

Research Paper

Effect of bias voltage on structure, morphology and hardness of ZrN coating deposited by reactive magnetron sputtering

Reza Madanypoor¹, *Masood Hasheminasari², Seyed Morteza Masoudpanah²

1- MSc. Student, School of Metallurgy and Materials Eng., Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

2- Assistant Professor, School of Metallurgy and Materials Eng., Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

Citation: Madanypoor R, Hasheminasari M, Masoudpanah S. M. Effect of bias voltage on structure, morphology and hardness of ZrN coating deposited by reactive magnetron sputtering. Metallurgical Engineering 2018; 21(2): 95-101 <http://dx.doi.org/10.22076/me.2018.79099.1166>

doi : <http://dx.doi.org/10.22076/me.2018.79099.1166>

ABSTRACT

ZrN thin films were deposited on silicon (111) and 304 stainless steel substrates using direct current (DC) reactive magnetron sputtering. The effects of the substrate bias voltage on the films' structure, morphology, hardness were investigated. The films were characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), atomic force microscopy (AFM) and microhardness tester. XRD patterns showed grain size refinement from 19 to 13 nm with an increase of bias voltage from 0 V to 150 V. In addition, (111) and (200) diffraction peaks were only present and other orientations were omitted. FESEM cross section of ZrN thin films showed a well aligned columnar structure. The increase of bias voltage resulted in hardness rise to about 1720 Vickers at bias voltage of 100 V. Negative bias voltage induce an increase of the films density by the elimination of the porosity and voids. This maximum hardness can be interpreted by a maximum of the film density and minimum of the porosity.

Keywords: zirconium nitride, sputtering, Bias voltage.

■.....■

* **Corresponding Author:**

Masood Hasheminasari, PhD

Address: School of Metallurgy & Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

Tel: +98 (21) 22812055

E-mail: mhashemi@iust.ac.ir

تأثیر ولتاژ بایاس بر ساختار، مورفولوژی و سختی پوشش نیتريد زیر کونیوم ایجاد شده به روش کندوپاش مغناطیسی واکنشی

رضا معدنی پور^{۱*}، مسعود هاشمی نیاسری^۲، سید مرتضی مسعود پناه^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران
۲- استادیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

چکیده

در این پژوهش لایه‌های نیتريد زیر کونیوم روی سیلیکون و فولاد زنگ نزن ۳۰۴ با روش کندوپاش مغناطیسی واکنشی پوشش داده شدند. تأثیر ولتاژ بایاس زیر لایه روی ساختار لایه‌ها، مورفولوژی و سختی مورد بررسی قرار گرفت. لایه‌ها به وسیله‌ی پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسختی سنجی و میکروسکوپ نیروی اتمی آنالیز شدند. بر اساس الگوهای پراش اشعه ایکس، تنها پیک‌های پراش ZrN مربوط به صفحات (۱۱۱) و (۲۰۰) مشاهده شدند که با افزایش ولتاژ بایاس از ۰ تا ۱۵۰ ولت اندازه دانه‌ها از ۱۹ نانومتر به ۱۳ نانومتر کاهش یافتند. علاوه بر این، مشاهدات میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع همه‌ی لایه‌های نیتريد زیر کونیوم، ساختار ستونی را نشان دادند. همچنین تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی از سطح پوشش‌ها افزایش زبری سطح پوشش‌ها با افزایش ولتاژ بایاس را نمایش دادند. افزایش ولتاژ بایاس تأثیر مستقیم روی اندازه سختی پوشش‌ها داشت که برای نمونه با بایاس ۱۰۰ ولت به اندازه بیشینه حدود ۱۷۲۰ ویکرز رسید. در ضمن اعمال ولتاژ بایاس تا یک حد بحرانی باعث افزایش تراکم لایه همراه با حذف تخلخل‌ها و افزایش تنش فشاری می‌شود و در صورتی که مقدار ولتاژ بایاس بیشتر از ۱۰۰ ولت اعمال شود، به دلیل افزایش احتمال پدیده کندوپاش مجدد، خواص مکانیکی پوشش افت می‌کند.

واژه‌های کلیدی: نیتريد زیر کونیوم، کندوپاش مغناطیسی، ولتاژ بایاس.

۱. مقدمه

پوشش دهی سطحی یک روش مؤثر برای بهبود عمر مواد مورد استفاده در محیط‌های خشن و خورنده است. با انتخاب روش‌های پوشش دهی صحیح و مواد پوشش مناسب می‌توانیم عمر سرویس دهی زیر لایه و میزان بازدهی آن را افزایش دهیم. پوشش‌های سخت سرامیکی در زمینه‌های صنعتی متعددی به خاطر خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی مورد توجه قرار گرفته‌اند. در میان پوشش‌های سرامیکی، پوشش‌های نیتريدی و کاربیدی به دلیل مقاومت عالی به سایش، خوردگی، فرسایش و چسبندگی بالا به زیر لایه مورد استفاده قرار می‌گیرند. به خصوص پوشش‌های نیتريدی سخت و فوق سخت در عملیات برشکاری مختلفی مورد استفاده قرار می‌گیرند که باعث افزایش عمر ابزار می‌شوند. [1-3]

از دهه‌های گذشته نیتريد فلزات انتقالی به خاطر خواص فیزیکی و مکانیکی بسیار مطلوبشان به صورت لایه نازک

محافظ مورد استفاده قرار گرفته‌اند. [4-6] پوشش‌های نیتريد فلزات انتقالی به عنوان مانع نفوذی در میکروالکترونیک، پوشش مقاوم به سایش سخت در ابزار برش یا به صورت لایه‌های مقاوم به خراش و خوردگی روی اجزای مکانیکی [7]، اپتیکی، پوشش تزئینی و زیورآلات [8-9] استفاده شده‌اند.

در میان نیتريد فلزات انتقالی مختلف مانند (نیتريد تیتانیوم، نیتريد کروم، نیتريد هافنیم و ...)، نیتريد زیر کونیوم به خاطر خواص فیزیکی و شیمیایی و مکانیکی عالی یک ماده جذاب به شمار می‌رود. نیتريد زیر کونیوم یک ترکیب نسوز با پایداری شیمیایی و حرارتی بالا [10]، سختی بالا [11]، مقاومت به سایش و خوردگی عالی [12]، مقاومت به اکسیداسیون در دمای بالا [13]، مقاومت الکتریکی پایین [14] و رنگ تزئینی طلایی روشن است. [15-16]

برای رسوب دهی نیتريد زیر کونیوم روش‌های رسوب فیزیکی مختلفی مانند کندوپاش مغناطیسی [17]، کندوپاش مغناطیسی واکنشی [18]، قوس کاتدی [19]، لیزر پالسی [20]

* نویسنده مسئول:

دکتر مسعود هاشمی نیاسری

نشانی: تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد.

تلفن: ۰۵۵ ۲۲۸۱۲۰ (۲۱) ۹۸+

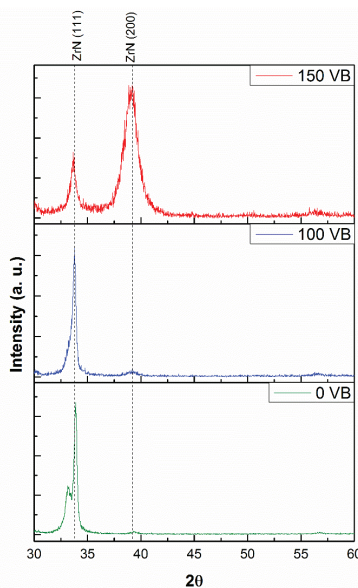
پست الکترونیکی: mhashemi@iust.ac.ir

مورفولوژی سطح مقطع پوشش‌های نیتريد زیرکونیوم استفاده شد. زبری سطح پوشش‌ها و تصاویر دوبعدی و سه‌بعدی از سطح لایه‌های نیتريد زیرکونیوم با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مورد بررسی قرار گرفت. سختی پوشش‌ها با دستگاه میکروسختی MHV-1000Z برای نمونه‌های پوشش داده شده با زیرلایه‌های فولادی انجام شد. بار اعمالی ۱۰ گرم بوده و حداقل پنج نقطه در مکان‌های مختلف سطح لایه سختی سنجی شدند.

۳. نتایج و بحث

ساختار و مورفولوژی

تأثیر ولتاژ بایاس روی الگوی پراش پوشش‌های نیتريد زیرکونیوم در شکل ۱ نشان داده شده است. الگوی های پراش تنها پیک‌های مربوط به نیتريد زیرکونیوم را نشان می‌دهند. همچنین پیک‌های پراش پوشش به سمت زوایای کمتر در مقایسه با پیک‌های پراش نیتريد زیرکونیوم بالک شیفت می‌کند که نشان دهنده وجود تنش فشاری در لایه است. اندازه دانه و زاویه پراش برای هر نمونه در جدول ۱ قابل مشاهده است. طبق جدول ۱ با افزایش ولتاژ بایاس از ۰ تا ۱۵۰ ولت پیک پراش (۱۱۱) از ۳۳/۹۲ درجه به ۳۳/۶۴ درجه کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده افزایش تنش فشاری در شبکه نیتريد زیرکونیوم است. با افزایش ولتاژ بایاس، یون‌ها و اتم‌های برخوردی به زیر لایه به‌واسطه گرادیان پتانسیل بیشتر، بانرژی بیشتری اصابت می‌کنند و در نتیجه احتمالاً موجب افزایش تراکم و افزایش تنش‌های فشاری پسماند در پوشش می‌شوند. منگ و همکارانش [30] نیز به نتایج مشابهی در مورد تأثیر اعمال ولتاژ بایاس بر کاهش تخلخل، افزایش تراکم و تنش‌های فشاری دست یافتند.



شکل ۱. الگوی پراش پوشش نیتريد زیرکونیوم در ولتاژ بایاس های ۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ ولت.

و غیره استفاده می‌شوند. در کندوپاش مغناطیسی، بمباران یونی باعث اصلاح ساختار لایه و افزایش تراکم و بهبود خواص مکانیکی آن می‌شود [25-21]. در دهه‌های اخیر اثبات شده است که بمباران یونی یک روش مؤثر برای افزایش نفوذ سطحی و جوانه‌زنی، کاهش اندازه دانه، تخلخل و افزایش تنش فشاری است [26].

یکی از پارامترهای مؤثر بر میزان بمباران یونی سطح پوشش، ولتاژ بایاس اعمالی است. در این مقاله، تأثیر ولتاژ بایاس زیرلایه بر ساختار و مورفولوژی و سختی پوشش‌های نیتريد زیرکونیوم رسوب‌دهی شده با روش کندوپاش مغناطیسی واکنشی مورد مطالعه قرار گرفت.

۲. مواد و روش تحقیق

لایه‌های نیتريد زیرکونیوم با روش کندوپاش مغناطیسی واکنشی از یک تارگت زیرکونیوم با خلوص ۹۹/۵ درصد با قطر دو اینچ در مخلوط گاز Ar-N₂ خالص رسوب داده شدند. زیرلایه‌های فولاد زنگ نزن ۳۰۴ و تک کریستال سیلیکون (۱۰۰) قبل از قرار دادن در محفظه برای مدت ۲۰ دقیقه در حمام التراسونیک به ترتیب در استون و اتانول تمیز شدند. این زیرلایه‌ها در محفظه‌ی سیستم کندوپاش مغناطیسی با جریان مستقیم قرار داده شدند. فشار محفظه به 10⁻⁵ torr رسید و قبل از رسوب، زیرلایه‌ها به‌وسیله‌ی اچ پلاسما برای زمان ۲۰ دقیقه تمیز شدند.

تارگت نیز در فشار آرگون 10⁻¹ torr جهت حذف اکسیدهای احتمالی به مدت ۳۰ دقیقه تمیز شد. به‌منظور بهبود استحکام پیوند بین زیرلایه و لایه، ابتدا لایه زیرکونیوم فلزی در فشار ۳ میلی‌تور به مدت ۲۰ دقیقه رسوب داده شد. [27-28] پوشش‌های نیتريد زیرکونیوم با فشار کاری ۰/۴ پاسکال و نسبت N₂/(N₂+Ar) برابر با ۲۰ درصد رسوب داده شدند. لازم به توضیح است که فاصله بین تارگت و زیرلایه‌ها ۹۰ میلی‌متر ثابت نگه داشته شد.

در هنگام لایه نشانی توان منبع ۲۰۰ وات، دما و زمان لایه نشانی به ترتیب ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد و ۴۵ دقیقه است. ولتاژهای بایاس مختلفی در محدوده‌ی ۰ تا ۱۵۰ ولت به زیرلایه اعمال شد. ساختار کریستالی پوشش با پراش اشعه ایکس (XRD) مشخص شد. تابش Cu K_α به‌عنوان منبع اشعه مورد استفاده قرار گرفت. اندازه دانه لایه نازک نیتريد زیرکونیوم از نتایج الگوی پراش نمونه به دست آمد. برای محاسبه اندازه دانه پوشش از رابطه شرر استفاده شد که در رابطه‌ی (۱) نشان داده شده است.

معادله ۱.

$$t = 0.9 \lambda / B \times \cos\theta$$

در این معادله λ طول موج Cu K_α، B نصف پهنای پیک ماکزیمم، θ زاویه پراش و t اندازه دانه (ستون) می‌باشد. میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) برای مشاهده

پوشش‌ها در حدود ۱۱۰۰ نانومتر است. افزایش ولتاژ بایاس تأثیر محسوسی روی ضخامت لایه‌ها ندارد در حالی که باعث متراکم شدن و همگن شدن مورفولوژی لایه‌ها می‌شود. بمباران یونی میکروساختار را به وسیله‌ی پدیده کندوپاش مجدد (resputtering) و افزایش نفوذ اتمی متراکم‌تر می‌کند. همانطور که مشاهده می‌شود به دلیل نسبت پایین دمای زمینه (۵۷۳ درجه کلوین) در حین لایه نشانی به دمای ذوب پوشش نیتريد زیرکونیوم (۲۹۸۰ درجه کلوین)، مورفولوژی پوشش بر اساس مدل‌های منطقه‌ای- ساختاری در منطقه یک با ساختاری ستونی متخلخل و حفرات بین ستونی قابل ارزیابی است که با افزایش ولتاژ بایاس، تراکم ستونی کمتر شده و یک ساختار متراکم‌تری در ولتاژهای بایاس بیشتر مشاهده می‌شود.

زبری سطح

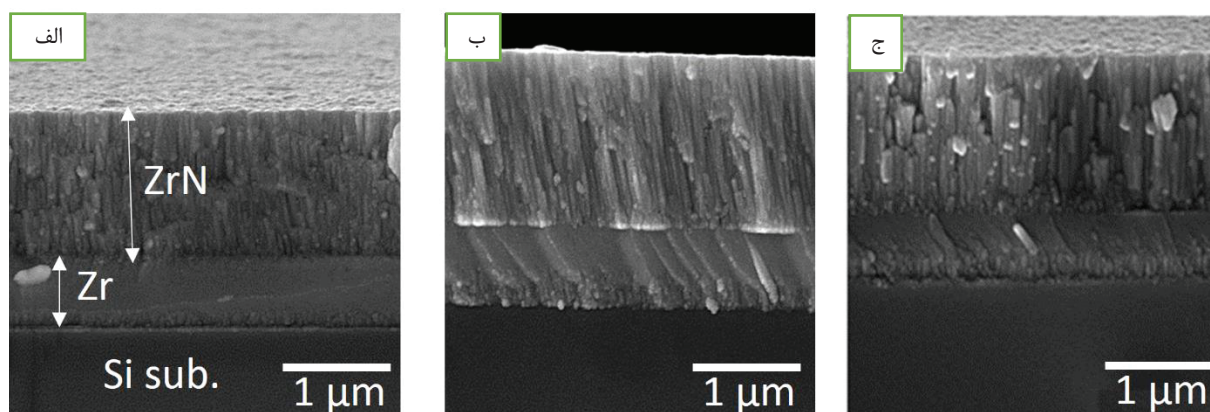
زبری سطحی پوشش‌های نیتريد زیرکونیوم در ولتاژهای بایاس مختلف در جدول ۱ نشان داده شده است. همانطور که در شکل‌های ۳ و ۴ به صورت دوبعدی و سه‌بعدی مشاهده می‌کنید با افزایش ولتاژ بایاس از ۰ تا ۱۵۰ ولت زبری سطحی

اندازه دانه‌های نیتريد زیرکونیوم با استفاده از رابطه‌ی شر تخمین زده شد. اندازه‌ی دانه با افزایش ولتاژ بایاس کاهش می‌یابد که به دلیل افزایش مکان‌های جوانه‌زنی در اثر افزایش بمباران یونی سطح است که مانع از درشت شدن دانه‌ها می‌شود. برای همه ولتاژهای بایاس، اندازه دانه بین ۱۳ تا ۱۹ نانومتر است که نشان می‌دهد لایه‌ها نانو ساختار (نانو ستونی)‌اند.

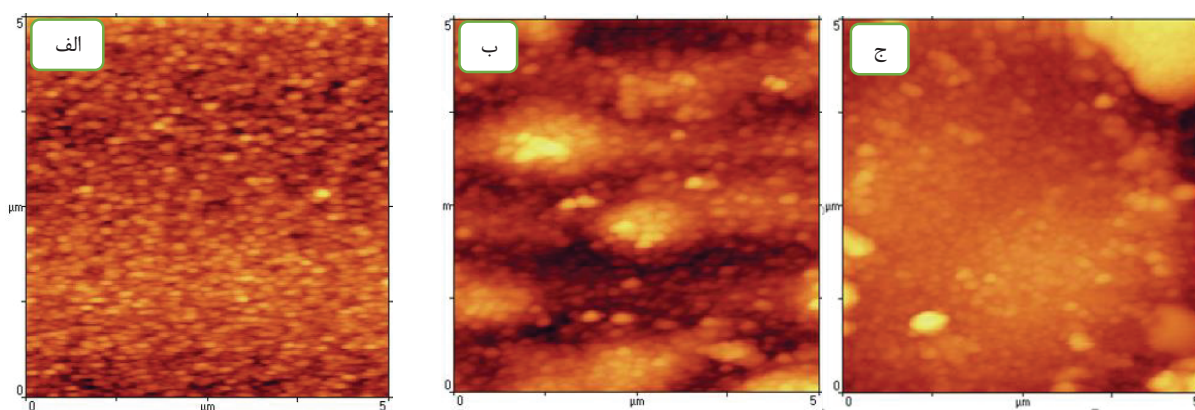
جدول ۱. زاویه پراش و اندازه دانه در ولتاژ بایاس مختلف

ولتاژ بایاس (ولت)	زاویه پراش (درجه)	اندازه دانه (نانومتر)	زبری (نانومتر)
۰	۳۳/۹۲	۱۹	۱/۸۶
۱۰۰	۳۳/۸۰	۱۶	۱۲/۹۰
۱۵۰	۳۳/۶۴	۱۳	۱۵/۵۲

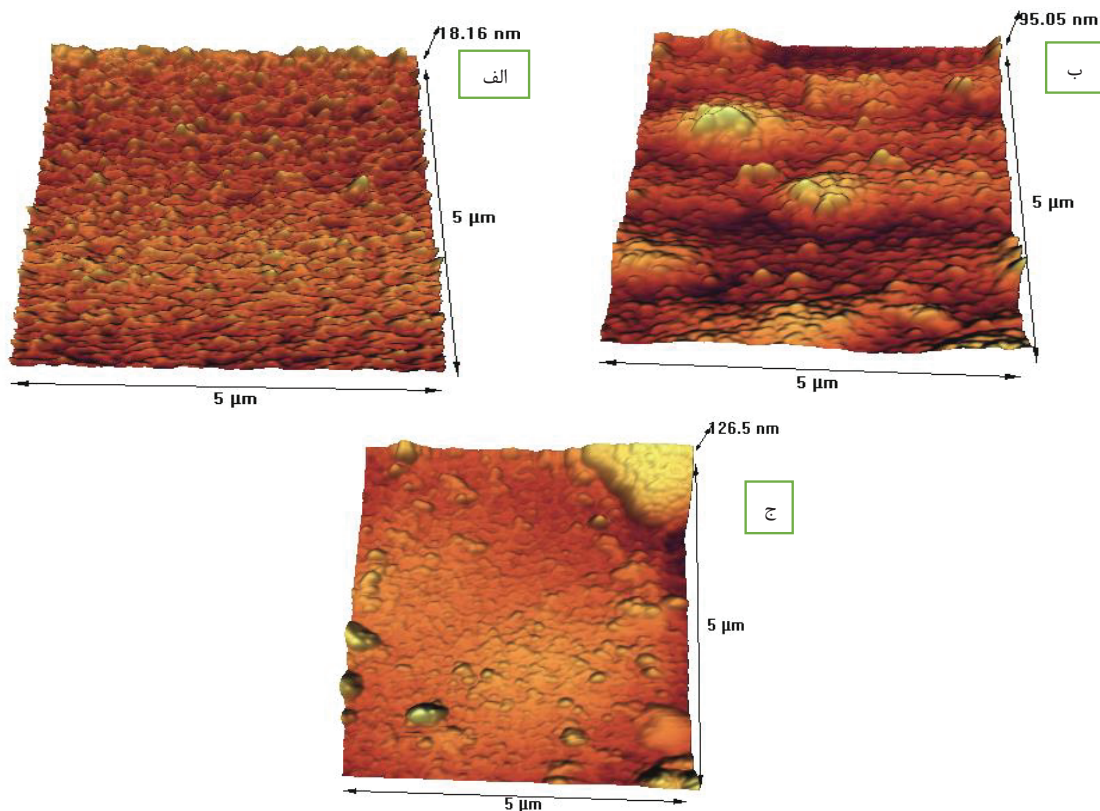
شکل ۲ تصاویر FESEM از سطح مقطع لایه‌های رسوب کرده در ولتاژهای بایاس ۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ ولت را نشان می‌دهد و همان‌طور که مشاهده می‌شود تمامی پوشش‌ها ساختار ستونی را نمایش می‌دهند. طبق شکل ۲ ضخامت



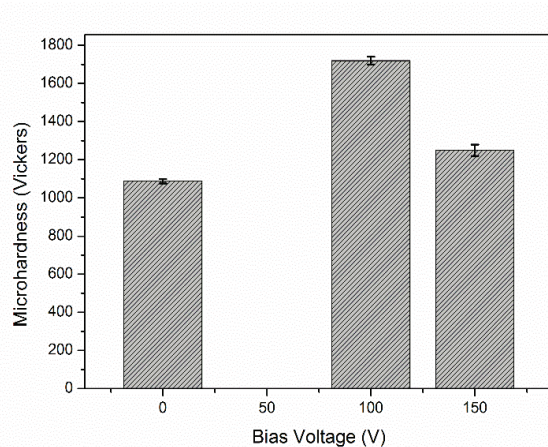
شکل ۲. تصاویر FESEM از سطح مقطع پوشش نیتريد زیرکونیوم در ولتاژهای بایاس (الف) ۰ (ب) ۱۰۰ (ج) ۱۵۰ ولت



شکل ۳. تصویر دوبعدی میکروسکوپ نیروی اتمی از سطح پوشش‌های نیتريد زیرکونیوم در ولتاژ بایاس (الف) ۰ ولت (ب) ۱۰۰ ولت (ج) ۱۵۰ ولت



شکل ۴. تصویر سه بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی از سطح پوشش‌های نیتريد زیرکونیوم در ولتاژهای بایاس الف (۰ ولت ب) ۱۰۰ ولت ج) ۱۵۰ ولت



شکل ۵. سختی لایه‌های نیتريد زیرکونیوم برحسب ولتاژ بایاس

پوشش‌ها افزایش می‌یابد. با افزایش ولتاژ بایاس به دلیل افزایش برخورد یون‌های پرانرژی به سطح پوشش، سطحی با زبری بیشتر ایجاد می‌گردد. نتایج به دست آمده از میکروسکوپ نیروی اتمی در ولتاژهای بایاس مختلف هم مؤید همین پدیده است. در ضمن همانطور که مشاهده می‌شود تمام پوشش‌ها دارای سطحی با مورفولوژی همگن و عاری از هر گونه ماکرو ذرات‌اند. در ضمن تحقیقات دیگر پژوهشگران هم مؤید این افزایش زبری با اعمال ولتاژهای بایاس بیشتر است که می‌تواند به دلیل برخورد ذرات با تحرک اتمی بالاتر در ولتاژهای بایاس بیشتر و همچنین افزایش احتمال پدیده بازکندوپاش نسبی در اختلاف پتانسیل‌های بایاس بالاتر باشد.

سختی

میکروسختی لایه‌های نیتريد زیرکونیوم رسوب داده شده روی فولاد ۳۰۴ به وسیله‌ی مدل جانسون [۲۹] تعیین شد. سختی کل (H_c) و سختی زیرلایه (H_s) در بار ۱۰ گرم و در پنج نقطه با استفاده از دستگاه میکروسختی تعیین شد. سختی لایه (H_f) با استفاده از رابطه‌ی ۲ تعیین می‌شود.

معادله ۲.

$$H_f = H_s + [H_c - H_s] / [2C(t/D) - C^2(t/D)^2]$$

که در این معادله $C = 2 \sin^2 11$, $D = d/7$ (که d قطر اثر برحسب μm) و t ضخامت لایه برحسب μm است. میکروسختی لایه‌های نیتريد زیرکونیوم با استفاده از معادله (۲) در بار ۱۰ گرم تعیین شد.

تأثیر ولتاژ بایاس روی سختی پوشش نیتريد زیرکونیوم در شکل ۵ نشان داده شده است. لایه‌های با ولتاژ بایاس صفر

References

- [1] H. Prengel, W. fouts and A. Santhanam, "State of the art in hard coatings for carbide cutting tools," *Surface and Coatings Technology*, vol. 102, pp. 183-190, 1998.
- [2] W. Kalss, A. Reiter, V. Derflinger, C. Gey and J. Endrino, "Modern coatings in high performance cutting applications," *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, vol. 24, pp. 399-404, 2006.
- [3] C. Ducros, Benevent, V and F. Sanchette, "Deposition, characterization and machining performance of multilayer PVD coatings on cemented carbide cutting tools," *Surface and Coatings Technology*, Vols. 163-164, pp. 681-688, 2003.
- [4] W.D. Sproul, "New Routes in the Preparation of Mechanically Hard Films," *Science*, vol. 273, 1996.
- [5] S. Pal Dey and S. Deevi, "Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review," *Materials Science and Engineering*, vol. A 342, pp. 58-79, 2003.
- [6] R. Daniel, J. Musil, P. Zeman and C. Mitterer, "Thermal stability of magnetron sputtered Zr-Si-N films," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 3368-3376, 2006.
- [7] L. Hultman, "Thermal stability of nitride thin films," *Vacuum*, vol. 57, pp. 1-30, 2000.
- [8] D. Pilloud, A. Dehlinger, J. Pierson, A. Roman and L. Pichon, "Reactively sputtered zirconium nitride coatings: structural, mechanical, optical and electrical characteristics," *Surface and Coatings Technology*, Vols. 174-175, p. 338, 2003.
- [9] J. Ramana, S. Kumar, C. David, A. Ray and V. Raju, "Characterisation of zirconium nitride coatings prepared by DC magnetron sputtering," *Materials Letters*, vol. 43, p. 73, 2000.
- [10] D. Wu, Z. Zhang, W. Fu, X. Fan, Guo and H, "Structure, electrical and chemical properties of zirconium nitride films deposited by dc reactive magnetron sputtering," *Applied Physics A*, vol. 64, p. 593, 1997.
- [11] J. Huang, C. Ho and G. Yu, "Effect of nitrogen flow rate on the structure and mechanical properties of ZrN thin films on Si (100) and stainless steel substrates," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 102, p. 31, 2007.
- [12] M. Augera, J. Araizab, C. Falconyc and J. Albella, "Hardness and tribology measurements on ZrN coatings deposited by reactive sputtering technique," *Vacuum*, vol. 81, pp. 1462-1465, 2007.
- [13] R. Franz, M. Lechthaler, C. Polzer and C. Mitterer, "Oxidation behaviour and tribological properties of arc-evaporated ZrAlN hard coatings," *Surface & Coatings Technology*, vol. 206, p. 2337-2345, 2012.
- [14] C. Wang, S. Akbar, W. Chen and V. Patton, "Electrical properties of high-temperature oxides borides, carbides, and nitrides," *Materials Science*, vol. 30, p. 1627, 1995.
- [15] R. Constantin and B. Miremad, "Performance of hard coatings, made by balanced and unbalanced magnetron sputtering, for decorative applications," *Surface and Coatings Technology*, Vols. 120-121, p. 728, 1999.
- [16] E. Budke, J. Krempel-Hesse, H. Maidhof and H. Schussler, "Decorative hard coatings with improved corrosion resistance," *Surface and Coatings Technology*, vol. 112, p. 108, 1999.
- [17] J. Dauchot, E. Edart, M. Wautelet and M. Hecq, "Synthesis of zirconium nitride films monitored by in situ soft X-ray spectrometry," *Vacuum*, vol. 46, p. 927, 1995.

دارای سختی میانگین حدود ۱۰۸۸ ویکرز اند. استفاده از ولتاژ بایاس به طور قابل توجهی سختی لایه نیتريد زیرکونیوم را بهبود می بخشد. اگر ولتاژ بایاس به زیرلایه اعمال شود تعداد برخوردهای یون ها به سطح پوشش در حال رشد و انرژی یون های برخوردی افزایش یافته و در نتیجه باعث کاهش تخلخل، افزایش تراکم، کاهش اندازه دانه و افزایش تنش های فشاری لایه می شود. ماکزیمم سختی میانگین در حدود ۱۷۲۰ ویکرز در بایاس ۱۰۰ ولت به دست آمد. این رفتار به وسیله حد اکثر تراکم لایه و تنش فشاری و حداقل تخلخل تفسیر می شود. در ولتاژ بایاس بیشتر از ۱۰۰ ولت سختی کاهش می یابد. اعمال ولتاژ بایاس موجب بهبود خواص پوشش شده اما در مقادیر ولتاژ بایاس اعمالی بیشتر از ۱۰۰ ولت باعث ایجاد پدیده کندوپاش مجدد (resputtering) می شود که برای خواص مکانیکی پوشش مضر است. پایلود و همکارانش نیز در بررسی تأثیر ولتاژ بایاس بین ۱۶۰ تا ۱۰۰ ولت به این نتیجه رسیدند که در ولتاژهای بایاس بیش از ۱۰۰ ولت به دلیل افزایش احتمال پدیده کند و پاش مجدد سختی پوشش ها کاهش یافتند [8].

۴. نتیجه گیری

لایه های نیتريد زیرکونیوم روی سیلیکون (۱۰۰) و فولاد زنگ نزن ۳۰۴ با ولتاژهای بایاس مختلف به وسیله کندوپاش مغناطیسی جریان مستقیم رسوب داده شدند و سپس ساختار و سختی آن ها بررسی شد. نتایج نشان دادند که با افزایش ولتاژ بایاس تعداد برخورد و انرژی یون ها و اتم های برخوردی به پوشش در حال رشد افزایش می یابد که در نتیجه باعث متراکم شدن لایه ها با ساختار ستونی، کاهش تخلخل و افزایش تنش فشاری می شود. بنابراین در ولتاژ بایاس ۱۰۰ ولت میزان سختی پوشش بیشینه است ولی با افزایش ولتاژ بایاس بیش از ۱۰۰ ولت به دلیل پدیده کندوپاش مجدد، افت در خواص مکانیکی پوشش مشاهده می شود.

- [18] C. Mitterer, P. Mayrhofer, W. Waldhauser, E. Kelesoglu and P. Losbichler, "The influence of the ion bombardment on the optical properties of TiNx and ZrNx coatings," *Surface and Coatings Technology*, Vols. 108-109, p. 230, 1998.
- [19] K. Gruss, T. Zheleva, R. Davis and T. Watkins, "Characterization of zirconium nitride coatings deposited by cathodic arc sputtering," *Surface and Coatings Technology*, vol. 107, p. 115, 1998.
- [20] H. Spillmann, P. Willmott, M. Morstein and P. Uggowitzer, "ZrxAllyN and ZrxGayN thin films - novel materials for hard coatings grown using pulsed laser deposition," *Applied Physics A*, vol. 73, p. 441, 2001.
- [21] A. Thobor, C. Rousselot and C. Clement, "Enhancement of mechanical properties of TiN/AlN multilayers by modifying the number and the quality of interfaces," *Surface and Coatings Technology*, vol. 124, p. 210, 2000.
- [22] A. Lousa, E. Martinez, J. Esteve and E. Pascual, "Effect of ion bombardment on the properties of B4C thin films deposited by RF sputtering," *Thin Solid Films*, Vols. 355-356, p. 210, 1999.
- [23] T. Migita, R. Kamei, T. Tanaka and K. Kawabata, "Effect of dc bias on the compositional ratio of WN thin films prepared by rf-dc coupled magnetron sputtering," *Applied Surface Science*, Vols. 169-170, p. 362, 2001.
- [24] J. Pierson and E. Tomasella, "Reactively sputtered Ti-B-N nanocomposite films: correlation between structure and optical properties," *Thin Solid Films*, vol. 408, p. 26, 2002.
- [25] E. Ribeiro, A. Malczyk and S. Carvalho, "Effects of ion bombardment on properties of d.c. sputtered superhard (Ti, Si, Al) N nanocomposite coatings," *Surface and Coatings Technology*, Vols. 151-152, p. 515, 2002.
- [26] I. P. Ivanor, L. Hultman, I. Petra and J. Sundgren, "Electron energy distribution function in DC magnetron axially symmetric discharges: evidence of spatial anisotropy," *Vacuum Science & Technology A*, vol. 12, p. 314, 1994.
- [27] D. Jianxin, L. Jianhua, Z. Jinlong and S. Wenlong, "Wear mechanisms of PVD ZrN coated tools in machining," *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, vol. 26, pp. 164-172, 2008.
- [28] B. Subramanian, V. Swaminathan and M. Jayachandran, "Microstructural, Tribological and Electrochemical Corrosion Studies on Reactive DC Magnetron Sputtered Zirconium Nitride Films with Zr Interlayer on Steel," *Metals and Materials International*, vol. 18, pp. 957-964, 2012.
- [29] B. Jonsson and S. Hogmark, "Hardness measurements of thin films," *Thin Solid Films*, vol. 114, p. 257, 1984.
- [30] Q. Meng and M. Wen, "Preferred orientation, phase transition and hardness for sputtered zirconium nitride films grown at different substrate biases," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, P. 2865-2870, 2011.