

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Інженерно-фізичний факультет

Кафедра фізики металів

«На правах рукопису»
УДК _____

«До захисту допущено»

В. о. завідувача кафедри

_____ Іващенко Є. В.

«__» _____ 20__ р.

**Магістерська дисертація
на здобуття ступеня магістра
зі спеціальності 132 - Матеріалознавство**

**на тему: «Процеси фазоутворення в нанорозмірних шарах Ta/Ni при відпалі
у вакуумі»**

Виконала:

студентка VI курсу, групи ФМ-61м

Шкамарда Марія Василівна _____

Керівник:

доцент, к.т.н.,

Котенко І. Є. _____

Консультант з нормоконтролю:

асистент КФМ, Шаповалова Н. А.

Консультант з охорони праці та

безпеки в надзвичайних ситуаціях:

доцент, к.н. Зацарний В. В. _____

Рецензент:

професор, д.т.н Чернега С. М. _____

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з праць
інших авторів без відповідних
посилань.

Студентка _____

Київ – 2018 року

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Інженерно-фізичний факультет

Кафедра фізики металів

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-науковою програмою

Спеціальність (спеціалізація) – 132 «Матеріалознавство» («Фізичне матеріалознавство»)

ЗАТВЕРДЖУЮ

В. о. завідувача кафедри

_____ Іващенко Є. В.

«__» _____ 20__ р.

ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту

Шкамарді Марії Василівні

1. Тема дисертації «Процеси фазоутворення в нанорозмірних шарах Ta/Ni при відпалі у вакуумі», науковий керівник дисертації Котенко Ігор Євгенович, доцент, к.т.н., затверджені наказом по університету від «22» березня 2018 р. № 994-с

2. Термін подання студентом дисертації

3. Об'єкт дослідження – процеси фазоутворення в нанорозмірних шарах Ta/Ni.

4. Предмет дослідження – нанорозмірні вакуумносконденсовані шари Ta/Ni.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити

1) провести аналіз літературних даних, що стосуються фазових перетворень в системі Ta/Ni, зокрема в наночаровому стані;

2) визначити найбільш інформативні та доступні для аналізу фазового складу мікроструктури та електрофізичних властивостей системи Ta/Ni в наночаровому стані;

3) змоделювати пошаровий розподіл компонентів структури Ta/Ni при вакуумно-термічному випаровуванні компонентів та їх конденсації на ситалову підкладинку;

4) виготовити зразки сконденсованих у вакуумі шарів системи Ta/Ni;

5) провести дослідження фазового складу та структури при різних температурах відпалу у вакуумі;

6) методом ВІМС визначити пошаровий розподіл компонентів системи до та після відпалу;

7) визначити електрофізичні параметри досліджуваної системи до та після відпалу у вакуумі;

8) провести аналіз результатів та зробити висновки по роботі.

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу

Мета – слайд 1, актуальність – слайд 3, завдання – слайд 4, використане обладнання – слайд 5, дослідження методом пошарового аналізу – слайд 6, дослідження методом електронної мікроскопії – слайд 10, моделювання процесу термічного осадження – слайд 16, висновки – слайд 22, апробація результатів – слайд 23.

7. Орієнтовний перелік публікацій

Шкамарда М. В., Котенко І. Є. Структурні зміни у нанорозмірних шарах Та/Ni в процесі відпалу у вакуумі // Збірка тез доповідей XI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів», 19 – 20 квітня 2018 р., Київ, Україна. – С. 195-196.

8. Консультанти розділів дисертації*

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Охорона праці та безпеки в надзвичайних ситуаціях	доцент Зацарний В. В.		
З питань нормоконтролю	асистент Шаповалова Н. А.		

9. Дата видачі завдання _____

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Видача завдання		

* Якщо визначені консультанти. Консультантом не може бути зазначено наукового керівника магістерської дисертації.

2	Огляд сучасних наукових робіт та написання літературного огляду		
3	Освоєння методик дослідження		
4	Виконання експериментальних досліджень		
5	Отримання результатів та їх обговорення		
6	Написання висновку та переліку посилань		
7	Оформлення роботи		
8	Оформлення презентації та написання доповіді		
9	Попередній захист		
10	Захист на засіданні ЕК		

Студент

М. В. Шкамарда

Науковий керівник дисертації

І. Є. Котенко

РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація: 107 с., 19 табл., 40 рис., 81 джерел.

НАНОРОЗМІРНІ ПЛІВКОВІ КОМПОЗИЦІЇ, ДОСЛІДЖЕННЯ, ТАНТАЛ, НІКЕЛЬ, СТРУКТУРНО-ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ, ВИСОКІ ТЕМПЕРАТУРИ, АМОРФНІ ФАЗИ, ДИФУЗІЯ, ТЕРМІЧНЕ ВИПАРОВУВАННЯ.

Об'єкт дослідження – нанорозмірні вакуумносконденсовані шари Ta/Ni.

Мета роботи – встановлення процесів фазоутворення в нанорозмірних шарах Ta/Ni при відпалі у вакуумі.

Проведено аналіз літературних даних, що стосуються фазових перетворень в системі Ta/Ni, зокрема в наночаровому стані; визначено найбільш інформативні та доступні методики для аналізу фазового складу мікроструктури та електрофізичних властивостей системи Ta/Ni в наночаровому стані; змодельовано пошаровий розподіл компонентів структури Ta/Ni при вакуумно-термічному випаровуванні компонентів та їх конденсації на ситалову підкладинку; виготовлено зразки сконденсованих у вакуумі шарів системи Ta/Ni та проведено дослідження фазового складу та структури при різних температурах відпалу у вакуумі; методом ВІМС визначено пошаровий розподіл компонентів системи до та після відпалу; розроблено стартап-проект «Тонкоплівкові конденсатори на основі Ta/Ni»; було проведено аналіз шкідливих та небезпечних факторів праці. На основі результатів виконаних досліджень зроблено висновки.

ABSTRACT

Master's thesis: 107 pages, 19 tables, 40 figures, 81 references.

NANO-SCALED FILM COMPOSITIONS, STUDIES, TANTALUM, NICKEL, STRUCTURAL-PHASE TRANSITIONS, HIGH TEMPERATURES, AMORPHIC PHASE, DIFFUSION, THERMAL EVAPORATION.

The object of the study is nanoscaled vacuum-condensed Ta/Ni layers.

The purpose of the work is to establish phase formation processes in nanoscaled Ta/Ni layers under the vacuum annealing.

An analysis of literature data analysis concerning phase transformations in the Ta/Ni system, particularly in nanoscaled layer, is provided; the most informative and accessible methods for analysis of the microstructure phase composition and electrophysical properties of the Ta/Ni system in the nanoscaled state are determined; the depth distribution of the Ta/Ni structure compounds during the process of the vacuum-thermal evaporation and compounds condensation on the sital substrate is simulated; the samples of Ta/Ni layers were condensed in vacuum and the phase and structure composition were studied at various annealing temperature; the depth profiling of the system before and under annealing were determined by the SIMS method; electro physical parameters of the investigated system before and under vacuum annealing are determined; the start-up project concerning Ta/Ni thin-film capacitors has been developed; the analysis of harmful and dangerous factors was provided. Basing on the results of the accomplished research, conclusions can be drawn.

ЗМІСТ

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАЧКИ.....	9
ВСТУП.....	10
1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	11
1.1 Аналіз даних про масивний зразок.....	11
1.1.1 Опис фазової діаграми стану системи Ni-Ta.....	11
1.1.2 Властивості системи Ni-Ta.....	15
1.2 Аналіз даних про тонкошаровий зразок.....	23
1.2.1 Використання плівок нікелю.....	23
1.2.2 Використання плівок танталу.....	24
1.2.3 Аналіз даних про тонкоплівкову композицію Ta/Ni.....	25
1.3 Висновки до розділу 1.....	32
2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ.....	34
2.1 Об'єкт дослідження	34
2.2 Метод термічного випаровування у вакуумі.....	34
2.2.1 Резистивний метод термічного випаровування	38
2.2.2 Електронно-променевий метод термічного випаровування....	39
2.3 Електронна мікроскопія.....	39
2.4 Будова та принцип роботи електронографа.....	43
2.5 Метод мас-спектрометрії вторинних іонів.....	44
2.5.1 Особливості вторинної іонної емісії.....	47
2.5.2 Устаткування, прилади та матеріали.....	50
2.5.3 Аналіз за глибиною.....	57
2.6 Висновки до розділу 2.....	61
3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....	62
3.1 Виготовлення зразків.....	62
3.2 Моделювання процесу термічного напилення плівки у вакуумі.....	63
3.3 Електронографічні дослідження.....	66
3.4 Аналіз мікроструктури.....	70

3.5 Аналіз результатів ВІМС.....	71
3.6 Обговорення результатів.....	71
4 РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП-ПРОЕКТУ.....	73
4.1 Актуальність.....	73
4.2 Опис ідеї проекту.....	73
4.3 Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту.....	74
4.4 Технологічний аудит ідеї проекту.....	75
4.5 Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту.....	75
4.6 Розроблення ринкової стратегії проекту.....	80
4.7 Розроблення маркетингової програми стартап-проекту.....	80
4.8 Висновки до розділу 4.....	81
5 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНІЙ СИТУАЦІЇ.....	83
5.1 Аналіз параметрів приміщення лабораторії.....	84
5.2 Аналіз освітленості приміщення лабораторії.....	87
5.3 Випромінювання від комп'ютера.....	89
5.4 Аналіз рівня шуму та вібрацій.....	90
5.5 Електронезбезпека.....	91
5.6 Пожежна безпека.....	93
5.7 Безпека в надзвичайній ситуації.....	94
5.8 Висновки до розділу 5.....	98
ВИСНОВКИ.....	99
CONCLUSIONS.....	100
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ.....	101

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАЧКИ

ДТА – диференційно-термічний аналіз;

ЕМ – електронний мікроскоп;

ТЕМ – трансмісійний електронний мікроскоп;

НВЧ-випромінювання – надвисокочастотне випромінювання;

ВЕП – вторинно-електронний помножувач;

ВІЕ – вторинна іонна емісія;

НДДКР – науково-дослідні та дослідно-конструкторські роботи;

КПО – коефіцієнт природної освітленості.

ВСТУП

Останнім часом значного поширення набуло використання багатошарових композицій. Наприклад: у материнських платах сучасних комп'ютерів використовується не 1–2, а 16 струмопровідних шарів; багатошарові композиції також використовуються у виготовленні виробів надвисокочастотної електроніки, у виробництві мініатюрних джерел живлення типу літій-іонних акумуляторів і конденсаторів надвисокої ємності.

Широкому поширенню застосування субмікронних та нанометрових багатошарових композицій перешкоджають обмеження, пов'язані з такими чинниками, як дефекти будови тонких шарів, процеси масопереносу між ними та фундаментальні обмеження, що впливають з малих фізичних розмірів самих шарів. Ситуація погіршується ще й тим, що при зменшенні розмірів наночарових композицій різко зростає густина електричного струму та тепловиділення, що призводять до катастрофічного прискорення процесів руйнування шаруватості системи. Тому дослідження фазових перетворень у шарах нанометрового діапазону становить актуальну проблему у вирішенні питань як теоретичного матеріалознавства, так і покращення температурно-часового інтервалу збереження робочих характеристик мікроприладів.

Усе сказане вище стосується систем Ta/Ni, які є перспективними для застосування в перелічених вище приладах в якості захисних та функціональних покриттів.

1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1.1 Аналіз даних про масивний зразок

1.1.1 Опис фазової діаграми стану системи Ni-Ta

У роботі [1] проводилися систематичні дослідження системи Ni-Ta – термічне і мікроскопічне – до 34,7 ат. % Ta; у роботі [2] – термічне, у роботі [2] – рентгенівське і мікроскопічне – до 39,1 ат. % Ta; у роботі [3] – термічне і мікроскопічне (а також вимірювання твердості і електроопору) – до 25,6 ат. % Ta.

До 30 ат. % Ta (рис. 1.1) результати термічного аналізу [1-3] добре узгоджуються, за виключенням точки плавлення $TaNi_3$ [3]; на рис. 1.2 зображена інтерпольована крива. Варто зауважити, що в той час в роботах [2, 3] знайдена евтектика між Ni і $TaNi_3$, також розуміється наявність мінімуму як на кривій ліквідусу, так і на кривій солідусу при 14,9 ат. % Ta. Хоча ні в роботі [2], ні в роботі [3] не приведені остаточні докази існування припущеної евтектики, при зображенні границі розчинності для фази (Ni) перевага віддається цій концентрації.

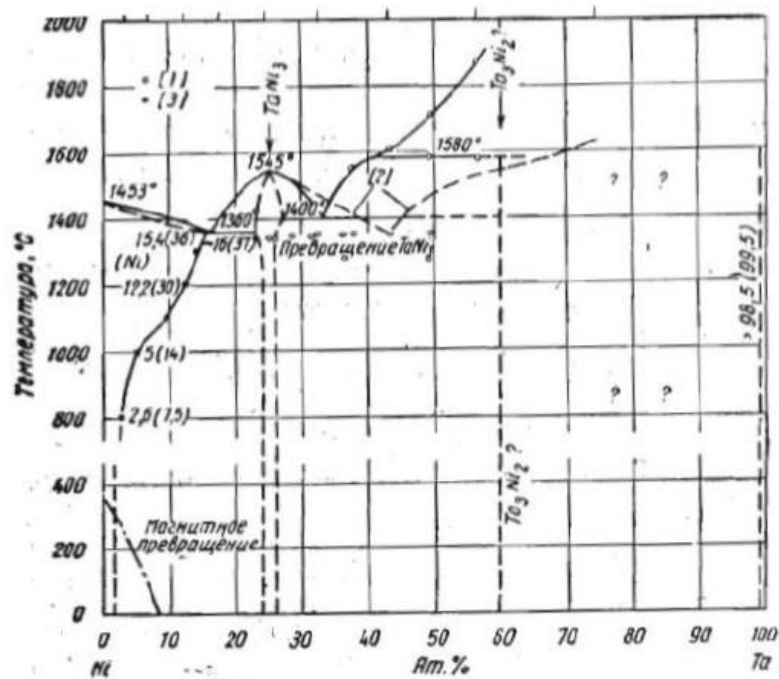


Рисунок 1.1 – Фазова діаграма стану системи Ni-Ta [4]

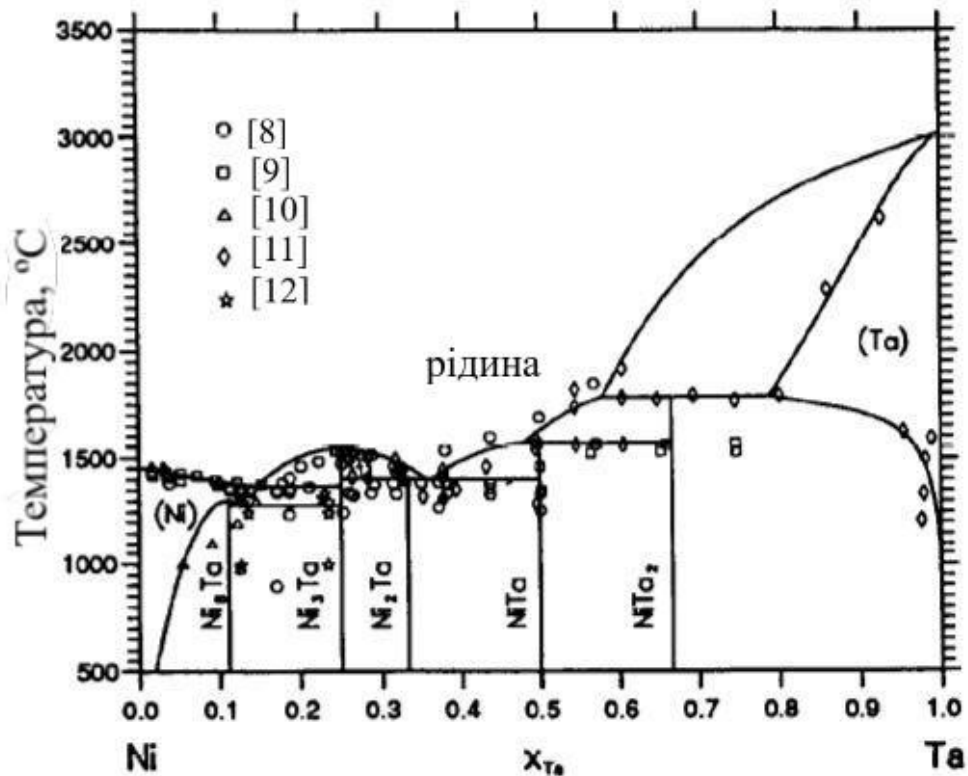


Рисунок 1.2 – Розрахована фазова діаграма та експериментальні дані для системи Ni-Ta [7]

У роботі [5] гравіметричним методом було вивчено кінетику окислення інтерметаліду Ni_3Ta в повітрі при температурах від $600\text{ }^\circ\text{C}$ до $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Сплаву притаманна упорядкована кристалічна структура, параметри ромбічної ґратки якої: $a = 0,512\text{ нм}$, $b = 0,423\text{ нм}$, $c = 0,452\text{ нм}$. Кінетичні ізотерми процесу окислення Ni_3Ta описуються параболічним рівнянням. При температурі, рівній або більшій $800\text{ }^\circ\text{C}$, спостерігається періодичне збільшення константи швидкості параболічного окислення, а при $T > 850\text{ }^\circ\text{C}$ – її періодичне зменшення. В інтервалі температур від $850\text{ }^\circ\text{C}$ до $875\text{ }^\circ\text{C}$ швидкість окислення сплаву зменшується, що обумовлене спіканням окалини. Внаслідок цього дифузія кисню в компактній окалині гальмується. Рентгенівський та металографічний аналізи окалини, що утворюється на Ni_3Ta , свідчать, що вона містить NiO , $\text{NiO}\cdot\text{Ta}_2\text{O}_5$, а також Ni та твердий розчин $\text{Ni}(\text{Ta})$. Ці фазові складові розподілені в окалині по шарах: NiO (перший шар), $\text{NiO} + \text{NiO}\cdot\text{Ta}_2\text{O}_5$ (другий шар), $\text{NiO}\cdot\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Ni} + \text{Ta}_2\text{O}_5$ (третій шар), $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Ni}(\text{Ta})$ (четвертий

шар). При низьких температурах та нетривалому нагріванні в окалині відсутні $\text{NiO} \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ та Ni (Ta). Процес окислення Ni_3Ta контролюється дифузією кисню в окалині в напрямку до сплаву. При $T > 850$ °C механізм цього процесу зазнає змін. За аналогією з окисленням танталу вважається, що відповідальними за це можуть бути структурні зміни в ґратці Ta_2O_5 .

Для сплавів, які містять більше 30 ат. % Ta , результати термічного аналізу в роботах [1] і [2] сильно відрізняються, що можна краще за все побачити, порівнявши концентрації Ta у другій евтектиці: 33,2 ат. % Ta , 1400 °C [1]; ~ 43 ат. % Ta , 1350 °C [2]. На рис. 1.1 суцільна лінія ліквідусу нанесена за даними роботи [1], а пунктирна – за даними роботи [2].

TaNi_3 (22 ат. % Ta) володіє визначеним інтервалом гомогенності, який досі точно не визначений. Другому з'єднанню, яке утворюється в результаті перитектичної реакції, приписуються формули TaNi (32,8 ат. % Ta) [1] і Ta_3Ni_2 (35,7 ат. % Ta) [2] (рис. 1.1). Для перитектичної температури значення наступні: 1580 °C [1] і 1525 °C [2].

Для визначення побудови області між TaNi_3 і Ta_3Ni_2 необхідне більш детальне дослідження. Термічні ефекти, які спостерігаються [1] у твердому стані, особливо при 1350 °C (рис. 1.1), можуть бути викликані перетворенням фази (TaNi_3) чи перетворенням по переєвтектоїдній реакції ще одного з'єднання зі складом між TaNi і Ta_3Ni_2 .

Про перетворення у фазі TaNi_3 при 1350 °C повідомляється в роботі [6] (рентгенівський аналіз), але заперечується в роботі [3] (термічний аналіз). Той факт, що сплав з 26,9 ат. % Ta є трифазним [3], вказує на існування ще одного з'єднання.

Розчинність Ta в Ni в твердому стані залежно від температури визначається мікроскопічно. Отримані наступні дані розчинності в ат. %: 15,4; 13,8 (4 год); 12,2 (6 год); 9,3 (18 год); 5,0 (100 год) і 2,6 (250 год) відповідно при 1360 °C, 1300 °C, 1200 °C, 1100 °C, 1000 °C та 800 °C. Величина 30 ат. % Ta , яка вказується у роботі [2] для 1000 °C, очевидно, відповідає пересиченому розчину.

Період ґратки фази (Ni) зростає при збільшенні вмісту Ta [1].

У системі Ni-Ta виявлено три розчини: рідкий, збагачені Ni (ГЦК-A1) й Ta (ОЦК-A2) тверді розчини; 5 інтерметалідів: Ni₈Ta, Ni₃Ta, Ni₂Ta, NiTa і NiTa₂, – у температурному інтервалі від 1150 °С до 1300 °С. Проте при температурі вище 1340 °С фаза Ni₈Ta не спостерігається. У роботі [7] було визначено перитектичну рівновагу для Ni₈Ta при (1330 ± 10) °С.

За допомогою теплового аналізу та оптичної мікроскопії було визначено температури переходу в рідкий стан при вмісті танталу від 0 ат. % до 55 ат. %, і встановлено, що температура плавлення Ni₃Ta становить 1550 °С [7].

Експериментальні дані, визначені в ряді робіт, показані на рисунку 1.2. Кристалічні структури різних кристалічних фаз перераховані в таблиці 1.1. У таблиці 1.2 наведені значення температур для різних типів реакцій для системи Ni-Ta.

Таблиця 1.1 – Кристалічна структура та фазовий опис [7]

Фаза	Прототип	Просторова група	Маркування
ГЦК	Cu	Fm $\bar{3}$ m	A1
Ni ₈ Ta	NiNb ₈		
Ni ₃ Ta	Pt ₃ Ta		
Ni ₂ Ta	MoSi ₂	I4/mmm	C1 _b
NiTa	Fe ₇ W ₆	R $\bar{3}$ m	D8 ₅
NiTa ₂	Al ₂ Cu	I4/mcm	C16
ОЦК	W	Im $\bar{3}$ m	A2

Таблиця 1.2 – Температури незмінних реакцій для системи Ni-Ta [13]

Реакція	Тип реакції	Вміст x _{Ta}			T, °C	T, °C (у роботі [13])
Рідина ↔ ГЦК-A1 + Ni ₃ Ta	Евтектика	0,146	0,135	0,250	1368	1360
Рідина + Ni ₃ Ta ↔ Ni ₂ Ta	Перитектика	0,357	0,250	0,333	1403	1405
Рідина ↔ Ni ₂ Ta + NiTa	Евтектика	0,362	0,333	0,500	1401	1350

Продовження таблиці 1.2

Реакція	Тип реакції	Вміст x _{Ta}			T, °C	T, °C (у роботі [13])
Рідина + NiTa ₂ ↔ NiTa	Перитектика	0,480	0,666	0,500	1570	1570
Рідина + ОЦК-A2 ↔ NiTa ₂	Перитектика	0,578	0,788	0,666	1786	1788
ГЦК-A1 ↔ Ni ₈ Ta + Ni ₃ Ta	Евтектоїд	0,128	0,111	0,250	1282	≈ 1330*
ГЦК-α1 ↔ Ni ₈ Ta	Конгурентність	0,111	0,111		1305	
Рідина ↔ Ni ₃ Ta	Конгурентність	0,250	0,250		1547	1550

*для перитектичної реакції

1.1.2 Властивості системи Ni-Ta

Встановлено [14], що Ni₃Ta має три поліморфи (Pmmn-Ni₃Ta з просторовою групою Pmmn, I4/mmm-Ni₃Ta з просторовою групою I4/mmm, P21/m-Ni₃Ta з просторовою групою P21/m) при різних температурних умовах. Саме Pmmn-Ni₃Ta є основною стабільною фазою. Параметри ґратки, відповідні значення масової густини й значення теплоти утворення наведено у таблиці 1.3. У роботі [14] також було розраховано значення теплоти утворення механічно стабільних інтерметалідів Ni-Ta, результати обрахунків наведено у таблиці 1.4.

Таблиця 1.3 – Експериментальні значення параметрів ґратки та масової густини інтерметалідів Ni-Ta, розраховані в ряді робіт

Сполука	Просторова група	Масова густина, г/см ³	Параметри ґратки, нм	Джерело
Ni	Fm-3m	8,842	a = 0,3531	[14]
		8,970	a = 0,3515	[15]
		8,910	a = 0,3524	[16]
Ni ₈ Ta	I4/mmm	10,061	a = 0,7692; c = 0,3623	[14]
I4/mmm-Ni ₃ Ta	I4/mmm	11,422	a = 0,3724; c = 0,7527	[14]
		12,090	a = 0,3627; c = 0,7455	[17]
Pmmn-Ni ₃ Ta	Pmmn	11,444	a = 0,5181; b = 0,4327; c = 0,4622	[14]
		12,130	a = 0,5122; b = 0,4522; c = 0,4235	[18]

Продовження таблиці 1.3

Сполука	Група	Масова густина, г/см ³	Параметри ґратки, нм	Джерело
P21/m-Ni ₃ Ta	P21/m	11,383	a = 0,4612; b = 0,5209; c = 0,8804	[14]
		12,040	a = 0,4532; b = 0,5125; c = 0,8632	[19]
Ni ₂ Ta	I4/mmm	11,870	a = 0,3196; c = 0,8174	[14]
		12,480	a = 0,3160; c = 0,7950	[20]
		12,600	a = 0,3154; c = 0,7905	[21]
NiTa	R-3m	13,168	a = 0,4936; c = 2,6834	[14]
		13,750	a = 0,4921; c = 2,6905	[22]
ha-Ni ₂ Ta	I4/mcm	14,157	a = 0,6355; c = 0,4887	[14]
		14,960	a = 0,6197; c = 0,4869	[23]
hc-Ni ₂ Ta	I4/mcm	13,532	a = 0,6742; c = 0,4542	[14]
		14,840	a = 0,6216; c = 0,4872	[24]
Ta	Im-3m	15,773	a = 0,3365	[14]

Таблиця 1.4 – Значення теплоти утворення інтерметалідів системи Ni-Ta, обраховані у різних дослідженнях

Сполука	Теплота утворення, кДж/моль·атоми	Робота
Ni ₈ Ta	-15,2026	[14]
	-16,37	[25]
I4/mmm-Ni ₃ Ta	-28,3298	[14]
	-35,29	[25]
Pmmn-Ni ₃ Ta	-29,7379	[14]
	-34,81	[25]
Ni ₂ Ta	-17,8237	[14]
	-22,36	[25]
NiTa	-25,6724	[14]
	-25,51	[25]
ha-NiTa ₂	-17,5287	[14]
	-21,75	[25]

Візуально результати, які наведені у табл. 1.4, представлені на рисунку 1.3. Звідси можна зробити висновок, що хімічний зв'язок між нікелем та танталом не достатньо міцний, проте негативні значення теплоти утворення

свідчать про те, що дані інтерметаліди є термодинамічно стійкими. Разом з тим Ni_2Ta вважається термодинамічно нестійкою фазою через те, що може перетворюватися у енергетично нижчі фази Ni_3Ta та NiTa . Фазовий перехід у Ni_3Ta та NiTa відбувається при нижчих значеннях енергії.

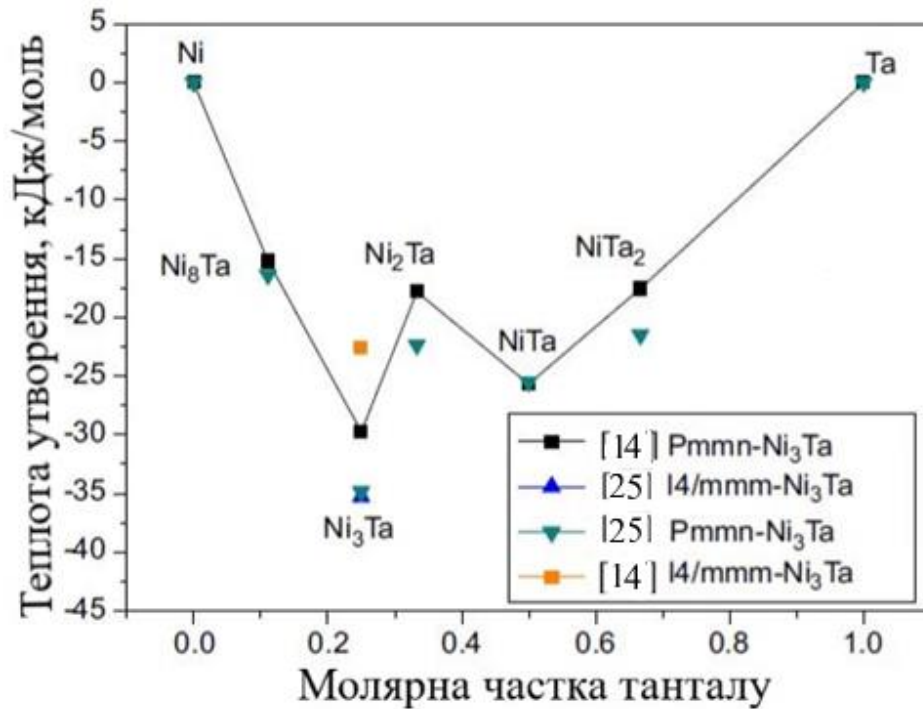


Рисунок 1.3 – Значення теплоти утворення інтерметалідів системи Ni-Ta, досліджені у вказаних вище роботах [14]

Результати, отримані в роботі [14], вказують на те, що всі розраховані тут інтерметаліди Ni-Ta є механічно стабільними, за винятком $P21/m\text{-Ni}_3\text{Ta}$ та $hc\text{-NiTa}_2$. Всі інтерметаліди Ni-Ta, крім NiTa , є пластичними речовинами, до того ж всі аналізовані інтерметаліди Ni-Ta є провідниками, а стабільність структури зростає з підвищенням концентрації Ta.

У роботі [22] бінарна система Ni-Ta проявляє помітну зміну розчинності твердих речовин зі зміною температури, і тому очікується, що старіння пересичених твердих розчинів відповідних композицій повинно призвести до осадження значних кількостей Ni_3Ta . Проте було встановлено, що осадження

відбувається лише в дуже обмеженій мірі, але при додаванні до сплавів хрому швидкість осадження зростає.

У даній роботі було детально вивчено сплав Ni-25 мас. % Ta, включаючи старіння тривалістю аж до 100 год при температурах 550 °C, 650 °C, 700 °C, 800 °C і 900 °C і старіння меншої тривалості при температурах 1000 °C та 1080 °C.

Вимірюючи твердість, ефекту зміцнення внаслідок старіння виявлено не було. Оптичне мікроскопічне дослідження показало наявність невеликої кількості вторинних фаз по границях зерен дискретного типу після процесу старіння та інтервалі температур від 700 °C до 1000 °C. Електронно-мікроскопічне дослідження сплаву не свідчить про наявність рівномірного матричного осадження, проте в деяких ділянках спостерігається невелика кількість відносно товстого шару осаду. Товщина сплаву Ni-30 мас. % Ta показала нерівномірний розподіл осаду на границях зерна, і не було виявлено вірогідного зміцнення. При зістаренні сплаву Ni-10 мас. % Ta при 800 °C жодного ефекту зміцнення чи осадження не спостерігалось [26].

Старіння пересичених твердих розчинів сплавів Ni-Ta ((10–30) мас. %) в температурному інтервалі від 550 °C до 1080 °C призвело лише до незначного осадження Ni₃Ta; осадження в основному було дискретним і відбувалося при сильному перенасиченні, тобто у сплавах з 25 мас. % Ta і 30 мас. % Ta.

У роботі [27] було досліджено стійкість до екстремальних умов експлуатації матеріалів на основі Ni-Ta. Об'єктом дослідження виступало двошарове об'ємне металеве скло, товщина якого складала 2 мм, а відсоткова частка нікелю – (59–62) мас. % Ni. Температура склування T_c сплавів, склад яких можна виразити [MNi₆Ta₆]Ni₃ (де M змінюється від Ni до Nb), становить 993 К. Вони також мають широкий діапазон переохолодження рідини. Таке об'ємне металеве скло володіє надвисокою міцністю, значення якої приблизно становить 3,5 ГПа. Ni-Ta демонструє значне негативне значення теплоти змішування, яке рівне -29 кДж·моль⁻¹ при атомному співвідношенні 1:1 і утворює глибоку евтектику при Ni₆₄Ta₃₆.

Шляхом дугової плавки в середовищі аргону, гетерованому титаном, були отримані сплави на основі Ni-Ta з (56–64) ат. % Ni. Початковий рівень вакууму в камері становив $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ Па.

У результаті проведеного рентгеноструктурного аналізу стержнів діаметром 2 мм було отримано електроннограми, представлені на рисунку 1.4.

З рис. 1.4 видно, що повністю аморфні структури можна отримати, якщо вміст нікелю лежить в межах (59–62) % Ni.

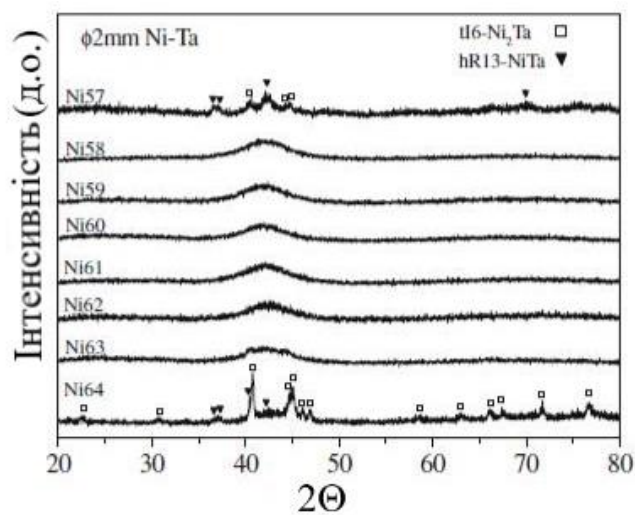


Рисунок 1.4 – Графік залежності інтенсивності від кута дифракції дифрактограм стержня діаметром 2 мм з нікель-танталового сплаву [27]

На рисунку 1.5 зображені криві диференційно-термічного аналізу стержнів з металевого скла з (59–62) ат. % Ni, отриманих в інтервалі температур від 750 К до 1150 К при постійній швидкості нагріву $20 \text{ K} \cdot \text{хв}^{-1}$. Зокрема, температура склування T_c становить приблизно 993 К, що практично не змінюється в межах вузького діапазону складу. Початкова температура кристалізації T_g зростає від 1043 К до 1056 К з підвищенням вмісту Та.

За допомогою диференційно-термічного аналізу було досліджено поведінку в процесі плавлення зразків у вигляді стержнів, що містять від 58 ат. % Ni до 64 ат. % Ni, а гранична температура у вимірах не перевищувала 1750 К. З рисунку 1.5 видно, що плавлення відбувається при

температурі T_g приблизно рівній 1630 К і швидкості нагрівання – 20 К/хв, що близька до точки евтектики – 1623 К для системи $Ni_{64}Ta_{36}$.

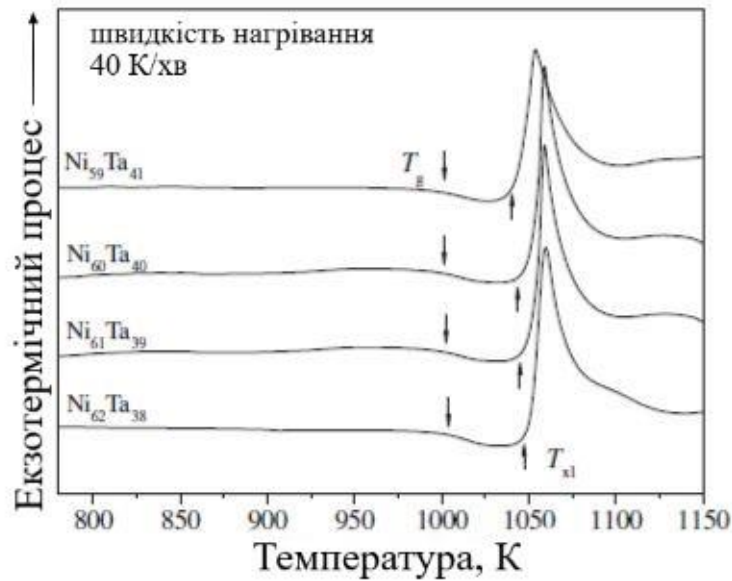


Рисунок 1.5 – Криві диференційно-термічного аналізу стержнів діаметром 2 мм Ni_xTa_{100-x} ($x=59-62$) [27]

На рис. 1.6 представлені криві залежності нормального напруження від поздовжньої деформації литих зразків $Ni_{59}Ta_{41}$ і $Ni_{61}Ta_{39}$ з діаметром стержня 2 мм.

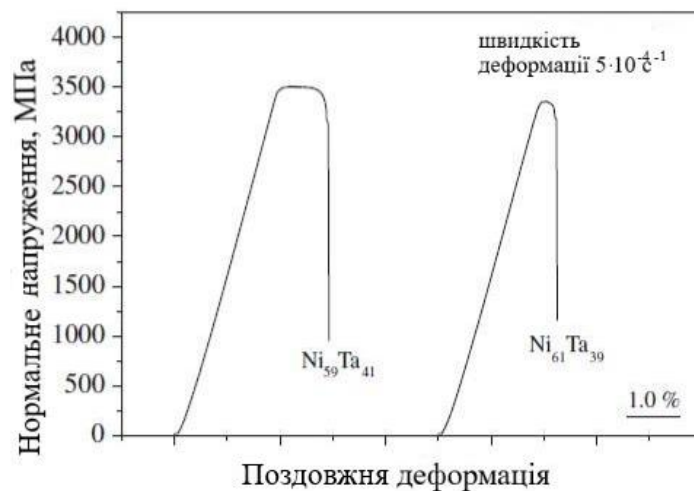


Рисунок 1.6 – Криві залежності нормального напруження від поздовжньої деформації для стержнів Ni-Ta діаметром 2 мм [27]

Взаємна дифузія у сплавах Ni-Ta з ГЦК ґраткою вивчалася в роботі [28]. Коефіцієнти взаємної дифузії вимірювали при температурах 1200 °С (1473 К), 1250 °С (1523 К), 1300 °С (1573 К) і 1350 °С (1623 К). Також було проаналізовано, як змінюються коефіцієнти взаємної дифузії залежно від факторів впливу, включаючи концентрацію легування, температуру, атомний номер, енергію активації, атомний радіус та схильність до стиснення.

На рисунку 1.7 представлений профіль залежності концентрації від відстані дифузійної пари Ni/Ni-8,4 мас. % Ta, відпаленої при температурі 1300 °С (1573 К).

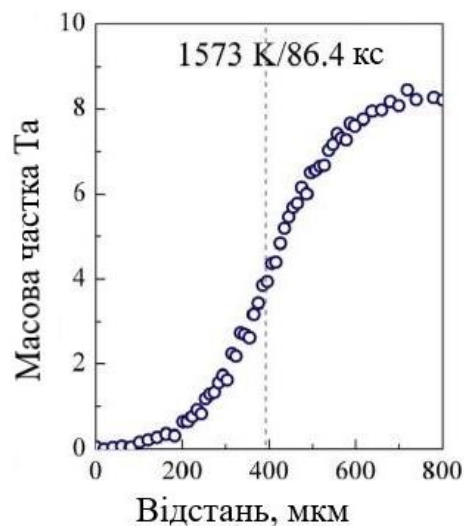
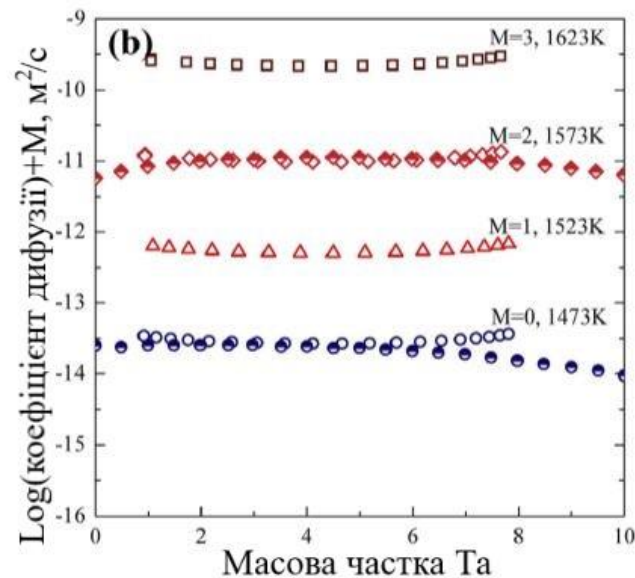


Рисунок 1.7 – Профіль концентрації дифузійної пари Ni/Ni-8,4 мас. % Ta при температурі відпалу 1300 °С [28]

Отримані при температурах відпалу 1200 °С (1473 К), 1250 °С (1523 К), 1300 °С (1573 К) і 1350 °С (1623 К) і розраховані у роботах: ○ [28]; ● [29]; △ [28]; ◇ [28]; ◆ [29]; □ [28] коефіцієнти взаємної дифузії в нікелевій фазі з ГЦК ґраткою лише частково залежать від концентрації і зростають зі зростанням температури (рис. 1.8). Похибка при обрахунках складає 4 %.



M – константа, яка вводиться для того, аби відокремити наведені для різних температур дані

Рисунок 1.8 – Коефіцієнти взаємної дифузії сплаву Ni-Ta з ГЦК ґраткою в інтервалі температур від 1200 °С (1473) до 1350 °С (1623 К) [28]

Взаємна дифузія між багатими нікелем (Ni-10 мас.% Ta) сплавами твердих розчинів та чистим нікелем вивчена між 900 °С і 1300 °С за допомогою створення й проведення аналізу ряду дифузійних з'єднань [30]. Профілі концентрацій, проведені в даних з'єднаннях, були виміряні з використанням електронно-зондового мікроаналізу. Графічно залежність коефіцієнтів взаємної дифузії від концентрації зображена на рис. 1.9.

У роботі [31] з метою визначення температурної та композиційної залежності коефіцієнта взаємної дифузії у системі Ni-Ta було виготовлено та проведено термообробку ряду дифузійних пар. Досліджувалася взаємна дифузія між збагаченими нікелем сплавами твердого розчину Ni-10 мас. % Ta та чистим нікелем в інтервалі температур від 900 °С до 1300 °С шляхом аналізу ряду дифузійних пар. Концентраційні профілі були отримані за допомогою електронного зондового мікроаналізу.

Коефіцієнти взаємної дифузії в системі Ni-Ta були визначені при температурах 900 °С, 1000 °С, 1100 °С, 1200 °С та 1300 °С за допомогою

відповідного аналізу дифузійних пар, склад яких варіюється від чистого Ni до Ni-10 мас. % Ta.

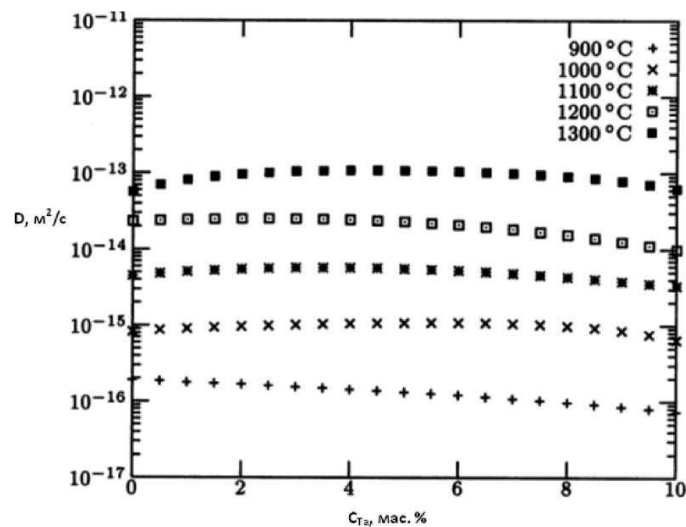


Рисунок 1.9 – Залежність коефіцієнтів взаємної дифузії від концентрації для системи Ni-Ta [30]

При дослідженні дифузії було встановлено, що потік відбувається крізь одновимірну границю розподілу, а ефект Кіркендала – явище зміщення границі поділу двох речовин при дифузії через цю границю, яке виникає у випадку відмінності потоків із однією речовини в іншу, – не проявляється, а тому й пористість поблизу границі відсутня.

У розглянутому діапазоні температур та складу було встановлено, що коефіцієнт взаємної дифузії слабо залежить від складу [31].

1.2 Аналіз даних про тонкошаровий зразок

1.2.1 Використання плівок нікелю

Використання плівок металевого нікелю обумовлено їх унікальними властивостями. Стійкість до окислення, низький опір та електропровідність забезпечують плівковим матеріалам з вмістом нікелю широке застосування в промисловості [32]. Нікелеві плівки використовуються для металізації феритів і різних пластмас; нікель, нанесений на сталь, є катодним покриттям, а металевий блиск нікелю надає виробам декоративний вигляд. Нанесені на

графіт чи на нержавіючу сталь нікелеві плівки покращують адгезію із зовнішнім шаром, що використовується в ядерній промисловості [33].

1.2.2 Використання плівок танталу

Універсальність застосування плівок танталу пояснюється його високим питомим опором, можливістю контрольованої зміни електричних параметрів шляхом легування та окислення, хорошими захисними властивостями окисних плівок. Термооброблені чи анодовані плівки танталу характеризуються високою стабільністю електричних властивостей і малим значенням температурного коефіцієнта електроопору. Найчистіші плівки, зокрема надпровідні, можна отримати напиленням у вакуумі.

Буває тантал як мінімум двох фаз: з об'ємноцентрованою кубічною ґраткою α -Ta (масивний тантал) і з тетрагональною структурою (тонкий шар). Плівки β -Ta мають великий питомий опір і менший температурний коефіцієнт електроопору, порівняно з α -Ta, з цієї точки зору його переважно використовують в якості резистивного матеріалу.

Використання плівок з малою густиною небажане, оскільки відрізняються великою кількістю пор, які зменшують фактичний переріз провідного шару. Такі танталові плівки характеризуються нестабільними властивостями.

Застосування танталу для виготовлення тонкопліткових резисторів пояснюється ще й тим, що його поверхня легко покривається плівкою окису і стає малоактивною, хоча сам метал відноситься до активних; тонкий прозорий поверхневий шар оксиду добре пов'язаний з танталом, володіє високою зносостійкістю та корозійною стійкістю в різних атмосферних умовах і не піддається впливу багатьох кислот; Ta_2O_5 є гарним діелектриком, що дозволяє використовувати його для виготовлення і тонкопліткових конденсаторів [34].

1.2.3 Аналіз даних про тонкоплівкову композицію Ta/Ni

У роботі [35] досліджено вплив концентрації кисню на термостійкість аморфного тонкоплівкового сплаву Ta-Ni. Осадження плівок на підкладинки Si здійснювалося шляхом розпилення Ta та Ni мішеней. Концентрація кисню в плівках Ta/Ni контролювалася за допомогою зміни напруги радіочастотного (РЧ) зміщення підкладинки в діапазоні від 0 В до 100 В. Отримано плівки Ta/Ni з концентрацією кисню від 0,95 ат. % до 5,25 ат. % з нижчою концентрацією кисню при вищій напрузі радіочастотному зміщенні. У стійкому стані всі плівки Ta/Ni є аморфними. Зі збільшенням концентрації кисню відбувається зростання електричного опору. Нанесені аморфні плівки мають різну термічну стійкість після відпалу у вакуумі протягом 30 хв при температурах в межах від 700 °С до 800 °С. Утворення TaSi₂ починається при 750 °С у плівках з меншою концентрацією кисню (0,95 ат. %), тоді як наявність Ta₂O₅ та фаз на основі Ta спостерігається у плівок з більшою концентрацією кисню (4,89 ат. % і 5,25 ат. %). Дана робота показує, що зміна концентрації кисню впливає на електропровідність і термостійкість плівок Ta/Ni. Залежно від кількості кисню змінюється й поведінка кристалізації.

За останні роки при швидкому розвитку тонкоплівкових технологій, аморфна тонка плівка показала великий потенціал у таких областях, як виготовлення напівпровідників та мініатюрних пристроїв (наприклад, мікроелектричні механічні системи) [36–40]. Аморфна тонка плівка, як правило, формується за допомогою плазмових процесів, таких як фізичне осадження парів, хімічне осадження парів та відкладення атомного шару. Невелика кількість інших елементів, таких як кисень, неминуче потрапляє в плівку із камери розпилення під час процесу осадження.

Незважаючи на відмінну електропровідність та кращий опір електроміграції, мідь швидко дифундує у сусідній діелектричний шар або Si, що призводить до пошкодження пристроїв. Дифузійний бар'єр міді необхідний для запобігання її дифузії в діелектричні шари, саме тому надається перевага використанню стабільної аморфної структури. Дане

дослідження [35] показало, що аморфні плівки Ta-Ni, отримані методом магнетронного розпилення, відповідають наступним вимогам: низький електроопір, хороша термічна стійкість. За допомогою молекулярно-динамічного моделювання було визначено, що перехід метал-скло для Ta-Ni відбувається в широкому діапазоні вмісту нікелю – від 25 ат. % до 75 ат. % Ni [41]. Плівка Ta-Ni може слугувати чудовим дифузійним бар'єром для міді аж до температури 700 °C [42]. З наукової та технічної точок зору важливим є вивчення впливу кисню на термічну стійкість та інші пов'язані з ним результати, оскільки при осадженні плівок подібне явище однозначно матиме місце.

У роботі [35] при кімнатній температурі шляхом магнетронного розпилення мішеней нікелю та танталу з чистотою 99,999 % було осаджено серію плівок Ta-Ni на підкладинку Si. Змінюючи напругу зміщення, яка подається на підкладинку, вдається контролювати концентрацію кисню. Було визначено питомий опір та мікроструктуру плівок у вихідному стані. Окремі плівки з різними концентраціями кисню додатково піддавали відпалу у вакуумі. Для визначення термічної стабільності та розвитку мікроструктури Ni-Ta плівок зразки відпалювали при 700 °C, 750 °C та 800 °C протягом 30 хвилин у вакуумі ($1,3 \cdot 10^{-3}$ Па).

Залежність складу від напруги зміщення на підкладинці зображені на рис. 1.10. Наявність кисню спостерігалася у всіх зразках при зменшенні кисню від ≈ 5 ат. % до ≈ 1 ат. %, коли напруга розряду на підкладинці зростала від 0 В до 50 В. Подальше зростання напруги надвисокочастотного розряду не призводило до суттєвих змін у концентрації кисню. У таблиці 1.5 наведено детальний опис усіх осаджених плівок.

Включення кисню можна пояснити двома можливими джерелами: 1) включення залишків кисню та вологи всередині камери протягом процесу осадження; 2) окислення після осадження, де кисень дифундує з атмосфери і утворює оксид після осадження [43].

Зі зміною концентрації кисню змінювався й вміст Ta і Ni. Атомне співвідношення Ta:Ni також представлено на рис. 1.10. Зростання значення співвідношення Ta:Ni від 2,33 до 2,74 спостерігалось в інтервалі, коли напруга зростала від 0 В до 50 В. Коефіцієнт Ta:Ni набуває стабільного значення, коли напруга зміщення становить 50 В і вище. При підвищенні напруги розряду на підкладинці було отримане більш високе значення співвідношення Ta:Ni [35]. Значення складу плівки, електроопору, швидкості розпилення при різних високочастотних енергіях зміщення на підкладинці зведені у табл. 1.5.



Рисунок 1.10 – Розподіл концентрації кисню та співвідношення Ta:Ni залежно від напруги зміщення [35]

Таблиця 1.5 – Склад плівки, електроопір, швидкість розпилення при різних високочастотних енергіях зміщення на підкладинці [35]

Зразок	Ta _{66,33} Ni _{28,42} O _{5,25}	Ta _{68,28} Ni _{26,83} O _{4,89}	Ta _{72,58} Ni _{26,47} O _{0,95}	Ta _{71,97} Ni _{26,42} O _{1,61}	Ta _{72,02} Ni _{26,89} O _{1,09}
Напруга зміщення на підкладинці	0	25	50	75	100
Склад, ат. %	Ta 66,33; Ni 28,42; O 5,25	Ta 68,28; Ni 26,83; O 4,89	Ta 72,58; Ni 26,47; O 0,95	Ta 71,97; Ni 26,42; O 1,61	Ta 72,02; Ni 26,89; O 1,09

Продовження табл. 1.5

Зразок	Ta _{66,33} Ni _{28,42} O _{5,25}	Ta _{68,28} Ni _{26,83} O _{4,89}	Ta _{72,58} Ni _{26,47} O _{0,95}	Ta _{71,97} Ni _{26,42} O _{1,61}	Ta _{72,02} Ni _{26,89} O _{1,09}
Електроопір, $\mu\Omega \cdot \text{cm}$	410,4 \pm 26,4	217,3 \pm 4,8	238,8 \pm 4,2	211,5 \pm 1,8	217,6 \pm 2,5
Швидкість розпилення, нм/хв	Ta: 10,76 Ni: 4,61	Ta: 10,42 Ni: 4,10	Ta: 10,69 Ni: 3,90	Ta: 10,19 Ni: 3,74	Ta: 9,71 Ni: 3,62

Розподіл елементів по товщині глибини було отримано методом ВІМС і зображено на рисунку 1.11. При нульовому зміщенні на підкладинці (0 В) інтенсивність сигналу кисню у Ta/Ni була відносно високою, тоді як при 100 В інтенсивність кисню була незначною малою. Це свідчить про те, що напруга зміщення у 100 В прямим чином впливає на кількість кисню у плівці Ta/Ni, і це узгоджується з результатами, отриманими методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. Оскільки не допускається потрапляння кисню з атмосфери, через присутність мідного захисного шару кисень у плівку Ta/Ni може потрапити лише з осадів кисню та вологи в камері розпилення. Під час нанесення плівки Ta/Ni залишки кисню та H₂O в камері активуються високоенергетичною плазмою. Активовані атоми кисню адсорбуються на поверхні підкладинки та потрапляють до плівки Ta/Ni. Завдяки енергії НВЧ розряду легкі види, як кисень, на поверхні будуть повторно розпилюватися через низькоенергетичне бомбардування, що призводить до вичерпання кисню в осаджених плівках.

Таким чином, зі збільшенням напруги зміщення на підкладинці в осаджених плівках Ta/Ni концентрація кисню буде менша. Варто зазначити, що Та має дуже високу спорідненість з киснем, тому що велика кількість кисню може міститися у плівках, до складу яких входить Та, навіть якщо вміст кисню всередині камери розпилення є низьким [44, 45, 46].

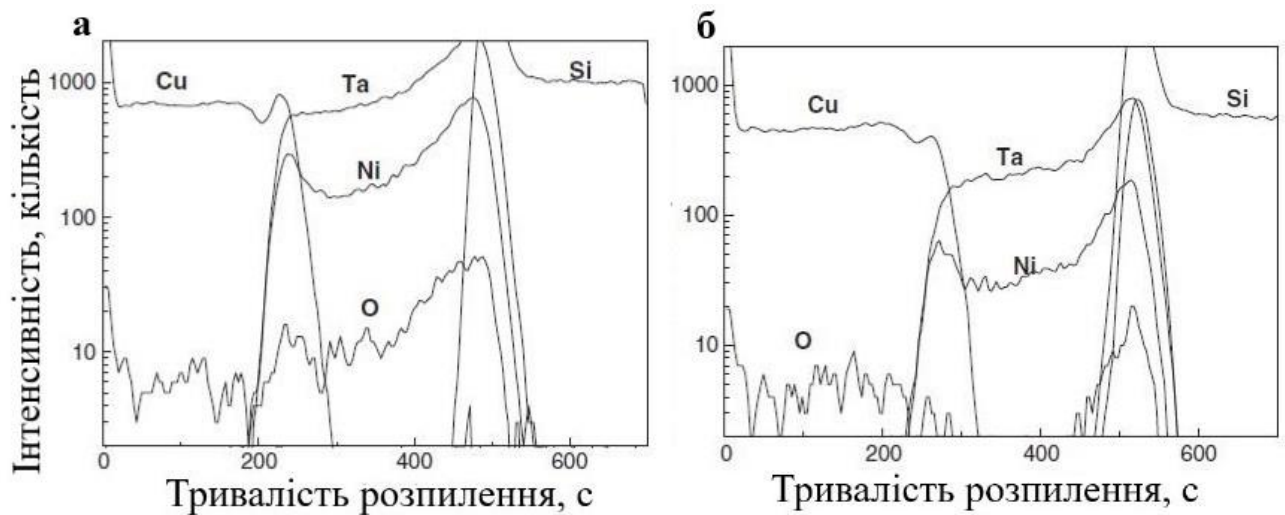


Рисунок 1.11 – Профілі глибини, отримані методом ВІМС, для елементів Cu, Ta, Ni, O, Si та осаджених пар Cu/Ta-Ni/Si з напругою зміщення на підкладинці 0 В (а), 100 В (б) [35]

Графік залежності питомого опору від напруга розряду на підкладинці зображений на рисунку 1.12, а результати вимірювання наведені в таблиці 1.5. При збільшенні напруги зміщення на підкладинці спостерігається зменшення електроопору. Поясненням такої зміни є концентрація кисню, оскільки включення кисню є причиною зростання питомого електроопору. У роботі [35] було встановлено, що фаза α -Ta перетворюється у фазу β -Ta внаслідок застосування зміщення, призводячи до зростання опору чистої плівки Ta. Подібні залежності пов'язані з аморфною природою плівок. Опір кристалічних поліморфів сильно залежить від типу кристалічної структури. Але для аморфних фаз на опір більше впливають дефектні структури тонких плівок (наприклад, вільний об'єм) і домішки (наприклад, кисень), плівка в кращому випадку містить в аморфному стані атомні кластери ближнього порядку.

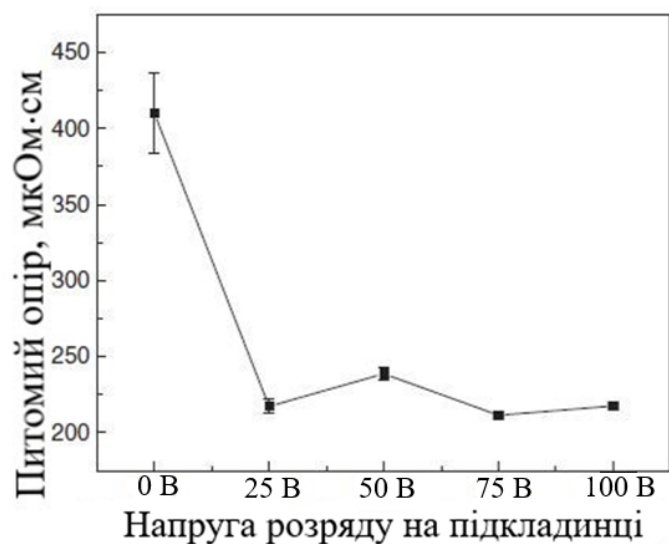


Рисунок 1.12 – Графік залежності питомого опору тонкої плівки Ta/Ni від напруги розряду на підкладинці [35]

Дифрактограми осаджених плівок Ta-Ni зображені на рисунку 1.13.

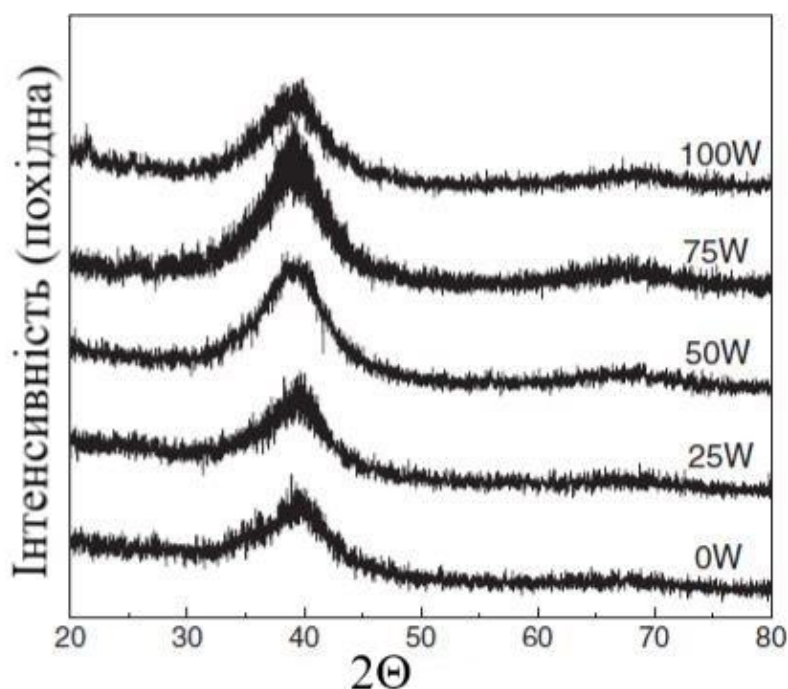


Рисунок 1.13 – Дифрактограми тонких осаджених плівок Ta/Ni [35]

Було припущено, що всі плівки, отримані методом осадження, є аморфними. У випадку тонких плівок, отриманих методом вакуумного напилення, через відсутність кінетичної енергії, коли атоми адсорбуються на

поверхню підкладинки, рух атомів в значній мірі пригнічується, що призводить до затримки або повного перешкодження утворенню кристалічної фази. Крім того, тантал та нікель мають велику різницю у атомних розмірах (29 %). А як зазначається у роботі [47], велика різниця у атомних розмірах позитивно впливає на склування. Утворення аморфних тонких плівок Ta/Ni є кінетично вигідним. Оскільки це суперечить тому висновку, що кристалічні фази утворюються у осаджених тонких танталових плівках [48, 49], це означає, що навіть незначна кількість кисню впливає на здатність систем Ta-Ni до склування.

На рисунку 1.14 зображені дифрактограми плівок Ta/Ni після відпалу, з рисунку видно, що аморфна структура плівок Ta/Ni збереглася після відпалу при 700 °C. Ніяких реакцій між Ta/Ni та Si при рентгенофазовому аналізі не спостерігалось. Відповідно до даних у роботі [46] завдяки використанню бар'єра Ta реакція між Ta й Si відбувається при температурі 650 °C з утворенням TaSi. Додавання нікелю в тантал сприяє покращенню термостійкості зв'язку між бар'єрною плівкою та кремнієвою підкладинкою, оскільки при 700 °C ні процес кристалізації, ні реакція на границі розділу не спостерігалися.

Як показано на рисунку 1.14, б, піки спостерігалися після відпалу 750 °C. Піки, які спостерігалися на дифрактограмах на інтервалі від 33,5° до 42,5° відносяться до фази β -Ta, інші піки відповідають різним кристалічним фазам, що притаманні плівкам з різною концентрацією кисню. Цілком ймовірно, що фаза α -Ta також існує після відпалу.

Метод трансмісійної електронної мікроскопії було використано для детального дослідження реакцій між плівками Ta/Ni та кремнієвою підкладинкою. При відпалі при 700 °C спостерігається присутність оксиду кремнію товщиною близько 3 нм у зразках $Ta_{68,28}Ni_{26,83}O_{4,89}$ і $Ta_{66,33}Ni_{28,42}O_{5,25}$. Даний оксид має природне походження і при очищенні підкладинки він не був видалений.

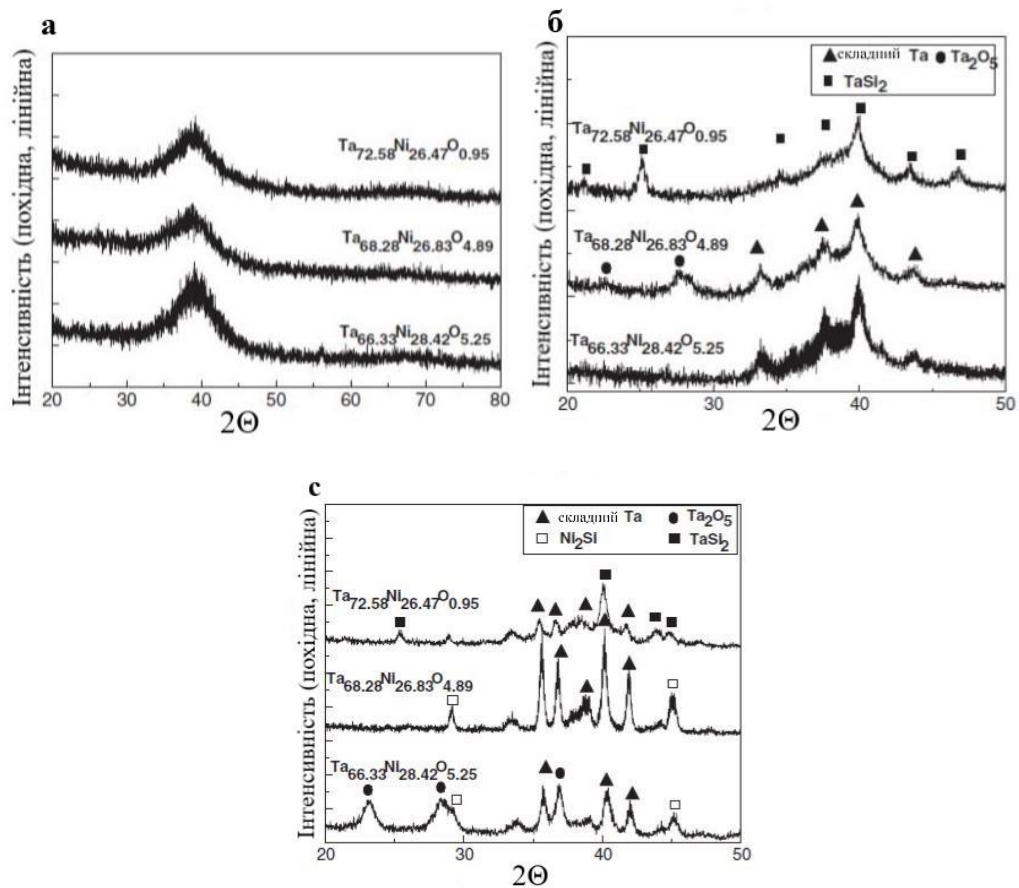


Рисунок 1.14 – Дифрактограми плівок Ta–Ni/Si після відпалу при температурах 700 °C (а), 750 °C (б) і 800 °C (с) [35]

Збільшення концентрації кисню призводить до зменшення електропровідності. Усі плівки демонструють чудову здатність до склування: вони залишаються аморфними після відпалу при температурі 700 °C протягом 30 хв. У плівках, відпалених при 750 °C протягом 30 хв, спостерігалася різна поведінка кристалізації. У плівок з низькою концентрацією кисню (0,95 ат. %) відбувається утворення TaSi₂, тоді як у плівок з підвищеною концентрацією кисню (4,89 ат. % та 5,25 ат. %) реакція на границі поділу не спостерігається до 800 °C. Наявність кисню у системах Ta-Ni/Si підвищує стабільність реакцій між ними.

1.3 Висновки до розділу 1

1. На основі аналізу літературних джерел встановлено, що у системі Ni-Ta утворюються такі інтерметаліди: Ni₈Ta, Ni₃Ta, Ni₂Ta, NiTa і NiTa₂ і два

граничних твердих розчинів, ГЦК (Ni) та ОЦК (Ta), що існують в фазовій діаграмі Ni-Ta. Також дані структурні властивості, теплота утворення, еластичні властивості та електронна структура інтерметалідів Ni-Ta.

2. Встановлено, що Ta/Ni плівки є аморфними для широкого діапазону складу (від 25 ат. % до 75 ат. % Ni), а також плівки залишаються аморфним після відпалу при 400 °C і до 700 °C залежно від складу. Аморфні плівки в результаті кристалізуються в Ni, Ta і TaNi₃ фази при досить високих температурах. Опір плівок Ta/Ni зменшується зі збільшенням вмісту Ni. Хороша теплова стабільність і низький питомий опір – основні властивості цієї системи.

2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Об'єкт дослідження

У даній роботі об'єктом дослідження виступають нанорозмірні вакуумносконденсовані шари Ta/Ni. Товщина отриманих зразків Ni й Ta, призначених для дослідження методом електронної мікроскопії, становить в межах (40–50) нм. Контроль товщини виконувався на мікроінтерферометрії МІІ-11 з точністю 25 нм.

Структурний та фазовий аналізи тонкошарової системи Ta/Ni, як і будь-якої іншої, розпочинається з її виготовлення.

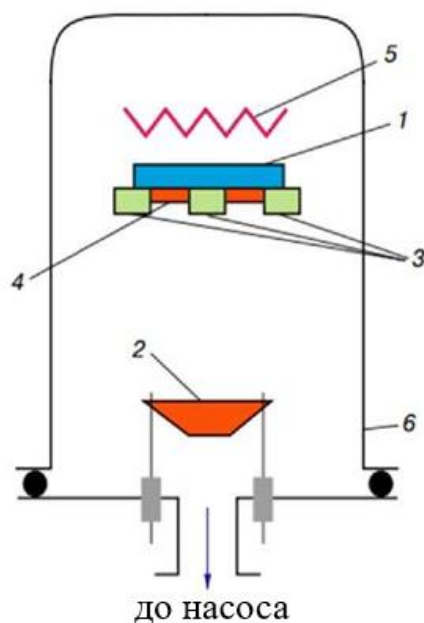
Отримання плівок було здійснене напиленням у вакуумній камері установки УВН-2М-1 у вакуумі (2–3) мПа. Для подальшого аналізу зразки піддавалися процесу відпалу.

2.2 Метод термічного випаровування у вакуумі

Тонкі плівки різних матеріалів незамінні при виготовленні приладів мікро- і наноелектроніки. Для отримання провідникових, резистивних, діелектричних та напівпровідникових плівок у вакуумі найбільш часто використовується метод термічного напилення [50].

Схема випарної частини вакуумної установки для отримання плівок зображена на рис. 2.1. Вся система розміщується у вакуумну камеру-б (рис. 2.1), відкачану до достатньо високого вакууму (10^{-5} мм ртутного стовпчика). У цьому випадку відстань від випарника до підкладинки достатньо мала у порівнянні з середньою довжиною вільного пробігу молекул газу, і більша частина атомів метала буде досягати підкладинки, не зазнаючи зіткнень з молекулами залишкового газу [51].

Увесь процес термовакuumного напилення можна розбити на три стадії: випаровування атомів речовини, перенесення їх до підкладинки і конденсація.



1 – підкладинка; 2 – «човник» зі сплавом/металом, що випаровується; 3 – маска; 4 – плівка; 5 – нагрівач; 6 – корпус вакуумної камери

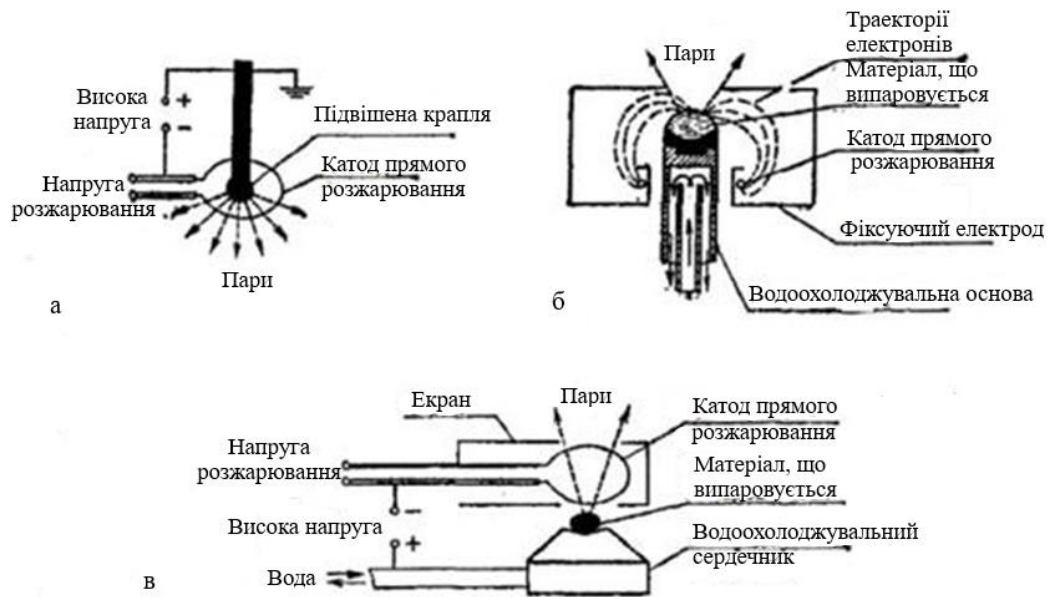
Рисунок 2.1 – Схема випарної частини вакуумної установки для отримання плівок [51]

Загалом випаровування речовини з поверхні має місце при будь-якій ненульовій температурі. Якщо припустити, що процес випаровування молекул (атомів) речовини проходить в камері, стінки якої достатньо сильно нагріті і не конденсують пару (відбивають молекули), то процес випаровування стає рівноважним, тобто число молекул, які покидають поверхню речовини, дорівнюють числу молекул, які вертаються в речовину. Тиск пари, який відповідає рівноважному стану системи, називається тиском насиченої пари чи його пружності.

Розігрів речовини до температур, за яких вона інтенсивно випаровується, здійснюється електронним чи лазерним променем тобто джерелом прискорених електронів, за допомогою резистивних підігрівачів (шляхом безпосереднього пропускання електричного струму через зразок із потрібної речовини чи теплопередачі від нагрітої спіралі) [52]. У якості джерела електронів зазвичай використовується катод із вольфрамової нитки, оскільки цей матеріал зберігає міцність і форму при високих температурах.

Випарники, в яких прискорююче поле прикладається між катодом і матеріалом, називаються випарниками з анодом, що випаровується (рис. 2.2) [51].

Загалом метод відрізняється великим різноманіттям як за способом розігріву речовини, яка випаровується, так і за конструкціями випарників [52].



а – конструкція з анодом у вигляді підвішеної краплі; б – конструкція з екранованим катодом; в – конструкція з екранованим катодом

Рисунок 2.2 – Електронно-променевий випарник з анодом, що випаровується [51]

На початковому етапі випаровування для того, аби уникнути забруднення плівки за рахунок домішок, а також для виведення випарника на робочу температуру, використовується «заслінка», яка тимчасово перекриває потік речовини на підкладинку.

Друга стадія процесу наплення тонких плівок – перенесення молекул речовини від випарника до підкладинки. Якщо забезпечити прямолінійний і направлений рух молекул до підкладинки, то можна отримати високий коефіцієнт використання матеріалу, що особливо важливо при осадженні дорогих матеріалів. За інших умов це підвищується також і швидкістю росту

плівки на підкладинці. Конденсації плівки на підкладинці сприяє також її температура за умови, що вона не перевищує критичного значення.

Залежно від ступеня випаровування речовини інтенсивність потоку і діаграма направленості для більшості типів випарників поступово змінюється. У цих умовах послідовна обробка нерухомих підкладок призводить до розкиду значень параметрів плівки в межах партії, обробленої за один вакуумний цикл. Для підвищення відтворюваності підкладинки встановлюється диск-карусель, який обертається. При обертанні каруселі підкладинки по чергово і багатократно проходять під випарником, за рахунок чого нівелюються умови осадження для кожної підкладинки і усувається вплив тимчасової нестабільності випарника.

Третьою стадією процесу напилення тонких плівок є стадія конденсації атомів і молекул речовини на поверхні підкладинки. Цю стадію умовно можна розділити на два етапи: початковий етап – від моменту адсорбції перших атомів (молекул) на підкладинку до моменту утворення суцільного покриття – і завершальний етап, на якому відбувається гомогенний ріст плівки до заданої товщини.

Залежно від функціонального призначення плівки в процесі осадження контролюється час напилення, товщина, електричний опір чи будь-який інший параметр. Товщину плівки можна регулювати, змінюючи швидкість та час конденсації. Після досягнення заданого значення параметра, заслінка знову перекидає потік речовини, і процес росту плівки припиняється [52]. На процес формування плівок впливає і температура підкладинки. Залежно від цієї температури можуть реалізовуватися різні механізми конденсації, які в більшій мірі визначають структурний стан і магнітні властивості плівок. Зокрема, при підвищенні температури підкладинки від 200 °С до 500 °С спостерігається помітна зміна магнітної проникності і величини магнітного поля, в якому відбувається насичення феромагнітного середовища [51]. Нагрів підкладинки за допомогою нагрівача перед напиленням сприяє десорбції на її поверхні атомів, а в процесі осадження створює умови для покращення

структури осадженої плівки [52].

Особливостями термічного напилення є:

- 1) чистота осадженого покриття залежить від якості вакууму і складу вихідного матеріалу;
- 2) нерівномірність товщини плівки потребує використання прилади переміщення підкладинок і коригуючі діафрагми;
- 3) метод випаровування є найбільш швидким методом та володіє найбільшим ККД;
- 4) напилення плівок із тугоплавких матеріалів потребує високих температур на випарнику, при яких неминучим є «забруднення» потоку матеріалом випарника [50].

2.2.1 Резистивний метод термічного випаровування

Нагрів резистивним методом забезпечується за рахунок тепла, яке виділяється при проходженні електричного струму безпосередньо через матеріал, який напилюється, або через випарник, в якому він розміщується. Конструктивно резистивні випарники підрозділяються на дротяні, стрічкові та тигельні. Спосіб застосування при випаровуванні матеріалів, температуру нагріву яких не перевищує 1500 °С.

Резистивний нагрів, який використовується у багатьох випарних установках, має декілька суттєвих недоліків: забруднення від нагрівача, тигля та відносно низька потужність нагрівальних елементів. Це не дозволяє напилювати чисті плівки й випаровувати матеріали з високою температурою плавлення.

Матеріали випарника повинні відповідати наступним вимогам:

- тиск пари матеріалу випарника при температурі випаровування має бути надзвичайно низьким відносно пружності пару речовини, яка напилюється;
- матеріал випарника повинен змочуватися розплавленим напилюваним металом з метою забезпечення хорошого теплового контакту і

рівномірного потоку пари;

– хімічна взаємодія між контактуючими матеріалами, яке обумовлює забруднення покриттів і руйнування випарників, має бути відсутнім.

«Човники» чи, інакше кажучи, тримачі для резистивного нагріву виготовляються із тугоплавких металів, які можуть нагріватися при проходженні через них електричного струму – це вольфрам, тантал, платина і графіт.

Резистивний метод дозволяє контролювати швидкість осадження плівки і припиняти напилення шляхом опускання заслінки, якщо було досягнуто заданої товщини.

Точність даного методу складає (5–10) %, проте його можна застосовувати лише до провідникових плівок [53].

2.2.2 Електронно-променевий метод термічного випаровування

Механізм електронно-променевого методу полягає в тому, що електронний струм силою (100–500) мА емітується вольфрамовою ниткою розжарювання, яка знаходиться за межами поля прямої видимості зі сторони речовини, яка випаровується, і прискорюється високою напругою (3–10) кВ. Електронний промінь за допомогою магнітного поля направляється на маленьку ділянку речовини, яка випаровується і локально плавиться. Деякі з'єднання перед випаровуванням піддаються дисоціації, і від випарника в першу чергу відділяється компонент, який має вищий тиск. Для подолання цього ефекту різноманітні компоненти з'єднання випаровуються із окремих джерел зі швидкостями, які відповідають молекулярному складу конденсату [53].

2.3 Електронна мікроскопія

Для дослідження структурних та фазових перетворень використано метод електронної мікроскопії, який складається з електронно-зондових методів дослідження мікроструктури твердих тіл, їх локального складу і

мікрополів (електричних, магнітних та ін.). Розрізняють два головних напрямки електронної мікроскопії: трансмісійну (просвічуючу) і растрову (скануючу). Вони засновані на використанні відповідних типів електронної мікроскопії і дають якісно різну інформацію про об'єкт дослідження, а також часто застосовуються спільно. Відомі також відбиваюча, емісійна, Оже-електронна, Лоренцова та інші види електронної мікроскопії, реалізовані, як правило, за допомогою приставок до трансмісійних і растрових електронних мікроскопів [54].

Електронні мікроскопи (ЕМ) – прилади для спостереження і фотографування багатократно (10^6 разів) збільшеного зображення об'єкту, в яких замість світлових променів використовуються пучки електронів, прискорених до великих енергій (від 30 кеВ до 1000 кеВ і більше) в умовах глибокого вакууму. Трансмісійні електронні мікроскопи (рис. 2.3) володіють найвищою високою роздільною здатністю, яка перевершує за цим параметром світлові мікроскопи в декілька тисяч разів. Роздільна здатність, яка характеризує здатність приладу відображати роздільно дві максимально близько розміщені деталі об'єкту, у ТЕМ складає від 0,15 нм до 0,3 нм, тобто досягає рівня, що дозволяє спостерігати атомарну та молекулярну структури об'єктів дослідження. Така висока роздільна здатність досягається завдяки надзвичайно малій довжині хвилі електронів [54]. Ефективних методів корекції електронних лінз бракує, на відміну від світлової мікроскопії.

На масивній станині ТЕМ, яка потрібна для зменшення впливу зовнішніх вібрацій, монтуються колона та вакуумна система. Джерело високої напруги розміщується в баці, що заповнений маслом. Лінзи живляться від високостабільних джерел постійного струму [55].

Принцип його побудови [56] загалом аналогічний принципу оптичного мікроскопа: присутні освітлювальна (електронна гармата), фокусуюча (лінзи) і реєструюча (екран) системи. Проте він сильно відрізняється в деталях.

Високий вакуум у колоні створюють за допомогою вакуумної системи. Остання приєднується до колони таким чином, щоб у першу чергу можна було

здійснювати відкачування ділянок з найбільш активним виділенням газів (область гармати, зразка та фотокамери).

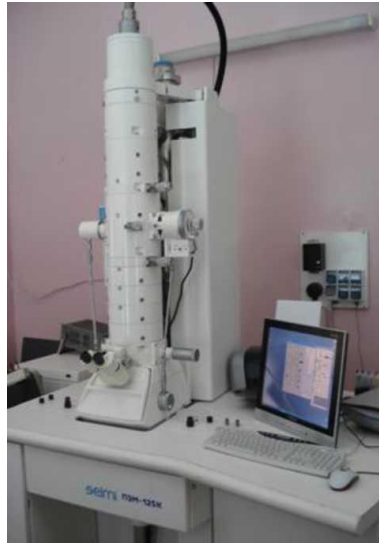
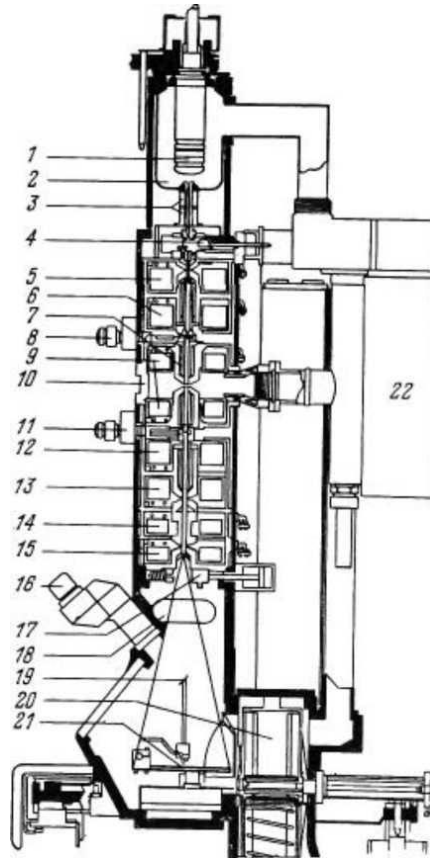


Рисунок 2.3 – Зовнішній вигляд електронного мікроскопа TEM-125K [55]

Можливе використання двох дифузійних насосів або дифузійного та магнітно-розрядного насосів, коли один із них здійснює відкачування колони, а інший – електронно-променевої гармати. Для створення попереднього вакууму у мікроскопах інколи застосовують два форвакуумні насоси [55].

Електронна гармата (рис. 2.4) генерує електронний пучок діаметром від 50 мкм до 100 мкм. Далі електрони фокусуються за допомогою двох конденсорних лінз, які забезпечують рівномірну освітленість у точці дослідження і діаметр пучка, рівний від 1 мкм до 5 мкм. Використання двох конденсорних лінз дає можливість за допомогою першої лінзи отримати пучок малого діаметра (короткофокусна лінза), а завдяки довгофокусній другій лінзі направити пучок на об'єкт. Перша конденсорна лінза працює у режимі постійного збудження, а зміна умов освітлення здійснюється за рахунок регулювання струму збудження другої лінзи. Для прискорювання вільних електронів на катод також подається від'ємна висока напруга до (100–125) кВ. Анод при цьому знаходиться під нульовим потенціалом. До циліндра Венельта прикладається від'ємна стосовно катода напруга, що становить декілька

відсотків від прискорюючої. По суті, вона є гальмівною для електронів. Ця напруга визначає параметри пучка, такі як: діаметр найменшого перерізу, густину струму в цьому перерізі, розходження пучка та його яскравість.



- 1 – електронна гармата; 2 – анод; 3 – котушка для юстування гармати;
 4 – клапан гармати; 5 – 1-а конденсорна лінза; 6 – 2-а конденсорна лінза;
 7 – котушка для нахилу пучка; 8 – конденсор 2 діафрагми; 9 – об'єктивна лінза; 10 – блок зразка; 11 – дифракційна діафрагма; 12 – дифракційна лінза,
 13 – проміжна лінза; 14 – 1-а проєкційна лінза; 15 – 2-а проєкційна лінза;
 16 – бінокляр; 17 – вакуумний блок колони; 18 – камера для 35-міліметрової котушкової плівки; 19 – екран для фокусування; 20 – камера для платівок;
 21 – головний екран; 22 – іонний сорбційний насос

Рисунок 2.4 – Розріз, що показує основні вузли трансмісійного електронного мікроскопа [56]

Вважається, що оптимальним є режим роботи гармати, коли навколо

катода зберігається область просторового заряду. Це дозволяє істотно зменшити вплив коливань струму розжарювання на струм пучка і його яскравість. Величина напруги на циліндрі Венельта залежить від струму розжарювання (температури катода). Чим вище остання, тим більше емітується електронів, і тим менша повинна бути величина напруги на циліндрі Венельта. Для її регулювання використовують автозміщення за рахунок того, що між катодом і циліндром Венельта вмикають змінний резистор. Спад напруги на ньому за рахунок проходження струму визначає потрібну величину потенціалу [55].

2.4 Будова та принцип роботи електроннографа

Джерело електронів (електронна гармата) формує тонкий пучок електронів, прискорених напругою в декілька десятків кіловольт. Сформований пучок електронів спрямовується на зразок досліджуваної речовини, що має бути достатньо тонким, аби електронний промінь пройшов через нього, не втрачаючи суттєво інтенсивності. Електронний промінь дифрагує (або, як у випадку аморфної речовини, розсіюється) на періодичній структурі, що утворена з атомів або інших розсіюючих центрів (областей когерентного розсіювання – зерен, та дефектів пакування), створюючи інтерференційну картину (рис. 2.5), яку спостерігають на флуоресцентному екрані або реєструють на фотопластині.

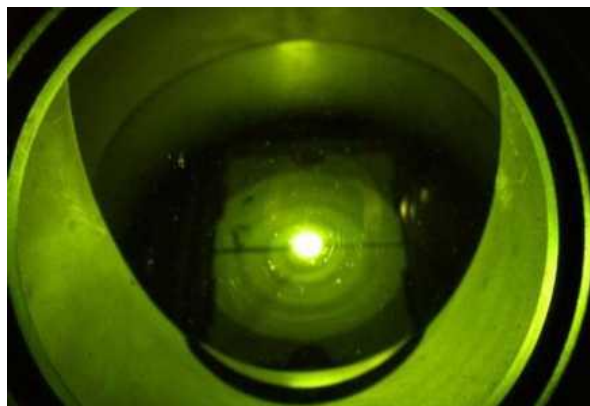


Рисунок 2.5 – Загальний вигляд картини дифракції електронів на екрані електроннографа

Електронографи відрізняються від електронних мікроскопів тим, що в них відсутні об'єктивна, проміжна і проєкційна лінзи. Завдяки відсутності лінз між зразком та екраном електронограма має мінімально можливі викривлення, що дозволяє визначати параметри кристалічних ґраток з точністю $\pm 0,002 \text{ \AA}$ [57].

Фазовий склад зразків визначається порівнянням міжплощинних відстаней, отриманих по електронограмах, з табличними міжплощинними відстанями від очікуваних фаз. В електронографі EMP-100 за допомогою електронної гармати є можливість відпалювати зразки (до $1200 \text{ }^\circ\text{C}$) з одночасною реєстрацією змін в дифракційній картині від зразка. Температура контролюється за допомогою термопари Pt-PtRh, гарячий спай якої знаходиться на тримачі зразка [51].

2.5 Метод мас-спектрометрії вторинних іонів

При бомбардуванні поверхні твердого тіла пучком прискорених іонів або нейтральних атомів відбувається ряд взаємопов'язаних процесів, які призводять до утворення та емісії вторинних часток різноманітних типів.

Вимірювання кількості всіх вторинних часток, їх спектра енергій, мас і розподіл у просторі є основою методів дослідження складу та структури поверхні твердого тіла або іонної діагностики поверхні.

Найбільш інформативною є емісія з мішені вторинних іонів при її іонному бомбардуванні. Наявність заряду у іонів дозволяє ефективно збирати та фокусувати їх електричними полями, а їх хімічна індивідуальність забезпечує різноманітну інформацію про склад та структуру мішені, її поверхню та адсорбовані на ній частки.

Вторинні іони аналізуються методами мас-спектрометрії, тому вся сукупність методів, апаратури і аналітичних методик називається вторинно-іонна мас-спектрометрія (ВІМС). Мас-спектрометричне вимірювання кількості вторинних іонів, вибитих первинними іонами з мішені дозволяє

робити висновки про кількість відповідних атомів у зразку, тобто визначити їх локальну концентрацію.

Разом з тим розпилення поверхні при іонному бомбардуванні – це процес розкриття більш глибоко розташованих шарів мішені. Тому, послідовно аналізуючи склад вторинних іонів в процесі розпилення, вивчають елементний і ізотопний склад досліджуваного об'єкту; тривимірний концентраційний розподіл елементів по поверхні і глибині зразка.

Мас-спектрометрія – це один з найбільш вагомих та інформативних методів дослідження структури плівкових матеріалів і хімічного аналізу складних речовин та їх суміші. Перевагами даного методу є дуже низький поріг чутливості для більшості елементів (менше 10^{-4} моноатомних шарів), вимір профілів концентрації малих кількостей домішок, можливість ізотопного аналізу і виявлення елементів з малими атомними номерами (H, Li, Be і т. д.).

Основні області застосування методу:

1) об'ємний аналіз хімічного (ізотопного) складу твердих тіл. У цьому випадку повинні виконуватися вимоги до густині первинного іонного струму та до умов глибини вакууму, гарантуючим емісію іонів об'ємного походження;

2) дослідження процесів взаємодії атомів на поверхні.

Частки первинного пучка, як правило, вибирають хімічно інертними. На другому етапі піки в мас-спектрі ідентифікують на основі вкладу одноатомних іонів, ізоелементних кластерів, гетеромолекулярних іонів з урахуванням перекриття піків ізотопів та молекул при цілокупних атомних числах. В результаті отримують перелік ідентифікованих іонів та відповідних їм іонних струмів, підсумованих по всім ізотопним комбінаціям. Ці два етапи складають якісний аналіз.

У випадку ВІМС при розшифруванні мас-спектрів низької роздільної здатності основні труднощі виникають з-за того, що весь мас-спектр не є лінійною суперпозицією мас-спектрів окремих елементів, бо в них різні

коефіцієнти вторинної іонної емісії (ВІЕ), проявляються ефекти впливу складу матриці, вплив кристалографічної структури поверхні та різниця в розподілі енергії іонів різних типів. Єдиним фактором, котрий робить розшифровку спектрів можливою, є незмінність ізотопних відношень при ВІЕ.

Як і інші методи аналізу, ВІМС має певні аналітичні характеристики та обмеження в застосуванні. Аналітичність складається з можливості встановлення однозначного зв'язку між концентрацією складової досліджуваної речовини (елемента, ізотопу, молекули, хімічного з'єднання) та зареєстрованим вихідним сигналом вимірювального пристрою (струм, напруга або кількість імпульсів). Стосовно ВІМС таким сигналом є корисний вихід τ_u :

$$\tau_u = \frac{Y^{\pm}(A)}{C(A)} T_K, \quad (2.1)$$

де $Y^{\pm}(A)$ – коефіцієнт ВІЕ для компонента А;

$C(A)$ – його концентрація в багатоконпонентній мішені;

T_K – пропускання всього тракту ВІМС.

Корисний вихід – це вихідний сигнал, наприклад струм, який приходить на одиницю первинного струму та одиницю концентрації. При наявності однозначної лінійної залежності між $Y^{\pm}(A)$ та $C(A)$, τ_u описується горизонтальною прямою в координатах τ_u - $C(A)$. Цей простий випадок трапляється переважно в розбавлених твердих розчинах металів, в імплантованих напівпровідниках, при аналізі мікродомішок та слідів у різноманітних речовинах. В принципі, можна побудувати градуювальні криві, використовуючи для цього в якості еталонів сплави з відомою концентрацією. Записавши мас-спектри еталона та зразка в однакових умовах та визначають відношення висот піків, відповідним досліджуваним елементам. Це відношення рівняється відношенню концентрацій у зразку та еталоні [58].

2.5.1 Особливості вторинної іонної емісії

Дія високоенергетичного пучка первинних іонів на досліджувану поверхню призводить до емісії з неї атомів і молекул матеріалу як в нейтральному, так і в зарядженому стані у вигляді позитивних і негативних іонів.

Схематично процес розпилення показано на рис. 2.6. У процесі гальмування первинних іонів в ґратці твердого тіла внаслідок парних взаємодій розвиваються каскади послідовних зіткнень між атомами матриці. Частина каскадів зіткнень має ймовірність вийти на поверхню. Якщо енергія поверхневого атома матриці в кінці каскаду достатня для його відриву від поверхні, то відбувається його емісія чи, інакше кажучи, – розпилення [59].

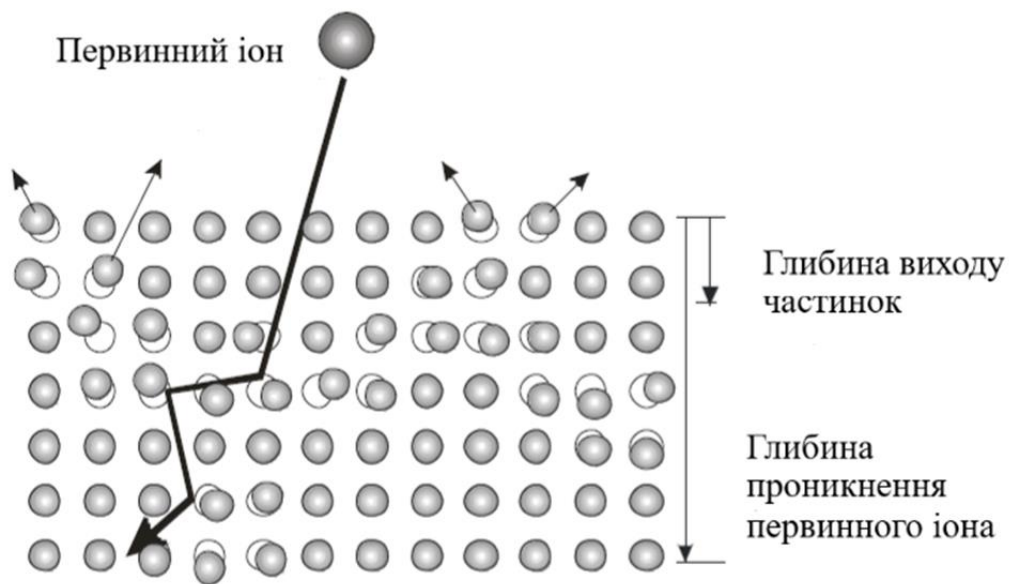


Рисунок 2.6 – Процес розпилення [59]

Глибина, на якій знаходилися розпилені частинки до їх емісії, називається глибиною виходу. Розподіл числа розпилених атомів від першочергової глибини їх залягання має характерний вигляд, зображений на рис. 2.7. Воно залежить від енергії і мас бомбардуючих іонів і атомів мішені. Товщина шару, з якого вибивається половина з загального числа розпилених частинок ($h_{1/2}$), зазвичай знаходиться в межах (5–10) Å і визначає максимально можливий розподіл по глибині [59].

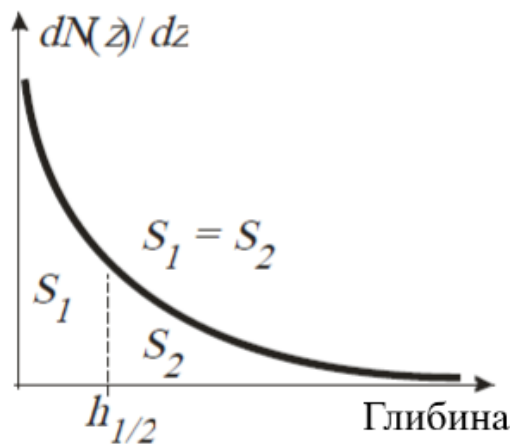


Рисунок 2.7 – Розподіл числа розпиленних атомів від первинної глибини залягання [59]

Для опису процесів емісії вторинних іонів і встановлення взаємозв'язку між кількістю іонів і фізичними і хімічними властивостями мішеней, що бомбардуються, використовуються наступні коефіцієнти:

1) коефіцієнт емісії вторинних іонів:

$$K_i = \frac{N_i^+}{N_0}, \quad (2.2)$$

де N_i^+ – кількість позитивних вторинних іонів з певним відношенням заряду до маси;

N_0 – кількість первинних іонів;

2) вихід вторинних іонів для багатоконпонентної мішені:

$$\gamma_i^+ = \frac{K_i^+}{C_i}, \quad (2.3)$$

де C_i – концентрація i -компонента.

3) коефіцієнт розпилення:

$$S = \frac{N}{N_0}, \quad (2.4)$$

де N – загальне число розпорошених часток, тобто сума кількості нейтральних і іонізованих часток.

4) коефіцієнт іонізації характеризує частку іонів в загальному числі розпорошених часток та знаходиться в межах від 0 до 1:

$$\beta_i^+ = \frac{K_i^+}{S} \quad (2.5)$$

5) міра іонізації показує відношення числа розпорошених іонів (N_i^+) до числа розпилених атомів в нейтральному стані (N_0):

$$\alpha_i^+ = \frac{N_i^+}{N_0} \quad (2.6)$$

Емісія вторинних іонів виникає у тому випадку, якщо енергія первинних іонів перевищує деяке порогове значення, яке становить (30–80) еВ. При підвищенні енергії первинних іонів інтенсивність емісії вторинних іонів як правило посилюється.

Значення найбільш ймовірної енергії вторинних іонів для різних матеріалів лежить в межах (3–5) еВ при енергії первинних іонів 8 кеВ. Енергії складних іонів, наприклад багатотомних, типу Cu_{2+} , Cu_{3+} , Ni_{2+} , також становить близько декількох еВ. Проте енергетичний "хвіст" розподілу тягнеться в область декількох десятків і навіть сотень (до 200 еВ).

Аналіз залежностей $K_{i+} = f(Z)$ показав, що кількість вторинних іонів залежить від сукупності цілого ряду чинників, передусім від роботи виходу цього елемента, енергії іонізації, теплоти сублімації, щільність електронних станів на рівні Ферми. При цьому слід підкреслити, що міра впливу не є постійною, а залежить від природи металу і первинного іона.

Для проведення якісного аналізу потрібно отримати мас-спектр поверхні або об'єму у вигляді розгортки по масам, тобто запису вихідного струму детектору іонів спектрометра залежно від години реєстрації. Ці дані треба обробити в два етапи. На першому встановлюють наявність піків та складають список висот піків залежно від масового числа. Цей список, який називається мас-спектром, може включати і піки з нецілокупними масовими числами, які відповідають дво- та тризарядним атомним або молекулярним іонам [60].

2.5.2 Устаткування, прилади та матеріали

Дослідження мас-спектрометрії вторинних іонів виконується на спектрометрі МС-7201 (рис. 2.8).

Вторинні іони, утворені при бомбардуванні поверхні зразка прискореними первинними іонами, несуть інформацію:

- про елементний та ізотопний склад досліджуваного об'єкту;
- про тривимірний концентраційний розподіл елементів по поверхні і глибині зразка.



Рисунок 2.8 – Колона мас-спектрометра МС-7201 ззовні

Вибиті із зразка частки складаються з позитивних і негативних іонів, а також нейтральних часток. Далі обробка розпилених часток відбувається в три стадії (рис. 2.9):

1. Електронна лінза під назвою імерсійний об'єктив відбирає з усього потоку часток тільки позитивно заряджені іони, які далі потрапляють в спеціальну електростатичну лінзу під назвою монополь.

2. На електроди монополя подається як постійне, так і змінне напруга, величини якої визначають можливість проходження через лінзу іонів тільки з певним значенням m/z .

3. Вторинні іони потрапляють на іонно-електронний перетворювач. У ньому іони, бомбардуючі негативно заряджений електрод, викликають емісію вторинних електронів, які потім потрапляють на підсилювач вторинних електронів ВЕМ, який, у свою чергу дає сигнал, пропорційний або іонному струму (аналоговий режим), або дає кількість іонів, що прийшли за певний час (дискретний режим) [59].

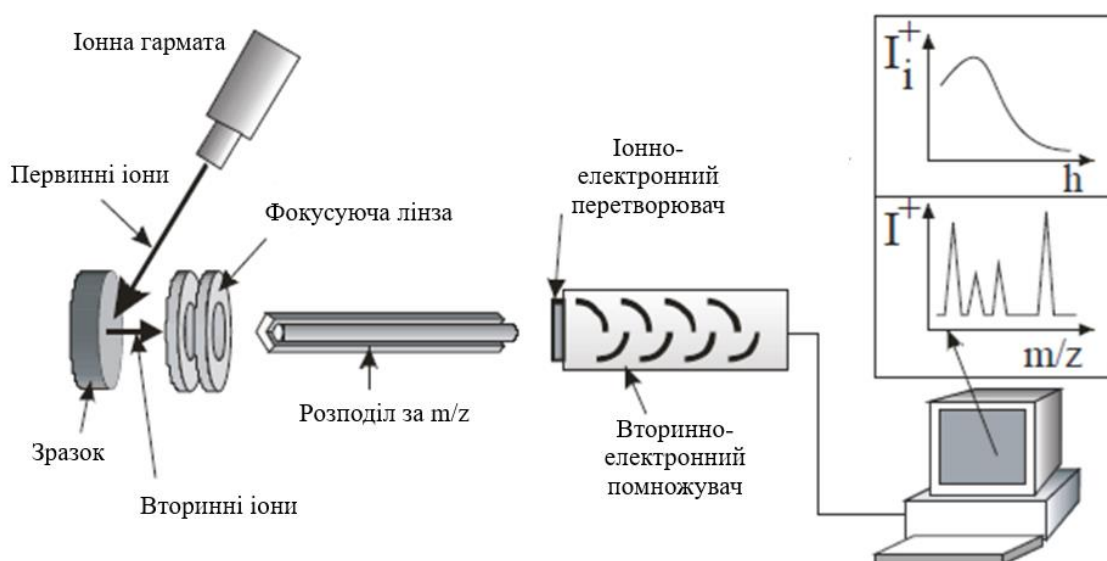


Рисунок 2.9 – Принципова схема ВІМС [59]

Коефіцієнт вторинної іонно-іонної емісії залежить від цілого ряду чинників, передусім від енергії первинного пучка, щільності потоку первинних іонів, матеріалу досліджуваного зразка, складу первинного іонного потоку і має складний енергетичний і кутовий розподіл в просторі. Усе це призводить до того, що вторинний іонно-іонний мас-спектрометр має велике число органів управління і налаштування.

У приладі МС-7201 (рис. 2.10) як джерело іонів використовується джерело з холодним катодом типу Пеннінга. Він формує іонний потік з максимальним струмом в пучку до 25 мкА, енергія іонів може мінятися до 10 кеВ. Площа плями фокусування іонів на поверхні зразка може мінятися від 0,5 мм² до 6 мм².

В якості мас-аналізатора в цьому приладі використовується динамічний мас-аналізатор монопольного типу. Електродна система мас-аналізатора складається з електроду круглого перерізу, поміщеного в трубу квадратного перерізу. Електроди ізольовані і певним чином виставлені один проти одного.

Між електродами створюється плоске гіперболічне поле з квадратичним розподілом потенціалу в площині, перпендикулярної осі системи. Уздовж осі Z системи поле відсутнє.

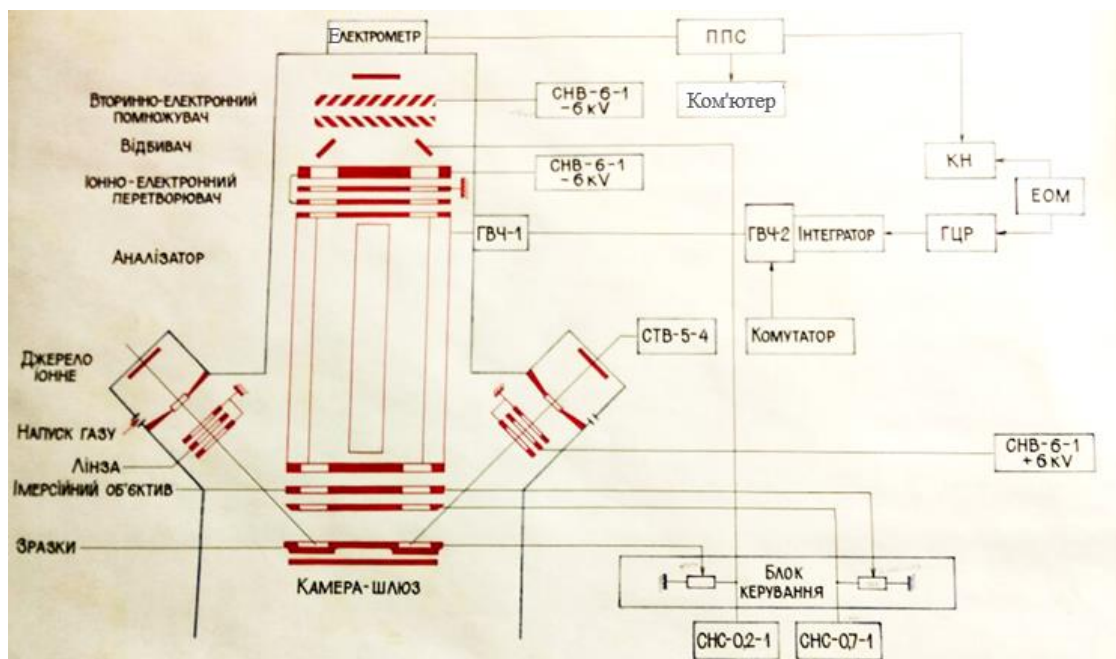
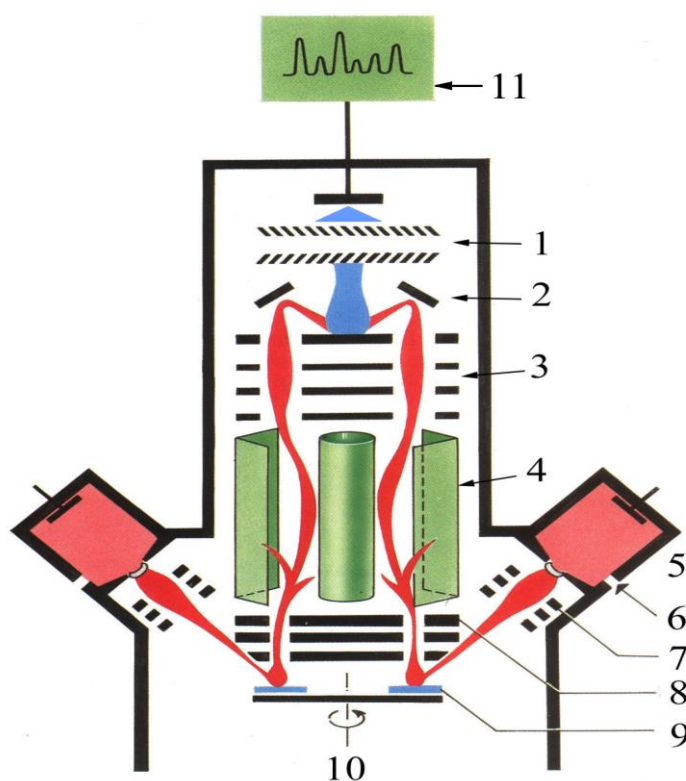


Рисунок 2.10 – Функціональна схема мас-спектрометра МС-7201 для пошарового аналізу складу металом ВІМС

Вторинні іони влітають в мас-аналізатор уздовж осі Z з початковими швидкостями і під дією високочастотного електричного поля починають здійснювати коливання в площині, перпендикулярній осі Z. Амплітуда

коливань частки визначатиметься її питомим зарядом, частотою, величиною постійної і змінної складової напруги, що подається на електроди. При певному співвідношенні між цими величинами амплітуда коливань для іонів з певним значенням m/z може бути менше характерного поперечного розміру електродної системи. Тоді ці іони можуть, здійснюючи коливання, пройти її наскрізь.

Схема аналітичної колони мас-спектрометра МС-7201М представлена на рис. 2.11.



- 1 – вторинно-електронний помножувач типу ВЕП-2; 2 – відбивач (зовнішній електрод); 3 – двоканальний іонно-електронний перетворювач (ІЕП) з енергоаналізатором; 4 – аналізатор – двоканальний монополь; 5 – джерело іонів (ліва і права іонні гармати); 6 – кран напуску робочого газу; 7 – електронна фокусуєча лінза первинного іонного пучка; 8 – імерсійний об’єктив; 9 – зразок-мішень; 10 – робоча зона з утримувачем зразків(з можливістю переміщення утримувача зразків в шлюзову камеру);
11 – система реєстрації вторинних іонів

Рисунок 2.11 – Схема аналітичної колони мас-спектрометра МС-7201М [61]

Змінюючи один з електричних параметрів можна налаштовувати мас-аналізатор на проходження через нього іонів з різними питомими зарядами.

В якості системи реєстрації в приладі МС-7201 використовується комп'ютер. Положення піку окремої маси відносно початку розгортки дозволяє визначати значення його питомого заряду, а висота піку пропорційна початковій концентрації цього елемента в досліджуваному зразку (рис. 2.12).

Для зручності роботи в приладі є покажчик масового числа, на проходження якого в даний момент налаштований мас-аналізатор. Проте він потребує попереднього калібрування по відомих елементах і ним можна користуватися, тільки знаючи величину поправки.



Рисунок 2.12 – Зона для розміщення зразків

Робочі параметри основних вузлів аналітичної колони установки:

- 1) напруга анодів іонних джерел (4–5) кВ;
- 2) напруга на фокусуючій оптиці іонних джерел до 4 кВ (типове значення складає 2,6 кВ);
- 3) напруга на зразку становить (0–200) В (типове значення – 60 В);
- 4) напруга другого електроду імерсійного об'єктиву біля – 600 В (типове значення 200 В);
- 5) напруга прискорюючого електроду іонно-електронного перетворювача порядку -3,5 кВ (може бути від 1 кВ до 4 кВ);

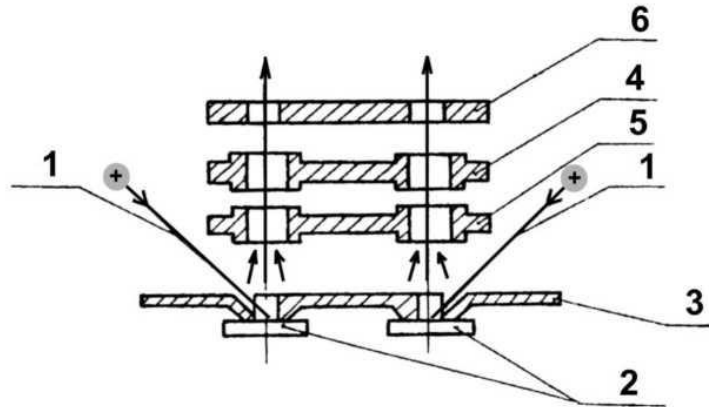
б) діапазон масових чисел в основному робочому режимі: (1–250) м/год;
 7) роздільна здатність мас-аналізатора $R = M/\Delta M$ на рівні 50 % висоти піку мас-спектра не менше 3;

8) граничний вакуум, при якому аналізатор зберігає працездатність, становить $P = 6,5 \cdot 10^{-3}$ Па [61].

Імерсійний об'єктив (рис. 2.13) призначений для збирання, прискорення і фокусування в площині вхідної діафрагми монополя-б вторинних іонів, вибитих із зразка-2, який аналізується, первинним пучком іонів-1.

Конструктивно-імерсійний об'єктив виконаний із трьох електродів, в яких присутні по два отвори, розташовані на електронно-оптичних осях приладу (двоканальний об'єктив).

Оптимальні значення напруги встановлюються при налаштуванні мас-спектрометра (як правило, налаштування полягає в отриманні максимального сигналу по вторинним іонам) [62].



1 – пучок іонів робочого газу; 2 – зразок, який досліджується; 3 – перший електрод; 4 – третій електрод; 5 – другий електрод; 6 – вхідна діафрагма

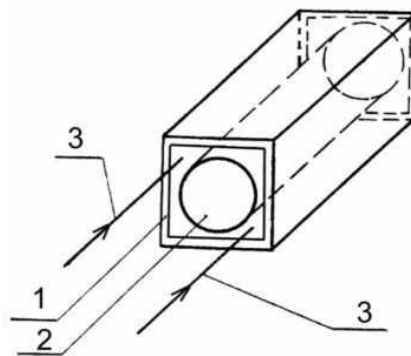
монополя

Рисунок 2.13 – Схема імерсійного об'єктиву [62]

Двоканальний монополь (рис. 2.14) представляє собою однополюсний радіочастотний мас-аналізатор і призначений для сепарації вторинних іонів, які вилучаються зі зразка.

Монополь складається із двох полеутворюючих електродів. Кутовий електрод-1 (рис. 2.14) представляє собою трубу квадратного перетину, в якій коаксіально розташований циліндричний електрод-2.

Електричне поле в монополі утворюється при подачі на його електроди високочастотної і постійної напруги. Іони в цьому полі здійснюють коливання, амплітуда яких залежить від відношення маси до заряду і від параметрів поля. Тільки одному значенню відношення маси до заряду в полі буде відповідати стабільна траєкторія руху іонів, для якої амплітуда коливань не буде перевищувати розміри монополя, та іони будуть проходити всю довжину його без зіткнення з електродами. Всі інші іони будуть мати нестабільні траєкторії і залишаться на електродах монополя.



1 – кутовий електрод; 2 – циліндричний електрод; 3 – пучок вторинних іонів після імерсійного об’єктиву

Рисунок 2.14 – Схема монополя [62]

Вузел іонно-електронного перетворювача з енергоаналізатором розташований за монополем і призначений для відсікання іонів з енергією певного рівня і перетворення вторинного іонного струму в електронний струм для наступного посилення його за допомогою вторинно-електронного помножувача [62].

2.5.3 Аналіз за глибиною

Оскільки бомбардування зразка первинними іонами призводить до пошарового розпилення мішені, метод ВІМС дозволяє визначити зміни концентрацій елементів з глибиною. Для цієї мети вимірюють струм вторинних іонів від часу бомбардування, а потім проводять перерахунок часової шкали в глибину травлення: $z = vt$. Швидкість травлення визначається за формулою:

$$v = \frac{YI^+m}{e\rho}, \quad (2.7)$$

де e – заряд електрона;

m – маса атома мішені;

ρ – густина мішені.

Якщо v постійна, то глибина z прямо пропорційна тривалості бомбардування $z = vt$.

Метод ВІМС може успішно застосовуватися і для фазового аналізу речовин. Ймовірність іонізації атома залежить від фази речовини, в склад якого він входить, тому навіть при незмінній концентрації струм на детекторі буде залежати від того, яка саме фаза розпилюється в даний момент. Якщо зразок складається з декількох фаз, то за часовим спектром можна визначити глибину залягання тої чи іншої фази.

При аналізі елементарного і фазового складу зразків необхідно враховувати ефект переважного розпилення, який полягає в тому, що коефіцієнти розпилення різних елементів Y_i складної речовини дещо відрізняються. Величина Y_i залежить від маси елемента і його енергії зв'язку з поверхнею. Наприклад, при бомбардуванні речовини, яка складається з двох елементів А і В з однаковими концентраціями – $1/2$ і на поверхні, і в об'ємі, які мають однакову ймовірність іонізації, проте з різними коефіцієнтами розпилення: $Y_A = 1$, $Y_B = 2$, в початковий момент часу $I_B^+ = 2I_A^+$. У стаціонарі ж буде розпилюватися однакове число атомів А і В (інакше не буде рівноваги,

тобто концентрація одного компонента буде збільшуватися, а іншого падати) і I_B^+ стане рівним I_A^+ . Концентрації елементів А і В на поверхні стануть при цьому рівними 1/3 і 2/3 відповідно. Крім того, переважне розпилення, яке має склад поверхневого шару також впливає на ймовірність іонізації компонентів. Для зменшення цього ефекту зазвичай проводять нормування інтенсивності струму одного компонента на інтенсивність струму іншого, отримуючи тим самим залежність відносної зміни концентрацій для вибраних компонент [59].

Першим етапом розшифрування спектра ВІМС є ідентифікація піків, які відповідають атомарним, молекулярним і кластерним іонам. Якщо встановлено основний склад зразка, то на другому етапі здійснюють ідентифікацію ліній, масові числа яких відповідають найбільш розповсюдженим ізотопам основних компонентів зразка (рис. 2.15). Правильність ідентифікації багатьох ізотопних елементів контролюється порівнянням відношень висот піків на мас-спектрі із природного розповсюдження ізотопів цих елементів [61].

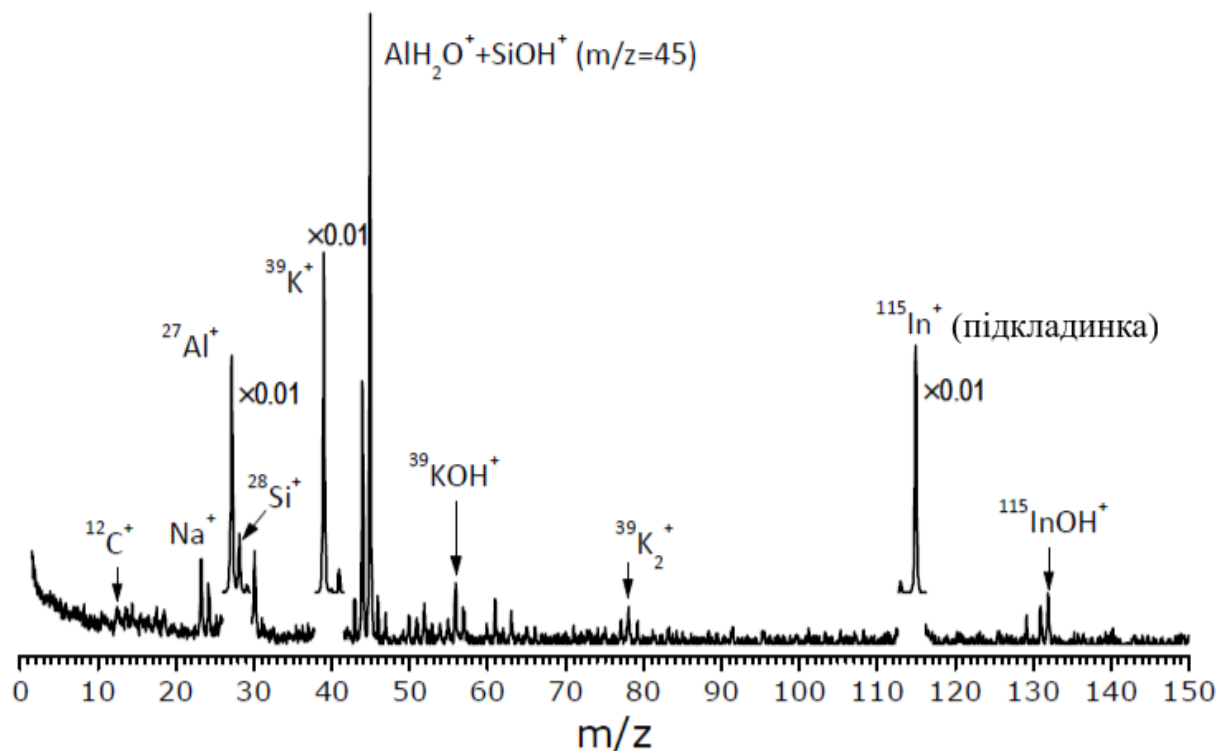


Рисунок 2.15 – ВІМС-спектр цеоліту, в якому частина атомів Al і Si заміщено калієм [59]

На третьому етапі ідентифікують багатоатомні (як правило – двоатомні) іони основних елементів. Легко показати, що, наприклад, від двоатомних іонів Ti_2^+ буде фіксуватися 9 ліній, а від триатомних іонів Ti_3^+ – 13 ліній і т.д.

У кожному ряді атомні іони мають дуже близькі, але неоднакові атомні числа, що й спричиняє своєрідне розщеплення на 2 або 3 лінії.

Подальший, четвертий, етап пов'язаний із ідентифікацією ліній, які відповідають молекулярним і кластерним іонам оксидів, гідридів, нітридів, а також гідроксидів і т.п.

Для отримання кількісних даних про хімічний склад зразка і розподіл елементів за його глибиною необхідно користуватися або еталонами, або методом коефіцієнтів відносної елементної чутливості. Це дає можливість будувати дифузійні профілі і вивчати процеси взаємної дифузії у дво- і багатошарових плівкових системах. На рис. 2.16 представлені приклади дифузійних профілів для різних двошарових систем [61].

Можливі два режими запису:

- 1) запис оглядового спектру для вибраного інтервалу мас (2.15);
- 2) запис зміни інтенсивності іонного струму від часу для деяких заданих відношень m/z . При цьому на екрані монітору циклічно прописуються піки для вибраних m/z , висоти яких записуються у файли під указаним іменем. Результат експерименту потім представляється у вигляді, показаному на рис. 2.16 [59].

Перший режим зазвичай застосовується для визначення елементарного складу об'єми твердого тіла, загалом для виявлення мікродомішок, інший використовується для аналізу складу твердого тіла за глибиною.

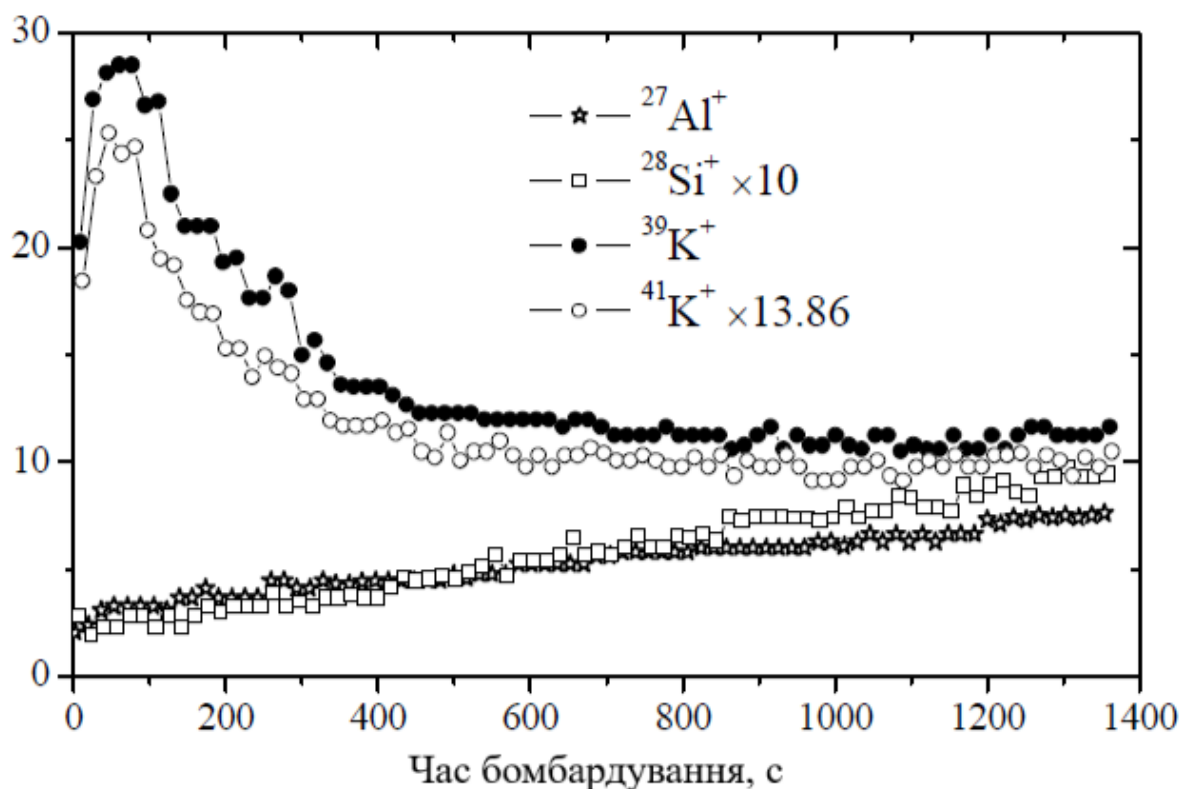


Рисунок 2.16 – Графік зміни інтенсивності іонного струму від часу бомбардування для деяких заданих відношень m/z [59]

ВІМС володіє рядом унікальних властивостей:

- 1) аналізу можна піддавати будь-які тверді речовини без будь-якої спеціальної підготовки (метали і сплави, напівпровідники, діелектрики);
- 2) реєструються всі елементи від водню до трансуранових;
- 3) ідентифікація ізотопів не потребує додаткових зусиль.
- 4) можливість проводити пошаровий аналіз матеріалів з високою роздільною здатністю по глибині – порядку (30–100) Å;
- 5) ідентифікуються не тільки окремі елементи, але і їх хімічні з'єднання.

Метод має і деякі недоліки:

- 1) складність точного кількісного визначення елементарного складу зразка, пов'язана з залежністю ймовірності іонізації частинок від їх середовища;
- 2) рушійний вплив пучка первинних іонів на зразок і, як наслідок, виникнення ефектів, пов'язаних з перемішуванням і сегрегацією елементів на поверхні [59].

2.6 Висновки до розділу 2

1. Визначено найбільш інформативні та доступні методики для аналізу фазового складу мікроструктури та електрофізичних властивостей системи Ta/Ni в наночаровому стані.

2. Визначено, що напилення плівки танталу варто проводити електронно-променевим методом, оскільки він володіє надто високою температурою плавлення, нагрівання до якої не можна забезпечити резистивним нагріванням. Плівку нікелю можна отримати резистивним випаровуванням.

3. Дослідження структури плівки Ta/Ni методом електронної мікроскопії плівку необхідно осаджувати на скол NaCl. Для дослідження методом ВІМС – на ситалову підкладку (СТ-50-2).

3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Виготовлення зразків

Зразки були отримані методом термічного вакуумного напилення у вакуумній установці УВН-2М-1. Спочатку методом електронно-променевого випаровування була отримана плівка Та, на яку потім з іншого випарника сконденсували тонку плівку Ні. Випаровування проводилося у вакуумі 2 мПа. На колючку з вольфрамової проволочки подається струм. Проволока дуже нагрівається, в результаті чого виникає термоелектронна емісія. Через те, що подається напруга -1000 В, то електрони відштовхуються і летять на шар танталу. Тантал теж нагрівається і летить вгору, де на сколі NaCl вже присутній шар нікелю. Осадження шарів для методу ВІМС проводилось на ситаловій пластині СТ-50-2 без попереднього прогріву для запобігання розвитку дифузійних процесів у вихідному стані. Плівку нікелю напилювали резистивним методом, оскільки електронно-променевим вона погано випаровується, а тантал у свою чергу отримати можна лише електронно-променевим, бо резистивним методом забезпечити нагрівання до температури плавлення танталу (3017 °С) не можна. Напилення плівки відбувалося з використанням проволочки вольфраму та пропусканням струму через неї, в результаті чого відбувався процес осадження. Після припинення подачі електричного струму та перекидання клапану сполучення робочого об'єму з дифузійним насосом було напущено повітря в робочий об'єм. Після цього кристали NaCl дістали з камери та розчинили у воді, щоб відділити від них плівки. Після того, як підкладинка повністю розчинилась у воді, вилунали отриману плівку на сітку для електронно-мікроскопічних досліджень та розмістили у ексікаторі для подальшого використання. Перед напиленням підкладинки не нагрівались. Товщина отриманих зразків, призначених для електронної мікроскопії, становила приблизно по (40–50) нм для Ні і Та і приблизно 100 нм для Та/Ni, а для дослідження методом ВІМС для Та/Ni рівна (100–150) нм.

3.2 Моделювання процесу термічного напилення плівки у вакуумі

Комп'ютерна модель – це інформаційна модель, реалізована за допомогою комп'ютера.

Комп'ютерна модель допомагає спостерігати й досліджувати явища й процеси у динаміці їх розгортання, здійснювати багаторазові випробування моделі, одержувати різноманітні кількісні показники в числовому або графічному поданні.

Комп'ютерне моделювання є унікальним інструментом пізнання швидкоплинних або надповільних процесів. Їх можна досліджувати на комп'ютері, розтягуючи чи стискаючи час або навіть зупиняючи його для вивчення певних фаз процесу. Моделювати й вивчати за допомогою комп'ютера можна й такі явища, які не відбувалися, або невідомо, чи відбудуться коли-небудь у реальному житті, наприклад, зустріч нашої планети з небесним тілом [63].

Завдяки моделі термічного напилення стає можливим обчислення товщини плівки, яка осаджується на пластину з джерела випаровування, та порівняння отриманих за допомогою програмного забезпечення результатів з реальними, отриманими експериментальним шляхом, зразками. Інтерес до такої моделі полягає в складності визначення товщини осадженого матеріалу на стінках вакуумної камери в реальних умовах.

Матеріал при певній температурі випаровується з теплового джерела на підкладинку, що перебуває на фіксованій поверхні. Нікель – при температурі 2000 К, тантал – при 4000 К. Обчислюється товщина нанесеної плівки на підкладинку та стінки камери. Геометрична модель показана на рисунку 3.1. Різноманітні компоненти випарника позначені.

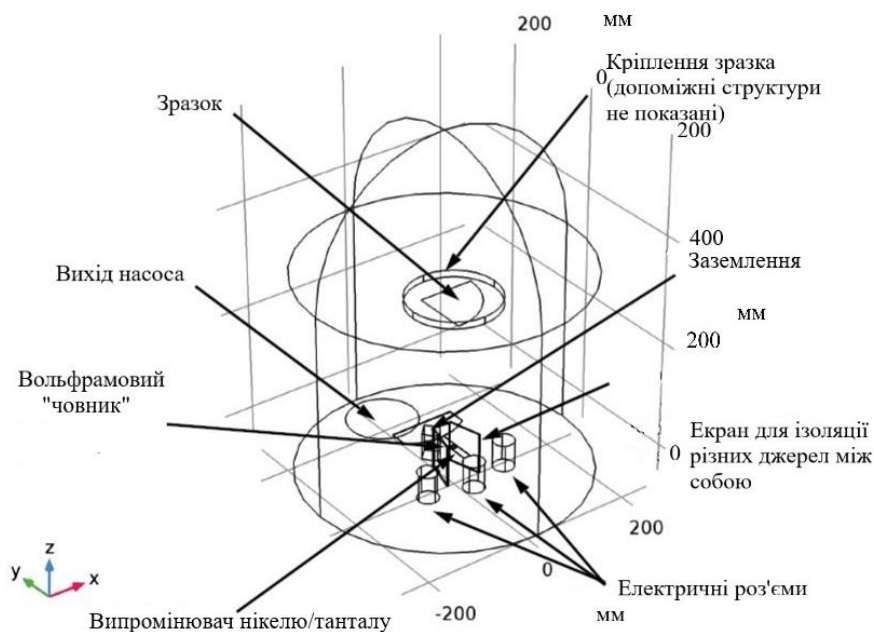


Рисунок 3.1 – Схема геометричної моделі

Від постійного потоку залежить товщина нанесеного шару. Для визначення швидкості осадження необхідно знати величину потоку молекул на поверхні моделі (рис. 3.2). Завдяки використанню динамічної моделі можна забезпечити повторне випаровування заданого матеріалу з гарячих поверхонь поблизу джерела випаровування.

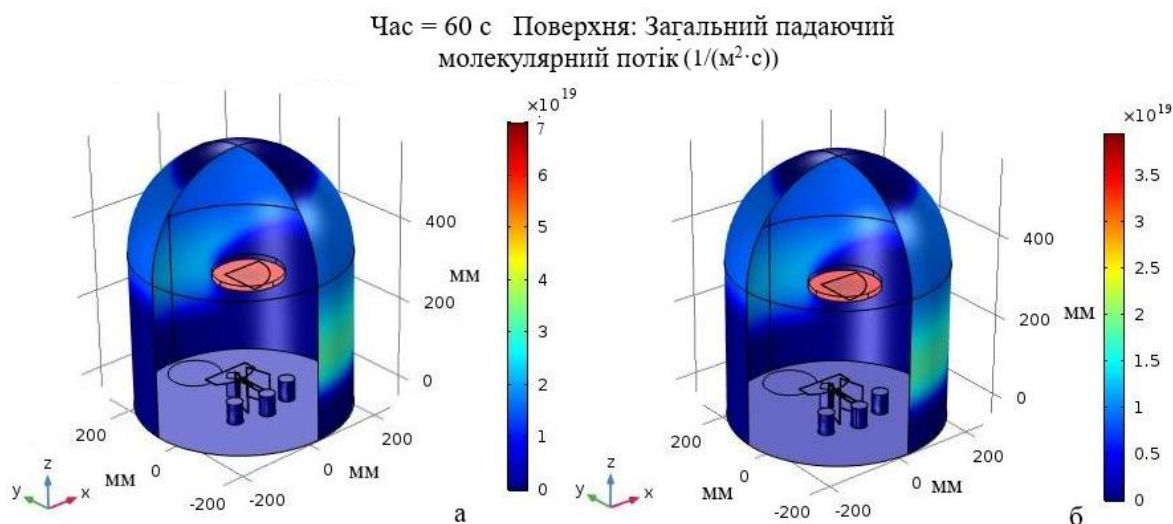


Рисунок 3.2 – Молекулярний потік на поверхні нікелю (а) й танталу (б) під час осадження

Товщини шарів нікелю й танталу на поверхні моделі після осадження (рис. 3.3). Товщина плівки на поверхні зразка після 60 с осадження показана на рис. 3.4.

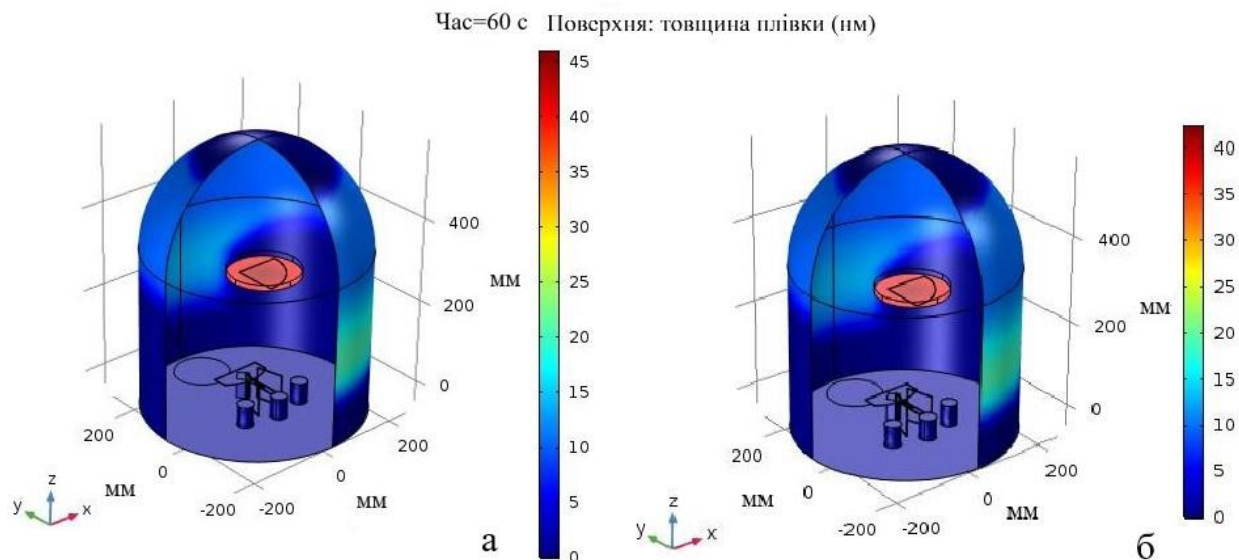


Рисунок 3.3 – Товщина шару нікелю (а) й танталу (б) на поверхні моделі після 60 с осадження

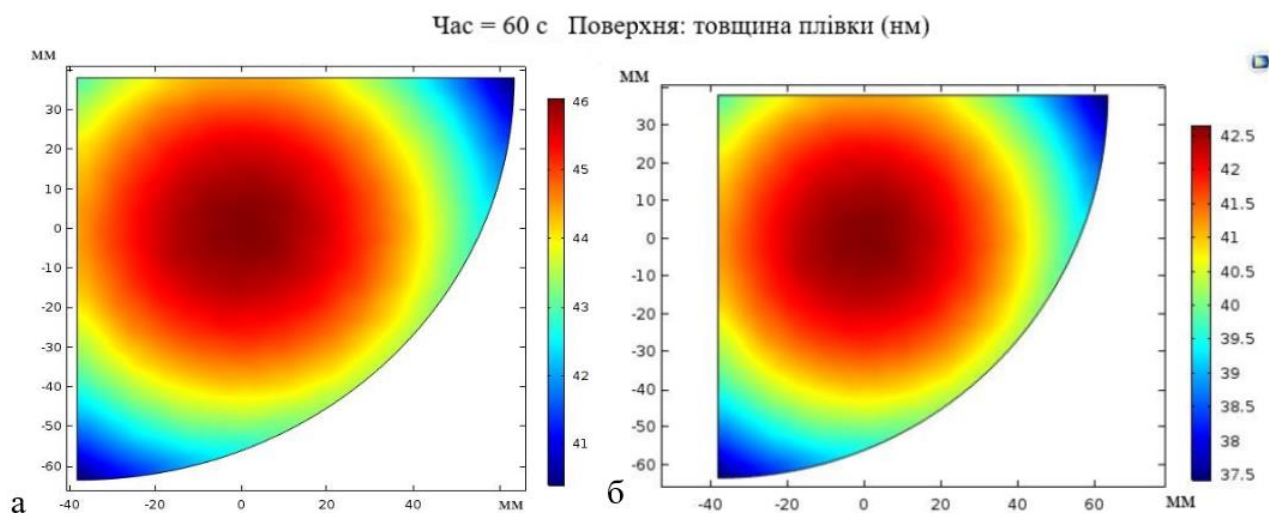


Рисунок 3.4 – Товщина плівки нікелю (а) й танталу (б) на поверхні зразка після 60 с осадження

Залежність товщини осадженої плівки від часу випаровування, як видно з рис. 3.5, пряmolінійна.

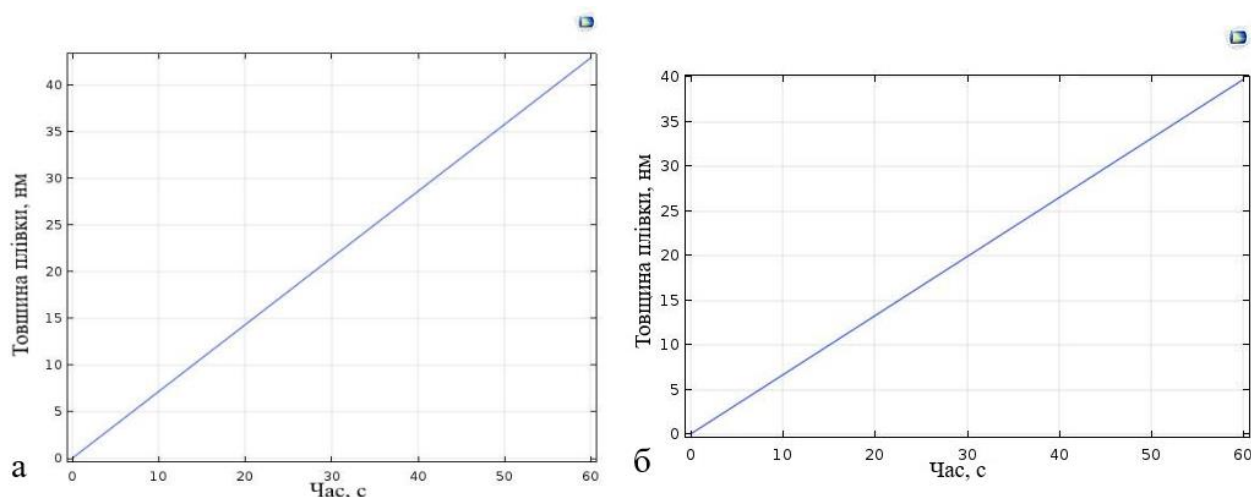


Рисунок 3.5 – Залежність товщини плівки нікелю (а) й танталу (б), визначеної в крайній точці зразка, від часу випаровування

Товщина осадженого шару варіюється вздовж зразка в межах від 40,5 нм до 46 нм для нікелю та від 37,5 нм до 42,5 нм для танталу. Як в слід було очікувати, товщина плівки в точці збільшується лінійно з часом, як показано на рис. 3.5.

3.3 Електронографічні дослідження

Відпал проводився у вакуумі 2 мПа в колоні електронографа EMP-100. Температура вимірювалась за допомогою термопари Pt-PtRh з точністю 1 К. Загальний час відпалу – 10 хв.

Були отримані електронограми, що відповідають різним температурам зразка. Сканування електронограм проводилось з роздільною здатністю, що дорівнювала 300 точок/дюйм.

На рисунку 3.6 у вигляді порівняння представлені електронограми системи Ta/Ni при різних температурах.

Ми вважаємо що плівка танталу була в металевому стані, тому що колір плівки був характерний для металу. Якби це був оксид, то плівка набула б якогось кольору або, при даних товщинах, взагалі була б прозорою. При 1078 °C помітна максимальна чіткість рефлексів, а отже й максимальний розмір зерен (рис. 3.6).

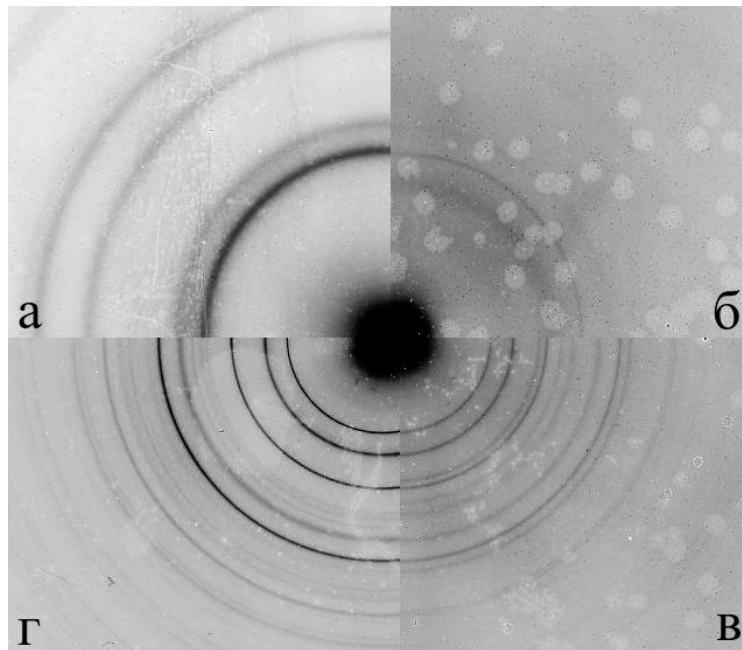


Рисунок 3.6 – Електронограми системи Ta/Ni при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а), $T = 688\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б),
 $T = 868\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в) та $T = 1078\text{ }^{\circ}\text{C}$ (г)

У якості еталона для визначення сталої електронографа використовувалася плівка Ta/Ni при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Міжплощинні відстані розраховуються за формулою:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}, \quad (3.1)$$

де a – параметр ґратки;

h, k, l – індекси Міллера.

Для визначення сталої приладу було виміряно діаметри дифракційних кілець від рефлексів еталонного зразка (рис. 3.7, а). Розрахунок сталої приладу проводиться за формулою:

$$C = d_{hkl} \cdot D, \quad (3.2)$$

де C – стала електронографа;

d_{hkl} – міжплощинна відстань;

D – діаметр кільця від рефлексу.

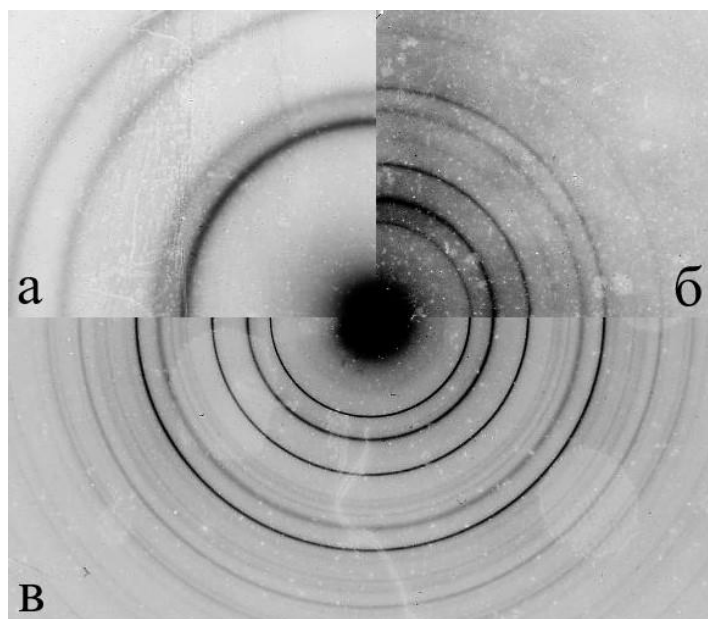


Рисунок 3.7 – Електронограми Ni при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а), Та при $T = 1056\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б) та системи Та/Ni при $T = 1078\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в)

Проведені розрахунки зведені у таблиці 3.1 та табл. 3.2.

Таблиця 3.1 – Розрахунок сталої приладу

№ лінії	Індекси Міллера (hkl)	Діаметр кільця, D, мм	Період ґратки, a, нм	Міжплощинна відстань, d_{hkl} , нм	Стала приладу, C, нм·мм
1	111	26,6	0,3524	0,203	5,397
2	200	30,7	0,3524	0,176	5,394
3	220	43,6	0,3524	0,124	5,417
4	311	50,9	0,3524	0,106	5,40
$a_{Ni}=0,3524\text{ нм}; C_{сер}= 5,39\text{ нм}\cdot\text{мм}$					

Визначивши сталу приладу та помірявши діаметри кілець від рефлексів системи Та/Ni після відпалу при $1078\text{ }^{\circ}\text{C}$, вдалося розрахувати міжплощинні відстані для кожного рефлексу вищезазначеної системи.

Таблиця 3.2 – Фазовий склад плівки Ta/Ni після відпалу

№	Діаметр кільця, D, мм	Міжплощинна відстань, d_{hkl} , нм	Індекси Міллера (hkl)	Параметр ґратки, a, нм	Фаза
1	13	0,414836	002	0,829672	NiTa ₂ O ₆
2	15,3	0,352475	101	0,498475	NiTa ₂ O ₆
3	21	0,256803	110	0,363175	NiTa ₂ O ₆
4	24,8	0,217454	112	0,532652	NiTa ₂ O ₆
5	26	0,207418	111	0,655913	Ni
6	27	0,199736	200	0,399472	Ni
7	28,8	0,187252	114	0,324331	NiTa ₂ O ₆
8	31,8	0,169587	213	0,339174	NiTa ₂ O ₆
9	39,8	0,135499	303	0,428486	NiTa ₂ O ₆
10	43,2	0,121461	220	0,748736	Ni
11	50,2	0,107428	311	0,328736	Ni

Характер розташування рефлексів свідчить про наявність в системі фази з ГЦК ґраткою, період якої співпадає з ГЦК нікелем в межах похибки $\pm 0,01 \text{ \AA}$. Подальший нагрів системи в електронографі у вакуумі до $809 \text{ }^\circ\text{C}$ супроводжується звуженням дифракційних ліній, що свідчить про суттєве укрупнення зерен області когерентного розсіювання, які ми ототожнюємо з розміром зерен. Період кристалічної ґратки при цьому залишається незмінним в межах похибки експерименту. Подальший відпал аж до температур $1056 \text{ }^\circ\text{C}$ супроводжується формуванням рефлексів системи, що не можна віднести ні до чистого нікелю, ні до його твердого розчину, ні до танталу, в якого ОЦК ґратка. Отримані рефлекси можна з певністю віднести до оксидної фази, що утворилася на базі двох оксидів NiO та Ta₂O₅. Наші дані дещо відрізняються від даних, наведених у статті [35], де сказано, що оксид танталу утворюється при температурі $750 \text{ }^\circ\text{C}$. Вплив нікелю виражається у гальмуванні процесу окиснення танталу, крім того, слід зазначити, що дані дифракції електронів не

дають основи для висновку стосовного того, в якому стані була плівка танталу одразу після напилення – тантал в аморфному стані чи оксид танталу в аморфному стані. Це питання підлягає в подальшому вивченню.

3.4 Аналіз мікроструктури

Дослідження мікроструктури здійснювалося з використанням електронної мікроскопії – на трансмісійному електронному мікроскопі ТЕМ-125 К, в якому підтримувався вакуум 2 мПа. На рисунку 3.8 представлені зразки мікроструктур системи Та/Ni.

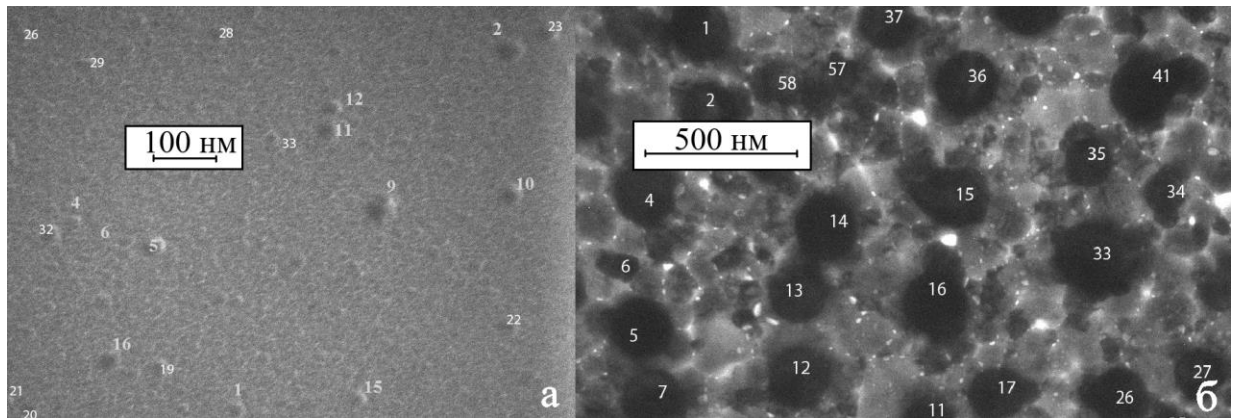


Рисунок 3.8 – Мікроструктура системи Та/Ni до (а) та після відпалу у вакуумі в колоні електроннографа при температурі $T = 1003\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б)

Обрахунок розміру зерен усіх мікроструктур до та після відпалу проводився вручну. Після чого було обраховано середній розмір зерен та середнє відхилення по розміру.

На рисунку 3.8, б видно великі зерна темного кольору та ділянки між зернами більш світлого кольору – пустоти. Найімовірніше, темні ділянки відповідають фазі нікелю та світлі – NiTa_2O_6 .

Середній розмір зерен до та після відпалу дорівнює 22,9 нм та 146,5 нм відповідно.

3.5 Аналіз результатів ВІМС

Відпал проводився у ВУП-5. Час відпалу становив 300 °С.

За побудованими графіками залежності інтенсивність-час (тривалість досліду) до і після відпалу (рис. 3.9) було встановлено наступне:

- графіки залежності інтенсивності виходу іонів від часу для нікелю до та після відпалу відрізняються, оскільки він кристалізувався, а розмір зерен збільшився;

- графіки залежності інтенсивності виходу іонів від часу для танталу до та після відпалу практично не відрізняються, тобто при заданій температурі відпалу зеренна структура змінюється несуттєво.

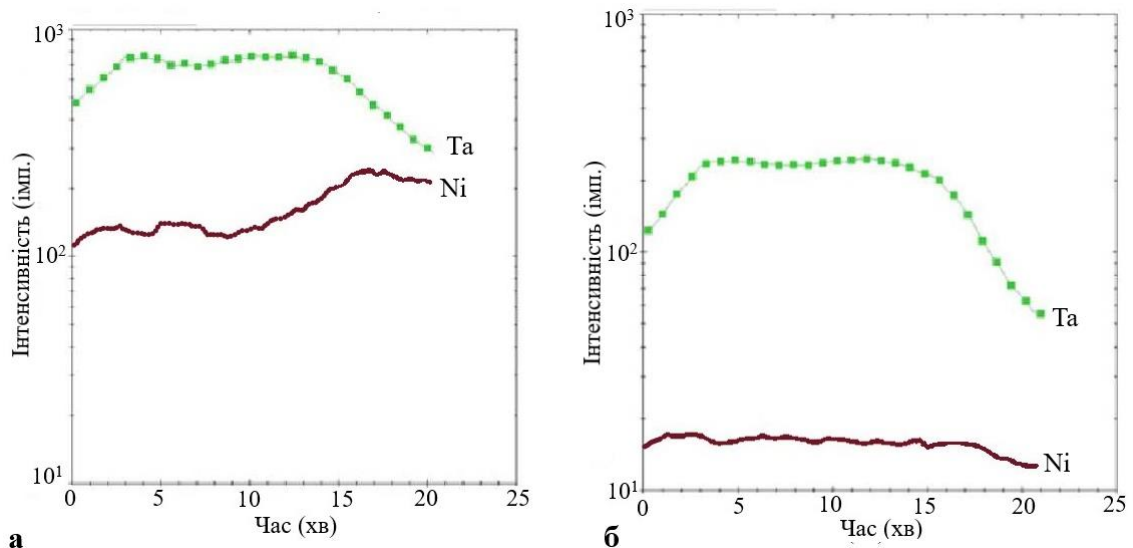


Рисунок 3.9 – Графік залежності іонного струму від часу бомбардування плівки Ta/Ni до (а) та після (б) відпалу

3.6 Обговорення результатів

1. Найбільш інформативними методиками дослідження фазових перетворень та структурних змін в процесі відпалу тонкоплівкової системи Ta/Ni є: електронна мікроскопія, метод мас-спектрометрії вторинних іонів; для візуалізації процесів вакуумного випаровування та визначення товщини плівки внаслідок осадження – комп'ютерне моделювання.

2. За допомогою електронографічного дослідження зразків після

відпалу було виявлено рефлекси, які можна віднести до оксидної фази NiTa_2O_6 , яка за літературними даними [35] утворюється внаслідок отримання плівки методом осадження. Отримані результати узгоджуються з даними щодо Ni та NiTa_2O_6 , наведеними у базі ASTM (Ni – № 031051, NiTa_2O_6 – № 320702).

3. Якщо порівнювати електронограми, отримані при 20 °C та 809 °C, то видно, що чіткість рефлексів нікелю зросла, тобто розмір зерен почав збільшуватися саме при 809 °C.

4. Також з аналізу електронограм відповідно до збільшення температури відпалу від 20 °C до 1078 °C можна спостерігати зменшення ширини дифракційних ліній, наприклад, від 0,7 мм до 0,4 мм для рефлексу (111), від 0,5 мм до 0,3 мм – (200) та від 0,4 мм до 0,3 мм – (220), тобто розмір зерен збільшився. А це в свою чергу означає, що після відпалу фазовий склад плівки змінився. У результаті обрахунків електронограм вдалося встановити, що значення параметра ґратки лежить в межах теоретичного значення для нікелю, що свідчить про наявність даної фази після відпалу.

5. З аналізу мікроструктур видно, що розподіл зерен став більш однорідним, а їх розмір зріс, що узгоджується з результатами ВІМС. Також вдалося виявити фазу оксид танталу (світлі кульки) та зерна нікелю (темні кульки), що у процесі рекристалізації перейшли від плоскої двовимірної форми до тривимірних товстих для проходження електронного променю в мікроскопі об'єктів.

6. Середній розмір зерна до та після відпалу дорівнюють 22,9 нм та 146,5 нм відповідно.

7. За допомогою комп'ютерного моделювання можна реалізувати процес осадження матеріалу, який напильнюється, на стінках вакуумної камери, а також вдалося виявити ймовірну неоднорідність товщини плівки на підкладинці та виміряти її розподіл. Товщина плівки нікелю лежить в межах (40,5–46) нм, а танталу – (37,5–42,5) нм при розмірі підкладинки 101,6 мм. Кріплення зі зразком знаходяться на відстані 279,4 мм від випарника.

4 РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП-ПРОЕКТУ

4.1 Актуальність

Розділ має на меті проведення маркетингового аналізу стартап-проекту задля визначення принципової можливості ринкового впровадження, а також можливих напрямів реалізації.

Великого поширення в мікроелектроніці спеціального призначення отримали тонкоплівкові мікросхеми, на основі яких створюються великі інтегральні схеми. Перевагою тонкоплівкової технології є можливість розширення номінальних значень параметрів елементів, а також отримання більш високої точності, стабільності та надійності.

4.2 Опис ідеї проекту

Ідея проекту полягає в пошуку методики отримання та подальшої обробки тонкоплівкових композицій Ta/Ni для досягнення максимально стабільних властивостей та покращення температурно-часового інтервалу збереження робочих характеристик мікроприладів (табл. 4.1).

У межах підpunkту слід послідовно проаналізувати певні аспекти: зміст ідеї (що пропонується); можливі напрямки застосування; основні вигоди, що може отримати користувач товару (за кожним напрямком застосування); чим відрізняється від існуючих аналогів та замінників.

Таблиця 4.1 – Опис ідеї проекту

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигода для користувача
Виготовлення тонких плівок на основі танталу та нікелю методами електронно-променевого та резистивного випаровування у вакуумі	Електроніка та електротехніка	1) стабільні властивості (теплова стабільність, низький опір); 2) збільшення терміну експлуатації
	Машинобудування та приладобудування	Підвищення експлуатаційних характеристик (корозійна стійкість, зносостійкість, стійкість до високих температур)

4.3 Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

Визначення сильних, слабких та нейтральних сторін ідеї проекту наведено у таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик

№ п/п	Техніко-економічні характеристики ідеї	(Потенційні) товари/концепції конкурентів				W (слабка сторона)	N (нейтральна сторона)	S (сильна сторона)
		Мій проект	Конкурент 1 (іонно-плазмові)	Конкурент 2 (магнетронне)	Конкурент 3 (електрохімічне)			
1.	Адаптованість до існуючого устаткування	Стандартна установка	Стандартна установка	Стандартна установка	Стандартна установка		N	
2.	Вартість установки для виготовлення	Мінімальна (стандартна установка)	Мінімальна (стандартна установка)	Мінімальна (стандартна установка)	Мінімальна (стандартна установка)		N	
3.	Вартість обслуговування установки	Стандартна	Стандартна	Стандартна	Стандартна		N	
4.	Трудомісткість виготовлення	Середня	Висока	Висока	Висока			S
5.	Собівартість	Середня	Середня	Середня	Середня		N	
6.	Вартість енергоспоживання	Стандартна	Стандартна	Стандартна	Стандартна		N	
7.	Якість отриманого матеріалу	Середня	Висока	Висока	Висока	W		

Потенційним товаром даного стартап-проекту є технологія отримання нанорозмірних плівкових композицій Ta/Ni для використання їх в якості пасивних елементів електричних кіл – конденсаторів.

4.4 Технологічний аудит ідеї проекту

Для провадження вказаних матеріалів в промислове виробництво необхідно забезпечити доступність процесу. Наразі всі вказані та необхідні для реалізації ідеї проекту технології доступні (табл. 4.3). Проте, для реалізації технології створення треба збільшити кількість установок для налагодження повноцінного виробництва.

Таблиця 4.3 – Технологічна здійсненність ідеї проекту

Ідея проекту	Технології її реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
Отримання тонкоплівкових конденсаторів на основі Ta/Ni	Резистивне осадження	Наявна	Доступна авторам проекту
	Електронно-променеве осадження	Наявна	Доступна авторам проекту
	Відпал	Наявна	Доступна авторам проекту

4.5 Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту

Вивчення ринкових можливостей, які є невід’ємною частиною ринкового провадження проекту, а також вивчення ринкових загроз дозволяють спланувати напрями розвитку проекту з урахуванням стану ринкового середовища й потреб потенційних клієнтів [64].

Визначені потенційні групи клієнтів, їх характеристики та орієнтовний перелік вимог до товару наведені у табл. 4.4.

Таблиця 4.4 – Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту

№ п/п	Потреба що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
1	Збільшення експлуатації плівкових інтегральних мікросхем, їх надійності та стабільності роботи	Виробники мікросхем	Висококваліфікований персонал; новітня техніка та технології, які застосовуються; швидкість виконання робіт; післяпродажне обслуговування (гарантія роботи, акції для постійних клієнтів, карти для накопичення коштів/балів тощо)	Якість, швидкість надання послуги

Після визначення потенційних груп клієнтів проводиться аналіз ринкового середовища: складаються таблиці факторів, що сприяють ринковому впровадженню проекту, та факторів, що йому перешкоджають (табл. 4.5, табл. 4.6).

Таблиця 4.5 – Фактори загроз

Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
Конкурентні переваги, що ґрунтуються на нормативно-правових актах	Введення обов'язкового ліцензування або суміжні з ним види реєстрації на даний вид діяльності	Може стати загрозою для виходу на ринок
Конкурентні переваги структурного плану	Даний вид переваг передбачає наявність переважної частки інформації про клієнтів, постачальників, рекламну діяльність, інфраструктурних зв'язків та інших	Такий «багаж» інформації здобувається протягом досить великого терміну, що на нове підприємство може вплинути негативно
Загроза появи нових конкурентів	Нові конкуренти привносять у галузь нові виробничі потужності й прагнуть роздобути частку ринку збуту, тим самим, знижуючи позиційний прибуток.	Знижує загальний потенціал прибутковості в галузі. Для того, аби зберегти конкурентоспроможність, треба вдаватися до додаткових витрат
Наявність товарів-субститутів	Обмежує ціну, яка може стати потенційною на ринку	Більш високі ціни спонукають покупців звернутися до заміника й знизять обсяг виробництва в галузі.

Таблиця 4.6 – Фактори можливостей

Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
Конкурентні переваги, що ґрунтуються на нормативно-правових актах	Введення пільгових умов для нових підприємств даного виду діяльності	Сприяє швидкому виходу на ринок для ведення підприємницької діяльності
Розвиток НДДКР	Малі підприємства є рушієм створення та запровадження нових технологій	Сприяє зменшенню собівартості послуги, а відповідно і її вартості для клієнтів; збільшенню обсягів продажу

Проводиться аналіз попиту за наступними критеріями: наявність попиту, обсягу, динаміки розвитку ринку. Проведений ступеневий аналіз конкуренції на ринку наведений у таблиці 4.7.

Таблиця 4.7 – Ступеневий аналіз конкуренції на ринку

Особливості конкурентного середовища	У чому проявляється дана характеристика	Вплив діяльності підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)
1. Тип конкуренції:	Чиста. Товар не надто поширений на ринку	Товар відповідає заявленому, науковий ріст
2. За рівнем конкурентної боротьби:	Локальний. Враховуються інтереси клієнтів, рівень розвитку ринків	Визначається науково-технічними тенденціями
3. За галузевою ознакою:	Внутрішньогалузева. Ведеться в галузі науки	Треба зосередити зусилля на пошуку конкурентних переваг, які дозволять займати стійкі конкурентні позиції на даному ринку
4. Конкуренція за видами товарів:	Товарно-родова. Існує конкуренція з іншими видами конденсаторів	Ведеться боротьба як з іншими товарами-субститутами, так і з іншими виробниками
	Між бажаннями. Конкуренція між виробниками тонкоплівкових конденсаторів	

Продовження таблиці 4.7

Особливості конкурентного середовища	У чому проявляється дана характеристика	Вплив діяльності підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)
5. За характером конкурентних переваг:	Цінова. При виборі продукції покупець звертає увагу на якісні характеристика (стабільні властивості, стійкість до високих температур)	Головною конкурентною перевагою є унікальність позиціонування
	Нецінова. Для частки споживачів ціна є визначальною при виборі	
6. За інтенсивністю	Марочна	Диференціація залежно від характеристик та цілі застосування

Фінальним етапом ринкового аналізу можливостей впровадження проекту є складання SWOT-аналізу (матриці аналізу сильних (Strength) та слабких (Weak) сторін, загроз (Troubles) та можливостей (Opportunities) (табл. 4.8) на основі виділених ринкових загроз та можливостей [64].

Перелік ринкових загроз та ринкових можливостей складається на основі аналізу факторів загроз та факторів можливостей маркетингового середовища. Ринкові загрози та ринкові можливості є наслідками (прогнозованими результатами) впливу факторів.

Таблиця 4.8 – SWOT-аналіз стартап-проекту

	Сильні сторони (S)	Слабкі сторони (W)
	<p>1. Поява нового продукту на ринку.</p> <p>2. Для впровадження послуги потрібно віднісно мало затрат.</p>	<p>1. Наявність на ринку компаній, які мають своїх клієнтів, і, відповідно, добру репутацію.</p> <p>2. Впровадження нових технологій на ринку</p>
Можливості (O)	S-O	W-O
<p>1. Залучення інвестицій, які сприятимуть розширенню виробництва</p> <p>2. В подальшому вихід на міжнародні ринки</p>	<p>1. Величезні фінансові можливості дозволяють постійно вдосконалювати технології та освоювати нові ринки.</p> <p>2. Зменшення витрат на економічну діяльність свідчить про меншу вартість послуги, що є перевагою при виборі компанії для клієнта, а, отже, сприятиме збільшенню клієнтів.</p>	<p>1. Залучення інвестицій у підприємство дасть можливість його розвитку та вдосконаленню, що призводить до збільшення конкурентоспроможності</p> <p>2. Зі збільшенням інвестицій можна буде залучити більше кваліфікованих працівників з перспективою розробки нової технології на даному ринку.</p>
Загрози (T)	S-T	W-T
<p>1. Наявність перешкод для входження на ринок.</p> <p>2. Захоплені частки ринку іншими компаніями перешкоджають залученню нових клієнтів</p>	<p>1. Поява нового продукту на ринку може супроводжуватись перешкодами до вступу на даний ринок.</p> <p>2. Зменшення витрат на економічну діяльність свідчить про більшу конкурентоспроможність підприємства.</p>	<p>1. Компанії-конкуренти можуть створювати додаткові перешкоди для входження на ринок.</p> <p>2. Компанії, які існують на ринку, мають своїх клієнтів, що, відповідно є недоліком для нової компанії на даному ринку, оскільки важко буде залучити своїх клієнтів</p>

4.6 Розроблення ринкової стратегії проекту

Розроблення ринкової стратегії полягає у виборі конкурентної поведінки (табл. 4.9).

Таблиця 4.9 – Визначення базової стратегії конкурентної поведінки

№ п/п	Чи є проект «першопрохідцем» на ринку?	Чи буде компанія шукати нових споживачів або збирати існуючих у конкурентів?	Чи буде компанія копіювати основні характеристики товару конкурента, і як?	Стратегія конкретної поведінки
	Даний проект не є «першопрохідцем»	Для підприємницької діяльності даного виду потрібно заволікати клієнтів у вже існуючих конкурентів	Для запровадження даного виду діяльності підприємство має запровадити унікальні характеристики	Стратегія спеціалізації

4.7 Розроблення маркетингової програми стартап-проекту

У таблиці 4.10 представлені підсумовані результати попереднього аналізу конкурентоспроможності товару.

Таблиця 4.10 – Визначення ключових переваг концепції потенційного договору

№ п/п	Потреба	Вигода, яку пропонує товар	Ключові переваги перед конкурентами
	Тривалий термін експлуатації мікросхем	Стабільність властивостей, температурна стійкість, надійність	Менші затрати на підприємницьку діяльність

Задля розроблення маркетингової стратегії варто зробити опис трьох рівнів моделі послуги [64]. Послуга за задумом передбачає використання тонкоплівкових конденсаторів у інтегральних мікросхемах, що сприяє збільшенню терміну експлуатації та стабільності роботи.

Характеристики: товщина отриманого шару 100 нм. Перевага: стійкість до високих температур, стабільність властивостей.

Важливим етапом у створенні стартап-проекту є визначення оптимальної системи збуту, в межах якого приймається рішення:

- проводити збут власними силами або залучати сторонніх посередників (власна або залучена система збуту);
- вибір та обґрунтування оптимальної глибини каналу збуту;
- вибір та обґрунтування виду посередників.

У даному випадку варто звернутися як і до власного збуту (без посередників), так і до залученої системи збуту (з посередниками). Також при певних умовах підприємство може звернутися до таких збутових операцій, як кліринг (система безготівкових розрахунків за товари, цінні папери та послуги, що побудована на урахуванні взаємних зобов'язань та вимог).

При виборі програми збуту варто звернути увагу на те, що цільова аудиторія включає переважно осіб із середнім рівнем доходів. Одним з варіантів збуту може бути реклама в Інтернеті, банери та інші відносно недорогі види реклами.

4.8 Висновки до розділу 4

Проведений аналіз показав, що даний проект є перспективним і після додаткових досліджень наступним кроком до його реалізації є створення патенту на технологію виготовлення нанорозмірних матеріалів Ta/Ni в якості тонкоплівкових конденсаторів з їх подальшою реалізацією цільовим компаніям, які займаються виготовленням інтегральних мікросхем.

При аналізі ринку було виявлено, що перешкодами входження на нього можуть бути невіддале місцезнаходження, некваліфіковані працівники без

бажання впровадження нових технологій виготовлення та введення нових технологій конкурентами. З огляду на теперішній розвиток науки та техніки є підстави припускати, що зменшення попиту на дану послугу бути не повинно.

5 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНІЙ СИТУАЦІЇ

Проблеми здоров'я та безпеки праці завжди посідали вагоме місце в соціальному та економічному житті суспільства і були пов'язані з розвитком суспільного виробництва.

Охорона праці – це система правових, соціально-економічних, організаційно-технічних, санітарно-гігієнічних і лікувально-профілактичних заходів та засобів, спрямованих на збереження життя, здоров'я і працездатності людини у процесі трудової діяльності [65].

Охорона праці є складовою низки фундаментальних прав людини, закріплених в Конституції та Законі України «Про охорону праці» та іншими законодавчими і нормативно-технічними актами. Завдання охорони праці – звести до мінімуму ймовірність травматизму чи захворювання працюючих та створити оптимальні умови для їх праці, що забезпечують найкраще самопочуття та максимальну працездатність людини. Питанням охорони праці та безпеки людей у надзвичайних ситуаціях приділяється в Україні особлива увага.

Охорона праці вимагає створення таких умов трудової діяльності, при яких виключається вплив на працюючий персонал небезпечних і шкідливих виробничих факторів. Здоров'я і безпечні умови праці персоналу можуть бути забезпечені виконанням науково-обґрунтованих правил і норм. Крім того, охорона праці включає організаційні і технічні заходи, спрямовані на усунення причин травматизму і захворювань робітників та службовців на виробництві тощо. Усе це в комплексі підвищує продуктивність праці людини і зберігає її здоров'я [66].

Саме за безпечних та нешкідливих умов та засобів праці людина здатна працювати високопродуктивно, створювати необхідний матеріальний потенціал суспільства. Тому й склалось так, що охорона праці як галузь науки виникла на перетині соціально-правових, технічних і медичних наук, науки

про людину. Головними об'єктами її досліджень є людина в процесі праці, виробниче середовище, а також організація праці та виробництва. На підставі цих досліджень розробляються заходи та засоби, спрямовані на збереження здоров'я і працездатності людини в процесі праці.

Умови виконання науково-дослідної роботи повинні гарантувати безпечні умови праці інженера-дослідника. Сучасні методи дослідження обладнання наукових лабораторій повинні виключати можливість травмування робітників, створювати нормальні умови праці та усувати вплив шкідливих факторів, що призводять до виникнення професійних хвороб. Правильний розрахунок і організація заходів по усуненню дії шкідливих факторів на організм людини є одними з основних елементів, які повинні розроблятися в першу чергу виконання науково-дослідної роботи, оскільки від цього залежать здоров'я та ефективність роботи персоналу .

Метою цього розділу є аналіз шкідливих та небезпечних факторів, при яких виникає небезпека ураження організму, умов, що можуть привести до травмування під час дослідження процесів фазоутворення в нанорозмірних композиціях Ta/Ni, а також розробка заходів спрямованих на усунення цих факторів та безпеку у надзвичайних ситуаціях.

Під час виконання дипломної роботи є потенційна небезпека отримання таких видів травмування: електричні, механічні (удари, порізи) ураження, радіаційне опромінення.

5.1 Аналіз параметрів приміщення лабораторії

Науково-дослідна робота виконувалась на кафедрі фізико-технічних технологій КПІ ім. Ігоря Сікорського в корпусі № 19, на 4 поверсі у лабораторії електронографії № 403. Схематичне зображення лабораторії, а також розташування всіх елементів представлено на рис. 5.1. Було проведено вимірювання приміщення лабораторії та вікон:

- розміри лабораторії: ширина – 6 м., довжина – 8 м., висота – 3,8 м.
- розміри вікон: ширина – 2,7 м., висота – 2,5 м.

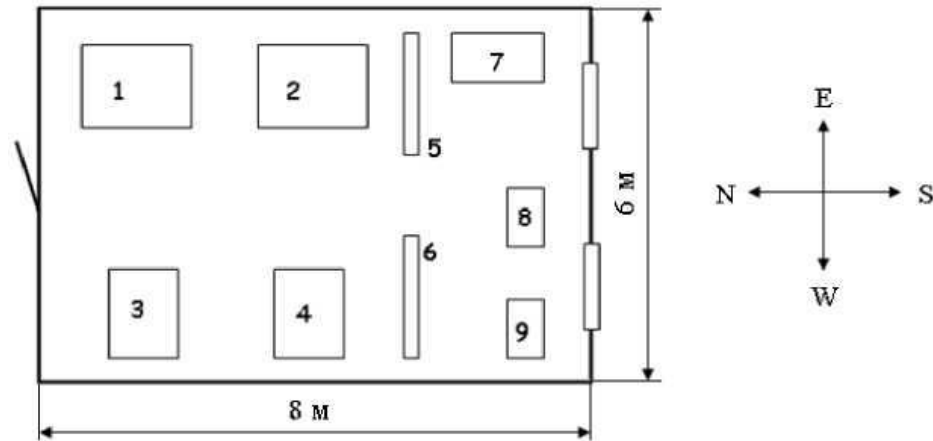


Рисунок 5.1 – Схема лабораторії, в якій проводилися дослідження

Приміщення, в якому виконувалася НДР має наступні установки:

- 1) електронограф ЕМР-100;
- 2) електронний мікроскоп ЕМВ-100Л;
- 3) вакуумний універсальний пост ВУП-5М;
- 4) шафа для інструментів;
- 5) книжкова шафа;
- 6) стіл письмовий;
- 7) комп'ютер;
- 8) комп'ютер.

Лабораторія має площу 48 м^2 , об'єм становить 182 м^3 . Приміщення, в якому виконувалась НДР, має три робочі місця. Площа, яка приходить на одну людину, складає 16 м^2 , об'єм приблизно становить $60,7 \text{ м}^3$, що відповідає нормам ДСН 3.3.2-007-98 [67].

Вагоме значення для нормальної працездатності людини має чисте повітря необхідного хімічного складу і оптимальної температури, вологості та швидкості руху повітря, тому виконання НДР супроводжувалося дослідженням мікроклімату в приміщенні лабораторії.

Для забезпечення оптимального мікроклімату встановлюють оптимальні та допустимі температуру, вологість та швидкість руху повітря в робочій зоні в залежності від пори року та категорії важкості робіт згідно з

“Санітарними нормами мікроклімату виробничих приміщень” ДСН 3.3.6.042-99 [68]. Розрізняють категорії робіт за важкістю: Легка Іа, Легка Іб, Середньої важкості Іа, Середньої важкості Іб, Важка ІІІ.

Відповідно до ДСН 3.3.6.042-99 категорія важкості робіт – Іб. Ця категорія містить легкі фізичні роботи до 150 ккал/год, які супроводжуються деяким фізичним навантаженням та створюють передумови для високого рівня працездатності. Підтримання необхідного рівня параметрів мікроклімату забезпечується за допомогою водяного опалення в холодну пору року та провітрюванням приміщення шляхом природного повітрообміну в теплу пору року [68]. Результати дослідження та нормовані величини параметрів мікроклімату в робочій зоні приміщення лабораторії № 403 наведені в табл. 5.1.

Таблиця 5.1 – Мікроклімат лабораторії та ДСН 3.3.6.042-99 для категорії важкості робіт Іб

Період року	Температура повітря, °С		Відносна вологість, %		Швидкість руху повітря, м/м		Опалення	Вентиляція
	Виміряна	Допустима	Виміряна	Допустима	Виміряна	Допустима		
Холодний	22	20-24	65	<75	0,17	<0,2	Водяне	Природна
Теплий	26	21-28	55	55 при 28 °С; 60 при 27 °С; 65 при 26 °С; 70 при 25 °С; 75 при 24 °С і нижче	0,20	0,1...0,3		Природна

На основі вище написаного можна зробити висновок, що мікроклімат в лабораторії 403 відповідає допустимим вимогам санітарних норм, за винятком

5.2 Аналіз освітленості приміщення лабораторії

Правильно підібране освітлення надає нормальні умови для організації робочого процесу. Залежно від джерела світла виробниче освітлення буває: природним, штучним чи суміщеним. Недостатнє за нормами природне освітлення доповнюється штучним. Природне в свою чергу поділяється на бічне, верхнє та комбіноване. Штучне – загальне та місцеве.

Нормуються всі види освітлення за характеристикою зорової роботи відповідно до вимог ДБН В.2.5-28-2006 [69].

Переваги природного освітлення: сприятливо впливає на органи зору та покращує розвиток організму у цілому. Недоліки: непостійне освітлення у різні періоди доби та року; нерівномірний розподіл освітленості по площі виробничого приміщення; можливість засліплення органів зору [70]. Недостатня або надмірна освітленість можуть стати причиною розвитку короткозорості, зниження гостроти зору [71].

У лабораторії № 403 використовується система суміщеного освітлення – освітлення, при якому в світлий час доби використовується природне бокове та штучне освітлення. Висота верху вікна відносно підлоги дорівнює 3,15 м. Умовна робоча поверхня дорівнює 0,8 м від підлоги. Недостатнє, за умовами зорової роботи, природне освітлення доповнюється штучним, яке задовольняє ДБН В.2.5-28 2006. Для місцевого освітлення використовуються лампи розжарювання, яких у лабораторії 3, для загального освітлення – люмінесцентні ЛБ-40 (14 одиниць).

Освітлення, яке забезпечує нормальні зорові роботи, є важливим фактором для проведення НДР, оскільки при недостатньому освітленні підвищується втомленість, а це негативно впливає на здоров'я людини.

При правильно підбраному освітленні створюються нормальні умови для організації робочого процесу.

Характеристика зорових робіт – дуже високої точності.

Нормоване значення коефіцієнта природної освітленості (КПО), e_N , для будинків, які знаходяться в різних районах, слід визначати за формулою:

$$e_N = e_n \cdot m_N, \quad (5.1)$$

де e_n – значення КПО – це табличне значення, яке залежить від типу освітлення (природне чи суміщене, верхнє або комбіноване чи бокове);

m_N – коефіцієнт світлового клімату;

N – номер групи забезпеченості природним світлом.

У даному випадку суміщеного, бокового освітлення нормоване значення КПО становить:

$$e_N = 1,5 \cdot 0,85 \approx 1,28 \%$$

Суміщене освітлення слід передбачати для приміщень, в яких виконуються роботи I–III розрядів.

Попередній розрахунок площі світлових прорізів проводиться при боковому освітленні за формулою:

$$100 \frac{S_B}{S_n} = \frac{e_n K_z \eta_B}{\tau_0 r_1} K_{\text{буд}}, \quad (5.2)$$

де S_B – площа світлових прорізів (в світлі) при боковому освітленні;

S_n – площа підлоги приміщення;

e_n – нормоване значення КПО;

K_z – коефіцієнт запасу;

η_B – світлова характеристика вікон;

r_1 – коефіцієнт, який враховує підвищення КПО при боковому освітленні завдяки світлу, яке відбивається від поверхонь приміщення та підстиляючого шару, прилеглого до будинку;

$K_{\text{буд}}$ – коефіцієнт, який враховує затінювання вікон протилежними будинками.

τ_0 – загальний коефіцієнт світлопроникнення, який визначається за

формулою:

$$\tau_0 = \tau_1 \tau_2 \tau_3 \tau_4 \tau_5, \quad (5.3)$$

де τ_1 – коефіцієнт світлопропускання матеріалу;

τ_2 – коефіцієнт, який враховує втрати світла в рамках світлопрорізу;

τ_3 – коефіцієнт, який враховує втрати в несучих конструкціях;

τ_4 – коефіцієнт, який враховує втрати світла в сонцезахисних пристроях;

τ_5 – коефіцієнт, який враховує втрати світла в захисній сітці.

Для даної лабораторії розрахунки наступні:

$$\tau_0 = 0,8 \cdot 0,7 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 0,9 = 0,5,$$

$$e_n = \frac{100 \cdot 13,5 \cdot 0,5 \cdot 1,2}{48 \cdot 1,2 \cdot 16 \cdot 1,2} = 0,7$$

Таким чином, коефіцієнт природного освітлення у даному приміщенні становить 0,7 менше нормативного значення $e_N = 1,28$, то можна зробити висновок, що отримане значення не відповідає нормативним вимогам ДБН В.2.5.28-2006. Тому варто використовувати і штучний метод освітлення [69].

Згідно з ДБН В.2.5-28-2006 норма освітлення становить не менше 300 лк, у випадку, якщо характеристика зорової роботи дуже високої точності (розряд II, підрозряд б), а система освітлення комбінованого типу.

5.3 Випромінювання від комп'ютера

Для попередження соматичних та генетичних наслідків встановлені норми потужність експозиційної дози НРВ в будь-якій точці простору на відстані 5 см від корпусу установки не повинна перевищувати 0,07 мкР/с при робочому тижні 41 год.

Враховуючи, що робота більшою частиною проводиться за ЕОМ, запропоновано, щоб час роботи за монітором не перевищував 4 години за зміну, з технологічними перервами.

5.4 Аналіз рівня шуму та вібрацій

Шум – це сукупність звуків різноманітної частоти та інтенсивності, що виникають в результаті ковалентного руху частинок у пружному середовищі. Це один із видів звуку, який називають «небажаним» звуком.

Основними фізичними характеристиками звуку є:

- частота f (Гц);
- звуковий тиск P (Па);
- інтенсивність або сила звуку I (Вт/м²);
- звукова потужність (Вт).
- зниження впливу шуму на організм людини досягається такими

методами:

- зменшення шуму у джерелах їхнього утворення;
- ізоляцією джерел шуму засобами звуко- та віброізоляції;
- звуко- та вібропоглинання;
- архітектурно-планувальними рішеннями, що передбачають раціональне розміщення технологічного устаткування, машин та механізмів;
- акустичним опрацюванням помешкань, застосуванням засобів індивідуального захисту.

Вібрація – це механічні коливання пружних тіл або коливальні рухи механічних систем. Для людини вібрація є видом механічного впливу, який має негативні наслідки для організму. Під впливом інтенсивної вібрації (особливо локальної), в організмі людини відбуваються функціональні зміни окремих систем і регуляторної функції центральної нервової системи. Вібрація викликає появу вібраційної хвороби, що може призвести до втрати працездатності [71]. За часовою характеристикою шум відноситься до непостійного – рівень звуку за робочий день змінюється. У лабораторії джерелом шуму та вібрацій є вакуумна установка.

Показники шумового навантаження знаходяться в межах норми, тому ніяких засобів захисту використовувати не потрібно [72].

Показники вібраційного навантаження на оператора в межах робочого

місця (зони) під час роботи машини не перевищують санітарних норм, приведених в ДСН 3.3.6.0.37-99 [72] для загальної вібрації категорії 3 тип «а».

5.5 Електробезпека

Відповідно до діючих правил побудови електричних пристроїв ПУЕ-86 [73] приміщення лабораторії за безпекою електротравм відноситься до класу приміщень без підвищеної небезпеки. Це сухі приміщення з оптимальною температурою повітря (18–25) °С та струмонепровідною підлогою. Електропристрої, використані для виконання даної науково-дослідної роботи живляться напругою 220 В (вакуумний універсальний пост ВУП-5М) та 380 В (електронограф ЕМР-100) з частотою 50 Гц.

Причинами ураження електричним струмом під час виконання трудового процесу є:

- пошкодження ізоляції (наприклад, розплавлений метал) та, як наслідок, доступність до струмоведучих частин обладнання;
- поява напруги на відключених струмоведучих частинах внаслідок помилкового включення установки;
- невиконання або неправильне виконання вимог техніки електробезпеки, неуважність при роботі.

Вплив електричного струму на організм може мати небезпечні для здоров'я людини наслідки і навіть привести до смерті. Імовірність смертельного результату при поразці електричним струмом вище, ніж при інших причинах травматизму [74].

Основні чинники електричного характеру – це величина струму, що проходить крізь людину, напруга, під яку вона потрапляє, та опір її тіла, рід і частота струму. Гранично допустимий струм через людину при нормальному (неаварійному) режимі роботи електроустановки не повинен перевищувати 0,3 мА для перемінного струму і 1 мА для постійного [74].

На тяжкість ураження струмом впливають такі фактори [71]:

- вплив стану шкіряного шару (порізи, подряпини, зволоження, збільшене потовиділення, забруднення шкіряного шару можуть призвести до значного зменшення загального опору тіла людини електричному струму);
- вплив параметрів електричного струму (постійний чи змінний струм, величина електричного струму).

Небезпека для організму людини тим менша, чим менша тривалість впливу струму.

Основними чинниками неелектричного характеру є шлях струму через людину, індивідуальні особливості та стан організму людини, тривалість дії струму, раптовості і непередбачуваності дії струму.

Шлях струму через тіло людини суттєво впливає на тяжкість ураження. Особливо небезпечно, коли струм проходить через життєво важливі органи і безпосередньо на них впливає. Якщо струм не проходить через життєво важливі органи, то він може впливати на них тільки рефлекторно – через центральну нервову систему, а вірогідність ураження цих органів менша. До індивідуальних особливостей організму, які впливають на тяжкість ураження електричним струмом при інших незмінних чинниках належать: чутливість організму до дії струму, психічні особливості та риси характеру людини.

Чинниками виробничого середовища, які впливають на безпеку ураження людини електричним струмом, є температура повітря в приміщенні (що впродовж доби перевищує 35 °С), вологість повітря (більша 75 %), запиленість повітря, наявність у повітрі хімічно-активних домішок тощо.

Із підвищенням температури повітря посилюється потовиділення, зволожується одяг. Це призводить до зниження опору на ділянці включення людини в електричну мережу. Підвищення вологості знижує опір ізоляції електроустановок, що є одним із важливих чинників електробезпеки [75].

Поява напруги на не струмопровідних частинах електроустановок пов'язана з пошкодженням ізоляції і замиканням на корпус.

У лабораторії, де проводилися дослідження, правильно виконане захисне заземлення корпусів, електроустаткування і приладів. Розташування

робочих місць таке, що виключається можливість одночасного доторкання до корпусів, електроустаткування і приладів, відповідно до джерела.

5.6 Пожежна безпека

Пожежна безпека об'єкта – стан об'єкта, за яким з регламентованою імовірністю виключається виникнення і розвитку пожежі та впливу на людей її небезпечних факторів, а також забезпечується захист матеріальних цінностей [76].

Відповідно до вимог ДСТУ Б В.1.1-36:2016 «Визначення категорій приміщень, будинків та зовнішніх установок за вибухопожежною та пожежною безпекою» [77] лабораторія за пожежною безпекою належить до категорії В, тому що в ній знаходяться горючі та важкогорючі матеріали.

Виникнення пожеж у лабораторії можливо за наступних причин:

- порушення технологічного режиму;
- несправність електроустаткування;
- необережне звертання з вогнем;
- ремонт устаткування на ходу;
- неправильне користування устаткуванням.

Для запобігання пожеж необхідно виключити перераховані недоліки і строго дотримуватись правил протипожежної безпеки, усунути умови виникнення та мінімізувати її наслідки.

У випадку пожежі у лабораторії можуть горіти: електроустановка та їхня проводка, паркет та штори, шафи та паперові документи, що знаходяться в них.

У випадку пожежі на електроустановці, що знаходиться під напругою виникле полум'я не гаситься водою, а використовується вуглекислотний чи вуглекислотноброметиловий вогнегасник.

Відповідно до Наказу Міністерства внутрішніх справ України «Про затвердження Правил експлуатації та типових норм належності вогнегасників» лабораторія належать до об'єктів, які мають бути оснащені

наступними переносними вогнегасниками: водяний вогнегасник (ВВ-9, ВВ-12), водопінний (ВВП-9, ВВП-12), порошковий (ВП-2, ВП-5, ВП-6, ВП-9, ВП-12).

У лабораторії є водопровід, вогнегасник вуглекислотоброметиловий ОУБ-3, а на сходових клітках і в коридорах шухляди з піском, вогнегасники, пожежні крани. Приміщення обладнане пожежною сигналізацією автоматичної дії комбінованого типу.

Система пожежної сигналізації – це сукупність технічних засобів, призначених для виявлення пожежі, обробки, передачі в заданому вигляді повідомлення про пожежу, спеціальної інформації та (або) видачі команд на включення автоматичних установок пожежогасіння і включення виконавчих установок систем протидимного захисту, технологічного та інженерного обладнання, а також інших пристроїв протипожежного захисту [78].

5.7 Безпека у надзвичайній ситуації

Надзвичайні ситуації класифікують за характером походження, ступенем поширення, розміром людський втрат та матеріальних збитків

Залежно від характеру походження подій, що можуть зумовити виникнення надзвичайних ситуацій, визначають такі їх види:

- 1) техногенного характеру;
- 2) природного характеру;
- 3) соціальні;
- 4) воєнні.

Залежно від обсягів заподіяних надзвичайною ситуацією наслідків, обсягів технічних і матеріальних ресурсів, необхідних для ліквідації, визначаються такі рівні надзвичайних ситуацій:

- 1) державний;
- 2) регіональний;
- 3) місцевий;
- 4) об'єктовий [79].

Відповідно до Постанови Кабінету Міністрів України «Про затвердження Порядку класифікації надзвичайних ситуацій за їх рівнями» від 24 березня 2004 року № 368 для визначення рівня надзвичайної ситуації встановлюються такі критерії:

1) територіальне поширення та обсяги технічних і матеріальних ресурсів, що необхідні для ліквідації наслідків надзвичайної ситуації;

2) кількість людей, які внаслідок дії уражальних чинників джерела надзвичайної ситуації загинули або постраждали, або нормальні умови життєдіяльності яких порушено;

3) розмір збитків, завданих уражальними чинниками джерела надзвичайної ситуації, розраховується відповідно до Методики оцінки збитків від наслідків надзвичайних ситуацій техногенного і природного характеру [80].

Основними завданнями єдиної державної системи цивільного захисту є:

1) забезпечення готовності міністерств та інших центральних та місцевих органів виконавчої влади, органів місцевого самоврядування, підпорядкованих їм сил і засобів до дій, спрямованих на запобігання і реагування на надзвичайні ситуації;

2) забезпечення реалізації заходів щодо запобігання виникненню надзвичайних ситуацій;

3) навчання населення щодо поведінки та дій у разі виникнення надзвичайної ситуації;

4) виконання державних цільових програм, спрямованих на запобігання надзвичайним ситуаціям, забезпечення сталого функціонування підприємств, установ та організацій, зменшення можливих матеріальних втрат;

5) опрацювання інформації про надзвичайні ситуації, видання інформаційних матеріалів з питань захисту населення і територій від наслідків надзвичайних ситуацій;

б) прогнозування і оцінка соціально-економічних наслідків надзвичайних ситуацій, визначення на основі прогнозу потреби в силах, засобах, матеріальних та фінансових ресурсах;

7) створення, раціональне збереження і використання резерву матеріальних та фінансових ресурсів, необхідних для запобігання і реагування на надзвичайні ситуації;

8) оповіщення населення про загрозу та виникнення надзвичайних ситуацій, своєчасне та достовірне інформування про фактичну обстановку і вжиті заходи;

9) захист населення у разі виникнення надзвичайних ситуацій;

10) проведення рятувальних та інших невідкладних робіт щодо ліквідації наслідків надзвичайних ситуацій, організація життєзабезпечення постраждалого населення;

11) пом'якшення можливих наслідків надзвичайних ситуацій у разі їх виникнення;

12) здійснення заходів щодо соціального захисту постраждалого населення;

13) реалізація визначених законом прав у сфері захисту населення від наслідків надзвичайних ситуацій, в тому числі осіб (чи їх сімей), що брали безпосередню участь у ліквідації цих ситуацій;

14) інші завдання, визначені законом.

Режими функціонування єдиної державної системи залежно від масштабів і особливостей надзвичайної ситуації наступні:

1) повсякденного функціонування;

2) підвищеної готовності;

3) надзвичайної ситуації;

4) надзвичайного стану.

У разі виникнення надзвичайної ситуації за рішенням відповідно Кабінету Міністрів України, Ради міністрів Автономної Республіки Крим, обласних, Київської чи Севастопольської міських державних адміністрацій

для єдиної державної системи цивільного захисту у повному обсязі або частково для окремих її територіальних підсистем тимчасово встановлюється режим надзвичайної ситуації.

Режим надзвичайного стану для єдиної державної системи цивільного захисту у повному обсязі або частково для окремих її територіальних підсистем тимчасово встановлюється у межах території, на якій введено правовий режим надзвичайного стану відповідно до Закону України "Про правовий режим надзвичайного стану" [81]

Виникнення пожежі у лабораторії можливе внаслідок:

- 1) порушення правил протипожежної безпеки;
- 2) ремонт устаткування;
- 3) конструктивні недоліки устаткування;
- 4) неправильне користування устаткування;
- 5) несправність електроустаткування.

У випадку виникнення надзвичайної ситуації, зокрема закорочення кабельної електропроводки, що знаходиться під напругою та іскрить слід:

- відключити подачу струму;
- сповістити про пожежу за допомогою пожежної сигналізації;
- спробувати знешкодити розповсюдження полум'я;
- гасити полум'я необхідно вогнегасниками типу ВВ-2, ВВ-8, а також піском;
- евакуюватися в безпечні приміщення або на двір.

План евакуації в разі виникнення пожежі наведено на рис. 5.2.

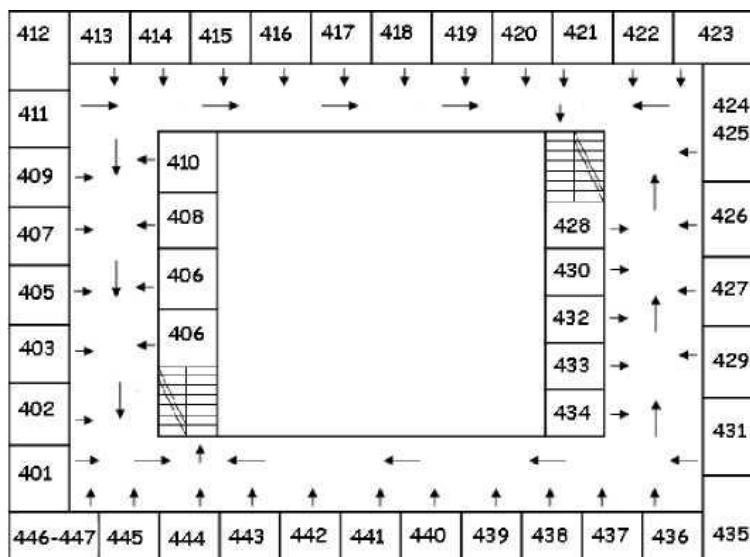


Рисунок 5.2 – План евакуації під час пожежі

5.8 Висновки до розділу 5

1. Всі дослідження, які проводились згідно з планом, є екологічно чистими і не є джерелом забруднення навколишнього середовища. Проведений аналіз шкідливих та небезпечних факторів передбачає умови, при яких може виникнути небезпека ураження організму.
2. Запропоновано заходи для уникнення травмування в процесі підготовки та проведення експериментальних досліджень.
3. Мікроклімат, освітлення, організація робочого місця в лабораторії відповідають вимогам санітарних норм. А рівень шуму не перевищує допустимих норм.

ВИСНОВКИ

1. Проведений літературний аналіз процесів фазоутворення у сплавах системи Ni-Ta свідчить про доцільність її застосування в технологічних процесах мікроелектроніки.
2. Визначено комплекс методів дослідження перебігу фазових перетворень у наночаровій системі Ni/Ta, а саме електронна мікроскопія у поєднанні з електроннографією, ВІМС та резистометрією.
3. Проведено термічне напилення плівок Ta, Ni та Ta/Ni – резистивним та електронно-променевим методами; електроннографічне дослідження та аналіз мікроструктури до та після відпалу.
4. Фазові перетворення у досліджуваній системі при відпалі у вакуумі супроводжуються суттєвими змінами у мікроструктурі та утворенням складних оксидів на основі нікелю та танталу.
5. Змодельовано пошаровий розподіл компонентів структури Ta/Ni при вакуумно-термічному випаровуванні компонентів та їх конденсації на ситалову підкладинку.
6. Методом ВІМС визначено пошаровий розподіл компонентів системи до та після відпалу.
7. Розроблено стартап-проект «Тонкопількові конденсатори на основі Ta/Ni».
8. Проведений аналіз шкідливих та небезпечних факторів передбачає умови, при яких може виникнути небезпека ураження організму.
9. Запропоновано заходи для уникнення травмування в процесі підготовки та проведення експериментальних досліджень.
10. Мікроклімат, освітлення, організація робочого місця в лабораторії відповідають вимогам санітарних норм. А рівень шуму не перевищує допустимих норм.

CONCLUSIONS

1. The data analysis of Ni-Ta alloys phase formation processes indicates the expediency of its application in microelectronics.

2. Transmission electron microscopy in combination with electron diffraction, SIMS and resistometry were used to study phase transformations progress in Ta/Ni nanolayer system,

3. Thermally evaporated Ta, Ni and Ta/Ni films were obtained by resistive and electron beam deposition methods.

4. As a result of phase analysis it was found that phase transformations in investigated system are accompanied by significant changes in microstructure as well as formation of solid solution based on tantalum and oxide.

5. Simulated depth distribution of compounds of Ta/Ni structure under vacuum thermal evaporation and their condensation on sital substrate.

6. Depth profiling of Ta/Ni system before and after annealing was performed.

7. The startup-project concerning Ta/Ni thin-film capacitors has been developed.

8. All studies conducted in accordance with the plan are environmentally friendly and are not a source of environmental pollution. The analysis of harmful and dangerous factors provides conditions under which a risk of defeat of the body may be caused.

9. Measures to prevent injury in the preparation process and the process of carrying-out of experimental research are proposed.

10. Microclimate, lighting, organization of the workplace in the laboratory meet the requirements of sanitary regulations. The noise level does not exceed the permissible standards.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ

1. Kubaschewski O. Unusual dissociation of dislocations in Ni₃Ta / O. Kubaschewski, H. Speidel. – J. Inst. Metals, 1949. – P. 417–430.
2. Корнилов И. И. Новые исследования титановых сплавов / И. И. Корнилов, Е. Н. Пылаева. – Изв. сектора физ.-хим. ан., 1953. – С. 110–117.
3. Amorphorized tantalum-nickel binary films for metal gate applications / Jiaomin Ouyan, Ranida Wongpiya, Michael D. Deal, Bruce M. Clemens, Yoshio Nishi [the others]. – 2015.
4. Pearson W. B. A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys / W. B. Pearson. – 1984. – 1044 p.
5. Корнилов И. И. Новые исследования титановых сплавов / И.И. Корнилов, Е. Н. Пылаева. – Докл. АН ССР, 1953. – С. 841–843.
6. Tago T. O. N-coordinated Ni(II) beta-diketonate derivatives / T. Tago, T. Maruyama. – J. Mater. Sci., 1993. – 228 p.
7. Ansara I. Thermodynamic analysis of the Ta/Ni system / I. Ansara, M. Selleby. – 1994.
8. Therkelsen E. Metallic Alloys. – 1933. – P. 105–108.
9. Kubaschewski O. Measurements on the Oxidation-Resistance of High-Melting-Point Alloys / O. Kubaschewski. – J. Inst. Metals, 1948–1949. – P. 417–430.
10. Kornilov I. I. Thermodynamic analysis of the Ni-Ta system / I. I Kornilov, and E. N. Pylaeva Akad. Nauk SSSR. – Inst. Obsch. Neorg. Knim., 1953. – P. 110–117.
11. Kornilov I. I. The Phase Diagram Of The Tantalum-Nickel System / I. I. Kornilov, and E. N. Pylaeva. – Russ. J. Inorg. Chemistry, 1962. – P. 300–303.
12. Nash P. Ni-Al and Ni-Ta phase diagrams / P. Nash, and D.R.F. West. – Met. Sci., 1983. – P. 99–100.

13. Jansson B. Computer operated methods for equilibrium calculations and evaluation of the thermodynamic model parameters / B. Jansson. – Div. Phys. Met., Royal Inst. Tech. – Stockholm, Sweden, 1984.
14. First-principles studies of Ni–Ta intermetallic compounds / Yi Zhou, Bin Wen, Yunqing Ma, Roderick Melnik, Xingjun Liu. – 2012.
15. Kogan V. S. Texture in layers of hydrogen isotopes condensed on a cooled substrate / V. S. Kogan, A. S. Bulatov. – Teor. Fiz. 42, 1962. – P. 1499–1501.
16. Owen E. A. X-ray measurement of the thermal expansion of pure nickel / E. A. Owen, E. L. Yates. – Philos. Mag., 1936. – P. 809–819.
17. Nowotny H. Die Kristallstruktur von $TaNi_2$ / H. Nowotny, H. Oesterreicher. – Monatsh. Chem., 1964. – P. 982–989.
18. Pylaeva E. N. Crystal structure of Ni_3Ta Zh / E. N. Pylaeva, E. I. Gladyshevskii, P. I. Kripyakevich. – Neorg. Khim, 1958. – P. 1626–1631.
19. Zhao J. T. Structure refinement of monoclinic 12-layer $TaNi_3$ with β - $NbPt_3$ type / J. T. Zhao, L. Gelato, E. Parthe. – Acta Crystallogr., 1991. – P. 479–483.
20. Kripyakevich P.I. Crystalline structure of some compounds in the Nb-Ni and Ta-Ni systems / P. I. Kripyakevich, E. N. Pylaeva. – Kristallografiya 12, 1967. – P. 350–352.
21. Giessen B. C. New intermediate phases in transition metal systems / B. C. Giessen, N. J. Grant. – TransMetall. Soc. Aime 230, 1964. – P. 730–1731.
22. Kripyakevich P. I. Crystal structure of $(NiTa)_{6,5}$ / P. I. Kripyakevich, E. I. Gladyshevskii, E. N. Pylaeva. – Kristallografiya, 1962. – P. 212–216.
23. Havinga E. E. Compounds and pseudo-binary alloys with the $CuAl_2$ (C16)-type structure / E. E. Havinga, H. Damsma, P. Hokkeling. – J. Less-CommonMet. 27, 1972. – P. 169–186.
24. Kripyakevich P. I. Crystal structure of the compound Ta_2Ni / P. I. Kripyakevich, E. N. Pylaeva. – J. Less-Common Met. 27, 1962. – P. 169–186.
25. Perdew J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. – Phys. Rev. Lett. 77, 1996.

26. Aballe M. Intermetallic Compound Precipitation From Solid Solution in some Ni-Ta and Ni-Ta-Cr Alloys / M. Aballe, V. Ramaswamy and D. R. F. WEST. – 1974.
27. Wang Yingmin. Ni–Ta binary bulk metallic glasses / Yingmin Wang, Qing Wang, Jijun Zhao and Chuang Dong. – 2010.
28. Chen Juan. Interdiffusion in fcc Ni_{1-x}X (X = ¼ Rh, Ta, W, Re and Ir) alloys / Juan Chen, Jinkun Xiao, Lijun Zhang, Yong Du. – 2016.
29. Karunaratne M. S. A. Interdiffusion of the platinum-group metals in nickel at elevated temperatures / M. S. A. Karunaratne, R. C. Reed. – Acta Mater., 2003. – P. 51.
30. Корнилов И. И. Новые исследования титановых сплавов / И.И. Корнилов, Е. Н. Пылаева. – Докл. АН СССР, 1953. – С. 841–843.
31. Karunaratne M. S. A. Interdiffusion in the face-centred cubic phase of the Ni-Re, Ni-Ta and Ni-W systems between 900 and 1300°C / M.S.A. Karunaratne, P. Carter, R.C. Reed. – 2000.
32. Tago T. O. N-coordinated Ni (II) beta-diketonate derivatives / T. Tago, T. Maruyama. – J. Mater. Sci., 1993. – P. 322.
33. Застосування. Тантал: [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://techtrend.com.ua>. Дата доступу: 18.02.2018. – Назва з екрану.
34. Материалы в приборостроении и автоматике: Справочник / Под ред. Ю. М. Пятина. – М.: Машиностроение, 1982. – 528 с.
35. Effect of oxygen concentration on the thermal stability of magnetron sputtered amorphous Ta–Ni thin films / Hua Yan, Raissa Nathania Santoso, Yueyue Jiang, Meng Heng Liang, Zhong Chen. – 2012.
36. Formation of Ti-Si-N film using low frequency, high density inductively coupled plasma process / Y. C. Ee, Z. Chen, L. Chan, K. H. See, S. B. Law, S. Xu, Z. L. Tsakadze, P. P. Rutkevych, K. Y. Zeng, L. Shen, J. Vac. – Sci. Technol., 2005.
37. Barrier Property of TiSiN Films Formed by Low Frequency High Density Inductively Coupled Plasma Process / Y. C. Ee, Z. Chen, W. D. Wang, D. Z. Chi, S. Xu, S. B. Law. – Surf. Coat. Technol. 198, 2005. – P. 291.

38. Nicolet M. A. Ternary amorphous metallic thin films as diffusion barriers for Cu metallization / M. A. Nicolet. – *Appl. Surf. Sci.* 91, 1995. – P. 269.
39. Thin Solid Films R. S. Achanta, J. L. Plawsky, W. N. Gill, Y. H. Kim, 517, 2009. – 5630.
40. Chen J. Y. Thin Solid Films 518 / Chen J. Y., Wang L. Y., Wu P. W. – 2010. – 7245.
41. Liu B. X. Thermodynamics and crystallographic mechanism of metastable phase formation in Nb-Fe, Nb-Co, and Nb-Ni systems by ion mixing / B. X. Liu, Z. J. Zhang. – *Phys. Rev. B* 49, 1994.
42. Fang J. S. Barrier properties of amorphous binary Ta-Ni thin films for Cu interconnection / J. S. Fang, T. P. Hsu, H. C. Chen. – *J. Electron. Mater.*, 2007. – p. 614.
43. Abdallah B. Thin Solid Films / B. Abdallah, A. Chala, P. Y. Jouan, M.P. Besland, M. A. Djouadi, 2007.
44. Ee Y. C. Copper diffusion in Ti-Si-N layers formed by inductively coupled plasma implantation / Y. C. Ee, Z. Chen, S. B. Law, S. Xu, N. L. Yakovlev, M. Y. Lai. – *Appl. Surf. Sci.*, 2006.
45. Thin Solid Films / H. Yan, L. Li, F. Y. Ho, M. H. Liang, J. S. Pan, S. Xu, Z. Chen, 517, 2009.
46. Min K. H. Comparative study of tantalum and tantalum nitrides / K. H. Min, K. C. Chun, K. B. Kim, *J. Vac. – Sci. Technol.*, 1996.
47. Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys / A. Inoue. – *Acta Materialia*, 2000.
48. Catania P. Phase formation and microstructure changes in tantalum thin films induced by bias sputtering / P. Catania, R. A. Roy, J. J. Cuomo. – *J. Appl. Phys.* 74, 1993.
49. Lee S. L. Surface Coating Technology / S. L. Lee, M. Doxbeck, J. Mueller, M. Cipollo, P. Cote, 177, 2004.
50. Ануфриев Л. П. Технология интегральной электроники: учебное пособие по дисциплине «Конструирование и технология изделий

интегральной электроники» для студентов специальностей «Проектирование и производство РЭС», «Электронно-оптические системы и технологии» / Л. П. Ануфриев, С. В. Бордусов, Л. И. Гурский [и др.]; / Под общ. ред. А. П. Достанко и Л. И. Гурского. – Минск: «Интегралполиграф», 2009. – 379 с

51. Майселл Л. Технология тонких пленок: справочник. / Л. Майселл, Р. Глэнг. – Москва. Советское радио, 1977. – 664 с.

52. Дубасов А. М. Термическое взаимодействие частиц с подложкой при нанесении покрытий напылением / А. М. Дубасов, В. В. Кудинов, М. Х. Шоршоров // Физика и химия обработки материалов. – 1971. – №. 6. – С. 29–34.

53. Легасов В. А. Физико-химические процессы получения функциональных твердофазных неорганических материалов (твердофазных) / Академик В. А. Легасов. – 156 с.

54. Электронний мікроскоп: [Електронний ресурс]. Режим доступу: http://solids.univer.kharkov.ua/book/m_zt_2008.pdf. Дата доступу: 19.02.2018. – Назва з екрану.

55. Конструкція ТЕМ: [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://polka-knig.com.ua/article.php?book=435&article=22795>. Дата доступу: 20.02.2018. – Назва з екрану.

56. Кулаков Ю. А. Електронна мікроскопія / Ю. А. Кулаков. – М.: Знання, 1981. – 64 с.

57. Рентгенографія кристалів. – ІЛ, 1961 [Електронний ресурс] // Режим доступу: <http://www.matter.org.uk/diffraction/sitemap.htm>. Дата доступу: 20.04.2018. – Назва з екрану.

58. Черепин В. Т. Методы и приборы для анализа поверхности материалов / В. Т. Черепин, М. А. Васильев: Справочник. – Киев: Наукова Думка, 1982. – 400 с.

59. ВІМС: [Елетронний ресурс]. Режим доступу: <http://goldzub.narod.ru/files/SIMS.pdf>. Дата доступу: 20.02.2018. – Назва з екрану.

60. Векслер В. И. Вторичная ионная эмиссия металлов / В. И. Векслер. – М.: Наука, 1978. – 240 с.
61. Проценко І. Ю. Прилади і методи дослідження плівкових матеріалів / І. Ю. Проценко, А. М. Черноус, С. І. Проценко / За загальною редакцією проф. І. Ю. Проценка: Навчальний посібник. – Суми: Вид-во СумДУ, 2007. – 264 с.
62. Левитский С. М. Электронные и ионные лучи / С. М. Левитский, Д. Ю. Сигаловский. – Киев: Вища школа. – 1987. – С. 154.
63. Комп'ютерне моделювання: [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.kievoit.ipro.kubg.edu.ua/kievoit/2013/114/114.html>. Дата доступу: 20.03.2018. – Назва з екрану.
64. Розроблення для стартап-проекту [Електронний ресурс]: Методичні рекомендації до виконання розділу магістерських дисертацій для студентів інженерних спеціальностей / За заг. ред. О. А. Гавриша. – Київ: НТУУ «КПІ», 2016. – 28 с.
65. Охорона праці: [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://studopedia.org/6-120899.html>. Дата доступу: 10.04.2018. – Назва з екрану.
66. Гандзюк М. П. Основи охорони праці: Підручник. – 5-те вид. / М. П. Гандзюк, Є. П. Желібо, М. О. Халімовський. – К.: Каравела, 2011. – 384 с.
67. ДСН 3.3.2-007-98. Державні санітарні правила і норми.
68. ДСН 3.3.6.042-99. Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень.
69. ДБН В.2.5-28-2006. Державні будівельні норми України. Інженерне обладнання будинків і споруд. Природне і штучне освітлення. Видання офіційне. Мінбуд України. Київ, 2006.
70. Голінько В. І. Основи охорони праці: підручник / В. І. Голінько // М-во освіти і науки України; Нац. гірн. ун-т. – 2-ге вид. – Д.: НГУ, 2014. – 271 с.
71. Серіков Я. О. Основи охорони праці: Навчальний посібник для

студентів вищих закладів освіти / Я. О. Серіков. – Харків, ХНАМГ, 2007. – 227 с.

72. ДСН 3.3.6.0.37-99. Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку.

73. ПУЕ-86. Правила улаштування електроустановок.

74. Вплив – електричний струм: [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://techtrend.com.ua/index.php?newsid=17534>. Дата доступу: 19.04.2018. – Назва з екрану.

75. Основи охорони праці: [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://library.if.ua/book/9/983.html>. Дата доступу: 17.04.2018. – Назва з екрану.

76. Пожежна безпека: [Електронний ресурс]. Режим доступу: http://pidruchniki.com/15130616/bzhd/pozhezhna_bezpeka. Дата доступу: 15.04.2018. – Назва з екрану.

77. ДСТУ Б В.1.1-36:2016. Визначення категорій приміщень, будинків, установок за вибухопожежною та пожежною небезпекою

78. Христич В. В. Системи пожежної та охоронної сигналізації / В. В. Христич, О. А. Дерев'янка, С. М. Бондаренко, О. А. Антошкін. – Харків: Академія пожежної безпеки України, 2001. – 87 с.

79. Кодекс цивільного захисту України: чинне законодавство із змінами та допов. на 28 січня 2018 року: Офіц. Текст. – К.: Алерта, 2018. – 102 с.

80. Постанова Кабінету Міністрів України «Про порядок затвердження класифікації надзвичайних ситуацій за їх рівнями» від 24.03.2004 р. № 368.

81. Закон України «Про правовий режим надзвичайного стану»: чинне законодавство зі змінами та допов. на 28 грудня 2015 року.