

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ, МЕХАНИЧЕСКИХ И УЛЬТРАЗВУКОВЫХ СВОЙСТВ СЛОЕВ NbN НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ MgO (001) ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2023 г. А. К. Prajapati, V. Chaurasiya, P. K. Yadawa*

Department of Physics, Prof. Rajendra Singh (Rajju Bhaiya) Institute of Physical Sciences for Study and Research, V. B. S. Purvanchal University, Jaunpur, 222003 India

**E-mail: pkyadawa@gmail.com*

Поступила в редакцию 11.09.2022 г.

После доработки 21.03.2023 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

В работе рассчитаны упругие, механические и теплофизические свойства слоев NbN/MgO (001) в интервале температур 600–900°C с использованием упругих констант более высокого порядка. С учетом двух фундаментальных факторов – расстояния до ближайшего соседа и параметра твердости – упругие постоянные второго и третьего порядка оцениваются с использованием подходов потенциала Борна–Майера. Вычисленные значения постоянной второго порядка использовались для расчета модуля Юнга, теплопроводности, анизотропии Зенера, модуля объемного сжатия, плотности тепловой энергии, модуля сдвига, а также коэффициента Пуассона с целью оценки тепловых и механических свойств слоев NbN/MgO (001). Упругая постоянная второго порядка также используется для расчета скоростей волн для сдвиговых и продольных мод распространения вдоль кристаллических ориентаций [100], [110], [111]. Оценены зависящие от температуры средняя скорость Дебая, твердость и ультразвуковые параметры Грюнайтзена. Отношение трещиностойкости B/G в текущем исследовании превышает 1.75, и наноструктурированный слой NbN/MgO (001) является пластичным в рассматриваемом температурном диапазоне. Выбранные материалы полностью удовлетворяют требованиям Борна по механической стабильности. Рассчитано время тепловой релаксации, а также ослабление ультразвуковых волн за счет термоупругой релаксации и механизма фонон-фононного взаимодействия. Результаты вместе с другими хорошо известными физическими характеристиками полезны для инженерного применения.

DOI: 10.31857/S0040364423060121

ВВЕДЕНИЕ

Нитриды переходных металлов имеют многочисленные полезные физические свойства, включая высокую твердость, инертность, коррозионную стойкость, большую термическую стабильность, а также удельное электросопротивление, варьирующееся от металлического до полупроводникового [1, 2]. Они часто используются в качестве прочных износостойких покрытий, диффузионных барьеров и оптических наноструктурированных пленок [3, 4]. В отличие от некоторых других нитридов переходных металлов, таких как TiN, нитрид ниобия NbN не вызывал такого большого интереса исследователей. Тем не менее он привлек большое внимание из-за своей высокой температуры сверхпроводящего перехода (17.3 К) и связанного с ней потенциального использования в устройствах сверхпроводниковых технологий, таких как детектор одиночных фотонов и туннельные соединения [5]. NbN также может

использоваться в качестве прочного защитного покрытия. Поэтому в многочисленных исследованиях изучались механические характеристики и микроструктура покрытий NbN, сформированных с использованием нескольких методов осаждения. Расчетные значения твердости NbN составляют от 1 до 4 ГПа. При этом описанные различные микроструктуры поликристаллических слоев NbN оказывают значительное влияние на механические свойства. Трудно сделать вывод о фундаментальных механических свойствах NbN на основе прошлых исследований такого поведения. Оценка свойств хорошо изученных однофазных эпитаксиальных слоев для TiN (001) [6], HfN (001) [7] обеспечивает эффективный способ отделения внутренних свойств от микроструктурных влияний. Наиболее популярные методы включают осаждение методом реактивного магнетронного распыления на подложки из MgO (001) [8]. Кроме того, было обнаружено, что постоянная решетки кубической фазы NbN увеличивается с ростом парциаль-

ного давления N_2 [9, 10]. Этот результат можно объяснить снижением плотности N-вакансий или потенциальным созданием упорядоченной фазы как с катионными, так и с анионными вакансиями [11–13]. В настоящей работе анализируется эпитаксиальный NbN (001) в виде твердого покрытия, в отличие от предыдущих исследований, в которых основное внимание уделялось повышению сверхпроводящих характеристик. Сообщаются теоретические результаты для ультразвуковых, упругих, механических и теплофизических свойств эпитаксиальных слоев NbN, нанесенных на подложки из MgO (001) ультразвуковым методом. Температура подложки изменяется от 600 до 900°C, при этом слои NbN сохраняют комнатную температуру ($T = 27^\circ\text{C}$).

В работе исследуются упругие постоянные второго порядка (УПВП) и третьего порядка (УПТП) тонких слоев NbN/MgO (001) в диапазоне температур 600–900°C с использованием потенциальной модели Борна–Майера. Рассчитанные значения УПВП используются для расчета механических свойств тонкослойного материала. Кроме того, с помощью УПВП и УПТП определены зависящие от температуры скорости ультразвука, ультразвуковые параметры Грюнайзена и затухание ультразвука вдоль кристаллографических направлений [100], [110] и [111]. Полученные результаты обсуждаются в корреляции с известными физическими свойствами тонких слоев.

ТЕОРИЯ

С использованием потенциала Борна–Майера рассчитаны зависящие от температуры нелинейные упругие константы высшего порядка (второго и третьего) для слоев NbN/MgO (001) с границентрированной кубической структурой.

Плотность энергии упругой деформации F для кубического кристалла можно разложить в ряд Тейлора по напряжениям η :

$$F = \sum_{n=0}^{\infty} F_n = \quad (1)$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (\partial^n F / \partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl} \partial \eta_{mn} \dots) \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} \dots$$

В соответствии с [7], n -й порядок упругой постоянной можно записать в виде

$$C_{ijklmn\dots} = \partial^n F / \partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl} \partial \eta_{mn} \dots, \quad (2)$$

где η_{ij} – компонента лангранжиана тензора напряжений $\eta_{ij} = \{(\partial x_i / \partial a_k)(\partial x_j / \partial a_k) - \delta_{ij}\}$, $i, j, k = 1, 2, 3$; a, x – начальное и конечное положения материальной точки; δ_{ij} – символ Кронекера.

Из-за симметрии кубических кристаллов существуют только три независимых УПВП и шесть УПТП. С учетом уравнения (1) уравнение (2) упрощается до вида

$$F = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} C_{ijklmn\dots} \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} \dots \quad (3)$$

Используя уравнение (3), плотность энергии упругой деформации для кубического кристалла с точностью до кубических членов по напряжениям можно записать как

$$F_2 + F_3 = \frac{1}{2!} C_{ijkl} \eta_{ij} \eta_{kl} + \frac{1}{3!} C_{ijklmn} \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn},$$

$$\begin{aligned} F_2 + F_3 = & \left[(1/2) C_{111} (\eta_{11}^2 + \eta_{22}^2 + \eta_{33}^2) + \right. \\ & + C_{12} (\eta_{11} \eta_{22} + \eta_{11} \eta_{33} + \eta_{22} \eta_{33}) + \\ & \left. + 2C_{44} (\eta_{12}^2 + \eta_{23}^2 + \eta_{31}^2) \right] + \\ & + (1/6) C_{111} (\eta_{11}^3 + \eta_{22}^3 + \eta_{33}^3) + (1/2) C_{112} \times \\ & \times \left\{ \eta_{11}^2 (\eta_{22} + \eta_{33}) + \eta_{22}^2 (\eta_{33} + \eta_{11}) + \eta_{33}^2 (\eta_{11} + \eta_{22}) \right\} + \\ & + C_{123} \eta_{11} \eta_{22} \eta_{33} + 2C_{166} \left\{ \eta_{12}^2 (\eta_{11} + \eta_{22}) \right. \\ & \left. + \eta_{23}^2 (\eta_{22} + \eta_{33}) + \eta_{31}^2 (\eta_{33} + \eta_{11}) \right\} + 8C_{456} \eta_{12} \eta_{23} \eta_{31}, \end{aligned}$$

где C_{ij} , C_{ijk} – УПВП и УПТП соответственно.

Впервые теоретическое понятие упругих постоянных второго и третьего порядков было введено в [14], а затем подтверждено в [15, 16]. Оценочные значения УПВП и УПТП определяются путем добавления статического и вибрационного вкладов при определенной температуре к упругим константам следующим образом:

$$F = U + F^{\text{Vib}}.$$

Здесь U – внутренняя энергия единицы объема кристалла, когда все атомы (ионы) покоятся в своих узлах решетки; F^{Vib} – плотность вибрационной свободной энергии.

Тогда упругая константа может быть разделена на две части:

$$C_{ij}(T) = C_{ij}^0 + C_{ij}^{\text{Vib}},$$

$$C_{ijk}(T) = C_{ijk}^0 + C_{ijk}^{\text{Vib}},$$

где C_{ij}^0 , C_{ijk}^0 – производные по напряжениям; C_{ij}^{Vib} , C_{ijk}^{Vib} – производные по напряжениям от F^{Vib} , имеющие смысл статической и вибрационной упругих констант соответственно. Расширенные выражения упругих констант для статических и вибрационных вкладов представляются следующим образом:

$$\begin{aligned}
 C_{11}^0 &= \frac{3e^2}{2r_0^4} S_5^{(2)} + \frac{1}{br_0} \left(\frac{1}{r_0} + \frac{1}{b} \right) \varphi(r_0) + \\
 &\quad + \frac{2}{br_0} \left(\frac{\sqrt{2}}{2r_0} + \frac{1}{b} \right) \varphi(\sqrt{2}r_0), \\
 C_{12}^0 = C_{44}^0 &= \frac{3e^2}{2r_0^4} S_5^{(1,1)} + \frac{1}{br_0} \left(\frac{\sqrt{2}}{2r_0} + \frac{1}{b} \right) \varphi(\sqrt{2}r_0), \\
 C_{111}^0 &= -\frac{15e^2}{2r_0^4} S_7^{(3)} - \frac{1}{b} \left(\frac{3}{r_0^2} + \frac{3}{br_0} + \frac{1}{b^2} \right) \varphi(r_0) - \\
 &\quad - \frac{1}{2b} \left(\frac{3\sqrt{2}}{r_0^2} + \frac{6}{br_0} + \frac{2\sqrt{2}}{b^2} \right) \varphi(\sqrt{2}r_0), \\
 C_{112}^0 = C_{166}^0 &= -\frac{15e^2}{2r_0^4} S_7^{(2,1)} - \\
 &\quad - \frac{1}{4b} \left(\frac{3\sqrt{2}}{r_0^2} + \frac{6}{br_0} + \frac{2\sqrt{2}}{b^2} \right) \varphi(\sqrt{2}r_0), \\
 C_{123}^0 = C_{144}^0 = C_{456}^0 &= -\frac{15e^2}{2r_0^4} S_7^{(1,1,1)}.
 \end{aligned} \tag{4}$$

Здесь e , r_0 , b – заряд электрона, расстояние до ближайшего соседа и твердость соответственно; S – упругая статическая энергия; межионный потенциал в подходе Борна–Майера записывается как

$$\begin{aligned}
 \varphi(r_0) &= A \exp(-r_0/b), \\
 \varphi(\sqrt{2}r_0) &= A \exp(-\sqrt{2}r_0/b).
 \end{aligned}$$

Параметр A имеет вид

$$A = -3b \frac{e^2}{r_0^2} S_3^{(1)} \left(6 \exp(-\rho_0) + 12\sqrt{2} \exp(-\sqrt{2}r_0) \right)^{-1}.$$

Вибрационная часть представляется выражениями:

$$\begin{aligned}
 C_{11}^{\text{Vib}} &= f^{(1,1)} G_1^2 + f^{(2)} G_2, \\
 C_{12}^{\text{Vib}} &= f^{(1,1)} G_1^2 + f^{(2)} G_{1,1}, \\
 C_{44}^{\text{Vib}} &= f^{(2)} G_{1,1}, \\
 C_{111}^{\text{Vib}} &= f^{(1,1,1)} G_1^3 + 3f^{(2,1)} G_1 G_2 + f^{(3)} G_3, \\
 C_{112}^{\text{Vib}} &= f^{(1,1,1)} G_1^3 + f^{(2,1)} G_1 (2G_{1,1} + G_2) + f^{(3)} G_{2,1}, \\
 C_{123}^{\text{Vib}} &= f^{(1,1,1)} G_1^3 + 3f^{(2,1)} G_1 G_{1,1} + f^{(3)} G_{1,1,1}, \\
 C_{144}^{\text{Vib}} &= f^{(2,1)} G_1 G_{1,1} + f^{(3)} G_{1,1,1}, \\
 C_{166}^{\text{Vib}} &= f^{(2,1)} G_1 G_{1,1} + f^{(3)} G_{2,1}, \\
 C_{456}^{\text{Vib}} &= f^{(3)} G_{1,1,1}.
 \end{aligned} \tag{5}$$

Здесь выражения для функций $f^{(n)}$, G_n взяты из [17].

В рамках данной работы рассчитываются модуль сдвига G , модуль объемного сжатия B , коэффициент анизотропии A , коэффициент Пуассона σ и модуль Юнга Y . Критерии устойчивости

Борна для кристаллических материалов с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой кристалла определяются следующим образом:

$$\begin{aligned}
 B_V = B_R &= (C_{11} + 2C_{12})/3 > 0, \\
 (C_{11} - C_{12})/3 &> 0, \\
 C_{44} &> 0.
 \end{aligned} \tag{6}$$

Пусть B_H , или $B = (B_V + B_R)/2$ – модули объемного сжатия, связанные с упругими константами; индексы V, H, R обозначают методики осреднения по Фойгту, Хиллу и Ройсу [18]. Теоретическая оценка модуля сдвига и модуля объемного сжатия выполнена с использованием подхода [19]. Согласно [20], B/G определяется с помощью

$$\begin{aligned}
 G &= (G_V + G_R)/2, \\
 G_V &= (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5, \\
 C_R &= 5 \frac{(C_{11} - C_{12}) C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})}.
 \end{aligned}$$

Если отношение B/G меньше 1.75, материал хрупкий, а если больше 1.75, то материал пластичный [20]. Давление Коши P_C [21] характеризует связи в материале и определяется как $P_C = (C_{12} - C_{44})$. Значение P_C отрицательно для хрупких материалов и положительно для пластичных. Упругая анизотропия A , предложенная в [22], определяется как $A = C_{44}/C_S$ и является полезным параметром для классификации соединений с анизотропией упругости. Модуль тетрагонального сдвига $C_S = (C_{11} - C_{12})/2$. Выражения для модуля Юнга Y и коэффициента Пуассона σ имеют вид

$$\begin{aligned}
 Y &= 9GB/(G + 3B), \\
 \sigma &= (3B - 2G)/(6B + 2G).
 \end{aligned}$$

Ранее в [23] была предложена краткая, но эффективная теория для оценки твердости по Виккерсу H_V , и она успешно применяется для определения твердости нитридов. Согласно [24], теоретическая твердость кристалла может быть определена следующим образом:

$$H_V = 2(k^2 G)^{0.585} - 3,$$

где H_V и G в ГПа, k – отношение модулей Пью.

Для характеристики этих слоев переходных металлов важным параметром является скорость ультразвука. Распространение ультразвуковых волн в направлениях [100], [110], [111] через анизотропные материалы будет зависеть в конкретных направлениях от ориентации деформаций. Получены три типа скоростей ультразвука: один продольный V_L и два сдвиговых V_{S1} , V_{S2} [25].

Затухание ультразвука приводит к двум процессам: фонон-фононному взаимодействию (затухание типа Ахизера) и термоупругим потерям при более высокой температуре. Формулы для расчета затухания, обусловленного механизмом фо-

нонной вязкости, для продольных и поперечных волн даны в [26, 27]:

$$\begin{aligned} (\alpha/f^2)_{\text{Akh},L} &= \frac{4\pi^2 \tau_L E_o (D_L/3)}{2\rho V_L^3}, \\ (\alpha/f^2)_{\text{Akh},S} &= \frac{4\pi^2 \tau_S E_o (D_S/3)}{2\rho V_S^3}, \end{aligned} \quad (7)$$

где α – затухание, f – частота.

Здесь для продольной и поперечной волн акустические константы связи записываются в виде

$$\begin{aligned} D_L &= 9 \langle (\gamma_i^j)^2 \rangle_L - \frac{3 \langle \gamma_i^j \rangle_L^2 C_V T}{E_o}, \\ D_S &= 9 \langle (\gamma_i^j)^2 \rangle_S, \end{aligned} \quad (8)$$

где E_o – плотность тепловой энергии.

Выражение для времени тепловой релаксации τ имеет вид

$$\tau = \tau_S = \tau_L/2 = \frac{3k_B}{C_V V_D^2}. \quad (9)$$

Энергию E_o можно оценить [28] с помощью удельной теплоемкости на единицу объема C_V и температуры Дебая θ , которая вычисляется по формуле

$$\theta = \frac{hV_D}{k_B} \left[\frac{3\rho N_A \rho}{4\pi M} \right]^{1/3},$$

где k_B , h , N_A – константы Больцмана, Планка и число Авогадро соответственно; ρ – число атомов; M , ρ – молекулярный вес и плотность материала.

Выражение средней скорости Дебая V_D имеет вид [29]

$$V_D = \left(\frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \int \frac{1}{V_i^3} \frac{d\Omega}{4\pi} \right)^{-1/3},$$

термоупругие потери рассчитываются по формуле

$$(\alpha/f^2)_{\text{Th}} = \frac{4\pi^2 \langle \gamma_i^j \rangle^2 \lambda T}{2\rho V_L^5}. \quad (10)$$

Здесь ω – угловая частота, λ – теплопроводность слоев NbN/MgO (001), γ_i^j – ультразвуковые параметры Грюнайзена, которые напрямую рас-

считываются по нелинейным упругим константам (УПВП, УПТП).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Значения УПВП, УПТП оцениваются с использованием параметра решетки $a = 2r_0 = 4.419 \text{ \AA}$ и параметра твердости $b = 0.09 \text{ \AA}$ для наноструктурированного слоя NbN/MgO (001) [30]. УПВП, УПТП оцениваются с использованием уравнений (8), (9) и представлены в табл. 1.

Всего оценено девять упругих констант (табл. 1), шесть (т.е. C_{11} , C_{12} , C_{44} , C_{112} , C_{144} , C_{166}) упругих постоянных увеличиваются, а три (C_{111} , C_{123} , C_{166}) уменьшаются с ростом температуры, в то время как упругая постоянная C_{456} оказывается постоянной при рассмотренных температурах. Изменения температуры влияют на взаимодействие атомов, что отражается на зависимости констант жесткости от температуры. Потенциал взаимодействия растет или падает, если температура понижается по мере изменения межатомного расстояния в зависимости от того, увеличиваются или уменьшаются константы жесткости. Ранее подобные свойства были обнаружены и у других материалов ГЦК-типа [17, 25, 30, 31]. Актуальность исследований упругих характеристик объясняется тем, что они связаны со многими важными характеристиками твердого тела, такими как уравнение состояния, фононные спектры, а также межатомные потенциалы слоев NbN.

Сравнение полученных результатов для C_{11} , C_{12} (УПВП) тонкого слоя NbN при комнатной температуре – 649 ГПа, 138 ГПа при комнатной температуре, с соответствующими значениями [32] $C_{11} = 641 \text{ ГПа}$, $C_{12} = 140$ показывает удовлетворительное согласие данных. Следовательно, настоящие теоретические оценки упругих констант более высокого порядка подтверждаются для тонкого слоя NbN. Выбранный тонкий слой NbN является механически стабильным, поскольку удовлетворяется критерий устойчивости Борна, приведенный в уравнении (6).

По закону Видеманна–Франца теплопроводность оценивается с использованием сопротивления. Плотность тепловой энергии E_o и C_V определяются по температурам Дебая [29]. Значения этих величин приведены в табл. 2.

Таблица 1. УПВП, УПТП (в ГПа) пленки NbN/MgO (001)

$T, \text{ }^\circ\text{C}$	C_{11}	C_{12}	C_{44}	C_{111}	C_{112}	C_{123}	C_{144}	C_{166}	C_{456}
27	649	138	33.69	-19.02	232.7	-55.87	65.70	-117.5	65.66
600	731	156	33.69	-19.89	582.9	-118.3	65.73	-117.5	65.66
700	758	165	33.70	-20.17	699.6	-139.1	65.75	-117.6	65.66
800	785	204	33.70	-20.46	816.3	-160	65.76	-117.6	65.66
900	812	243	33.70	-20.75	931	-201	65.77	-117.6	65.66

Таблица 2. Теплопроводность λ , плотность ρ , теплоемкость C_v , плотность тепловой энергии E_o пленок NbN на подложках из MgO (001) при различных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	$\lambda \times 10^5, \text{ эрг}/(\text{с см К})$	$\rho, \text{ гм}/\text{см}^3$	$C_v \times 10^7, \text{ эрг}/(\text{см}^3 \text{ К})$	$E_o \times 10^9, \text{ эрг}/\text{см}^3$
27	0.013	8.997	1.833	3.917
600	0.044	8.697	1.837	9.247
700	0.061	8.585	1.819	10.94
800	0.105	8.488	1.802	12.61
900	0.170	8.397	1.786	14.12

Полученные значения УПВП, УПТП используются для расчета модуля объемного сжатия B , модуля Юнга Y , модуля сдвига G , давления Коши P_C , коэффициента анизотропии Зенера A , коэффициента Пуассона σ и соотношения B/G . Значения данных величин в зависимости от температуры представлены в табл. 3, из которой видно, что соотношение B/G превышает 1.75, т.е. тонкий слой NbN/MgO (001) имеет пластичный характер. Коэффициент анизотропии наноструктурированного слоя NbN при рассматриваемых температурах меньше единицы – он демонстрирует анизотропное поведение, что очень важно как в производстве, так и в физике материалов. Давление Коши P_C характеризует тип связи в кристаллах: положительные числа указывают на то, что материалы более ионные и ориентированы на связывание, а отрицательные значения указывают на направленную связь [33].

Скорости ультразвука в тонких пленках являются важнейшими показателями, поскольку они предоставляют информацию о кристаллографической поверхности. УПВП и плотность тонкослоистых материалов использовались для оценки скоростей ультразвука V_L, V_S . Полученные данные показаны в табл. 4, 5 так же, как и средняя скорость

Дебая V_D , оцененная с помощью уравнения (8) и скоростей ультразвука. С повышением температуры во всех направлениях скорости ультразвука возрастают. Данные в табл. 4 ясно показывают, что для тонкого слоя NbN средняя дебаевская скорость максимальна в направлении [100]. Таким образом, направление [100] является наиболее подходящим для распространения волн в тонком слое NbN, нанесенном на MgO (001).

Не менее важной характеристикой является время тепловой релаксации τ , поскольку оно определяет, сколько времени требуется для восстановления распределения теплового равновесия после воздействия деформации, вызванной распространением ультразвуковых волн в кристаллах. Время τ уменьшается с ростом температуры вдоль всех кристаллографических направлений (табл. 5). Из уравнения (9) очевидно, что время тепловой релаксации зависит от теплопроводности $\lambda, C_v^{-1}, V_D^{-2}$, и анализ данных табл. 2, 5 показывает, что λ уменьшается, а C_v, V_D увеличиваются с повышением температуры.

Значения среднего и среднеквадратичного ультразвуковых параметров Грюнайзена в зависимости от температуры вдоль различных кристаллографи-

Таблица 3. Рассчитанные значения характеристики пленок NbN на подложках из MgO (001)

$T, ^\circ\text{C}$	$Y, \text{ ГПа}$	$G, \text{ ГПа}$	$B, \text{ ГПа}$	A	$P_C, \text{ ГПа}$	σ	B/G
27	238.76	87.07	308.53	0.13	104.31	0.37	3.54
600	257.74	93.62	347.6	0.11	122.31	0.37	3.71
700	263.39	95.50	362.63	0.11	131.3	0.37	3.79
800	262.11	94.27	397.66	0.11	170.3	0.39	4.21
900	260.44	93.03	432.66	0.11	209.3	0.39	4.65

Таблица 4. Скорости ультразвука (в $10^3 \text{ м}/\text{с}$) в пленках NbN, нанесенных на подложки из MgO (001)

$T, ^\circ\text{C}$	[100]		[110]			[111]	
	V_L	V_S	V_L	V_{S1}	V_{S2}	V_L	V_S
27	8.497	1.935	8.591	2.51	2.54	9.991	2.56
600	9.167	1.968	9.251	2.51	2.54	9.996	2.56
700	9.396	1.981	9.422	2.52	2.55	10.068	2.57
800	9.617	1.992	9.795	2.52	2.55	10.131	2.57
900	9.834	2.00	9.913	2.53	2.66	10.243	2.58

Таблица 5. Средняя скорость Дебая и время тепловой релаксации пленок NbN на подложках из MgO (001)

$T, ^\circ\text{C}$	$V_D, 10^3 \text{ м/с}$			$\tau, 10^{-14} \text{ с}$		
	[100]	[110]	[111]	[100]	[110]	[111]
27	2.183	2.111	2.012	0.446	0.651	0.840
600	2.222	2.112	2.014	1.455	2.453	2.667
700	2.236	2.134	2.021	2.109	2.922	3.023
800	2.249	2.134	2.034	3.460	4.101	5.312
900	2.262	2.165	2.134	5.580	6.123	6.321

ческих направлений распространения показаны в табл. 6 (оценены с использованием УПВП, УПТП). Поскольку эти характеристики распространяются по разным направлениям разными способами, выбраны средние величины.

Для различных кристаллографических направлений рассчитана зависящая от температуры константа акустической связи D для тонкого слоя NbN (табл. 7). Видно, что D_L уменьшается по направлениям [100], [110], [111] с ростом температуры, тогда

Таблица 6. Средние значения параметра Грюнайзена $\langle \gamma_i^j \rangle_L$ для продольной волны и среднеквадратичные $\langle (\gamma_i^j)^2 \rangle_L$, $\langle (\gamma_i^j)^2 \rangle_S$ для продольной и поперечной волн для пленок NbN на подложках из MgO (001) вдоль трех направлений

$T, ^\circ\text{C}$	$\langle \gamma_i^j \rangle_L$	$\langle (\gamma_i^j)^2 \rangle_L$	$\langle (\gamma_i^j)^2 \rangle_S$
[100]			
27	0.655	9.885	0.145
600	0.563	9.391	0.145
700	0.538	9.340	0.144
800	0.515	9.335	0.145
900	0.494	9.373	0.145
[110]			
27	-0.907	11.563	0.049
600	-0.712	10.473	0.048
700	-0.657	10.254	0.048
800	-0.605	10.088	0.048
900	-0.558	9.969	0.048
[111]			
27	-1.055	6.308	13.290
600	-0.919	5.115	14.338
700	-0.881	4.824	14.838
800	-0.847	4.572	15.407
900	-0.816	4.351	16.043

Таблица 7. Константы акустических связей для продольных D_L и поперечных D_S волн для пленок NbN на подложках из MgO (001)

$T, ^\circ\text{C}$	D_L			D_S			
	[100]	[110]	[111]	[100]	[100]*	[110]**	[111]
27	87.158	100.60	52.08	1.310	0.488	184.91	119.61
600	83.327	92.44	43.02	1.310	0.439	203.16	129.64
700	83.052	90.78	40.71	1.310	0.436	211.48	133.54
800	83.111	89.54	38.68	1.310	0.434	220.84	138.66
900	83.531	88.67	36.90	1.310	0.433	231.197	144.39

* Поперечная волна поляризуется вдоль [001].

** Поперечная волна поляризуется вдоль $[1\bar{1}0]$.

как D_S примерно одинакова для всех трех направлений в исследуемом температурном диапазоне. Другие соединения ГЦК-типа имеют характеристики, близкие к характеристикам D_L, D_S [34–36].

Уравнение (4) используется для расчета твердости тонкого слоя NbN/MgO (001). На рис. 1 хорошо видно, что с повышением температуры твердость тонкого слоя NbN снижается.

В различных кристаллографических направлениях зависимости от температуры затухания ультразвука в слое NbN оценены с использованием уравнений (7), (10) при условии $\omega t \ll 1$ и показаны на рис. 2. Потери энергии по Ахиезеру для продольных и поперечных волн, а также термоупругие потери увеличиваются с ростом температуры. Затухание ультразвука из-за термоупругой релаксации и поперечной волны меньше по сравнению с затуханием из-за продольной волны. Таким образом, теплопроводность, а также плотность тепловой энергии являются основными причинами такого поведения. Решающее значение имеет понимание вклада микроструктурных явлений, соответствующих физических характеристик и факторов, связанных с общим затуханием ультразвука при высоких температурах.

При низких температурах наблюдается самое слабое затухание тепловых потерь $(\alpha/f^2)_{Th}$, тогда как при высоких температурах происходит наиболее интенсивное затухание. Тепловые потери коррелируют с теплопроводностью, которая зависит от температуры Дебая и имеет минимумы и максимумы при изменении температуры от низкой до высокой. Фонон-фононное взаимодействие происходит в тонком слое NbN, поскольку тепловые потери меньше, чем другие типы потерь, влияющих на затухание ультразвука.

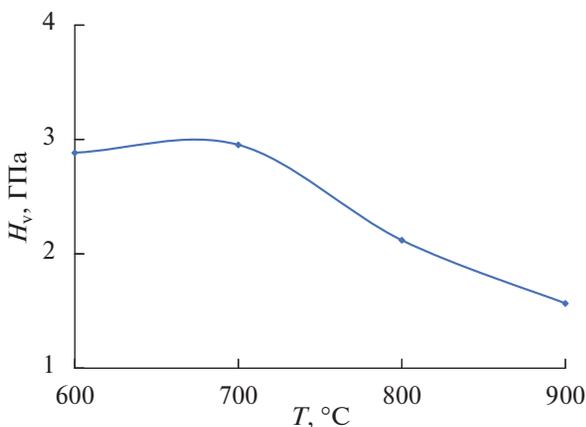


Рис. 1. Зависимость твердости H_V от температуры для слоя NbN.

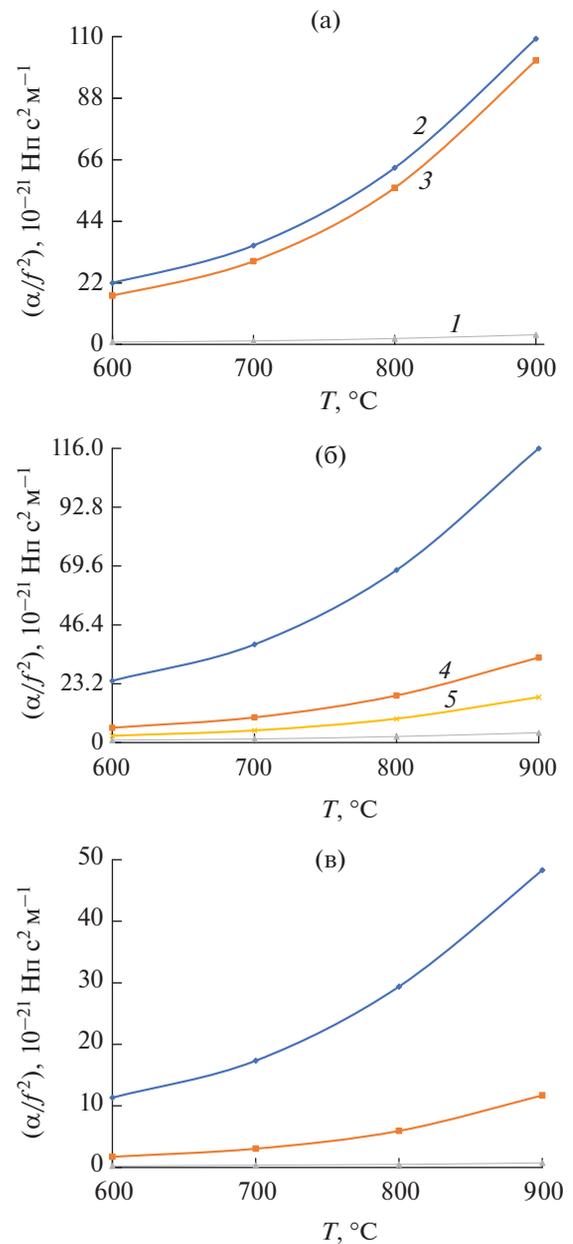


Рис. 2. Зависимости параметров затухания ультразвука в пленке NbN: 1 – $(\alpha/f^2)_{Th}$, 2 – $(\alpha/f^2)_{Akh,L}$, 3 – $(\alpha/f^2)_{Akh,S}$; вдоль направлений [100] (а), [110] (б): 4 – поперечная волна поляризуется вдоль [001], 5 – [110]; [111] (в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании вышеизложенного можно заключить следующее.

- Методы потенциалов Борна–Майера используются для оценки зависящих от температуры упругих констант высшего порядка тонкого слоя NbN, а также связанных с ними упругих характеристик, таких как модуль Юнга, модуль объемного сжатия, модуль сдвига, коэффициент Пуассона.

- Для оценки прочности оцениваются такие механические характеристики тонкого слоя NbN, как упругая анизотропия и вязко-хрупкая характеристика, путем расчета давления Коши, отношения хрупкости к твердости и коэффициента анизотропии Зенера.

- В диапазоне температур 600–900°C исследование подтверждает, что слой наноструктуры механически стабилен, имеет пластичный характер и проявляет анизотропию по упругости.

- С помощью упругих констант определяется твердость тонкого слоя NbN, которая снижается при повышении температуры в исследованном температурном диапазоне.

- Поскольку тонкий слой NbN имеет самое короткое время тепловой релаксации, минимальное время требуется для того, чтобы распределение тепловых фононов вернулось к равновесию. Определено, что время τ составляет порядка пикосекунд.

- Ультразвуковые скорости и средний ультразвуковой параметр Грюнаизена рассчитываются вдоль кристаллографических ориентаций [100], [110], [111].

- Несколько кристаллографических ориентаций используются для получения констант акустической связи как для продольных, так и для поперечных волн.

- Во всех кристаллографических направлениях затухание ультразвука усиливается с повышением температуры, тем не менее при низких температурах оно самое слабое.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hultman L.* Thermal Stability of Nitride Thin Films // *Vacuum*. 2000. V. 57. № 1. P. 1.
2. *Johansson B.O., Sundgren J.E., Greene J.E., Rockett A., Barnett S.A.* Growth and Properties of Single Crystal TiN Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering // *J. Vac. Sci. Technol.*, A. 1985. V. 3. № 2. P. 303.
3. *Papaconstantopoulos D., Pickett W., Klein B., Boyer L.* Electronic Properties of Transition-metal Nitrides: The Group-V and Group-VI Nitrides VN, NbN, TaN, CrN, MoN, and WN // *Phys. Rev. B*. 1985. V. 31. № 2. P. 752.
4. *Musil J.* Hard and Superhard Nanocomposite Coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2000. V. 125. P. 322.
5. *Keskar K.S., Yamashita T., Onodera Y.* Superconducting Transition Temperatures of R. F. Sputtered NbN Films // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1971. V. 10. № 3. P. 370.
6. *Shin C.-S., Rudenja S., Gall D., Hellgren N., Lee T.-Y., Petrov I., Greene J.E.* Growth, Surface Morphology, and Electrical Resistivity of Fully Strained Substoichiometric Epitaxial TiN_x (0.067 ≤ x < 1.0) Layers on MgO(001) // *J. Appl. Phys.* 2004. V. 95. № 1. P. 356.
7. *Seo H.-S., Lee T.-Y., Wen J.G., Petrov I., Greene J.E., Gall D.* Growth and Physical Properties of Epitaxial HfN Layers on MgO(001) // *J. Appl. Phys.* 2004. V. 96. № 1. P. 878.
8. *Wang Z., Terai H., Qiu W., Makise K., Uzawa Y., Kimoto K., Nakamura Y.* High-quality Epitaxial NbN/AlN/NbN Tunnel Junctions with a Wide Range of Current Density // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 102. № 14. P. 142604.
9. *Wang Z., Kawakami Y., Uzawa Y., Komiyama B.* Superconducting Properties and Crystal Structures of Single-crystal Niobium Nitride Thin Films Deposited at Ambient Substrate Temperature // *J. Appl. Phys.* 1996. V. 79. № 1. P. 7837.
10. *Treece R.E., Osofsky S.F., Skelton E.F., Qadri S.B., Chrisey D.B.* New Phase of Superconducting NbN Stabilized by Heteroepitaxial Film Growth // *Phys. Rev. B*. 1995. V. 51. № 14. P. 9356.
11. *Kidszun M., Hühne R., Holzapfel B., Schultz L.* Ion-beam-assisted Deposition of Textured NbN Thin Films // *Supercond. Sci. Technol.* 2010. V. 23. № 2. 025010.
12. *Treece R.E., Horwitz J.S., Qadri S.B., Skelton E.F., Donovan E.P.* Metastable Nitride Synthesis by Pulsed Laser Deposition: A New Phase in the NbN_x System // *J. Solid State Chem.* 1995. V. 117. № 2. P. 294.
13. *Villars P., Calvert L.D.* *Person's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases.* Materials Park OH: ASM Int., 1991.
14. *Brugger K.* Thermodynamic Definition of Higher Order Elastic Coefficients // *Phys. Rev.* 1964. V. 133. № 6A. P. A1611.
15. *Ghate P.B.* Third-order Elastic Constants of Alkali Halide Crystals // *Phys. Rev.* 1965. V. 139. № 6A. P. A1666.
16. *Mori Sh., Hiki Yo.* Calculation of the Third- and Fourth-order Elastic Constants of Alkali Halide Crystals // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1978. V. 45. № 5. P. 1449.
17. *Yadawa P.K., Yadav R.R.* Multidiscipline Modeling in Materials and Structures // *Multidiscip. Model. Mater. Struct.* 2009. V. 5. № 1. P. 59.
18. *Hill R.* The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate // *Proc. Phys. Soc. Sec. A*. 1952. V. 65. № 5. P. 349.
19. *Singh D., Kaushik S., Tripathi S., Bhalla V., Gupta A.K.* Temperature-dependent Elastic and Ultrasonic Properties of Berkelium Monopnictides // *Arabian. J. Sci. Eng.* 2014. V. 39. № 1. P. 485.
20. *Pugh S.F.* XCII. Relations between the Elastic Moduli and the Plastic Properties of Polycrystalline Pure Metals // *Philos. Mag.* 1954. V. 45. № 367. P. 823.
21. *Pettifor D.G.* Theoretical Predictions of Structure and Related Properties of Intermetallics // *Mater. Sci. Technol.* 1992. V. 8. № 4. P. 345.
22. *Bhajanker S., Srivastava V., Pagare G., Sanyal S.P.* Mechanical and Thermal Properties of Praseodymium Monochalcogenides and Monopnictides under Pressure // *J. Phys. Conf. Ser.* 2012. V. 377. 012080.
23. *Chen X.Q., Niu H., Li D., Li Y.* Modeling Hardness of Polycrystalline Materials and Bulk Metallic Glasses // *Intermetallics*. 2011. V. 19. № 9. P. 1275.
24. *Fine M.E., Brown L.D., Marcus H.L.* Elastic Constants versus Melting Temperature in Metals // *Scr. Metall.* 1984. V. 18. № 9. P. 951.
25. *Bhalla V., Singh D., Jain S.K.* Mechanical and Thermophysical Properties of Rare-Earth Monopnictides // *Int. J. Comput. Mater. Sci. Eng.* 2016. V. 5. № 3. 1650012.
26. *Physical Acoustics / Ed. Mason W.P.* N.Y.: Acad. Press Inc., 1965. V. 1. P. 237.
27. *Mason W.P., Bateman T.B.* Relation between Third-order Elastic Moduli and the Thermal Attenuation of Ul-

- trasonic Waves in Nonconducting and Metallic Crystals // *J. Acoustic Soc.* 1966. V. 40. № 4. P. 852.
28. American Institute of Physics Handbook / Ed. Gray D.E. 3rd ed. N.Y.: McGraw Hill Co., 1972. 2359 p.
29. *Oligschleger C., Jones R.O., Reimann S.M., Schober H.R.* Model Interatomic Potential for Simulations in Selenium // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 53. № 10. P. 6165.
30. *Zhang K., Balasubramanian K., Ozsdolay B.D., Mulligan C.P., Khare S.V., Zheng W.T., Gall D.* Growth and Mechanical Properties of Epitaxial NbN(001) Films on MgO(001) // *Surf. Coat. Technol.* 2016. V. 288. P. 105.
31. *Landa M., Novák V., Sedlák P., Šittner P.* Ultrasonic Characterization of Cu–Al–Ni Single Crystals Lattice Stability in the Vicinity of the Phase Transition // *Ultrasonics.* 2004. V. 42. № 1–9. P. 519.
32. *Singh D., Tripathi S., Pandey D.K., Gupta A.K., Singh Dh.K., Kumar J.* Ultrasonic Wave Propagation in Semi-metallic Single Crystals // *Mod. Phys. Lett. B.* 2011. V. 25. № 31. P. 2377.
33. *Kanchana V., Vaitheeswaran G., Zhang X., Ma Y., Svane A., Erriksson O.* Lattice Dynamics and Elastic Properties of the 4f Electron System: CeN // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 84. № 20. 205135.
34. *Singh S.P., Yadawa P.K., Dhawan P.K., Verma A.K., Yadav R.R.* Effect of Pressure and Electrical Resistivity on Ultrasonic Properties of MgB₂ Single Crystal at Low Temperatures // *Cryogenics.* 2019. V. 100. P. 105.
35. *Yadawa P.K.* Effect of Temperature Dependence Ultrasonic Velocities and Attenuation of GaP Nanowires // *J. Theor. Appl. Phys.* 2016. V. 10. № 3. P. 203.
36. *Singh D., Yadawa P.K., Sahu S.K.* Effect of Electrical Resistivity on Ultrasonic Attenuation in NpTe // *Cryogenics.* 2010. V. 50. № 8. P. 476.