

## Секция: ОБЩАЯ ФИЗИКА

УДК 621.762

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

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

*Ключевые слова:* оксидная шпинель; электронейтральность; октаэдрические и тетраэдрические поры; адгезия; точечные дефекты.

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

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 октаположениях 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 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  $\alpha - Al_2O_3$  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 свежескрытая поверхность алюминия даже при комнатной температуре быстро покрывается оксидной пленкой, толщина которой в первые часы достигает 20... 25 Å ( $\sim 2,0...2,5$  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 ( $\sim 30$  Å).

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.

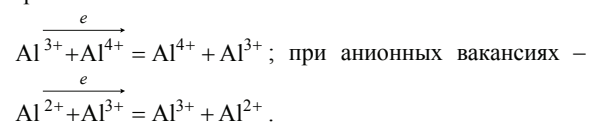
Раньше было показано, что при окислении сначала образуется  $\gamma - Al_2O_3$ -пленка, имеющая хорошую адгезию с алюминием. Это связано с тем, что удвоенный

параметр кристаллической решетки алюминия (7,9 Å) практически не отличается от параметра (8,0 Å) решетки  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ . При переходе  $\gamma$  в  $\alpha$ -модификацию (при нагреве в кислородосодержащей среде) сплошность пленки нарушается и ее защитные свойства утрачиваются. Однако, когда  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  полностью переходит в  $\alpha$ -модификацию оксида алюминия, защитные свойства пленки вновь восстанавливаются.

Алюминий, содержащий примеси, образует сложные оксиды чаще всего шпинельного типа  $\text{MeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Большинство таких примесей способствуют образованию рыхлых оксидных слоев из-за неблагоприятного параметра  $\beta$  Пилинга-Бердварса 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  $\text{Vac}^{3+}$ , 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  $\text{Vac}^{2+}$  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 ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{2+}$ ) 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 электрического поля: при катионных вакансиях по схеме



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.

Поступила в редакцию 20 ноября 2009 г.

Brusentsov Yu.A., Minaev A.M., Pruchkin V.A. Physics and formation mechanism of the nano-sized emission layers on the cold cathode of the gas-discharge laser.

The mechanism of formation of nano-sized oxide layers on high-purity aluminium A5N and also its crystalline structure, cationic structure and emission properties are considered.

*Key words:* oxide spinel, electroneutrality, octahedral and tetrahedral pores, adhesion, pin-hole defects.

УДК 621.762

## ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ВЕРОЯТНОСТНЫХ СОСТОЯНИЙ В СИСТЕМАХ С МАКРО- И НАНООБЪЕКТАМИ

© А.М. Минаев, Л.Н. Тялина

*Ключевые слова:* вероятность; электрон; интерференция; центр масс; импульс; траектория; волновая функция; стехиометрия.

В статье обсуждаются вероятностные состояния в макро- и микросистемах, указываются противоречия, возникающие при применении методов классической физики и квантовой теории для объяснения явлений, связанных с движением микрообъектов.

Фундаментальной основой мира техники и технологии является вероятностная природа закономерностей

тех явлений и физических эффектов, на которых они базируются. При математическом описании вы-