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 7001 F.

Оценка механических свойств конденсатов осуществлялась с использованием техники наноиндентирования, позволяющей измерять нанотвердость и модуль Юнга. Наноиндентирование проводилось с использованием прибора Nano Indenter G200, снабженного алмазной пирамидой Берковича.

Дифрактометрические исследования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4,07 в медном $\text{Cu-K}\alpha$ излучении с применением никелевого селективно поглощающего фильтра. Отраженные лучи регистрировались сцинтилляционным детектором.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Скорость осаждения покрытий

Зависимости скорости конденсации нитрида циркония, осаждаемого на образцы из сплава Э110 в присутствии азота, представлены на рис. 1. Измерения проводили при потенциале образцов — 300 В.

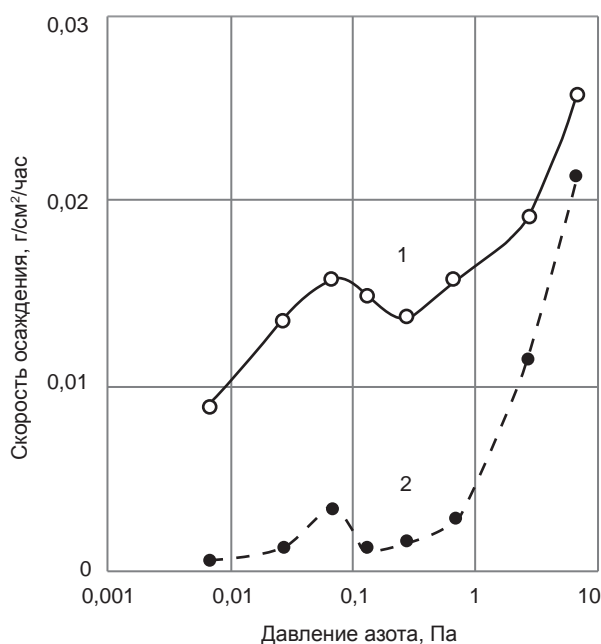


Рис. 1. Влияние давления азота на скорость осаждения покрытий на лицевую (1) и обратную (2) поверхности образцов при потенциале образцов — 300 В

В области давлений $\sim 0,01$ — $0,2$ Па для лицевой и обратной поверхности образца наблюдается монотонный рост скорости осаждения покрытий. Это может быть связано со следующими факторами. Первый — понижение кратности заряда ионов циркония при их перезарядке в газе, приводящее к

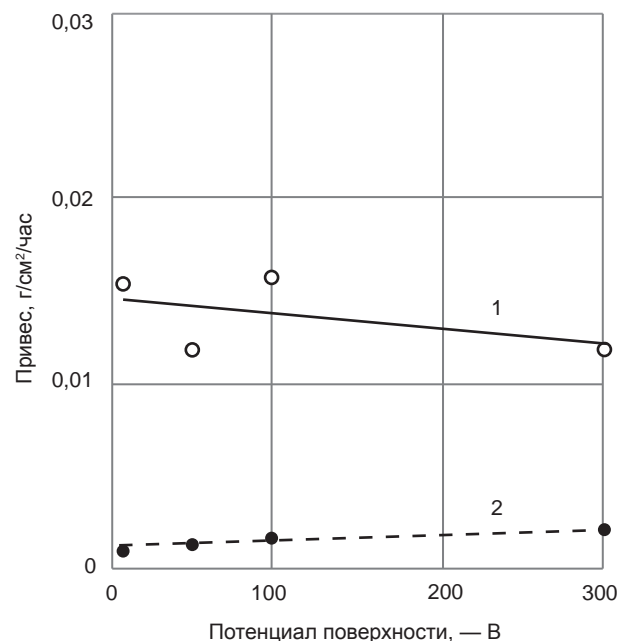
уменьшению их энергии и, следовательно, распыляющей способности при ударе о поверхность конденсации.

Второй фактор — уменьшение скорости распыления конденсата при увеличении в нем содержания нитридной фазы [6]. Снижение скорости осаждения на лицевую и обратную поверхность образцов в области давлений $\sim 0,05$ — $0,2$ Па связано с упругим рассеянием ионов и нейтральных атомов металла на частицах газа.

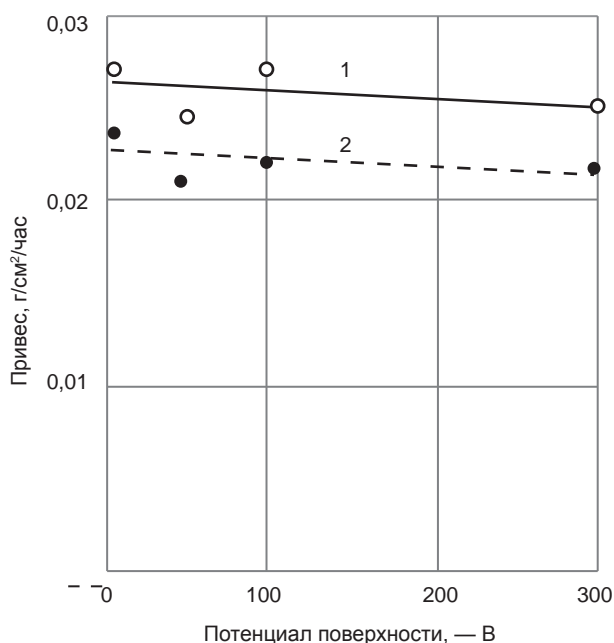
Повышение скорости осаждения на обе поверхности образцов обусловлено торможением электронов плазмы (см. выше). Повышение давления азота выше 6,65 Па приводило к значительному ухудшению стабильности горения дуги. В связи с этим эксперименты при более высоком давлении азота не проводились.

Ухудшение стабильности горения дуги связано с образованием на поверхности анода пленки нитрида циркония с повышенным содержанием азота. По литературным данным [7] такие пленки обладают на 3 порядка более высоким удельным сопротивлением по сравнению с пленками стехиометрического состава.

Изменение потенциала образцов в пределах от плавающего (-6 В) до -300 В не оказывает существенного влияния на скорость осаждения покрытий (рис. 2).



a



б

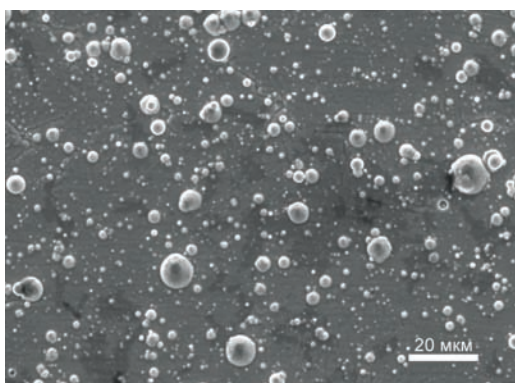
Рис. 2. Влияние потенциала образцов на скорость осаждения покрытий на лицевую — 1 и обратную — 2 поверхность при давлении азота 0,665 (а) и 6,65 Па (б)

Однако, влияние потенциала образцов на структуру и свойства покрытий (см. ниже) весьма существенно.

Морфология поверхности покрытий

Микрофотографии поверхности образцов, полученные с помощью растрового электронного микроскопа, представлены на рис. 3. Макродефекты покрытий на образцах, полученных при давлении 0,665 Па, можно идентифицировать как капли катодного материала [8].

Их количество уменьшается с ростом потенциала подложки. Данное обстоятельство связано с тем, что большая часть капель, как и любое тело, помещенное в плазму, приобретает отрицательный (плавающий)



а

потенциал и отталкивается поверхностью образца, на которую подан отрицательный потенциал.

Однако, некоторые капли, двигаясь от катода к поверхности конденсации, могут нагреваться до температуры, при которой возникает термоэлектронная эмиссия [9, 10] и они приобретают положительный потенциал.

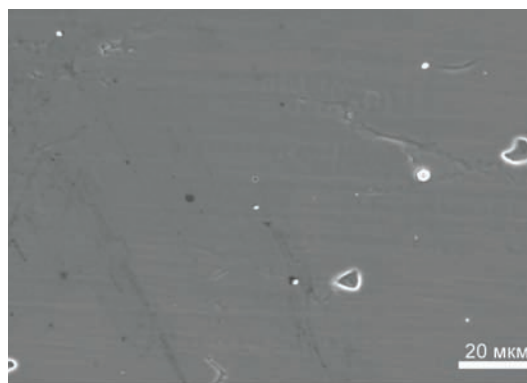
Это приводит к увеличению потока плазменных электронов на каплю и, как следствие, резкому росту ее температуры. При этом, [10] унос тепла за счет испарения атомов и излучения уже не компенсирует поток тепла из плазмы на каплю, и температура капли растет до температур порядка 5000—7000 К, пока поток тепла на каплю не уравнивается уносом тепла эмитированными с капли электронами.

Эффект нагрева капель можно ожидать для материалов, сочетающих относительно малую работу выхода электронов $e\phi$ и высокую температуру плавления $T_{пл}$.

К таким материалам относится цирконий ($e\phi = 3,9$ эВ, $T_{пл} = 2125$ К). Ускоряясь в слое объемного заряда на границе плазма — поверхность, положительно заряженные капли за счет термического и механического воздействия приводят к возникновению на лицевой поверхности образца с покрытием образований в виде кратеров, представленных на рис. 4.

При плавающем потенциале поверхности такие образования не наблюдаются.

На лицевой и обратной поверхностях образцов с покрытиями, получаемыми при давлении азота 6,65 Па и плавающем потенциале, образуется глобулярная пленка, состоящая из более мелких глобул. Размер крупных глобул достигает нескольких десятков



б

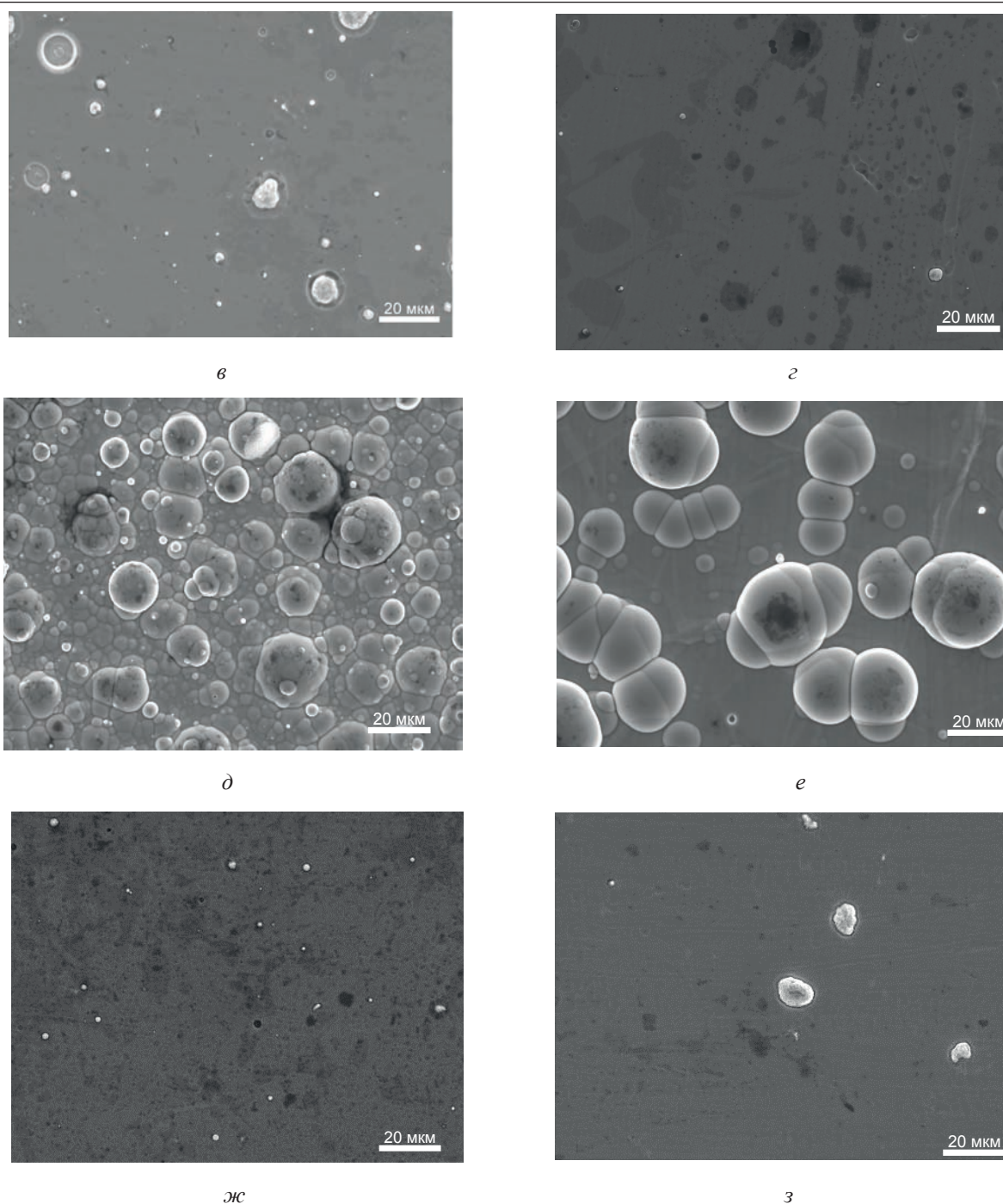


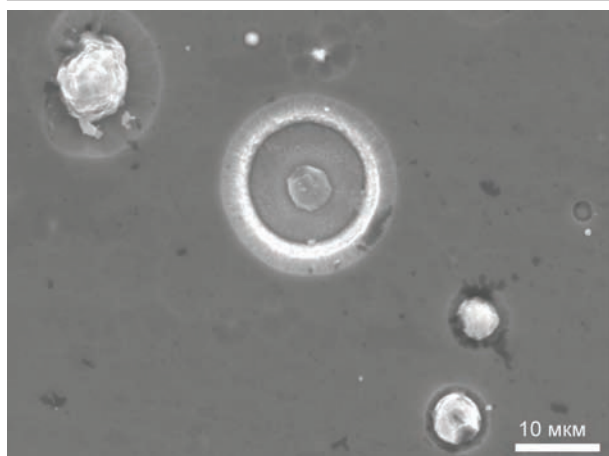
Рис. 3. Микрофотографии поверхности покрытий, полученных на лицевой (*а, в, д, ж*) и обратной (*б, з, е, з*) поверхностях образцов при давлении азота 0,66 Па (*а — з*) и 6,65 Па (*д — з*). Потенциал поверхности: — 6 В (плавающий) *а, б, д, е*; — 300 В *в, з, ж, з*. Увеличение $\times 1000$

микрон (рис. 3 *д, е*). При подаче на поверхность образца отрицательного потенциала количество и размер глобул резко уменьшается (рис. 3 *ж, з*). Фиксируемые глобулы приобретают некоторую огранку (рис. 5). Глобулярные пленки подобного типа образуются на внутренних конструктивных элементах термоядерных установок при осаждении на них продуктов эрозии компонентов установки, контактирующих с плазмой [11].

Здесь же рассматриваются два подхода к объяснению образования таких структур.

В первом подходе рост структуры рассматривается как результат непосредственного осаждения и прилипания частиц к поверхности.

Во втором подходе считается, развитие структуры является следствием роста дендритов в результате диффузионной подвижности частиц на поверхности. Для выяснения



а



б

Рис. 4. Фрагменты поверхности покрытий, полученных на лицевой поверхности образца при давлении азота 0,66 Па. Потенциал поверхности — 300 В. Увеличение $\times 3000$ — а $\times 10000$ — б

механизма роста глобулярной пленки в наших условиях необходимы дополнительные экспериментальные и теоретические исследования.

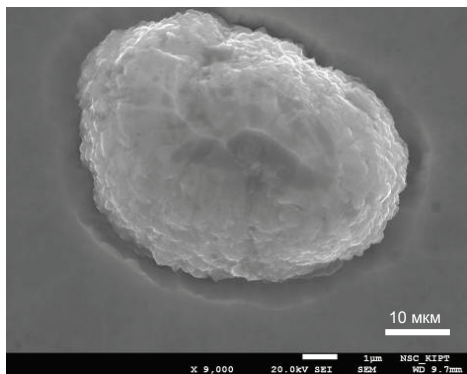
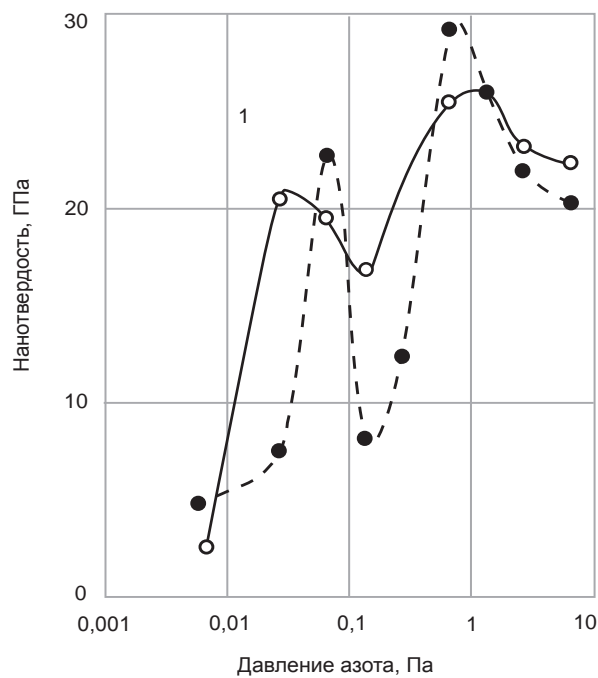


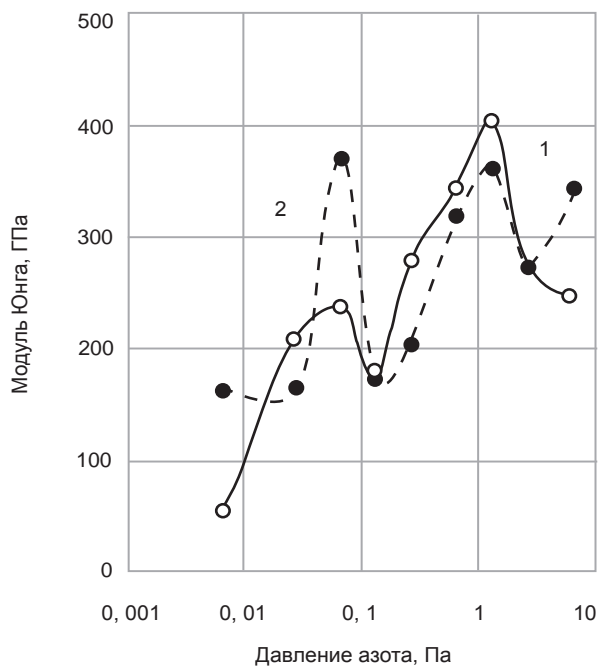
Рис. 5. Фрагмент поверхности покрытия, полученного на обратной поверхности образца при давлении азота 6,65 Па. Потенциал поверхности — 300 В. Увеличение $\times 9000$

Механические свойства

На рис. 6 приведены зависимости нанотвердости и модуля Юнга от давления азота. При наноиндентировании твердость и модуль упругости измеряли, используя метод непрерывного измерения жесткости (CSM). В качестве эталонного образца для начальной калибровки использовался плавленый кварц.



а



б

Рис. 6. Зависимости нанотвердости (а) и модуля Юнга (б) от давления азота для лицевой 1, и обратной 2 поверхности. Потенциал поверхности — 300 В

В настоящей работе типичный эксперимент по индентированию состоит из семи последовательных этапов: приближение к поверхности; определение контактной точки; нагружение до пиковой нагрузки; выдержка пирамиды при пиковой нагрузке в течение 10 с; разгрузка до 90 % от пиковой нагрузки; выдержка пирамиды в течение 100 с при нагрузке 10 % от пиковой для устранения теплового дрейфа; и, наконец, полное снятие нагрузки. Из диаграмм нагружения с использованием методики Оливера—Фарра [12] определяли твердость и модуль Юнга. Наноиндентирование выполнялось для лицевой и обратной поверхности образцов с покрытием ZrN.

Характер зависимости нанотвердости от давления азота для циркония аналогичен зависимости микротвердости от давления азота для титана [13]. Авторы работы [13] объясняют наблюдаемый характер зависимости изменениями фазового состава конденсатов. Максимумы микротвердости соответствует конденсатам, обладающим максимальной гетерофазностью состава.

Можно предположить, что и для циркония, получаемого в близких условиях, характер зависимости нанотвердости и модуля Юнга от давления также связан с изменением фазового состава конденсатов.

Отличая в характере зависимостей нанотвердости от напряжения смещения, полученные при различном давлении газа связаны с изменением состояния азота, который поступает в зону реакции (на подложку) [13]. Так при давлении 0,665 Па на подкладку поступает молекулярный азот, а при 6,65 Па атомарный или частично диссоциированный азот. В первом случае для протекания реакции синтеза нужно подведение энергии, необходимой для атомизации, поскольку энергии ионов в плазме оказывается недостаточно.

Подведение дополнительной энергии осуществляется за счет подачи отрицательного напряжения смещения на подложку.

При большем давлении дополнительная энергия для атомизации азота не нужна и зависимость нанотвердости от напряжения смещения отсутствует. Однако, изменение

напряжения при таком давлении оказывает существенное влияние на структуру и другие физические свойства конденсатов.

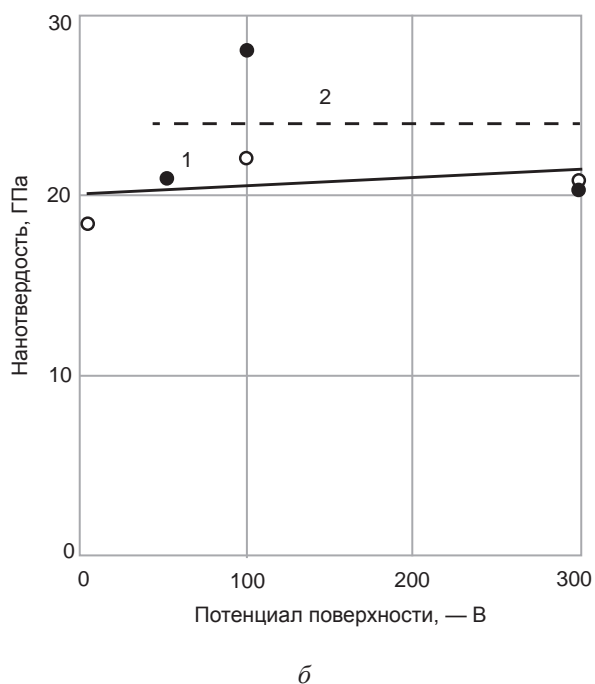
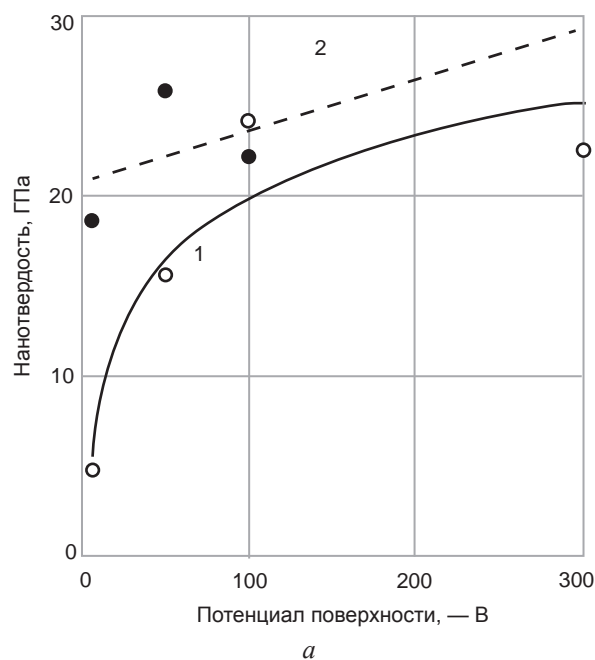


Рис. 7. Зависимости нанотвердости от потенциала подложки для лицевой — 1 и обратной — 2 поверхности при давлении азота 0,665 (а) и 6,65 Па (б)

Дифрактометрические исследования

Для дифрактометрических исследований были взяты следующие образцы с покрытиями, полученные на лицевой (образцы № 4 и 8) обратной (образцы № 4а и 8а) поверхностей при давлении 6,65 Па и при потенциалах поверхности — 6 В (плавающий потенциал) — № 8 и 8а и — 300 В — № 4 и 4а.

Для определения характеристик дифракционных максимумов (угловое положение 2θ , интенсивность I , интегральная полуширина B) проводилась стандартная обработка дифрактограмм: 1) удаление фона; 2) сглаживание; 3) выделение $K_{\alpha 1}$ — дублета; 4) аппроксимация дифракционного пика функцией псевдо-Фойгта.

Анализ субструктурных характеристик (размер областей когерентного рассеяния ОКР и уровня микродеформаций) проводился по интегральной ширине дифракционных линий (метод Вильямсона-Холла).

Исследование макронапряжений в образцах проводилось $\sin^2\psi$ -методом. В основе метода лежит тот факт, что зональные напряжения однородно смещают положение дифракционного пика, следовательно, так же меняются и межплоскостные расстояния d .

Анализ макронапряжений проводился по линии (511), критерием выбора служило то, что пик находится в прецизионной области углов ($2\theta \approx 122^\circ$) и имеет достаточную интенсивность и острую форму профиля для точного определения межплоскостного расстояния d .

Погрешность определения параметра решетки при этом составляет $\Delta d = 2 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$. Значения текстурных коэффициентов для плоскостей (hkl) рассчитывались по формуле:

$$T_c = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\frac{1}{n} \sum_1^n I(hkl)/I_0(hkl)},$$

где $I(hkl)$ — интенсивность от плоскостей (hkl) для текстурированного образца; $I_0(hkl)$ — интенсивность от плоскостей (hkl) для порошкового образца (расчетные значения); n — измеренное количество рефлексов на дифрактограмме.

Значения текстурных коэффициентов T_c для плоскостей пропорциональны количеству зерен, которые ориентированы соответствующей кристаллографической плоскостью параллельно поверхности образца.

Дифрактограммы образцов представлены на рис. 8, значения текстурных коэффициентов T_c сведены в табл. 1. Во всех образцах присутствует кубический нитрид циркония

ZrN (база данных ICDD PDF-2 № 35-0753, пр. группа 225, литературное значение параметра решетки равно $a = 4,57756 \text{ \AA}$).

На дифрактограммах образцов, полученных при плавающем потенциале, присутствует небольшое гало в области углов $2\theta = 26^\circ$ — 36° . Это свидетельствует о наличии в них рентгеноаморфной фазы.

Параметр решетки ZrN в образце, полученном при потенциале — 300 В, (№ 4 лицевая поверхность) равен $a = 4,593 \pm 1 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$, что существенно больше литературного значения $a = 4,57756 \text{ \AA}$.

Распределение интенсивностей отличается от порошкового, интенсивность линии (311) значительно выше (см. табл. 1), что свидетельствует о преимущественной ориентации кристаллов плоскостью (311) параллельно поверхности образца.

Уровень макронапряжений составляет $\sigma_\phi = -4,5 \text{ ГПа}$, то есть в поверхностном слое образца действуют значительные сжимающие напряжения. О больших сжимающих напряжениях в покрытиях ZrN сообщалось ранее в работах [14, 15]. Субструктурные характеристики этого образца были следующими: размер ОКР (средневзвешенный по объему) составил $L = 73,0 \text{ нм}$ при уровне микродеформаций $\varepsilon = 2,56 \cdot 10^{-3}$ (искажения решетки составляют $\approx 0,25 \%$).

Аналогичная ситуация наблюдается и для образца № 4а (обратная поверхность) потенциал — 300 В). Параметр решетки ZrN равен $a = 4,595 \pm 1 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$. Как и образце № 4, кристаллиты преимущественно ориентированы плоскостью (311) параллельно поверхности.

В поверхностном слое образца реализуются значительные сжимающие напряжения $\sigma_\phi = -5 \text{ ГПа}$, что превышает значения для образца № 4. Размер ОКР (средневзвешенный по объему) несколько больше, чем в образце № 4, и составляет $L = 84,6 \text{ нм}$ при уровне микродеформаций $\varepsilon = 3,01 \cdot 10^{-3}$.

Для образцов, полученных при плавающем потенциале (№ 8 и № 8а) распределение интенсивностей в большей мере соответствует порошковому состоянию, хотя интенсивность линии (200) немного повышена. Это свидетельствует о слаботекстурированном состоянии в данных образцах, с

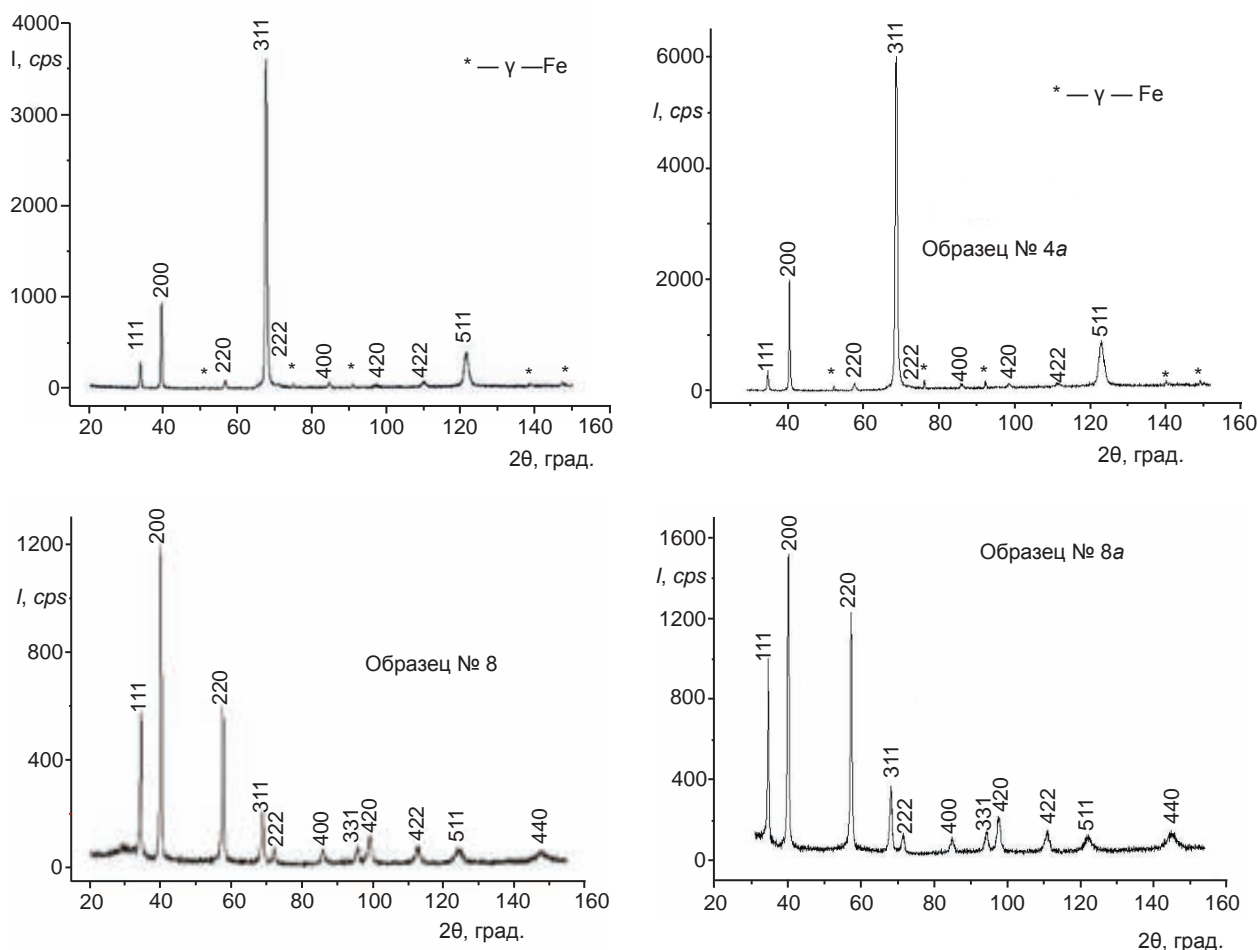


Рис. 8. Дифрактограммы образцов с покрытиями ZrN, полученными на лицевой (образцы № 4 и 8) и обратной (4а и 8а) поверхностях. Давление азота 6,65 Па. Потенциал поверхности: — 300 В — образцы № 4 и 4а; — 6 В (плавающий) — образцы № 8 и 8 а

преимущественной ориентацией зерен плоскостью (200) параллельно поверхности. Параметры решетки значительно меньше, чем у двух предыдущих образцов, и составляют: $a = 4,5490 \pm 6 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$ и $a = 4,5477 \pm 6 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$, соответственно для образца № 8 и № 8а. Напряжения в данных образцах являются растягивающими.

Так в образце №8 уровень растягивающих напряжений в поверхностном слое составляет $\sigma_\phi = 0,43 \text{ ГПа}$, а для образца № 8а немного больше — $\sigma_\phi = 0,58 \text{ ГПа}$.

По-видимому, наблюдаемое уменьшение параметра решетки в этих образцах обусловлено изменением знака и величины напряжений.

Субструктурные характеристики рассматриваемых образцов имеют практически одинаковые значения. Так, в образце № 8 размер ОКР (средневзвешенный по объему) составил $L = 74,1 \text{ нм}$ при уровне микродеформаций $\varepsilon = 4,45 \cdot 10^{-3}$ (искажения решетки $\approx 0,45 \%$). В образце № 8а размер ОКР (средневзвешенный по объему) равен $L = 73,4 \text{ нм}$

Таблица 1

Тектурные коэффициенты T_c отражений $\{hkl\}$ для исследуемых образцов

№	$\{hkl\}$	111	200	220	311	331	420	422	511
4		0,13	0,54	0,07	5,39	—	0,07	0,17	1,62
4а		0,10	0,71	0,06	5,39	—	0,10	0,11	2,12
8		0,91	2,19	1,88	0,85	0,63	0,82	0,60	0,63
8а		1,24	2,19	3,10	1,12	0,89	1,17	0,72	0,75

при уровне микродеформаций $\varepsilon = 4,51 \cdot 10^{-3}$ (искажения решетки $\approx 0,45\%$).

ВЫВОДЫ

1. В области давлений 0,2—6,65 Па наблюдается существенное повышение скорости осаждения покрытий на основе нитрида циркония, обусловленное торможением электронного компонента плазмы при столкновениях с молекулами азота.
2. Изменение напряжения смещения не оказывает существенного влияния на скорость осаждения конденсатов, однако, влияет на их структурные особенности и механические свойства.
3. Покрытия нитрида циркония обладают высокими значениями нанотвердости (до 30 ГПа) и модуля Юнга (до 400 ГПа).
4. Повышение отрицательного напряжения смещения ведет к уменьшению содержания капельной фазы эрозии катода в конденсатах. При давлении 0,66 Па на лицевой поверхности образцов присутствуют образования (кратеры), связанные, по видимому, с воздействием положительно заряженных капель на поверхность получаемого покрытия. При давлении 6,65 Па на лицевой и обратной поверхности образцов образуются глобулярные пленки [11]. Количество, форма и размер глобул зависят от потенциала подложки.
5. Дифрактометрические исследования образцов показали, что покрытия состоят в основном из кубического нитрида циркония ZrN. Однако, в образцах, получаемых при плавающем потенциале, на дифрактограммах присутствует слабое гало, что говорит о наличии в них некоторого количества рентгеноаморфной фазы. Покрытия, получаемые на лицевых и обратных поверхностях, имеют близкие структурные характеристики. Размер ОКР в образцах имеет практически одинаковые значения (≈ 73 —74 нм), за исключением покрытия, полученного на обратной поверхности при потенциале — 300 В, для которого размер ОКР составил $L = 84,6$ нм. При этом уровень микродеформаций при плавающем потенциале составляет $\varepsilon \approx 4,5 \cdot 10^{-3}$, что несколько выше, чем при потенциале — 300 В для лицевой и обратной поверхности ($\varepsilon = 2,56 \cdot 10^{-3}$ и $\varepsilon = 3,01 \cdot 10^{-3}$, соответственно).
6. В образцах, полученных при потенциале — 300 В, действуют значительные сжимающие напряжения ($\sigma_{\varphi} = -4,5$ ГПа и $\sigma_{\varphi} = -5$ ГПа для лицевой и обратной поверхности, соответственно). В образцах, полученных при плавающем потенциале, наоборот, действуют растягивающие напряжения ($\sigma_{\varphi} = 0,43$ ГПа и $\sigma_{\varphi} = 0,58$ ГПа для лицевой и обратной поверхности, соответственно).
7. Обнаружены существенные различия в текстуре исследуемых образцов, полученных при различном потенциале. Так, при потенциале — 300 В присутствует сильная текстура, характеризующаяся преимущественной ориентацией зерен плоскостью (311) параллельно поверхности. При плавающем потенциале наблюдается слаботекстурированное состояние с преимущественной ориентацией зерен плоскостью (200) параллельно поверхности.
8. Из сравнения экспериментальных результатов с литературными данными [15, 16] для образцов, полученных различными методами, можно сделать вывод, что увеличения давления азота приводит к формированию покрытия с повышенным содержанием азота. При этом в покрытии реализуется двухфазное состояние — наряду с кубическим нитридом циркония стехиометрического (или даже сверхстехиометрического состава) в покрытии присутствует рентгеноаморфный нитрид, которому приписывают состав Zr_3N_4 [7]. Изменения фазового состава покрытий приводит к изменению их оптических характеристик (цвета), электропроводности и уровня макронапряжений в них.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аксенов И. И., Андреев А. А., Романов А. А., Падалка В. Г., Толоч В. Т., Хороших В. М. и др., Покрытия, полученные конденсацией плазменных потоков в вакууме (способ конденсации с ионной бомбардировкой) // УФЖ. — 1979. — Т. 24, № 4. — С. 515—525.

2. Хороших В. М., Леонов С. А., Белоус В. А. Влияние геометрии подложки на процесс конденсации ионно-плазменных покрытий // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (17). — 2008. — № 1, С. 72—76.
3. Хороших В. М., Леонов С. А. О характере влияния различных газов на процесс конденсации покрытий из плазмы вакуумной дуги // Физическая инженерия поверхности. — 2009. — Т. 7, № 3. — С. 268—272.
4. Хороших В. М. Плазма вакуумной дуги в присутствии газа в разрядном промежутке // Физическая инженерия поверхности. — 2005. — Т. 3, № 1—2. — С. 82—96.
5. Саблев Л. П., Долотов Ю. И., Ступак Р. И., Осипов В. А. Электродуговой испаритель металлов с магнитным удержанием катодного пятна // ПТЭ. — 1976. — № 4. — С. 247—298.
6. Хороших В. М. Эрозия катода и расход массы катодного материала в стационарной дуге низкого давления // Физическая инженерия поверхности. — 2004. — Т. 2, № 4. — С. 184—199.
7. Norouzia Shahab, Mojtahedzadeh Larijani Majid, Reza Afzalzaden D. Effect of nitrogen flow ratio on structure and properties of zirconium nitride films on Si (100) prepared by ion beam sputtering. *Bull. Mater. Sci.* — 2012. — Vol. 35, No. 5. — P. 885—887.
8. Хороших В. М. Капельная фаза эрозии катода стационарной вакуумной дуги // Физическая инженерия поверхности. — 2004. — Т. 2, № 4. — С. 200—213.
9. Cheng Zhongyuan, Wang Min, Zou Jiyan. Thermal analysis of macroparticles during vacuum arc deposition of TiN. *Surface & Coating Technology*. — 1997. — Vol. 92. — P. 50—55.
10. Козырев А. В., Шишков А. Н. Два режима теплообмена металлической макрочастицы в неравновесной плазме // Письма в ЖТФ. — 2002. — Т. 28, № 12. — С. 33—39.
11. Крауз В. И., Мартыненко Ю. В., Свечников Н. Ю., Смирнов В. П., Станкевич В. Г., Химченко Л. Н. Наноструктуры в установках управляемого термоядерного синтеза // УФН. — 2010. — Т. 180, № 10. — С. 1055—1080.
12. Oliver W. C., Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // *J. Mater. Res.*, 1992, 7(6). — P. 1564—1583.
13. Аксенов И. И., Антуфьев Ю. П., Брень В. Г., Хороших В. М. Влияние давления газа в реакционном объеме на процесс синтеза нитридов при конденсации плазмы металлов // *Химия высоких энергий*. — 1986. — Т. 20, № 1. — С. 82—86.
14. Koutsokeras L. E. and Abadias G. Intrinsic stress in ZrN thin films: Evaluation of grain boundary contribution from in situ wafer curvature and ex situ x-ray diffraction techniques // *J. Appl. Phys.* — 2012. — Vol. 111. — P. 093509.
15. Chiou S. Y. and Bing Hwang Bing H. Residual stress and strains of highly textured ZrN films examined by x-ray diffraction methods // *J. Phys. D.: Appl. Phys.* — 1998. — Vol. 31. — P. 349—354.
16. Beniaa H. M., Guemmaza M., Schmerberb G., Mosserb A., Parlebas J. C. Optical properties of non-stoichiometric sputtered zirconium nitride films. // *Applied Science*. — 2003. — Vol. 211. — P. 146—155.

LITERATURA

1. Akseonov I. I., Andreev A. A., Romanov A. A., Padalka V. G., Tolok V. T., Horoshih V. M. i dr., Pokrytiya, poluchennye kondensaciej plazmennyyh potokov v vakuume (sposob kondensacii s ionnoj bombardirovkoj) // *UFZh*. — 1979. — Vol. 24, No. 4. — P. 515—525.
2. Horoshih V. M., Leonov S. A., Belous V. A. Vliyanie geometrii podlozhki na process kondensacii ionno-plazmennyyh pokrytij // *Voprosy atomnoj nauki i tehniki. Seriya: Vakuuum, chistye materialy, sverhprovodniki (17)*. — 2008. — No. 1. — P. 72—76.
3. Horoshih V. M., Leonov S. A. O haraktere vliyaniya razlichnyh gazov na process kondensacii pokrytij iz plazmy vakuumnoj dugi // *Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti*. — 2009, Vol. 7, No. 3. — P. 268—272.
4. Horoshih V. M. Plazma vakuumnoj dugi v prisutstvie gaza v razryadnom promezhutke // *Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti*. — 2005. — Vol. 3, No. 1—2. — P. 82—96.
5. Sablev L. P., Dolotov Yu. I., Stupak R. I., Osipov V. A. Elektrodugovoj isparitel' metallov s magnitnym uderzhaniem katodnogo pyatna // *PTE*. — 1976. — No. 4. — P. 247—298.
6. Horoshih V. M. Eroziya katoda i rashod massy katodnogo materiala v stacionarnoj duge nizkogo davleniya // *Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti*. — 2004. — Vol. 2, No. 4. — P. 184—199.
7. Norouzia Shahab, Mojtahedzadeh Larijani Majid, Reza Afzalzaden D. Effect of nitrogen flow ratio on structure and properties of zirconium nitride films on Si (100) prepared by ion beam

- sputtering. Bull. Mater. Sci. — 2012. — Vol. 35, No. 5. — P. 885—887.
8. Horoshih V. M. Kapel'naya faza erozii katoda stacionarnoj vakuumnoj dugi // Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. — 2004. — Vol. 2, No. 4. — P. 200—213.
 9. Cheng Zhongyuan, Wang Min, Zou Jiyuan. Thermal analysis of macroparticles during vacuum arc deposition of TiN. Surface & Coating Technology. — 1997. — Vol. 92. — P. 50—55.
 10. Kozyrev A. V., Shishkov A. N. Dva rezhima teploobmena metallicheskoj makrochasticy v neravnovesnoj plazme // Pis'ma v ZhTF. — 2002. — Vol. 28, No. 12. — P. 33—39.
 11. Krauz V. I., Martynenko Yu. V., Svechnikov N. Yu., Smirnov V. P., Stankevich V. G., Himchenko L. N. Nanostruktury v ustanovkah upravlyaemogo termoyadernogo sinteza // UFN. — 2010. — Vol. 180, No. 10. — P. 1055—1080.
 12. Oliver W. C., Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res., 1992, 7(6). — P. 1564—1583.
 13. Aksenov I. I., Antuf'ev Yu. P., Bren' V. G., Horoshih V. M. Vliyanie davleniya gaza v reakcionnom obeme na process sinteza nitridov pri kondensacii plazmy metallov // Himiya vysokih energij. — 1986. — Vol. 20, No. 1. — P. 82—86.
 14. Koutsokeras L. E. and Abadias G. Intrinsic stress in ZrN thin films: Evaluation of grain boundary contribution from in situ wafer curvature and ex situ x-ray diffraction techniques // J. Appl. Phys. — 2012. — Vol. 111. — P. 093509.
 15. Chiou S. Y. and Bing Hwang Bing H. Residual stress and strains of highly textured ZrN films examined by x-ray diffraction methods // J. Phys. D.: Appl. Phys. — 1998. — Vol. 31. — P. 349—354.
 16. Beniaa H. M., Guemmaza M., Schmerberb G., Mosserb A., Parlebas J. C. Optical properties of non-stoichiometric sputtered zirconium nitride films. Applied Science. — 2003. — Vol. 211. — P. 146—155.