

УДК 538.971

УПРУГИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ ТИТАНА И КРЕМНИЯ

И. В. САФРОНОВ¹⁾, В. В. УГЛОВ¹⁾, В. И. ШИМАНСКИЙ¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Проведено теоретическое исследование формирования упругих свойств многослойных пленок для перспективного класса наноконкомпозитов на основе нитридов переходных металлов и кремния. Цель работы – изучение влияния соотношения толщин слоев и периода модуляции на упругие свойства слоистых TiN/Si₃N₄-наноконкомпозитов. Для оценки эффективного модуля Юнга наноконкомпозита в направлении, перпендикулярном слоям, использовались схемы усреднения по Фойгту и Рейссу с применением методики многомасштабного моделирования. Установлено, что при увеличении соотношения толщины нанокристаллического TiN-слоя к толщине аморфного Si₃N₄-слоя, а также периода модуляции имеет место увеличение эффективного модуля Юнга слоистого наноконкомпозита. Показано, что в диапазоне толщин нанокристаллических TiN-слоев от 10 до 2 нм наблюдается значительное уменьшение их упругих модулей. С имеющимися экспериментальными данными сравнивались результаты моделирования. Они могут быть использованы для прогнозирования упругих свойств слоистых наноконкомпозитов.

Ключевые слова: слоистые наноконкомпозиты; TiN/Si₃N₄; эффективный модуль Юнга; текстурированный слой; аморфный слой.

ELASTIC PROPERTIES OF THE MULTILAYERED NANOCOMPOSITES BASED ON TITANIUM AND SILICON NITRIDES

I. V. SAFRONOV^a, V. V. UGLOV^a, V. I. SHYMANSKI^a

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: I. V. Safronov (fiz.safronov@mail.ru)

A theoretical study of the formation of multilayer film elastic properties for a promising class of nanocomposites based on transition metal nitrides and silicon has been carried out. The purpose of the work is to investigate the influence of thickness layers ratio as well as modulation period on the elastic properties of the multilayered TiN/Si₃N₄ nanocomposites. The Voigt and Reuss's average schemes with a multiscale modeling were used to evaluation the effective Young modulus in the normal direction to the layered in the films. Increase in nanocrystalline TiN to amorphous Si₃N₄ thickness ratio as well as modulation period results in growth of the effective Young modulus of the multilayered nanocomposite. The elastic moduli of the nanocrystalline layers were shown to fall with TiN layers thickness decrease from 10 to 2 nm. The results of the simulation are compared to existing experimental data. The obtained results can be used to predict the elastic properties of layered nanocomposites.

Key words: multilayered nanocomposites; TiN/Si₃N₄; effective young's modulus; textured layer; amorphous layer.

Образец цитирования:

Сафронов ИВ, Углов ВВ, Шиманский ВИ. Упругие свойства слоистых наноконкомпозитов на основе нитридов титана и кремния. Журнал Белорусского государственного университета. Физика. 2019;1:32–39.

For citation:

Safronov IV, Uglov VV, Shymanski VI. Elastic properties of the multilayered nanocomposites based on titanium and silicon nitrides. Journal of the Belarusian State University. Physics. 2019;1:32–39. Russian.

Авторы:

Игорь Васильевич Сафронов – младший научный сотрудник кафедры физики твердого тела физического факультета.
Владимир Васильевич Углов – доктор физико-математических наук, профессор; заведующий кафедрой физики твердого тела физического факультета.
Виталий Игоревич Шиманский – кандидат физико-математических наук; доцент кафедры физики твердого тела физического факультета.

Authors:

Igor V. Safronov, junior researcher at the department of solid state physics, faculty of physics.
fiz.safronov@mail.ru
Vladimir V. Uglov, doctor of science (physics and mathematics), full professor; head of the department of solid state physics, faculty of physics.
uglov@bsu.by
Vitali I. Shymanski, PhD (physics and mathematics); associate professor at the department of solid state physics, faculty of physics.
shymanskiv@mail.ru

Введение

Матричные и слоистые нанокompозиты на основе нитридов переходных металлов (Ti, Zr, Hf, V, Nb, W, ...)N и кремния SiN_x являются перспективными материалами, которые могут найти применение в промышленности и энергетике в виде защитных покрытий и пленок. Данные наноматериалы обладают рядом уникальных свойств: высокой прочностью, повышенным упругим восстановлением, коррозионной, термической и радиационной стойкостью [1–5]. Актуальным является выявление закономерностей влияния морфологии и структурно-фазового состояния на физические свойства рассматриваемых классов нанокompозитов.

Цель настоящей работы – изучение влияния соотношения толщин слоев и периода модуляции на упругие свойства слоистых $\text{TiN/Si}_3\text{N}_4$ -нанокompозитов методами компьютерного моделирования. Теоретические исследования по данной проблематике для рассматриваемого класса нанокompозитов ранее не проводились.

Методика исследований

В качестве модели наноструктуры слоистого $\text{TiN/Si}_3\text{N}_4$ -нанокompозита рассматривалась среда, представляемая последовательностью чередующихся анизотропных и изотропных наноразмерных TiN - и Si_3N_4 -слоев, имеющих поликристаллическую и аморфную структуры соответственно. Учитывалось, что поликристаллический TiN -слой имеет смешанную текстуру роста [6–9]. Вследствие несмешиваемости нитридных фаз и наличия резких границ раздела [10] нами не вводилась в рассмотрение третья фаза, связанная с межфазными границами.

Для оценки эффективных упругих модулей слоистого $\text{TiN/Si}_3\text{N}_4$ -нанокompозита использовались схемы усреднения по Фойгту и Рейссу (метод среднего поля) с применением методики многомасштабного моделирования. Эффективные модули Юнга нанокompозита в направлении, перпендикулярном слоям, по Фойгту (верхняя оценка) и Рейссу (нижняя оценка) определялись соответственно как

$$E_{\text{eff}}^V = \left\langle f_c \langle E_c \rangle_{[mnp]} + (1 - f_c) E_a \right\rangle, \quad (1)$$

$$E_{\text{eff}}^R = \frac{1}{S_{11}^R} = \frac{1}{\left\langle f_c \langle S_{11}^c \rangle_{[mnp]} + (1 - f_c) S_{11}^a \right\rangle}, \quad (2)$$

где $f_c = \frac{h_c}{h_c + h_a}$ – объемная доля нанокристаллической фазы (пластинчатых включений-слоев), h_c , h_a – толщины нанокристаллического и аморфного слоев; $\langle E_c \rangle_{[mnp]}$, $\langle S_{11}^c \rangle_{[mnp]}$ – усредненные по кристаллографическим ориентациям модуль Юнга и компонента тензора упругих податливостей нанокристаллического слоя; E_a , S_{11}^a – модуль Юнга и компонента тензора упругих податливостей аморфного слоя; $\langle \dots \rangle$ – усреднение по объему представительного элемента (по двум смежным слоям в случае двухслойного приближения).

Для нахождения эффективных модулей Юнга слоистого $\text{TiN/Si}_3\text{N}_4$ -нанокompозита по формулам (1), (2) предварительно необходимо вычислить упругие модули составляющих фаз. Моделирование упругих свойств нанокристаллической и аморфной фаз осуществлялось с помощью методов молекулярной статистики и функционала электронной плотности, реализованных в известных программных пакетах *LAMMPS* [11] и *Quantum ESPRESSO* [12]. Подробное описание методики можно найти в [13].

Результаты и их обсуждение

Упругие модули наноразмерных TiN - и Si_3N_4 -слоев. Поликристаллический TiN -слой представлялся состоящим из столбчатых нанокристаллов (нанозерен) с тремя преимущественными ориентациями – (111), (200) и (220), каждая из которых характеризуется своим текстурным коэффициентом [7]. В первом приближении форма столбчатых нанокристаллов считалась призматической (рис. 1), что обусловлено способом формирования рассматриваемых покрытий методом вакуумного осаждения (магнетронное распыление) [6–9], при котором последовательно протекают явления зародышеобразования, роста островков, их столкновения и неполной коалесценции из-за отсутствия объемной диффузии [14; 15]. Определенные ориентации нанокристаллов проявляются на так называемой стадии конкурирующего роста, что обусловлено разной скоростью роста по кристаллографическим направлениям, связанной с различной подвижностью адатомов на гранях, и поверхностной диффузией, а также конкуренцией между вкладами поверхностной энергии или энергии границ раздела и упругой энергии

деформации [14; 15]. Соотношения между поперечным размером d и высотой h_c , которая сопоставима с толщиной одного TiN-слоя, для нанокристаллов брались из [8]. По этим исходным данным построена аппроксимационная зависимость поперечного размера нанокристалла от его высоты для рассматриваемого диапазона толщин TiN-слоя от 2 до 20 нм (рис. 2). Поперечный размер, форма и преимущественные ориентации нанокристаллов считались неизменными по толщине TiN-слоя.

На рис. 3 представлены результаты моделирования компонент тензора упругих констант C_{ij}^c столбчатых TiN-нанокристаллов различных размеров. В отличие от равноосных нанокристаллов полиэдрической формы [13] в данном случае дополнительно имеются константы, характеризующие упругие свойства вдоль вытянутой оси 3 (z): $C_{33}^c \neq C_{11}^c = C_{22}^c$, $C_{13}^c = C_{23}^c \neq C_{12}^c$, $C_{44}^c = C_{55}^c \neq C_{66}^c$, появление которых обусловлено не изменением симметрии решетки, а размерным эффектом. Разница между $C_{11}^c = C_{22}^c$ и C_{33}^c , C_{12}^c и $C_{13}^c = C_{23}^c$, C_{66}^c и $C_{44}^c = C_{55}^c$ исчезнет, когда поперечный размер столбчатого нанокристалла составит

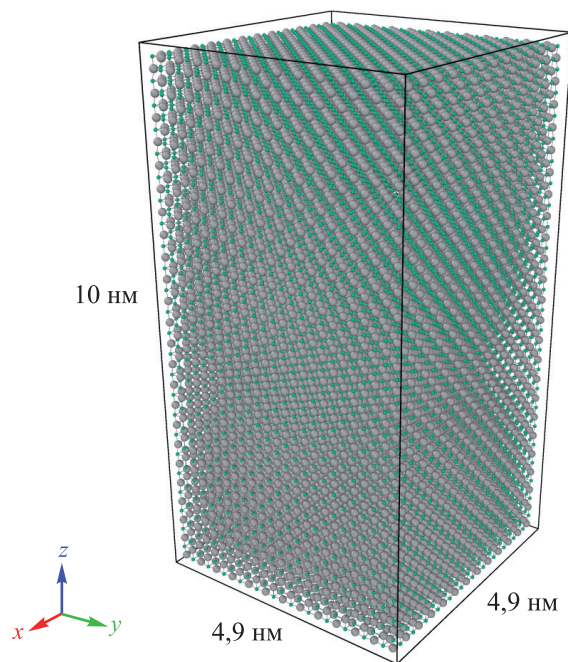


Рис. 1. Столбчатый TiN-нанокристалл высотой 10 нм
Fig. 1. Columnar TiN-nanocrystal with a height of 10 nm

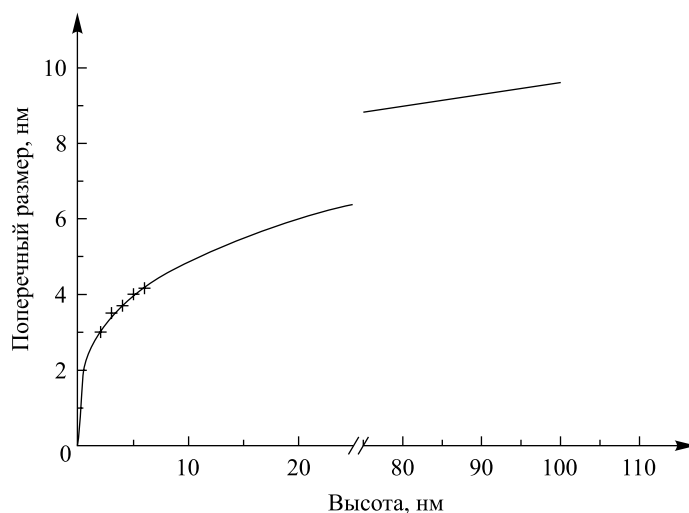


Рис. 2. Аппроксимационная зависимость поперечного размера столбчатого нанокристалла от его высоты

Fig. 2. Approximated dependence of the columnar nanocrystal cross size on the height

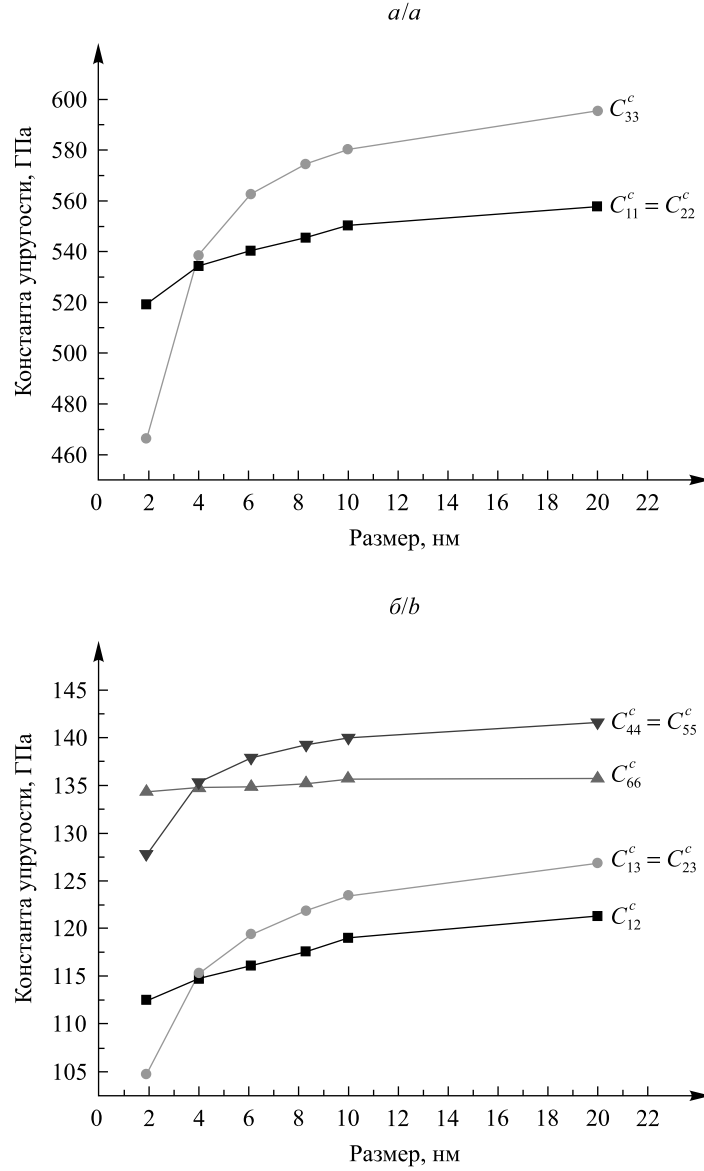


Рис. 3. Зависимость компонент тензора упругих констант столбчатых TiN-нанокристаллов от размера: $a - C_{11}^c, C_{33}^c$; $b - C_{12}^c, C_{13}^c, C_{44}^c, C_{66}^c$

Fig. 3. The dependence of the elastic constants for the columnar TiN-nanocrystals on the size: $a - C_{11}^c, C_{33}^c$; $b - C_{12}^c, C_{13}^c, C_{44}^c, C_{66}^c$

около 10 нм, что имеет место при высоте нанокристалла более 90 нм (исходя из анализа аппроксимационной зависимости на рис. 2). Уменьшение констант упругости нанокристаллов вместе с уменьшением размера обусловлено снижением их энергии связи [13].

Для оценки модуля Юнга текстурированного TiN-слоя вычислены соответствующие модули столбчатых нанокристаллов вдоль направлений [111], [200] и [220], определяемые через константу упругой податливости $S_{11}^{[mnp]}$ по формулам [16]:

$$E_{[mnp]} = \frac{1}{S_{11}^{[mnp]}},$$

$$S_{11}^{[mnp]} = S_{11}^c - 2 \left(S_{11}^c - S_{12}^c - \frac{1}{2} S_{44}^c \right) (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2),$$

$$S_{11}^c = \frac{C_{11}^c + C_{12}^c}{(C_{11}^c + 2C_{12}^c)(C_{11}^c - C_{12}^c)}, \quad S_{12}^c = \frac{-C_{12}^c}{(C_{11}^c + 2C_{12}^c)(C_{11}^c - C_{12}^c)}, \quad S_{44}^c = \frac{1}{C_{44}^c},$$

где α_i ($i = 1, 2, 3$) – направляющие косинусы между вектором $\vec{R}_{[mp]}$ и базисными векторами $\vec{a}_i$ прямой решетки в кристаллофизической (ортогональной) системе координат.

Модуль Юнга текстурированного TiN-слоя (оценка по Фойгту) в перпендикулярном направлении оценивался через соответствующие модули столбчатых нанокристаллов посредством усреднения с помощью текстурных (весовых) коэффициентов $w_{[mp]}$:

$$\langle E_c \rangle = w_{[111]} E_{[111]} + w_{[220]} E_{[220]} + w_{[200]} E_{[200]}.$$

Аналогично проводилось усреднение константы упругой податливости текстурированного слоя:

$$\langle S_{11}^c \rangle = w_{[111]} S_{11}^{[111]} + w_{[220]} S_{11}^{[220]} + w_{[200]} S_{11}^{[200]}.$$

Результаты моделирования упругих свойств текстурированного TiN-слоя в зависимости от его толщины представлены на рис. 4. Согласно экспериментальным данным [6; 7], для нанокристаллических TiN-пленок толщиной примерно 336–400 нм модуль Юнга принимает значения 280–342 ГПа. Несовпадение расчетных значений экспериментальным связано с тем, что получаемые тонкие пленки являются менее плотными вследствие наличия пор по сравнению с объемным материалом [9]. Так, относительная массовая плотность ρ_r может составлять 0,5–0,8, что подтверждается рентгеновской рефлектометрией [17]. Поэтому необходимо ввести поправку на пористость путем умножения упругих модулей (а упругих податливостей, как обратных величин, – путем деления) на относительную массовую плотность как на коэффициент. Это показано на рис. 4, что удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными. Далее при расчетах величину введенного коэффициента полагаем равной среднему значению $\bar{\rho}_r = 0,65$.

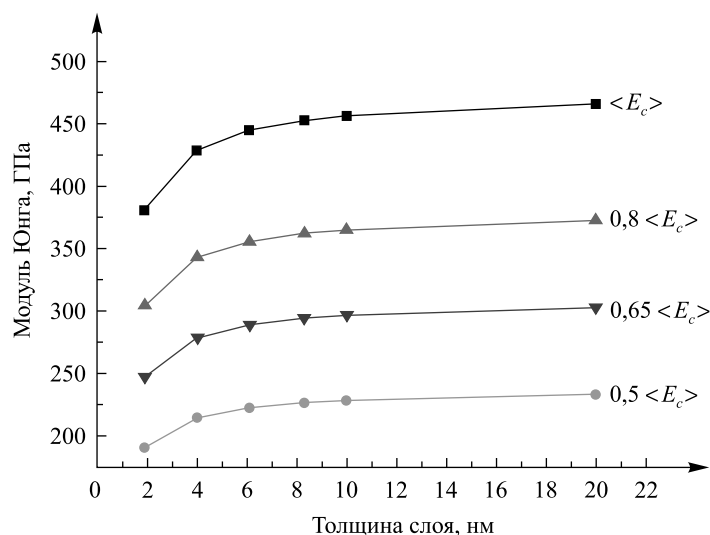


Рис. 4. Зависимость модуля Юнга текстурированного TiN-слоя от толщины (оценка по Фойгту)

Fig. 4. The dependence of the Young modulus for the textured TiN-layer on the thickness (the Foight's evaluation)

Аморфный Si_3N_4 -слой выбирался с толщиной более 5,0 нм. Значение модуля Юнга из эксперимента для аморфной Si_3N_4 -пленки толщиной примерно 284 нм составляет около 200 ГПа [18], что заметно ниже, чем расчетное 315 ГПа для аморфной матрицы [13]. Существенную разницу между указанными значениями модулей можно объяснить тем, что плотность аморфной пленки, полученной экспериментально, ниже плотности объемной матрицы (3,1 г/см³). В работе [19] с помощью методов молекулярной динамики созданы аморфные структуры Si_3N_4 с различными плотностями от 2,4 до 3,4 г/см³, для которых были определены структурные характеристики (длины связей и углы) и механические свойства. Экспериментальное значение $E_a = 200$ ГПа [18] соответствует теоретическому [19] в случае, если массовая плотность составляет около 2,7 г/см³. Изменение модуля Юнга с плотностью в данном случае связано с варьированием структурных характеристик аморфного Si_3N_4 , т. е. с изменением топологии структуры случайной тетраэдрической сетки связей.

Для дальнейшего расчета эффективного модуля Юнга слоистого TiN/Si₃N₄-нанокompозита примем экспериментальное значение модуля Юнга для аморфного слоя, считая его неизменным для Si₃N₄-слоев с двумя рассматриваемыми фиксированными толщинами 5 и 10 нм.

Зависимость эффективных упругих модулей слоистого TiN/Si₃N₄-нанокompозита от соотношения толщин слоев и периода модуляции. На рис. 5 показаны величины эффективных модулей Юнга, оцененных по Фойгту и Рейссу (формулы (1) и (2)) для слоистого TiN/Si₃N₄-нанокompозита, в зависимости от объемной доли нанокристаллической фазы для двух вариантов толщины аморфной фазы. Выполненные классические оценки верхней (по Фойгту) и нижней (по Рейссу) границ упругих модулей показывают несущественное отличие их значений. В качестве эффективного модуля Юнга для слоистого TiN/Si₃N₄-нанокompозита можно принять среднее значение $\langle E_{\text{eff}} \rangle$ из двух оценок упругого модуля.

С увеличением доли TiN-фазы, как более жесткой, наблюдается увеличение модуля упругости (см. рис. 5). Так как при изменении толщины TiN-слоя толщина Si₃N₄-слоя оставалась фиксированной (равной 5 и 10 нм для двух рассматриваемых случаев), то период модуляции $H = h_c + h_a$ являлся переменной величиной. С его ростом и одновременным уменьшением толщины аморфного слоя (с 10 до 5 нм) имеет место увеличение упругих модулей слоистого нанокompозита (рис. 6).

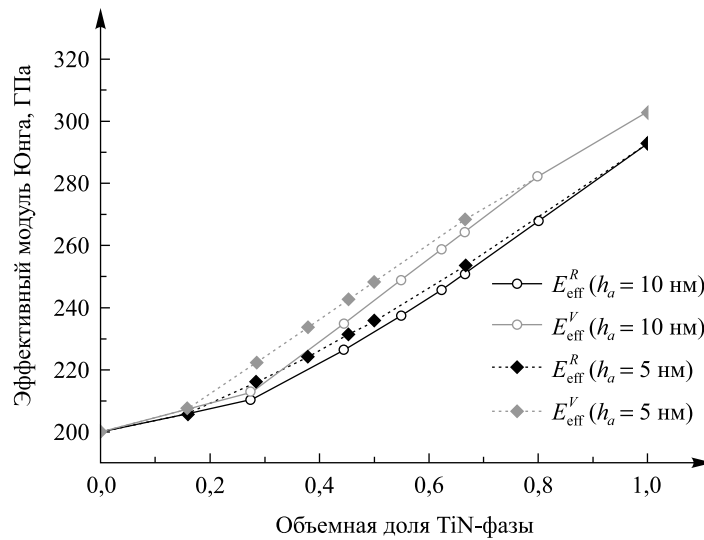


Рис. 5. Зависимость эффективного модуля Юнга слоистого TiN/Si₃N₄-нанокompозита от соотношения толщин слоев

Fig. 5. The dependence of the effective Young modulus for multilayered TiN/Si₃N₄-nanocomposite on the thicknesses ratio

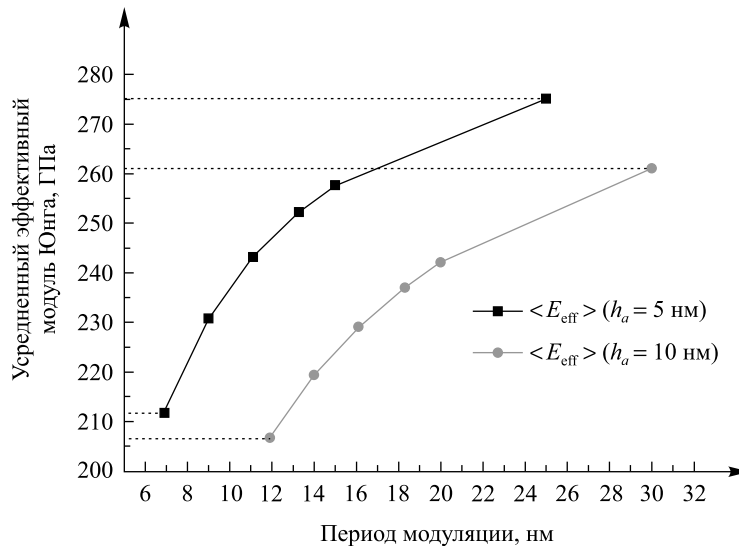


Рис. 6. Зависимость эффективного модуля Юнга слоистого TiN/Si₃N₄-нанокompозита от периода модуляции

Fig. 6. The dependence of the effective Young modulus for multilayered TiN/Si₃N₄-nanocomposite on the modulation period

В пределе при $f_c \rightarrow 1$ и толщинах TiN-слоя h_c более 10 нм упругие модули нанокристаллической фазы достигают значений, характерных для наноразмерных TiN-пленок с соответствующей массовой плотностью. Так же как и для матричного нанокompозита [13], путем изменения объемной доли нанокристаллической фазы (соотношения толщин слоев двух фаз) и периода модуляции можно варьировать упругие модули слоистого нанокompозита до 30 % (зависит от плотностей слоев), добиваясь необходимых упругих свойств.

Полученные теоретические результаты хорошо согласуются с экспериментально известной для многослойных ZrN/SiN_x-покрытий общей тенденцией поведения модуля Юнга в зависимости от объемной доли нанокристаллической фазы и периода модуляции [18].

Заключение

Установлены закономерности формирования упругих свойств слоистого TiN/Si₃N₄-нанокompозита, определяемые зависимостью эффективного модуля Юнга от соотношения толщин слоев и периода модуляции. Показано, что при увеличении соотношения толщины нанокристаллической TiN-фазы к толщине аморфной Si₃N₄-фазы и периода модуляции имеет место рост эффективного модуля Юнга, в пределе при $f_c \rightarrow 1$ и толщинах TiN-слоя $h_c > 10$ нм принимающего значение упругих модулей TiN-пленки с соответствующей массовой плотностью.

Увеличение эффективного модуля Юнга слоистого нанокompозита с ростом объемной доли нанокристаллической фазы объясняется проявлением армирующих свойств включений в виде слоев и статистической природой упругих свойств гетерогенного материала. Повышение эффективного упругого модуля с увеличением толщины нанокристаллического слоя и периода модуляции связано с ростом упругих модулей самих нанокристаллов вследствие повышения их энергии связи.

Библиографические ссылки

1. Niederhofer A, Bolom T, Nesladek P, Moto K, Eggs C, Patil DS, et al. The role of percolation threshold for the control of the hardness and thermal stability of super- and ultrahard nanocomposites. *Surface and Coatings Technology*. 2001;146:183–188. DOI: 10.1016/S0257-8972(01)01469-4.
2. Wan Q, Yang B, Liu HD, Mei QS, Chen YM. Ion irradiation tolerance of Ti—Si—N nanocomposite coating. *Surface and Coatings Technology*. 2016;305:165–169. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.08.044.
3. Raveh A, Zukerman I, Shneck R, Avni R, Fried I. Thermal stability of nanostructured superhard coatings: a review. *Surface and Coatings Technology*. 2007;201(13):6136–6142. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.08.131.
4. Veprek S, Veprek-Heijman MG, Zhang R. Chemistry, physics and fracture mechanics in search for superhard materials, and the origin of superhardness in *nc*-TiN/*a*-Si₃N₄ and related nanocomposites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2007;68(5–6):1161–1168. DOI: 10.1016/j.jpcs.2007.01.013.
5. Veprek S. Recent search for new superhard materials: Go nano! *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2013;31(5):050822. DOI: 10.1116/1.4818590.
6. Kumar DD, Kumar N, Kalaiselvam S, Dash S, Jayavel R. Micro-tribo-mechanical properties of nanocrystalline TiN thin films for small scale device applications. *Tribology International*. 2015;88:25–30. DOI: 10.1016/j.triboint.2015.02.031.
7. He C, Zhang J, Song G, Ma G, Du Z, Wang J, et al. Microstructure and mechanical properties of reactive sputtered nanocrystalline (Ti, Al)N films. *Thin Solid Films*. 2015;584:192–197. DOI: 10.1016/j.tsf.2014.12.027.
8. Li TQ, Noda S, Komiyama H. Initial growth stage of nanoscaled TiN films: formation of continuous amorphous layers and thickness-dependent crystal nucleation. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2003;21(5):1717–1723. DOI: 10.1116/1.1598975.
9. Abadias G, Leroy WP, Mahieu S, Depla D. Influence of particle and energy flux on stress and texture development in magnetron sputtered TiN films. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2013;46(5):055301–055309. DOI: 10.1088/0022-3727/46/5/055301.
10. Yu L, Donga S, Xu J, Kojima I. Microstructure and hardening mechanisms in *a*-Si₃N₄/*nc*-TiN nanostructured multilayers. *Thin Solid Films*. 2008;516(8):1864–1870. DOI: 10.1016/j.tsf.2007.09.022.
11. Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*. 1995;117(1):1–19. DOI: 10.1006/jcph.1995.1039.
12. Quantum ESPRESSO [Internet]. [Cited 2018 November 8]. Available from: <https://www.quantum-espresso.org>.
13. Safronov IV, Shymanski VI, Uglov VV, Kvasov NT, Dorozhkin NN. Modeling of microstructure and elastic properties of *nc*-TiN/*a*-Si₃N₄ nanocomposite. *Computational Materials Science*. 2016;123:256–262. DOI: 10.1016/j.commatsci.2016.06.006.
14. Barna PB, Adamik M. Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models. *Thin Solid Films*. 1998;317(1–2):27–33. DOI: 10.1016/S0040-6090(97)00503-8.
15. Petrov I, Barna PB, Hultman L, Greene JE. Microstructural evolution during film growth. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2003;21(5):S117–S128. DOI: 10.1116/1.1601610.
16. Най Дж. *Физические свойства кристаллов*. Шувалов ЛА, переводчик. Москва: Издательство иностранной литературы; 1960. 386 с.
17. Mahieu S, Leroy WP, van Aeken K, Wolter M, Colaun J, Lucas S, et al. Sputter deposited transition metal nitrides as back electrode for CIGS solar cells. *Solar Energy*. 2011;85(3):538–544. DOI: 10.1016/j.solener.2010.12.021.

18. Abadias G, Uglov VV, Saladukhin IA, Zlotski SV, Tolmachova G, Dub SN, et al. Growth, structural and mechanical properties of magnetron-sputtered ZrN/SiN_x nanolaminated coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2016;308:158–167. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.06.099.
19. Le V-V, Nguyen T-T, Pham K-H. The structural correlation and mechanical properties in amorphous silicon nitride under densification. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2013;363:6–12. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2012.12.011.

References

1. Niederhofer A, Bolom T, Nesladek P, Moto K, Eggs C, Patil DS, et al. The role of percolation threshold for the control of the hardness and thermal stability of super- and ultrahard nanocomposites. *Surface and Coatings Technology*. 2001;146:183–188. DOI: 10.1016/S0257-8972(01)01469-4.
2. Wan Q, Yang B, Liu HD, Mei QS, Chen YM. Ion irradiation tolerance of Ti—Si—N nanocomposite coating. *Surface and Coatings Technology*. 2016;305:165–169. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.08.044.
3. Raveh A, Zukerman I, Shneck R, Avni R, Fried I. Thermal stability of nanostructured superhard coatings: a review. *Surface and Coatings Technology*. 2007;201(13):6136–6142. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.08.131.
4. Veprek S, Veprek-Heijman MG, Zhang R. Chemistry, physics and fracture mechanics in search for superhard materials, and the origin of superhardness in *nc*-TiN/*a*-Si₃N₄ and related nanocomposites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2007;68(5–6):1161–1168. DOI: 10.1016/j.jpcs.2007.01.013.
5. Veprek S. Recent search for new superhard materials: Go nano! *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2013;31(5):050822. DOI: 10.1116/1.4818590.
6. Kumar DD, Kumar N, Kalaiselvam S, Dash S, Jayavel R. Micro-tribo-mechanical properties of nanocrystalline TiN thin films for small scale device applications. *Tribology International*. 2015;88:25–30. DOI: 10.1016/j.triboint.2015.02.031.
7. He C, Zhang J, Song G, Ma G, Du Z, Wang J, et al. Microstructure and mechanical properties of reactive sputtered nanocrystalline (Ti, Al)N films. *Thin Solid Films*. 2015;584:192–197. DOI: 10.1016/j.tsf.2014.12.027.
8. Li TQ, Noda S, Komiyama H. Initial growth stage of nanoscaled TiN films: formation of continuous amorphous layers and thickness-dependent crystal nucleation. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2003;21(5):1717–1723. DOI: 10.1116/1.1598975.
9. Abadias G, Leroy WP, Mahieu S, Depla D. Influence of particle and energy flux on stress and texture development in magnetron sputtered TiN films. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2013;46(5):055301–055309. DOI: 10.1088/0022-3727/46/5/055301.
10. Yu L, Donga S, Xu J, Kojima I. Microstructure and hardening mechanisms in *a*-Si₃N₄/*nc*-TiN nanostructured multilayers. *Thin Solid Films*. 2008;516(8):1864–1870. DOI: 10.1016/j.tsf.2007.09.022.
11. Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*. 1995;117(1):1–19. DOI: 10.1006/jcph.1995.1039.
12. Quantum ESPRESSO [Internet]. [Cited 2018 November 8]. Available from: <https://www.quantum-espresso.org>.
13. Safronov IV, Shymanski VI, Uglov VV, Kvasov NT, Dorozhkin NN. Modeling of microstructure and elastic properties of *nc*-TiN/*a*-Si₃N₄ nanocomposite. *Computational Materials Science*. 2016;123:256–262. DOI: 10.1016/j.commatsci.2016.06.006.
14. Barna PB, Adamik M. Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models. *Thin Solid Films*. 1998;317(1–2):27–33. DOI: 10.1016/S0040-6090(97)00503-8.
15. Petrov I, Barna PB, Hultman L, Greene JE. Microstructural evolution during film growth. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2003;21(5):S117–S128. DOI: 10.1116/1.1601610.
16. Nye JF. *Physical Properties of Crystals*. London: Oxford University Press; 1957. 145 p.
- Russian edition: Nye JF. *Fizicheskie svoistva kristallov*. Shuvalov LA, translator. Moscow: Izdatel'stvo inostrannoi literatury; 1960. 386 p.
17. Mahieu S, Leroy WP, van Aeken K, Wolter M, Colaux J, Lucas S, et al. Sputter deposited transition metal nitrides as back electrode for CIGS solar cells. *Solar Energy*. 2011;85(3):538–544. DOI: 10.1016/j.solener.2010.12.021.
18. Abadias G, Uglov VV, Saladukhin IA, Zlotski SV, Tolmachova G, Dub SN, et al. Growth, structural and mechanical properties of magnetron-sputtered ZrN/SiN_x nanolaminated coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2016;308:158–167. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.06.099.
19. Le V-V, Nguyen T-T, Pham K-H. The structural correlation and mechanical properties in amorphous silicon nitride under densification. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2013;363:6–12. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2012.12.011.

Статья поступила в редакцию 26.10.2018.
Received by editorial board 26.10.2018.