

**ПРОБЛЕМЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ
ЭМИССИОННЫХ СЛОЕВ НА ХОЛОДНОМ КАТОДЕ
ГАЗОРАЗРЯДНОГО ЛАЗЕРА**

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

Кафедра «Материалы и технология», ГОУ ВПО «ТГТУ»

Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым

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

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

Высокоочищенный алюминий А5N находит широкое применение при изготовлении радиоэлектронных приборов, например, для холодных катодов лазерных гироскопов [1]. Холодный катод является одним из наиболее ответственных функциональных элементов лазерного гироскопа, от которого зависят надежность и стабильность работы лазерной системы и самого гироскопа. 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. Переход возбужденных электронов с верхних энергетических уровней в исходное состояние сопровождается испусканием фотонов с характеристиками формирующегося из них когерентного электромагнитного излучения лазера с определенной длиной волны.

Если по каким-либо причинам возникает дисперсия в распределении энергии электронов катодной эмиссии, то это неизбежно приведет к дисперсии в распределении длин волн (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.

Оксид алюминия Al_2O_3 является не единственным соединением алюминия с кислородом. Возможно получение искусственным путем и субокислов типа Al_2O , AlO при высоких температурах и высоком вакууме. 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 существуют 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 протиффундировать 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 [2]. В элементарной ячейке совершенной шпинели находятся 32 атома кислорода, между которыми находятся 64 тетра-поры и 32 окта-поры. Катионы алюминия располагаются в 16 октаэдрических 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. Таковую 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 $X[YU]O_4$, где X – обычно двухвалентные катионы, занимающие тетра-позиции, Y – трехвалентные катионы, расположенные в окта-порах или в другом более конкретном варианте изображения оксида алюминия – $Al^{2+}[Al^{3+}Al^{3+}]O_4^{2-}$. Из формулы 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 $Al_{1-x}^{2+}Al_y^{3+}[Al_x^{2+}Al_{2-y}^{3+}]O_4^{2-}$ (схема). Причем соотношение x/y в тетра-, и окта-положениях может быть разным, но таким, что выполнялось бы 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 оксида $\alpha-Al_2O_3$ 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

α -Al₂O₃ все Al³⁺-катионы расположены в октаэдрических позициях, где передача заряда между одноименными катионами по схеме «прыжкового» механизма

\xrightarrow{e}
Al³⁺ + Al³⁺ = Al⁴⁺ + Al²⁺ требует очень больших затрат энергии. Если же в октаэдрах размещены разновалентные катионы, то перескок электронов идет по схеме

\xrightarrow{e}
Al²⁺ + Al³⁺ = Al³⁺ + Al²⁺, и энергия активации составляет всего лишь ~ 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 [3], что свежескрытая поверхность алюминия даже при комнатной температуре быстро покрывается оксидной пленкой, толщина которой в первые часы достигает 20...25 Å (~2,0...2,5 нм). Через 70–80 дней ее толщина достигает всего 30 Å, после чего рост пленки прекращается. Даже через несколько лет (2–3 года) толщина оксидного слоя остается неизменной (~30 Å).

Для практических целей важным качеством являются защитные свойства оксидной пленки, например, ее устойчивость против деградиационных 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 [1], что при окислении сначала образуется γ -Al₂O₃-пленка, имеющая хорошую адгезию с алюминием. Это связано с тем, что удвоенный параметр кристаллической решетки алюминия (7,9 Å) практически не отличается от параметра (8,0 Å) решетки γ -Al₂O₃. При переходе γ - в α -модификацию (при нагреве в кислородосодержащей среде) сплошность пленки нарушается и ее защитные свойства утрачиваются. Однако, когда γ -Al₂O₃ полностью переходит в α -модификацию оксида алюминия, защитные свойства пленки вновь восстанавливаются.

Алюминий, содержащий примеси, образует сложные оксиды чаще всего шпинельного типа MeO · Al₂O₃. Большинство таких примесей способствует образованию рыхлых оксидных слоев из-за неблагоприятного параметра β Пилинга–Бердварса и хуже защищает алюминий. Пожалуй, единственным элементом, улучшающим защитные свойства оксидного слоя, является бериллий. Он образует окисел типа BeO · Al₂O₃ с исключительно высокими защитными свойствами. Помимо этого окислы бериллия имеют очень высокое электросопротивление (> 10⁹ 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 α -Al₂O₃ 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 Vac³⁻, 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 Al_{2-x-3x}³⁺ Vac_x³⁻ Al_{3x}⁴⁺ O₄²⁻ или Al_{2-4x}³⁺ Vac_x³⁻ Al_{3x}⁴⁺ O₄²⁻.

Возможен также и вариант с образованием анионных вакансий Vac^{2-} при недостатке кислородных атомов. В этом случае структурная формула уже представляется по-другому: $Al_{2-2x}^{3+}Al_{2x}^{2+}O_{3-x}^{2-}Vac_x^{2-}$. Здесь нарушенная электронейтральность восстанавливается за счет изменения валентности катионов алюминия, расположенных рядом с анионной вакансией $Al^{3+} \rightarrow Al^{2+}$. Таким образом, даже из приведенных схем понятно, что в реальной кристаллической структуре $\alpha-Al_2O_3$ всегда присутствуют разновалентные катионы алюминия Al^{3+} , Al^{4+} , Al^{2+} и $\alpha-Al_2O_3$ уже не может считаться диэлектриком по определению. Наличие разновалентных катионов создает условия для легкой передачи заряда при наложении

электрического поля: при катионных вакансиях по схеме $Al^{3+} + Al^{4+} \xrightarrow{e} Al^{4+} + Al^{3+}$; при анионных вакансиях – $Al^{2+} + Al^{3+} \xrightarrow{e} Al^{3+} + Al^{2+}$. 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.

В связи с этим структурное состояние алюминия после каждой технологической операции имеет большое значение при анализе свойств холодного катода. Эмиссионные свойства холодного катода зависят также от степени однородности оксидной пленки на рабочей поверхности. Любые изменения в структуре поверхности отражаются на толщине оксидного слоя, полученного при окислении. Неровность, вызванная механической обработкой поверхности катода, формирует шероховатость оксидной пленки и также приводит к неоднородности ее эмиссионных свойств.

Нами проведены металлографические исследования высокочистого алюминия А5N в состоянии поставки и после технологических операций, связанных с изготовлением катода. Алюминий А5N поставляется после зонной плавки в литом состоянии. В торцевых зонах слитка наблюдается значительная пористость и литейная рыхлота. С удалением от торцевой поверхности количество и размеры таких дефектов уменьшаются и на расстоянии 15...20 мм снижаются до допустимых пределов. В исходном состоянии твердость по Бринеллю А5N составляла $10,9 \pm 0,3$ кг/мм² (условия измерения – 10/250/60). Для выявления зеренной структуры шлифы травили в водном растворе соляной и азотной кислот. Микроанализ в микроскопе ММР-3М показал, что зерна имеют равноосную форму и размер $45 \pm 1,8$ мкм.

Опишем кратко основные технологические операции при изготовлении катода. Слиток механически разрезают вдоль оси на четыре заготовки длиной 300 мм. Из них точением изготавливают стержни диаметром 20 мм, из которых получают заготовки для штамповки холодных катодов по схеме обратного выдавливания. Прессование ведут в два перехода с промежуточным отжигом в вакууме при температуре 200 °С. Суммарная степень деформации составляет 90 %.

Для изучения микроструктуры металла катод разрезали пополам вдоль оси цилиндра, а также изучали его наружную поверхность. Микроструктура поверхности приведена на рис. 1. Металлографический анализ показал, что размер зерна в штамповках составил $0,20 \pm 0,06$ мм.

После штамповки заготовки промывали и обезжировали, а затем полировали в смеси азотной, ортофосфорной и серной кислот.

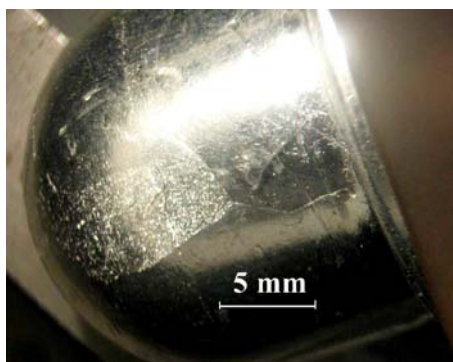


Рис. 1. Структура поверхности штамповки

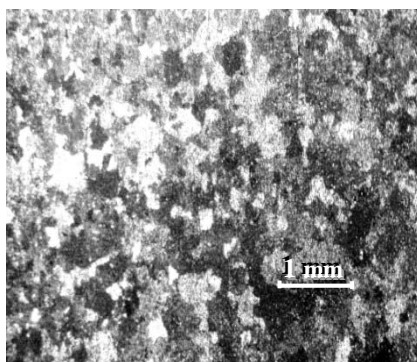


Рис. 2. Крупное зерно в деталях после оксидирования

Полученные детали устанавливали в технологический прибор для оксидирования и тренировки. Предварительно технологический прибор с катодом вакуумировали до давления $< 10^{-5}$ Торр с последующим нагревом до $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдержкой в течение 1 часа для горячего обезгаживания системы. После подстуживания до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдержке при этой температуре в течение 1 ч проводили окисление катода за счет контролируемого напуска кислорода (парциальное давление – $2...3$ Торр).

Контроль структуры катодов после оксидирования выявил аномально крупное полигональное зерно (рис. 2), что свидетельствует о далеко зашедшем процессе вторичной рекристаллизации. Размер зерен составляет $6,0 \pm 1,6$ мм, что заметно превышает толщину стенки катода (2 мм). Важно подчеркнуть, что кристаллиты выходят на поверхность разными кристаллографическими плоскостями. Отдельное зерно анизотропно, то есть свойства его (физические, химические, прочностные) в разных направлениях различны. Это видно по травимости (активности) разных зерен: одни темнее, другие – светлее. Такая структура при технологической операции окисления будет приводить к образованию оксидной пленки разной толщины и степени ее совершенства по катионному и анионному составу (нестехиометричности), как это уже обсуждалось ранее при анализе механизма окисления алюминия.

Список литературы

1. Коржавый, А.П. Материалы с высокой устойчивостью к распылению на основе легких металлов для холодных источников электронов / А.П. Коржавый // Научном. технологии. – 2001. – Т. 2, № 40. – С. 29–32.
2. Брусенцов, Ю.А. Основы физики и технологии оксидных полупроводников : учеб. пособие / Ю.А. Брусенцов, А.М. Минаев. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2002. – 80 с.
3. Газы и окислы в алюминиевых деформируемых сплавах / В.И. Добаткин [и др.]. – М. : Металлургия, 1976. – 253 с.

Problems of Forming Nano-Sized Emission Layers on Cold Cathode of Gas Discharge Laser

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

Department "Materials and Technology", TSTU

Key words and phrases: cations and anions; cold cathode; crystal graphic structure; gas discharge laser; mechanism of forming nano-sized layer; oxide emission layer; spinel.

Abstract: The paper studies the mechanism of producing nano-sized oxide layers on highly clean aluminum A5N as well as crystal graphic structure, cation content and emission properties.

**Probleme der Formierung der nanogrößen Emissionsschichten
in der kalten Kathode des Gasentladungslasers**

Zusammenfassung: Es werden der Mechanismus der Bildung der nanogrößen Oxidschichten auf dem hochreinen Aluminium A5N, und auch die kristalinische Struktur, Kationenzusammensetzung und Emissionseigenschaften betrachtet.

**Problèmes de la formation des couches nanodimensionnelles d'émission
dans une cathode froide du laser à charge gazeuse**

Résumé: Est examiné le mécanisme de la formation des couches oxydes nanodimensionnelles sur un aluminium pur A5N ainsi que la structure cristalline, la composition cathodique et les propriétés d'émission.
