

УДК: 539.32, 548.735, 539.531

**В. И. Иващенко<sup>1,\*</sup>, С. Н. Дуб<sup>2,\*\*</sup>, П. Л. Скрынский<sup>1</sup>,  
А. Д. Погребняк<sup>3</sup>, О. В. Соболев<sup>4</sup>, Г. Н. Толмачева<sup>5</sup>,  
В. Н. Рогоз<sup>3</sup>, А. К. Синельниченко<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт проблем материаловедения НАН Украины,  
г. Киев, Украина

<sup>2</sup>Институт сверхтвердых материалов НАН Украины  
им. В. Н. Бакуля, г. Киев, Украина

<sup>3</sup>Сумский государственный университет, г. Сумы, Украина

<sup>4</sup>Национальный технический университет

“Харьковский политехнический институт”, г. Харьков, Украина

<sup>5</sup>ННЦ “Харьковский физико-технологический институт,  
г. Харьков, Украина

\*ivash@ipms.kiev.ua

\*\*lz@ism.kiev.ua

### **Nb–Al–N-тонкие пленки: структурный переход от нанокристаллического твердого раствора nc-(Nb,Al)N к нанокомпозиту nc-(Nb,Al)N/a-AlN**

*Проведены исследования структуры и механических свойств тонких пленок системы Nb–Al–N, полученных при магнетронном распылении мишеней из ниобия и алюминия в атмосфере Ar–N<sub>2</sub>. Показано, что с ростом концентрации алюминия структура тонких пленок из нанокристаллической превращается в нанокомпозитную, состоящую из нанокристаллитов твердых растворов в матрице из аморфного нитрида алюминия. Твердость, модуль упругости и предел текучести тонких пленок Nb–Al–N исследовали методом наноиндентирования в режиме непрерывного контроля жесткости контакта. Установлено, что переход структуры тонких пленок Nb–Al–N от нанокристаллической к нанокомпозитной приводит к росту твердости и снижению модуля упругости в результате формирования тонкой аморфной прослойки между зернами нанокристаллитов. Большое значение отношения твердости к модулю упругости для нанокомпозитных тонких пленок Nb–Al–N указывает на то, что они являются перспективным материалом для износостойких покрытий.*

**Ключевые слова:** Nb–Al–N, рентгеноструктурный анализ, тонкие пленки, наноиндентирование, расчеты из первых принципов.

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Тонкие пленки на основе NbN демонстрируют множество интересных свойств, таких как высокая твердость и электропроводность, термостойкость и химическая инертность [1, 2]. Для повышения стойкости к окислению покрытия из нитрида ниобия легируют алюминием. Кроме того, внедрение атомов алюминия в решетку приводит к повышению твердости [3–8] в результате формирования твердого раствора Nb<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N. Установлено, что

© В. И. ИВАЩЕНКО, С. Н. ДУБ, П. Л. СКРЫНСКИЙ, А. Д. ПОГРЕБНЯК, О. В. СОБОЛЕВ, Г. Н. ТОЛМАЧЕВА,  
В. Н. РОГОЗ, А. К. СИНЕЛЬНИЧЕНКО, 2016

структура нанокристаллических Nb–Al–N тонких пленок зависит от содержания алюминия. Для тонких пленок  $Nb_{1-x}Al_xN$  при  $x < 0,45$  характерна структура В1 типа NaCl с кубической решеткой В1-NbN и В1-Nb<sub>0,67</sub>Al<sub>0,33</sub>N. При  $x > 0,71$  формируется структура В4 типа вюртцита с гексагональной решеткой. В диапазоне  $0,45 < x < 0,71$  образуется смесь В1- и В4-структур [6, 7]. Нанокристаллические тонкие пленки Nb–Al–N в [6, 7] были получены осаждением из плазмы вакуумной дуги. Высокая энергетика процесса осаждения обусловила низкое содержание аморфной фазы в тонких пленках.

В данной работе для получения нанокompозитных Nb–Al–N-тонких пленок, состоящих из нанокристаллитов и аморфной матрицы, применяли магнетронное распыление. Проведенные исследования показали, что при магнетронном распылении мишеней ниобия и алюминия в атмосфере азота и аргона происходит осаждение нанокompозитных тонких пленок, состоящих из нанокристаллитов В1-NbN и В1-Nb<sub>0,67</sub>Al<sub>0,33</sub>N в матрице аморфного нитрида алюминия. Для интерпретации полученных результатов проведены расчеты из первых принципов фаз В1-NbN, В1-Nb<sub>2</sub>AlN, твердого раствора В1-(Nb,Al)N и гетероструктуры В1-NbN(001)/В1-AlN.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Тонкие пленки Nb–Al–N осаждали на подложки из кремния методом магнетронного распыления на постоянном токе мишеней из Nb (99,9 %) и Al (99,999 %) в атмосфере аргона и азота при следующих параметрах осаждения: температура подложки – 350 °С; напряжение смещения на подложке – –50 В; скорости потока аргона и азота – 40 и 13 см<sup>3</sup>/с соответственно; рабочее давление в реакционной камере – 0,17 Па; ток, подаваемый на мишень из алюминия,  $I_{Al} = 50, 100, 150, 200, 250$  и 300 мА, что соответствует плотности мощности разряда 2,9, 5,7, 8,6, 11,4, 13,7 и 17,1 Вт/см<sup>2</sup>; ток, подаваемый на мишень из ниобия – 300 мА. Базовое давление в вакуумной камере было выше 10<sup>–4</sup> Па, угол между мишенями – ~ 45°, расстояние между мишенью и держателем подложки – 8 см. В результате одного осаждения получали четыре образца *a, b, c* и *d*, которые располагали вдоль подложкодержателя. Образцы серии *a* располагали на минимальном расстоянии от мишени из ниобия, поэтому в них содержание ниобия было максимальным и заметно меньше алюминия; образцы серии *d* были ближе всех к мишени из алюминия; образцы серии *c* располагали между мишенями из ниобия и алюминия, но ближе к последней. Такой подход позволяет за одно напыление получать тонкие пленки тройных нитридов с разным химическим составом. В работе приведены результаты исследования структуры и механических свойств образцов серий *a* и *c*. Для сравнения были также получены тонкие пленки чистых нитрида алюминия и нитрида ниобия.

Структуру покрытий исследовали методом дифракции рентгеновских лучей (XRD) на дифрактометре ДРОН-3М в излучении CuK $\alpha$ . При наложении сложных дифракционных профилей использовали метод разложения на составляющие профили. Субструктурные характеристики (размер кристаллитов и микродеформацию) определяли аппроксимацией формы дифракционного профиля функцией Коши. Спектры Фурье-преобразования инфракрасных спектров поглощения (FTIR) были получены при комнатной температуре в диапазоне от 400 до 4000 см<sup>–1</sup> с помощью спектрометра TSM 1202, “Infraspek”. Химические связи в пленках изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) на приборе ЕС 2401, с применением MgK $\alpha$ -излучения ( $E = 1253,6$  эВ). Пики Au 4f<sub>7/2</sub> и Cu 2p<sub>3/2</sub> с энергиями связей

соответственно  $84,00 \pm 0,05$  и  $932,66 \pm 0,05$  эВ использовали для калибровки прибора.

Механические испытания тонких пленок проводили на приборе Nano Indenter G200, "Agilent Technologies", США. Применяли индентор Берковича с радиусом затупления  $\sim 340$  нм (данные атомно-силовой микроскопии). Наноиндентирование проводили в режиме непрерывного контроля жесткости контакта. При таких испытаниях напряжение, которое подается на устройство нагружения индентора, модулируется низкоамплитудным (2 нм) и низкочастотным (45 Гц) сигналом. Наноиндентирование в режиме непрерывного контроля жесткости контакта позволяет получать зависимость среднего контактного давления и модуля упругости  $E$  от перемещения индентора на участке роста нагрузки. Испытания проводили при постоянной скорости деформации в контакте ( $\dot{\epsilon} = \frac{1}{h} \frac{dh}{dt}$ , где  $h$  – перемещение вершины индентора;  $t$  – время), которая была равна  $0,05 \text{ с}^{-1}$ . Нагрузку на индентор увеличивали до тех пор, пока перемещение не увеличивалось до 200 нм. На каждом образце наносили по 10 отпечатков. Толщина пленок была определена оптическим профилометром Микрон-гамма. Толщина Nb–Al–N-покрытий слабо зависела от  $I_{Al}$  и изменялась в диапазоне от 0,7 до 0,9 мкм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Структура тонких пленок Nb–Al–N

Поскольку образцы серии *a* располагали на минимальном расстоянии от мишени из ниобия и на максимальном от мишени из алюминия, содержание алюминия в этих образцах было минимальным. Выявленные дифракционные рефлексы (рис. 1) для образцов серии *a* принадлежат двум фазам с кубической решеткой. Для первой фазы положение дифракционных рефлексов в разделенном спектре (рис. 2) рефлекса (200) соответствует периоду решетки близкому к 0,4385 нм, что свойственно решетке NbN с малым (до 5 % (ат.)) содержанием алюминия по типу замещения; для второй фазы период кристаллической решетки близок к 0,4285 нм, что характерно для твердых растворов  $B1-Nb_xAl_{1-x}N$  с соотношением атомов ниобия и алюминия в решетке как 2 к 1 (соответствует формуле  $Nb_{0,67}Al_{0,33}N$ ). Последнее было определено

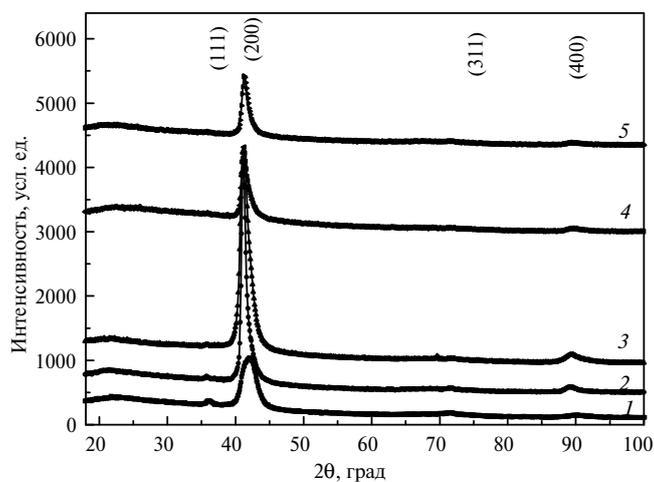


Рис. 1. XRD-спектры Nb–Al–N-покрытий, осажденных при  $I_{Al} = 50$  (1), 100 (2), 150 (3), 250 (4), 300 (5) мА (образцы *a*).

исходя из правила Вегарда для одно-типных кристаллических решеток при замещении атомов разных радиусов [9]. Таким образом, образцы тонких пленок серии *a* являются нанокристаллическими, состоящими из зерен твердых растворов  $B1-(Nb, Al)N$  с содержанием Al менее 5 % (ат.) и  $B1-Nb_{0,67}Al_{0,33}N$ .

Образцы серии *c* находились между мишенями, но ближе к мишени из алюминия. Поэтому содержание алюминия в этих образцах должно быть намного выше, чем в образцах серии *a*. На рис. 3 приведены рентгенодифракционные спектры  $Nb-Al-N$  пленок серии *c*, полученных при различных токах  $I_{Al}$ . Отмеченные пики соответствуют структуре  $B1-NbN$  [6]. Характерной особенностью XRD-спектров образцов серии *c* является появление преимущественной ориентации кристаллитов на основе фазы  $B1-NbN$  с замещением части атомов Nb на Al, а потому обозначаемых как  $B1-(Nb, Al)N$ , с осью текстуры кристаллитов [100] перпендикулярной плоскости роста. Последнее определяется на дифракционных спектрах рис. 2 по увеличению относительной интенсивности рефлексов (200) и (400). Анализ субструктурных характеристик, проведенный методом аппроксимации формы дифракционного профиля функциями Коши, показал, что с повышением  $I_{Al}$  размер кристаллитов  $B1-(Nb, Al)N$  фазы в направлении оси текстуры увеличивается, что сопровождается небольшим усилением микродеформации (табл. 1). При разделении сложных дифракционных профилей для этой серии покрытий на составляющие (рис. 4) видно, что наряду

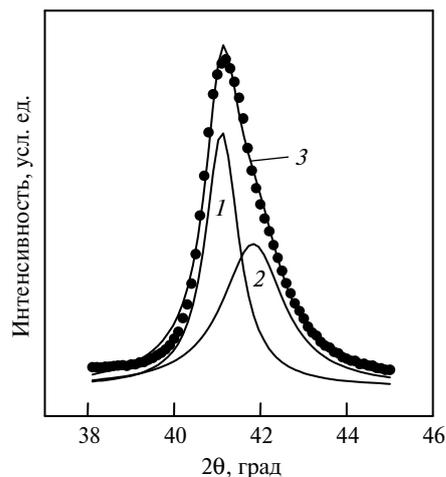


Рис. 2. Участок дифракционного спектра покрытия  $Nb-Al-N$  (серия *a*), осажденных при  $I_{Al} = 150$  мА с разделением на составляющие рефлексов пленок: 1 –  $NbN$ ; 2 –  $Nb_{0,67}Al_{0,33}N$ ; 3 – суммарная аппроксимирующая кривая; точки – исходный массив данных.

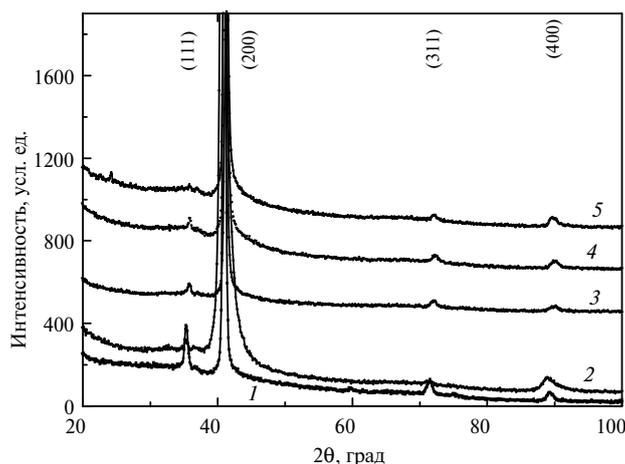


Рис. 3. XRD-спектры  $Nb-Al-N$  пленок, осажденных при различных  $I_{Al}$ : 50 (1), 150 (2), 200 (3), 250 (4), 300 (5) мА (серия *c*).

с рефлексами от кристаллической фазы  $B1-(Nb,Al)N$  в интервале углов  $2\theta$ , равных  $32^\circ$ – $38^\circ$  и  $40^\circ$ – $46^\circ$ , выявляются размытые галообразноподобные рефлексы, характерные для аморфно-кластерного структурного состояния с размером области упорядочения  $\sim 2$  нм (методика оценки размера областей упорядочения приведена в [10]). Центры угловых диапазонов галообразных кривых на дифракционных спектрах соответствуют  $35^\circ$  и  $43^\circ$ , что отвечает положениям пиков нитрида алюминия [6], смещенных в сторону меньших углов (в результате замещения части атомов алюминия атомами ниобия, имеющими больший атомный радиус).

**Таблица 1. Данные по субструктурным характеристикам (средний размер кристаллитов  $L$  и микродеформация  $\langle \varepsilon \rangle$ ) образцов нанокompозитных тонких пленок  $Nb-Al-N$  серии  $c$**

| $I_{Al}$ , мА | $L$ , нм | $\langle \varepsilon \rangle$ , % |
|---------------|----------|-----------------------------------|
| 50            | 60       | 0,14                              |
| 150           | 30       | 0,14                              |
| 200           | 70       | 0,15                              |
| 250           | 120      | 0,15                              |
| 300           | 230      | 0,16                              |

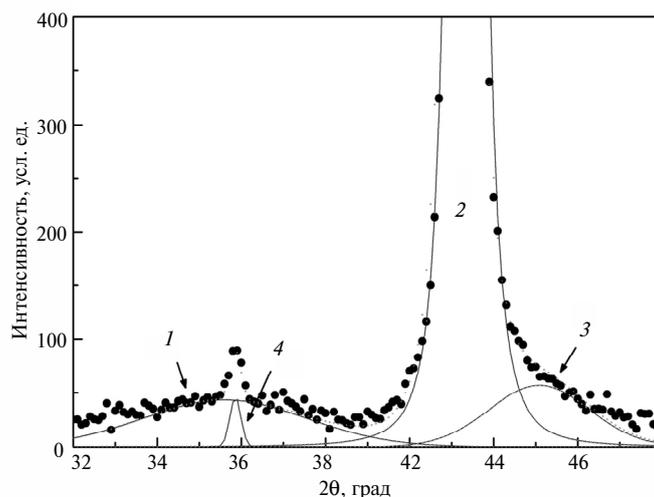


Рис. 4. Участок с разделением на составляющие дифракционного профиля пленки  $Nb-Al-N$ , осажденной при  $I_{Al} = 250$  мА: 1 и 3 – выделенные профили соответствующие галообразным кривым от аморфного нитрида алюминия; 2 и 4 – выделенные пики, соответствующие нанокристаллическому  $B1-(Nb,Al)N$  (серия  $c$ ).

Для проверки предположения о присутствии аморфного нитрида алюминия в образцах серии  $c$  были осаждены тонкие пленки  $AlN$  при различных  $I_{Al}$ . Исследования рентгенограмм показали, что все тонкие пленки нитрида алюминия были аморфными ( $a-AlN$ ). FTIR-спектры  $AlN$  пленок показаны на рис. 5. Видно, что связи  $Al-N$  усиливаются с увеличением  $I_{Al}$  – зона поглощения при  $667\text{ см}^{-1}$ , связанная с колебаниями  $Al-N$  [11], становится все более заметной. При этом по данным XRD состояние остается аморфноподобным, что согласуется с выводом об усилении аморфной составляющей  $a-AlN$  в тонких пленках серии  $c$  с ростом  $I_{Al}$ .

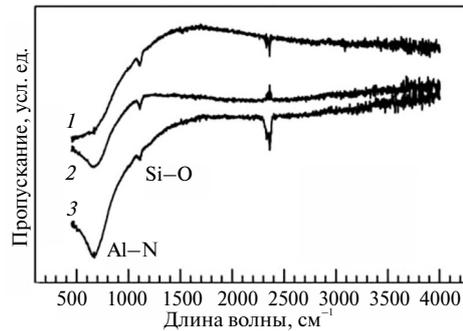


Рис. 5. FTIR-спектры AlN-тонких пленок, осажденных при токах  $I_{Al} = 150$  (1), 200 (2), 300 (3) мА.

XPS-спектры основных уровней тонких пленок Nb–Al–N серии *c* показаны на рис. 6. Идентификацию спектров проводили с использованием результатов [12, 13]. Видно, что основными связями в Nb–Al–N тонких пленках являются Nb–N и Al–N. Таким образом, данные XRD, XPS и FTIR указывают на то, что нитрид алюминия присутствует в тонких пленках серии *c* в виде аморфной фазы. Также в образцах выявлены связи Nb–O и Al–O, присутствие которых вызвано тем, что небольшое количество кислорода всегда аккумулируется в пленках на основе нитрида ниобия [5]. По данным XPS-измерений был определен химический состав пленок серии *c*. Количество ниобия, алюминия,

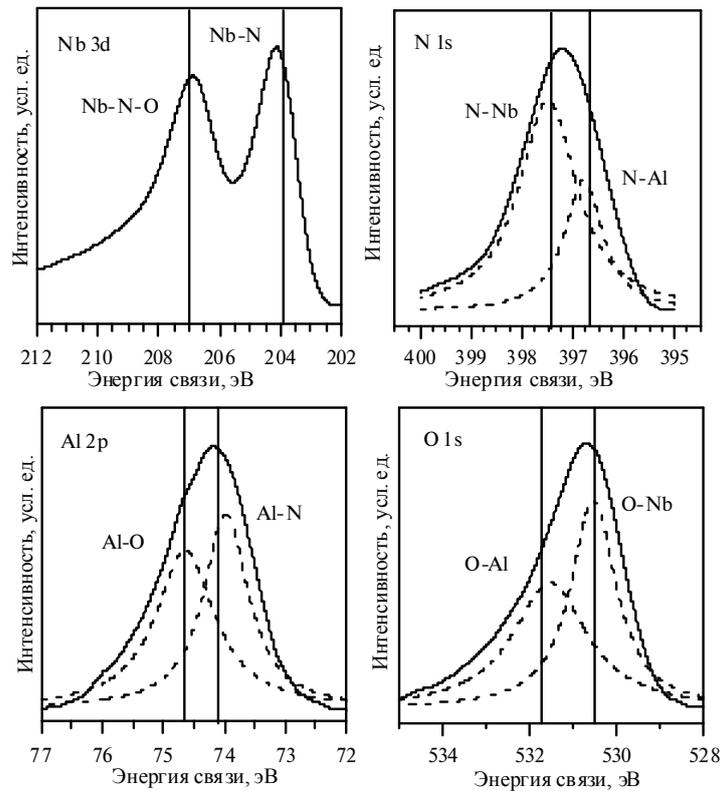


Рис. 6. Типичные XPS-спектры основных уровней тонких пленок Nb–Al–N (серия *c*); гауссовы компоненты спектров обозначены пунктирными линиями; вертикальные линии показывают соответствующие энергии связи атомов по данным [11, 12].

азота и кислорода в пленках были равны ~ 36,3, 12,4, 35,3 и 16,0 % (ат.) соответственно. Таким образом, при увеличении содержания алюминия структура тонких пленок Nb–Al–N изменяется с нанокристаллической на нанокомпозитную.

### Механические свойства

Типичная кривая зависимости перемещения вершины индентора  $h$  от нагрузки  $P$ , полученная для тонкой пленки Nb–Al–N, приведена на рис. 7, а. Перемещение вершины индентора монотонно растет с нагрузкой на индентор, скачки деформации на кривой внедрения индентора, типичные для монокристаллов, отсутствуют. Также следует отметить высокое (~ 60 %) восстановление глубины отпечатка при разгрузке индентора в результате релаксации упругой деформации в контакте. Это намного больше, чем при наноиндентировании металлов и сплавов. На рис. 7, б, кривая 1 приведена зависимость среднего контактного давления (СКД) от перемещения индентора. На начальном участке в диапазоне перемещений от 0 до 7 нм происходит снятие шероховатости поверхности образца. При перемещении индентора больше чем на 7 нм начинается внедрение индентора в поверхность тонкой пленки. До точки А ( $h = 28$  нм,  $P = 0,76$  мН, СКД = 19 ГПа (~ 0,66 Н)) СКД растет прямо пропорционально перемещению. Затем СКД продолжает расти с увеличением глубины отпечатка, но уже не так быстро, как вначале (участок АВ). После точки В ( $h = 81$  нм,  $P = 4,4$  мН) СКД уже не изменяется существенно с глубиной отпечатка (участок ВС). При перемещении больше 170 нм (точка С) наблюдается начало снижения твердости из-за влияния низко модульной подложки из кремния (модуль упругости – 170 ГПа). Поэтому измерения твердости тонких пленок Nb–Al–N проводили в интервале перемещений от 80 до 170 нм. Зависимость модуля упругости  $E$  от перемещения приведена на рис. 7, б, кривая 2. Из рисунка видно, что подложка начинает искажать результаты измерения модуля упругости тонких пленок при значительно меньших перемещениях индентора, чем при измерении твердости. Поэтому измерения модуля упругости тонких пленок были выполнены в интервале перемещений от 30 до 60 нм.

При анализе зависимости СКД от перемещения необходимо помнить, что механические испытания проводили пирамидальным индентором Берковича, в вершине которого было затупление в форме сферы с радиусом ~ 340 нм. Поэтому в диапазоне перемещений от 0 до 70 нм деформирование поверхности образца выполняли сферическим затуплением в вершине индентора. При перемещениях более 70 нм начинается переход к пирамидальному индентору. Зависимость СКД от перемещения, подобную приведенной на рис. 7, б, кривая 1, раньше наблюдал Д. Тэйбор при внедрении сферического индентора в упрочненный материал (предварительно пластически деформированный стальной образец) [14]. Д. Тэйбор объяснил наблюдаемый ход зависимости СКД от перемещения  $h$  на участке ОС сменой режимов деформации в контакте. Согласно Д. Тэйбору, на участке ОА имеет место только упругая деформация в контакте (см. рис. 7, б, кривая 1). В точке А сдвиговые напряжения под контактом достигают критического значения, при котором возникает зона стесненной пластической деформации под отпечатком, со всех сторон окруженная упруго деформированным материалом [15]. При дальнейшем росте нагрузки размер зоны стесненной пластической деформации увеличивается и в точке В она выходит на поверхность образца. В этот момент начинается развитое пластическое течение в контакте (см. рис. 7, б, кривая 1).

Известно, что для монокристаллов с низкой плотностью структурных дефектов типичным является резкий упругопластический переход, вызванный однородным зарождением дислокаций в предварительно свободной от дислокаций области под отпечатком [16]. Плавный упругопластический переход наблюдали раньше для кристаллических материалов с высокой плотностью дислокаций (нанокристаллические и нанокомпозитные покрытия [17, 18] и механически полированный монокристалл сапфира [19]) в результате движения и размножения уже существующих в области отпечатка дислокаций.

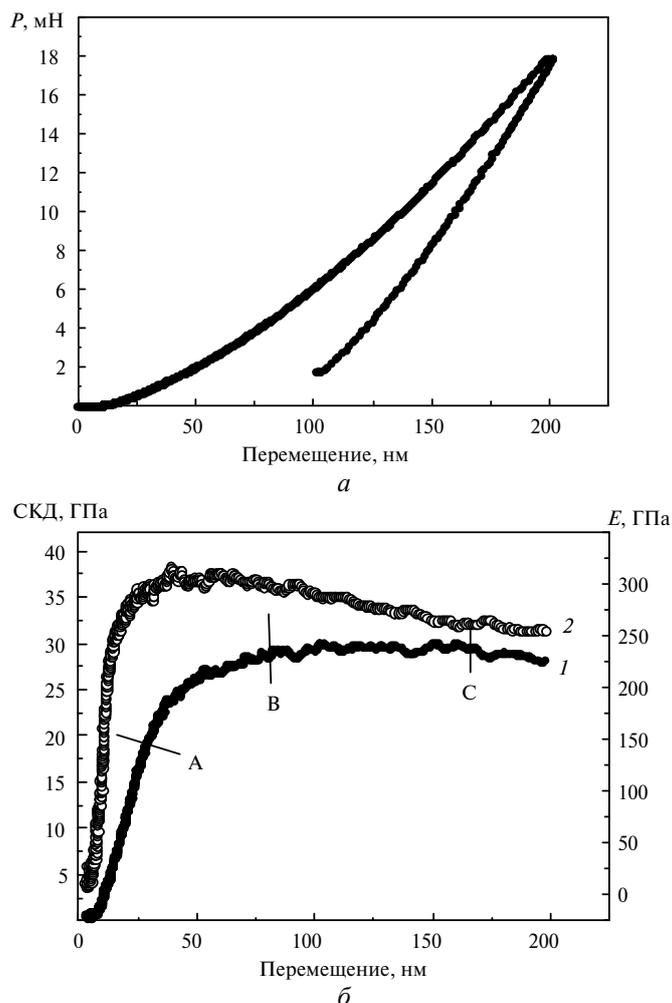


Рис. 7. Диаграмма внедрения индентора (*a*) и зависимость СКД (*1*) и модуля упругости  $E$  (*2*) (*б*) от перемещения индентора.

Таким образом, участок  $AB$  на рис. 7, *б* – это упругопластический переход в контакте при внедрении индентора Берковича в образец. СКД, при котором происходит зарождение пластичности при нанодеформировании материалов сферическим индентором (точка  $A$  на рис. 7, *б*) связано с критическим сдвиговым напряжением  $\tau_c$  следующим уравнением [20]:

$$\tau_c = 0,465p_c, \quad (1)$$

где  $p_c$  – СКД, при котором произошло зарождение пластичности в наноконтакте. Зная критическое сдвиговое напряжение, по критерию Мизеса находили предел текучести [20]

$$Y = \sqrt{3}\tau_c. \quad (2)$$

Результаты измерения критического сдвигового напряжения  $\tau_c$  и предела текучести  $Y$  на наноуровне тонких пленок системы Nb–Al–N приведены в табл. 2. Видно, что прочностные свойства как нанокристаллических, так и нанокompозитных тонких пленок Nb–Al–N заметно выше, чем нитрида алюминия и нитрида ниобия по отдельности. Таким образом, метод наноиндентирования позволяет провести измерения прочностных свойств материалов на наномасштабном уровне, в том числе и малопластичных тонких пленок.

**Таблица 2. Модуль упругости  $E$ , твердость  $H$ , критическое среднее контактное давление зарождения пластичности  $p_c$ , критические сдвиговые напряжения  $\tau_c$  и предел текучести  $Y$  тонких пленок Nb–Al–N, измеренные при наноиндентировании**

| Образец                          | $E$ , ГПа | $H$ , ГПа | $H/E$ | $p_c$ , ГПа    | $\tau_c$ , ГПа | $Y$ , ГПа | $H/Y$ |
|----------------------------------|-----------|-----------|-------|----------------|----------------|-----------|-------|
| a-AlN                            | 173       | 12,9      | 0,075 | $7,0 \pm 0,5$  | 3,3            | 5,6       | 2,30  |
| nc-NbN                           | 285       | 25,1      | 0,088 | $15,0 \pm 2,2$ | 7,0            | 12,1      | 2,07  |
| nc-(Nb,Al)N<br>(образец a)       | 292       | 26,5      | 0,091 | $16,9 \pm 0,8$ | 7,9            | 13,6      | 1,95  |
| nc-(Nb,Al)N/a-AlN<br>(образец c) | 276       | 30,2      | 0,109 | $21,9 \pm 1,7$ | 10,2           | 17,6      | 1,72  |

Примечание. Ток  $I_{Al}$  равен 100 мА; для сравнения приведены также результаты для тонких пленок аморфного нитрида алюминия и нанокристаллического нитрида ниобия, полученные при тех же параметрах осаждения.

Результаты определения твердости и модуля упругости тонких пленок системы Nb–Al–N, полученных при разных токах осаждения  $I_{Al}$ , приведены на рис. 8. Видно, что твердость и модуль упругости для образцов системы Nb–Al–N увеличивается с током осаждения  $I_{Al}$ . Твердость тонких пленок аморфного нитрида алюминия минимальна – она изменяется в пределах от 12 до 15 ГПа. Твердость нанокристаллических тонких пленок нитрида ниобия значительно выше –  $\sim 25$  ГПа (см. табл. 2). Легирование тонких пленок нитрида ниобия алюминием (образцы серий *a* и *c*) вызвало повышение их твердости (рис. 8). Это повышение незначительное для образцов серии *a*, которые располагались возле мишени ниобия и содержали минимальное количество алюминия. Их твердость повысилась до 27 ГПа по сравнению с 25 ГПа для тонких пленок чистого нитрида ниобия.

Из выполненных структурных исследований следует, что это нанокристаллические тонкие пленки, состоящие из нанокристаллитов твердых растворов (Nb,Al)N. Поэтому можно утверждать, что повышение твердости образцов серии *a* вызвано твердорастворным упрочнением. Повышение содержания алюминия в тонких пленках Nb–Al–N (образцы серии *c*) существенно повлияло на их механические свойства. Твердость повысилась до 31 ГПа, а модуль упругости снизился по сравнению с тонкими пленками NbN и нанокристаллическими образцами Nb–Al–N серии *a* (см. рис. 8, табл. 2) из-за образования тонких прослоек аморфного нитрида алюминия между зернами нанокристаллитов твердого раствора (Nb,Al)N. Поэтому для нанокompозитных

тонких пленок Nb–Al–N отношение  $H/E$  намного выше, чем для нанокристаллических – 0,109 и 0,90 соответственно.

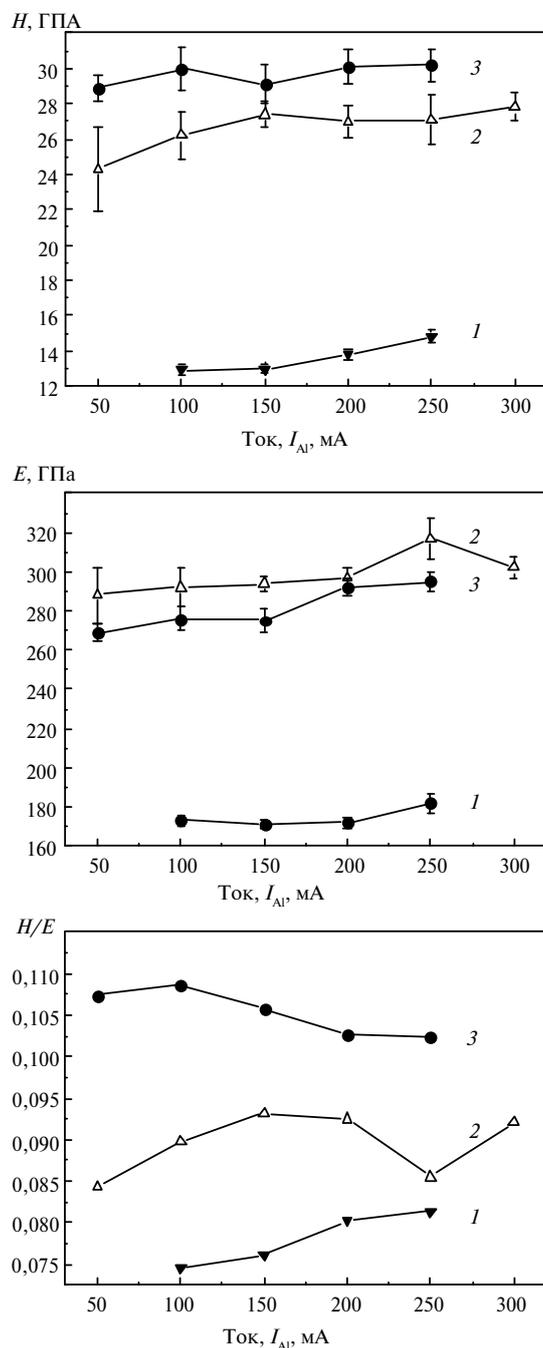


Рис. 8. Нанотвердость  $H$ , модуль упругости  $E$  и отношение  $H/E$  для тонких пленок Nb–Al–N в зависимости от тока  $I_{Al}$ : a-AlN (1), нанокристаллическая тонкая пленка Nb–Al–N (2), нанокompозитная тонкая пленка Nb–Al–N (3).

Известно, что износостойкость материалов пропорциональна отношению  $H/E$ . Чем выше это отношение, тем выше износостойкость [21]. Поэтому, для

повышения износостойкости материалов не обязательно стремиться к очень высокой твердости. Очень твердые материалы, как правило, очень хрупкие, что снижает их износостойкость. Важно понизить модуль упругости, чтобы повысить отношение  $H/E$ . Одним из способов добиться такого результата – это получение нанокомпозитных материалов [21]. Как правило, формирование покрытий с нанокомпозитной структурой приводит к повышению твердости и снижению модуля упругости по сравнению с нанокристаллической структурой [17, 22]. Таким образом, нанокомпозитные тонкие пленки системы Nb–Al–N благодаря высокому отношению  $H/E$  являются перспективным материалом для износостойких покрытий.

### Расчеты из первых принципов структур системы Nb–Al–N

Для того, чтобы проверить выводы по структуре Nb–Al–N пленок выполнили расчеты из первых принципов фазы B1-NbN, твердых растворов B1-Nb<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N, гетероструктуры B1-NbN(001)/B1–AlN и упорядоченной фазы Nb<sub>2</sub>AlN. Условия расчета детально описаны в [12, 23], расчеты выполнены с использованием вычислительного кода Quantum Espresso [24]. Для обменно-корреляционного потенциала использовано обобщенное градиентное приближение [25]. Моделирование в рамках молекулярной динамики выполнено с использованием NVT ансамбля при 1400 K с последующим охлаждением до 0 K и статической релаксацией [23]. Рассматривали 96-атомные структуры, построенные путем транслирования 8-атомной B1-NbN ячейки как (2×2×3) [23]. Составы твердых растворов и гетероструктур выбраны одинаковыми. Ячейка Nb<sub>2</sub>AlN (пространственная группа P6<sub>3</sub>/mmc, № 194) состоит из восьми атомов. Рассмотренные структуры включают все возможные конфигурации системы Nb<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N. XRD-спектры рассчитаны с использованием программного обеспечения PowderCell-2.4 [26].

На рис. 9 показаны атомные конфигурации гетероструктур B1-NbN(001)/1 ML AlN и B1-NbN(001)/2 ML B1–AlN (ML – монослой), а также твердых растворов B1-Nb<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N. Анализ полных энергий гетероструктур и твердых растворов показывает, что твердые растворы B1-Nb<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N для  $x < 0,67$  должны распадаться и для этих концентраций может формироваться нанокомпозитная структура, состоящая из B1-NbN и B1–AlN кристаллитов. Используя атомные конфигурации, полученные в результате расчетов из первых принципов, рассчитали дифрактограммы для гетероструктуры B1–NbN(001)/2 ML B1–AlN, а также фаз B1-NbN, B1-Nb<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N ( $x \approx 0,67$ ) и Nb<sub>2</sub>AlN. Рассчитанные XRD-спектры показаны на рис. 10. Видно, что формирования гетероструктуры или твердого раствора должно приводить к появлению наплывов на основных рефлексах, обусловленных кубическим нитридом ниобия, при больших углах. Это подтверждается результатами измерений, представленных на рис. 1–4. Отсутствие пика при  $2\theta \approx 32^\circ$  на экспериментальных дифрактограммах, который присутствует на теоретических дифрактограммах гетероструктуры, дает основание предположить, что в пленках на границах зерен не образуются эпитаксиальные слои из нитрида алюминия. Из этого следует, что границы зерен будут состоять в основном из аморфного нитрида алюминия, что согласуется с экспериментом авторов. Следует отметить также и тот факт, что рефлекс Nb<sub>2</sub>AlN фазы с гексагональной кристаллической решеткой при  $2\theta \approx 38^\circ$ , присутствующий на рассчитанной дифрактограмме (рис. 10), отсутствует на экспериментальных дифрактограммах тонких пленок (см. рис. 1, 3). Эти данные позволяют объяснить тот факт, что полученные тонкие пленки не содержат кристаллиты Nb<sub>2</sub>AlN гексагонально-

го типа и В1-AlN, а нитрид алюминия в пленках присутствует в виде аморфной фазы.

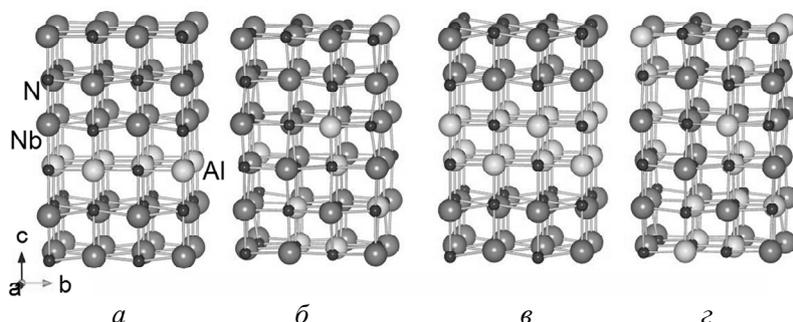


Рис. 9. Атомные конфигурации гетероструктуры В1-NbN(001)/1 ML В1-AlN (а), твердого раствора  $Nb_{0,83}Al_{0,17}N$  (б), гетероструктуры В1-NbN(001)/2 ML В1-AlN (в), твердого раствора  $Nb_{0,67}Al_{0,33}N$  (г); составы гетероструктуры (а) и твердого раствора (б) одинаковы, также одинаковы составы гетероструктуры (в) и твердого раствора (г); различия полных энергий гетероструктуры и соответствующего твердого раствора с хаотическим расположением атомов в металлической решетке:  $E(a) - E(b) = 0,016$  эВ/атом,  $E(в) - E(г) = -0,039$  эВ/атом.

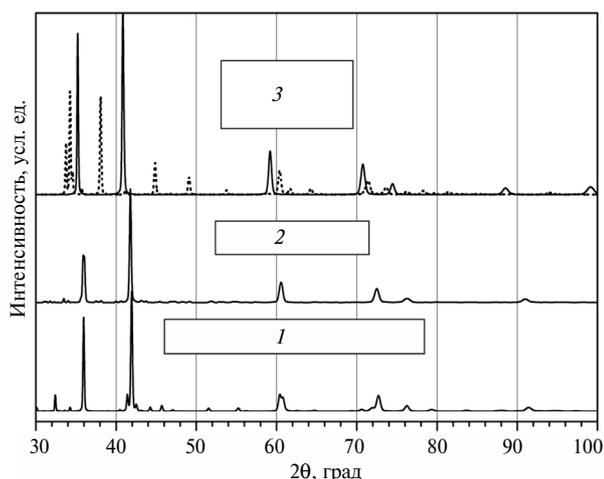


Рис. 10. Рассчитанные рентгеновские дифрактограммы структур системы Nb-Al-N: 1 – В1-NbN(001)/2 ML В1-AlN; 2 – В1-Nb<sub>0,67</sub>Al<sub>0,33</sub>N; 3 – В1-NbN (—) и Nb<sub>2</sub>AlN (.....).

Таким образом, экспериментальные и теоретические результаты показывают, что пленки должны состоять из кристаллитов с кубической кристаллической решеткой В1-NbN и В1-Nb<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N,  $x \approx 0,67$ , внедренных в аморфную a-AlN матрицу. В пользу этого вывода говорит также тот факт, что для каждого дифракционного пика (200) и (400) разность положений пиков  $\Delta 2\theta = 2\theta_{(В1-NbN)} - 2\theta_{(В1-Nb_xAl_{1-x}N)}$  на экспериментальных и теоретических дифрактограммах практически одинакова. Следует также отметить, что пленки на основе нитрида ниобия склонны аккумулировать небольшое количество кислорода [5]. Это подтверждается также результатами измерения XPS-спектров, представленных на рис. 6. Кислород может замещать часть азота в твердых растворах и в аморфной матрице [27]. Поэтому, для твердых раство-

ров более реалистической будет структура  $Nb_xAl_{1-x}N_yO_{1-y}$ ,  $x \approx 0,67$ ,  $1 - y \ll 1$ , а для аморфной матрицы – a-AlNO.

## ВЫВОДЫ

При исследовании тонких пленок Nb–Al–N, полученных методом магнетронного распыления мишеней Nb и Al при различных токах, подаваемых к магнетрону с мишенью Al в диапазоне  $I_{Al}$  от 50 до 300 мА, установлено, что при низком содержании алюминия образуются нанокристаллические тонкие пленки твердостью 26–28 ГПа, состоящие из нанокристаллитов твердых растворов В1-(Nb,Al)N и В1-Nb<sub>0,67</sub>Al<sub>0,33</sub>N. Повышение содержания алюминия приводит к образованию нанокомпозитных тонких пленок, которые состоят из нанокристаллитов В1-(Nb,Al)N и В1-Nb<sub>0,67</sub>Al<sub>0,33</sub>N и матрицы аморфного нитрида алюминия. Нанотвердость нанокомпозитных тонких пленок Nb–Al–N изменяются в диапазоне 29–31 ГПа и достигают максимума при токе  $I_{Al}$  равном 300 мА. Сравнение результатов расчетов из первых принципов с данными экспериментальных исследований указывают на возможность существования двух типов кристаллитов В1-NbN и В1-Nb<sub>0,67</sub>Al<sub>0,33</sub>N в магнетронных тонких пленках Nb–Al–N и отсутствие в них кристаллических фаз с некубическим типом кристаллической решетки. Учитывая высокую твердость и отношение  $H/E$  нанокомпозитных тонких пленок Nb–Al–N серии с, они могут быть рекомендованы в качестве защитных и износостойких покрытий.

Работа выполнена в рамках проекта УНТЦ № 5964 и комплексных государственных программ: “Разработка материаловедческих основ структурной инженерии вакуумно-плазменных сверхтвердых покрытий с целью достижения необходимых функциональных свойств” и “Физические принципы плазменных технологий для комплексной обработки многокомпонентных материалов и покрытий” (№ 0113u000137с).

*Проведені дослідження структури та механічних властивостей тонких плівок системи Nb–Al–N, отриманих при магнетронному розпиленні мішеней з ніобію та алюмінію у атмосфері Ar–N<sub>2</sub>. Показано, що з ростом концентрації алюмінію структура тонких плівок з нанокристалічної перетворюється в нанокомпозитну, яка складається з нанокристалітів твердих розчинів у матриці з аморфного нітриду алюмінію. Твердість, модуль пружності та границя плинності тонких плівок Nb–Al–N досліджувалась методом наноіндентування у режимі неперервного контролю жорсткості контакту. Установлено, що перехід структури тонких плівок Nb–Al–N від нанокристалічної до нанокомпозитної призводить до росту твердості та зниження модуля пружності в наслідок формування тонкого аморфного прошарку між зернами нанокристалітів. Велике значення відношення твердості до модуля пружності для нанокомпозитних тонких плівок Nb–Al–N вказує на те, що вони являються перспективним матеріалом для захисних покриттів. Для інтерпретації отриманих експериментальних результатів були проведені першопринципні розрахунки структур системи Nb–Al–N.*

**Ключові слова:** Nb–Al–N, рентгеноструктурний аналіз, тонкі плівки, наноіндентування, першопринципні розрахунки.

*The studies have been done of the structure and mechanical properties of Nb–Al–N system thin films, which were deposited by magnetron sputtering of niobium and aluminium targets in Ar–N<sub>2</sub> atmosphere. It was shown that with increase of aluminium concentration the structure of thin films transforms from nanocrystalline to nanocomposite, which consists of solid solutions nanocrystallites in matrix of amorphous aluminium nitrides. Hardness, elastic modulus and yield strength of Nb–Al–N thin films were studied by nanoindentation in continuous stiffness measurement of the contact mode. It was found that the structure transformation from nanocrystalline to nanocomposite results in hardness growth and elastic modulus drops due to formation of thin amorphous layers between nanocrystallite grains.*

*Very high H/E ratio for nanocomposite Nb–Al–N thin films points out that it is promising materials as protective coatings. To interpret the experimental results, first-principles calculations of the NbN-based structures were carried out.*

**Keywords:** Nb–Al–N, XRD, thin films, nanoindentation, first-principles calculations.

1. Barnett S. A., Madan A., Kom I., Martin K. Stability of nanometer-thick layers in hard coatings // MRS Bulletin. – 2003. – **169**. – P. 169–172.
2. Gotoh Y., Nagao M., Ura T. et al. Ion beam assisted deposition of niobium nitride thin films for vacuum microelectronics devices // Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B. – 1999. – **148**. – P. 925–929.
3. Selinder T. I., Miller D. J., Gray K. E. Phase formation and microstructure of Nb<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N alloy films grown on MgO (001) by reactive sputtering: a new ternary phase // Vacuum. – 1995. – **46**. – P. 1401–1406.
4. Makino Y., Saito K., Murakami Y., Asami K. Phase change of Zr–Al–N and Nb–Al–N films prepared by magnetron sputtering method // Solid State Phenomena. – 2007. – **127**. – P. 195–200.
5. Barshilla H. C., Deepthi B., Rajam K. S. Structure and properties of reactive direct current magnetron sputtered niobium aluminum nitride coatings // J. Mater. Res. – 2008. – **23**. – P. 1258–1268.
6. Franz R., Lechthaler M., Polzer C., Mitterer C. Structure, mechanical properties and oxidation behaviour of arc-evaporated NbAlN hard coatings // Surf. Coat. Technol. – 2010. – **204**. – P. 2447–2453.
7. Holec D., Franz R., Mayrhofer P. H., Mitterer C. Structure and stability of phases within the NbN–AlN system // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2010. – **41**, art. 145403 (8).
8. Holec D., Rachbauer R., Kiener D. et al. Towards predictive modelling of near-edge structures in electron energy loss spectra of AlN based ternary alloys // Phys. Rev. B. – 2011. – **83**, art. 165122.
9. Jadannadham K., Sharma A. K., Wei Q. et al. Structural characteristics of AlN films deposited by pulsed laser deposition and reactive magnetron sputtering: a comparative study // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1998. – **16**. – P. 2804–2814.
10. Береснев В. М., Торьяник И. Н., Соболев О. В. и др. Применение импульсного магнетронного распыления для получения покрытий системы AlN–TiB<sub>2</sub>–TiSi<sub>2</sub> // Журнал технической физики. – 2014. – Вып. 8. – С. 118–121.
11. Rosenberger L., Baird R., McCullen E. et al. XPS analysis of aluminum nitride films deposited by plasma source molecular beam epitaxy // Surf. Interface Anal. – 2008. – **40**. – P. 1254–1261.
12. Ivashchenko V. I., Scrynsky P. L., Lytvyn O. et al. Comparative investigation of NbN and Nb–Si–N films: experiment and theory // Сверхтв. материалы. – 2014. – № 6. – С. 29–43.
13. Уманский Я. С., Скаков Ю. А. Физика металлов. Атомное строение металлов и сплавов. – М.: Атомиздат, 1978. – 352 с.
14. Tabor D. Hardness of metals. – Oxford: Clarendon Press, 1951. – 175 p.
15. Лысенко О. Г., Дуб С. Н., Грушко В. И. и др. Исследование фазовых переходов в кремнии методами сканирующей туннельной спектроскопии и наноиндентирования // Сверхтв. материалы. – 2013. – № 6. – С. 28–35.
16. Zbib A. A., Bahr D. F. Dislocation nucleation and source activation during nanoindentation yield points // Metall. Mater. Trans. A. – 2007. – **38**. – P. 2249–2255.
17. Abadias G., Koutsokeras L. E., Dub S. N. et al. Reactive magnetron co-sputtering of hard and conductive ternary nitride thin films: Ti–Zr–N and Ti–Ta–N // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2010. – **28**. – P. 541–551.
18. Saladukhin A., Abadias G., Michel A. et al. Influence of Al content on the phase formation, growth stress and mechanical properties of TiZrAlN coatings // Thin Solid Films. – 2013. – **538**. – P. 32–41.
19. Дуб С. Н., Бражкин В. В., Белоус В. А. и др. Сравнительное наноиндентирование монокристаллов твердых и сверхтвердых оксидов // Сверхтв. материалы. – 2014. – № 4. – С. 3–21.
20. Джонсон К. Механика контактного взаимодействия. – М.: Мир, 1989. – 510 с.
21. Leyland, A., Matthews, A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour // Wear. – 2000. – **246**. – P. 1–11.

22. *Lin J., Moore J. J., Mishra B. et al.* The structure and mechanical and tribological properties of TiBCN nanocomposite coatings // *Acta Mater.* – 2010. – **58**. – P. 1554–1564.
23. *Ivashchenko V. I., Veprek S., Turchi P. E. A. et al.* First-principles molecular dynamics investigation of thermal and mechanical stability of the TiN(001)/AlN and ZrN(001)/AlN heterostructures // *Thin Solid Films* – 2014. – **564**. – P. 284–293.
24. *Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al.* Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // *J. Phys.: Cond. Matter.* – 2009. – **21**, art. 395502 (19).
25. *Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – **77**. – P. 3865–3868.
26. *Kraus W., Nolze G.* PowderCell for Windows (version 2.4). – Berlin, Germany: Federal Institute for Materials Research and Testing, 2000.
27. *Ivashchenko V., Veprek S., Pogrebnyak A., Postolnyi B.* First-principles quantum molecular dynamics study of  $Ti_xZr_{1-x}N(111)/SiN_y$  heterostructures and comparison with experimental results // *Sci. Tech. Adv. Mater.* – 2014. – **15**, art. 025007 (11).

Поступила 10.03.15