

СТРУКТУРА, ЭЛЕМЕНТНЫЙ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СИСТЕМЫ Ti-Zr-Al-N ПРИ ОТЖИГЕ В ВАКУУМЕ

А. Ю. Ровбуть

ВВЕДЕНИЕ

Синтез и изучение структурно-фазового состояния многокомпонентных нитридных покрытий, обусловлены необходимостью поиска покрытий, обладающих более широким спектром свойств, по сравнению с моноситридными покрытиями. В ряде работ отмечено, что добавление Al в нитридные системы (TiN, ZrN, CrN) позволяет существенным образом повысить их термическую устойчивость. Однако системы типа Me-Al-N, как правило, образуют метастабильные фазы твердых растворов (с-(Ti,Al)N) и имеют тенденцию к фазовому превращению с образованием равновесных фаз из моноситридов (с-TiN, h-AlN). Добавление Zr в систему Ti-Al-N позволяет формировать фазы твердого раствора, тем самым повысить механические свойства покрытий. Кроме этого, наличие Zr должно приводить к повышению термической стабильности фазового состава покрытий TiZrAlN.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Тонкопленочные покрытия TiZrAlN толщиной 300 нм были сформированы методом реактивного несбалансированного магнетронного распыления на подложке из монокристалла Si (200). Концентрация Al варьировалась от 2.6 до 36.4 ат. % изменением мощности тока на соответствующей мишени от 20 до 200 Вт. Образцы отжигались в условиях вакуума ($\sim 10^{-4}$ Па) в трубчатой кварцевой печи при 600 и 950 °С в течение 2 и 3 ч, соответственно. Элементный состав исходных и отожженных покрытий TiZrAlN устанавливался методом резерфордского обратного рассеяния (РОР). Исследования фазового состава и структуры покрытий проводилось методом рентгеноструктурного анализа (РСА) с использованием дифрактометров ДРОН-4 и D8 Bruker AXS медного излучения ($\lambda=1.54179$ Å).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Согласно результатам исследований, приведенных в ранее опубликованной работе [1], было установлено, что изменение концентрации Al в покрытиях TiZrAlN оказывает влияние на структурно-фазовое состоя-

ние. Выявлено три диапазона концентраций алюминия, соответствующих различным структурно-фазовым состояниям (Таблица).

Таблица

Структурно-фазовые состояния покрытий TiZrAlN

№	Концентрация Al, ат.%	Фазовый состав	Тип микроструктуры	Преимущественная ориентация
I	≤ 7.1	c-(Ti,Zr,Al)N	нанокристаллическая	(111)
II	7.1-13.8	c-(Ti,Zr)N+h-(Al,Ti)N	нанокомпозит	(200)
III	25.1-36.4	a-TiZrAlN	аморфная	-

Покрытия TiZrAlN типа I, II, III (Таблица) были подвергнуты отжигу в вакууме для изучения влияния элементного и фазового состава на термическую устойчивость покрытий. Как показали результаты РСА покрытий TiZrAlN ($C_{Al} = 7.1$ ат.%) (Рис. 1 а), обладающих нанокристаллической структурой, после отжига при 600°C сохраняется однофазное состояние c-(Ti,Zr,Al)N. С повышением температуры отжига до 950°C выявлен частичный распад твердого раствора c-(Ti,Zr,Al)N и образование фаз TiN и ZrN с ГЦК решеткой. При этом фаза твердого раствора c-(Ti,Zr,Al)N остается преобладающей. После воздействия отжигом имеет место сдвиг пиков твердого раствора в область больших углов (что соответствует уменьшению параметра решетки). Это может быть связано как с возможной термической активацией процессов миграции, рекомбинации и аннигиляции точечных дефектов, так и изменением типа атомов входящих в элементарную кристаллическую решетку (выход атомов Zr, имеющих больший радиус, чем Ti и Al). Более существенное изменение структурно-фазового состояния после отжига наблюдается для покрытий TiZrAlN ($C_{Al}=13.8$ ат.%) со структурой нанокомпозита. Как видно на рис. 1 б, отжиг при температуре 600°C приводит к значительному увеличению интенсивности дифракционного пика (что говорит о росте зерен фазы с кубической структурой) и к сдвигу изначально широкого гало с низкой интенсивностью в сторону больших углов. Можно предположить, что отжиг при 600°C приводит к растворению вблизи границ зерен межзеренной аморфной фазы. Атомы алюминия, выходя из твердого раствора a-Al(Ti)N внедряются в кристаллическую решетку твердого раствора c-(Ti,Zr)N и происходит образование твердого раствора, обладающего меньшим параметром решетки, что и проявляется на рентгенограммах в виде смещения линий. Однако, такое структурно-фазовое состояние покрытий оказывается крайне не стабильным, что проявляется после отжига при 950°C . Для покрытий характерен распад, сформированного при 600°C метастабильного твердого раствора

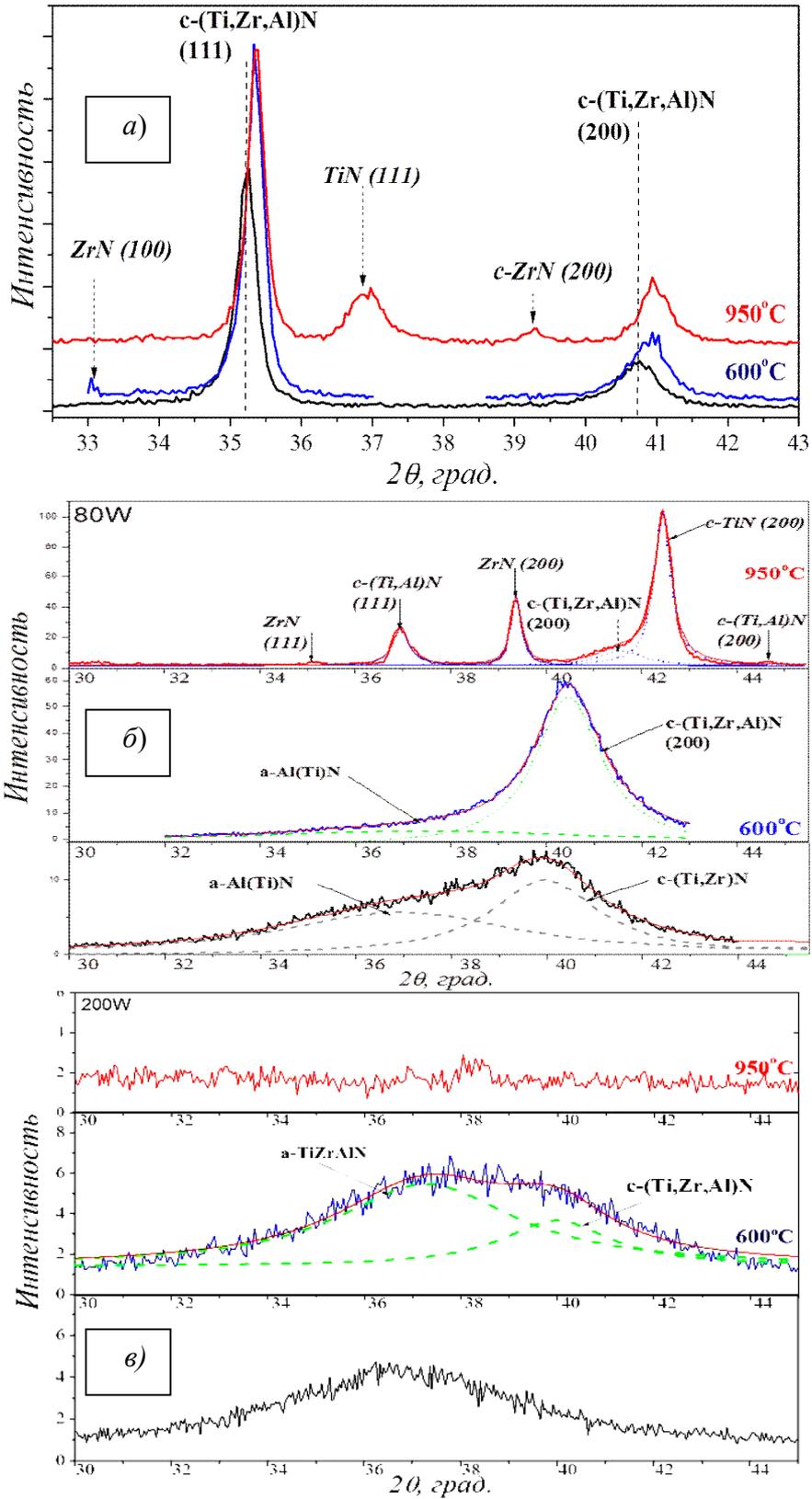


Рис. 1. Рентгенодифракционные спектры от отожженных в вакууме покрытий TiZrAlN с концентрациями Al %:
 а – 7.1, б – 13.8, в – 36.4 ат.%

c-(Ti,Zr,Al)N на компоненты из мононитридов TiN и ZrN, сохраняющих преимущественную ориентацию (200).

Некоторая асимметрия дифракционного пика TiN (200) в области $2\theta \approx 40,7$ град., соответствует твердому раствору c-(Ti,Zr,Al)N и указывает, что распад этой фазы не полный. Однако объемная доля фазы c-(Ti,Zr,Al)N существенно уменьшается. Кроме того, после отжига при 950°C исчезает рентгеноаморфное гало в области $2\theta \approx 33-38$ град. аморфной фазы Al(Ti)N, что подтверждает ее растворение. Положение дифракционного пика в области $2\theta \approx 36,9$ град., находящегося между реперными линиями c-TiN (111) и c-AlN (111), свидетельствует о формировании твердого раствора c-(Ti,Al)N с высокой концентрацией титана. Таким образом, в результате отжига при 950°C для покрытий происходит спиноидальный распад твердого раствора c-(Ti,Zr,Al)N с образованием фаз TiN, ZrN с ГЦК решеткой и кубического твердого раствора c-(Ti,Al)N.

Отжиг при 600°C покрытий TiZrAlN с высоким содержанием алюминия ($C_{\text{Al}}=36.4$ ат.%), находящихся в аморфном состоянии a-TiZrAlN, приводит к частичной кристаллизации с образованием зерен фазы твердого раствора того же химического состава, что и аморфная матрица, c-(Ti,Zr,Al)N (рис. 1 в). При повышении температуры отжига до 950°C происходит отслаивание покрытий от подложек, что может быть объяснено перераспределением напряжений и дефектов на границу раздела при отжиге.

Используя результаты РОР было отмечено перераспределение элементов покрытия по глубине при отжиге. После отжига нанокристаллических покрытий TiZrAlN ($C_{\text{Al}} = 7.1$ ат.%) при 600°C общий вид спектра РОР остается достаточно близким к профилю исходных, не подвергаемых отжигу систем (рис. 2 а). После отжига при температуре 950°C наблюдается искажение профиля распределения Ti и Zr в менее энергетической области, что может свидетельствовать о перераспределении атомов Ti и Zr с поверхности вглубь покрытия. Такой процесс диффузии компонент покрытия может быть вызван возникающим при отжиге градиентом температуры и процессами спиноидального распада. На рис. 2 б представлены спектры РОР от отожженных покрытий TiZrAlN ($C_{\text{Al}} = 13.8$ %) со структурой нанокompозита.

В случае нанокompозитных покрытий отжиг приводит к более выраженному, по сравнению с нанокристаллическим покрытием, перераспределению элементов (рис. 2 б). На спектрах РОР хорошо заметно «проседание» менее энергетической области профилей Ti и Zr и образование «ступеньки» (в области каналов 220–270), что соответствует взаимной диффузии элементов покрытия и атомов Si на границе покрытие-

подложка, что приводит к формированию тонкого слоя из сплава TiZrAlSi на поверхности подложки.

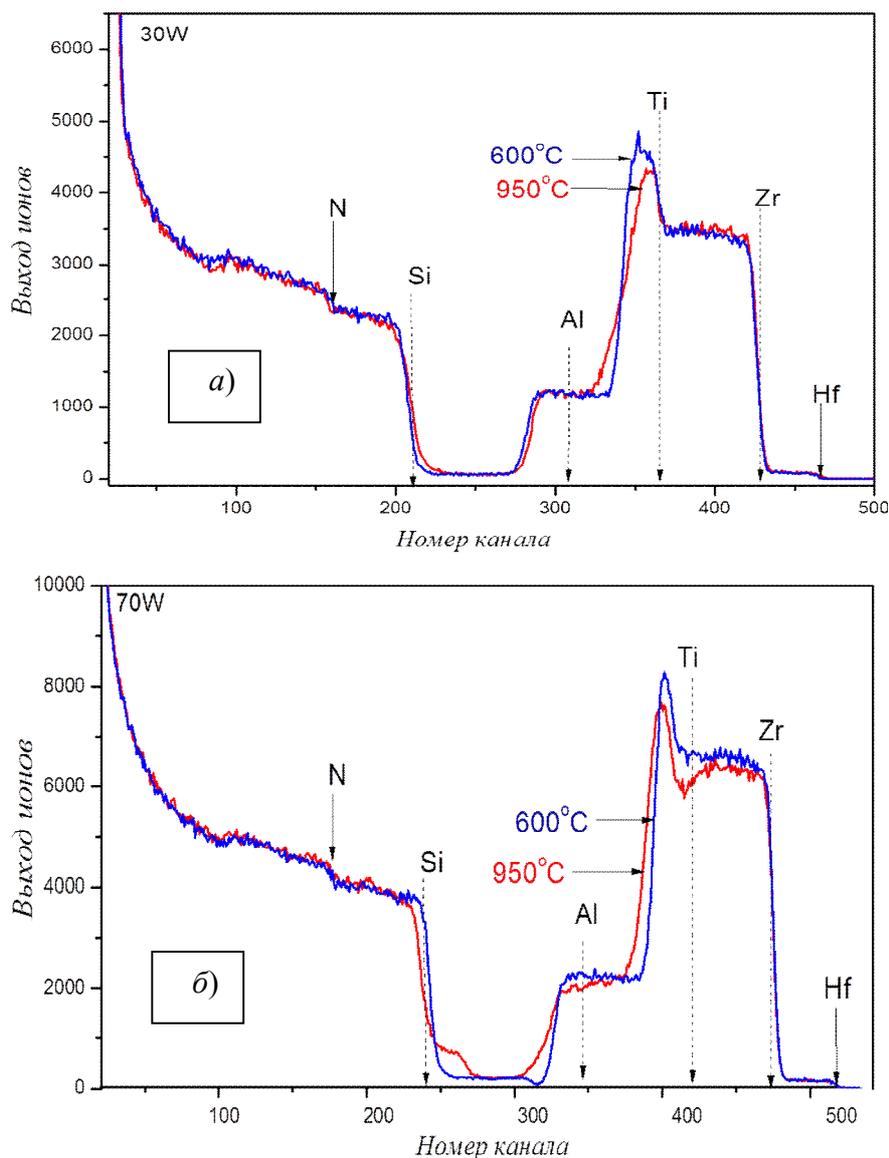


Рис. 2. Спектры POP от покрытий TiZrAlN, отожженных в вакууме при температурах 600 и 900 °С с концентрациями алюминия: а – 7.1 ат.%, б – 13.8 ат.%

ВЫВОДЫ

Отжиг покрытий в вакууме (600, 950°С) позволил выявить влияние содержания Al на характер структурно-фазовых изменений при термическом воздействии. Для покрытий TiZrAlN ($C_{Al} \leq 7.1$ ат.%) фаза с-(Ti,Zr,Al)N остается стабильной в условиях отжига до температуры 950°С. Для покрытий с $C_{Al}=13.8$ ат.% при 950°С наблюдается спиоидальный распад твердого раствора с образованием фаз моонитридов TiN, ZrN и AlN-фазы.

Литература

1. Ровбутъ А. Ю. Стабильность фазового состава тонкопленочных систем Ti-Zr-Al-N под воздействием ионов ксенона // Сб. работ 69-ой научн. конф. студентов и аспирантов БГУ. Минск, 2012. С. 149–152.

ФОРМИРОВАНИЕ СЛУЧАЙНЫХ ЧИСЛОВЫХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ ГАРАНТИРОВАННОГО КАЧЕСТВА НА ФИЗИЧЕСКОМ ИСТОЧНИКЕ ШУМА

А. Д. Ширяева

В настоящее время ни одна криптографическая система не обходится без генераторов случайных числовых последовательностей. Получение СЧП гарантированного качества особенно важно для процедур генерации ключей, формирования параметров для криптографических алгоритмов и протоколов. СЧП также используется во многих цифровых схемах. Во всех этих приложениях, безопасность во многом зависит от качества источника СЧП.

Целью моей работы являются: изучение принципов получения СЧП гарантированного качества на физических источниках шума, а также изучение и реализация некоторых методов тестирования для контроля качества СЧП.

Для получения качественных СЧП используют источник шума, обычно реализованный на электронных схемах (например, с использованием шумовых диодов, свободно осциллирующих генераторов или построенных на иных физических явлениях – радиоактивный распад, квантовые эффекты полупроводников и т.п.) [1].

Принцип действия генераторов шума основан на свойствах лавинного пробоя перехода диода. В начальной стадии лавинного пробоя процесс ударной ионизации оказывается неустойчивым: ударная ионизация возникает, срывается, возникает вновь в тех местах перехода, где оказывается в данный момент достаточная напряженность электрического поля. Результатом случайной неравномерности генерации новых носителей заряда при ударной ионизации являются шумы, которые характерны для определенного диапазона токов. Таким образом, в качестве генераторов шума можно использовать обратносмещенные диоды в диапазоне обратных токов от минимального до максимального пробивного тока, где наблюдается наибольшая интенсивность электрических флуктуаций [1].

В данной работе для получения СЧП использовалось аппаратно-программное устройство «КЛЮЧ-ВС», разработанный НИИ Прикладных Физических Проблем им. А.Н. Севченко, в котором в качестве ис-