

УДК 539.23;539.216.1

## МИКРОСТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ $ZrN/SiN_x$ , СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО ОСАЖДЕНИЯ

В. В. УГЛОВ<sup>1)</sup>, С. В. ЗЛОЦКИЙ<sup>1)</sup>, И. А. СОЛОДУХИН<sup>1)</sup>, А. А. МАЛАШЕВИЧ<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

В работе исследованы микроструктура и фазовый состав многослойных наноразмерных покрытий  $ZrN/SiN_x$  с различными толщинами отдельных слоев  $ZrN$  и  $SiN_x$ . С помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения установлено, что исследуемые покрытия, сформированные методом реактивного магнетронного осаждения, представляют собой чередующиеся слои  $ZrN$  и  $SiN_x$ . Метод рентгеновской рефлектометрии позволил определить плотность, толщину, а также шероховатость поверхности отдельных слоев  $ZrN$  и  $SiN_x$ . Рентгеноструктурный анализ показал, что слои  $ZrN$  и  $SiN_x$  обладают кристаллической и аморфной структурой соответственно. Фазовый состав моонитридных покрытий  $ZrN$  характеризуется наличием фазы  $ZrN$  с преимущественной ориентацией (111). Результаты исследований фазового состава указывают на изменение преимущественной ориентации от (111), наблюдаемой для моонитридной пленки  $ZrN$ , к (200), которая образуется при формировании многослойных покрытий  $ZrN/SiN_x$ .

**Ключевые слова:** многослойные покрытия; микроструктура; фазовый состав; реактивное магнетронное осаждение.

## MICROSTRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF $ZrN/SiN_x$ MULTILAYERED COATINGS FORMED BY REACTIVE MAGNETRON DEPOSITION

V. V. UGLOV<sup>a</sup>, S. V. ZLOTSKI<sup>a</sup>, I. A. SOLODUKHIN<sup>a</sup>, A. A. MALASHEVICH<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: A. A. Malashevich (malashevich@bsu.by)

In the present work, the microstructure and phase composition of multilayered nanoscaled  $ZrN/SiN_x$  coatings with different thicknesses of individual  $ZrN$  and  $SiN_x$  layers were investigated. The results of transmission electron microscopy (HRTEM) showed that multilayer  $ZrN/SiN_x$  coatings formed by reactive magnetron deposition are alternating layers of

### Образец цитирования:

Углов ВВ, Злоцкий СВ, Солодухин ИА, Малашевич АА. Микроструктура и фазовый состав многослойных покрытий  $ZrN/SiN_x$ , сформированных методом реактивного магнетронного осаждения. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2019;2:105–111. <https://doi.org/10.33581/2520-2243-2019-2-105-111>

### For citation:

Uglov VV, Zlotski SV, Solodukhin IA, Malashevich AA. Microstructure and phase composition of  $ZrN/SiN_x$  multilayered coatings formed by reactive magnetron deposition. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2019;2:105–111. Russian. <https://doi.org/10.33581/2520-2243-2019-2-105-111>

### Авторы:

**Владимир Васильевич Углов** – доктор физико-математических наук, профессор; заведующий кафедрой физики твердого тела физического факультета.

**Сергей Владимирович Злоцкий** – кандидат физико-математических наук; старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории физики ионно-плазменной модификации твердых тел кафедры физики твердого тела физического факультета.

**Игорь Анатольевич Солодухин** – кандидат физико-математических наук, доцент; заместитель декана физического факультета.

**Александр Анатольевич Малашевич** – аспирант кафедры физики твердого тела физического факультета. Научный руководитель – В. В. Углов.

### Authors:

**Vladimir V. Uglov**, doctor of science (physics and mathematics), full professor; head of the department of solid-state physics, faculty of physics.

[uglov@bsu.by](mailto:uglov@bsu.by)

**Sergey V. Zlotski**, PhD (physics and mathematics); senior researcher at the research laboratory of physics of ion-plasma modification of solids, department of solid-state physics, faculty of physics.

[zlotski@bsu.by](mailto:zlotski@bsu.by)

**Igor A. Solodukhin**, PhD (physics and mathematics), docent; deputy dean at the faculty of physics.

[solodukhin@bsu.by](mailto:solodukhin@bsu.by)

**Alexander A. Malashevich**, postgraduate student at the department of solid-state physics, faculty of physics.

[malashevich@bsu.by](mailto:malashevich@bsu.by)

ZrN and SiN<sub>x</sub>. The X-ray reflectometry (XRR) method made it possible to determine the density, thickness, and surface roughness of individual ZrN and SiN<sub>x</sub> layers. X-ray diffraction analysis showed that ZrN and SiN<sub>x</sub> layers have a crystalline and amorphous structure, respectively. The phase composition of mononitride ZrN coatings is characterized by the presence ZrN phase with preferential orientation (111). Phase composition results indicate a change in the preferential orientation from (111) observed for the mononitride ZrN films, to (200) forming in the multilayered ZrN/SiN<sub>x</sub> coatings.

**Keywords:** multilayered coatings; microstructure; phase composition; reactive magnetron deposition.

## Введение

Тонкие пленки на основе нитридов переходных металлов интенсивно используются в качестве защитных покрытий благодаря их высокой твердости, износостойкости и коррозионной стойкости, химической и термической стабильности, низкому коэффициенту трения [1–5]. Функциональные свойства таких покрытий также востребованы в микроэлектронике и оптике. Изначально в качестве защитных пленок применялись покрытия на основе чистых переходных металлов (чаще всего Ti, Cr, Zr, Al), а также их нитридов (MeN). Однако для дальнейшего улучшения свойств покрытий на основе нитридов были разработаны более сложные системы: многокомпонентные пленки (Ti – Ta – N, Ti – Zr – N, Ti – Nb – N, Ti – Mo – N), нанокомпозиты и многослойные наноструктуры.

В настоящее время проводится широкий спектр исследований, связанных с изучением структуры и функциональных свойств многослойных наноразмерных покрытий на основе переходных металлов и их нитридов (Me/Me, Me/MeN, MeN/MeN).

В [6–9] изучены многослойные наноразмерные металлические покрытия, обладающие структурой Me/Me (Au/Ni, Ni/Mo, Ti/Fe, Ti/W). Данные работы посвящены исследованию термической стабильности, а также зависимости напряжений в металлических слоях от глубины их расположения в условиях радиационной и термической обработки. В [7] показано, что в результате отжига многослойного покрытия Au/Ni происходит образование метастабильных фаз Au<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub> при температурах выше 230 °C, что свидетельствует о невысокой термической стабильности данных структур.

Также существует ряд работ, в которых изучаются многослойные покрытия со структурой Me/MeN, MeN/MeN (Cu/TiN, Cr/CrN, TiN/MoN, ZrN/CrN, TiN/CrN, TiN/NbN, TiN/TaN), представляющие большой научный и практический интерес [10–12]. Результаты исследований [12], посвященные сравнительному анализу стойкости к окислению многослойных нитридных (TiN/CrN) и монослойных (TiN) покрытий, указывают на повышенную стойкость к окислению первых. Образцы с указанными выше покрытиями отжигались в атмосфере кислорода при температуре 850 °C в течение 1 ч, затем измерялся их привес массы. Величина прироста массы образца с многослойным покрытием TiN/CrN была на порядок меньше, чем для образца с монослойным покрытием TiN, что указывает на более высокую стойкость многослойных покрытий к окислению.

Одним из перспективных направлений современного материаловедения является разработка многослойных нитридных покрытий, устойчивых к радиационному воздействию, которые могли бы использоваться в качестве защитных для ответственных узлов ядерных энергетических установок (ЯЭУ). Данное направление имеет важное значение наряду с созданием конструкционных материалов для ЯЭУ 4-го поколения, например дисперсно-упрочненных сталей.

Радиационное воздействие, возникающее в процессе эксплуатации ЯЭУ, приводит к формированию различных видов повреждений (охрупчивание, порообразование, блистеринг, ползучесть и т. д.), которые способствуют разрушению материалов. В связи с этим востребованы технологии улучшения свойств защитных покрытий. Известно, что наличие границ раздела в многослойных покрытиях, действующих как эффективные стоки радиационных точечных дефектов, позволяет существенно улучшить радиационную стойкость материала.

Настоящее исследование посвящено изучению микроструктуры и фазового состава полученных в процессе реактивного магнетронного осаждения многослойных наноразмерных покрытий ZrN/SiN<sub>x</sub>, в которых слои ZrN и SiN<sub>x</sub> представляют собой кристаллическую и аморфную фазы соответственно. Подобного рода многослойные структуры на основе кристаллических и аморфных слоев, в отличие от упомянутых ранее систем Me/Me, Me/MeN, MeN/MeN, в настоящее время недостаточно изучены и представляют интерес для их практического применения в качестве защитных покрытий в условиях высоких радиационных нагрузок (высокие дозы и энергии).

## Методика эксперимента

Многослойные покрытия ZrN/SiN<sub>x</sub> с различными толщинами индивидуальных слоев получались методом магнетронного осаждения в вакуумной камере (базовое давление менее 10<sup>-5</sup> Па), оборудованной двумя катодами (Zr, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) и криогенным насосом (максимальная скорость откачки 500 л/с). Пленки

осаждались при температуре 300 °С на подложки монокристаллического Si (100) с термически выращенным слоем SiO<sub>2</sub> толщиной 10 нм. В процессе осаждения к подложке прикладывали постоянное напряжение смещения –60 В. Подложка вращалась со скоростью 15 об/мин в течение всего процесса, чтобы обеспечить равномерную толщину покрытия.

Водоохлаждаемые мишени Zr (чистота 99,92 вес. %) и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (чистота 99,99 вес. %) диаметром 7,62 см располагались на расстоянии 18 см от держателя подложки. Осаждение покрытий происходило в атмосфере Ar + N<sub>2</sub>. Мишень Zr расплывалась в режиме несбалансированной конфигурации магнитного поля с использованием источника постоянного тока, в то время как для мишени Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> высокочастотный источник питания имел сбалансированный режим. Особое внимание уделялось контролю состояния поверхности объекта перед началом осаждения с использованием многоэтапной процедуры очистки мишени. Периодический рост многослойных покрытий ZrN/SiN<sub>x</sub> контролировался с помощью пневматической заслонки, расположенной на расстоянии 2 см от каждой мишени. Парциальное давление N<sub>2</sub> измерялось и контролировалось во время осаждения с помощью масс-спектрометра MKS Microvision. Последовательное осаждение слоев включало в себя процесс выдержки после окончания осаждения слоя SiN<sub>x</sub>, необходимый для откачки избыточного газа N<sub>2</sub> и перехода в режим распыления металлической мишени Zr. Параметры осаждения исследуемых пленок представлены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры осаждения и элементный состав моноситридных покрытий ZrN и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Table 1

Deposition parameters and element composition of mononitride ZrN and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> coatings

Образец	Мощность, Вт	Потоки Ar/N <sub>2</sub> , см <sup>3</sup> /мин	Рабочее давление, Па	Парциальное давление N <sub>2</sub> , Па	Скорость осаждения, нм/с	Zr, ат. %	Si, ат. %	N, ат. %
ZrN	300	10,0/0,5	0,20	$4,6 \cdot 10^{-3}$	0,178	46,6	–	53,4
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	176	10,0/1,0	0,22	$2,4 \cdot 10^{-2}$	0,029	–	43,3	56,7

Толщина, массовая плотность, шероховатость индивидуальных слоев ZrN и SiN<sub>x</sub> были найдены методом рентгеновской рефлектометрии (XRR) на дифрактометре Seifert XRD 3000 с использованием медного излучения (CuK<sub>α</sub>, λ = 0,154 06 нм).

Элементный состав моноситридных пленок ZrN и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> определялся на рентгеновском волновом спектрометре WDS компании Oxford Instruments (Англия).

Микроструктура осажденных многослойных покрытий исследовалась с применением просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) с использованием микроскопа JEOL JEM 2100, работающего при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы для анализа с помощью HRTEM готовили по методике сфокусированного ионного пучка (FIB) на приборе FEI Helios Nanolab 650.

Фазовый состав пленок определялся методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Ultima IV Rigaku, работающем в геометрии параллельного луча с использованием медного излучения (CuK<sub>α</sub>, λ = 0,154 18 нм).

## Результаты и их обсуждение

Оптимальные параметры процесса реактивного магнетронного осаждения стехиометрических моноситридов ZrN и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> выбирались на основании ранее проводимых исследований [13–14]. Данные параметры, а также результаты элементного состава двух моноситридных пленок, полученные с помощью WDS, приведены в табл. 1. Парциальные давления N<sub>2</sub>, необходимые для достижения желаемого состава азота в моноситридных покрытиях ZrN и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, отличаются на один порядок между собой. Это связано с несколькими факторами, влияющими на процесс реактивного магнетронного осаждения, одним из которых является использование однокомпонентной металлической (Zr) и сложной (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) мишеней. Данные различия в процессе роста слоев ZrN и SiN<sub>x</sub> должны быть строго учтены в целях минимизации эффекта «отравления» металлической мишени во время реактивного распыления мишени [15]. Известно, что применение различных источников питания (постоянного и высокочастотного) также обуславливает необходимость использования разных потоков газа N<sub>2</sub> [15]. В связи с этим избыток N<sub>2</sub> откачивался в течение 15 с после каждого последовательного осаждения слоя SiN<sub>x</sub>.

Структурные параметры многослойных покрытий ZrN/SiN<sub>x</sub>, полученных в процессе реактивного магнетронного осаждения, определялись методом XRR. На рис. 1 представлены экспериментальные XRR-спектры для многослойных покрытий ZrN/SiN<sub>x</sub> с различными толщинами индивидуальных слоев, а также соответствующие им оптимальные спектры, рассчитанные в результате компьютерного моделирования на основании теории Парратта [16].

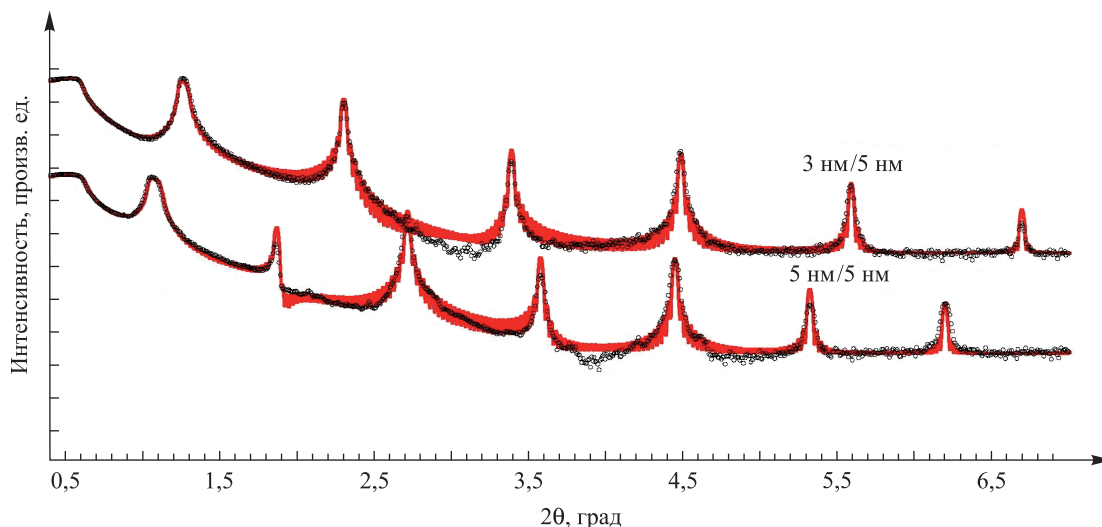


Рис. 1. Экспериментальные XRR-спектры многослойных покрытий ZrN/SiN<sub>x</sub> с различным соотношением толщин слоев ZrN и SiN<sub>x</sub> (темная линия), а также спектры, полученные в результате моделирования (красная линия) [17]

Fig. 1. Experimental XRR spectra of multilayered ZrN/SiN<sub>x</sub> coatings with different thicknesses of ZrN and SiN<sub>x</sub> layers (dark line), as well as spectra obtained as a result of modeling (red line) [17]

Анализ XRR-данных с помощью имитационной модели позволяет определить плотность  $\rho$ , толщину  $h$ , а также шероховатость  $w$  поверхности осажденного слоя (табл. 2).

Таблица 2

Параметры многослойных покрытий ZrN/SiN<sub>x</sub>, определенные методом XRR

Table 2

Parameters of the multilayered ZrN/SiN<sub>x</sub> coatings, defined by the XRR method

ZrN/SiN <sub>x</sub>	ZrN			SiN <sub>x</sub>			Доля слоя ZrN	Общая толщина пленки, нм
	$h$ , нм	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$w$ , нм	$h$ , нм	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$w$ , нм		
40 нм/5 нм	36,3	7,5	1,2	5,3	3,1	0,6	0,87	248
20 нм/5 нм	17,0	7,5	0,6	5,3	3,1	0,5	0,76	268
10 нм/5 нм	7,9	7,5	—	5,3	3,1	—	0,60	251
5 нм/5 нм	3,7	7,3	0,4	5,3	3,1	0,6	0,41	261
3 нм/5 нм	2,8	7,5	0,4	5,2	3,1	0,6	0,35	304
2 нм/5 нм	1,6	7,4	0,6	5,0	3,0	0,6	0,24	284

Как видно из табл. 2, границы раздела фаз ZrN и SiN<sub>x</sub> обладают низкой шероховатостью ( $\sim 0,4$ – $0,6$  нм). Массовая плотность слоев ZrN находится в диапазоне  $7,3$ – $7,5$  г/см<sup>3</sup>, что свидетельствует о формировании плотных слоев (плотность объемного ZrN составляет  $7,09$  г/см<sup>3</sup> [1]) даже при самых низких толщинах ZrN. Значения массовой плотности слоев SiN<sub>x</sub> варьируются между  $3,0$  и  $3,1$  г/см<sup>3</sup>, что немного ниже значения, соответствующего кристаллической фазе  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ( $3,20$  г/см<sup>3</sup>).

С целью выявить особенности микроструктуры, а также подтвердить результаты XRR выполнено прямое наблюдение поперечных сечений многослойных покрытий ZrN/SiN<sub>x</sub> с различными толщинами слоев с помощью HRTEM.

В качестве примера на рис. 2 приведены поперечные сечения покрытий ZrN/SiN<sub>x</sub> (2 нм/5 нм и 5 нм/5 нм). Отдельные слои ZrN и SiN<sub>x</sub> четко различимы и имеют значительный цветовой контраст из-за большого различия в массовой плотности данных слоев (значения  $\rho$  см. в табл. 2). HRTEM-изображения указывают на образование сплошных слоев с плоскими границами раздела. Также подтверждается тот факт, что толщина отдельных слоев ZrN и SiN<sub>x</sub> постоянна и не зависит от глубины их расположения. Толщины слоев  $1,7$  нм/ $4,9$  нм и  $3,9$  нм/ $5,2$  нм были получены из HRTEM-изображений



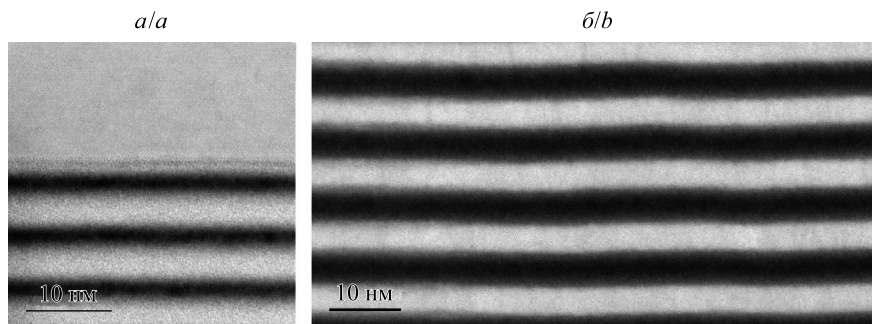


Рис. 2. HRTEM-изображения поперечных сечений многослойных покрытий  $\text{ZrN}/\text{SiN}_x$ :  $a - 2 \text{ нм}/5 \text{ нм}$ ;  $b - 5 \text{ нм}/5 \text{ нм}$

Fig. 2. HRTEM-images of cross sections of multilayered coatings  $\text{ZrN}/\text{SiN}_x$ :  $a - 2 \text{ nm}/5 \text{ nm}$ ;  $b - 5 \text{ nm}/5 \text{ nm}$

для многослойных покрытий  $\text{ZrN}/\text{SiN}_x - 2 \text{ нм}/5 \text{ нм}$  и  $5 \text{ нм}/5 \text{ нм}$  соответственно, что достаточно хорошо согласуется со значениями, определенными с помощью XRR-анализа (см. табл. 2).

Результаты рентгеноструктурного анализа мононитридных  $\text{ZrN}$  и многослойных покрытий  $\text{ZrN}/\text{SiN}_x$  с различными толщинами индивидуальных слоев представлены на рис. 3. Из дифрактограмм видно, что мононитридное покрытие  $\text{ZrN}$  обладает кристаллической структурой. Присутствующие дифракционные максимумы соответствуют фазе  $\text{ZrN}$  (ГЦК) с ориентацией (111) и (200). Полученные данные указывают на изменение преимущественной ориентации от (111), наблюдаемой для мононитридной пленки  $\text{ZrN}$ , к (200), которая образуется при формировании многослойных покрытий  $\text{ZrN}/\text{SiN}_x$ .

В работе [18] показана зависимость преимущественной ориентации мононитрида  $\text{TiN}$  с ГЦК-решеткой (как и  $\text{ZrN}$ ) от соотношения поверхностной энергии  $S_{hkl}$  и энергии деформации  $U_{hkl}$ . Из расчетов, проведенных в указанной работе, следует, что значения поверхностной энергии и энергии деформации пленок  $\text{TiN}$  зависят от направления, а именно:  $S_{111} > S_{220} > S_{200}$  и  $U_{200} > U_{220} > U_{111}$ . На основании данного неравенства можно сделать вывод, что направления роста (200) и (111) являются наиболее энергетически выгодными, поскольку обеспечивают минимизацию поверхностной энергии и энергии деформации соответственно. Поверхностная энергия не зависит от толщины пленки, а энергия деформации увеличивается при ее росте. Поэтому при малых толщинах пленки вклад поверхностной энергии является значительным и ориентация (200) с минимальной поверхностной энергией – предпочтительной. При большой толщине пленки разность энергий деформации между различными плоскостями решетки становится доминирующей и, наряду с (200), наблюдается предпочтительная ориентация (111).

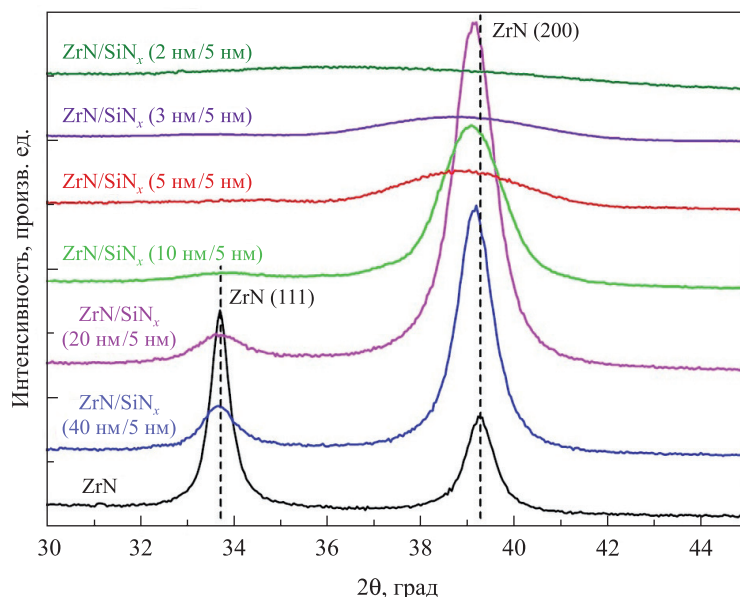


Рис. 3. Дифрактограммы мононитридного покрытия  $\text{ZrN}$  и многослойных покрытий  $\text{ZrN}/\text{SiN}_x$

Fig. 3. XRD patterns of  $\text{ZrN}$  mononitride and  $\text{ZrN}/\text{SiN}_x$  multilayered coatings

Отсутствие дифракционных максимумов, соответствующих фазе  $\text{Si}_3\text{N}_4$  на дифрактограммах многослойных покрытий  $\text{ZrN}/\text{SiN}_x$ , говорит о рентгеноаморфной природе слоев  $\text{SiN}_x$ .

Было обнаружено, что уменьшение толщины индивидуальных слоев  $\text{ZrN}$  приводит к уширению дифракционного максимума  $\text{ZrN}$  (200). В целях выяснения причин данного явления оценивались размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) кристаллической фазы  $\text{ZrN}$  по ширине дифракционного максимума  $\text{ZrN}$  (200) на полувысоте с использованием формулы Шеррера (табл. 3).

Таблица 3

Результаты расчетов размеров ОКР кристаллической фазы  $\text{ZrN}$  (200)  
и толщины индивидуальных слоев  $\text{ZrN}$

Table 3

The calculation results of  $\text{ZrN}$  (200) coherent scattering region  
and the thickness of the individual  $\text{ZrN}$  layers

$\text{ZrN}/\text{SiN}_x$	Размер ОКР, нм	Толщина слоя $\text{ZrN}$ , нм	Ширина дифракционного максимума на полувысоте, град
40 нм/5 нм	10,8	36,3	0,86
20 нм/5 нм	9,1	17,0	0,98
10 нм/5 нм	6,1	7,9	1,53
5 нм/5 нм	3,4	3,7	2,76
3 нм/5 нм	2,7	2,8	3,56
2 нм/5 нм	1,5	1,6	6,46

Примечание. Толщины индивидуальных слоев  $\text{ZrN}$  определены с помощью XRR.

Как следует из табл. 3, наблюдаемое уширение пика сопровождается утоньшением кристаллического слоя  $\text{ZrN}$ , вероятнее всего связанным с уменьшением размера ОКР фазы  $\text{ZrN}$ . Стоит отметить, что рассчитанные размеры ОКР фазы  $\text{ZrN}$  хорошо согласуются со значениями толщины индивидуального слоя  $\text{ZrN}$  (при толщинах меньше 10 нм), и это свидетельствует о формировании столбчатой структуры, размер зерен в которой равен толщине данного слоя, что также было подтверждено результатами просвечивающей электронной микроскопии.

### Заключение

Исследованы микроструктура и фазовый состав многослойных покрытий  $\text{ZrN}/\text{SiN}_x$  с различными толщинами индивидуальных слоев  $\text{ZrN}$  и  $\text{SiN}_x$  (40 нм/5 нм, 20 нм/5 нм, 10 нм/5 нм, 5 нм/5 нм, 3 нм/5 нм, 2 нм/5 нм). Установлено, что границы раздела слоев  $\text{ZrN}$  и  $\text{SiN}_x$  обладают низкой шероховатостью ( $\sim 0,4$ – $0,6$  нм), формируются плотные слои  $\text{ZrN}$  плотностью  $7,3$ – $7,5$  г/см<sup>3</sup> (для объемного  $\text{ZrN}$   $\rho = 7,09$  г/см<sup>3</sup>), значения массовой плотности слоев  $\text{SiN}_x$  варьируются между  $3,0$  и  $3,1$  г/см<sup>3</sup> (для  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$   $\rho = 3,20$  г/см<sup>3</sup>). Результаты HRTEM указывают на образование сплошных слоев  $\text{ZrN}$  и  $\text{SiN}_x$  с плоскими границами раздела. Толщина формируемых слоев постоянна и не зависит от глубины их расположения. Рентгеноструктурный анализ указывает на изменение преимущественной ориентации от (111) к (200) – первая наблюдается для монослойной пленки  $\text{ZrN}$ , вторая образуется при формировании многослойных покрытий  $\text{ZrN}/\text{SiN}_x$ .

### Библиографические ссылки

1. Arias DF, Arango YC, Devia A. Study of TiN and ZrN thin films grown by cathodic arc technique. *Applied Surface Science*. 2006;253(4):1683–1690. DOI: 10.1016/j.apsusc.2006.03.017.
2. Lin J, Moore JJ, Sproul WD, Brajendra M, Zhili W, Jun W. The structure and properties of chromium nitride coatings deposited using dc, pulsed dc and modulated pulse power magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*. 2010;204(14):2230–2239. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.12.013.
3. Klumdong P, Chaikun S, Limsuwan P. Deposition of zirconium nitride thin films produced by reactive DC magnetron sputtering. *Asian Journal on Energy and Environment*. 2010;11(01):60–68.
4. Ramana JV, Kumar S, David C, Ray AK, Raju VS. Characterization of zirconium nitride coatings prepared by DC magnetron sputtering. *Materials Letter*. 2000;43(1–2):73–76.
5. Yang Q, Zhao LR, Patnaik PC, Zeng XT. Wear resistant TiMoN coatings deposited by magnetron sputtering. *Wear*. 2006;261(2):119–125. DOI: 10.1016/j.wear.2005.07.008.
6. Abadias G, Jaouen C, Martin F, Pacaud J, Djemia Ph, Ganot F. Experimental evidence for the role of supersaturated interfacial alloys on the shear elastic softening of Ni/Mo superlattices. *Physical Review B*. 2002;65:45–57. DOI: 10.1103/PhysRevB.65.212105.
7. Bayle-Guillemaud P, Dressler C, Abadias G, Thibault J. Structural evolution of Au(001)/Ni MBE thin films and  $\text{Au}_{1-x}\text{Ni}_x$  solid solutions with temperature: a HREM study. *Thin Solid Films*. 1998;318(1–2):209–214. DOI: 10.1016/S0040-6090(97)01167-X.
8. Wan L, Thompson G. Influence of Fe underlayers on stress evolution of Ti in Ti/Fe multilayers. *Journal of Vacuum Science and Technology A*. 2016;34(6):061501-1–061501-7. DOI: 10.1116/1.4962291.

9. Wan L, Yu X, Zhou X, Thompson G. Interrelationship of *in situ* growth stress evolution and phase transformations in Ti/W multilayered thin films. *Journal of Applied Physics*. 2016;119(24):245302. DOI: 10.1063/1.4954687.
10. Maksakova OV, Pogrebnyak AD, Simões S. Morphology, Structure and Thermal Properties of Multilayer ZrN/CrN Coatings. In: *ELNANO. IEEE 38<sup>th</sup> International Conference on Electronics and Nanotechnology; 2018 April 24–26; Kiev, Ukraine*. Kiev: IEEE; 2018. p. 106–109. DOI: 10.1109/ELNANO.2018.8477488.
11. Nordin M, Larsson M, Hogmark S. Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN, TiN/MoN, TiN/NbN and TiN/TaN coatings on cemented carbide. *Surface and Coatings Technology*. 1998;106(2):234–241. DOI: 10.1016/S0257-8972(98)00544-1.
12. Panjan P, Navinsek B, Cvelbar A, Zalar A, Milošev I. Oxidation of TiN, ZrN, TiZrN, CrN, TiCrN and TiN/CrN multilayered hard coatings reactively sputtered at low temperature. *Thin Solid Films*. 1996;281–282:298–301. DOI: 10.1016/0040-6090(96)08663-4.
13. Abadias G, Koutsokeras LE, Dub SN, Tolmachova GN, Debelle A, Sauvage T, et al. Reactive magnetron sputtering of hard and conductive ternary nitride thin films: Ti – Zr – N and Ti – Ta – N. *Journal of Vacuum Science and Technology*. 2010;28(4):541–551. DOI: 10.1116/1.3426296.
14. Simonot L, Babonneau D, Camelio S, Lantiat D, Guérin P, Lamongie B, et al. In situ optical spectroscopy during deposition of Ag:Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite films by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 2010;518:2637. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.08.005.
15. Достанко АП, редактор. *Технологические процессы и системы в микроэлектронике: плазменные, электронно-ионно-лучевые, ультразвуковые*. Минск: Бестпринт; 2009. 199 с. Совместное издание с БГУИР.
16. Parratt LG. Surface studies of solids by total reflection of X-Rays. *Physical Review*. 1954;95(2):359–369. DOI: 10.1103/PhysRev.95.359.
17. Abadias G, Uglov VV, Saladukhin IA, Zlotski SV, Tolmachova G, Dub SN, et al. Growth, structural and mechanical properties of magnetron-sputtered ZrN/SiN<sub>x</sub> nanolaminated coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2016;308:158–167. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.06.099.
18. Zhao JP, Wang X, Chen ZY, Yang SQ, Shi TS, Liu XH. Overall energy model for preferred growth of TiN films during filtered arc deposition. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1997;30(1):5–12.

## References

1. Arias DF, Arango YC, Devia A. Study of TiN and ZrN thin films grown by cathodic arc technique. *Applied Surface Science*. 2006;253(4):1683–1690. DOI: 10.1016/j.apsusc.2006.03.017.
2. Lin J, Moore JJ, Sproul WD, Brajendra M, Zhili W, Jun W. The structure and properties of chromium nitride coatings deposited using dc, pulsed dc and modulated pulse power magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*. 2010;204(14):2230–2239. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.12.013.
3. Klumdoung P, Chaikyuan S, Limsuwan P. Deposition of zirconium nitride thin films produced by reactive DC magnetron sputtering. *Asian Journal on Energy and Environment*. 2010;11(01):60–68.
4. Ramana JV, Kumar S, David C, Ray AK, Raju VS. Characterization of zirconium nitride coatings prepared by DC magnetron sputtering. *Materials Letter*. 2000;43(1–2):73–76.
5. Yang Q, Zhao LR, Patnaik PC, Zeng XT. Wear resistant TiMoN coatings deposited by magnetron sputtering. *Wear*. 2006;261(2):119–125. DOI: 10.1016/j.wear.2005.07.008.
6. Abadias G, Jaouen C, Martin F, Pacaud J, Djemia Ph, Ganot F. Experimental evidence for the role of supersaturated interfacial alloys on the shear elastic softening of Ni/Mo superlattices. *Physical Review B*. 2002;65:45–57. DOI: 10.1103/PhysRevB.65.212105.
7. Bayle-Guillemaud P, Dressler C, Abadias G, Thibault J. Structural evolution of Au(001)/Ni MBE thin films and Au<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub> solid solutions with temperature: a HREM study. *Thin Solid Films*. 1998;318(1–2):209–214. DOI: 10.1016/S0040-6090(97)01167-X.
8. Wan L, Thompson G. Influence of Fe underlayers on stress evolution of Ti in Ti/Fe multilayers. *Journal of Vacuum Science and Technology A*. 2016;34(6):061501-1–061501-7. DOI: 10.1116/1.4962291.
9. Wan L, Yu X, Zhou X, Thompson G. Interrelationship of *in situ* growth stress evolution and phase transformations in Ti/W multilayered thin films. *Journal of Applied Physics*. 2016;119(24):245302. DOI: 10.1063/1.4954687.
10. Maksakova OV, Pogrebnyak AD, Simões S. Morphology, Structure and Thermal Properties of Multilayer ZrN/CrN Coatings. In: *ELNANO. IEEE 38<sup>th</sup> International Conference on Electronics and Nanotechnology; 2018 April 24–26; Kiev, Ukraine*. Kiev: IEEE; 2018. p. 106–109. DOI: 10.1109/ELNANO.2018.8477488.
11. Nordin M, Larsson M, Hogmark S. Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN, TiN/MoN, TiN/NbN and TiN/TaN coatings on cemented carbide. *Surface and Coatings Technology*. 1998;106(2):234–241. DOI: 10.1016/S0257-8972(98)00544-1.
12. Panjan P, Navinsek B, Cvelbar A, Zalar A, Milošev I. Oxidation of TiN, ZrN, TiZrN, CrN, TiCrN and TiN/CrN multilayered hard coatings reactively sputtered at low temperature. *Thin Solid Films*. 1996;281–282:298–301. DOI: 10.1016/0040-6090(96)08663-4.
13. Abadias G, Koutsokeras LE, Dub SN, Tolmachova GN, Debelle A, Sauvage T, et al. Reactive magnetron sputtering of hard and conductive ternary nitride thin films: Ti – Zr – N and Ti – Ta – N. *Journal of Vacuum Science and Technology*. 2010;28(4):541–551. DOI: 10.1116/1.3426296.
14. Simonot L, Babonneau D, Camelio S, Lantiat D, Guérin P, Lamongie B, et al. In situ optical spectroscopy during deposition of Ag:Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite films by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 2010;518:2637. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.08.005.
15. Достанко АП, редактор. *Технологические процессы и системы в микроэлектронике: плазменные, электронно-ионно-лучевые, ультразвуковые* [Technological systems and processes in microelectronics: plasma, electron-ion-beam, ultrasonic]. Минск: Bestprint; 2009. 199 p. Co-published by the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics. Russian.
16. Parratt LG. Surface studies of solids by total reflection of X-Rays. *Physical Review*. 1954;95(2):359–369. DOI: 10.1103/PhysRev.95.359.
17. Abadias G, Uglov VV, Saladukhin IA, Zlotski SV, Tolmachova G, Dub SN, et al. Growth, structural and mechanical properties of magnetron-sputtered ZrN/SiN<sub>x</sub> nanolaminated coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2016;308:158–167. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.06.099.
18. Zhao JP, Wang X, Chen ZY, Yang SQ, Shi TS, Liu XH. Overall energy model for preferred growth of TiN films during filtered arc deposition. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1997;30(1):5–12.