

03;05;07;11

Обратимое растворение азота и инфракрасная поглотительная способность поверхности тантала

© А.П. Гагарин, В.С. Макин, П. Конс

НИИ комплексных исследований оптико-электронных приборов,
Сосновый Бор Ленинградской обл.
„Диоспек“, ул. Хоннефер, 14, В-53179, Бонн, Германия

Поступило в Редакцию 14 ноября 2005 г.

Экспериментально обнаружено увеличение поглотительной способности поверхности тантала при его нагревании в атмосфере газообразного азота до температур не более 900°C, связанное с растворением азота в скин-слое металла. Показано, что процесс имеет обратимый характер: в нормальных условиях поглотительная способность поверхности возвращается к исходному значению за времена порядка суток. При выдержке порядка нескольких месяцев наблюдается уменьшение относительной поглотительной способности вплоть до двух раз.

PACS: 81.65.-b

Известно, что растворение атомов активного газа в решетке металла, не приводящее к образованию химических соединений (т.е. не изменяющее конфигурацию электронных оболочек), может оказывать существенное влияние на физико-химические, в том числе оптические и механические свойства металлов-растворителей [1–3]. Популярность тантала как металла для микроэлектроники, нанотехнологий и медицины делает весьма интересной его реакцию на растворение в нем различных газов. Влиянию растворения в тантале кислорода на его оптические и механические свойства посвящены статьи [3–6], а в атмосфере азота — работы [6–9].

В настоящей работе исследовано растворение азота в тантале. Причинами выбора газа было широкое применение пленок тантала в микроэлектронике и использование танталовых микропроволок в измерителях параметров лазерного излучения.

Толщина танталовой фольги (тантал марки ТВЧ) составляла 50 мкм, причем использовались как образцы с необработанной поверхностью

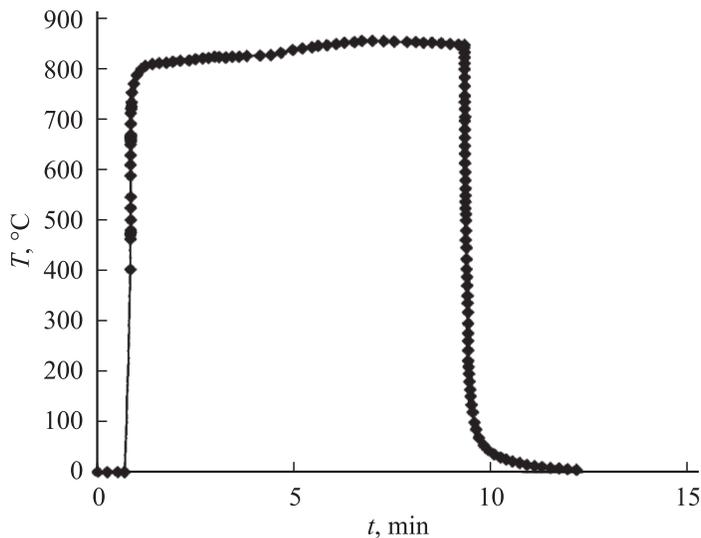


Рис. 1. Типичная кинетика температуры тыльной поверхности танталовой фольги при ее разогреве излучением непрерывного CO_2 -лазера в атмосфере газообразного азота.

(из-под проката), так и полированные на войлочном круге. Размер первых образцов был $10 \times 10 \text{ mm}$, вторые имели диаметр 10 mm . Латунный реактор с объемом около 0.31 содержал держатель образца, который имел минимальный тепловой контакт с образцом, и две трубки для пропускания газа через реактор (использовался азот марки „азот ВЧ“, скорость продувания азота составляла $3\text{--}5 \text{ l/min}$). Давление газа незначительно превышало атмосферное. Для измерений относительного A/A_0 изменения исходной поглощательной способности A_0 поверхности тантала [10] использовался лазерный калориметрический метод (излучение непрерывного CO_2 -лазера низкой интенсивности) [3].

В ходе экспериментов было обнаружено, что нагрев образца до температур 900°C приводил к увеличению поглощательной способности A на величину до 70% относительно исходного значения A_0 . Увеличение наблюдалось как на необработанных, так и на полированных образцах.

На рис. 1 представлена типичная кривая кинетики нагрева танталовой фольги в атмосфере азота. Обращает на себя внимание некоторая

задержка достижения максимальной температуры нагрева, которую мы связываем с увеличением поглотательной способности скин-слоя поверхности тантала из-за диффузии и растворения атомов азота. Об этом свидетельствует и повторный, с малым интервалом времени, нагрев образцов после охлаждения. Это подтверждают и проведенные нами непосредственные измерения поглотательной способности поверхности тантала: нагрев тантала до температуры выше 500°C приводит к увеличению поглотательной способности (рис. 2, *a*). Никаких изменений состояния поверхности тантала, заметных невооруженным глазом и с использованием оптической микроскопии, в том числе роста диэлектрических слоев на поверхности металла, не зарегистрировано.

Отметим, что в экспериментах поглотательная способность поверхности облучаемого металла формируется слоем с пространственно зависящей диэлектрической проницаемостью, обусловленной наличием градиентов концентрации, растворенной в скин-слое примеси. При этом градиент концентрации имеет разный знак для прямой и обратной диффузии.

При высоких температурах происходит диффузионное насыщение атомами азота скин-слоя металла и всей толщины фольги. Сравнительно быстрое остывание металла до комнатных температур резко уменьшает коэффициент диффузии азота в тантале, имеющий активационный характер, что существенно увеличивает время обратной диффузии — выхода азота из тантала, скорость которого может регулироваться изменением величины температуры, до которой происходит охлаждение образца. Выдержка образца на воздухе при комнатной температуре приводила к восстановлению исходной поглотательной способности образца. Из графика рис. 2, *b*, видно, что при больших временах выдержки облученного образца при комнатной температуре (три месяца) величина относительной поглотательной способности поверхности падает ниже единицы, причем наблюдается существенный эффект: $A/A_0 \approx 0.5$. Если считать, что при реализованных температурах азот химически не взаимодействует с танталом, то наблюдающееся улучшение его оптических свойств можно связать с очисткой скин-слоя. Такая очистка объема образца может произойти как результат направленной обратной диффузии атомов азота, увлекающих за собой атомы другой примеси. Полученный образец с уменьшенной относительной поглотательной способностью был подвергнут повторному нагреву в атмосфере азота. Это привело к более существенному увеличению исходно более низкой поглотательной способности образца.

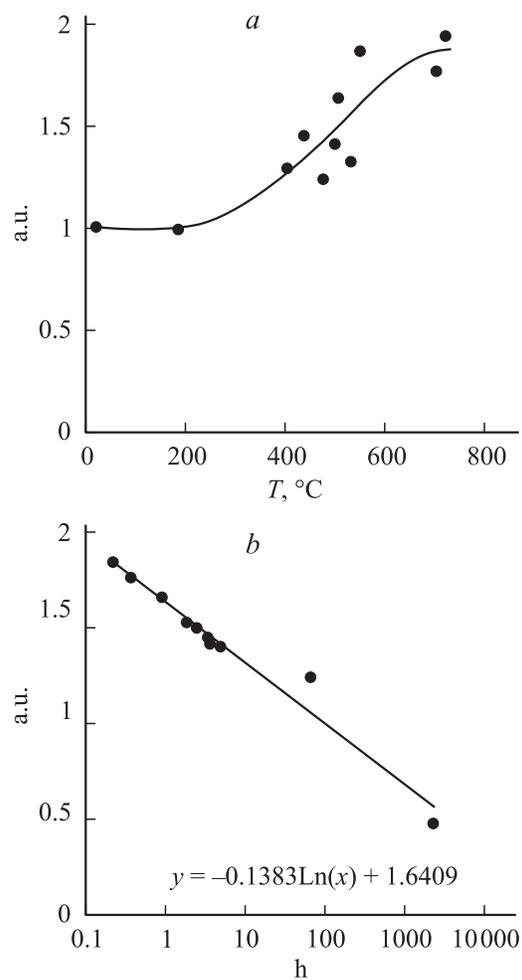


Рис. 2. Изменение относительной поглощательной способности поверхности тантала A/A_0 как функция: *a* — максимальной температуры нагрева фольги, *b* — времени выдержки подвергнутой разогреву в атмосфере азота фольги при комнатной температуре на воздухе.

Данные эксперимента по релаксации относительной поглощательной способности поверхности тантала в нормальных условиях хорошо аппроксимируются логарифмической зависимостью от времени: $A/A_0 = \eta \ln(t_0/t)$ (см. график рис. 2, *b*), где постоянные η и t_0 слабо зависят от величины исходной поглощательной способности образца и имеют характерные величины: $\eta \approx 0.14$, $t_0 \approx 1.6 \cdot 10^5$ h.

Заметим, что рассматриваемый в самосогласованном виде процесс обратной диффузии атомов азота описывается уравнением диффузии с распределенным источником, зависящим от времени — нелинейным параболическим уравнением. Получение решения такого уравнения представляет самостоятельную сложную задачу.

Абсолютное значение поглощательной способности полированных образцов было существенно меньше таковой для образцов с поверхностью из-под проката, примерно в 1.5 раза, но относительное изменение поглощательной способности при нагреве в атмосфере азота не зависело от состояния поверхности.

Основным механизмом, приводящим к увеличению поглощательной способности поверхности тантала, является увеличение частоты неупругих столкновений электронов в металле (γ) за счет увеличения концентрации примесных центров рассеяния — атомов азота, внедренных в решетку тантала. При этом для сравнительно малых концентраций атомов примеси справедливо соотношение $\gamma = \gamma_0(T) + \chi n(T)$, где $n(T)$ — концентрация растворенных атомов азота в скин-слое тантала, χ — коэффициент пропорциональности.

Хотя размер атома азота несколько больше (0.71 Å) размера атома кислорода (0.56 Å) [11], для атомов азота наблюдается обратимый характер диффузии в тантале при охлаждении.

Проведенные исследования показывают, что эксплуатация измерителей параметров лазерного излучения на основе тонкой танталовой проволоки в атмосфере газообразного азота может приводит к существенным ошибкам в измерениях.

Таким образом, впервые экспериментально показано, что в системе тантал–азот при нагревании в диапазоне 400–900°C реализуется обратимое растворение азота, изменяющее поглощательную способность поверхности тантала в средней ИК-области спектра.

Обнаруженный эффект может найти применение в устройствах регистрации сравнительно долговременных изменений температуры объектов, в электронных устройствах ограничения или выключения

тока с временами срабатывания порядка минут, в качестве распределенного во времени локального источника атомарного азота.

Авторы выражают благодарность Р.С. Макину и Ю.И. Пестову за плодотворное обсуждение результатов и помощь в проведении работы.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках проекта ИНТАС № 03-51-4924.

Список литературы

- [1] Бонч-Бруевич А.М., Либенсон М.Н., Макин В.С., Пудков С.Д., Иванова И.Н., Коченгина М.К. // Письма в ЖТФ. 1978. Т. 4. В. 15. С. 921–926.
- [2] O'Hara S.J. et al. // Phys. Rev. B. 1974. V. 10. P. 2777–2781.
- [3] Гагарин А.П., Макин В.С., Конс П. // Оптический журнал. 2005. Т. 72. № 7. С. 71–75.
- [4] Bonzouita K., Desmaison J. // J. of Alloys and Compounds. 2002. V. 336. P. 270–279.
- [5] Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов. М.: Мир, 1969.
- [6] Gulbransen E.A., Andrew K.F. // Trans. AIME. 1950. V. 188. P. 586.
- [7] Osthagen K., Kofstad P. // J. Less Common Metals. 1963. V. 5. N 1. P. 7.
- [8] Бялобжеский А.В., Цирлин М.С., Красилов Б.И. Высокотемпературная коррозия и защита сверхтугоплавких металлов. М.: Атомиздат, 1977.
- [9] Irod L.E. Transition metal carbides and nitrides. New York: Academic, 1971.
- [10] Weaver J.H., Linch D.W., Olson C.G. // Phys. Rev. B. 1974. V. 10. N 2. P. 501–516.
- [11] Таблицы физических величин: Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. С. 302.