

**ФИЗИКА И МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ
НАНОРАЗМЕРНЫХ ЭМИССИОННЫХ СЛОЕВ
НА ХОЛОДНОМ КАТОДЕ ГАЗОРАЗРЯДНОГО ЛАЗЕРА**

Ю.А. Брусенцов, А.М. Минаев, В.А. Пручкин

*ГОУ ВПО «Тамбовский государственный технический
университет», г. Тамбов*

Рецензент С.И. Дворецкий

Ключевые слова и фразы: газоразрядный лазер; гироскоп; катионы и анионы; кристаллографическая структура; оксидный эмиссионный слой; формирование наноразмерного слоя; холодный катод; шпинель.

Аннотация: Рассматривается механизм образования наноразмерных оксидных слоев на высокочистом алюминии А5N, а также его кристаллическая структура, катионный состав и эмиссионные свойства.

Высокочистый алюминий А5N находит широкое применение для изготовления радиоэлектронных приборов, например для холодных катодов лазерных гироскопов. Функциональные свойства катода заключаются в том, что он является источником эмитированных электронов, ускоряющихся в газовом канале резонатора гелий-неонового лазера и осуществляющих «накачку» – возбуждение активных атомов неона. Если по каким-либо причинам возникает дисперсия в распределении энергии электронов катодной эмиссии, то это неизбежно приведет к дисперсии в распределении длин волн генерируемого излучения (нарушению когерентности), что, в свою очередь, может стать причиной отказов в работе лазерного гироскопа.

Эмиссионные свойства холодного катода определяются многими факторами, и в первую очередь структурой и свойствами оксидной пленки на рабочей поверхности катода. В связи с этим необходимо рассмотреть механизм формирования оксидного слоя в технологическом процессе окисления.

При окислении алюминия на его поверхности появляется слой окиси алюминия Al_2O_3 . Однако при высоких температурах и глубоком вакууме

Брусенцов Ю.А. – кандидат технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Материалы и технология» ТамбГТУ; Минаев А.М. – кандидат технических наук, доцент кафедры «Материалы и технология» ТамбГТУ; Пручкин В.А. – старший научный сотрудник кафедры «Материалы и технология» ТамбГТУ, г. Тамбов.

возможно получение и субокислов типа Al_2O и AlO . По представлениям сторонников так называемого «дискретного» направления окись алюминия имеет несколько модификаций: η , γ , δ , γ' , χ , Θ , α и др. Сторонники же эволюционной теории считают, что существует лишь две модификации окиси алюминия: низкотемпературная с двумя состояниями γ и Θ и высокотемпературная – α . По этой гипотезе кристаллическая структура низкотемпературной модификации окиси алюминия представляет собой кубическую плотноупакованную систему кислородных ионов, в междоузлиях которой располагаются ионы алюминия. В этой кристаллической решетке имеется два типа междоузлий: октаэдрические и тетраэдрические позиции (поры). Наиболее энергетически выгодными являются окта-поры. Чтобы алюминию занять октаэдрические позиции, ему необходимо продиффундировать через решеточный каркас кислородных ионов. Диффузия алюминия может протекать главным образом по тетра-междоузлиям. Катионы алюминия в течение процесса окисления могут наблюдаться как в тетра-, так и в окта-порах. Происходящее при окислении перераспределение катионов по разным междоузлиям приводит к изменению дифракционной картины, что и создает видимость большого числа низкотемпературных модификаций окиси алюминия.

Размещение атомов алюминия в тетра- и окта-порах формирует так называемую структуру шпинельного типа. В элементарной ячейке совершенной шпинели находятся 32 атома кислорода, между которыми находятся 64 тетра- и 32 окта-поры. Катионы алюминия располагаются в 16 окта- и 8 тетраэдрических порах. Однако атомы алюминия в процессе окисления занимают окта- и тетра-позиции чисто статистически так, что часть междоузельных пор может остаться свободной. Такую структуру часто называют дефектной шпинелью.

При формировании шпинельной структуры и других химических соединений ионного типа должно выполняться жесткое требование – соблюдение электронейтральности кристалла. Общепринято обозначать оксидную шпинель в виде $X[YY]O_4$, где X – обычно двухвалентные катионы, занимающие тетра-позиции; Y – трехвалентные катионы, расположенные в окта-порах. Из формулы $Al^{2+}[Al^{3+}Al^{3+}]O_4^{2-}$ видно, что, во-первых, в элементарной ячейке совершенной шпинели существуют разновалентные (Al^{2+} и Al^{3+}) катионы алюминия, во-вторых, суммарный заряд положительных ионов равен суммарному заряду отрицательных ионов (условие сохранения электронейтральности). Следует отметить, что расположение Al^{3+} и Al^{2+} в окта- и тетра-позициях определяется, главным образом, электростатическим полем кристаллической решетки. В связи с этим различные элементы имеют разную склонность к занятию окта- и тетра-пор. Так катионы Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{3+} стремятся занять окта-позиции; Mn^{2+} , Ti^{3+} – тетра-поры, а такие катионы как Al^{3+} , W^{+} , Mg^{2+} не тяготеют к определенным кристаллографическим позициям и могут занимать как тетра-, так и окта-поры. Поэтому на начальных стадиях окисления образование оксида $\alpha-Al_2O_3$ маловероятно. Более вероятным надо считать формирование модификации шпинельного типа с переменным катионным составом, структурную формулу которой можно записать как $Al_{1-x}^{2+}Al_y^{3+}[Al_x^{2+}Al_{2-y}^{3+}]O_4^{2-}$.

Причем соотношение x/y в тетра- и окта-положениях может быть разным, но таким, чтобы выполнялось условие электронейтральности. Расчеты показывают, что октаэдрическое поле кислородных ионов сильнее тетраэдрического, и атомам Al^{3+} энергетически выгоднее занять кислородные октаэдры. Поэтому в процессе окисления на конечной стадии должна сформироваться $\alpha-Al_2O_3$ модификация.

Теперь сравним электрические и другие свойства $\alpha-Al_2O_3$ и $\gamma-Al_2O_3$. Электросопротивление стехиометричного окисла $\alpha-Al_2O_3$ составляет около 10^7 Ом-см, а у шпинели $\gamma-Al_2O_3$ всего $\sim 10^3$ Ом-см. Такая разница объясняется тем, что в $\alpha-Al_2O_3$ все Al^{3+} -катионы расположены в октаэдрических позициях, где передача заряда между одноименными катионами по схеме

«прыжкового» механизма $Al^{3+} + Al^{3+} \xrightarrow{e} Al^{4+} + Al^{2+}$ требует очень больших затрат энергии. Если же в окта-порах размещены разновалентные катионы:

$Al^{2+} + Al^{3+} \xrightarrow{e} Al^{3+} + Al^{2+}$, энергия активации составляет всего лишь $\sim 0,05$ эВ.

На структуру и свойства оксидов заметное влияние оказывают такие технологические факторы как исходное структурное состояние самого алюминия, температурно-временной режим окисления, парциальное давление кислорода, влажность и пр. Известно, что свежевскрытая поверхность алюминия даже при комнатной температуре быстро покрывается оксидной пленкой, толщина которой в первые часы достигает $20...25 \text{ \AA}$ ($\sim 2,0...2,5$ нм). Через 70–80 дней ее толщина достигает всего 30 \AA , после чего рост пленки прекращается. Даже через несколько лет (2–3 года) толщина оксидного слоя остается неизменной $\sim 30 \text{ \AA}$.

Для практических целей важным качеством являются защитные свойства оксидной пленки: например ее устойчивость против деградационных процессов (разрушения) алюминиевого холодного катода в газоразрядных лазерах, где оксидная пленка – наиболее слабое звено из всех факторов, определяющих ресурс безотказной работы газоразрядного лазера с холодным катодом.

Раньше было показано, что при окислении сначала образуется $\gamma-Al_2O_3$ -пленка, имеющая хорошую адгезию с алюминием. Это связано с тем, что удвоенный параметр кристаллической решетки алюминия ($7,9 \text{ \AA}$) практически не отличается от параметра ($8,0 \text{ \AA}$) решетки $\gamma-Al_2O_3$. При переходе γ - в α -модификацию (при нагреве в кислородсодержащей среде) сплошность пленки нарушается и ее защитные свойства утрачиваются. Однако, когда $\gamma-Al_2O_3$ полностью переходит в α -модификацию оксида алюминия, защитные свойства пленки вновь восстанавливаются.

Алюминий, содержащий примеси, образует сложные оксиды чаще всего шпинельного типа $MeO \cdot Al_2O_3$. Большинство таких примесей способствуют образованию рыхлых оксидных слоев из-за неблагоприятного параметра Пилинга–Бердварса β и хуже защищают алюминий. Пожалуй,

единственным элементом, улучшающим защитные свойства оксидного слоя, является бериллий. Он образует окисел типа $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ с исключительно высокими защитными свойствами. Помимо этого окислы бериллия имеют очень высокое электросопротивление ($> 10^9$ Ом·см), что в свою очередь затрудняет встречную диффузию кислорода и алюминия и тормозит рост окисной пленки.

Стоит остановиться на одном важном факторе, заметно влияющим на свойства эмиссионного слоя. Ранее отмечалось, что стехиометричный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ является идеальным диэлектриком. Это действительно так, но только при отсутствии в кристаллической решетке точечных дефектов – катионных и анионных вакансий, хотя возникновение их при окислении алюминия термодинамически неизбежно. Появление точечных дефектов приводит к серьезным изменениям внутрикристаллических электрических полей и межатомных связей. Так, если точечными дефектами являются катионные вакансии Vac^{3-} , то они создают условия для нарушения электронейтральности. Для устранения этого нарушения три близлежащих к вакансии трехвалентных атома алюминия вынуждены отдать по одному электрону кислороду, перейдя в четырехвалентное состояние. Структурная формула оксида с таким дефектом запишется как $\text{Al}_{2-x-3x}^{3+} \text{Vac}_x^{3-} \text{Al}_{3x}^{4+} \text{O}_4^{2-}$ или $\text{Al}_{2-4x}^{3+} \text{Vac}_x^{3-} \text{Al}_{3x}^{4+} \text{O}_4^{2-}$.

Возможен также и вариант с образованием анионных вакансий Vac^{2+} при недостатке кислородных атомов. В этом случае структурная формула уже представляется по-другому: $\text{Al}_{2-2x}^{3+} \text{Al}_{2x}^{2+} \text{O}_{3-x}^{2-} \text{Vac}_x^{2+}$. Здесь нарушенная электронейтральность восстанавливается за счет изменения валентности катионов алюминия, расположенных рядом с анионной вакансией ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{2+}$). Таким образом, даже из приведенных схем понятно, что в реальной кристаллической структуре $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ всегда присутствуют разновалентные катионы алюминия (Al^{3+} , Al^{4+} , Al^{2+}) и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ уже не может считаться диэлектриком по определению. Наличие разновалентных катионов создает условия для легкой передачи заряда при наложении электри-

ческого поля: при катионных вакансиях по схеме $\text{Al}^{3+} + \text{Al}^{4+} \xrightarrow{e} \text{Al}^{4+} + \text{Al}^{3+}$;

при анионных вакансиях $\text{Al}^{2+} + \text{Al}^{3+} \xrightarrow{e} \text{Al}^{3+} + \text{Al}^{2+}$. Так что эмиссионный слой на алюминии в процессе образования и роста определенно является несовершенным и дефектным, который по типу кристаллического строения и проводимости можно отнести к полупроводникам *n*- или *p*-типа. Формирование полупроводникового эмиссионного слоя с тем или другим типом проводимости зависит от многих причин и в первую очередь от исходной кристаллической структуры алюминия и значения параметров технологических факторов в принятой технологии окисления.

**Physics and Mechanism of Forming Nanosized Emission
Layers on Cold Cathode of Gas-Discharge Laser**

Yu.A. Brusentsov, A.M. Minaev, V.A. Pruchkin

Tambov State Technical University, Tambov

Key words and phrases: gas-discharge laser; gyroscope; cations and anions; crystallographic structure; acid emission layer; forming of nanosized layer; cold cathode; spinel.

Abstract: Mechanism of forming nanosized acid layers on pure aluminum A5N as well as its crystal structure, cation composition and emission properties are considered.

© Ю.А. Брусенцов, А.М. Минаев, В.А. Пручкин, 2008