

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»

На правах рукописи

Гудиева Ольга Викторовна

**ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА И ИОННЫЙ ПЕРЕНОС В
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУРАХ**

01.04.15 – Физика и технология наноструктур,
атомная и молекулярная физика

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Созаев Виктор Адыгеевич

Нальчик – 2018

Оглавление

	Стр.
Введение	4
Глава 1. Межфазные переходы и ионный транспорт в наноструктурах	12
1.1. Размерные эффекты теплофизических свойств низкоразмерных металлических систем	12
1.2. О критической толщине пленок, ограничивающей контактное плавление	25
1.3. Поверхностная энергия тонких разрыхленных металлических пленок в рамках электронно-статистической теории	28
1.4. Межфазная энергия и температура плавления микро и наночастиц, погруженных в более тугоплавкую матрицу.....	32
1.5. Прохождение электронов через тонкие пленки.....	33
1.6. К методике оценки толщины нанопленок Al_2O_3 при прямом простреле их электронами энергий 0.6 – 1.4 кэВ.....	38
1.7. Нестабильность коэффициента усиления МКП при ее работе	42
1.8. Закономерности поведения водорода в наноструктурных и тонких металлических пленках.....	44
1.9. Мембраны на основе палладий-серебряных пленок	47
Выводы по главе 1	49
Глава 2. Влияние размеров разрыхленных металлических пленок и наночастиц на поверхностную энергию, температуру плавления и температуру контактного плавления	50
2.1. Влияние разрыхления поверхности пленок и наночастиц на поверхностную энергию	50
2.2. Размерный эффект температуры плавления разрыхленных пленок	57
2.3. Влияние разрыхленности пленок и наночастиц, а также внешнего давления на температуру контактного плавления	60
2.4. Фазовые превращения между микрочастицей цинка и индиевой матрицей.....	65
2.5. Композиционный материал для термокатода	68
Выводы по главе 2	70

Глава 3. Ионный перенос в тонкопленочных металлических системах.....	71
3.1. Эффективность защиты фотокатода оптоэлектронного прибора ионно-барьерной нанопленкой на микроканальной пластине с учетом перераспределения валентных электронов в системе «входящий ион - ионно-барьерная нанопленка»	71
3.2. Исследование свойств наноструктурных покрытий микроканальных пластин оптоэлектронных преобразователей применительно к проблеме долговечности фотокатодов электронных приборов	77
3.3. Вклад истинно вторичных электронов в формирование изображения в электронно-оптических преобразователях	82
3.4. Исследование ионно-дрейфовой неустойчивости при работе МКП...	84
3.5. Моделирование эффективности наноструктурных фильтров для очистки водорода при ионном переносе в электрическом поле	102
3.6. Эффективность очистки водорода палладиевыми фильтрами с электропереносом.....	104
Выводы по 3 главе.....	109
Заключение.....	111
Список сокращений и условных обозначений.....	113
Список литературы.....	115

Введение

Актуальность темы диссертации

Изучение физико-химических свойств наноструктурированных пленок является актуальной задачей, так как тонкопленочные системы широко используются в современных технологиях, устройствах элементной базы микро- и наноэлектроники, особенно, в электронно-оптических приборах (ЭОП), в частности, в современных приборах ночного видения, основными элементами которых являются фотокатод и микроканальная пластина (МКП). Нанопленочные покрытия наносятся на МКП в качестве ионно-барьерных пленок для защиты фотокатодного слоя от агрессивных положительных ионов при возникновении обратной оптической связи в области фотокатод – экран. Известно, что наиболее эффективными для защиты фотокатода являются пористые наноструктурные пленки. Однако, выбор наиболее оптимальной структуры и толщины пленок теоретически не обоснован.

При уменьшении толщины пленок увеличивается их разрыхленность. Рыхлость может влиять на формирование контактов, на газопоглощение в вакуумных оптоэлектронных приборах, а также на процесс формирования фотокатода, осаждаемого на металлическую подложку. В настоящей работе ставится задача выявить влияние разрыхления поверхности пленок на поверхностную энергию, температуру плавления и температуру контактного плавления.

Важным элементом электронно-оптических преобразователей (ЭОП) является МКП. В данной работе исследовалась нестабильность ее коэффициента усиления в зависимости от температуры спекания и восстановления в процессе ее изготовления. Электрические и электронно-оптические характеристики МКП формируются на этапе термоводородного восстановления, что предъявляет повышенные требования к очистке используемого водорода. Для очистки водорода от газовых примесей используют тонкие металлические пленки,

которые являются микро и наноситами для водорода. В литературе, пока, отсутствуют теоретические модели, позволяющие оценить эффективность наноструктурных сред при очистке водорода в условиях действия приложенного электрического поля. Представляет интерес поиска наиболее оптимальных структур для очистки водорода.

В рамках данной работы ставилась также задача предложить способ для изготовления эффективного материала композиционного термокатада.

В связи с развитием нанотехнологий открываются возможности конструирования новых, высокодисперсных, наноструктурированных, наноконпозиционных припоев и систем металлизации керамик и полупроводников.

Применение для армирования припоев и систем металлизации микро- и нанокристаллических порошков тугоплавких металлов и их оксидов приводит к изменению поверхностных явлений на границе припой-твердое тело, улучшению смачивания, растворимости. В данной работе предложена методика получения армированного композиционного материала: индия с внедренными микрочастицами цинка.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки Задание №3.423.2014/К на выполнение научно-исследовательской работы в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности и гранта РФФИ №13-02-00079-а.

Степень разработанности темы диссертации

В более ранних работах при контактном плавлении двух различных металлов не учитывалось влияние разрыхленности контактирующих поверхностей.

Разработке электронно-оптических преобразователей посвящено большое число как экспериментальных, так и теоретических работ, в которых показано, что наносимые на входную поверхность микроканального элемента пористые наноструктурные оксидные пленки являются наиболее эффективными средствами для защиты фотокатода. Однако, выбор наиболее оптимальной структуры и толщины пленок теоретически не обоснован. Также недостаточно выяснено

влияние температуры спекания и температуры термоводородного восстановления на нестабильность коэффициента усиления при работе МКП.

При разработке методов очистки водорода от газовых примесей все шире применяются наноструктурные сита. Однако, недостаточно изучено действие электрического поля на эффективность очистки в подобных устройствах.

Цель работы: Изучение влияния толщины тонких пленок и размера микро и наночастиц на температуру фазовых переходов в металлических системах, а также процессов переноса электронов и ионов в наносистемах.

Для решения указанной проблемы были выделены следующие **задачи**:

1. Исследовать зависимости температуры плавления и температуры контактного плавления с учетом размерных эффектов и разрыхленности поверхностей пленок и наночастиц. Установить влияние внешнего давления на температуру контактного плавления тонких разрыхленных металлических пленок.
2. Изучить процессы взаимодействия микрочастиц цинка с матрицей индия при 150°C для конструирования новых, высокодисперсных припоев и систем металлизации керамик и полупроводников.
3. Разработать теорию ионного переноса в наноструктурной среде для оценки степени эффективности защиты фотокатода ЭОП.
4. Оценить вклад истинно-вторичных электронов, возникающих при прохождении электронного потока через ионно-барьерную пленку (Al_2O_3), на разрешающую способность изображения ЭОП.
5. Предложить способ изготовления материала для композиционного термокатада.
6. Выяснить влияние температуры спекания и температуры термоводородного восстановления МКП на нестабильность ее коэффициента усиления на начальном этапе работы.
7. Разработать теоретическую модель для оценки эффективности наноструктурных сред при очистке водорода от газовых примесей в условиях действия электрического поля.

Объекты исследования:

Наноструктурные пленки K, Ca, Ni, Pt, Nb и их сплавов, барьерные структуры для защиты фотокатодов электронных устройств, микроканальные пластины, разрыхленные металлические пленки, оксидные пленки, наносита для очистки водорода от газовых примесей, композиционный материал на основе индия с добавлением микрочастиц цинка.

Научная новизна полученных результатов:

1. Впервые получены соотношения, учитывающие влияние разрыхления поверхности пленок на их температуру плавления и температуру контактного плавления, а также соотношение, учитывающее влияние внешнего давления на температуру КП разрыхленных металлических пленок.
2. Предложена методика получения композиционного материала: индия с микрочастицами цинка. Исследована кинетика формирования контактной прослойки между микрочастицами Zn, находящимися в индиевой матрице при 150°C.
3. Впервые рассмотрено влияние перераспределения валентных электронов взаимодействующих ионов на длину свободного пробега входящих в барьерную пленку ионов. Проведена оценка степени эффективности защиты фотокатода электронного устройства. Предложена наиболее оптимальная структура ионно-барьерной нанопленки (ИБНП) для МКП на основе BeO.
4. Впервые показано, что для улучшения разрешения электронного изображения в ЭОП, содержащих МКП с ИБНП, необходимо увеличить энергию входящих электронов до значений ~ 40 кэВ.
5. Предложен способ изготовления материала для композиционного термокатада на основе карбонильного пористого никеля, пропитанного расплавом Sn-Ba.

6. Впервые установлено влияние температуры спекания и температуры термоводородного восстановления МКП на ионно-дрейфовую нестабильность ее коэффициента усиления.
7. Проведена оценка эффективности очистки водорода наноструктурными металлическими пленками из чистых металлов (никеля, платины и их сплавов с ниобием) при добавочной ионизации входящего газового потока внешним электрическим полем. Выяснено, что нанопленка Zr, содержащая 10% Nb, является оптимальной для очистки водорода.

Теоретическая и практическая значимость работы

Результаты данной работы могут применяться при осуществлении контактного плавления порошковых материалов как нано-, так и микро-размеров, например, для контактно-реактивной пайки керамических и полупроводниковых материалов, расширения возможностей создания новых материалов для термокатодов. Эти данные позволяют также увеличить долговечность фотокатодов в приборах ночного видения. Предложен метод улучшения очистки водорода, что может широко использоваться в технологических процессах при создании элементов электронной техники.

Выявлены влияние температуры спекания и температуры термоводородного восстановления МКП на ионно-дрейфовую нестабильность ее коэффициента усиления, что может быть использовано для улучшения стабильности характеристик пластин в процессе их работы.

Результаты исследований были изложены в лекциях студентам факультета электронной техники СКГМИ (ГТУ) при чтении курса «Физика твердого тела».

Методология и методы исследования

В работе рассматриваются как теоретические, так и практические задачи, связанные с моделированием физико-химических свойств наноструктурированных пленок. В ней использовалась термодинамика поверхностных явлений, электронно-статистическая теория металлов, теория ионного переноса в наноструктурной среде. В экспериментальных исследованиях

использовались атомно-силовая и электронная микроскопии. Разработана методика получения микро (нано) композиционного материала: индиевая матрица с микрочастицами цинка. При изучении коэффициента усиления микроканальных пластин применялась методика с использованием вакуумированного макета ЭОП.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Увеличение степени разрыхленности поверхностей пленок и наночастиц ведет к понижению их температуры плавления и температуры контактного плавления.
2. Учет перераспределения валентных электронов при взаимодействии входящих ионов с ионами барьерной пленки позволяет более корректно описать процесс ионного переноса через ионно-барьерную нанопленку. Для микроканальной пластины наиболее оптимальной ионно-барьерной структурой является нанопленка на основе ВеО.
3. Улучшение разрешающей способности электронного изображения ЭОП может быть достигнуто за счет выбора значений энергий входящих в барьерную пленку электронов до 40 кэВ и толщины ионно-барьерной пленки от 50 до 280 нм. Установлено влияние температуры спекания и температуры термоводородного восстановления МКП на нестабильность ее коэффициента усиления на начальном этапе работы.
4. Теоретически установлено повышение температуры контактного плавления при увеличении внешних давлений.
5. Наиболее оптимальной структурой для очистки водорода является нанопленка Zr-10%Nb.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Полученные в данной работе результаты отвечают требованиям паспорта специальности 01.04.15 – физика и технология наноструктур, атомная и молекулярная физика (пунктам 2 и 8):

– Структурные, морфологические и механические свойства наноматериалов и композитных структур на их основе.

– Моделирование свойств, физических явлений и технологических процессов в наноматериалах и композитных структурах.

Обоснование достоверности, полученных в работе научных выводов

При проведении исследований были использованы современные приборы и методы. Полученные в данной работе результаты оригинальны. Их достоверность проверена системным подходом к исследованиям и сравнением с данными других исследователей, отраженными в литературе.

Личный вклад автора

Автор диссертации провел самостоятельную работу. Направления исследований задавались научным руководителем. Соавторы статей принимали участие в обсуждении данной работы.

Основные результаты диссертации были представлены на международных конференциях и симпозиумах:

1. 3 (2010 г.), 4 (2012г.), 6 (2014 г) Международная научно-техническая конференция (МНТК) «Микро- и нанотехнологии в электронике»;
2. 15 (2012г., г. Ростов-на-Дону, п. Лоо), 16 (2013г., г. Ростов-на-Дону – п. Шепси), 21 (2018, г. Ростов-на-Дону – п. Шепси) Междисциплинарный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов»;
3. 15 Междисциплинарный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах», 2012г., Ростов-на-Дону, п. Лоо;
4. 3 Международный Междисциплинарный симпозиум «Физика низкоразмерных систем и поверхностей» (LDS-3), 2012г (Ростов-на-Дону, п. Лоо) и 2014 (г. Ростов-на Дону-п. Южный);
5. IV International Conference on Colloid Chemistry and Physicochemical Mechanics. Москва, МГУ, 2013 г.;

6. 16 Международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах», 2013, Ростов-на-Дону-Туапсе;
7. Международный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы», 2013г. и 2015г., Нальчик-Туапсе;
8. VII Всероссийская Международная научно-практическая конференция «Физические свойства металлов и сплавов», УрФУ, Екатеринбург, 11-15 ноября 2013г;
9. 4 международный симпозиум «Физика низкоразмерных систем» 15-19 сентября 2014, г. Ростов-на Дону-п. Южный.

Публикации

По результатам диссертационной работы опубликовано 27 статей, 5 из которых опубликованы в изданиях, рекомендуемых ВАК, а также патент РФ.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из 130 страниц текста, включая 52 рисунка и 8 таблиц. Работа содержит три главы, заключение и перечень цитируемой литературы.

Глава 1. Межфазные переходы и ионный транспорт в наноструктурах

Как отмечалось во введении, тонкопленочные системы широко используются в элементах и устройствах электронной техники, что определяет актуальность изучения их физико-химических свойств.

В настоящем разделе приводятся литературные данные по фазовым переходам в микро- и наночастицах, тонкопленочных системах и данные по очистке водорода. Здесь описывается эффект контактного плавления (КП) и закономерности влияния размера частиц и толщины пленок на температуру КП [1].

При приближении размеров кристаллических тел к наномасштабу возникает поверхностная релаксация, связанная с уменьшением периода решетки [2, 3], вызванная увеличением доли поверхностных атомов [4]. Происходит изменение связей между внутренними и поверхностными атомами, что и ведет к уменьшению межатомных расстояний около поверхности. В работе [5] описывается эксперимент, подтверждающий изменение межатомных расстояний в наночастицах. Показано, что период решетки частиц алюминия, выращенных эпитаксиально на монокристалле оксида магния (MgO), уменьшается.

Релаксация и рекомбинация поверхности, в свою очередь, тесно связаны с размерными эффектами физико-химических свойств наноструктур.

Эти зависимости необходимо учитывать при создании систем металлизации в изделиях электронной техники и при конструировании новых нанокomпозиционных материалов при жидкофазном спекании микро- и нанопорошков.

1.1. Размерные эффекты теплофизических свойств низкоразмерных металлических систем

При малых размерах поверхностная энергия (ПЭ) сильно зависит от размера частиц [1, 3, 6-8]. Т.к. ПЭ наночастицы и ее температура плавления взаимосвязаны, то температура плавления тоже зависит от размеров наночастиц.

В работе [3] приведен широкий обзор работ по исследованию размерной зависимости температуры плавления. Из известной формулы Толмена для поверхностного натяжения (ПН) жидких капель следует:

$$\sigma(r)/\sigma_{\infty} = (1 + 2\delta/r)^{-1} \approx 1 - 2\delta/r, \quad (1.1)$$

где $\sigma(r)$ – поверхностное натяжение (поверхностная энергия) жидкой капли; σ_{∞} – поверхностное натяжение для плоской поверхности; r – радиус кривизны; δ – постоянная Толмена (для многих металлов $\delta \sim 0.1 \div 1$ нм) [9].

Если размер частиц менее 5 нм, то необходимо учитывать дополнительное капиллярное давление, которое возникает в поверхностных слоях нанообъектов для правильной оценки их поверхностной энергии.

Зависимость, учитывающую дополнительное капиллярное давление, получил Русанов А.И. [10]:

$$\sigma(r) = -\frac{\pi \rho^2 \omega}{24} \left[1 - \frac{\ln(2r)}{r^2} - \frac{1}{16} \frac{1}{r^4} \right], \quad (1.2)$$

где ω – постоянная Лондона, ρ – плотность вещества.

Из уравнения (1.2) видно, что ПЭ наночастиц понижается с уменьшением радиуса r .

Русановым А.И. к значению ПЭ σ вычислена поправка $\sigma^*(r)$, нормированная на величину капиллярного давления:

$$\sigma^*(r) = \frac{2 \ln(2r) - 1 + 0.25r^{-2}}{2r^2 - 2 \ln(2r) - 0.125r^{-2}}. \quad (1.3)$$

С уменьшением наночастицы в размере разрыхленность ее поверхности увеличивается. Влияние разрыхления на поверхностную энергию наночастиц обсуждается в работе [11]. Из работы [11] следует, что ПЭ разрыхленных пленок больше чем у гладких.

В работе [2] представлены результаты исследований температуры плавления кристаллических наночастиц $T_M(r)$ и получена зависимость температуры плавления наночастиц от их размеров, аналогичная формуле (1.1):

$$T_M(r) / T_M(\infty) = 1 - \alpha / r, \quad (1.4)$$

где α – постоянная величина, зависящая от поверхностной энергии, теплоты

плавления и плотности материала [2].

Уравнение в работе [12] позволяет вычислить температуру плавления малых частиц в зависимости от их размеров, используя концепцию «твердое ядро - жидкая оболочка»:

$$T(r) = T(\infty) \exp \left\{ - \frac{2a\sigma_{12}}{\rho_1 \lambda_{21} r} \left[1 - \frac{r}{(r+bd)} \frac{\sigma_{23}}{a\sigma_{12}} \left(\frac{\rho_1}{\rho_2} - \cos\theta \right) \right] \right\}, \quad (1.5)$$

где ρ_1 и ρ_2 – плотности жидкой и твердой фаз, λ_{21} – теплота плавления твердого тела, r – радиус наночастицы, σ_{12} и σ_{23} – межфазные энергии на границах: твердое тело – расплав и расплав – газ соответственно, a и b – некоторые положительные числа, d – толщина жидкого слоя, θ – угол смачивания [12].

Было установлено [13, 14], что температуры плавления и кристаллизации наночастиц не совпадают. Данное явление можно характеризовать, как гистерезис, примером которого является рисунок 1.1.

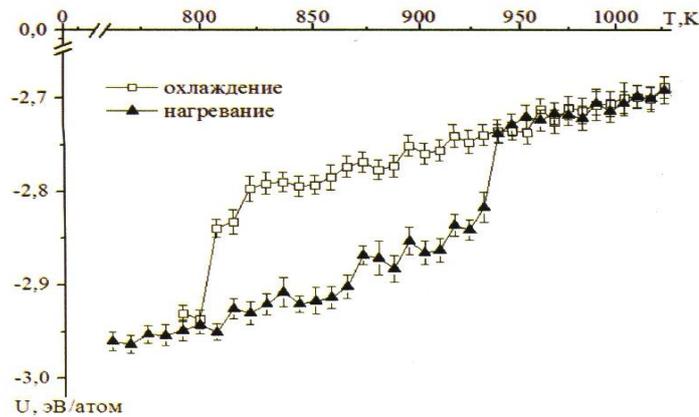


Рисунок 1.1. – Гистерезис плавление - кристаллизация для Cu. Нижняя кривая соответствует нагреванию нанокластера, верхняя - охлаждению.

Авторы работы [15] на основе экспериментальных результатов, проведенных для металлических нанокластеров (Au, Ni и Al), используя потенциал сильной связи, установили, что температура плавления нанокластеров значительно возрастает, и температура кристаллизации убывает с ростом скорости нагрева и охлаждения соответственно. Возникающий гистерезис связан с неравновесными нагревом и охлаждением нанокластеров и не устраняется полностью за счет понижения скорости изменения температуры [15].

В работе [16] авторы получили еще одну размерную зависимость температуры плавления наночастиц:

$$T(r) = T_0 - 2D_0 \frac{\sigma_{SLO} \nu_{S0} T_0}{\Delta H_{SLO}} \frac{\exp\left[D \arctg\left(\frac{2r + b\delta}{\delta\sqrt{4c - b^2}} \right) \right]}{|(r + a\delta)^m (r^2 + b\delta r + c\delta^2)^n|}, \quad (1.6)$$

где T_0 – температура плавления массивного образца, δ – параметр Толмена, r – радиус поверхности натяжения, ν_{S0} – молярный объем, $\Delta H_{SLO} = \Delta S_{SLO} T_0$ – теплота плавления, S – энтропия, σ_{SLO} – межфазное натяжение, $D_0 = \exp[-D \arctg(\infty)]$, $D \cong \sqrt{4c - b^2}$, $m \cong 1 - a$, $n \cong a/2$, при этом значения a , b и c находятся из совместного решения уравнений $a + b = 2d$, $c + ab = 2$, $ca = 2/3$, $d = (1 - B_0)^{-1} \frac{\nu_{S0} T_0}{\Delta H_{SLO}} \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_{SLO}$, $B_0 \ll 1$.

Однако, полученная формула (1.6) для температуры плавления наночастиц не учитывает шероховатость поверхности, т.е. здесь использовалось приближение гладких поверхностей, что влияет на расхождение расчетных и экспериментальных данных приведенных самими авторами на рисунке 1.2.

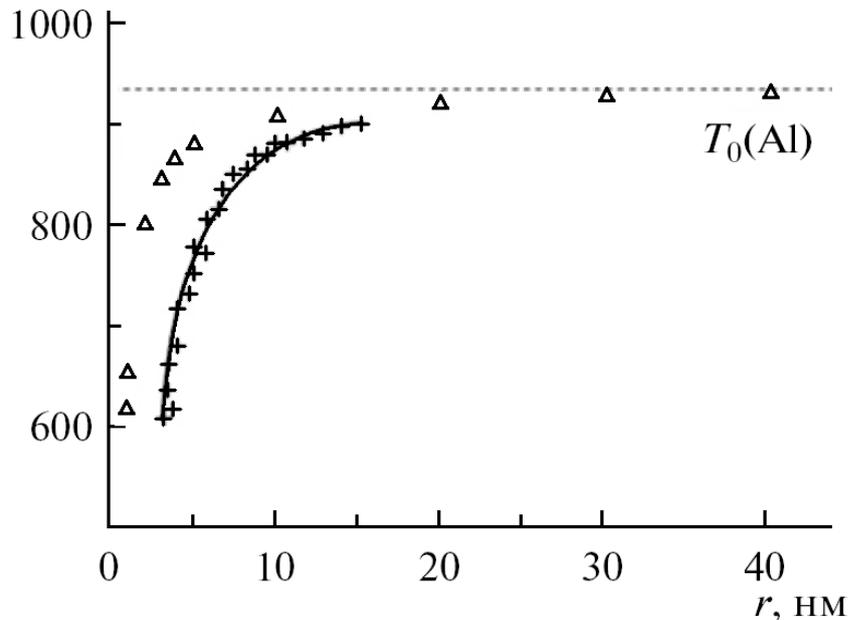


Рисунок 1.2. – Размерная зависимость температуры плавления в островковых пленках пластины алюминия + [17], Δ – результаты работы [16].

В работе [18] была проведена оценка температуры контактного плавления в системе Pb-Sn (рисунок 1.3), а также температура плавления чистых Pb и Sn (рисунок 1.4).

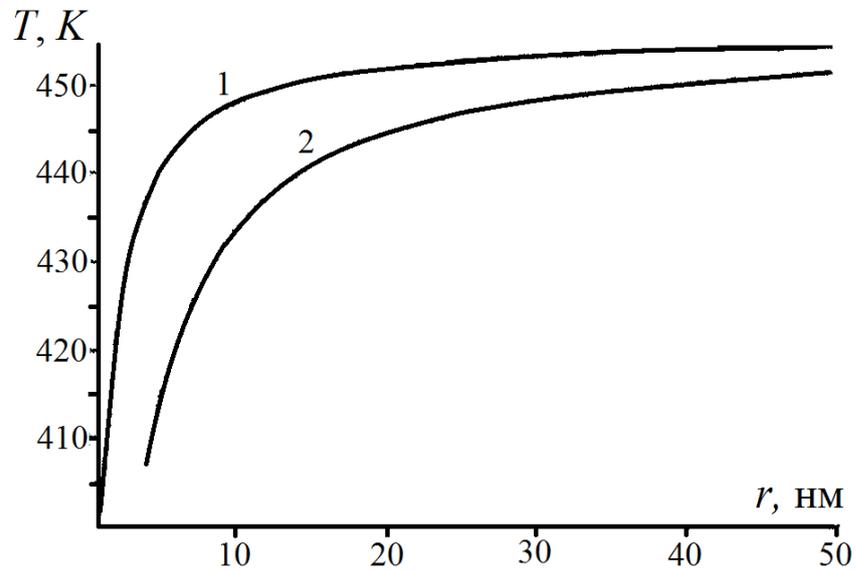


Рисунок 1.3. – Размерная зависимость температуры контактного плавления наночастиц Sn (кривая 1- по формуле (1.7)) и Pb (кривая 2- по формуле (1.8)).

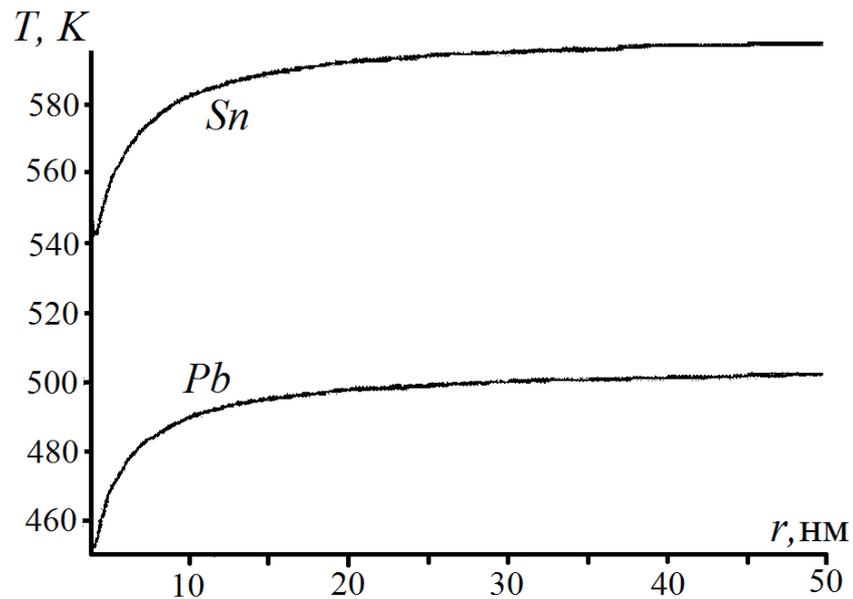


Рисунок 1.4. – Размерная зависимость температуры плавления наночастиц олова и свинца.

Расчетные формулы для рисунка 1.3. приведены ниже.

$$x_1^{(\beta)}(r) \approx x_{1\infty}^{(\beta)} \exp\left(\frac{2\sigma_\infty v_{01}}{rRT}\right), \quad (1.7)$$

где r – радиус кривизны, $x_1^{(\beta)}$ – концентрация атомов наночастицы дисперсной среды (β), σ – поверхностное натяжение, v_{01} – молярный объем, T – температура, R – универсальная газовая постоянная.

$$x_1^{(\beta)}(r) \approx x_{1\infty}^{(\beta)} \exp\left(\frac{2\sigma_\infty v_{01\infty}}{RT} + \frac{2Q^{(\beta)}}{RT} \left[x_1^{(\beta)}(r) - x_{1\infty}^{(\beta)} \left[1 - \frac{1}{2}(x_1^{(\beta)}(r) + x_{1\infty}^{(\beta)}) \right] \right]\right), \quad (1.8)$$

где Q – энергия смещения для фазы (β).

Из рисунков 1.3 и 1.4 видно, что в отсутствии частиц, когда $r = 0$, температура отлична от нуля, что невозможно.

В рамках термодинамики поверхностных явлений и температуры контактного плавления наночастиц было получено соотношение (см. табл. 1.1):

$$T_{кп}(r) = T_{кп}(\infty) \exp\left[-\frac{2\sigma(\infty)\Omega}{(r+2\delta)\lambda} \left(1 + \frac{\delta}{r+2\delta}\right)\right], \quad (1.9)$$

где $T_{кп}(\infty)$ – температура контактного плавления макрообразцов, Ω – атомный объем, λ – теплота контактного плавления, $\sigma(\infty)$ – межфазная энергия для макрообразца, δ – постоянная Толмена.

Уравнение (1.9) получено с учетом размерной зависимости поверхностного натяжения в соответствии с соотношением (1.1).

В работе [19] приведены данные по оценке температуры контактного плавления, где учитывается размерная зависимость поверхностной энергии. Эти данные внесены в таблицу 1.1.

Например, из уравнения Гиббса [20]: $\sigma(r)/\sigma_\infty = \exp(-2\delta/r)$ при $r \gg \delta$ вытекает соотношение Толмена-Фогельсбергера: $\sigma(r) = \sigma_\infty (1 - 2\delta/r)$, где ρ – плотность, $\delta = \Gamma/(\rho_1 - \rho_0)$ – расстояние от поверхности натяжения $\{d\sigma/dr\} = 0$ до эквимольной поверхности ($\Gamma = 0$). Эту формулу можно получить, используя другие размерные соотношения поверхностного натяжения. Например,

Рассмусеном в [21] получено уравнение $\sigma/\sigma_\infty = (1 - \delta/r)^2$. Надо отметить, что при $\delta \ll r$ это уравнение дает соотношение Толмена, которое теоретически подтверждается в работе [22]. Сложная проблема состоит в определении знака δ . Как правило, значения δ зависят как от размеров объекта, так и от температурного интервала.

Таблица 1.1. – Некоторые известные соотношения размерных зависимостей ПН и температуры КП.

№	$\sigma(r)/\sigma(\infty)$	x	Автор	$T_{КП}(r)/T_{КП}(\infty)$	Автор
1	$1/(1+2/x)$	$\frac{r}{\delta}$	Р. Толмен [9]	$\exp\left[-\frac{A}{(r+2\delta)}\left(1+\frac{\delta}{r+2\delta}\right)\right]$	[19, 27]
2	$1-2/x$	$\frac{r}{\delta}$	В. Фогельс- бергер [23]	$\exp\left[-\frac{A}{r}\left(1-\frac{1}{x}\right)\right]$	[28, 29]
3	$1-2/x+2/x^2$	$\frac{r}{\delta}$	Л. Щербаков [24]	$\exp\left[-\frac{A}{r}\left(1-\frac{1}{x}\right)\right]$	[28, 29]
4	$(1-1/x)^2$	$\frac{r}{\delta}$	Д. Рассмусен [21]	$\exp\left[-\frac{A}{r}\left(1-\frac{1}{x}\right)\right]$	[28, 29]
5	$1-2/x+$ $+2/x^2(1-e^{-x})$	$\frac{r}{\delta}$	В. Нонненмахер [25]	$\exp\left[-\frac{A}{r}\left(1-\frac{1}{x}\left\{\frac{e^{-x}}{(1-e^{-x})^2}+1\right\}\right)\right]$	[19, 27]
6	$1/(1+1/x)^2$	$\frac{r}{\varepsilon_0}$	В. Кузнецов [26]	$\exp\left[-\frac{A}{r(1+1/x)^2}\left(1+\frac{1}{1+x}\right)\right]$	[19, 27]

В работе [30] Русановым предложена формула для поверхностного натяжения однокомпонентной жидкой фазы для малых размеров капли r : $\sigma(r) = kr$, где k – коэффициент, зависящий от химического состава жидкой фазы и температуры. Из формулы видно, что поверхностное натяжение уменьшается с уменьшением размера капли. Авторы работы [31] получили для алюминия $\delta = 3.8 \text{ нм}$; $k = 60 \cdot 10^{10} \text{ мДж/м}^3$ при температуре $T = T_{nl}$.

Витоль Э.Н. экспериментально получил значение коэффициента k : $k = 25 \cdot 10^{10} \text{ мДж/м}^3$, которое оказалось близким к оценкам Самсонова В.М. [31]. В работе [32] показано, что перейти к формуле $\sigma(r) = kr$ можно при размерах микрообъектов, радиусы которых $r \leq R_c$, где R_c – некоторый критический радиус.

Количественно оценить температуру контактного плавления $T_{КП}$ по формулам таблицы 1.1 сложно из-за размерной зависимости величин, входящих в них. Поэтому при расчетах использовались значения коэффициентов A и δ , которые были получены из экспериментальных данных по размерной зависимости температуры КП $T_{КП}$ для тонкопленочной системы Sn-Bi. Эти коэффициенты равны: $A = 1.588 \text{ нм}$, $\delta = 1.334 \text{ нм}$ [19, 27]. При этом показано, что все размерные зависимости поверхностного натяжения, кроме толменовской (см. таблицу 1.1), приводят к размерной зависимости температуры КП $T_{КП}(r)$, имеющей минимум. Минимум наблюдается при значениях $r = \delta$ (для зависимости, учитывающей соотношение В. Кузнецова $r^* \approx \varepsilon_0 = 1.372 \text{ нм}$).

На поверхности частиц оксидной пленки в экспериментах возможно повышение давления [7, 33–41].

В случае, когда размеры наночастиц становятся соизмеримы с толщиной поверхностного слоя, применение уравнений, показанных в таблице 1.1, становится затруднительным из-за ограничения, накладываемого термодинамическим подходом [42], т.е. невозможно определить поверхностный слой в нанобъектах.

Размерный эффект температуры КП экспериментально наблюдался в работах [43, 44], когда система из двух металлических пленок нагревалась до эвтектической температуры.

На рисунке 1.5. в качестве примера изображены зависимости электросопротивления пленки Pb/Bi (свинец - снизу, висмут - сверху) от температуры.

Из рисунка 1.5 видно, что с уменьшением толщины пленок скачок электросопротивления, характеризующий фазовый переход, возникает при меньших температурах, т.е. температура КП снижается.

В работе [45] установлено, что процесс контактного плавления частиц Zn в матрице In начинается с их углов и ребер.

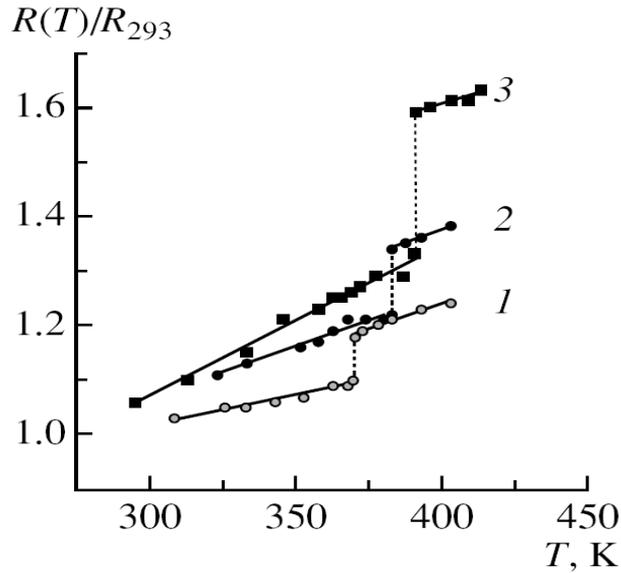


Рисунок 1.5. –Зависимости относительного электросопротивления $R(T)/R_{293}$ пленок Pb/Bi от температуры при толщинах пленок:
1 – 150 нм; 2 – 200 нм; 3 – 250 нм.

Углы смачивания являются размернозависимыми. В работе [46] приведено уравнение для субмикронных капель ($r \geq 100$ нм):

$$\cos\theta(r) = \cos\theta(\infty)(1 + 2a/r). \quad (1.10)$$

Из уравнения (1.10) следует, что в интервале $0 < \theta < \pi/2$ угол смачивания $\theta(r)$ уменьшается с уменьшением радиуса частицы, и возрастает в интервале $\pi/2 < \theta < \pi$.

Для угла смачивания твердых тел θ_R каплями наноразмерной величины показано [47, 48], что:

$$\cos\theta_r = \cos\theta_\infty - \alpha/(\sigma r), \quad (1.11)$$

где α – линейное натяжение ($\alpha \sim 10^{-7}$ мН), r – радиус основания капли, θ_∞ – равновесный угол смачивания капли (с большим радиусом кривизны).

Из соотношения (1.10) видно, что оба слагаемых правой части уравнения

соизмеримы друг с другом, в связи с этим необходимо учитывать линейное натяжение α .

Ранее, из-за сложности эксперимента теплота плавления наночастиц определялась только для In и Sn [49].

Вычислить теплоту плавления можно с помощью методики, описанной в работе [50] по формуле:

$$\lambda(r) = \lambda_{\infty} \left(1 - \frac{d}{d+r} \right), \quad (1.12)$$

где λ_{∞} – теплота плавления макрообъекта [51], d – размерный параметр, значение которого вычислено в [52].

В таблице 1.2 приведены значения теплоты плавления металлических наночастиц, вычисленные по формуле (1.12).

Численное значение параметра d одного порядка с толщиной поверхностного слоя металла. В работе [49] приводится экспериментальное значение $d = 1,8$ нм (металл - олово), что в пределах погрешности совпадает со значением из таблицы 1.2.

Таблица 1.2. – Теплота плавления металлов группы олова

Металл	d , нм	λ_{∞} , кДж/ моль	$\lambda(r)$, кДж/ моль $r = 1$ нм	$\lambda(r)$, кДж/ моль $r = 10$ нм	$\lambda(r)$, кДж/ моль $r = 50$ нм
Ba	8,9	7,53	0,76	3,98	6,39
Ge	4,0	37,6	7,5	26,9	34,8
Si	4,9	49,8	8,4	33,4	45,4
Sn	2,0	7,2	2,4	6,0	6,9
Pb	2,6	4,77	1,3	3,8	4,5

В литературе приводится мало информации по теплоте контактного плавления. Для того, чтобы оценить теплоту КП, можно использовать данные работ [49, 53, 54], из которых следует, что если система представляет собой слои чередующихся металлов А и В, то ее температура контактного плавления ниже температуры эвтектики на величину ΔT и является функцией толщины

пленки[54].

$$\frac{\Delta T}{T_S} \approx \frac{\sigma_A + \sigma_B + \sigma_{AB}(n-1) - 2\sigma_L}{\frac{n}{2}(d_1 + d_2)\lambda}, \quad (1.13)$$

где $\sigma_A, \sigma_B, \sigma_{AB}$ – поверхностная энергия металлов A и B и их границы соответственно, n – число слоев компонентов A и B толщиной d , λ – теплота контактного плавления, σ_L – поверхностная энергия жидкой фазы на основе компонентов A и B .

Эксперименты, проведенные в работе [53], подтверждают примерные вычисления, сделанные по формуле (1.13) для двухслойных пленок In/Sn[44].

На рисунке 1.6 приведена зависимость теплоты контактного плавления пленки In/Sn от ее толщины.

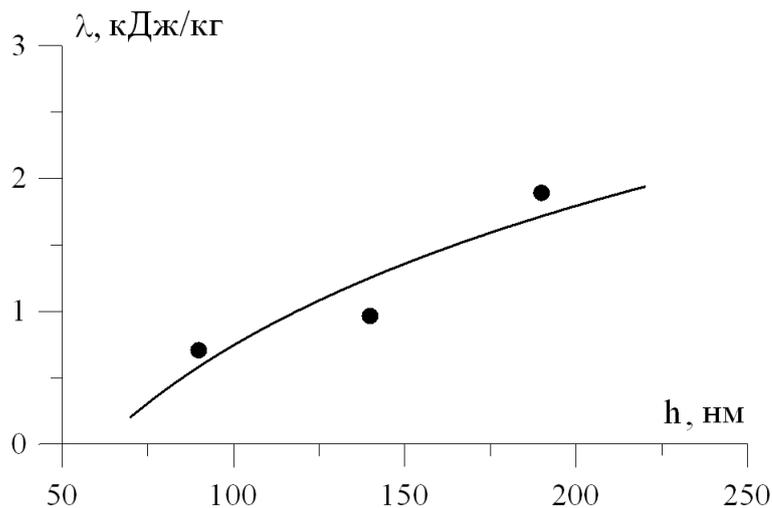


Рисунок 1.6. – График зависимости теплоты плавления λ пленки In/Sn от ее толщины: 90 нм, 140 нм и 190 нм.

Для металлических пленок Sn/Bi и In/Zn размерная зависимость теплоты КП проявляется слабо.

Авторы работы [55], используя сканирующую нанокалориметрию в сочетании с высокоразрешающей растровой электронной микроскопией, определили, что скрытая теплота плавления λ зависит от размера наночастиц Sn, полученных их осаждением на инертную подложку SiN. Показано, что величина

теплоты плавления λ составляет не более 20 % от табличного значения для частиц олова размером менее 5 нм (рисунок 1.7).

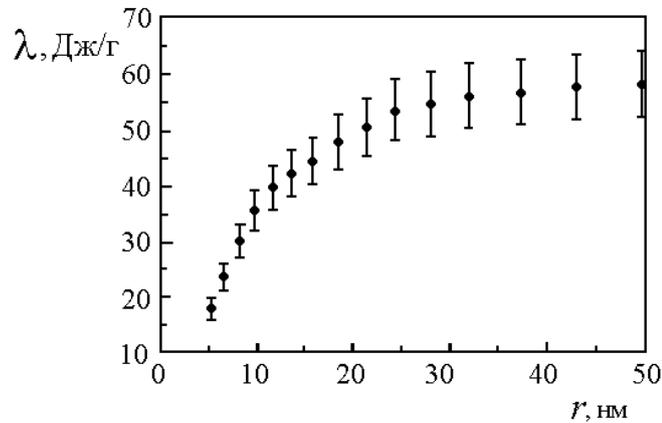


Рисунок 1.7. –Зависимость скрытой теплоты плавления λ от размера наночастиц олова [55].

В работе [56] приведены данные по зависимости скрытой теплоты плавления λ от размера наночастиц In (размер 1–10 нм), осажденных на подложку нитрида кремния SiN. Показано, что скрытая теплота плавления λ уменьшается от 30 Дж/г до 10 Дж/г для частиц радиусом от 10 нм до ≈ 1.5 нм. Кроме того, размерная зависимость $\lambda(r)$ близка к линейной в пределах « $\lambda - 1/r$ ».

Как считают авторы многих работ, из-за пространственной неоднородности наночастиц их плавление начинается с поверхности. Уравнение (1.5) учитывает наличие жидкой оболочки, которое наилучшим образом описывает экспериментальную размерную зависимость $T_m(r)$ при данном предположении. Возникновение жидкой оболочки отчасти подтверждается компьютерным моделированием плавления частиц Au [57]. Согласно работе [57] жидкость образуется на поверхности частиц, состоящих из более чем 350 атомов.

Авторы работы [58], используя компьютерное моделирование (метод Монте-Карло и метод изотермической молекулярной динамики), исследовали размерную зависимость теплоты плавления нанокластеров Au, Cu, Ni и Ag. В своих исследованиях они подтвердили линейную зависимость теплоты плавления от обратного радиуса.

Поверхностное плавление авторы работы [59] экспериментально наблюдали на пленках Рв. Поверхностное плавление начиналось при температуре, составляющей 75% от температуры плавления T_m массивного Рв. Толщина расплавленного слоя увеличивалась по мере приближения к T_m .

В.М. Самсонов и сотрудники в своей работе [60] развили модель наночастицы «ядро-оболочка расплава». Данная модель заключается в следующем: внутри малой частицы находится ядро радиусом r , окруженное оболочкой расплава толщиной $h = R - r$. Плавление отвечает увеличению h , а кристаллизация – уменьшению.

Так как система «оболочка расплава-кристаллическое ядро» является метастабильной [61], то фиксированное значение r определяется из принципов термодинамики необратимых процессов, причем в этом случае следует пользоваться представлениями энергетического варианта неравновесной термодинамики [62], основоположником которого является М.А. Леонтович [63] (также см. работу [64]).

В рамках данного подхода для температуры плавления T_m получено выражение:

$$\lambda \frac{T_m - T_0}{T_0} = (v_l - v_s) \frac{2\sigma_l}{R} - \frac{10}{3} \frac{\sigma_{sl}}{R} v_s. \quad (1.14)$$

Из соотношения (1.14) следует, что температура кристаллизации выше температуры плавления малого объекта ($T(r) \leq T_m(R)$). Из уравнения (1.14) следует, что $T_m(R) \leq T_0$, т.е. температура плавления частицы малых размеров меньше температуры плавления макрообъекта.

Соотношение (1.14) отличается от формулы Томсона наличием помимо дополнительного слагаемого $(v_l - v_s)2\sigma_l/R$, обусловленного капиллярным давлением $2\sigma_l/R$ в жидкой фазе, множителем у второго слагаемого. Расчеты, сделанные по формуле (1.14), показывают более низкую температуру плавления микрообъекта, чем полученную по формуле Томсона, которая отвечает условию равновесия химических потенциалов кристаллического ядра и оболочки расплава.

Интересные результаты были получены прямым наблюдением плавления частиц Pb (область размеров 1 – 100 нм) в островковых пленках. Наблюдение проводилось с помощью метода темнопольной просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (0.3 нм). Показано, что в начальный момент плавления частиц на их поверхности появляется жидкий слой, толщина которого δ является функцией температуры, ориентации ее граней и локальной кривизны частицы. Было показано, что кристаллическое ядро вращается с частотой, которая возрастает с ростом температуры. Основываясь на данных результатах, была разработана новая феноменологическая модель поверхностного плавления, в которой толщина расплавленного слоя вычисляется как:

$$p\delta = \xi \ln \left(\frac{(\sigma_{sv} - \sigma_{sl} - \sigma_{lv})T_s}{\rho\xi(T_s - T)} \right), \quad (1.15)$$

где σ_{sv} - поверхностная энергия твердое состояние-пар, σ_{sl} - поверхностная энергия твердое состояние – жидкое состояние, σ_{lv} - поверхностная энергия жидкое состояние - пар, ξ – характеристическая длина, на которой взаимодействуют граничащие с жидкостью слои.

Основываясь на предположении, что свободная ПЭ при плавлении частицы определяется как разность между поверхностной энергией частицы, покрытой расплавленным слоем, и энергией кристаллической частицы, получили уравнение размерной зависимости температуры плавления в виде:

$$\frac{T_s - T}{T_s} = \frac{(2\sigma_{sl}/r)(1 - \delta/r)[1 - \exp(-\delta/\xi)] + \left\{ [\sigma_{sv} - \sigma_{lv} - \sigma_{sl}(1 - \delta/r)^2] / \xi \right\} \exp(-\delta/\xi)}{\rho\lambda(1 - \delta/r)^2}. \quad (1.16)$$

1.2. О критической толщине пленок, ограничивающей контактное плавление

В работе [71] говорится о существовании критической толщины пленки (менее 2 нм), меньше которой контактное плавление не наблюдается. Авторы работы [71] объясняют это явление практически одновременным формированием насыщенных растворов при температуре, близкой к эвтектической, на всех

межзеренных границах отдельных кристаллов, находящихся в пленке. Если температура несколько выше эвтектической, то при составе, соответствующем эвтектике, будет существовать только жидкая фаза, а при предельных концентрациях X_α и X_β – жидкая и твердая фазы. Если же концентрация меньше X_α (или больше X_β), то соответствующего компонента достаточно лишь для образования одного твердого раствора, и контактное плавление не наблюдается.

При эвтектической температуре в многослойной пленочной системе, в которой контакт компонентов осуществляется по границе раздела слоев, при толщине одного из компонентов больше критической, контактное плавление будет начинаться из зоны контакта.

Понижение температуры плавления, согласно работе [71], зависит только от количества растворенного вещества и не зависит от химического состава этого вещества:

$$T_S - T_E = \frac{v' RT^2}{v \lambda}, \quad (1.18)$$

где T_S и T_E – температуры плавления чистого растворителя и раствора соответственно, λ – теплота плавления растворителя, v' и v – число молекул растворенного вещества и растворителя в единице объема.

Показанное на рисунке 1.8 [71] понижение эвтектической температуры плавления в сравнении с температурой плавления растворителя на примере простых эвтектических систем наглядно подтверждает вышесказанное (малые концентрации).

Кроме диффузионного существуют и другие механизмы контактного плавления: сегрегационный, адгезионно-полевой, размерный [1]. Размерный механизм, по-видимому, так или иначе, проявляется во всех случаях. Согласно этому механизму, контактируемые поверхности, имеющие неоднородности, микро- и нановыступы, плавятся в первую очередь (I-й этап КП), а затем происходит II-й этап КП за счет диффузии в жидкой фазе.

Рисунок 1.9, построенный по данным [19, 27] (темные значки), показывает, что наблюдается корреляция между температурой КП и эвтектической температурой для определенной толщины пленки.

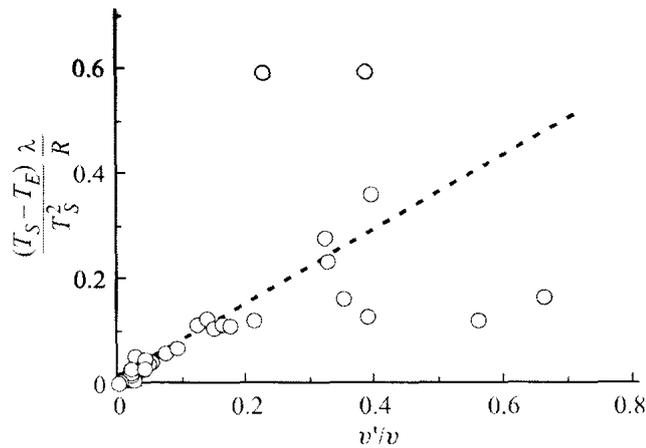


Рисунок 1.8. – График зависимости относительного уменьшения эвтектической температуры от молярной концентрации для простых эвтектических систем [71] в сравнении с температурой плавления растворителя.

Полагая, что зависимость температуры $KП$ от эвтектической температуры справедлива и для других двухслойных пленок, образующих эвтектическую систему, можно предсказать температуру КП для ряда двухслойных пленок соответствующей толщины (светлые значки на рисунке 1.9).

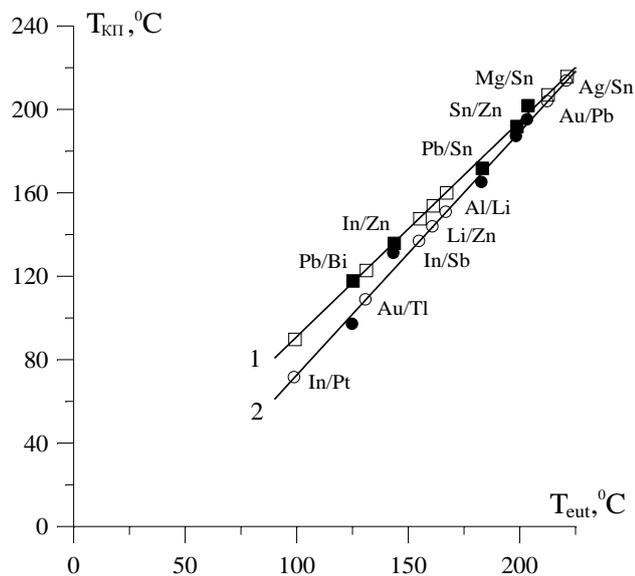


Рисунок 1.9. – Линейная зависимость температуры КП $T_{КП}$ от эвтектической температуры T_{eut} различных двойных металлических систем с толщинами 250 нм (кривая 1) и 150 нм (кривая 2).

1.3. Поверхностная энергия тонких разрыхленных металлических пленок в рамках электронно-статистической теории

Поверхностное натяжение тонких металлических пленок σ_{0h} зависит от их толщины. Качественно поверхностное натяжение тонких металлических пленок σ_{0h} можно оценить, применяя статистическую электронную теорию поверхностной энергии металлов. Показано, что отклонение значения σ_{0h} от поверхностной энергии σ_0 массивных образцов, в основном, определяется разрыхлением пленки [11].

В литературе имеются данные о том, что поверхностное натяжение тонких слоев вещества, малых капель, порошков и т.п. отлично от поверхностного натяжения вещества в больших размерах [1]. При расчете поверхностного натяжения σ_{0h} тонкого слоя считают, что пленка является изотропной и квазиоднородной, отсутствуют неровности на ее поверхности, вещество пленки разрыхлено так, что весовая толщина ее $h_g < h$, фактор заполнения $q = h_g/h \leq 1$, а фактор разрыхления $\delta = 1 - q \ll 1$.

Рассмотрим неограниченную металлическую пленку толщиной $h = 2H$ (см. рисунок 1.10) [11].

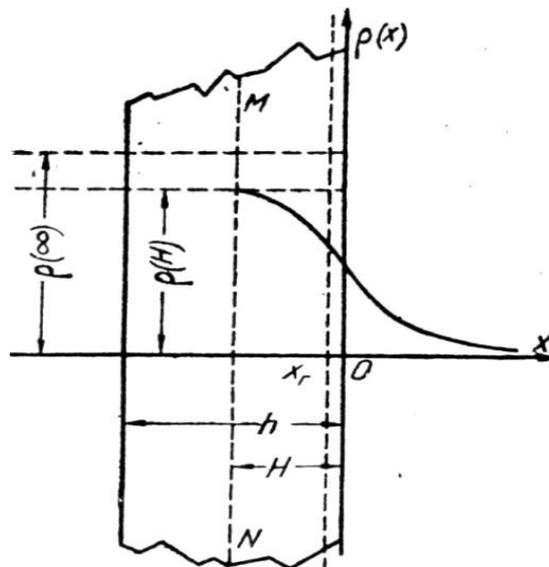


Рисунок 1.10. – Схематическое изображение неограниченной металлической пленки толщиной h .

Напишем уравнение Томаса-Ферми для внешней ($x>0$) и внутренней ($-H<x<0$) областей металлической пленки, пользуясь изотропной моделью металла по Я.И. Френкелю:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = 4\pi e \rho(x) = 4\pi e \gamma \mathcal{N}^{3/2}(x) \text{ при } x > 0 \quad (1.19)$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = 4\pi e [\rho(x) - v_+(x)] = 4\pi e \gamma [V^{3/2}(x) - V_H^{3/2}] \text{ при} \quad (1.20)$$

$$-H < x < 0.$$

Здесь $\rho(x)$ и $v_+(x)$ – плотности электронного газа и положительных ионов соответственно, γ – постоянная, $\gamma = 2^{2/3} / 3\pi^2 e^2 a_0^2$, a_0 – радиус первой борновской орбиты.

Считая плоскость MN , находящуюся в середине металлической пленки, электрически нейтральной, и обозначая электронную плотность через $\rho(H)$, получим уровень энергии Ферми для плоскости MN :

$$v_+(x) = \rho(H) \text{ и } eV_H = \frac{5}{3} k_{\kappa} \rho^{2/3}(H). \quad (1.21)$$

Уравнения (1.19) и (1.20) сшиваются на поверхности $x = 0$ требованием непрерывности V и dV/dx .

Решая уравнения (1.19) и (1.20) с обсуждаемыми выше граничными условиями, можно получить следующие выражения для электронной плотности и потенциала:

$$\begin{aligned} \rho(\varepsilon) &= \rho(H) \chi^{3/2}(\varepsilon); \\ V(\varepsilon) &= V_H \chi(\varepsilon), \end{aligned} \quad (1.22)$$

где

$$\chi_e(\varepsilon) = \frac{\chi(0)}{(1 + \varepsilon/b)^4} \text{ при } \varepsilon \geq 0; \quad (1.23)$$

$$\varepsilon = - \int_{\chi(\varepsilon)}^{\chi_i(\varepsilon)} \frac{d\chi(\varepsilon)}{\left[\frac{4}{5} \chi(\varepsilon) - 2\chi(\varepsilon) + \frac{6}{5} \right]^{1/2}} \text{ при } -\varepsilon_H \leq \varepsilon \leq 0. \quad (1.24)$$

Здесь

$$\varepsilon = x/s^*; s^* = \left(\frac{3\pi}{2^{7/2}}\right)^{1/2} \left(\frac{e}{a_0 V_H}\right)^{1/4} a_0; \chi(0) = \frac{3}{5}; b = 2(125/3)^{1/4}.$$

Выражение (1.24) может быть представлено в виде:

$$\chi_i(\varepsilon) = 1 - \frac{1 - \chi(0)}{(1 - \varepsilon/b)^6} \text{ при } -\varepsilon_H \leq \varepsilon \leq 0. \quad (1.25)$$

Если положить $\rho(H) = \lambda\rho(\infty)$, то $V_H = \lambda^{2/3}V_i$, где $\rho(\infty)$ и V_i – электронная плотность и потенциал бесконечного металла, решение (1.22) может быть записано в виде:

$$\begin{aligned} \rho(\varepsilon) &= \lambda\rho(\infty)\chi^{3/2}(\varepsilon); \\ V(\varepsilon) &= \lambda^{2/3}V_i\chi(\varepsilon). \end{aligned} \quad (1.26)$$

Значение коэффициента λ может быть найдено на основании закона сохранения электрического заряда.

При температуре, соответствующей абсолютному нулю, для поверхностного натяжения σ_{0h} металлической пленки можно записать следующее:

$$\sigma_{0h} = \sigma_{ih} + \sigma_{eh}, \quad (1.27)$$

где σ_{ih} и σ_{eh} – соответственно внутренняя и внешняя части поверхностной энергии.

Вводя следующие обозначения:

$$\begin{aligned} p_1 &= \frac{1}{\sigma_0} \sum_r \sigma_{ir}; \\ p &= \frac{1}{\sigma_0} \sum_r (p_{ir}\sigma_{ir} + p_{er}\sigma_{er}); \end{aligned} \quad (1.28)$$

и подставляя значения $b = 5,08$ и

$$\varepsilon_H = H/s^* \cong \frac{H}{s} \left[1 - \frac{1}{6}(\delta - 0,0209bs/H) \right] = \frac{h}{2s} \left[1 - \frac{1}{6} \left(\delta - 0,21 \frac{s}{h} \right) \right],$$

после несложных преобразований получим:

$$\sigma_{0h} = \sigma_0 \left[1 - \delta(p_1 + p) + 0,21p \left(1 + \frac{\delta}{6} \right) \frac{s}{h} - 0,0075p \frac{s^2}{h^2} \right]. \quad (1.29)$$

Полученное соотношение справедливо для случаев, когда $\varepsilon_H \geq 3b$, то есть для металлических пленок толщиной $h \geq 30s$. Например, для калия ($s = 0,916\text{\AA}$) и кальция ($s = 0,762\text{\AA}$) толщина пленки 28 и 22 \AA соответственно. Формула (1.29) показывает, что изменение ПЭ тонких металлических пленок ($h > 30s$) по сравнению с σ_0 массивных образцов обусловлено, главным образом, эффектом их разрыхления.

Если положить $\delta = 0$, то поверхностная энергия металлической пленки толщиной $h \geq 30s$, обусловленная изменением электронной плотности вблизи границы раздела, по сравнению с полубесконечным металлом практически не отличается от σ_0 макрообъектов. Тогда:

$$\frac{\sigma_{0h} - \sigma_0}{\sigma_0} \cong 0,21p \frac{s}{h}, \quad (1.30)$$

что составляет $\sim 1\%$ для пленки калия весовой толщиной $\sim 50\text{\AA}$ (таблица 1.3). Вычисленные по формуле (1.30) значения поверхностного натяжения металлических пленок представлены в таблице 1.3. В этих расчетах значение p оценено по данным отдельных составляющих энергии σ_{ir} и σ_{er} .

Таблица 1.3. – Значения параметра p для пленок калия и кальция

Металл	p	$\sigma_0, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$h, \text{\AA}$	$-\frac{\sigma_{0h} - \sigma_0}{\sigma_0} \cdot 100\%$
Калий	-3,25	3,71	28	2,2
			60	1,0
			100	0,62
Кальций	-3,85	13,72	22	2,7
			60	1,2
			100	0,74

Найденная размерная зависимость ПЭ металлических пленок с качественной стороны находится в согласии с термодинамическим поведением поверхностной энергии границы раздела фаз однокомпонентной системы, если при образовании новой поверхности $\left(\frac{d\Omega}{dS}\right)_{p,T} \neq 0$.

1.4. Межфазная энергия и температура плавления микро и наночастиц, погруженных в более тугоплавкую матрицу

В связи с развитием нанотехнологий открываются возможности конструирования новых, высокодисперсных, наноструктурированных, наноконпозиционных припоев и систем металлизации керамик и полупроводников.

Применение для армирования припоев и систем металлизации микро- и нанокристаллических порошков тугоплавких металлов и их оксидов ведет к изменению поверхностных явлений на границе припой-твердое тело, улучшению смачивания, растворимости.

Например, в припой системы олово-алюминий вводится порошок никеля. Такой припой предложен в работе [72], который позволяет проводить лужение и пайку алюминия без флюса.

Если более легкоплавкая частица находится в более тугоплавкой матрице и при плавлении расширяется, то зажата матрицей микро(нано)частица будет испытывать дополнительное давление, которое может привести к повышению температуры ее плавления [36]. В работе [73] П. Винблатт и сотрудники в рамках феноменологической модели рассмотрели размерную зависимость температуры плавления наночастиц свинца в алюминиевой матрице, где также учли энергию напряжения ΔE . Температура плавления наночастиц $T(r)$:

$$\frac{T(r) - T_0}{T_0} = \frac{3(\sigma_L - \sigma_S)/r + \Delta E}{\rho L}, \quad (1.31)$$

где r – размер наночастицы, σ_L, σ_S – поверхностные натяжения жидкой и твердой наночастицы соответственно, ρ – плотность и L – скрытая теплота плавления, T_0 – температура плавления массивного образца.

Для свободной частицы $\Delta E = 0$, если же частица находится в матрице, то энергия напряжения может повлиять на температуру плавления. В работе [73]

также показано, что плавление начинается в области ребер и углов наночастицы.

В последнее время выполнены и другие работы по оценке межфазной энергии и температуры плавления микро и наночастиц, погруженных в более тугоплавкую матрицу. Попытка учета переходной зоны между наночастицей А и окружающей ее матрицей В при оценке межфазной энергии в рамках метода функционала электронной плотности предпринималась нами в работе [74], однако микроструктура переходной зоны не исследовалась.

В настоящей работе предпринимается попытка изучить процессы взаимодействия микрочастиц цинка с матрицей индия при 150 С.

1.5. Прохождение электронов через тонкие пленки

В ряде оптико-электронных приборов в качестве промежуточного усилителя используется микроканальная пластина (МКП). При этом для защиты фотокатода от бомбардировки положительными ионами и устранения обратной оптической связи со светящимся экраном на входную поверхность МКП наносится так называемая прострельная пленка (ПП). Если же фотокатод изготовлен на основе соединений с отрицательным электронным сродством, то к ПП предъявляется дополнительное требование по газовой непроницаемости. В этом случае на входную поверхность необходимо нанести ПП из вещества, коэффициент диффузии газа в котором очень мал. Последнему требованию лучше всего удовлетворяет ПП, изготовленная из окиси алюминия.

В литературе большое внимание уделяется выбору оптимальной толщины ПП, исходя из ее пространственно-энергетических и эмиссионных характеристик, разработке способа изготовления ПП и способа нанесения ее на входную поверхность МКП.

При облучении тонкого слоя твердого тела монокинетическим пучком электронов с первичной энергией E_0 в результате процессов рассеяния и торможения существенно изменяются угловое и энергетическое распределения выходящего с обратной стороны пленки (прошедшего) потока электронов. Эти

изменения связаны как с влиянием самого вещества (его состава и структуры), так и с влиянием толщин проходимого электронами слоя.

Одним из следствий торможения первичных электронов является образование медленных, так называемых, истинно вторичных электронов с наиболее вероятной энергией в несколько электрон-вольт, доля которых значительна и в случае Al_2O_3 сравнима с числом первичных. В потоке проходящих через пленку электронов, поэтому, выделяются три группы: упруго рассеянные электроны с энергией $E = E_0$, неупруго рассеянные электроны с энергией меньшей E_0 , которые интерпретируются как первичные, потерявшие часть энергии при взаимодействии с веществом мишени, и медленные, истинно вторичные электроны, т.е. электроны вещества, получившие от первичных энергию, достаточную для выхода из мишени. В литературе общепринята условная граница разделения третьей и первых двух групп электронов - 50 эВ, т.е. к медленным истинно вторичным относят электроны с энергиями меньшими 50 эВ, остальные считаются упруго и неупруго рассеянными, первичными.

Интегральные коэффициенты, характеризующие прошедший электронный поток, определяются следующим образом:

а) Коэффициент вторичной эмиссии на «прострел»:

$$\sigma' = \frac{I_{\sigma'}}{I_0}, \quad (1.32)$$

где $I_{\sigma'}$ - полный поток прошедших электронов, I_0 - ток первичного пучка;

б) Коэффициент прохождения:

$$\eta = \frac{I_{\eta}}{I_0}, \quad (1.33)$$

где I_{η} - ток прошедших электронов с энергией > 50 эВ, I_0 - ток первичного пучка;

в) коэффициент истинно вторичной эмиссии определяется как разность токов при задерживающих потенциалах +50В и -50В.

$$\delta = \sigma' - \eta. \quad (1.34)$$

Ток первичного пучка I_0 определяется как сумма токов всех электродов коллекторной системы (двух коллекторов, мишени и сетки).

Измерение интегральных коэффициентов σ' и η прохождения электронов через пленки Al_2O_3 и исследование распределения по энергиям группы «быстрых» прошедших электронов проводится, как правило, в приборе с коллекторной системой типа квазисферического триода. Режим измерений выбран статический, как отвечающий реальным условиям использования простреливаемой пленки. Плотность тока пучка составляла приблизительно 10^{-13} А/см².

Рассмотрим энергетическое распределение электронов, прошедших сквозь пленки Al_2O_3 . Энергоанализ осуществлялся интегрально по полным энергиям методом задерживающего поля [75]. Электроны, вылетающие из объекта, задерживаются противодействующим полем сферической сетки. Попасть на коллектор может только часть электронов $\eta(E)$ с начальной энергией $E \geq -eU_c$ при условии, что их траектории нормальны эквипотенциальным поверхностям, т.е.

$$\eta(E) = \eta \int_{E=-eU_c}^{E_0} f(E) dE, \quad (1.35)$$

где $f(E)$ – функция распределения электронов по энергиям, нормированная на единицу. Кривые $\eta(E)$ представляют собой кривые задержки. Дифференцирование кривой задержки по нижнему пределу дает функцию распределения по энергиям:

$$f(E) = -\frac{1}{\eta} \frac{\partial \eta(E)}{\partial E} \quad (1.36)$$

функция $f(E)$ зависит от начальной энергии E_0 . При введении нормированной величины энергии E/E_0 формула (1.36) принимает вид:

$$f(E/E_0) = \frac{\partial \eta(E/E_0)}{\partial (E/E_0)}. \quad (1.37)$$

Дифференцирование кривых задержки проводилось методом Ньютона-Рафсона на ЭВМ.

Спектр электронов, прошедших пленку исследуемого вещества, указывает на наличие большой группы электронов с энергией меньше $50 \div 100$ эВ. Эта

группа электронов определяется коэффициентом δ , равным разности полного относительного тока прошедших электронов σ' при положительном потенциале отбора 50 В и относительного тока быстрых электронов, т.е. коэффициента η . Зависимости этого эффективного коэффициента истинной вторичной эмиссии от начальной энергии электронов для различных толщин образцов окиси алюминия приведены на рисунке 1.11, штриховыми линиями обозначены кривые $\eta(E_0)$ для соответствующих образцов.

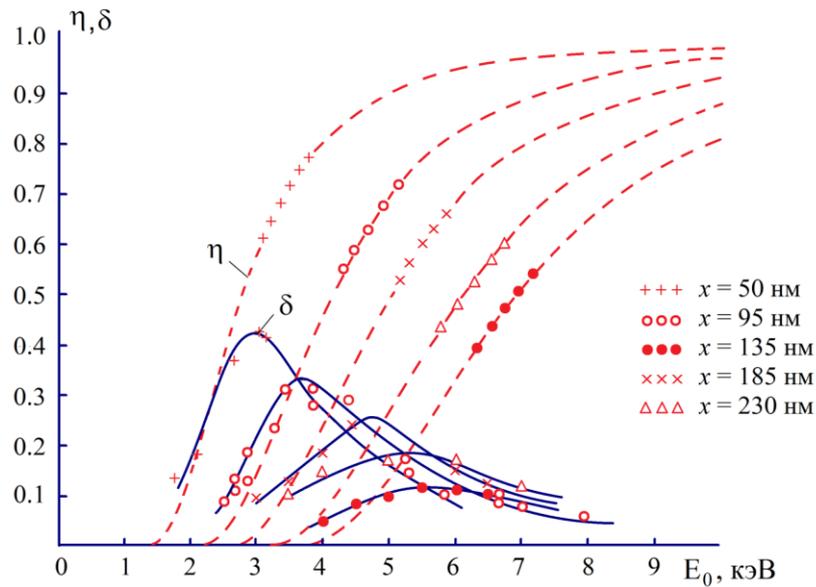


Рисунок 1.11. – Зависимость эффективного коэффициента истинной вторичной эмиссии на прострел δ от начальной энергии электронов.

Анализ кривых показывает, что коэффициент δ имеет выраженный максимум, соответствующий энергии прострела, при которой доля быстрых электронов достигает $\eta \approx 0,4$. Качественно этот процесс представляется протекающим следующим образом: при заданной толщине пленки x , пока энергия E_0 мала, а именно такова, что глубина проникновения быстрых электронов вместе с глубиной выхода медленных электронов меньше толщины мишени, никакой эмиссии с обратной стороны пленки не наблюдается. Начиная с некоторой энергии, когда глубина проникновения электронов сравнима с

толщиной пленки, с простреливаемой стороны будут испускаться медленные электроны, которые представляют собой заторможенные до энергий ≤ 50 эВ первичные, а также истинно вторичные электроны. С дальнейшим повышением энергии E_0 относительное количество быстрых электронов, достигающих зоны выхода для истинно вторичных или проходящих сквозь нее в вакуум, увеличивается. Соответственно, растет и полный коэффициент вторичной эмиссии. Относительное число δ медленных вторичных электронов растет до некоторого значения δ_{\max} благодаря увеличению числа быстрых электронов, проходящих через зону выхода и увеличению вероятности генерации здесь медленных вторичных электронов. С увеличением начальной энергии растет средняя энергия прошедших электронов, и направления их импульсов приближаются к направлению первичного пучка. Это ведет к уменьшению потерь энергии быстрыми электронами на единице пробега в приповерхностной зоне, а, следовательно, и к уменьшению вероятности генерации в этой зоне выхода медленных вторичных электронов. В результате коэффициент δ падает. С увеличением толщины пленки максимум δ естественным образом сдвигается в сторону больших энергий. Коэффициент δ удовлетворительно нормализуется при введении \bar{x} , как параметра нормализации. Зависимость $\delta(x/\bar{x})$ достигает своего максимума при $x/\bar{x} \approx 0,7$. Так как роль вторичных электронов ПП в выходном токе МКП значительна, поэтому оптимальным диапазоном толщин с точки зрения вторичной эмиссии из Al_2O_3 является диапазон от $0,6 x/\bar{x}$ до $0,8 x/\bar{x}$.

В изготовлении узла МКП с ПП был положен следующий технологический процесс:

1. Получение однородной по толщине исходной пленки термическим испарением в вакууме на органическую подложку.
2. Нанесение пленки Al на входную поверхность МКП.
3. Окисление нанесенной пленки в газоразрядной плазме.

Выбранная конструкция устройства для окисления пленки Al в газоразрядной плазме позволяет в процессе работы очищать разрядом каналы МКП.

1.6. К методике оценки толщины нанопленок Al_2O_3 при прямом простреле их электронами энергий 0.6 – 1.4 кэВ

В существующих технологиях наноситных устройств [76] необходима разработка методов контроля параметров тонких и сверхтонких нанопленок, в частности, их толщин и структурных характеристик.

Одним из таких методов является контролирование толщины пленок путем их прострела легкими частицами, например, электронами с энергиями порядка $E \leq 1.4$ кэВ.

Известна зависимость, показывающая ослабление интенсивности электронного потока при прохождении через вещество [77]:

$$I = I_0 e^{-x/\lambda}, \quad (1.38)$$

где I – интенсивность потока электронов в пленке, I_0 – начальная интенсивность потока электронов, x – толщина слоя, λ – длина свободного пробега электронов.

В работе [78] описана методика измерения толщины нанопленок Al_2O_3 на основе измерений коэффициента прохождения электронов (электронной проницаемости) при прямом простреле ими пленок в зависимости от их толщин и произведено сравнение полученных результатов с данными оптического метода.

Зависимость электронной проницаемости пленки η от начальной энергии электронов E_0 и толщины пленки x была изучена авторами [79, 80]. Полученные ими зависимости имеют медленный рост, пока не достигается энергия, отвечающая максимальной проницаемости электронов (рисунок 1.12 а, б, в).

При достижении значения $\eta \approx 1$ все электроны в этой модели проходят без какого-либо поглощения из пленки в вакуумную среду. Установленная авторами зависимость $\eta(E_0)$ экспериментально подтверждается для всех толщин пленок и может быть найдена из соотношения:

$$\eta = \exp \left\{ - A(\rho) \left(\frac{x}{\lambda E_0^k} \right)^\rho \right\}, \quad (1.39)$$

где ρ , k , λ – некоторые параметры, имеющие разное значение в зависимости от материала пленки.

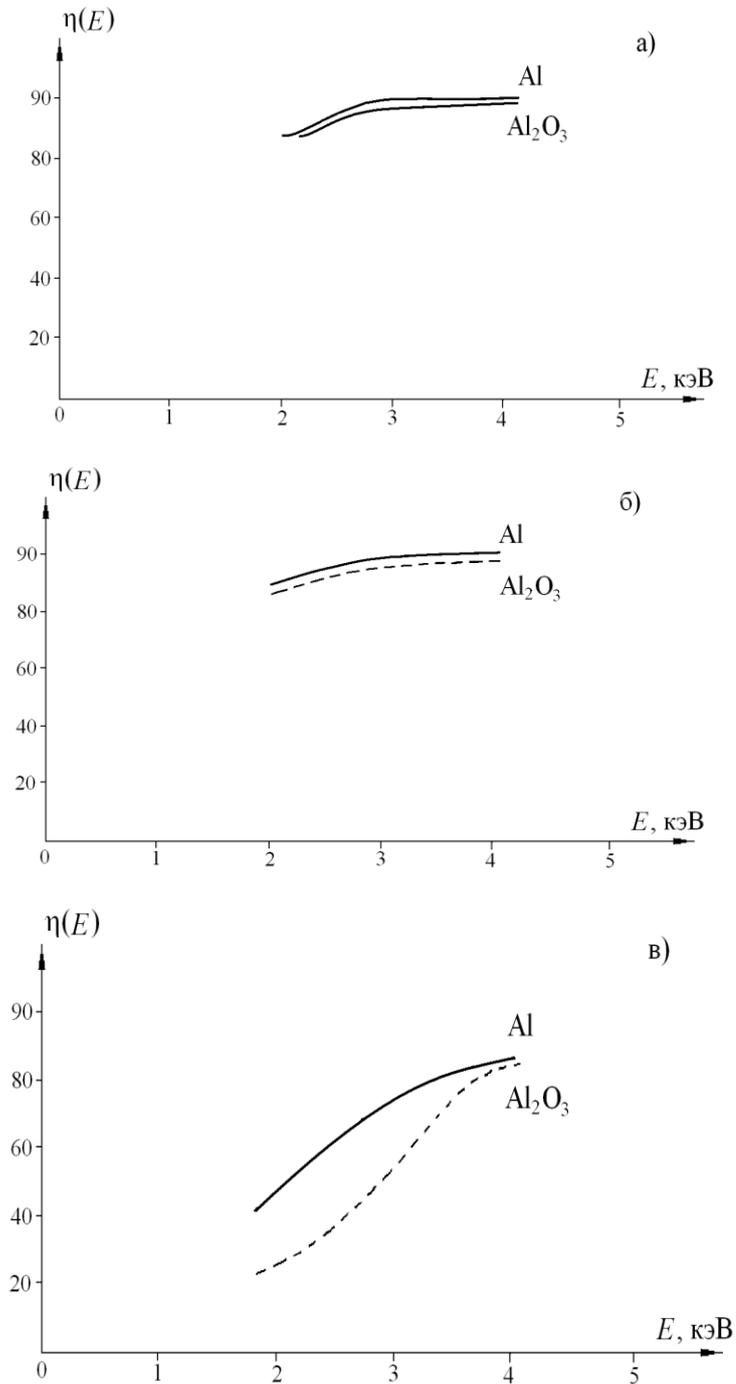


Рисунок 1.12. – Энергетические зависимости проницаемости пленок Al и Al₂O₃ различной толщины по данным [73]: а) 10 нм; б) 15 нм; в) 20 нм.

Если $\Gamma\left(\frac{1}{\rho}\right)$ - гамма функция, то (1.39) можно представить в виде:

$$\eta = \exp\left\{-\frac{1}{\rho}\Gamma\left(\frac{1}{\rho}\right)\right\}^{\rho} \left(\frac{x}{\lambda E_0^k}\right)^{\rho}. \quad (1.40)$$

Для пленок Al_2O_3 имеем $\rho = 1.9$; $k = 1.65$; $\lambda = 10$ по данным [79,80].

С использованием соотношений (1.39) и (1.40) можно получить зависимость $\eta(E_0)$ не только для оксидных, но и металлических пленок, в частности, Al – пленок (рисунок 1.9 а, б, в) для относительно малых толщин 10-20 нм [78].

Для идентификации пленки по толщине необходимо найти зависимость калибровочной функции $\delta(x_i)$, где x_i – толщина i -ой пленки. При этом

$$\delta = \int_{E_0}^{E_1} D_f dE, \quad (1.41)$$

где E_0, E_1 – значения энергий электронов на концах выбранного интервала, D_f – «оптическая» плотность пленки по отношению к проходящему электронному потоку.

При контроле толщины пленки при пропускании через нее ИК-излучения, зависимость (1.41) будет иметь вид:

$$\delta_{ик} = \int_{\nu_0}^{\nu} D_f d\nu, \quad (1.42)$$

где ν_0, ν – выбранные частоты ИК - излучения из экспериментальной зависимости $T = T(\nu)$.

Таким образом, калибровочная функция $\delta(E)$ в случае «просвечивания» электронами формально отлична по сравнению с ИК - методом только выбором параметров E_0, E вместо ν_0, ν .

Ход экспериментальных зависимостей $\delta(E)$, в случае «просвечивания» пленки электронами, позволяет выбрать значения $E_0 = 0.6$ кэВ, $E = 1.4$ кэВ, при которых функция $\eta(E)$ монотонно убывает. В соответствии с этим, используя соотношение (1.39), можно получить:

$$y_i = -\lg \eta_i, \quad (1.43)$$

где $\lg y_i = -0.4343 \cdot A(\rho) \left(\frac{x}{\lambda E_i^k} \right)^{\rho}$. Здесь индекс « i » относится к толщине x_i

выбранной пленки с данной «оптической» плотностью y_i .

Обработка данных y_i и x методом наименьших квадратов дает зависимости:

$$y_i = ax_i^b, \quad (1.44)$$

где a , b – некоторые коэффициенты, определяемые этим методом. При этом удобно пользоваться преобразованной калибровочной функцией в виде:

$$y_i(x) = \left[\int_{x_0}^x y_i(x) dx \right] \cdot \left[\int_{x_0}^x y_e(x) dx \right]^{-1}, \quad (1.45)$$

где индексы « i » и « e » соответствуют контролируемой и эталонной пленкам. В нашем случае удобно было в качестве «эталонной» пленки считать пленку с толщиной $x_e = 10$ нм.

На рисунке 1.13 приведены калибровочные зависимости $\delta_{ик}(x)$, $\delta_{эл}(x)$ (индексы «ик» «эл»- относятся к «ИК-методу» и «электронному» методу), соответствующие кривым 1, 2 [78].

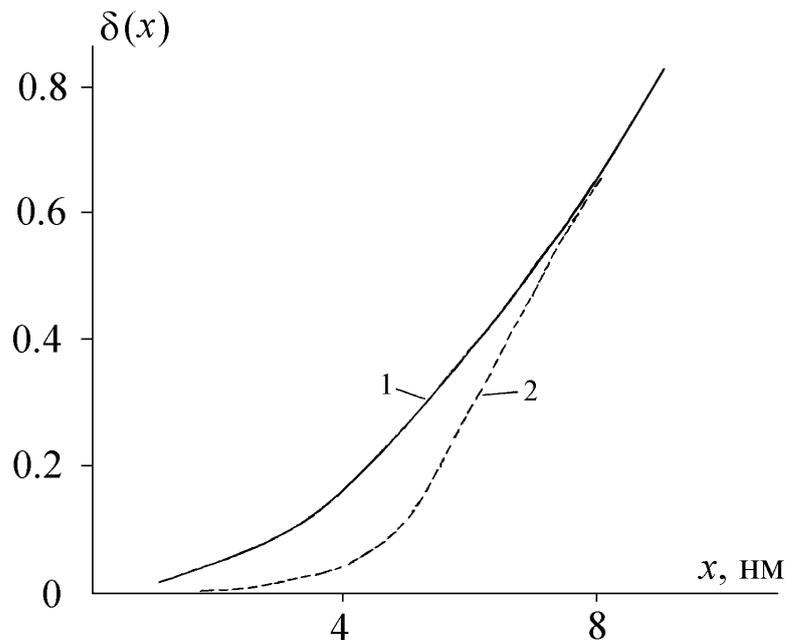


Рисунок 1.13. – Зависимость калибровочной функции $\delta(x)$ от толщин нанопленок в интервале $1 \div 10$ нм: 1) зависимость $\delta(x)$ при контроле толщины методом прострела электронами $0.4 \div 1.4$ кэВ; 2) зависимость $\delta(x)$ при контроле ИК-методом [78].

Из рассмотрения хода этих кривых в диапазоне толщин 1-10 нм видно, что метод их идентификации при пропускании через пленки электронов пригоден во всем обозначенном диапазоне толщин, так как при этом $\partial \delta_{эл}(x) / \partial x > 0$.

Инфракрасный метод контроля толщины (ИК-метод) при этом может давать значительные погрешности при толщинах $x_i \leq 4 \div 5$ нм, при которых величина $\partial\delta_{\text{ик}}(x)/\partial x$ резко изменяет свой ход, асимптотически приближаясь к нулевому значению. Подобные данные хорошо согласуются с полученными ранее в работе [80], в которой отмечалось начало резкого возрастания разности расчетных и измеренных толщин пленок в области $\Delta x \leq 50 \text{ \AA}$ ($4 \div 5$ нм) для Al_2O_3 – пленок.

Таким образом, исследованный в работе [78] «электронный» метод оценки сверхтонких нанопленок при $x \leq 4 \div 5$ нм можно считать более надежным и точным, чем ранее применяемый ИК-метод.

1.7. Нестабильность коэффициента усиления МКП при ее работе

Типовая МКП для техники ночного видения включает в себя микроканальную вставку (МКВ), которая, как правило, содержит монолитное обрамление (МО). МКВ - это матрица, состоящая из трубчатых каналов, спеченных вместе. Диаметр каналов составляет 3-10 мкм, а плотность порядка 10^6 см^{-2} .

Для изготовления МКП используют свинцово-силикатные стекла, которые образуют стенки каналов, а также монолитное обрамление. Внутри каналов находятся водорастворимое стекло, удаляемое при вытравливании. После операции вытравливания (в слабом растворе соляной кислоты) пластина подвергается термоводородной обработке, в результате которой частично восстанавливается свинец, входящий в состав стекла, и стенки каналов приобретают требуемую электрическую проводимость.

Следует заметить, что еще на ранних стадиях разработки отечественных МКП важнейшим этапом в ее изготовлении являлся процесс термоводородного восстановления [138]. Считается, что процесс восстановления свинца протекает в несколько стадий, в связи с чем применяется либо одноступенчатый (протекает при одной температуре), либо многоступенчатый (протекает при нескольких

заранее заданных температурах, обычно при двух или трех) режим термоводородной обработки МКП с целью достижения заданных характеристик.

Следует заметить, что процесс травления МКП не является малозначимой рутинной операцией. В работе [139] показано влияние температуры травления МКП на ее параметры.

Торцы МКП металлизуют хромом путем его термического испарения в вакууме, которые в дальнейшем используются в качестве контактных электродов. МКП могут быть как с прямыми каналами, так и наклонными. Наклонные каналы являются более предпочтительными с точки зрения подавления обратной ионной оптической связи. Угол наклона может варьироваться от 6 до 13 градусов относительно оси симметрии МКП. Несколько миллионов регулярно размещенных и практически одинаковых по геометрии и свойствам сверхминиатюрных трубчатых каналовых электронных умножителей в первом приближении работают независимо.

Важным параметром МКП является калибр канала, т.е. это отношение длины к диаметру. Оптимальным значением является 30-40. Как указывалось, с помощью термоводородной обработки на поверхности каналов образуется резистивно-эмиссионный слой, который представляет собой два слоя: верхний, очень тонкий, эмиссионный на основе кремнезема SiO_2 , и нижний, толстый, резистивный, в котором содержится восстановленный свинец.

При подаче на канал напряжения питания по нижнему резистивному слою течет ток проводимости. В результате в канале образуется однородное электрическое поле с растущим линейно потенциалом. Это поле несколько искажается на входе и выходе канала: характер поля здесь зависит от глубины заглупления слоя и внешних электрических полей.

Влетающий в канал электрон вблизи входа сталкивается с поверхностью, осуществляет первое соударение. Вылетающие при этом вторичные электроны имеют определенное энергетическое и пространственное распределение. Вторичные электроны движутся по траекториям, представляющим собой

параболу. Параметры параболы определяются энергией и углом вылета электрона, а также, напряженностью поля в канале. Эти электроны повторно соударяются с поверхностью, вызывая лавинообразный рост вторичных электронов. Коэффициентом усиления МКП является отношение выходного тока к входному.

Одна из проблем, которая стоит при производстве МКП, – стабильность коэффициента усиления. Обнаружено, что при низкотемпературных режимах спекания для МКП влияние восстановленных ионов на стабильность коэффициента усиления отсутствует, а при росте $T_{\text{сп}}$ полностью ее определяет. При высоких температурах спекания и восстановления нестабильность ионов натрия, содержащихся в стеклах жилы и матрицы, обусловлена конкуренцией между дрейфом ионов натрия и калия, входящих в состав исходных стекол.

1.8. Закономерности поведения водорода в наноструктурных и тонких металлических пленках

Одной из задач данной работы является улучшение степени очистки водорода при его взаимодействии с металлическими пленками.

Интерес к водородным соединениям был стимулирован развитием атомной техники, использованием металлических конструкций в водородсодержащей среде, что привело к развитию соответствующих разделов конструкционного материаловедения, а также нуждами водородной энергетики [81, 82], что усилило интерес к подобным работам [81-85].

При исследовании дефектов интерметаллидных порошков LaNi_5 с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) и методами микродифракции и энергодисперсионного анализа, на разных этапах гидрирования – дегидрирования, обнаружили микродвойникование, дислокации, антифазные границы и другие дефекты. Кроме того, на поверхности частиц были обнаружены металлический никель, оксиды и гидроксиды лантана.

В работе [86] рассмотрены разбавленные растворы водорода в

нанометаллах (например, V, Nb, Pd) и некоторых сплавах.

Как следует из работ [86-88], при диффузии водорода в Pd на дислокациях образуются гидридоподобные сегрегации нанометрового размера. В работе [88] было обнаружено, что в процессе растворения водорода в металлических пленках нанометровых толщин регистрируется уменьшение механических напряжений. Оказалось, что их величина практически линейно зависит от концентрации водорода. Авторы данной работы связывают уменьшение напряжений с релаксационными процессами, в частности, связанными с движением дислокаций. Методами сканирующей и атомно-силовой микроскопии было выявлено значительное изменение морфологии поверхности пленок ниобия после обработки водородом на различных подложках (кремний, сапфир, кварц).

Впервые было обнаружено появление гидридных образований высотой в несколько нанометров.

Данные результаты помогают описать влияние нанокристалличности на фазовые диаграммы металл – водород (рисунки 1.14–1.15). На рисунках 1.14–1.15 изображены изотермы растворимости водорода в интерметаллидах FeTi и MmM_5 , а также в палладии при разной величине зерна [89].

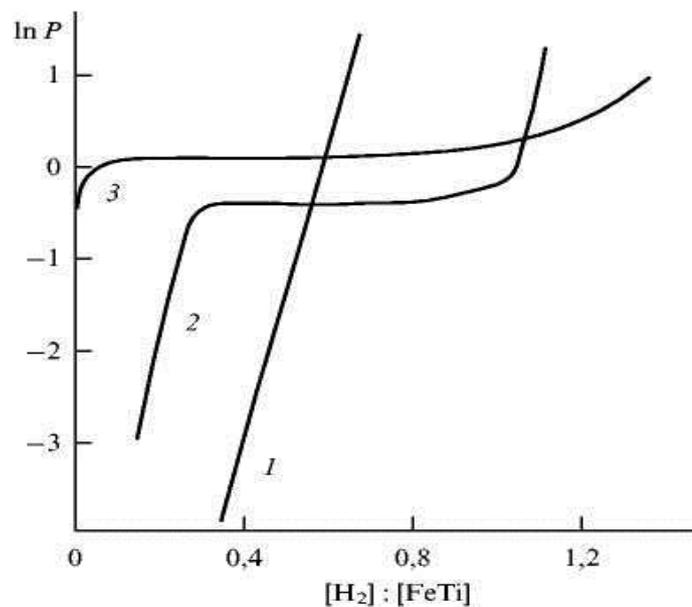


Рисунок 1.14. – Растворимость водорода при постоянной температуре в интерметаллиде FeTi ($T = 293$ К): 1 – аморфный образец; 2 – нанокристаллический образец (размер зерна ~ 5 нм); 3 – крупнокристаллический образец.

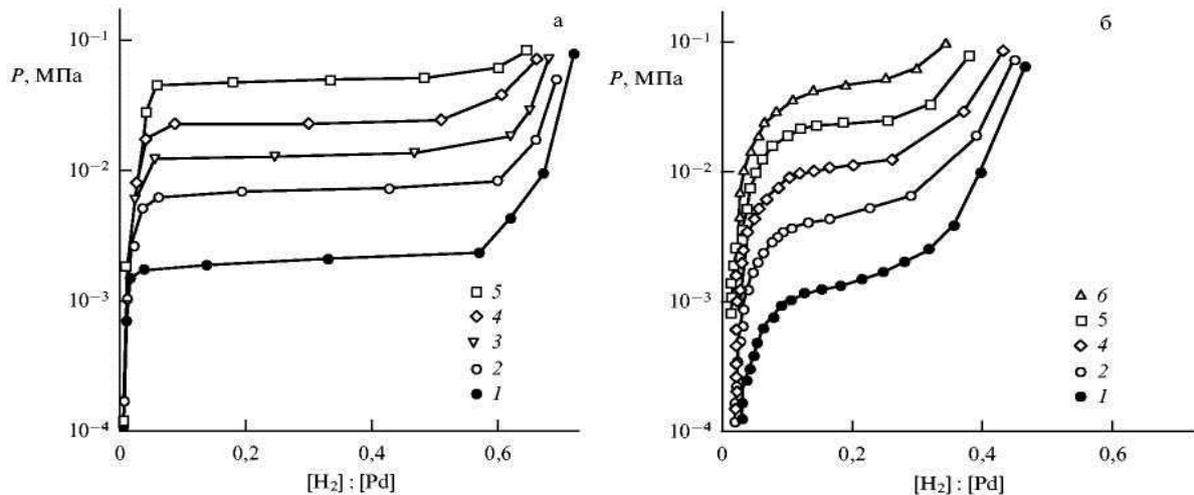


Рисунок 1.15. – Растворимость водорода в (а) крупнокристаллическом и (б) нанокристаллическом (зерно ~ 10 нм) палладии при температурах: 1) 298 К, 2) 323 К, 3) 338 К, 4) 353 К, 5) 373 К, 6) 398 К.

В нанокристаллических твердых растворах (ТР) и, особенно, в аморфных образцах растворимость существенно возрастает. Аналогичные результаты были получены на тонких пленках ниобия и палладия при взаимодействии с водородом [88].

Приведенные выше результаты вместе с данными нейтронструктурного анализа по металлическим пленкам, которые подверглись воздействию водорода, подтверждают повышенное содержание водорода на границе нанозерен, о чем свидетельствует увеличение растворимости за счет поверхности раздела.

В аморфных структурах, в связи с отсутствием в них дальнего порядка, появляются дополнительные возможности для размещения атомов водорода, приводящие к его повышенной растворимости в этих объектах.

При сравнении изотерм на рисунках 1.14-1.15 видно различие в поведении аморфных и нанокристаллических образцов, характерной особенностью которого является исчезновение двухфазной области для аморфных и ее уменьшение для нанокристаллических.

С помощью локально-конфигурационного приближения [82,84] можно объяснить наблюдающийся процесс изменения давления диссоциации в гомогенной области

гидридов. Причиной повышения давления диссоциации в гидрированных нанокристаллических и аморфных образцах может являться большое количество дефектов, препятствующих различному расположению атомов водорода, вследствие чего происходит снижение конфигурационной энтропии, что и приводит к повышению давления диссоциации. Наличие в неупорядоченных объектах широкого спектра энергетических позиций приводит к немонотонному изменению коэффициента диффузии, что было экспериментально подтверждено при исследовании образцов из нанокристаллического палладия [91].

1.9. Мембраны на основе палладий-серебряных пленок

Палладий и его сплавы применяют для изготовления водородных фильтров, способных пропускать газообразный водород. Известно, что при температуре ниже 573К и давлении $2 \cdot 10^6$ Па использование чистого палладия затруднено из-за взаимных превращений α и β - гидридных фаз, вызывающих разрушение диффузионных мембран после нескольких циклов нагрева и охлаждения в водороде. Поэтому для водородопроницаемой мембраны применяются сплавы палладия с серебром, в которых проницаемость водорода достигает максимума при содержании серебра 15-25 %. Эти сплавы имеют высокую проницаемость водорода, механически устойчивы, что позволяет изготавливать тонкие пленки (до 1 мкм).

В работах [92-96] получены мембраны из палладия и серебра, работоспособные при температурах 20-90°C и давлении 0,1-0,6 МПа, обладающие малой склонностью к дилатации.

Также проведен анализ методов получения тонких пленок из металлических сплавов и способов модифицирования их поверхности.

Из рисунка 1.16 видно, что проницаемость для водорода модифицированной Pd-Ag мембраны при комнатной температуре значительно выше, чем у Pd- содержащих мембран с гладкой поверхностью, что позволит использовать эти мембраны в качестве сплошного анода водородно-кислородного

топливного элемента.

Модифицирование поверхности пленки приводит к увеличению действующей площади поверхности и росту коэффициента прилипания молекул.

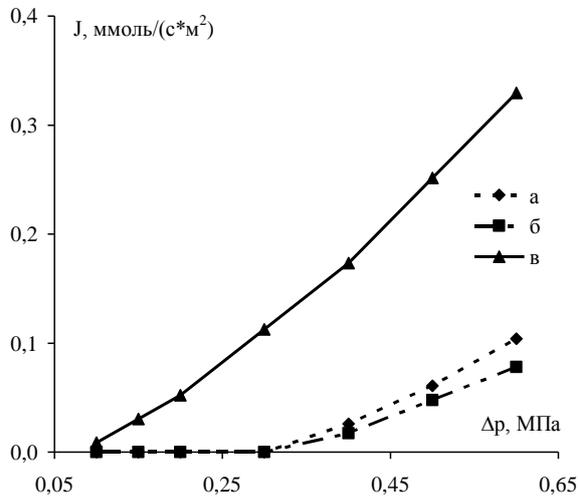


Рисунок 1.16 – Зависимость плотности потока от избыточного давления водорода на входной стороне мембраны.

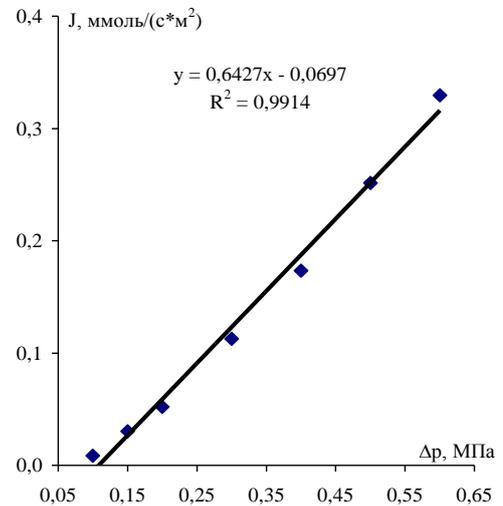


Рисунок 1.17 – Зависимость плотности потока от избыточного давления водорода на входной стороне мембраны.

Из рисунка 1.17 видно, что зависимости плотности потока от избыточного давления водорода линейны, а значит скорость проникновения водорода лимитируется диссоциацией водорода на поверхности.

Выводы по главе 1

1. Проанализированы известные соотношения зависимостей температуры плавления и контактного плавления металлических систем от их размеров. Показано, что размерные зависимости температуры контактного плавления, температуры плавления, энергии тонких металлических пленок, поверхностного натяжения, теплоты плавления в теоретических моделях оцениваются в приближении гладких поверхностей.
2. Известные теоретические и экспериментальные данные указывают на то, что с уменьшением размеров металлических образцов температура контактного плавления и температура плавления в микро- и наноразмерных металлических системах понижаются.
3. Приводится анализ работ по прохождению электронов через тонкие пленки, используемые в микроканальных пластинах в качестве протективных пленок.
4. Рассмотрены основные этапы изготовления МКП, определяющие ее свойства. Обнаружено, что отсутствуют данные о влиянии технологических факторов на нестабильность коэффициента усиления МКП.
5. Проведен обзор экспериментальных методов исследования предела растворимости водорода в процессе диффузии и исследований свойств систем водород - металлические нанопленки. Показано, что для работы при низких температурах (20-100°C) перспективными мембранами являются тонкие пленки на основе палладия.

В результате выполненного обзора литературы была поставлена задача моделирования физико-химических свойств наноструктурированных пленок, включающая:

1. Выявление новых зависимостей температуры плавления и температуры контактного плавления с учетом размерных эффектов и разрыхленности поверхности пленок и наночастиц.
2. Выяснение влияния обменного межзонного взаимодействия при описании ионного переноса через наноструктурные объекты.
3. Выявление наиболее оптимальных структур для очистки водорода.

Глава 2. Влияние размеров разрыхленных металлических пленок и наночастиц на поверхностную энергию, температуру плавления и температуру контактного плавления

Многослойные металлические микро- и нанопленки являются неотъемлемой частью современных приборов вакуумной и твердотельной электроники. При таких толщинах в процессы взаимодействия двух и более различных металлических пленок существенный вклад вносят их разрыхленность (шероховатость) и внешние воздействия, что необходимо учитывать для уменьшения брака при их производстве и повышения качества работы приборов.

2.1. Влияние разрыхления поверхности пленок и наночастиц на поверхностную энергию

Измерение температуры плавления наноструктур - сложная задача [97], еще более трудоемкой является оценка температуры контактного плавления.

К числу методов измерения температуры КП двухслойных металлических пленок относится метод, основанный на измерении электропроводности [43], который трудно использовать для тонких пленок (толщиной менее 50 нм), т.к. в этом случае начинает проявляться островковая структура пленок.

В настоящей работе изучали морфологию поверхности тонких металлических пленок с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) SOLVER NEXT и растрового электронного микроскопа PHENOM G2 PURE.

В основе принципа работы АСМ SOLVER NEXT (см. рисунок 2.1) лежит регистрация силового взаимодействия зонда с поверхностью исследуемого образца. Зонд представляет собой наноразмерную иглу, располагающуюся на конце упругой платформы. Данное устройство называется кантилевером. Платформа гнется за счет действующей на зонд силы со стороны поверхности.

Появление впадин или возвышенностей под иглой приводит к изменению силы, которая действует на зонд, следовательно, изменяется величина изгиба кантилевера. Регистрируя значение изгиба платформы, можно определить рельеф поверхности.

Атомно-силовой микроскоп не чувствителен к электронным свойствам образца, поэтому его можно использовать для исследования поверхности, как проводников, так и диэлектриков.

Атомно-силовую микроскопию обычно проводят в контактном или полуконтактном режимах, при которых зонд взаимодействует с поверхностью образца.



Рисунок 2.1. – Фотография атомно-силового микроскопа SOLVER NEXT.

В нашей работе исследования проводились на воздухе в полуконтактном режиме с помощью кантилеверов NSG-10 при резонансной частоте 250 кГц. Радиус кривизны острия составлял менее 10 нм.

На рисунке 2.2 показан растровый электронный микроскоп PHENOM G2 Pure. Электронно-оптическое увеличение микроскопа составляет от 250 до 15000 крат (максимальное разрешение 20 нм). Источником электронов в микроскопе служит кристалл СеВ6 (ускоряющее напряжение 5 кВ); формат полученных изображений: BMP, JPEG или TIFF; допустимый размер образца составляет не

более 25 мм в диаметре и не более 30 мм по высоте; время загрузки образца: до 30 с.

Работа электронно-оптической системы и электронной пушки в РЭМ осуществлялась в вакуумной камере с рабочим давлением $\sim 10^{-3}$ Па.



Рисунок 2.2. – Внешний вид микроскопа «PHENOM».

Известно, что поверхности металлических пленок и наночастиц разрыхлены. Ранее, при оценках температуры контактного плавления это обстоятельство не было учтено[19, 98].

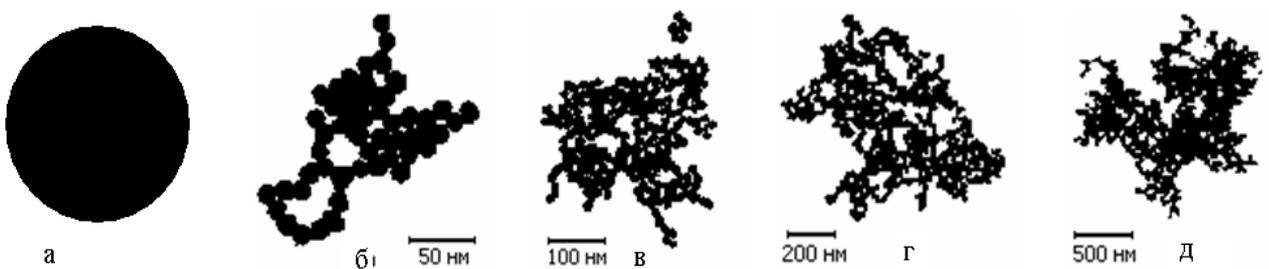


Рисунок 2.3. – Приближение гладкой поверхности наночастицы, используемое при построении термодинамических моделей (а- кластер коллоидного золота, б-д - кластер коллоидного золота, снятый с помощью просвечивающего электронного микроскопа при различных увеличениях[99]).

Иногда разрыхленность путают с термином разреженность (у металлов плотность вещества в поверхностном слое ниже, чем в объеме). В твердых

наночастицах это связано с релаксацией структуры. В настоящей работе речь идет о поверхностях, которые не являются гладкими (рисунок 2.3 б-д). Как видно из рисунка 2.3 б-д, контур, ограничивающий наночастицу, разрыхлен. Ранее, при теоретических оценках температуры контактного плавления использовалось приближение гладких поверхностей (евклидовы поверхности, см. рисунок 2.3а).

В работе [11] описана модель разрыхленной пленки, которая предполагается изотропной и квазиоднородной. В разрыхленных пленках весовая толщина $h_g < h$, при этом фактор заполнения $q = h_g/h$ меньше единицы, а фактор разрыхления $\delta = 1 - q \ll 1$. Выражение для поверхностной энергии разрыхленной пленки, полученное в работе [11], имеет вид:

$$\sigma_h = \sigma_0 \left[1 - \delta(p_1 + p) + 0.21p \left(1 + \frac{\delta}{6} \right) \frac{s}{h} - 0.0075p \frac{s^2}{h^2} \right], \quad (2.1)$$

где σ_0 – поверхностная энергия массивного образца при $T = 0$ К; δ – фактор разрыхления; p_1, p – параметры, связанные с внутренней и внешней частями отдельных вкладов в поверхностную энергию; s – параметр, приводящий уравнение Томаса-Ферми к безразмерному виду [11]; h – толщина пленки.

Влияние разрыхления на поверхностную энергию (ПЭ) малых частиц изучалось в работе [100], а тонких пленок – в работе [11], где показано, что ПЭ разрыхленных частиц и пленок выше, чем у гладких. Известно, что между ПЭ малых частиц и нанопленок, с одной стороны, и их температурой плавления, с другой, существуют взаимосвязи [19], поэтому температура контактного плавления может зависеть от фактора разрыхления структуры. В работе [100] для частиц радиусом $r \geq 30s$ для ПЭ на границе частица-расплав в рамках электронно-статистического метода Томаса-Ферми получено уравнение:

$$\sigma_{12}(r) = \sigma_{12}(\infty) \left\{ 1 - \left[(\xi_1 + 3\xi) \delta + 0,5 \left| \xi \right| c \frac{a_0}{\xi_p} s \right] \frac{1}{r} \right\}. \quad (2.2)$$

В уравнении (2.2) σ_{12} – поверхностная энергия при $T = 0$ К макроскопической системы; $\delta = 1 - q \ll 1$ – фактор разрыхления; $q = \frac{r_g}{r} \leq 1$ –

фактор заполнения (в случае малых частиц: $q = \frac{r_g}{r}$, где r_g – весовой радиус частицы, r – геометрический радиус частицы); $a_0 = 1 - \chi_{pr}(\varepsilon_r)$;

$$\chi_{pr}(\varepsilon_r) = \frac{3}{5} \frac{1}{\xi_\rho} \left[1 - (1 - \xi_\rho)^{5/3} \right]; \quad c = 2,1 \left(\frac{125}{3} \right)^{1/4}; \quad \rho_{er}(\infty) / \rho_{ir}(0) = 1 - \xi_\rho \text{ (где } \rho_{er}(\infty) -$$

плотность электронов расплава вдали от поверхности раздела, $\rho_{ir}(0)$ – плотность электронов в центре металлического зерна, а функция $\chi(\varepsilon)$ связана с потенциалом и электронной плотностью зерна).

$$\xi_1 = \frac{1}{\sigma_{12}} \sum_k \sigma_{ik}; \quad \xi = \frac{1}{\sigma_{12}} \sum_k (\xi_{ik} \sigma_{ik} + \xi_{ek} \sigma_{ek}), \quad (2.3)$$

где σ_{ik} и σ_{ek} – внутренняя и внешняя части отдельных вкладов в поверхностную энергию соответственно.

Величину $\delta_T = \frac{1}{2} \left[(\xi_1 + 3\xi)\delta + 0,5 |\xi| c \frac{a_0}{\xi_\rho} s \right]$ можно рассматривать как аналог

постоянной Толмена, которая зависит от фактора разрыхления δ . Для ряда металлов постоянная Толмена ~ 1 нм.

На рисунках 2.4 и 2.5 показаны зависимости поверхностной энергии чистого калия ($\sigma = 116$ мДж/м²) и чистого кальция ($\sigma = 337$ мДж/м²) при факторе разрыхления поверхности пленки $\delta = 0.1$ [101]. Из рисунков видно, что с уменьшением толщины пленки поверхностная энергия уменьшается (как у калия, так и у кальция).

На рисунках 2.6 и 2.7 показаны зависимости поверхностной энергии от толщины пленок калия и кальция при изменении фактора разрыхления δ , который задавался от 0.1 до 0.5 с шагом 0.05.

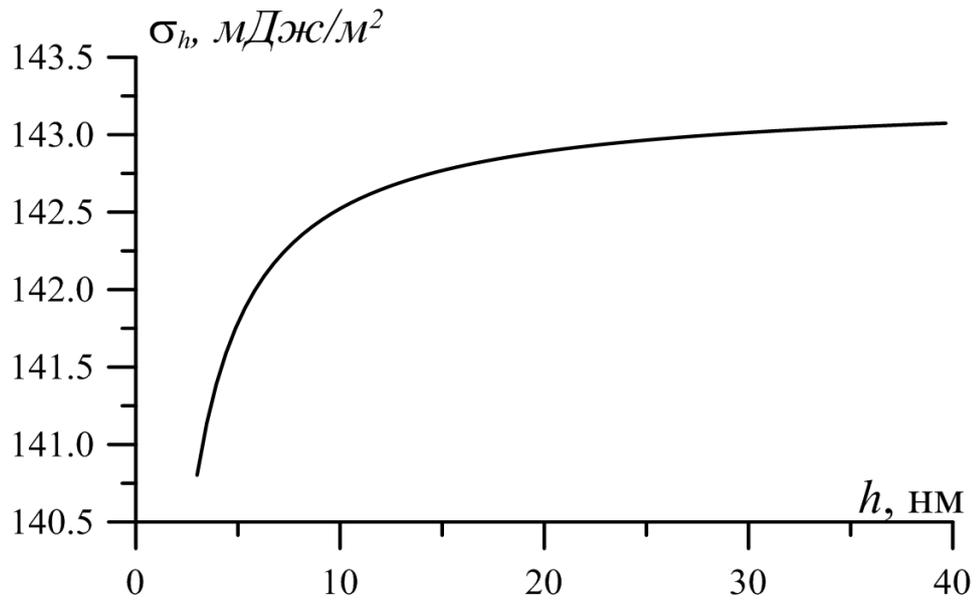


Рисунок 2.4. – Зависимость поверхностной энергии пленки калия от ее толщины с учетом фактора разрыхления $\delta = 0.1$.

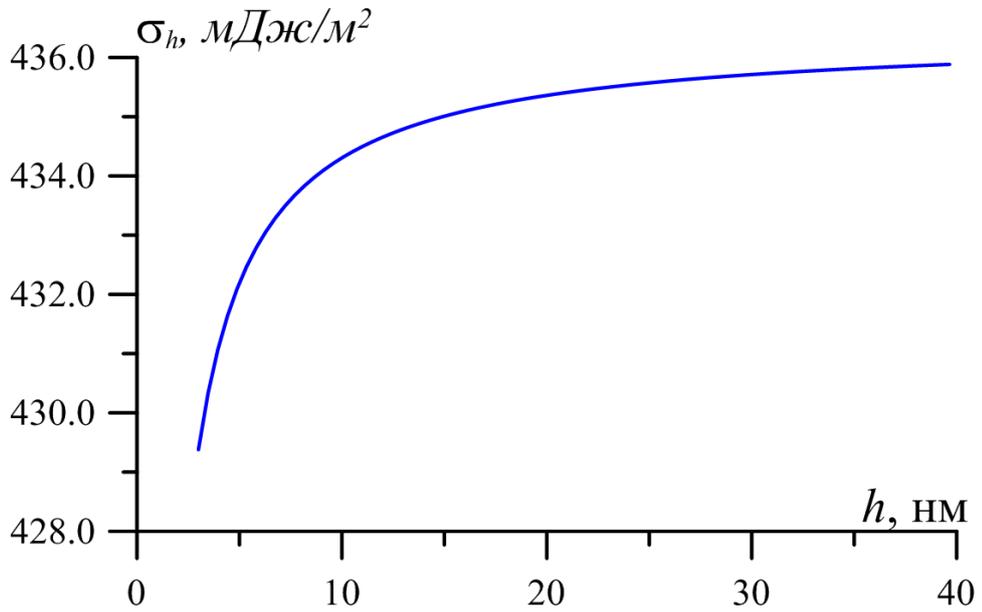


Рисунок 2.5. – Зависимость поверхностной энергии пленки кальция от ее толщины с учетом фактора разрыхления $\delta = 0.1$.

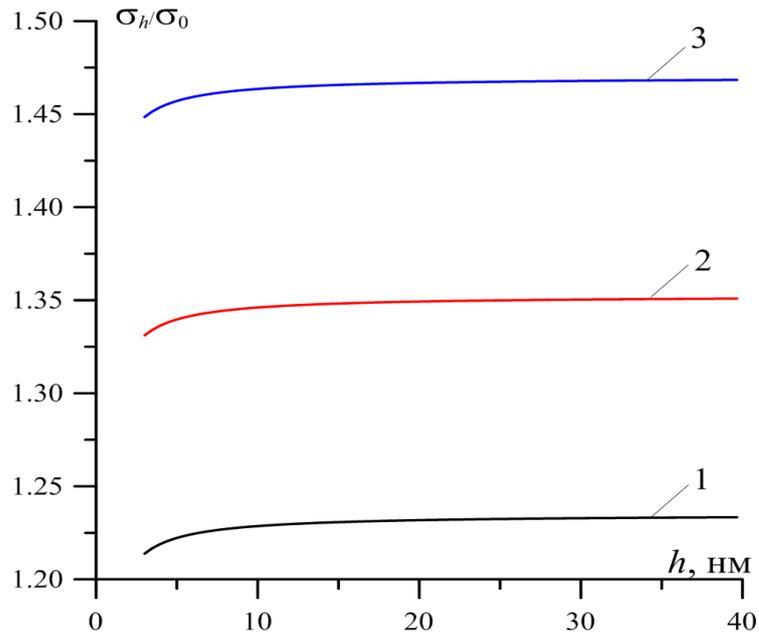


Рисунок 2.6. – Зависимости поверхностной энергии тонких пленок калия от толщины при факторах разрыхления δ : 1) $\delta = 0.1$; 2) $\delta = 0.15$; 3) $\delta = 0.2$.

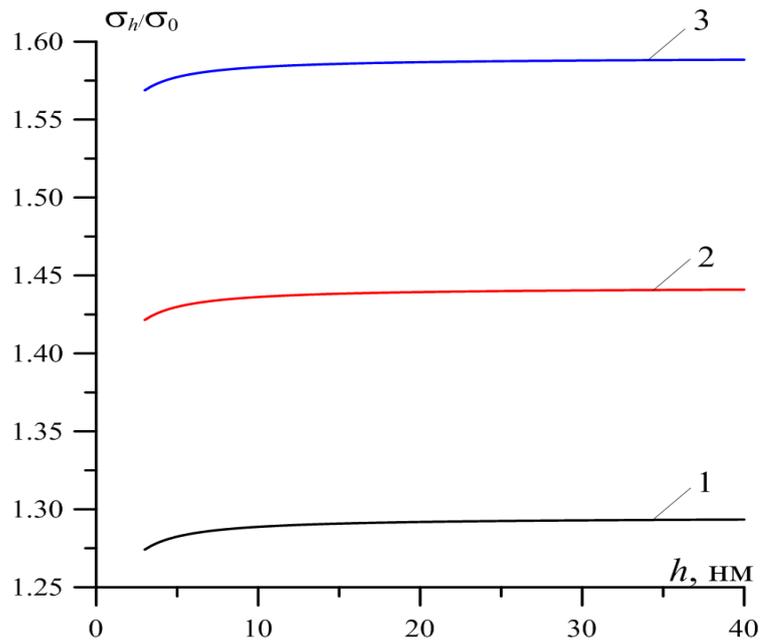


Рисунок 2.7. – Зависимости поверхностной энергии тонких пленок кальция от толщины при факторах разрыхления δ : 1) $\delta = 0.1$; 2) $\delta = 0.15$; 3) $\delta = 0.2$.

Из рисунков 2.6 и 2.7 видно, что с увеличением фактора разрыхления значение поверхностной энергии растет. При этом характер зависимости не изменяется.

2.2. Размерный эффект температуры плавления разрыхленных пленок

Записали формулу для химических потенциалов пленок толщиной h в твердой и жидкой фазе:

$$\mu^{(S)} + \left(\frac{2\sigma}{h} + \frac{\partial\sigma}{\partial h} \right) \Omega = \mu^{(L)}, \quad (2.4)$$

где μ – химпотенциал; σ – межфазная энергия; Ω – атомный объем; индексы характеризуют фазы: S – твердая, L – жидкая. Учитывая соотношение (2.1), из (2.4) получили соотношение для температуры плавления разрыхленных нанопленок:

$$T(h) = T(\infty) \exp \left[- \frac{2\sigma_0 \Omega}{\lambda h} \left\{ 1 - \delta(p + p_1) + 0.105 p \left(1 + \frac{\delta}{6} \right) \frac{s}{h} \right\} \right], \quad (2.5)$$

где $T(\infty)$ – температура плавления массивного образца; λ – удельная теплота плавления.

На рисунках 2.8 и 2.9 приведены размерные зависимости температуры плавления пленок калия и кальция с учетом фактора разрыхления, вычисленные по формуле (2.5).

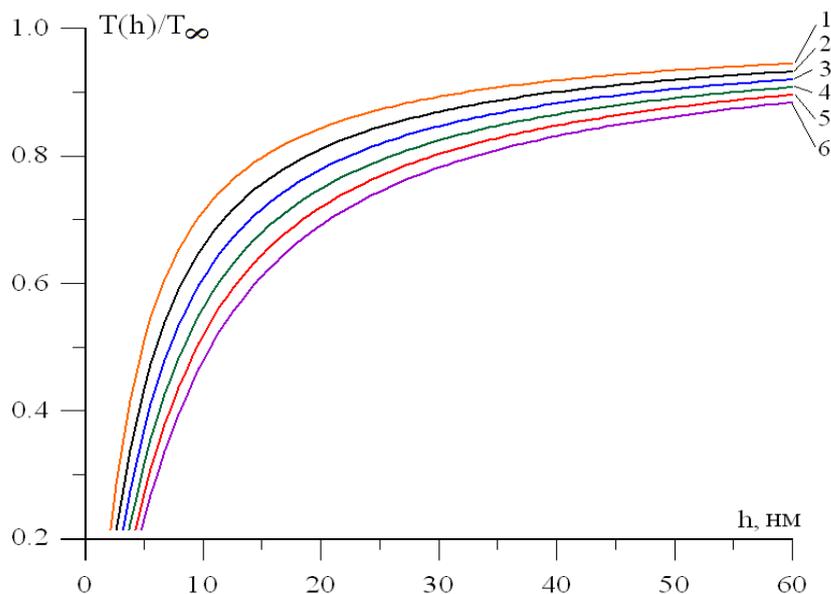


Рисунок 2.8. –Зависимости температуры плавления пленки калия от ее толщины и фактора разрыхления δ : 1) $\delta = 0$; 2) $\delta = 0.1$; 3) $\delta = 0.2$; 4) $\delta = 0.3$; 5) $\delta = 0.4$; 6) $\delta = 0.5$.

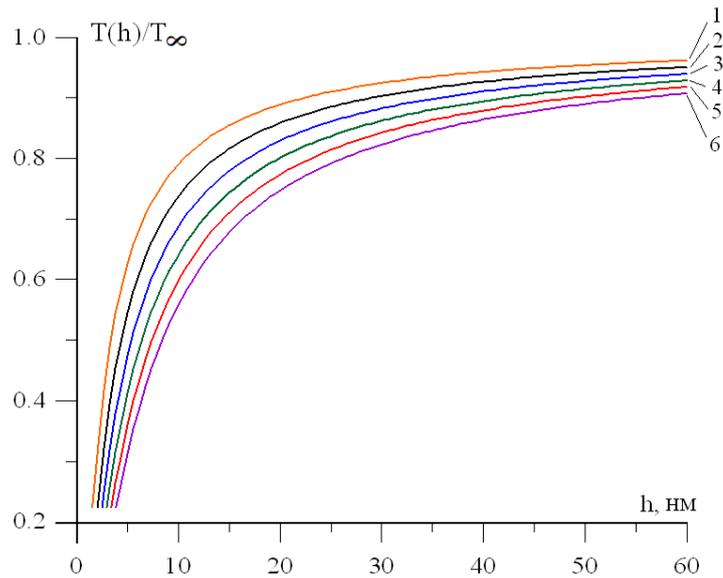


Рисунок 2.9. –Зависимости температуры плавления пленки кальция от ее толщины и фактора разрыхления δ : 1) $\delta = 0$; 2) $\delta = 0.1$; 3) $\delta = 0.2$; 4) $\delta = 0.3$; 5) $\delta = 0.4$; 6) $\delta = 0.5$.

В формуле (2.5) обозначили: $A = 2\sigma\Omega/\lambda$. Для калия $A = 3.398$ нм, а для кальция $A = 2.361$ нм.

Из рисунков 2.8 и 2.9 видно, что с ростом фактора разрыхления температура плавления пленок понижается.

В работе [102] получены размерные зависимости температуры плавления пленок, которые качественно согласуются с нашими данными.

$$T(h) = T(\infty) \left(1 - \frac{N_s}{2N} \right), \quad (2.6)$$

где N_s – число поверхностных атомов нанопленки, N – общее число атомов, $T(\infty)$ – температура плавления макроскопического образца. Легко показать, что для нанопленок $N_s/N = 4d/3h$, где d – диаметр атома металла, h – толщина пленки.

Нами отмечено, что температура плавления связана и с размерной зависимостью теплоты плавления λ [103, 104]:

$$\lambda(h) = \lambda(\infty) \left(1 - \frac{b}{b+h} \right), \quad (2.7)$$

где $\lambda(\infty)$ – теплота плавления массивного образца, h – толщина пленки, b – размерный параметр: для калия $b = 3,7$ нм, для кальция $b = 7$ нм.

С учетом соотношения(2.7) оценки температуры плавления по формуле (2.5) приведены на рисунке 2.10 (для калия) и рисунке 2.11 (для кальция), на которых видно влияние размерного эффекта теплоты плавления на температуру плавления нанопленок.

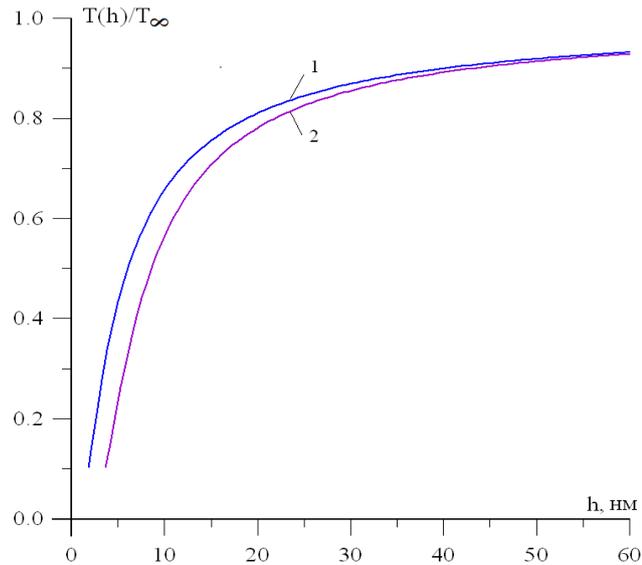


Рисунок 2.10. – Зависимость температуры плавления пленки калия от толщины (фактор разрыхления $\delta = 0,1$): 1 – без учета размерной зависимости теплоты плавления; 2 – с учетом размерной зависимости теплоты плавления.

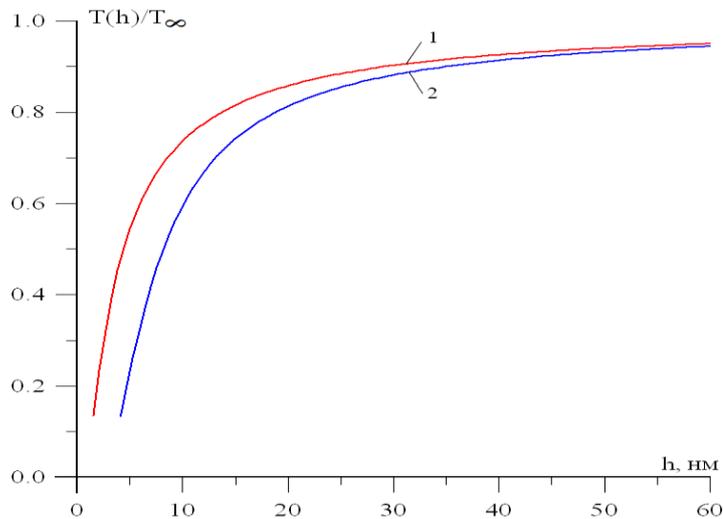


Рисунок 2.11. – Зависимость температуры плавления пленки кальция от толщины (фактор разрыхления $\delta = 0,1$): 1 – без учета размерной зависимости теплоты плавления; 2 – с учетом размерной зависимости теплоты плавления.

Сделан вывод об уменьшении температуры плавления исследованных пленок при учете размерной зависимости теплоты плавления.

2.3. Влияние разрыхленности пленок и наночастиц, а также внешнего давления на температуру контактного плавления

Нами было показано, что температура КП зависит от степени разрыхленности поверхности. Для этого использовали соотношение, связывающее ПЭ со степенью разрыхления [11, 100] и условие равновесия между малой частицей (пленкой), представляющей собой твердый раствор A в B , и расплавом в рамках концепции капиллярных эффектов II рода Л.М. Щербакова [105,106].

Вывод размерной зависимости температуры контактного плавления был проведен сначала на примере контакта микрочастиц. Было предположено, что на разрыхленную наночастицу A нанесли оболочку металла B , между которыми в тонком пограничном слое происходит взаимодиффузия (диффузионный механизм КП). Воспользовались условием равновесия химических потенциалов между кристаллической крупинкой радиуса r , представляющей собой твердый раствор A в B , окруженный собственным расплавом, учли поверхностное давление и получили:

$$\mu^{(S)} + \left(\frac{2\sigma}{r} + \frac{\partial\sigma}{\partial r} \right) \Omega = \mu^{(L)}, \quad (2.8)$$

где μ – химпотенциал; σ – межфазная энергия; Ω – атомный объем. Индексы характеризуют фазы: S – твердая, L – жидкая.

Обозначили энергию, связанную с избыточным давлением, как:

$$f(r) = \left(\frac{2\sigma}{r} + \frac{\partial\sigma}{\partial r} \right) \Omega, \quad (2.9)$$

тогда выражение (2.8) приняло вид:

$$\mu^{(S)} + f(r) = \mu^{(L)}. \quad (2.10)$$

Варьируя μ по давлению P , температуре T и концентрациям $C_A + C_B$ в

последнем выражении и учитывая, что:

$$\left(\frac{\partial\mu^{(S)}}{\partial T}\right)_{P,C_A,C_B} = -S^{(S)}; \left(\frac{\partial\mu^{(L)}}{\partial T}\right)_{P,C_A,C_B} = -S^{(L)}, \quad (2.11)$$

где $S^{(S)}$, $S^{(L)}$ – энтропии в твердом и жидком состоянии соответственно, получили:

$$(S^{(S)} - S^{(L)})dT = df(r). \quad (2.12)$$

Учитывая, что $S^{(S)} - S^{(L)} = -\frac{\lambda}{T_{КП}}$, где $T_{КП}$ – температура контактного

плавления, λ – теплота контактного плавления (которую при $r > 100$ нм можно считать не зависящей от размеров), получили.

$$-\frac{\lambda}{T_{КП}} dT = df(r). \quad (2.13)$$

Воспользовавшись выражением поверхностной энергии для малых сферических частиц (2.2), нашли вид функции f с учетом разрыхления поверхности. Вычислили частную производную от поверхностной энергии (2.2) по r :

$$\frac{\partial\sigma_{12}}{\partial r} = \sigma_{12}(\infty) \frac{2\delta_T}{r^2}. \quad (2.14)$$

где δ_T - аналог постоянной Толмена, величина, которая рассчитывается по формуле, приведенной на странице 64.

Подставив формулы (2.2) и (2.14) в выражение (2.9), получили:

$$f(r) = \Omega \left(\frac{2\sigma}{r} + \frac{\partial\sigma}{\partial r} \right) = \frac{2\sigma_{12}(\infty)\Omega}{r} \left(1 - \frac{\delta_T}{r} \right). \quad (2.15)$$

Подставив (2.15) в (2.13) и проинтегрировав левую часть уравнения (2.13) по температуре, а правую по r , получили:

$$\int_{T_{КП}(r)}^{T(\infty)} \frac{dT}{T_{КП}} = -\int_r^{\infty} \frac{1}{\lambda} df(r);$$

$$\ln \frac{T(\infty)}{T_{КП}(r)} = \frac{1}{\lambda} f(r);$$

$$T_{КП}(r) = T(\infty) \exp \left\{ -\frac{f(r)}{\lambda} \right\}; \quad (2.16)$$

$$T_{КП}(r) = T(\infty) \exp\left\{-\frac{2\sigma_{12}(\infty)\Omega}{\lambda r}\left(1 - \frac{\delta_T}{r}\right)\right\}. \quad (2.17)$$

По аналогии записали соответствующие уравнения и для размерной зависимости температуры КП двухслойных пленок:

$$T_{КП}(h) = T(\infty) \exp\left\{-\frac{2\sigma_{12}(\infty)\Omega}{\lambda h}\left(1 - \frac{\delta_T}{h}\right)\right\}. \quad (2.18)$$

Формула (2.18) показывает, что эффект разрыхления может влиять на температуру КП двухслойных пленок.

Величина δ , входящая в δ_T , зависит от типа металла и способа приготовления пленки. Например, до процесса КП поверхность двухслойной пленки Sn/Cu показана на рисунке 2.12. На рисунке 2.13 приводится гистограмма распределения неровностей по размерам, из которой видно, что для данной пленки размеры неровностей $d = 14 - 15$ нм. Такого же порядка степень разрыхленности и в металлических пленках отдельных металлов.

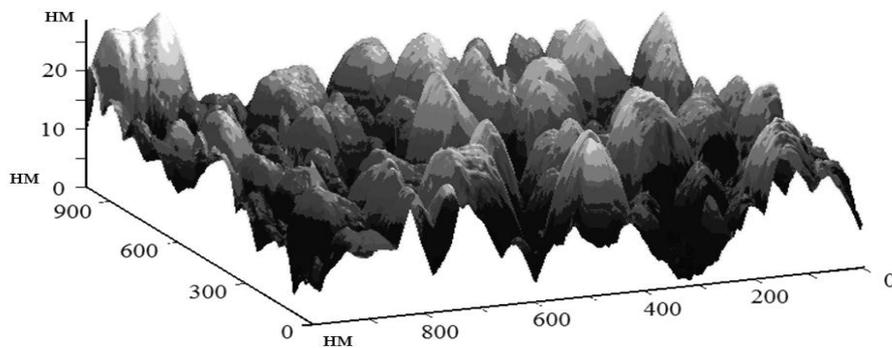


Рисунок 2.12. – Морфология поверхности двухслойной пленки Sn/Cu по данным атомно-силовой микроскопии. Толщина пленки 200 нм. Пленки напылялись методом термического испарения на установке УВН-3М на стеклянную подложку марки К-8 [43].

Известно, что при увеличении толщины пленки фактор ее разрыхления ($\delta \sim 1/h$) уменьшается, что, как следует из (2.18), должно приводить к росту $T_{КП}$.

Для пленок Sn/Cu толщиной ~ 200 нм, отношение $\frac{d}{h} \sim 7.5\%$ (см. рисунок 2.13), и влияние разрыхления в данном случае является незначительным.

При уменьшении толщины пленок ($h < 50$ нм) фактор разрыхления необходимо учитывать при оценке температуры КП.

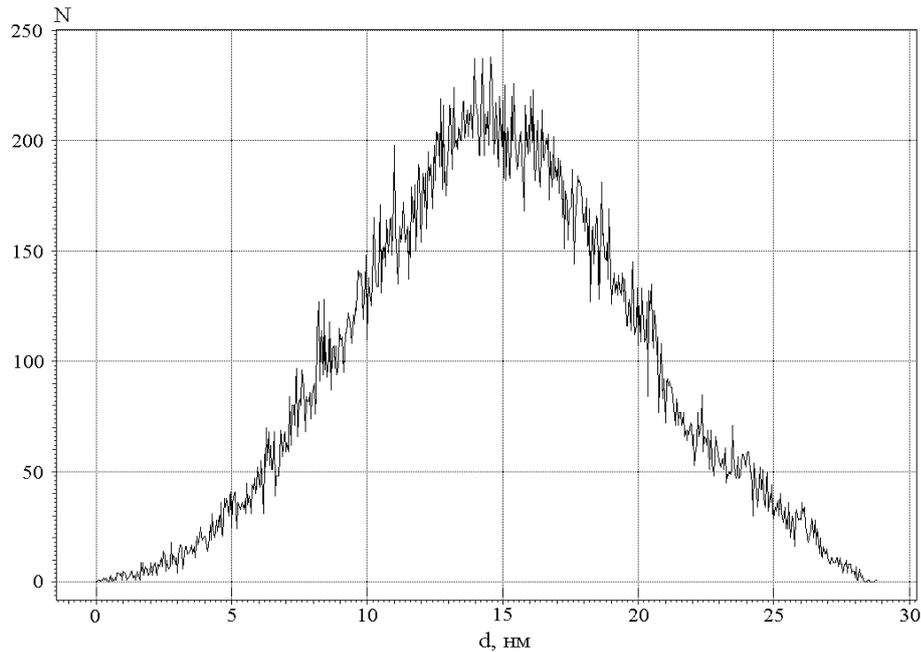


Рисунок 2.13. – Распределение неровностей поверхности по размерам для двухслойной пленки Sn/Cu, где N – число выступов определенной высоты, d – высота выступа.

По аналогии получили размерную зависимость температуры контактного плавления для двухслойных пленок и наночастиц с учетом шероховатости и всестороннего давления P^* . В этом случае равенство хим. потенциалов для нанопленки имеет вид:

$$\mu^{(s)} + \left(\frac{2\sigma}{h} + \frac{\partial\sigma}{\partial h} - P^* \right) \Omega = \mu^{(L)}. \quad (2.19)$$

Обозначили второе слагаемое через $f^*(r)$:

$$f^*(r) = \left(\frac{2\sigma}{h} + \frac{\partial\sigma}{\partial h} \right) \Omega - P^* \Omega = f(r) - P^* \Omega, \quad (2.20)$$

Уравнение (2.19) приняло вид:

$$\mu^{(s)} + f^*(h) = \mu^{(L)}. \quad (2.21)$$

Повторив действия, выполненные в (2.10) – (2.16), получили:

$$T_{КП}(r) = T(\infty) \exp\left\{-\frac{f^*(h)}{\lambda}\right\}. \quad (2.22)$$

А с учетом (2.20) и (2.15):

$$T_{КП}(r) = T_{КП}(\infty) \exp\left\{-\frac{f(h)}{\lambda} + \frac{P^*\Omega}{\lambda}\right\},$$

для наночастиц:

$$T_{КП}(r) = T_{КП}(\infty) \exp\left\{-\frac{2\sigma_{12}(\infty)\Omega}{\lambda h} \left(1 - \frac{\delta_T}{h}\right)\right\} \exp\left\{\frac{\Omega P^*}{\lambda}\right\},$$

или для нанопленок:

$$T_{КП}(h) = T_{КП}(\infty) \exp\left\{\frac{\Omega}{\lambda} \left[P^* - \frac{2\sigma_{12}(\infty)}{h} \left(1 - \frac{\delta_T}{h}\right) \right]\right\}. \quad (2.23)$$

Как видно из формулы (2.23), давление приводит к увеличению температуры КП разрыхленных пленок.

Контактное плавление различных металлических систем, находящихся под воздействием высокого всестороннего давления, изучалось Малкандуевым И.К. и соавторами в работах [65,66]. В этих работах для систем Vi-Pb и In-Cd экспериментально показано, что температура КП увеличивается при повышении давления от 0 до 1.5 ГПа.

Теоретические расчеты по влиянию давления на температуру КП в литературе не встречаются. Надо отметить, что эксперименты, проведенные в работах [65,66], осуществлялись на макрообъектах. Тем более, пока еще не изучено то, как на температуру КП микро- и нанообъектов влияет внешнее давление.

Соотношение (2.23) имеет границу применения [71]. Предельные толщины пленок при термодинамическом подходе ограничиваются приближением тонких пленок (толщиной 5-10 нм), которое необходимо учитывать при взаимодействии поверхностей друг с другом (так называемое расклинивающее давление).

Следует отметить, что в работах [107,108] изучалось влияние давления на фазовые переходы в нанообъектах, погруженных в матрицу второй фазы. Процесс является близким к контактному плавлению, поэтому установленные

закономерности являются интересными. В работе [107] установлена зависимость температуры плавления нанообъекта от соотношения амплитуд колебаний его атомов и атомов матрицы. Если амплитуда колебаний атомов матрицы больше, то температура плавления повышается, если меньше, чем у нанообъекта, то температура плавления понижается. Сплав, близкий по составу к эвтектике, при плавлении не изменяет объем, и поэтому его температура плавления не зависит от давления.

В заключение, надо отметить принципиальное отличие КП от фазовых переходов на границе матрица-нанообъект. Температура КП всегда ниже температуры плавления контактируемых металлов. При фазовых переходах на границе матрица-нанообъект возможно как понижение температуры плавления, так и ее повышение. Это объясняется тем, что (особенно в теоретических моделях) учитываются только геометрические подходы (когерентность, некогерентность межфазных границ). Т.е. оценки проводятся в приближении гладких поверхностей, в то время как поверхности нанообъектов являются разрыхленными. Второе обстоятельство – не учитывается диффузионный механизм КП, который всегда приводит к понижению температуры КП. В то же время, некоторые теории КП не учитывают наличие подложек, на которых находятся нанообъекты, поэтому влияние внешних давлений на температуру КП передается не совсем точно.

2.4. Фазовые превращения между микрочастицей цинка и индиевой матрицей

Если более легкоплавкая частица находится в более тугоплавкой матрице и при плавлении расширяется, то зажата матрицей микро(нано)частица будет испытывать дополнительное давление, которое может привести к повышению температуры ее плавления. В работе [107] П. Винблатт и сотрудники в рамках феноменологической модели рассмотрели размерную зависимость температуры

плавления наночастиц свинца в алюминиевой матрице, где также учли энергию напряжения ΔE . Температура плавления наночастиц $T(r)$:

$$\frac{T(t) - T_0}{T_0} = \frac{3(\sigma_L - \sigma_S) / r + \Delta E}{\rho L}, \quad (2.24)$$

где r – размер наночастицы, σ_L , σ_S – поверхностные натяжения жидкой и твердой наночастицы соответственно, ρ – плотность и L – скрытая теплота плавления, T_0 – температура плавления массивного образца.

В настоящей работе предпринимается попытка изучить процессы взаимодействия микрочастиц цинка с матрицей индия при 150°C [45,108].

Для изготовления исследуемого образца брали индий чистотой 99.999 мас.%, который раскатывали на вальцах в полосу 70x15 мм и толщиной 0,5мм. Затем данную полосу разрезали на две полосы размерами 35x15 мм и их обезжировали ацетоном. На одну из полос был нанесен порошок цинка (средний размер зерен составлял от 2 до 100 мкм), который равномерно распределялся по всей поверхности данной полосы. Затем полоска с нанесенным на ее поверхность порошком цинка накрывали второй индиевой полоской, и полученную систему прокатывали несколько раз на вальцах, постепенно уменьшая зазор между валиками. В результате была получена спрессованная полоска системы In-Zn-In толщиной 0,2 мм. Затем образец вновь обезжировали ацетоном. Для изучения морфологии поверхности полученной полосы вырезали образцы 2x1 см.

Образцы травили в соляной кислоте в течение 1 минуты, после этого промывали в дистиллированной воде, сушили и далее изучали с использованием электронного микроскопа PHENOM (рисунок 2.2).

Другой образец, не подвергавшийся травлению, выдерживали в течение 1 минуты при температуре 150°C в специальном термостате, наполненном кремнийорганическим маслом. После отжига образец обезжировали, промывали и вновь изучали микроструктуру его поверхности.

На рисунках 2.14 и 2.15 показаны микрочастицы цинка (размерами от 2-3 мкм до 100 мкм), внедренные в матрицу индия до отжига и после выдержки в термостате при 150°C в течение 60 с.

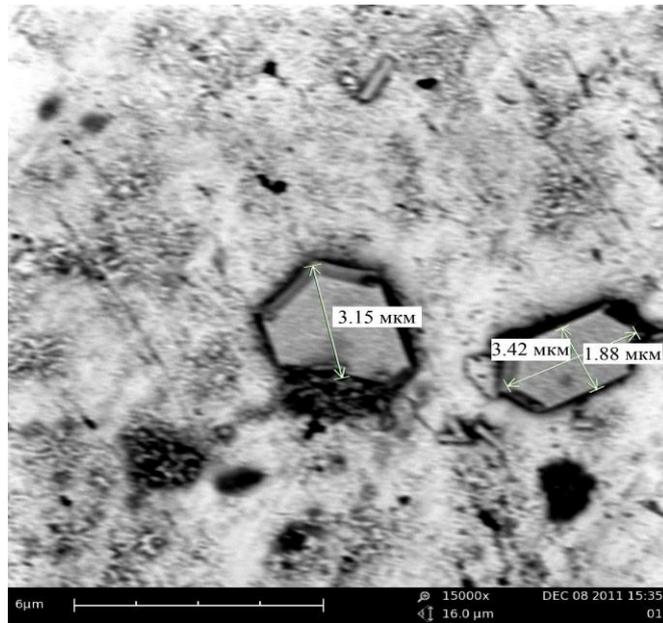


Рисунок 2.14. – Микрочастица цинка, внедренная в матрицу индия до отжига.

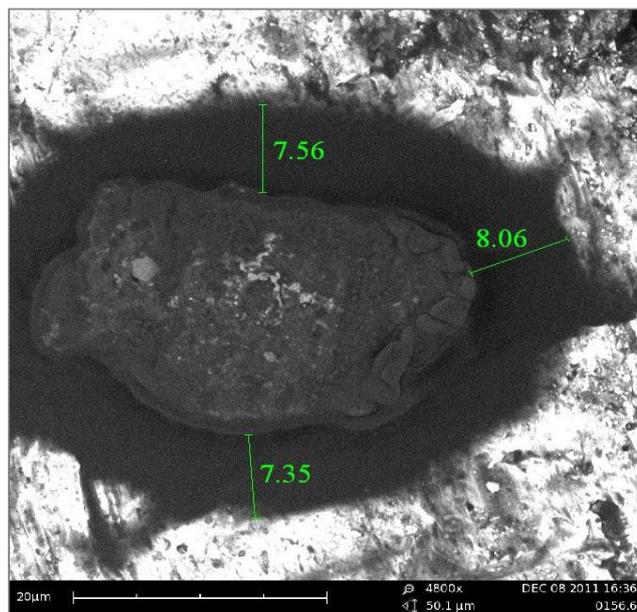


Рисунок 2.15. – Микрочастица цинка, внедренная в матрицу индия после выдержки в термостате при 150°C в течение 60 с.

До процесса отжига микрочастицы имеют огранку (рисунок 2.14). После отжига огранка исчезает (рисунок 2.15), что подтверждает выводы работы [107].

Основная причина - наличие максимальных напряжений в области ребер и углов микро(нано)частицы. На рисунке 2.15 видно, что после отжига в течение 1 минуты ширина зоны взаимодействия (прослойки) колеблется от 7 до 8 мкм.

Более того, на рисунке 2.15 видно, что область соприкосновения индия с цинком отличается (она более темная) от областей чистого индия, где нет частиц цинка. На наш взгляд, это связано с химическим взаимодействием компонентов и, прежде всего, с состоянием поверхности цинка в указанных условиях.

Здесь возможно несколько ситуаций: можно предположить, что наблюдаемое изменение приконтактной области, частица цинка – индий, вызвана взаимодействием (растворением) образовавшихся на поверхности цинка химических соединений (например карбида цинка) с поверхностью поликристаллического индия, зернограничные области которого при температуре проведения эксперимента ($T_{on} = 150^{\circ}\text{C}$, $T_{nl} = 156.6^{\circ}\text{C}$) могут находиться в жидкоподобном состоянии [109, 110], а также сопровождаться поверхностным плавлением [111, 112]. Поэтому вполне возможно, что результатом изменения приконтактной области являются указанные процессы. Можно также предположить, что в данном случае наблюдается проявление локального КП между соприкасаемыми областями. Однако, скорость образования промежуточного слоя, полученная в данном эксперименте $v_{nl}=0,486$ мм/ч более низкая, чем скорость КП $v_{kl}=2$ мм/ч, полученная для этой системы в работе [113]. Исследования в этом направлении будут продолжены.

2.5. Композиционный материал для термокатода

Для изготовления материала для композиционного термокатода [114] использовали ленту карбонильного никеля пористостью 30% - 40%, которую вместе со сплавом Sn-Wa размещали в высоковакуумной установке. При давлении в установке 10^{-2} Па сплав состава: Wa - 0,1- 0,6, Sn-остальное подавали на карбонильную никелевую ленту через капилляр. При дальнейшем повышении температуры выше порога смачивания от 400°C до 650°C расплавом смачивали и пропитывали пористую ленту карбонильного никеля. Атомы поверхностно-активных добавок Wa за счет поверхностной сегрегации концентрировались на поверхности ленты и формировали более низкую работу выхода электрона из

композиционного материала термокатада. Далее композиционный материал охлаждали и использовали для изготовления термокатодов.

Экспериментально были изготовлены катоды, содержащие различное количество бария.

В первом случае использовался состав: Ва - 0.176 мас. % и Sn – остальное. Сплав нагревали в вакуумной установке до температуры выше порога смачивания $t=475^{\circ}\text{C}$. При данной температуре угол смачивания составлял меньше 90° (см. рисунок 2.16, кривая 1). Расплавом пропитывали пористую карбонильную никелевую ленту. При температуре 650°C происходило полное смачивание и пропитка пористой ленты карбонильного никеля.

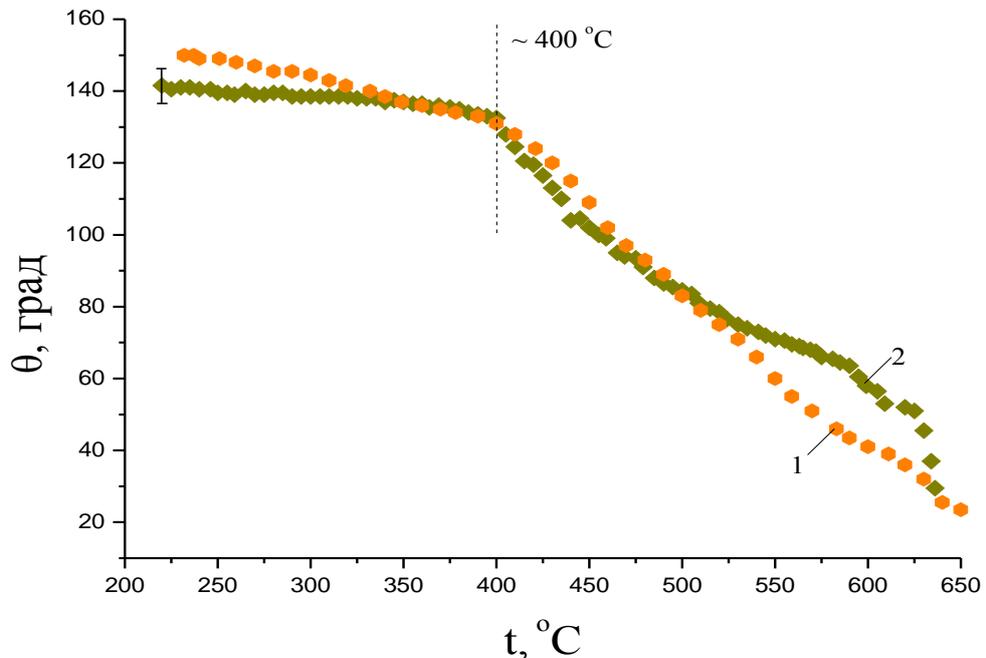


Рисунок 2.16 – Кривые политерм углов смачивания карбонильного никеля расплавами Sn-Ва: 1)- Ва - 0.176 мас. %; 2)- Ва - 0.458 мас. %.

Во втором случае использовали состав: Ва - 0.458 мас. %, Sn - остальное (см. рисунок 2.16, кривая 2). Как видно из рисунка 2.16, порог смачивания также наступал при температуре 475°C , а при температуре 650°C происходило полное смачивание и пропитка пористой ленты карбонильного никеля.

Выводы по 2 главе

1. Выявлено, что рост фактора разрыхления пленок приводит к уменьшению их температуры плавления и росту поверхностной энергии.
2. Установлена размерная зависимость температуры контактного плавления (КП) разрыхленных металлических пленок и наночастиц при наличии внешних давлений. Показано, что внешнее всестороннее давление приводит к увеличению температуры контактного плавления.
3. Предложена методика получения армированного композиционного материала: индия с внедренными микрочастицами цинка. Показано, что при армировании индиевой матрицы цинковыми микрочастицами между ними при температуре 150°C наблюдается переходная область взаимодействия. Оценена протяженность и скорость образования зоны взаимодействия $v_{nl}=0,486$ мм/ч. Наблюдается изменение огранки микрочастицы, что подтверждается электронно-микроскопическими снимками.
4. Предложен способ изготовления композиционного материала для термокатода, основанный на пропитке карбонильного никеля расплавом олово-барий.

Глава 3. Ионный перенос в тонкопленочных металлических системах

Достаточно давно обсуждаются вопросы защиты фотокатодов электронных приборов от положительных ионов остаточных газов с помощью нанопленочных покрытий, наносимых на входе МКП [78, 116, 117].

3.1. Эффективность защиты фотокатода оптоэлектронного прибора ионно-барьерной нанопленкой на микроканальной пластине с учетом перераспределения валентных электронов в системе «входящий ион - ионно-барьерная нанопленка»

Актуальной проблемой является оптимизация характеристик существующих ионно-барьерных нанопленок (ИБНП), а также поиск новых более эффективных покрытий для микроканальных пластин.

В работе рассмотрено взаимодействие ионов остаточных газов с ионами ионно-барьерной пленки в рамках представлений, изложенных в работе [118]. При этом предполагалось, что ион входит в ИБНП только под действием электрического поля и полностью теряет свою энергию уже после первого столкновения с ионом наноструктуры. Также предполагалось отсутствие корреляции между столкновениями ионов и независимость средней длины свободного пробега от внешних факторов, не связанных с взаимодействием ионов в ИБНП.

В данной работе $\bar{\rho}_{np}$ - величина, которая может иметь различные значения в процессах межйонных столкновений, подчиняющаяся гауссовому распределению ошибок, однозначно характеризующая данную ионно-барьерную нанопленку. То есть $\bar{\rho}_{np}$ - статистически средняя и истинная величина для данной системы «входящий ион – ионно-барьерная нанопленка».

На рисунке 3.1. изображена схема движения иона в ионно-барьерная нанопленке.

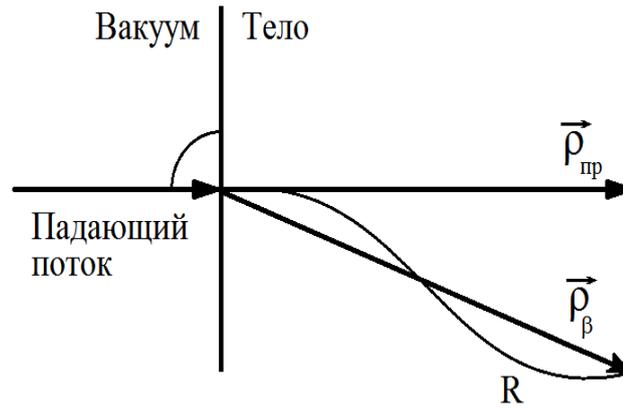


Рисунок. 3.1 – Геометрия движения иона в ИБНП, где R – общий путь, пройденный вдоль траектории её движения; $\bar{\rho}_\beta$ – векторный пробег; $\bar{\rho}_{np}$ – проекция векторного пробега на направление первоначального движения частицы или проективный пробег.

Если ионно-барьерная нанопленка имеет сложный химический состав, то считали, что массы ионов при столкновениях имеют случайное значение, и тогда стало возможным говорить о наиболее вероятном столкновении с приведенным значением массы иона структуры, определяемой как:

$$\bar{M} = \prod_{i,k=1}^n M_i M_k / \sum_{i,k=1}^n C_i M_k, \quad (3.1)$$

где M_i, M_k – массы ионов в ИБНП, C_i, C_k – атомные концентрации ионов.

В случае бинарной химической формулы ионно-барьерной нанопленки уравнение (3.1) имеет вид:

$$\bar{M} = M_1 M_2 / (C_1 M_2 + C_2 M_1). \quad (3.2)$$

Массы ионов, входящих в состав ИБНП, рассчитывались обычным способом, исходя из их положения в таблице Менделеева.

В соответствии с вышеизложенными допущениями нашли искомое значение величины $\bar{\rho}_{np}$:

$$\bar{\rho}_{np} = \frac{2\varepsilon}{(0.36 + m_0)(\alpha_1 + 1)} F\left(2; 1; \alpha_1 + 2; -\frac{K_a \sqrt{\varepsilon}}{0.36 + m_0}\right), \quad (3.3)$$

где m_0 , α_1 , K_L - величины, имеющие определенные значения для конкретной системы «входящий ион- ионно-барьерная нанопленка»; $K_L(z_1, z_2)$ - функция зарядов ионов системы:

$$K_L = 0.0793 z_1^{1/6} \frac{z_1^{1/2} z_2^{1/2} (M_1 + M_2)^{3/2}}{(z_1^{2/3} + z_2^{2/3})^{3/4} M_1^{3/2} M_2^{1/2}}, \quad (3.4)$$

$F(2;1;\alpha_1 + 2;x)$ - гипергеометрическая функция 4-х параметров, зависящая от предела сумм гипергеометрического ряда, сходимость которого и, следовательно, точность вычисления функции лучше при условии $x \cong 0$. Знакопеременность ряда при $x \gg 0$ и $x < 0$ понижает точность вычисления функции $F(a,b,c,x)$; ε - безразмерная энергия иона, входящего в ионно-барьерную нанопленку.

Формула для безразмерной энергии иона ε , который входит в ионную среду ИБНП, основываясь на атомной модели Томаса-Ферми [105], была записана в виде:

$$\varepsilon = \frac{E \lambda_{TF} M_2}{e^2 Z_1 Z_2 (M_1 + M_2)}, \quad (3.5)$$

где e - заряд электрона; λ_{TF} - постоянная экранирования Томаса-Ферми; Z_1 , M_1 - заряд и масса иона, входящего в ИБНП; Z_2 , M_2 - заряд и масса иона ИБНП; E - размерная энергия иона в ИБНП.

Соотношения для параметров m_0, α_1, K_L в уравнении (3.3) имеют вид:

$$m_0 = 2 \sqrt{\frac{5}{32}} \frac{\gamma(5 - 12\gamma - 5\gamma^2)}{15(1 + \gamma)^3}, \quad (3.6)$$

$$\alpha_1 = \frac{0.36 + m_1}{0.36 + m_0} (\gamma - 1) + 1, \quad (3.7)$$

$$m_1 = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{5}{32}} \frac{\gamma}{\gamma^2 - 1}, \quad (3.8)$$

$$\gamma = \frac{\bar{M}}{M_i}, \quad (3.9)$$

где \bar{M}, M_i - приведенная масса данной структуры и масса входящего иона, γ - «массовый» параметр.

Можно выбрать значение энергии ε входящего иона так, что $F(a, b, c, x) \cong 1$ при $x \cong 0$, $x > 0$, тогда зависимостью величины $\bar{\rho}_{np}$ от зарядов ионов Z_1 и Z_2 можно пренебречь и формула (3.3) примет вид:

$$\bar{\rho}_{np} = \frac{2\varepsilon}{(0.36 + m_0)(\alpha_1 + 1)}. \quad (3.10)$$

Причем значения $\bar{\rho}_{np}$ будут зависимыми только от фактора γ , т.е. от отношения массы иона ИБНП к массе входящего иона.

В работах [116, 117] говорится о том, что лучшими структурами в качестве ИБНП являются пленки оксидов металлов. Наиболее распространенными и изученными предстают пленки из оксида алюминия Al_2O_3 , причем задерживаются ионы в ИБНП за счет их рассеяния на ионах данной структуры. В работе [117] подробно исследован данный механизм задержания входящих в ИБНП ионов на основании квантово-механической атомной модели Томаса-Ферми.

Нами уточнена длина свободного пробега ионов в ионно-барьерных пленках. Впервые было рассмотрено влияние перераспределения валентных электронов между ионами ИБНП и входящими ионами при их взаимодействии. Была учтена прибавка к энергии взаимодействия, которая, согласно модели Паулинга, пропорциональна сумме энергий ионизации атомов и их электронного сродства, что ведет к уменьшению заряда входящего в ИБНП положительного иона, и, соответственно, к уменьшению длины свободного пробега этого иона [119].

Так, если входящий в ИБНП ион есть частично ионизированная молекула вида $A_m B_n^+$, то величина \bar{M} :

$$\bar{M} = \frac{M_m M_n}{C_m \alpha_n + C_n \alpha_m}, \quad (3.11)$$

где M_m , M_n - массы атомов A , B ; C_m , C_n - атомные концентрации, соответствующие относительно количеству атомов сортов A и B в молекуле $A_m B_n$; α_m , α_n - абсолютные количества атомов сортов A и B .

Наиболее вероятный заряд иона \bar{Z}_i наноструктуры в данном случае равен:

$$\bar{Z}_i = \frac{Z_m \cdot Z_n}{C_m \alpha_n + C_n \alpha_m}, \quad (3.12)$$

где Z_m, Z_n - заряды атомов сортов A, B в наноструктуре.

Глубина проникновения входящего i -го иона с энергией E_{0i} в наноструктуру (ионно-барьерная нанопленка) пропорциональна модулю проекции вектора свободного пробега иона \vec{R}_{npi} на направление составляющей вектора начальной скорости, перпендикулярного к плоской границе ИБНП так, что:

$$R_{npi} = cE_{0i}, \quad (3.13)$$

где E_{0i} - энергия входящего иона; c - коэффициент, который зависит только от выбора ионно-барьерной нанопленки и не зависит от величин R_{npi}, E_{0i} .

В условиях случайных значений величины R_{npi} , для оценки истинной глубины проникновения, удобно пользоваться статистическим усреднением величины R_{npi} так, что истинное ее значение есть $\bar{R}_{npi} = R_{npi}^{\max} / 2$ с учетом:

$$C = R_{npi}^* / \bar{E}_{0i}, \quad (3.14)$$

где R_{npi}^*, \bar{E}_{0i} - параметры эталонной системы и исследуемой при данном значении $\varepsilon = \text{const}$ из (4.4).

В настоящей работе в качестве эталонной системы была выбрана $H^+ - Al_2O_3$ с величиной $\bar{R}_{np.H^+}^* = \bar{R}_{npi}^{\max}$ по данным [116].

Соотношения (3.5) и (3.12) описывают процесс дрейфа иона, входящего в наноструктуру ИБНП с энергией E_{0i} , под действием силы со стороны электрического поля [120], что особенно актуально для ионизированных молекул остаточных газов, образовавшихся в непосредственной близости от ИБНП в результате вторичной ионной эмиссии. Изменение энергетического состояния входящего иона в результате перехода к нему некоторого количества валентных электронов с внешних оболочек ионов ИБНП ведет к уменьшению его заряда Z и

действующей на него силы со стороны внешнего электрического поля и, соответственно, к уменьшению величины $\bar{R}_{np.i}$ иона в ИБНП.

Эффект уменьшения длины свободного пробега иона, входящего в ИБНП, был описан с учетом соотношения (3.5) и нового значения заряда входящего i -го иона Z_i^0 в связи с его взаимодействием с ионами ИБНП. В рамках теории электроотрицательности ионов некоторой среды была предложена формула для электроположительности иона ионно-барьерной нанопленки ξ_p :

$$\xi_p = -(\xi_n - \xi_{n\min}), \quad (3.15)$$

где $\xi_n, \xi_{n\min}$ – значения электроотрицательности ионов по шкале Паулинга [106].

Воспользовавшись формулой (3.13), нашли истинный заряд иона Z_i^0 , входящего в наноструктурную среду с учетом перераспределения валентных электронов между этим ионом и ионами среды:

$$Z_i^0 = \frac{\xi_p^*}{\xi_p} \bar{Z}_i + \bar{Z}_i = \bar{Z}_i \left(1 - \frac{\xi_p^*}{\xi_p} \right), \quad (3.16)$$

где \bar{Z}_i - заряд иона до вхождения в структуру; ξ_p^* - электроположительность иона в опорной системе «входящий ион - ионно-барьерная нанопленка».

Выбрав эталонную систему $H_1^+ - Al_2O_3$, по данным [116] определили из [106] значение ξ_p^* и записали с учетом (3.16) в виде:

$$Z_i^0 = \bar{Z}_i \left(1 - \frac{\xi_n^* - \xi_{n\min}^*}{\xi_p} \right). \quad (3.17)$$

Полученное выражение для заряда входящего иона используется в уравнении (3.4) с целью расчета длины свободного пробега.

На рисунке 3.2 приведены зависимости средней длины свободного пробега от энергии $\bar{R}_{np.i} = f(E_0)$ для ионов H^+, O^+, CO_2^+ , входящих в пленку Al_2O_3 .

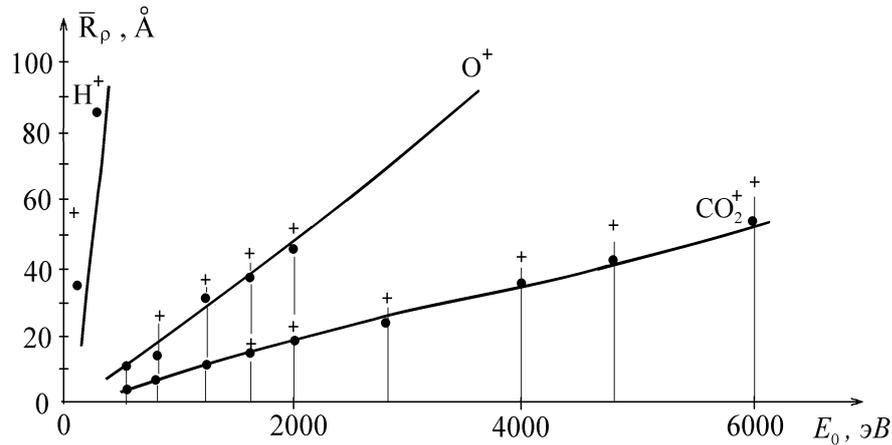


Рисунок 3.2. – Сравнение зависимости $\bar{R}_{npi} = f(E_0)$ для системы входящий ион-нанопленка Al_2O_3 по данным настоящей работы: (+) – без учета предложенного механизма взаимодействия ионов; (сплошные линии) – данные настоящей работы с учетом предложенного механизма взаимодействия ионов и (●) – экспериментальные данные [116].

Из приведенных зависимостей видно, что учет описанного нами механизма взаимодействия ведет к уменьшению \bar{R}_{npi} , причем данные в этом случае ближе к литературным [116].

Полученное согласие свидетельствует о достаточной корректности предлагаемой модели переноса.

3.2. Исследование свойств наноструктурных покрытий микроканальных пластин оптоэлектронных преобразователей применительно к проблеме долговечности фотокатодов электронных приборов

В выполненных ранее работах [78, 116, 121] обсуждались вопросы применения нанопленочных покрытий на микроканальные пластины (МКП) электронных приборов для предотвращения деструктивного воздействия положительно заряженных ионов остаточных газов, движущихся от экрана к фотокатоду, в результате обратной ионной связи. Наносимая на входную поверхность микроканальной пластины достаточно тонкая наноструктура, ионно-

барьерная нанопленка (ИБНП), способна задерживать положительные ионы в направлении фотокатода, которые при попадании на него воздействуют на вещество катода, уменьшая время его службы. В работе [116] показано, что наиболее эффективными для этих целей являются пористые наноструктуры, подобные оксидным (Al_2O_3). Однако, выбор наиболее оптимальной структуры и её параметров, влияющих на качество работы приборов, не исследовались.

Нами в работе [117] предпринята попытка построения корректной теоретической модели для выбора оптимального материала барьерной наноструктуры (ИБНП) на входной поверхности МКП. Модель основана на получении и последующем анализе данных о длинах свободных пробегов наиболее важных для работы ЭОП газовых ионов в ионно-барьерной нанопленке, возникающих при работе прибора. В качестве материалов для ИБНП по нашей оценке могут быть оксиды наиболее легких металлов, предположительно, алюминия и бериллия.

В проведенном нами исследовании с применением разработанной модели были получены и проанализированы данные о приведенных значениях средней длины свободного пробега ионов $O_2^+, N^+, CO_2^+, O^+, H_2O^+, OH^+, N_2^+, H^+$ в структурах соединений Al_2O_3 и BeO , которые по данным работы [116] наиболее способны разрушить фотокатодный слой электронного устройства.

В соответствии с уравнением (3.3), для зависимости $\bar{\rho}_{np} = f(\varepsilon)$ ввели энергетический фактор проницаемости ИБНП к входящему иону i -го сорта:

$$\bar{\xi}_i = \int_0^{\varepsilon} \frac{\partial \bar{\rho}_{i np}^*}{\partial \varepsilon} dE. \quad (3.18)$$

Величина $\bar{\xi}_i$ зависит не только от характеристик входящего иона i -го сорта, но и от состава ионно-барьерной нанопленки, что неудобно для описания ее барьерности. Поэтому более удобно пользоваться относительным усредненным фактором проницаемости для входящего иона i -го сорта:

$$\bar{\alpha}_i = \frac{\int_0^\varepsilon \frac{\partial \bar{\rho}_{inp}^0 \partial \varepsilon}{\partial \varepsilon}}{\int_0^\varepsilon \frac{\partial \bar{\rho}_{inp}^* \partial \varepsilon}{\partial \varepsilon}}, \quad (3.19)$$

где $\bar{\rho}_{inp}^0$ - есть величина, определенная в соответствии с уравнением(3.19) для входящего иона i -го сорта в выбранной опорной системе «входящий ион – ИБНП».

Для уменьшения ошибки в оценке $\bar{\alpha}_i$ надо выбрать реперную систему с достаточно надежным определением в ней параметров входящего иона и иона в составе ионно-барьерной нанопленки. В нашем случае в качестве реперной была выбрана система H^+ – ИБНП, для которой величина $\bar{\alpha}_i$ для иона H^+ ожидаемо максимальна, и для любого другого иона можно получить $\bar{\alpha}_i \leq 1$ в соответствии с уравнением (3.19).

Исходя из уравнения (3.19) определили относительный фактор барьерности ИБНП для входящего иона i -го сорта как величину:

$$\bar{\beta}_i'' = 1/\bar{\alpha}_i, \quad (3.20)$$

где значение $\bar{\alpha}_i$ было найдено из уравнений (3.3) и (3.19), полагая $F(a,b,c,x) \cong 1$:

$$\bar{\alpha}_i = \frac{J_0^*(\varepsilon_0)}{(0.36 + m_0)(\alpha_1 + 1)}. \quad (3.21)$$

Здесь $J_0^*(\varepsilon_0) = (0.36 + m_0^*)(\alpha_1^* + 1)$ с параметрами m_0^*, α_1^* для реперной системы и с параметрами m_0, α_1 для исследуемой системы.

Из уравнений (3.20) и (3.21) следует, что величина $\bar{\beta}_i''$ характеризует барьерные свойства пленки. Чем выше $\bar{\beta}_i''$, тем лучше её ионно-барьерные свойства.

Нами произведены расчеты величин $\bar{\alpha}_i$ и $\bar{\beta}_i''$ для систем: «входящий ион – пленка Al_2O_3 » и «входящий ион – пленка BeO » [104]. В качестве исследуемых входящих ионов были взяты газовые ионы $O_2^+, N^+, CO_2^+, O^+, H_2O^+, OH^+, N_2^+, H^+$. Исходные параметры ионов для реперной системы $H^+ - Al_2O_3$ взяты из данных в

работе [116], а для реперной системы $H^+ - BeO$ с использованием непосредственного расчета для величины $\bar{\gamma}_i = M / M_i$ - из уравнений (3.20), (3.21). Все полученные значения помещены в таблицах 3.1-3.3.

Таблица 3.1. – Значения величин $\bar{\gamma}_i, \bar{\alpha}_i$ для ионов, входящих в наноструктуру Al_2O_3 .

Вид входящего иона								
параметр	O_2^+	N^+	CO_2^+	O^+	H_2O^+	OH^+	N_2^+	H^+
$\bar{\gamma}_i$	1,195	1,366	0,434	1,195	1,2	1,125	1,366	18,968
$\bar{\alpha}_i$	0,357	0,473	0,435	0,357	0,165	0,207	0,473	1,000

Таблица 3.2. – Усредненные значения величин $\bar{\beta}_i''$ для отдельных групп ионов, входящих в наноструктуру Al_2O_3 , в зависимости от параметра $\bar{\gamma}_i$.

Вид группы ионов			
параметр	O^+, OH^+, H_2O^+	$O_2^+(O^+)$	CO_2^+
$\bar{\gamma}_i$	1,17	1,28	0,43
$\bar{\beta}_i''$	4,56	2,8	6,06

В таблице 3.3 приведены полученные прогнозируемые значения $\bar{\beta}_i''$ для системы со структурой оксида бериллия BeO .

Таблица 3.3. – Усредненные значения величин $\bar{\beta}_i''$ для отдельных групп ионов, входящих в наноструктуру BeO , в зависимости от параметра $\bar{\gamma}_i$.

Вид группы ионов			
параметр	O^+, OH^+, H_2O^+	$O_2^+(O^+)$	CO_2^+
$\bar{\gamma}_i$	0,68	0,72	0,26
$\bar{\beta}_i'' \times 10^3$	0,71	2,07	0,01

Проанализировав данные из таблиц 3.1-3.3, сделали следующие выводы:

1. Во всех исследуемых случаях четко просматривается зависимость прозрачности и барьерности систем «входящий ион - ионно-барьерная нанопленка» от «массового» фактора $\bar{\gamma}_i = \frac{\bar{M}}{M_i}$. Видно, что ионно-барьерные свойства нанопленок на основе Al_2O_3 выражены в меньшей степени, чем для пленок VeO , что наглядно демонстрируется на рисунках 3.3 и 3.4.

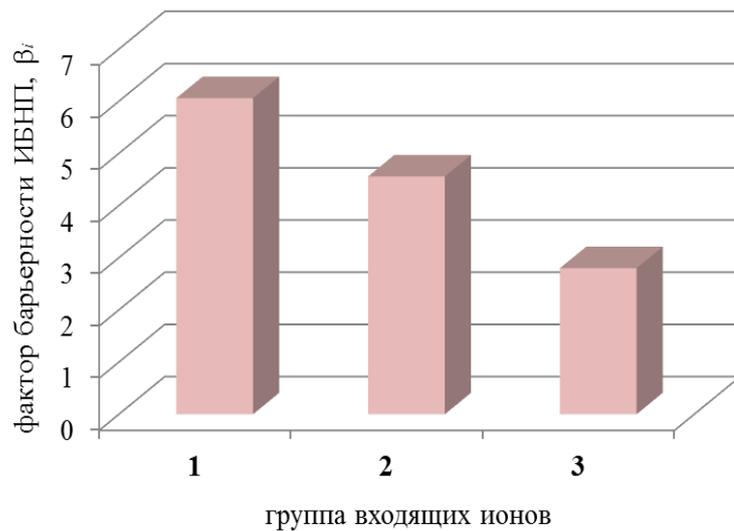


Рисунок 3.3. – Гистограмма зависимости фактора барьерности ионно-барьерной нанопленки Al_2O_3 от различных групп входящих ионов:

1 - CO_2^+ ; 2 - $\text{O}^+, \text{OH}^+, \text{H}_2\text{O}^+$; 3 - $\text{O}_2^+(\text{O}^+)$.

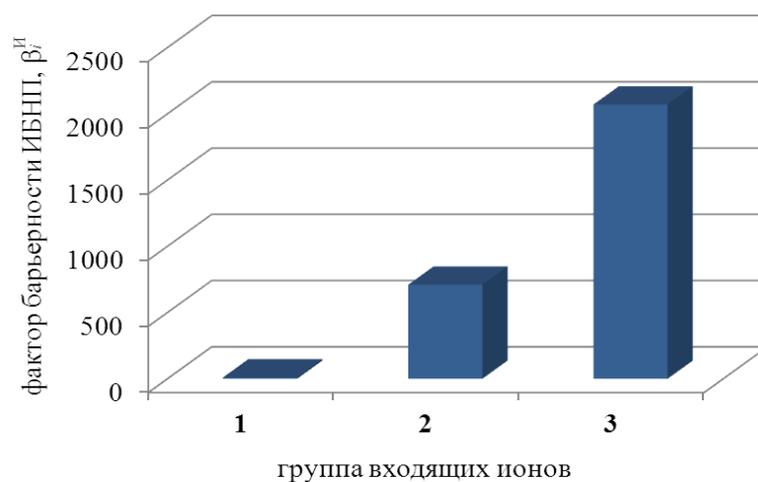


Рисунок 3.4. – Гистограмма зависимости фактора барьерности ионно-барьерной нанопленки VeO от различных групп входящих ионов:

1 - CO_2^+ ; 2 - $\text{O}^+, \text{OH}^+, \text{H}_2\text{O}^+$; 3 - $\text{O}_2^+(\text{O}^+)$.

2. Прогнозируемое ожидание большого значения фактора $\bar{\beta}_i''$ для BeO подтвердилось полученным большим значением $\bar{\beta}_i'' \cong 10^3$ и в данном случае объяснимо большим сечением рассеяния для входящих ионов на ионах структуры BeO. Сделанный нами вывод об эффективности пленок BeO ожидает своего экспериментального подтверждения.

3.3. Влияние истинно вторичных электронов на разрешающую способность электронно-оптического преобразователя

В данной работе рассматривается возможность улучшения разрешающей способности изображения электронно-оптических преобразователей, содержащих МКП с пленкой из Al_2O_3 . В работе [122] показано, что разрешающая способность может быть улучшена для пленок с толщиной $46 \div 282$ нм при уменьшении энтропийной размытости энергии входного пучка электронов. А в работе [116] указывается на ухудшение разрешающей способности приборов при использовании пленок толщиной 10-20 нм при типичных значениях энергий входящих электронов в пределах $2 \div 4$ кэВ.

Мы проанализировали возможности улучшения разрешения изображения, создаваемого ЭОП на базе МКП с ионно-барьерной пленкой, при увеличении энергии входящих электронов до величины порядка 40000 эВ. В этой области энергий решающую роль могут играть истинно вторичные электроны, способные внести заметный вклад в изменение разрешающей способности электронного изображения.

В работе [123] нами получены усредненные зависимости относительного интегрального разрешения изображения ξ_i от коэффициента рождаемости истинно вторичных электронов χ_i (равного отношению потока исключительно истинных вторичных электронов, образовавшихся в среде БП к полному потоку на выходе из среды МКП при отсечке потока в зазоре барьерная пленка – МКП) при различных значениях энергии входящих в барьерную пленку электронов E_0 и толщины барьерной пленки d .

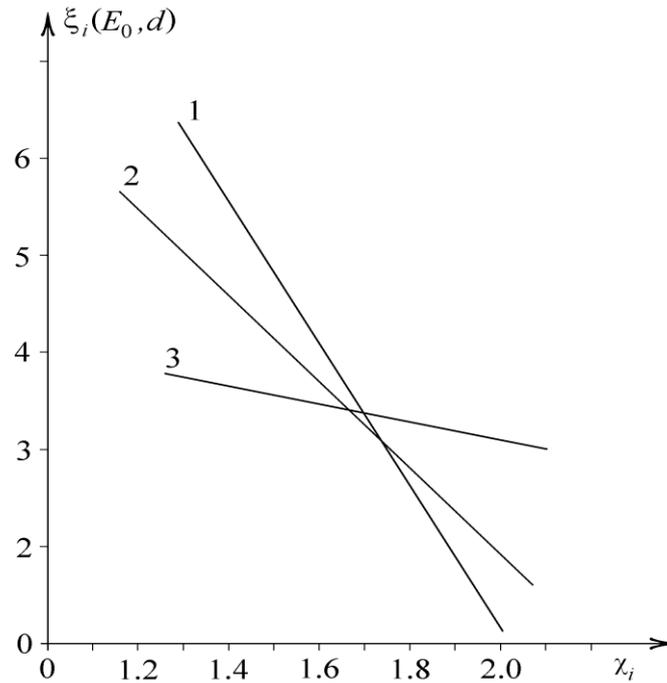


Рисунок 3.5. – Зависимость относительного интегрального разрешения изображения ξ_i от коэффициента «размножения» электронов χ при различных значениях E_0, d : 1) $d = 58$ нм, $E_0 = 15$ кэВ; 2) $d = 92$ нм, $E_0 = 31$ кэВ; 3) $d = 182$ нм, $E_0 = 42$ кэВ.

Сделан вывод об уменьшении влияния истинно вторичных электронов на размытие энергии при увеличении E_0, d, χ .

Также в работе [123] нами получена формула для относительного параметра качества разрешения $\Delta\bar{R}_i$:

$$\Delta\bar{R}_i = \frac{1}{\xi_i(E_0, d)}. \quad (3.22)$$

Как видно из (3.22), величина $\Delta\bar{R}$ в обратной зависимости от функции $\xi_i(E_0, d)$. С увеличением толщины барьерной пленки и исходной энергии электронов при росте коэффициента размножения истинно вторичных электронов $\chi_i = 1.1 \div 2.0$ параметр разрешения $\Delta\bar{R}_i$ увеличивается.

Причем, при некоторых максимальных E_0 и d получили $\Delta\bar{R}_i \cong const$.

3.4. Исследование ионно-дрейфовой нестабильности при работе МКП

Известно [124, 125], что при работе МКП происходит изменение ее коэффициента усиления. В литературе [126, 127, 128] рассматриваются три основные причины: (1) десорбция молекул с поверхности пластины при электронной бомбардировке и, соответственно, падение усиления, либо (2) стимулированная в электрическом поле под действием электронной бомбардировки миграция ионов щелочных металлов в эмиссионном слое канала МКП, (3) уменьшение сопротивления выходной части МКП в результате электронной бомбардировки, приводящей к уменьшению разности потенциалов выходной части канала.

В связи с этим, была поставлена задача - выяснить, чем определяется такое поведение зависимости усиления МКП от ее наработки.

Кроме определения зависимости коэффициента усиления МКП от величины снятого с ее выхода заряда, представляет интерес определения предела инжекционной стойкости к прохождению потока электронов в каналах МКП для традиционной пары стекол: свинцово-силикатного С87-2 (6Ва-4) и боратного С78-5 (Х230). С этой целью исследовалось изменение коэффициента усиления МКП в зависимости от ее технологической предыстории.

Пластины с нанесенной на входную поверхность ионно-барьерной пленкой из Al_2O_3 помещались в вакуумированный макет ЭОП, имевший фотокатод, фотография которого представлена на рисунке 3.6.

Блок питания обеспечивал подачу ускоряющего тянущего напряжения между фотокатодом и входом МКП, необходимого для работы МКП, и напряжения между выходом МКП и коллектором (экраном), необходимого для сбора усиленного МКП потока электронов. Схема включения позволяла контролировать входной ток (для контроля усиления МКП) и выходной ток для определения прошедшего через МКП заряда. Блок-схема приведена на рисунке 3.7.



Рисунок 3.6. – Фотография вакуумированного макета ЭОП для исследования неустойчивости коэффициента усиления МКП.

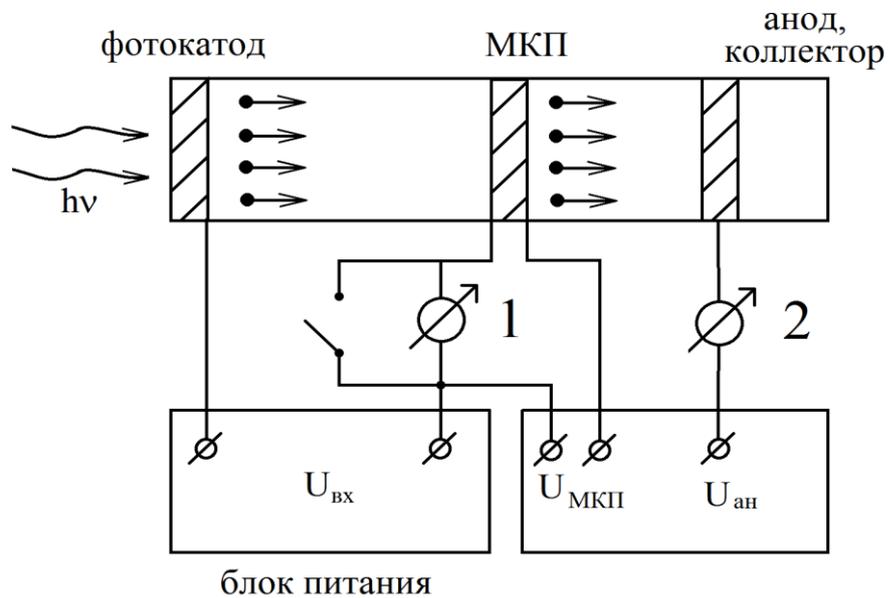


Рисунок 3.7. – Блок-схема измерительной установки:

1 – Измеритель входного тока В7-30;

2 – Измеритель выходного тока М-95.

При определении коэффициента усиления МКП для измерения входного тока отключали блок питания МКП и анода (экрана ЭОП) и размыкали вход измерителя входного тока прибора В7-30. После измерения входного тока вход В7-30 закорачивали (кнопка замыкания имеется на самом приборе) и подключали блок питания МКП и экрана. При установке исходного (до начала процесса наработки) напряжения МКП измеряли выходной ток прибором М-95. Отношение тока выходного к входному давало текущий коэффициент усиления МКП после ее наработки.

Типичные зависимости коэффициента усиления от прошедшего заряда для различных образцов приведены на рисунках 3.8 и 3.9.

Как видно из рисунков 3.8 и 3.9, характер изменения усиления МКП при начале ее работы целиком определяется предысторией ее изготовления. Видно, что при низкотемпературном спекании (891К) и восстановлении (693-723К) (рисунок 3.8) сразу наблюдается падение коэффициента усиления. При повышении температуры восстановления кривые $K(Q)$ идут вверх, демонстрируя рост на начальном участке (кривая 4). При высокотемпературном спекании (рисунок 3.9) в начале работы всегда наблюдается рост усиления МКП (с уменьшением рабочего напряжения).

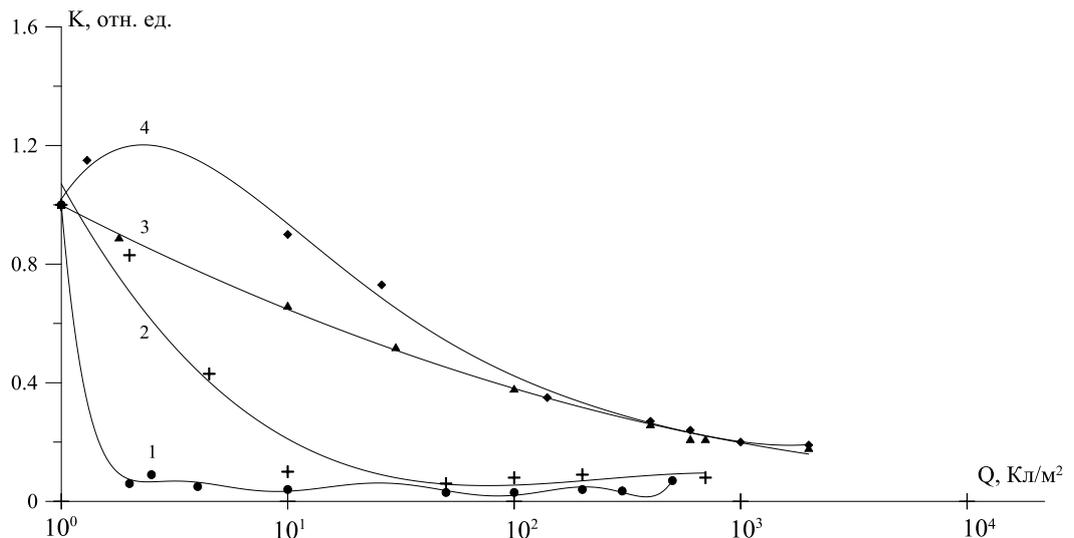


Рисунок 3.8.—Зависимость коэффициента усиления МКП от снятого заряда Q :

кривая 1 – $T_{\text{сп}} = 865\text{К}$, $T_{\text{восст}} = 693\text{К}$; кривая 2 – $T_{\text{сп}} = 891\text{К}$, $T_{\text{восст}} = 693\text{К}$;

кривая 3 – $T_{\text{сп}} = 865\text{К}$, $T_{\text{восст}} = 723\text{К}$; кривая 4 – $T_{\text{сп}} = 891\text{К}$, $T_{\text{восст}} = 723\text{К}$.

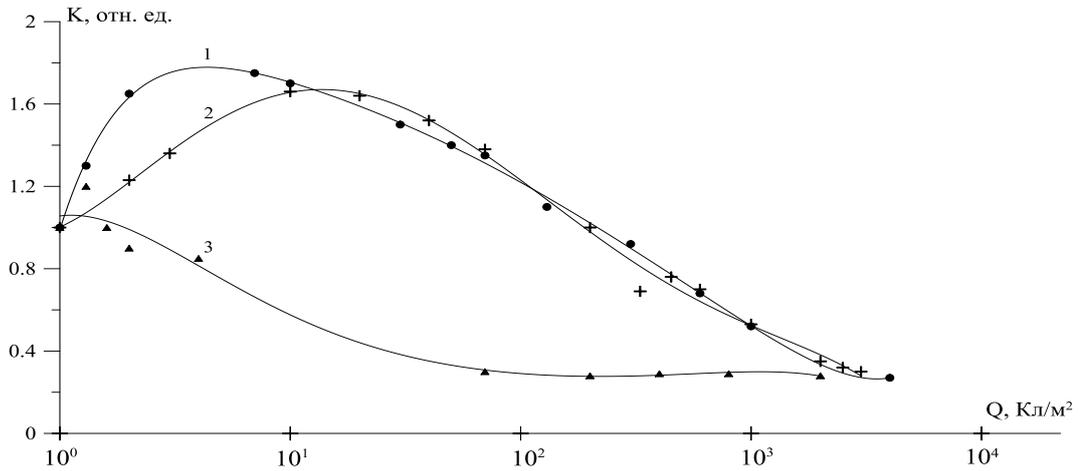


Рисунок 3.9.—Зависимость коэффициента усиления МКП от снятого заряда Q :

кривая 1 – $T_{\text{сп}} = 911\text{К}$, $T_{\text{восст}} = 743\text{К}$;

кривая 2 – $T_{\text{сп}} = 911\text{К}$, $T_{\text{восст}} = 723\text{К}$;

кривая 3 – $T_{\text{сп}} = 911\text{К}$, $T_{\text{восст}} = 693\text{К}$.

Такое поведение нельзя объяснить только десорбцией газов с поверхности каналов пластин, которая может приводить к возникновению ионной обратной связи в канале МКП, увеличивающей ее выходной ток, что должно было бы иметь одинаковый характер для всех пластин.

Поскольку макет ЭОП для испытаний МКП содержал мультищелочной фотокатод, то возникло опасение, что полученные результаты являются следствием его использования в макете прибора, хотя полученные зависимости — явно неслучайные и показывают связь с процессом изготовления МКП. Чтобы окончательно развеять эти сомнения, были изготовлены макеты приборов, содержащие вместо фотокатода две микроканальные пластины, включенные «шевроном» (рисунок 3.10), чтобы иметь запас по усилению входного тока.

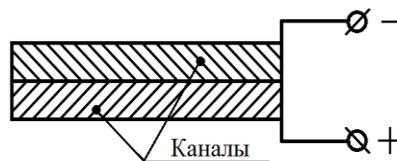


Рисунок 3.10. – Шевронное включение МКП.

Входная поверхность сборки могла освещаться через окно из фтористого магния, прозрачного в ультрафиолетовой области, часто использующееся при изготовлении солнечно-слепых ФЭУ. Эксперимент показал полную тождественность результатов, полученных на приборах с щелочным фотокатодом и на приборах с МКП.

Оказалось, что для пластин с высокой температурой спекания коэффициент усиления имеет релаксационный характер, что связано с появлением на поверхности МКП мигрирующих ионов щелочных металлов, переходящих при спекании при высокой температуре из стекла жилы Х230 в стекло 6Ва4 канала МКП, либо диффундирующие из объема пластин при высокотемпературном термоводородном восстановлении. Таким образом, удалось объяснить двойственность поведения усиления МКП при ее работе. Но из полученных данных можно заметить и различное поведение усиления МКП (спеченных при различных температурах) после его начальных резких изменений. Высокотемпературные МКП после прохождения заряда порядка $5 \cdot 10^2$ Кл/м² имеют более высокое усиление, но и большую крутизну уменьшения усиления при росте количества снятого заряда, чем «низкотемпературные» пластины.

После построения зависимостей коэффициента усиления МКП от величины снятого заряда мы обратили внимание на наличие зависимости вида кривой $K(Q)$ от термической предыстории исследуемых пластин, особенно, величины роста коэффициента усиления МКП при ее работе. Поэтому, для поиска ответа о причинах такого поведения полученных кривых, были построены зависимости максимального прироста усиления МКП (по сравнению с начальным) от температуры спекания (рисунок 3.11) и температуры термоводородного восстановления (рисунок 3.12) для исследованных пластин.

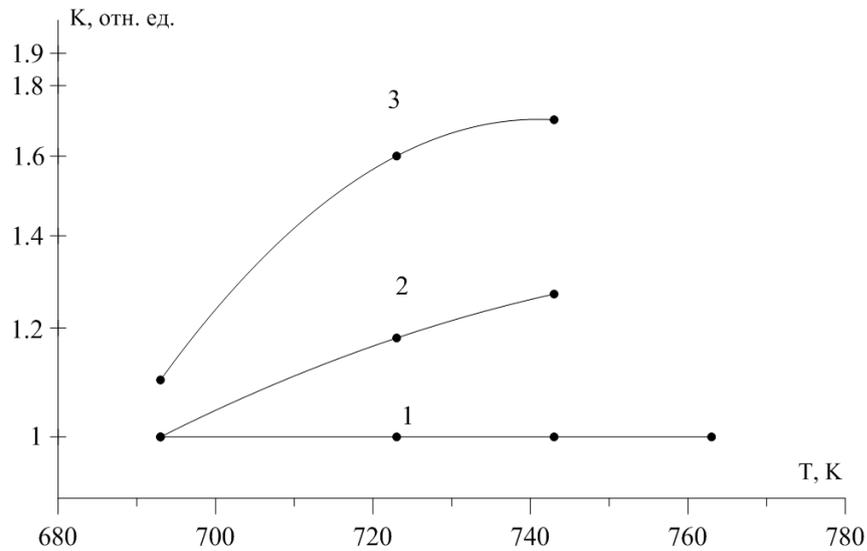


Рисунок 3.11. – Зависимости максимального возрастания коэффициента усиления МКП (на начальном участке работы) от температуры восстановления пластин, полученных при различных температурах спекания:

кривая 1 – $T_{\text{сп}} = 865 \text{ K}$; кривая 2 – $T_{\text{сп}} = 891 \text{ K}$; кривая 3 – $T_{\text{сп}} = 911 \text{ K}$.

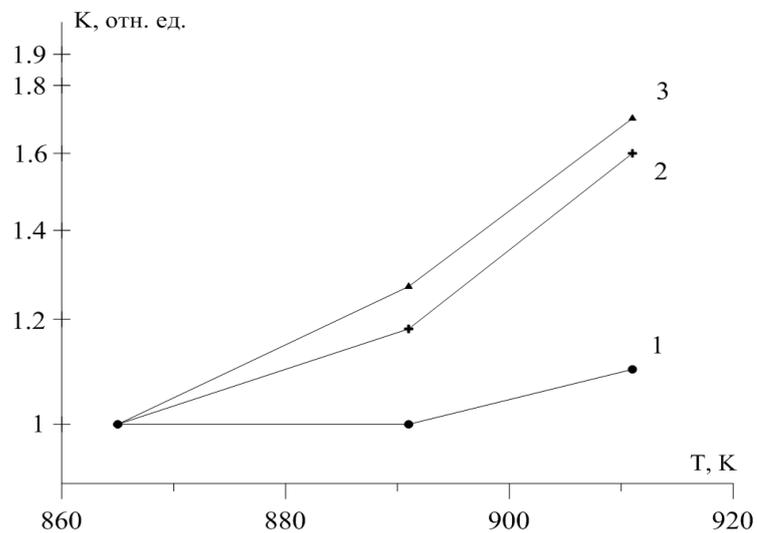


Рисунок 3.12. – Зависимость максимального возрастания усиления МКП (на начальном участке работы) от температуры спекания при температурах восстановления: 1- 693 K; 2-723 K; 3-743K.

Как видно из приведенных рисунков, имеется вполне определенная закономерность поведения избыточного усиления от предшествовавшего термического воздействия на МКП. Для выявления механизма этого воздействия полученные зависимости были перестроены.

На рисунке 3.13 показано семейство зависимостей максимального возрастания коэффициента усиления МКП на начальном участке $K(Q)$ от обратной абсолютной температуры спекания МКП (в градусах Кельвина), а параметром является температура термоводородного восстановления.

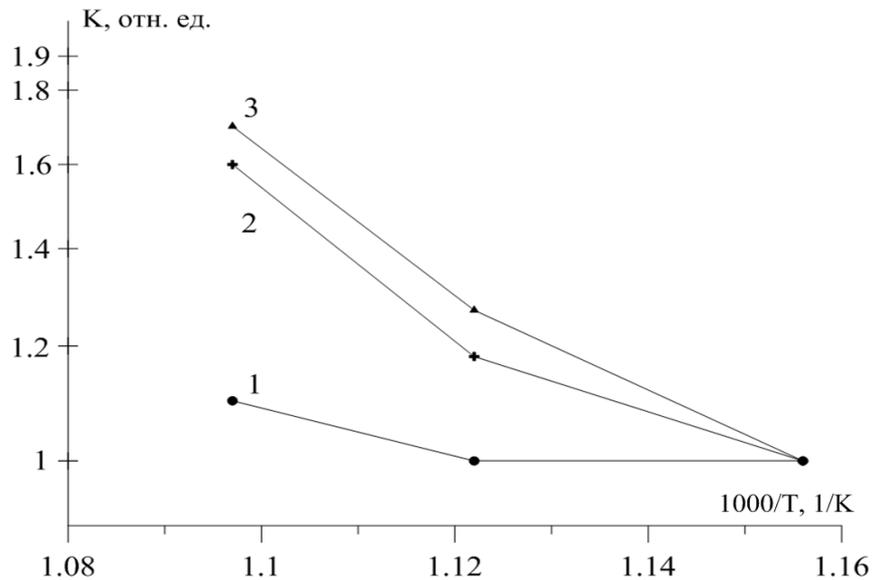


Рисунок 3.13. – Зависимость максимального возрастания усиления МКП (на начальном участке работы) от температуры спекания при температурах восстановления: 1- 693 К; 2-723 К; 3-743К.

Полагая, что избыточный коэффициент усиления пропорционален величине избыточного положительного заряда ионов, освобождающихся при электронной бомбардировке, можно считать, что на рисунке 3.13 показана зависимость роста концентрации ионов в эмиссионном слое от температуры спекания. Видно, что кривые имеют разный наклон и, соответственно, процессы имеют разную энергию активации. Участку с большей крутизной соответствует энергия активации порядка 1,1 эВ, а с меньшей крутизной - порядка 0.6 эВ. Полученные значения энергии активации коррелируют со значениями, полученными для

диффузии ионов K и Na соответственно [129]. В пользу того, что в эмиссионном слое присутствуют 2 типа ионов, также свидетельствует тот факт, что наблюдаемый максимальный рост усиления не превышает двух раз. В то время как, для достижения такого роста требуется увеличить заряд, снятый с МКП, более чем в 10 раз, а не в 2 раза, как можно было бы ожидать для однотипного процесса генерации ионов. По всей видимости, начальный рост обеспечивается более легкими ионами натрия и поддерживается далее более тяжелыми ионами калия.

На рисунке 3.14 изображено семейство зависимостей максимального возрастания коэффициента усиления МКП на начальном участке $K(Q)$ от обратной абсолютной температуры термоводородного восстановления (в градусах Кельвина), а параметром является температура спекания пластин.

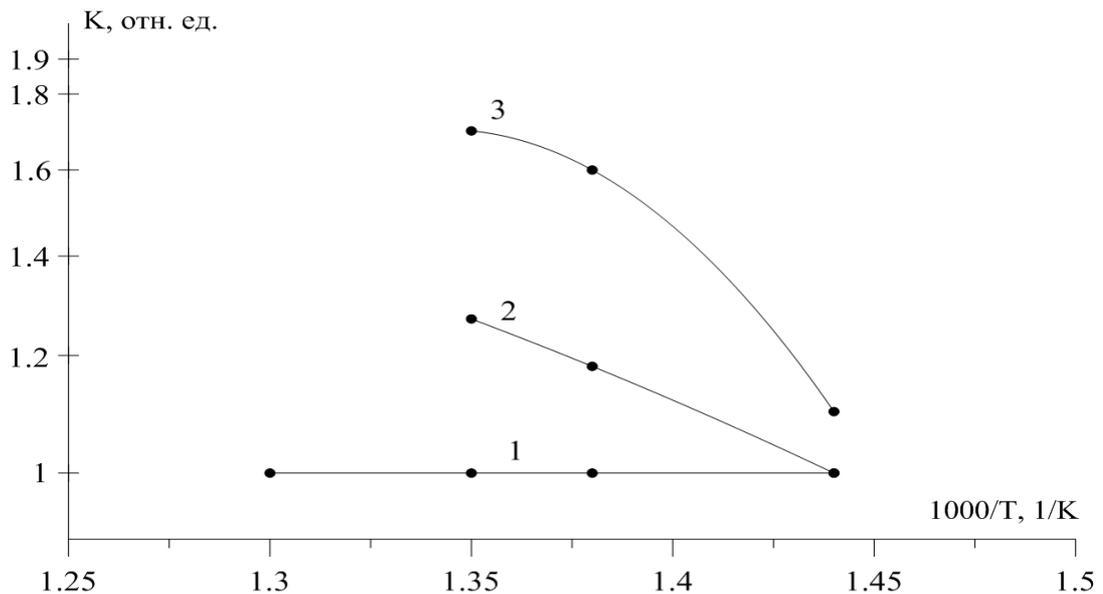


Рисунок 3.14. – Зависимости максимального возрастания коэффициента усиления МКП (на начальном участке работы) от обратной температуры восстановления пластин, полученных при различных температурах спекания:

кривая 1 – $T_{сп}=865$ К; кривая 2 – $T_{сп}=891$ К; кривая 3 – $T_{сп}=911$ К.

Видно, что при низких температурах спекания в исследованном диапазоне температур термоводородного восстановления не наблюдается присутствие

щелочных металлов в эмиссионном слое. При повышении температуры спекания активируется дрейф ионов щелочных металлов через границу раздела стекол. Рост температуры восстановления приводит к процессу роста их концентрации в эмиссионном слое с энергией активации порядка 0.26 – 0.4 эВ, обеспечивающей процесс освобождения ионов натрия и калия. Величина 0.26 эВ коррелирует с энергией активации выхода Na на поверхность свинцово-силикатного стекла при термообработке в водороде, полученной в работе [143]. Изгиб кривой 3 в области высоких температур свидетельствует о достижении максимально возможного количества освобожденных ионов (кривая входит в насыщение).

Таким образом, процесс проявления влияния ионов на усиление в МКП происходит в 2 стадии:

На первой стадии, на операции спекания пластин, происходит процесс взаимной диффузии калия и натрия навстречу друг другу.

На второй стадии (после вытравливания растворимой жилы из канала), на стадии термоводородного восстановления, происходит освобождение щелочных металлов в эмиссионном слое. Этот процесс идет с меньшей энергией активации (порядка 0.26-0.4 эВ). С ростом температуры спекания растет энергия активации освобождения ионов щелочных металлов при термоводородной обработке МКП. Энергия активации 0.4 эВ характеризует энергию активации диффузии молекул водорода в SiO_2 [129]. То можно считать, что при высоких температурах спекания освобождение ионов щелочных металлов ограничено диффузией молекул водорода в эмиссионном слое МКП. Наиболее вероятно, что основная генерация ионов происходит в районе выхода канала МКП, где наибольший поток электронов стимулирует их высвобождение. Можно предположить, что процесс выхода ионов на поверхность в районе металлического электрода также стимулируется силами зеркального изображения. О том, что наибольшее скопление ионов щелочных металлов наблюдается в области металлизации МКП, сообщалось в работе [130].

Дополнительным свидетельством того, что при спекании МКП происходит изменение в ее составе, могут служить данные, полученные в работе [131], по исследованию токов поляризации (рисунок 3.15) и деполяризации (рисунок 3.16)

МКП, полученных при различных режимах спекания и восстановления. Кривые поляризации у всех пластин достаточно монотонные и не имеют значительных отличий. При смене полярности напряжения на МКП ионы, собранные вблизи металлического электрода, начинают дрейфовать в обратную сторону. Видно, что слабовосстановленная МКП и МКП, полученная при «низких» температурах спекания и восстановления, имеют один пик тока на релаксационных кривых, а МКП, полученная при более высоких температурах спекания и восстановления, имеет 2 хорошо разрешаемых пика.

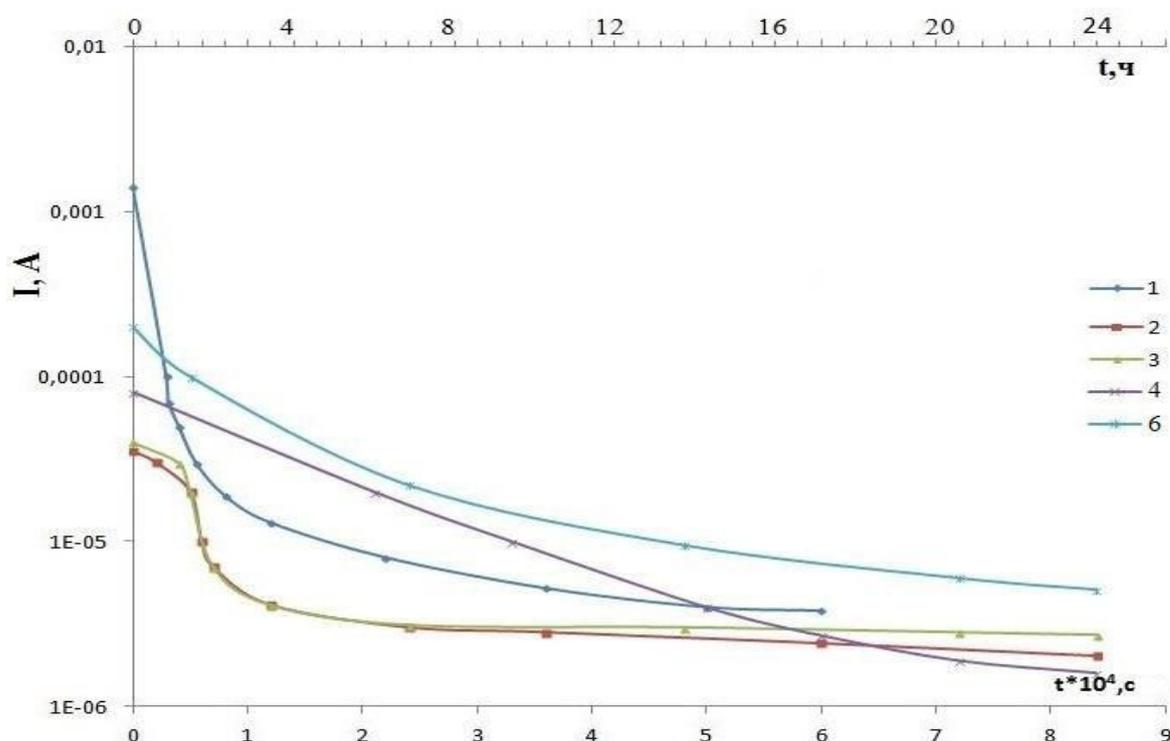


Рисунок 3.15. – Кинетика спада тока проводимости при 623 К:

- 1 – стекло 6Ba4; 2 – невосстановленная МКП; 3 – слабовосстановленная МКП;
 4 – МКП, восстановленная при 693К; 5 – МКП, восстановленная при 743К,
 6-МКП, восстановленная при 881К [131].

С учетом вышеизложенных данных о «дозовой» зависимости коэффициента усиления МКП можно понять, что пики на кривой 6 рисунка 3.16 соответствуют дрейфу ионов натрия и калия.

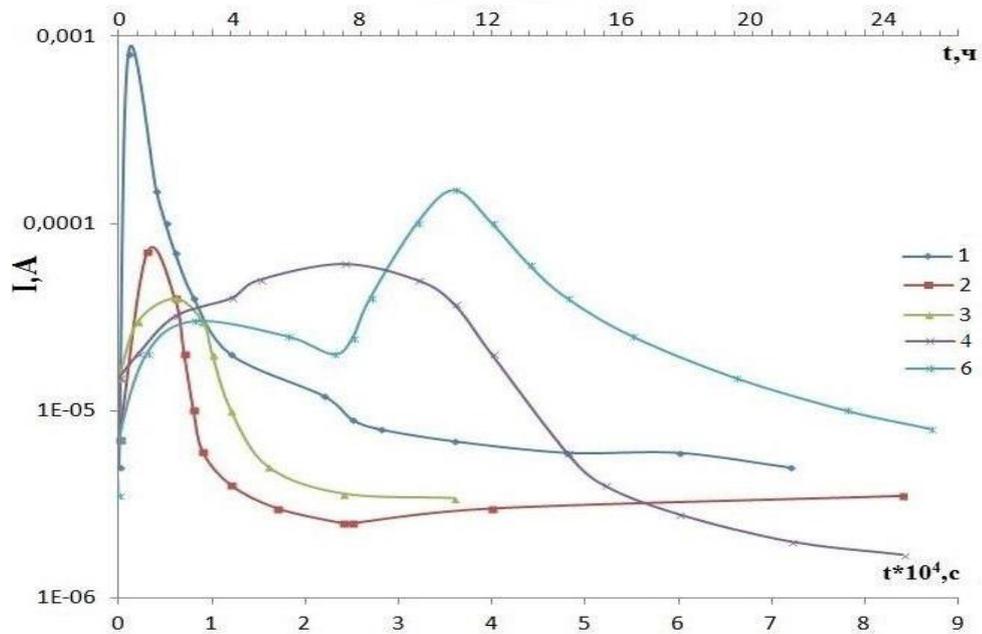


Рисунок 3.16. – Влияние смены полярности на изменение полярности МКП для образцов, приведенных на рисунке 3.14 [131].

В череду работ, результаты которых вызвали у нас интерес, можно отнести работу [132]. В данной работе исследовались токовые шумы МКП (фликкер-шум) в диапазоне частот 1-100Гц для «свежеизготовленных» пластин. Было обнаружено, что шумы, в основном, следовали зависимости $1/f$ в полосе частот 1-50 Гц, но у восстановленных МКП имелся локальный максимум спектральной плотности шумовой ЭДС в области частот 6-10 Гц. Наблюдающийся скачок спектральной плотности шумовой ЭДС убирался при прогревах МКП в вакууме при температуре 600-700 К. В теоретических работах, посвященных $1/f$ шуму, предполагается существование процессов, влияющих на проводимость, протекающих с непрерывным спектром времен релаксации, каждое из которых описывается выражением:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT),$$

где τ – время релаксации метастабильного состояния, τ_0 – среднее значение периода тепловых колебаний решетки (порядка 10^{-13} с), E_a – энергия активации метастабильного состояния, k - постоянная Больцмана, T – абсолютная

температура [133]. Поскольку в спектре шума обнаруживается максимум с частотой 8 ± 2 Гц, т.е. τ порядка 0.125с , то можно вычислить энергию активации процесса, вызвавшего пик на спектральной зависимости $1/f$ токового шума МКП. Для указанного выше времени τ , приняв частоту колебаний решетки порядка 10^{13} Гц, энергия активации процесса, вызывающего появление скачка спектральной плотности фликкер-шума, может быть оценена величиной порядка $0,72$ эВ. Это значение хорошо совпадает с полученным нами значением для энергии активации дрейфа ионов натрия в эмиссионном слое канала МКП. Таким образом, именно миграция ионов натрия приводит к появлению характерных шумоподобных флуктуаций тока проводимости МКП.

Как уже упоминалось, одной из причин уменьшения усиления МКП считается изменение сопротивления канала в результате электронной бомбардировки [128].

В работе [134] в качестве доказательства этой версии приводится эксперимент, в котором поработавшая пластина, после поворота ее в измерительной ячейке на 180 градусов, продемонстрировала усиление, превосходящее исходное (до переворота). С учетом полученных нами данных этот результат также можно объяснить наблюдавшейся нами ионно-дрейфовой нестабильностью. При работе пластины, в результате дрейфа, освобождаемые ионы щелочных металлов собираются на отрицательном электроде МКП. При ее перевороте контакт с собранными ионами начинает их испускать, что приводит к наблюдаемому росту усиления МКП. Возможно, что процесс изменения усиления, в результате шунтирования выходной части канала МКП, также вносит свой вклад наряду с ионно-дрейфовым механизмом. На рисунке 3.17 приведена полученная нами зависимость начала дозы прекращения резкого падения усиления МКП от величины ее сопротивления. Видно, что некоторая зависимость есть, а именно, уменьшение сопротивления МКП отодвигает точку уменьшения усиления по оси снятого заряда. Но этот процесс, как видно из аппроксимации этой кривой, имеет предел (пунктир на рисунке 3.17), что свидетельствует о том,

что процесс изменения сопротивления не является единственной причиной падения усиления МКП.

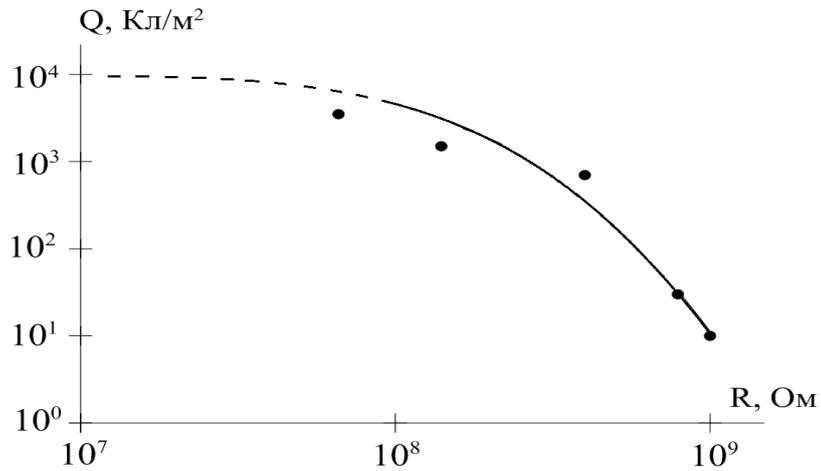


Рисунок 3.17. - Зависимость начала дозы прекращения резкого падения усиления МКП от величины ее сопротивления.

Приведенные выше результаты, позволяют понять причину смещения максимумов пиков на рисунке 3.9 кривой 2 относительно кривой 1. Как нам представляется, максимум на кривой 1 вызван стартом дрейфа ионов натрия, а максимум на кривой 2 связан с «вступлением в дело» менее подвижных ионов калия. Нетрудно представить, что если в составе стекла произвести замену подвижных ионов натрия на ионы более тяжелого элемента чем калий (например, на ионы цезия или рубидия), то зона работы МКП с максимальным усилением значительно расширится, что положительно скажется на виде кривой зависимости усиления МКП от величины снятого заряда в процессе работы ЭОП.

После получения вышеприведенных зависимостей усиления МКП от величины снятого заряда $K(Q)$ (рисунок 3.8 и рисунок 3.9) возник вопрос о том, насколько термостабильно состояние усилительных свойств МКП.

Для ответа на этот вопрос была исследована зависимость коэффициента остаточного усиления МКП (после снятия с ее выхода заряда порядка 1000 Кл/м²) от температуры изохронных отжигов.

Использовался макет ЭОП с двумя МКП вместо фотокатода, находящийся при непрерывной откачке на вакуумном посту при остаточном давлении порядка 10^{-5} Па. Макет мог прогреваться с помощью внешней печи до температуры порядка 573К. Полученная зависимость остаточного коэффициента усиления от температуры вакуумного изохронного отжига приведена на рисунке 3.18.

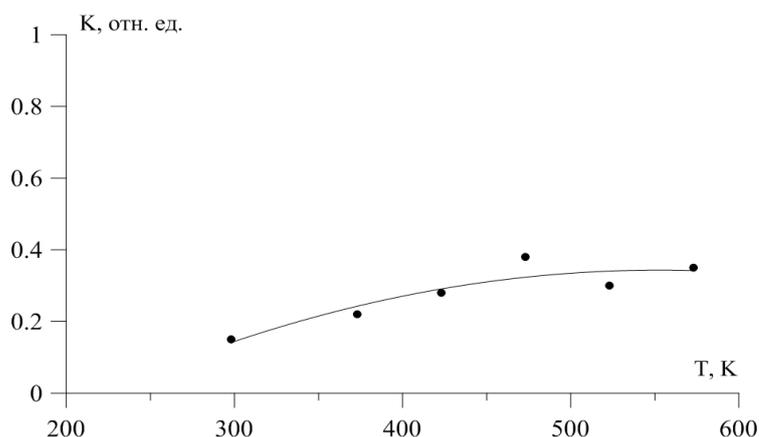


Рисунок 3.18. - Зависимость остаточного усиления МКП от температуры вакуумного изохронного отжига.

На рисунке 3.19 приведена зависимость изменения рабочего напряжения МКП (напряжения, при котором достигается усиление МКП $K = 10^3$) в ходе изохронных отжигов.

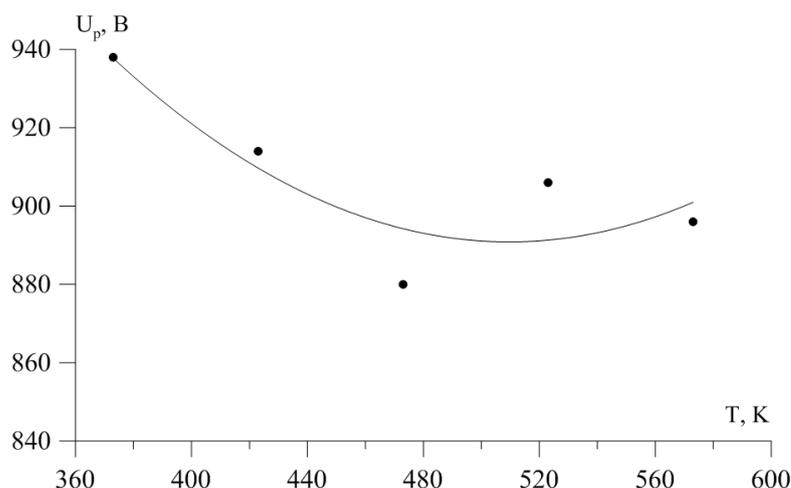


Рисунок 3.19. — Зависимость рабочего напряжения «деградированной» МКП от температуры вакуумного отжига.

Время прогрева при каждой температуре составляло 30 минут. Из приведенной зависимости видно, что в результате прогрева происходит восстановление усиления МКП, причем, после 437К усиление не меняется, и даже при 573К коэффициент усиления МКП не восстановился до исходного, кривая входит в насыщение. Совершенно очевидно, что при вакуумном прогреве не произойдет реадсорбция десорбированных при электронном обезгаживании остаточных газов с поверхности каналов МКП. Если бы падение усиления в области величин снятого заряда было бы полностью вызвано электронным обезгаживанием поверхности каналов МКП, то не произошло бы изменение усиления поработавшей МКП при ее прогреве. Та часть усиления МКП, которая не «восстановилась» при прогреве, и может быть приписана десорбции газов при электронной бомбардировке канала МКП. Что касается той доли усиления, которая выросла при прогреве, то она служит свидетельством того, что электронная десорбция газов не является единственной причиной падения усиления в рассматриваемой области величин снятого с МКП заряда. С помощью рисунок 3.20, показывающего зависимость остаточного усиления от обратной абсолютной температуры, можно определить энергию активации процесса восстановления усиления МКП.

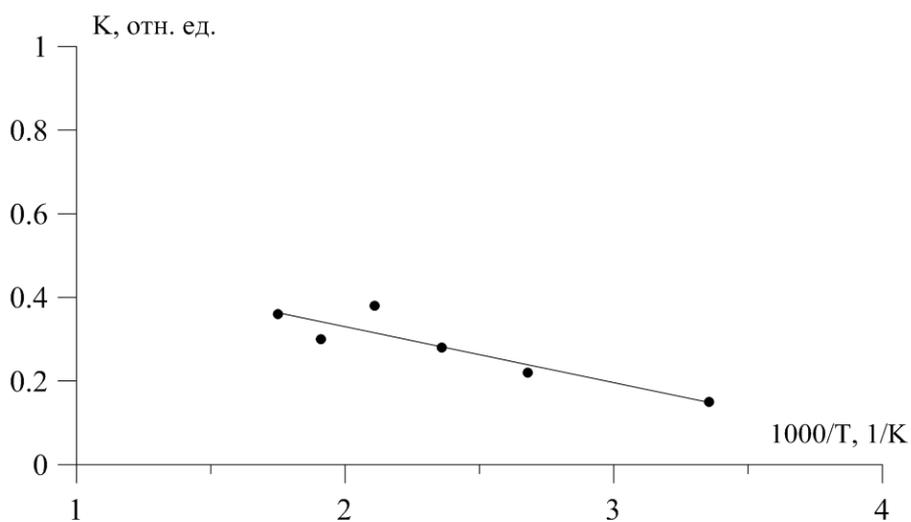


Рисунок 3.20. – Зависимость остаточного усиления МКП от обратной температуры при изохронном отжиге.

Полученное значение энергии активации (порядка 0.09 эВ) может свидетельствовать о процессе термической разрядки мелких электронных ловушек в эмиссионном слое канала МКП. И судя по малой величине процесса термической депопуляции этих ловушек, за достаточно длительное время, в перерыве работы ЭОП, может происходить восстановление усиления и при комнатной температуре. Причиной существования этих ловушек могут быть «оборванные» и «растянутые» связи в диэлектрическом эмиссионном слое как «биографические», так и созданные при его электронной бомбардировке в процессе работы МКП. В работе [135] показано, что мелкие центры захвата - кулоновски отталкивающего типа и могут быть связаны с дефектами двуокиси кремния, а именно с вакансиями кислорода типа напряженной $\equiv \text{Si} - \text{Si} \equiv$ связи и (или) одиночными дефектами типа $\text{O}_3 \equiv \text{Si}$. Мелкие центры захвата с аналогичными параметрами также образуют ионы Na, чей кулоновский потенциал при взаимодействии с матрицей SiO_2 и приводит к малым сечениям захвата.

Таким образом, обнаружен вклад «мелких» электронных ловушек в процесс изменения усиления МКП при ее работе.

Считая, что изменение рабочего напряжения связано с изменением потенциала, вызванным накоплением отрицательного заряда в выходной части канала МКП, можно, используя подход, предложенный в работе [136], рассчитать поверхностную плотность заряда, а зная какое количество электронов прошло через канал, вычислить вероятность захвата электрона ловушками, и тем самым определить их параметры.

В результате проведенной оценки параметров, обнаруженных центров захвата электронов получили: сечение захвата $\sigma = 0.8 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2$, концентрация, приведенная к поверхности эмиссионного слоя МКП $N_t = 4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Т.е. ловушки относятся к кулоновски отталкивающим. В качестве таковых часто выступают ионы щелочных металлов, образующиеся в результате захвата одного или более избыточных электронов щелочным атомом. Эти электроны слабо связаны с захватившими их щелочными атомами, что проявляется в полученном нами

низком значении энергии активации их разрядки. Можно заключить, что ионы щелочных металлов приводят к дополнительному падению коэффициента усиления МКП.

Что касается процесса «обретения» проводимости микроканальной пластиной, то предварительный анализ данных о величине сопротивления использованных пластин, с учетом их условий изготовления, свидетельствует о наличии сложной и немонотонной зависимости энергии активации проводимости от комбинации температур спекания и восстановления. На рисунке 3.21 приведена зависимость сопротивления МКП от обратной температуры термоводородного восстановления. В качестве параметра выступает температура спекания.

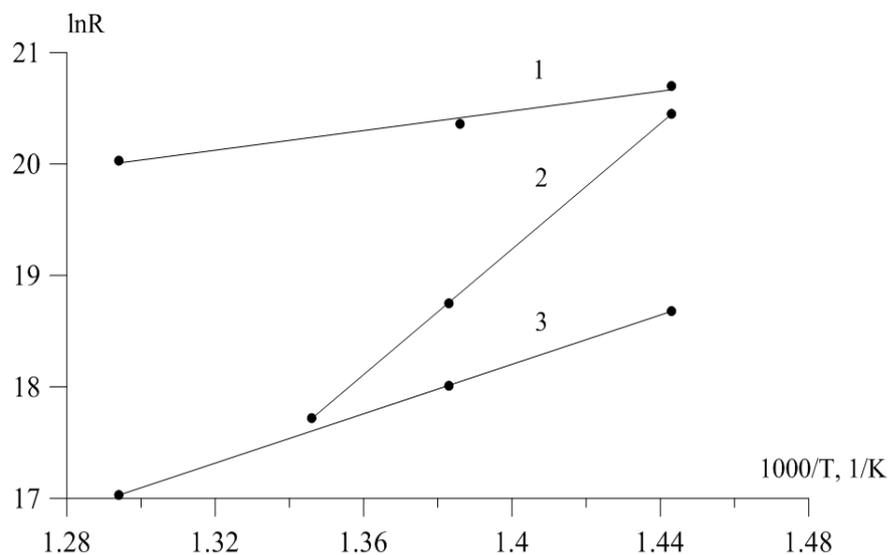


Рисунок 3.21. – Зависимость сопротивления МКП от температуры термоводородного восстановления: кривая 1 – $T_{\text{сп}}=863\text{K}$, кривая 2 – $T_{\text{сп}}=891\text{K}$, кривая 3 – $T_{\text{сп}}=911\text{K}$.

Как видно из приведенного рисунка, зависимость сопротивления МКП от температуры термоводородного восстановления имеет N - образную характеристику и сильно зависит от температуры спекания. Хорошо видно, что при температуре спекания 865K данная зависимость имеет наименьший наклон.

Так как эта кривая более пологая, то для пластин, спеченных при данной температуре, уменьшается погрешность получения требуемого значения сопротивления при возможных колебаниях температуры термоводородного восстановления. В работе [137] также отмечается возможность уменьшения разброса параметров МКП при определенном подборе параметров температур спекания и термоводородного восстановления. Различный наклон кривых на рисунке 3.21 свидетельствует о различных энергиях активации процесса возникновения проводимости МКП. На рисунке 3.22 приведена зависимость энергии активации появления проводимости МКП от температуры спекания.

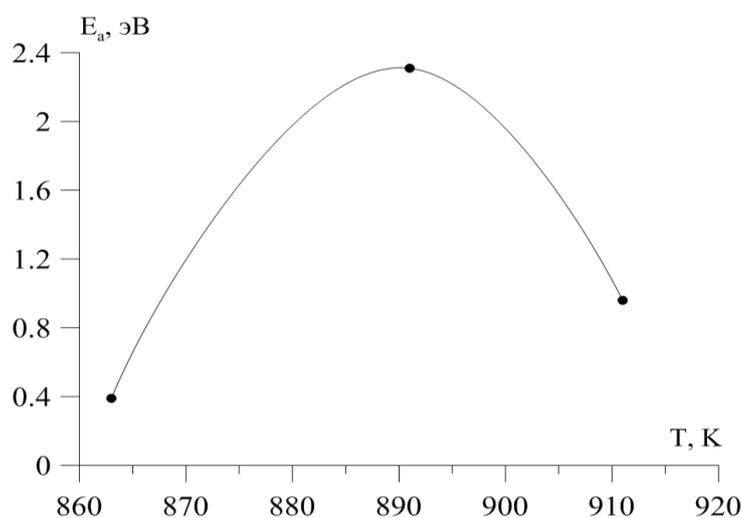


Рисунок 3.22 – Зависимость энергии активации проводимости МКП от ее температуры спекания.

Наблюдаемая зависимость говорит о значительной перестройке атомной структуры стекол в процессе тепловой и термоводородной обработки МКП. Этот результат был получен «попутно» и требует дальнейших более подробных исследований именно в этом направлении.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что ионно-дрейфовая нестабильность усиления МКП на начальном участке ее работы в значительной степени формируется при температуре спекания и проявляется при термоводородном восстановлении.

3.5. Моделирование эффективности наноструктурных фильтров для очистки водорода при ионном переносе в электрическом поле

Как указывалось во введении, характеристики МКП чувствительны к процедуре термоводородного восстановления, что предъявляет повышенные требования к чистоте используемого водорода. Идеи, изложенные при построении ионно-барьерных пленок на входе МКП, можно использовать для создания фильтров для очистки водорода от примесей, если входящий газовый поток ионизировать в электрическом поле.

Кроме того, очищенный водород используется в различных металлургических процессах [138, 139]. В промышленности широко применяются палладиевые фильтры для очистки водорода.

В данном параграфе изложен подход оценки эффективности фильтрации водорода, содержащего различные газообразные примеси, подвергшиеся ионизации в электрическом поле перед попаданием на вход наноструктурного фильтрующего элемента в диапазоне энергий 2-6 кэВ.

В качестве фильтрующих наноструктур рассматривались металлические пленки Pd и Zr, а также их сплавы с платиной и ниобием.

В основу выбранной теории были положены те же принципы, которые сформулированы в работе [119], и условия, записанные в пунктах 1-7 теоретической модели предыдущего параграфа.

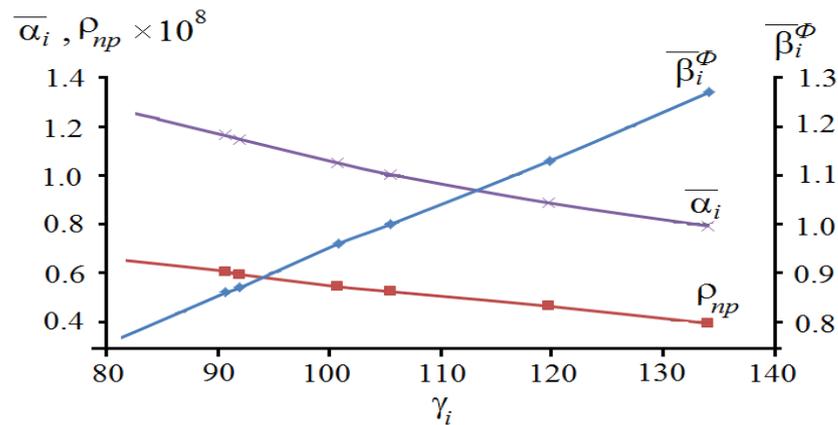
В таблице 3.4 приведены данные для величин $\bar{\rho}_{np}$, $\bar{\alpha}_i$, $\bar{\beta}_i^\phi$ в зависимости от параметра $\gamma = f(\bar{M}, M_i)$ с использованием соотношений (3.1)-(3.12) для водородных ионов H^+ в наноструктурах $Zr-10\%Nb$, Zr , $Pb-39\%U$, представляющих либо чистые металлы, либо сплавы с твердыми растворами.

Из таблицы 3.4 следует, что при увеличении массового параметра γ , значения которого пропорциональны массе иона структуры \bar{M} , величины $\bar{\rho}_{np}$ и $\bar{\alpha}_i$, определяемые из (3.3), закономерно уменьшаются, а фактор барьерности $\bar{\beta}_i^\phi$ увеличивается.

Таблица 3.4. – Значения величин $\bar{\rho}_{np}$, $\bar{\alpha}_i$, $\bar{\beta}_i^\phi$ в зависимости от параметра γ

№ п/п	Вид системы	γ	$\bar{\rho}_{np} \times 10^7$	$\bar{\alpha}_i$	$\bar{\beta}_i^\phi$
1	<i>Zr – 10%Nb</i>	90,62	6,0	1,16	0,86
2	<i>Zr</i>	91,95	5,9	1,14	0,87
3	<i>Pd – 39%Mo</i>	100,83	5,4	1,05	0,96
4	<i>Pd</i>	105,56	5,2	1,00	1
5	<i>Pd – 39%Pt</i>	119,95	4,6	0,88	1,13
6	<i>Pd – 39%U</i>	134,3	3,9	0,79	1,27

На рисунке 3.23 приведены графические зависимости $\bar{\rho}_{np} = f(\gamma)$, $\bar{\alpha}_i = f(\gamma)$, $\bar{\beta}_i^\phi = f(\gamma)$, полученные по данным таблицы 3.4.

Рисунок 3.23 – Зависимости величин $\bar{\rho}_{np}$, $\bar{\alpha}_i$, $\bar{\beta}_i^\phi$ от параметра γ .

Полученные зависимости величин от параметра γ определяют характер их изменения в зависимости от него, а также позволяет определить его оптимальное значение, обеспечивающее минимальное сопротивление прохождению ионов водорода сквозь фильтр. Определена оптимальная величина для γ . Оказалось, что оптимальное значение массы иона фильтрующей наноструктуры составляет 80, 64 а.е.м., что соответствует соединению Zr с 10%Nb.

Получены графические зависимости приведенных длин свободного пробега ионов в среде, проницаемости и фактора барьерности среды от массы входящего иона и иона наноструктурного фильтра. Показано, что наиболее оптимальной структурой для очистки водорода является структура Zr-10%Nb [140].

3.6. Эффективность очистки водорода палладиевыми фильтрами с электропереносом

В данной работе проанализированы возможности повышения эффективности палладиевых фильтров. Актуальной проблемой является оптимизация характеристик существующих ионно-барьерных нанопленок, а также поиск новых более эффективных покрытий. В данном параграфе предлагается теоретическая модель наноситного устройства, рассмотренного в работах [140, 141], эффективность которого для очистки водорода улучшена путем предварительной ионизации атомов входящего газового потока и активации их переноса через фильтрующее устройство электрическим полем.

В данной работе исследовались фильтры на основе палладиевых пленок с достаточной проницаемостью для ионов водорода и его примесей: O^+ , H_2O^+ , N_2^+ , O_2^+ , CO_2^+ .

В работе рассматривались возможности активизации диффузии ионизированных атомов температурным градиентом, пропорциональным молярным массам ионов очищаемого газа, и электрическим полем.

На рисунке 3.24 схематично изображено соответствующее фильтрующее устройство для очистки водорода.

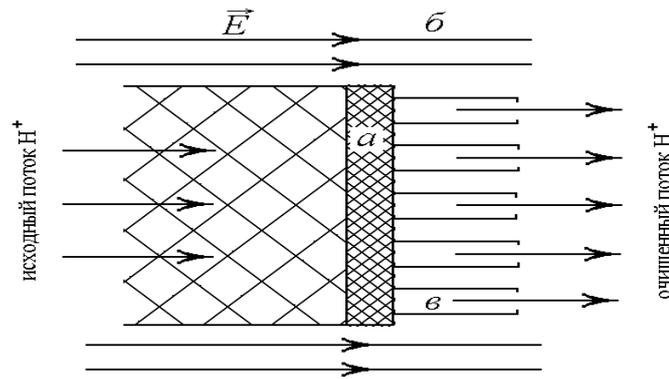


Рисунок 3.24. – Схема наноситного фильтра для очистки водорода от примесей: а - область наноситного устройства; б - действующее электрическое поле; в – область выхода прошедших через фильтрующие устройства ионов водорода.

Полный диффузионный поток ионов H^+ через все цилиндрические каналы фильтра (рисунок 3.24) с длиной l и диаметром d при температуре T и разности давлений $P_2 - P_1$ вычислили, решая дифференциальные уравнения при начальных и граничных условиях [142]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}, \quad 0 < x < l, \quad t > 0, \quad n_1 = n_2. \quad (3.23)$$

$$D \frac{\partial n}{\partial x} + h(n_1 - n_2) \Big|_{x=l} = 0, \quad (3.24)$$

где n_1 и n_2 – концентрации ионов на границах каналов.

Коэффициент диффузии D и средняя скорость ионов H^+ , активированных температурным градиентом:

$$D = \frac{\bar{v}d}{3}, \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}, \quad (3.25)$$

где \bar{v} – средняя скорость ионов на выходе из каналов.

Уравнение (3.25) показывает, что скорость диффузионного потока при всех остальных равных условиях пропорциональна величине $\sqrt{\frac{\mu_{H^+}}{\mu_i}}$, где μ_{H^+} и

μ_i – молярные массы водорода и иона.

Решая систему уравнений (3.23) – (3.24) нашли полный поток ионов на выходе фильтра Q :

$$Q = \frac{\bar{v}d(n_1 - n_2)}{3l(1 + \alpha l^{-1})}, \quad (3.26)$$

Уравнение (3.26) в точности до коэффициентов, связанных с величинами \bar{v} , l , d дает формулу Кнудсена для диффузионного потока частиц в цилиндрической трубе бесконечной длины, т.е. при $d/l \rightarrow 0$. Очевидно, что при этих же условиях справедливо и равенство (3.26).

Обозначили через коэффициенты очистки водорода от примеси i -го сорта величину:

$$K_{eff} = K_{max} - \frac{Q_i}{Q^*}, \quad (3.27)$$

где Q^* – поток ионов в опорной системе $H^+ - M^*$ с учетом того, что H_1^+ – ион, входящий в наноструктурный фильтр; K_{max} – максимальное значение коэффициента K_{eff} при $Q_i \ll Q^*$.

Из уравнений (3.25) – (3.27), учитывая предыдущие наши рассуждения, получили:

$$\frac{Q}{Q_i} = \alpha(T, \mu, n_1 - n_2) \sqrt{\frac{\mu^*}{\mu_i}}, \quad (3.28)$$

где μ^* , μ_i – молярные массы ионов в опорной и исследуемой системе $H^*(M_i) - M^*$.

С учетом преобразований, сделанных в работе [116], уравнение для коэффициента очистки водорода K_{eff} записали как:

$$K_{eff} = K_{max} - \left[\frac{C_i(E)}{R^*(E)} + \sqrt{\frac{\mu_{H^+}}{\mu_i}} \right], \quad (3.29)$$

где $R^*(E)$ – некоторая функция среднего свободного пробега иона H^+ в первой системе $H^+ - M_i^*$, C_i – коэффициент пропорциональности в зависимости от параметра пробега исследуемого i -го иона энергией E .

Учитывая известные значения $C_i(E)$, $R^*(E)$, E из [116], можно оценить вклад в эффективность очистки диффузии ионов, вызванной температурным градиентом, и наведенного электропереноса. Выражения для соответствующих парциальных коэффициентов очистки действующих механизмов ионного переноса K_μ , K_E имеют вид:

$$K_\mu = \frac{1}{\gamma} \left[K_{\max} - \sqrt{\frac{\mu_{H^+}}{\mu_i}} \right], \quad (3.30)$$

$$K_E = \frac{1}{\gamma} \left[K_{\max} - \frac{C_i E}{R_i^*(E)} \right], \quad (3.31)$$

где значение γ можно найти из уравнения, зависящего от вышеуказанных параметров действующих механизмов:

$$\gamma = K_{\max} - \left[\frac{C_i E}{R_i^*(E)} + \sqrt{\frac{\mu_{H^+}}{\mu_i}} \right]. \quad (3.32)$$

Степень эффективности наноситного фильтра для очистки водорода от примесей определяется интегральным фактором очистки по i -ому иону наноструктуры \bar{K}_{in} :

$$\bar{K}_{in} = \frac{\int_E^{E+\Delta E} K_{in}(E) dE}{\int_E^{E+\Delta E} K_{\max} dE}, \quad (3.33)$$

где E – энергия ионов, ΔE – изменение энергии ионов.

Еще одной важной характеристикой наноситного фильтрующего устройства является величина $\bar{\xi}_{in}$ – средняя степень избирательности фильтра по отношению к иону i -го сорта:

$$\bar{\xi}_{in} = \frac{\int_E^{E+\Delta E} K_{\max} dE}{\int_E^{E+\Delta E} K_{in}(E) dE}, \quad (3.34)$$

где n – индекс механизма ионного переноса.

В таблице 3.5 представлены величины \bar{K}_{iE} , $\bar{K}_{i\mu}$, $\bar{\xi}_{iE}$, $\bar{\xi}_{i\mu}$ для двух механизмов

(термо- и электропереноса) в зависимости от вида диффундирующих ионов в системах $M_i^+ - Pd$.

Таблица 3.5. – Значения параметров \bar{K}_{in} и $\bar{\xi}_{in}$ в зависимости от молярной массы иона μ_i для системы $M_i^+ - Pd$.

Вид системы $M_i^+ - Pd$	$\bar{K}_{in}, \bar{\xi}_{in}$				
	\bar{K}_{iE}	$\bar{K}_{i\mu}$	$\bar{\xi}_{iE}$	$\bar{\xi}_{i\mu}$	$\mu_i \cdot 10$
$CO_2^+ - Pd$	0,2063	0,2027	4,8473	4,9334	4,4
$O_2^+ - Pd$	0,2075	0,2029	4,8192	4,9205	3,2
$N_2^+ - Pd$	0,2074	0,2030	4,8216	4,9261	2,8
$H_2O^+ - Pd$	0,2080	0,2032	4,8077	4,9213	1,8
$O^+ - Pd$	0,2108	0,2088	4,7438	4,7893	1,6

Графический анализ данных из таблицы 3.5 приведен на рисунке 3.25.

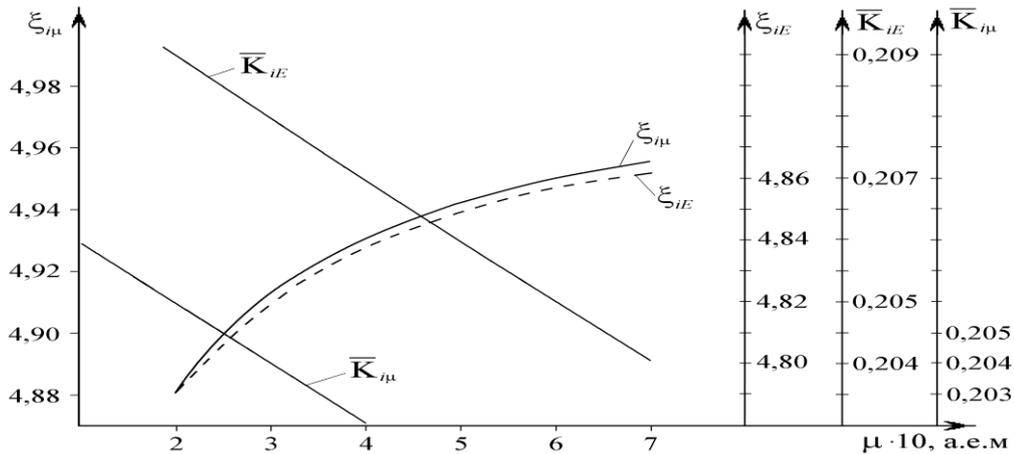


Рисунок 3.25. – Зависимости \bar{K}_{iE} , $\bar{K}_{i\mu}$, $\bar{\xi}_{iE}$, $\bar{\xi}_{i\mu}$ для систем CO_2^+ , O_2^+ , N_2^+ , H_2O^+ , $O^+ - Pd$ от μ .

Сделан вывод о том, что для молярных масс ионов μ от 20 а.е.м. до 50 а.е.м. ионный электроперенос увеличивает коэффициент очистки водорода от примесей.

Выводы по 3 главе

1. Построена теоретическая модель выбора наиболее оптимального материала барьерной наноструктуры на входной поверхности микроканального элемента, способной задерживать положительные ионы, разрушающие фотокатоды. Показано, что наиболее эффективными в этом плане являются пористые нанопленки оксидов наиболее легких металлов, например, оксид бериллия.
2. Уточнен расчет длины свободного пробега ионов, проходящих сквозь ионно-барьерную пленку за счет учета дополнительного механизма, связанного с обменным взаимодействием входящего иона с ионно-барьерной пленкой, вызывающего перераспределение их валентных электронов. В рамках модели Паулинга показано, что прибавка к энергии взаимодействия пропорциональна сумме энергий ионизации атомов и их электронного сродства. Результатом этой прибавки является увеличение электроотрицательности положительно заряженного иона, входящего в данную структуру, что и приводит к дополнительному уменьшению длины свободного пробега иона.
3. Показана возможность повышения разрешения электронного изображения в ЭОП, содержащего МКП с ионно-барьерной пленкой при увеличении энергии входящих электронов до 40 кэВ.
4. Выяснена связь между нестабильностью коэффициента усиления МКП и технологическими параметрами ее изготовления.
5. Впервые обнаружены термически нестабильные мелкие электронные ловушки в эмиссионном слое МКП. Проведена оценка параметров, обнаруженных центров захвата электронов: сечение захвата $\sigma = 0.8 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2$ и концентрация, приведенная к поверхности эмиссионного слоя МКП $N_t = 4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$.
6. Рассчитана эффективность наноситных устройств на основе металлических нанопленок при дополнительной ионизации молекул входящего газового потока электрическим полем для ионов с энергией 2-6 кэВ. Получены

графические зависимости приведенных длин свободного пробега ионов в среде, проницаемости и фактора барьерности среды от массы входящего иона и иона наноструктуры. Показано, что оптимальной структурой для очистки водорода является нанопленка $Zr-10\%Nb$. В интервале молярных масс ионов ($M = 20-50 \text{ a.e.m.}$) коэффициент очистки водорода от примесей повышается при добавлении к термодиффузионному потоку ионного электропереноса.

Заключение

1. Выявлено, что рост фактора разрыхления пленок приводит к уменьшению их температуры плавления и росту поверхностной энергии. При этом характер этих размерных зависимостей не изменяется во всем диапазоне толщин, но при толщинах меньше чем 10 нм они становятся более резкими.
2. Установлены размерные зависимости температуры контактного плавления (КП) разрыхленных металлических пленок и наночастиц при наличии внешнего давления. Показано, что давление приводит к увеличению температуры контактного плавления.
3. Предложена методика получения армированного композиционного материала: индия с внедренными микрочастицами цинка. Исследована кинетика формирования контактной прослойки между микрочастицами Zn, находящимися в индиевой матрице при 150°C. Показано, что скорость образования промежуточного слоя ~0.49 мм/ч.
4. Построена теоретическая модель выбора наиболее оптимального материала барьерной наноструктуры на входной поверхности микроканального элемента, способного задерживать положительные ионы, разрушающие фотокатоды. Показано, что наиболее эффективными в этом плане являются пористые нанопленки оксидов наиболее легких металлов, например, оксид бериллия.
5. Изучена возможность повышения разрешающего параметра изображения в ЭОП, содержащего МКП с ионно-барьерной пленкой при увеличении энергии входных электронов до значений 40кэВ.
6. Предложен способ изготовления композиционного материала для термокатада на основе карбонильного пористого никеля, смоченного расплавом Sn-Ba.
7. Выяснена связь между нестабильностью коэффициента усиления МКП и технологическими параметрами ее изготовления (температурой спекания и температурой термоводородного восстановления).

8. Произведена оценка эффективности фильтрации водорода палладиевыми фильтрами, дополненными узлом ионизации в электрическом поле входящего газового потока. Показано, что коэффициент очистки повышается при добавлении к термодиффузионному потоку ионного электропереноса для молярных масс ионов примесей от 20 до 50 а.е.м. Определена оптимальная структура для очистки водорода при приложении электрического поля на входе фильтрующей наноструктуры. Показано, что такой структурой является нанопленка циркония, содержащая 10% ниобия.

Список сокращений и условных обозначений

- ПН – поверхностное натяжение;
 КП – Контактное плавление;
 ПЭ – Поверхностная энергия;
 ПДФ – полидифениленфталид
 ЯМР – ядерная магнитная релаксация
 КРН – квазиупругое рассеяние нейтронов
 ВПЭМ – высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия
 РВЭ – Работа выхода электрона;
 СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
 АСМ – атомно-силовая микроскопия
 СТМ – сканирующая туннельная микроскопия
 ПП – прострельная пленка
 МКП – микроканальные пластины
 БП – барьерная пленка
 ИБНП – ионно-барьерная нанопленка
 ЭОП – электронно-оптический преобразователь
 РД - Ричардсон-Дэшман
 σ – поверхностное натяжение
 T – температура
 λ – теплота плавления
 θ – угол смачивания
 $\bar{\rho}_{np}$ – средняя длина свободного пробега
 γ – «массовый» параметр
 $\bar{\alpha}_i$ – фактором проницаемости для i -го иона
 $\bar{\beta}_i''$ – фактор барьерности входящего иона в ионно-барьерную нанопленку
 $\bar{\beta}_i^\phi$ – фактор барьерности входящего иона в нанофильтр
 χ – коэффициент истинно вторичных электронов

η – коэффициент прохождения

j – плотность тока

D – коэффициент диффузии

K – коэффициента очистки водорода

$\bar{\xi}_{in}$ - средняя степень избирательности фильтра по отношению к иону i -го сорта

Список литературы

1. Ахкубеков, А. А. Контактное плавление металлов и наноструктур на их основе / А. А. Ахкубеков, Т. А. Орквасов, В. А. Созаев. – М.: Физматлит, 2008. – 152 с.
2. Гусев, А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / А.И. Гусев. – Екатеринбург, 1998. – 200с.
3. Гусев, А. И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях / А. И. Гусев // Успехи физических наук. – 1998. – Т. 168, № 1. – С. 55–83.
4. Цао Гочжун, Ин Ван Наноструктуры и наноматериалы. Синтез, свойства и применение / Пер. с англ., 2-е издание А.И. Ефимова, С.И. Каргов. – М.: Научный мир, 2012- 520с.
5. Непийко, С.А. Физические свойства малых металлических частиц / С.А. Непийко. – Киев: Наук. Думка, 1985. – 243с.
6. Сумм, Б. Д. Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии / Б. Д. Сумм, Н. И. Иванова // Успехи химии. – 2000. – № 69, В. 11. – С. 995–1008.
7. Петров, Ю. И. Физика малых частиц / Ю. И. Петров. – М.: Наука, 1982. – 359 с.
8. Shmelzer, Jurn W. P. Curvature – dependent surface tension and Nucleation Theory / Jurn W. P. Shmelzer, I. Gutzow, Jurn Jn. Shmelzer // Journal of colloid and interface science. – 1996. – V. 178. – P. 657–665.
9. Tolman, R.C. The effect of droplet size on surface tension / R.C. Tolman // J. Chem. Phys. – 1949. – Vol. 17, No 2. – P. 333-340.
10. Русанов, А.И. Условие фазового равновесия растворимой наночастицы / А.И. Русанов // Коллоидный журнал. – 2006. – Т.68, №3. – С. 368-374.
11. Задумкин, С.Н. Поверхностная энергия тонких металлических пленок / С.Н. Задумкин, Х.Б. Хоконов // ФММ. – 1962. – Т. 13. – Вып. 5. – С. 658–662.
12. Таова, Т.М. Размерный эффект температуры плавления металлических частиц / Т.М. Таова, М.Х. Хоконов, Б.С. Карамурзов, Р.И. Тегаев,

- Х.Б. Хоконов // Материалы Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике».- Нальчик: КБГУ, 2009. – С. 5-13.
13. Скрипов, В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей / В.П. Скрипов, В.П. Коверда. – М.: Наука, 1984. – 230с.
 14. Соколов, Д.Н. Изучение нанокластеров меди в процессе плавления и кристаллизации / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров // В Сб. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Тверь: ТвГУ, 2010. – Вып. 2. – С. 129-138.
 15. Самсонов, В.М. О причинах гистерезиса плавления и кристаллизации наночастиц / В.М. Самсонов, С.А. Васильев, И.В. Талызин, Ю.А. Рыжков // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики.- 2016.- Т. 103, №1-2.- с.100-105.
 16. Шебзухова, М.А. Размерные зависимости межфазного натяжения на границе твердое-жидкость и температуры плавления металлических наночастиц / М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов // Известия РАН. Серия физическая.- 2012.- Т.76, №7.- с. 863-867.
 17. Коверда, В. П. Влияние флуктуаций и неравномерных столкновений на сплавление маленьких металлических кристаллов / В. П. Коверда, В.Н.Скоков, В. П. Скрипов // ФММ. 1981.- Т. 51, №6.- С. 1238-1244
 18. Этуев, А.В. Контактное плавление металлических наночастиц / А.В. Этуев, И.З. Азнаурова, М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов // Труды Международной конференции «Физики низкоразмерных систем», г. Ростов-на-Дону – пос. Южный.- 2014.- Вып. 4, Т.1, с. 134-139
 19. Коротков, П. К. Размерный эффект температуры контактного плавления металлов / П. К. Коротков, Т. А. Орквасов, В. А. Созаев // Письма в ЖТФ. – 2006. – Т. 32, Вып. 2. – С. 28–32.
 20. Гиббс, Дж. Термодинамика, статистическая механика / Дж. Гиббс. – М.: Наука, 1982. – 584с.
 21. Rasmussen, D. H. Energetics of homogeneous nucleation—approach to a physical

- spinodal / D. H. Rasmussen // *J. Cryst. Growth.* – 1982. – V. 56, № 1. – P. 45-55.
22. Базулев, А.Н. Применение термодинамической теории возмущений к расчету межфазного натяжения малых объектов / А.Н. Базулев, В. М. Самсонов, Н. Ю. Сдобняков // *ЖФХ.* – 2002. – Т. 76, № 11. – С. 2057-2061.
 23. Vogelsberger, W. Influence of curvature-dependent surface tension on the free energy of formation of microclusters / W. Vogelsberger // *Chem. Phys. Lett.* – 1980. – V. 74, № 1. – P. 143-146.
 24. Щербаков, Л.М. О поверхностном натяжении капель малого размера / Л.М. Щербаков // *Коллоидный журнал* – 1952. – Т. 14, №5. – С. 379-382.
 25. Nonnenmacher, W. Size effect on surface tensions of small droplets / W. Nonnenmacher // *Chem. Phys. Lett.* – 1977. – V. 47, № 3. – P. 507.
 26. Кузнецов, В. А. Зависимость поверхностного натяжения от кривизны поверхности малых капель / В. А. Кузнецов // *Препринт Отд. Ин-та хим. физики АН СССР. Направл. в коллоидный журнал.* – 1988. – № 12.
 27. Коротков, П.К. Контактное плавление металлических микро- и наноструктур / П.К. Коротков, Т.А. Орквасов, В.А. Созаев // *Известия РАН Сер. Физическая* 2006. – Т. 70, № 4. – С. 581-583.
 28. Савинцев, П.А. О применении контактного плавления в процессах пайки / П.А. Савинцев, А.А. Шебзухов, Н.Я. Диденко, М.Х. Афаунов // *Электронная техника.* – 1970. – Вып. 3(35), серия 10. – С. 71–77.
 29. Хоконов, Х.Б. Влияние размера металлического зерна на температуру плавления / Х.Б. Хоконов, В.Б. Беличенко // *Сборник студенческих научных работ КБГУ. Нальчик-КБГУ.- 1970.- Вып. 3, №35.- с. 201-203*
 30. Русанов, А.И. Межфазная тензиометрия / А.И. Русанов, В.А. Прохоров. – СПб.: Химия, 1994. – 380 с.
 31. Щербаков, Л.М. О размерной зависимости поверхностного натяжения микрокапель / Л.М. Щербаков, В.М. Самсонов, А.В. Лебедь // *В сб. Физика межфазных явлений и процессов взаимодействия потоков частиц с твердыми телами / Нальчик: КБГУ, 1998. – С. 11-16.*
 32. Самсонов, В. М. Условия применимости термодинамического описания

- высокодисперсных и микрогетерогенных систем / В. М. Самсонов // ЖФХ. – 2002. – Т. 76, № 11. – С. 2047-2051.
33. Гладких, Н.Т. Исследование двухкомпонентных диаграмм состояния с применением конденсированных пленок / Н.Т. Гладких, С.П. Чижик, В.И. Ларин, Л.К. Григорьева, В.Н. Сухов // ДАН СССР. – 1985. – Т. 280, № 4. – С. 858-861.
34. Белов, А.Н. Исследование плавления нитевидных нанокристаллов индия в порах анодного оксида алюминия / А.Н. Белов, С.А. Гаврилов, Д.Г. Громов, А.С. Малкова, Д.А. Кравченко, А.А. Тихомиров // Известия вузов. Электроника. – 2004. – № 4. – С. 3-8.
35. Saka, H. Melting temperature of particles embedded in an Al matrix / H. Saka, Y. Nishikawa, T. Imura // Phil. Mag. – 1988. – V. A57, № 26. – P. 895.
36. Магомедов, М.Н. Температура плавления частиц индия, погруженных в алюминиевую матрицу / М.Н. Магомедов // Теплофизика высоких температур. – 1990. – Т. 28, № 5. – С. 1012-1013.
37. Магомедов, М.Н. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах / М.Н. Магомедов. – М.: Физматлит., 2010. – 544с.
38. Созаев, В.А. Изучение температуры плавления свинца и оловянно–свинцового припоя в композициях на основе пористых меди и никеля / В.А. Созаев, Х.Б. Хоконов, Х.Т. Шидов // Теплофизика высоких температур. – 1995. – Т. 33, № 2. – С. 325-327.
39. Thoft, N.B. Melting and solidification of bismuth in aluminum / N.B. Thoft, J. Behr, B. Buras, E. Johnson, A. Johansen, H.H. Andersen, L. Sarhofil-Kristensen // J. Phys. D. – 1995. – V. 12, № 3. – P. 539-548.
40. Морохов, И.Д. Дисперсионные методы соединения материалов / И.Д. Морохов, С.П. Чижик, В.А. Пушков, Х.Б. Хоконов, Л.К. Григорьева / М.: ЦНИИ «Электроника», 1977. – Вып. 3. – 142 с.

41. Погосов, В. В. Введение в физику зарядовых и размерных эффектов. Поверхность, кластеры, низкоразмерные системы / В. В. Погосов. – М.: Физматлит, 2006. – 328 с.
42. Полухин, В.А. Моделирование наноструктуры и прекурсорных состояний / В.А. Полухин. – Екатеринбург: УрОРАН, 2004. – 207 с.
43. Коротков, П.К. Размерный эффект температуры фазовых превращений в контакте тонких металлических пленок / П.К. Коротков, Р.А. Мусуков, Т.А. Орквасов, В.А. Созаев // ЖТФ. – 2008. – Т. 78, Вып. 3. – С. 99–100.
44. Коротков, П.К. Температура фазовых превращений в двухслойных тонких металлических пленках / П.К. Коротков, Р.А. Мусуков, Т.А. Орквасов, В.А. Созаев // Известия РАН. Сер. физическая. – 2008. – Т. 72, № 10. – С. 1493-1495.
45. Ахкубекова, С.Н. Фазовые превращения между микрочастицей цинка и индиевой матрицей при температуре 150⁰С / С.Н. Ахкубекова, О.В. Гудиева, П.К. Коротков, М.З. Лайпанов, Г.М. Чигоев, В.А. Созаев // Известия РАН Сер. Физическая. – 2012. – Т.76, №13. – С. 39-41.
46. Карамурзов, Б.С. Экспериментальный комплекс для исследования строения и свойств наносистем / Б.С. Карамурзов, Р.И. Тегаев, Х.Б. Хоконов // Материалы Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике», Нальчик: КБГУ, 2009. – С. 28-35.
47. Toshev, V.V. On the thermodynamic stability of small droplets at positive line tension / V.V. Toshev, M.Z. Avramov // Colloids Surf. A. – 1993. – Vol. 75. – С. 33-37.
48. Татьянаенко, Д.В. Малые капли при нуклеации на частично смачиваемой подложке: линейное натяжение и адсорбция / Д.В. Татьянаенко, А.К. Щекин // В сборнике «Физико-химические аспекты изучения кластеров наноструктур и наноматериалов». Тверь: ТвГУ, 2009. – Вып. 1. – С. 116-129.
49. Гладких, Н.Т. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках / Н.Т. Гладких, С.В. Дукаров, А.П. Крышталь,

- В.И. Ларин, В.Н. Сухов, С.И. Богатыренко. – Харьков: ХНУ им. В.Н. Карамзина, 2004.– 276с.
50. Юров, В.М. Температура плавления наночастиц чистых металлов / В.М. Юров // Вестник КарГУ. – 2012. – № 3, Т. 67. – С. 45-53.
51. Таблицы физических величин: справочник / под ред. академика И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008с.
52. Юров, В.М. Размерный эффект температуры плавления и поверхностное натяжение чистых металлов / В.М. Юров, В.Ч. Лауринас, С.А. Гученко, О.Н. Завацкая // Успехи современного естествознания. – 2012. – № 7. – С. 88-93.
53. Gladkikh, N.T. A method of studying phase diagrams of binary systems / N.T. Gladkikh, A.V. Kunchenko, V.I. Larin, et al. // Functional Materials. – 1999. – V. 6, № 5. – P. 958-963.
54. Сухов, В.Н. Внутренний размерный эффект плавления в слоистых пленочных системах эвтектического типа / В.Н. Сухов, И.Г. Чурилов // Адгезия расплавов и пайка материалов. – Киев, 2008. – Вып. 41. – с. 9-14.
55. Lai, S. L. Size-dependent melting nanocalorimetric measurements / S. L. Lai, J. V. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, L. H. Allen // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77. – P. 99–102.
56. Zhang, M. Size-dependent melting point depression of nanostructures: Nanocalorimetric measurements / M. Zhang, M. Y. Efremov, F. Schiettekatte, E. A. Olson, A. T. Kwan, S. L. Lai, T. Wisleder, J. E. Greene, L. H. Allen // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 62. – № 15. – P. 10548–10557.
57. Ercolessi, F. Melting of small gold particles: Mechanism and size effects / F. Ercolessi, V. Andreoni, E. Tosatti // Phys. Rev. Lett. – 1991. – V. 66, No. 7. – P. 911–914.
58. Самсонов, В.М. О размерной зависимости теплоты плавления металлических нанокластеров / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, С.А. Васильев, Д.Н. Соколов // Известия РАН. Серия физическая.- 2016.- Т.80. №5.- с. 547-550.

59. Frenken, J. W. M. Observation of surface-initiated melting / J. W. M. Frenken, P. M. Maree, J. F. van der Veen // *Phys. Rev. B.* – 1986. – V. 34, No. 11. – P. 7506–7516.
60. Самсонов, В. М. Термодинамическая модель кристаллизации и плавления малой частицы / В. М. Самсонов, О. А. Маликов // *Расплавы.* – 2005. – № 2. – С. 71–79.
61. Скрипов, В. П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей / В. П. Скрипов, В. П. Коверда. – М.: Наука, 1984. – 567 с.
62. Пригожин, И. Введение в термодинамику необратимых процессов. Серия «Регулярная и хаотическая динамика» / И. Пригожин. – М.: Ижевск, 2001. – 66 с.
63. Леонтович, М. А. Введение в термодинамику. Статистическая физика / М. А. Леонтович. – М.: Наука, 1983. – 416 с.
64. Русанов, А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А. И. Русанов. – Л.: Химия, 1967. – 388 с.
65. Савинцев, П. А. Влияние высокого всестороннего давления на кинетику контактного плавления в системе висмут-олово / П. А. Савинцев, И. К. Малкандуев, В. И. Рогов, И. М. Темукуев // *ФММ.* – 1974. – Т. 37, В.2. – С. 438–440.
66. Малкандуев, И. К. О влиянии высокого давления на диффузию в расплаве Bi-Sn / И. К. Малкандуев, С. П. Савинцев // *Изв. АН СССР. Металлы.* – 1975. – №4. – С. 72–75.
67. Малкандуев, И. К. О состоянии границ кристалл-жидкость при контактном плавлении и влияние малых примесей и всестороннего сжатия на эти границы / И. К. Малкандуев, С. П. Савинцев // *Физика и химия обработки материалов.* – 1978. – №4. – С. 146–148.
68. Малкандуев, И. К. О влиянии высоких давлений на контактное плавление металлов: автореф. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07: / Малкандуев. – Ростов-на-Дону, РГУ. – 1979. – 17 с.

69. Малкандуев, И. К. Контактно-реактивная пайка под давлением / И. К. Малкандуев, Н. И. Гаврилов, В. И. Рогов, П. А. Савинцев // Материалы I-й Республиканской научно-технической конференции «Теплопроводность и диффузия в технологических процессах». Рига, редакц. отдел МИПКСМХ Латвийской ССР. – 1977. – С. 156–157.
70. Гудиева, О.В. Размерный эффект температуры плавления металлов, находящихся под давлением / О.В. Гудиева, П.К. Коротков, В.А. Созаев // Труды III Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике», 11-16 октября 2010г. – С. 45-46.
71. Гладких, Н. Т. Контактное плавление в слоистых пленочных системах эвтектического типа / Н. Т. Гладких, А. П. Крышталь, Р. В. Сухов // ФТТ. – 2010. – Т. 52. – Вып. 3. – С. 585–592.
72. Созаев В.А., Шидов Х.Т., Шухостанов А.К. Припой для лужения и пайки алюминия и его сплавов / Патент СССР, №1774907, В 23К35/26. Оpubл.07.11.92. Бюл. №41.
73. Shi, Z. Melting behavior of nanosized lead particles embedded in an aluminum matrix / Z. Shi, P. Wynblatt // Abstracts of fourth international conference High Temperature Capillarity (HTC-2004) Sanremo, 2004, p. 62.
74. Ахкубеков, А.А. Межфазная энергия металлических систем с пониженной размерностью на границе с металлической матрицей / А.А. Ахкубеков, С.Н. Ахкубекова, В.А. Созаев, Д.А. Таранов // Поверхность, 2004, №8, С. 111-112.
75. Фридрихов, С.А. Электроанализаторы и монохроматоры для электронной спектроскопии / Л.: ЛГУ, 1978.- 158с.
76. Гринюк, В.Н. О процессах десорбции молекул в каналах МКП в связи с проблемой долговечности катодов фотоэлектронных устройств / В.Н. Гринюк, В.А. Созаев // Материалы Международной научно-технической конференции 21-27 сентября, г. Нальчик, с.177, (2009).
77. Фелдман, Л. Основы анализа поверхности и тонких пленок / Л. Фелдман, Д. Майер.- М.: Мир, 1989.- 344с.

78. Гринюк, В. Н. К методике оценки толщины нанопленок Al_2O_3 при прямом простреле их электронами энергий 0,6-1,4 КэВ / В. Н. Гринюк, П. К. Коротков, В. А. Созаев // Материалы 13-го Международного симпозиума «Порядок беспорядок и свойства оксидов», Ростов-на-Дону п. Лоо, Россия. – 2010. – С. 193-195.
79. Шульман, П.Р. Вторично-эмиссионные методы исследования твердого тела / П.Р. Шульман, С.А. Фридрихов.- М.: Наука, 1977.- 551с.
80. Вятский, А. Я. О взаимодействии электронов с тонкими пленками диэлектриков / А. Я. Вятский, В. В. Трунев // Радиоэлектроника. -1972. Т. 17, Вып. 9. - С. 1899.
81. Саттаров, Д. К. Основы физики МКП, их параметры и применение / Микроканальные пластины: Тез. докл. Всесоюз. научно-технич. конф. - М.: 1983. -С. 9–13
82. Кулов, С.К. Воздействие технологических факторов на физико-технические параметры МКП./ С.К. Кулов, А.Ф.Еремина, И.И.Цориев, А.М.Максимов, В.Ф.Нечеталенко // Тез. Докл. Всесоюзной научно-технической конференции «Волоконная оптика» М.: 1990.- С.240.
83. Алефельд, Г. Водород в металлах / Г. Алефельд, И. Фелькль.- М.: Мир, 1981.- Т. 1, 2.
84. Андриевский, Р.А. Материаловедение гидридов / Р.А. Андриевский.- М.: Metallurgy, 1986.- 128с.
85. Максимов, Е.Г. Водород в металлах / Е.Г. Максимов, О.А. Панкратов // УФН.- 1975.- Т. 116.- С. 385-412.
86. Андриевский, Р.А. Фазы внедрения / Р.А. Андриевский, Я.С. Уманский.- М.: Наука, 1977.- 420с.
87. Гельд, П.В. Водород и физические свойства металлов и сплавов: Гидриды переходных металлов / П.В. Гельд, Р.А. Рябов, Л.П. Мохрачева.- М.: Наука, 1985.- 230с.
88. Андриевский, Р.А. Водород в наноструктурах / Р.А. Андриевский // УФН.- 2007.-Т.177,№7.-С. 721-735.

89. Нечаев, Ю.С. Характеристики гидридоподобных сегрегаций водорода на дислокациях в палладии / Ю.С. Нечаев // УФН.- 2001.- Т.111.- С. 1251-1261.
90. Pundt, A. Hydrogen in metals: Microstructural Aspects / A. Pundt, R. Kirchheim // Annu. Rev. Mater. Res.- 2006.- Vol. 36.- pp. 555-608.
91. Ares, J.R. Mechanical milling and subsequent annealing effects on the microstructural and hydrogenation properties of multisubstituted LaNi₅ alloy / J.R. Ares, F. Cuevas, A. Percheron-Guegan // Acta Mater.- 2005.- Vol. 53, Issue 7.- pp. 2157-2167.
92. Kohji, Yamakawa. Hydrogen permeation through Pd/Fe and Pd/Ni multilayer systems / Kohji Yamakawa, Michael Ege, Michael Hirscher, Bernd Ludescher, Helmut Kronmüller // Journal of Alloys and Compounds.- 2005.- Vol. 393, Issues 1–2.- pp. 5–10.
93. Петриев, И.С. Модифицирование поверхности водородопроницаемой палладий-серебряной мембраны / И.С. Петриев, С.Н. Болотин, В.Ю. Фролов, М.Г. Барышев, В.А. Исаев, Г.Ф. Копытов // Известия РАН. Серия физическая. 2016. Т.80. №6. С. 691-693.
94. Петриев, И.С. Водородопроницаемая палладий-серебряная пластина с модифицированной поверхностью / И.С. Петриев, В.Ю. Фролов, С.Н. Болотин, М.Г. Барышев, Г.Ф. Копытов // Известия высших учебных заведений. Физика. 2015. № 8. С. 12-16.
95. Фролов, В.Ю. Мишень для магнетронного напыления металлических сплавов / М.Г. Барышев, С.С. Джимаков, Л.В. Ломакина, С.Н. Болотин, И.С. Петриев, А.А. Пикула // RU 143793 Патент на полезную модель.
96. Петриев, И.С. Применение метода электротермического напыления для получения водородопроницаемых палладий содержащих катализаторов / И.С. Петриев, С.Н. Болотин, В.Ю. Фролов, Д.В. Малюк // Международная научно-практическая конференция «Научное пространство Европы», Варшава. - 2014. - С. 93-96.
97. Петриев, И.С. Структура и газоразделительные свойства мембран на основе палладий-серебряных пленок / И.С. Петриев // автореферат на соискание

- ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.15 – физика и технология наноструктур, атомная и молекулярная физика, 2016г., 19с.
98. Макаров, Г.Н. Экспериментальные методы определения температуры и теплоты плавления кластеров и наночастиц / Г.Н. Макаров // Успехи физических наук. – 2010. – Т. 180, №2. – С. 1-24.
99. Гусев, А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – М.: Физматлит., 2005. – 416 с.
100. Стромберг, А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – М.: Высш. Шк., 1999. – 527 с.
101. Задумкин, С.Н. Зависимость межфазной энергии металла на границе кристалл-расплав от размера частиц / С.Н. Задумкин, Х.Б. Хоконов // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. – Нальчик: КБГУ, 1965. – С. 75–78.
102. Гудиева, О.В. Поверхностная энергия и температура плавления разрыхленных металлических пленок / О.В. Гудиева, П.К. Коротков, В.А. Созаев, Х.Б. Хоконов // Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2016, №9, С. 100-103. [Gudieva, O.V. Surface energy and the melting temperature of loosened metal films / O.V. Gudieva, P.K. Korotkov, V.A. Sozaev, Kh.B. Khokonov // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2016, Vol. 10, No. 5, pp. 977–980.].
103. Qi, W.H. Size effect on melting temperature of nanosolids / W.H. Qi // Physics B.- 2005.- V.368.- pp.46-51.
104. Магомедов, М.Н. Теплота плавления для наночастиц / М.Н. Магомедов // ЖТФ.- 2011.- Т.87, №9.- С. 57-62.
105. Юров, В.М. Теплота плавления металлических частиц / В.М. Юров, В.Ч. Лауринас, С.А. Гученко, О.Н. Завацкая // Наноматериалы и нанотехнологии.- 2012.- №3.- С. 34-38.
106. Карамурзов, Б.С. О размерной зависимости температуры контактного плавления металлических систем / Б.С. Карамурзов, П.К. Коротков, В.А.

- Созаев // Межвузовский сб. научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов» Тверь: ТВГУ, 2009. – Вып. 1. – С. 48–53.
107. Щербаков, Л.М. Общая теория капиллярных эффектов второго рода / Л.М. Щербаков.- М.: Изд-во АН СССР, 1961.- С. 28-37.
108. Чернышев А.П. Термоактивируемые физические процессы с размерными эффектами в твердом теле: дисс. на соискание ученой степени д.ф.м.н.- Новосибирск, 2014.- 304с.
109. Гудиева, О. В. Формирование зоны перехода между микрочастицей цинка и индиевой матрицей (статья) / О.В. Гудиева, С.Н. Ахкубекова, П. К.Коротков, М.З. Лайпанов, В.А. Созаев, Г.М.Чигоев // Труды пятнадцатого, междисциплинарного симпозиума «Упорядочение в минералах и сплавах» ОМА-15 с 13-18 сентября 2012 г., Ростов-на-Дону - п. Лоо, С. 134-137.
110. Страумал, Б.Б. Фазовые переходы на границах зерен / Б.Б. Страумал / М.: Наука, 2003.- 181с.
111. Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / Под ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Мейера. Мир, М.: 1982.- 576с.
112. Громов, Д.Г. Кинетика процесса плавления-диспергирования тонких пленок меди / Д.Г. Громов, С.А. Гаврилов, Е.Н. Редичев, Р.М. Аммосов // ФТТ.- 2007.- Т. 49, Вып. 1.- С. 172-178.
113. Ахкубеков, А.А. Понижение температуры контакта при взаимодействии однородных и разнородных металлов, не образующих интерметаллиды / А.А. Ахкубеков, А.М. Багов, С.Н. Ахкубекова, Б.С. Карамузов, Р.И. Василян // Известия РАН. Серия физическая.- 2011.- Т. 74, №5.- С. 695-700.
114. Ахкубеков, А.А. Диффузия и электроперенос в низкоплавких металлических системах при контактном плавлении / А.А. Ахкубеков // Дисс. на соискание уч. степ. док. физ.-мат. наук, 2001.- 312с.
115. Гудиева, О.В. Способ изготовления материала для композиционного термокатода/ В.А.Созаев, П.К.Коротков, А.Р.Манукянц, Ю.Н.Касумов, О.В.Гудиева //Патент РФ 2643524 Оpubл. Бюллетень изобретений №4 от

02.02.2018.

116. Романов, В. Г. Внедрение технологического процесса нанесения прострельной пленки на МКП методом переноса / В. Г. Романов. – Отчет на НИР.-л. ЛИТМО, 1984. – 141 с.
117. Гринюк, В.Н. Исследование свойств наноструктурных покрытий микроканальных элементов видеоэлектронных преобразователей применительно к проблеме долговечности фотокатодов электронных приборов / В.Н. Гринюк, О.В. Гудиева, В.А. Созаев // Труды Международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ODPO-15.- 2012.- С. 96-100.
118. Chernyshev, A.P. Effect of pressure on melting and solidification of metal nanoparticles / A.P. Chernyshev // Phys. Lett. – 2009 – V.373. – p. 1070-1073.
119. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М.: Наука, 1963. – 695 с.
120. Гринюк, В.Н. Эффективность защиты фотокатода электронного устройства барьерной наноструктурой на микро элементе при обмене взаимодействии в системе входящий ион-структура / В.Н. Гринюк, О.В. Гудиева, В.А. Созаев // Межвузовский сборник научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов», Тверь.- 2012.- Вып. 4.- С.75-79.
121. Lindhard, J. Range Concepts and Heavy Ion Ranges / J. Lindhard, M. Scharff, H.E. Schiott // Kgl. danske Vid. Selskab. Mat.-fys medd. – 1963. – Bd 33. – №14. – p. 1-42
122. Ачеева, Э.А. О разрешающей способности электронных изображений разрабатываемых устройств с нанотехнологическими пленками / Э.А. Ачеева, В.Н. Гринюк, В.А. Созаев // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Межвузовский сборник научных трудов.- Тверь. - 2011.- №3.- С.13-15.
123. Гринюк, В.Н. О вкладе истинно вторичных электронов в формирование изображений в ЭОП-устройствах / В.Н. Гринюк, О.В. Гудиева, В.А. Созаев //

- Межвузовский сборник научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов», Тверь.- 2013.- Вып. 5.- С.79-83.
124. Sandel B.R., Shemansky D.E., Appl. Opt., 1977.- Vol.15, №5.- p.1435.
125. Matsuura S., Umebayashi S., et al. IEEE Trans. Nucl. Sci.- 1984.- vol 31, №1.- p.399.
126. Кулов, С.К. Требования к уровню газоотделения МКП в ЭОП нового поколения./ Материалы международной научно-технической конференции «Микро и нанотехнологии и фотоэлектроника» Нальчик., 2008.
127. Молоканова, О.О. Особенности газовой выделенности при электронном облучении каналов МКП. / О.О. Молоканова, С.К. Кулов. О.А. Молоканов, А.М. Кармоков, И.Н. Сергеев // Материалы международной научно-технической конференции «Микро и нанотехнологии и фотоэлектроника». Нальчик, 2008.
128. Matsuura S, Umebayashi S, Okuyama C, Oba K. IEEE Trans.Nucl.Sci. 1984.v.31/1/p399-403
129. Failure Mechanism and models for semiconductor devices. JEDEC SOLIDSTATE TECHNOLOGY ASSOCIATION, 2009.
130. Молоканов, О.А. Приборы и техника нового видения./О.А. Молоканов, Р.Ш. Тешев, Р.А. Кармоков, А.М. Кармоков// Материалы Российской конференции. Нальчик, 2002, с.65.
131. Арчегова, О.Р. Релаксационные процессы в свинцово-силикатных стеклах/ А.Ф. Ерёмкина, Р.С. Эсенов, О.Р. Арчегова // Вестник Владикавказского научного центра 2016.- Т.16, №2.- С.68.
132. Бессонова, Э.Ю. Исследование возможности повышения долговечности МКП / Т.И. Дунаева, В.А. Кутасов, Г.А. Хмельницкая, Г.К. Хохлова // Тезисы докладов Всесоюзной конференции «Волоконная оптика».- М.: 1990.
133. Арчегова, О.Р. Исследование электрических шумов микроканальных пластин./ А.Ф.Ерёмкина , Ю.Н. Касумов, Л.С. Кибизова // Сб.тезисов докладов Всесоюзной конференции «Волоконная оптика».- М.: 1990.- С.278.

134. Низкочастотный токовый шум со спектром $1/f$ в твердых телах. / Ш.М. Коган // Успехи физических наук.- 1985.- Т.145.- С.285
135. Барабан, А.П. Электроника слоев SiO_2 кремнии / А.П. Барабан, В.В. Булавинов, П.П. Коноров // Л.1988.- С.176.
136. Проскурин А.Е. Минимизация времени расчета поля поверхностного заряда в канальном умножителе/ А.Е.Проскурин, В.В.Перепелицын // Сб. Труды молодых ученых. Российская Академия Наук. Владикавказский научный центр. с.21-26.
137. Арчегова.О.Р. Исследование процесса восстановления микроканальных пластин / О.Р. Арчегова., К.М. Арчегов, А.Ф. Еремина, С.К. Кулов, И.И. Цориев // Тез. Докл. Всесоюзной научно-техн.конференции «Волоконная оптика» М.: 1990.- С.260.
138. Иванов В.Е. Металлокерамические сплавы на основе урана / В.Е. Иванов, В.Ф. Зеленский, А.И. Волощук, В.Н. Гринюк // New nuclear materials including non-metallic fuels, International Atomic Agency.- 1963.- Т.2.
139. Лазарев, Д.О. Моделирование процессов десорбции водорода в системе «металлогидридный аккумулятор – топливный элемент» / Д.О. Лазарев, К.Б. Минко // Известия РАН. Энергетика.- 2010.- №6.- С. 59-65.
140. Гринюк, В.Н. Моделирование эффективности наноструктурных фильтров для очистки водорода при ионном переносе в электрическом поле / В.Н. Гринюк, О.В. Гудиева, В.А. Созаев // Межвузовский сборник научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов», Тверь.- 2012.- Вып. 4.- С.70-74.
141. Гринюк, В.Н. Эффективность палладиевых фильтров для очистки водорода от примесей при действии электропереноса в наноситных структурах / В.Н. Гринюк, О.В. Гудиева, В.Н. Касумов, В.А. Созаев // Известия РАН. Серия физическая.- 2014.- Т. 78, №4.- С. 469-471.
142. Гринюк, В.Н. Процессы десорбции молекул в микроканальных структурах и проблема долговечности катодов фотоэлектронных приборов / В.Н. Гринюк,

- В.А. Созаев, А.В. Харитиди // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Межвузовский сборник научных трудов, Россия, Тверь, 2009.- Вып. 1.- С. 28-33.
143. Канунникова, О.М. Взаимодействие свинцово-силикатных стекол при нагреве / О.М. Канунникова, О.Ю. Гончаров // Физика и химия обработки материалов.- 2006.- №2.- С. 74-77.