

**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

_____ Світлана ВОЛОШКО

«__» _____ 20__ р.

**Магістерська дисертація
на здобуття ступеня магістра
зі спеціальності 132 Матеріалознавство
на тему: «Окисно-відновні процеси в багатошаровій системі Ni/Cu/Cr(V)
внаслідок йонного бомбардування»**

Виконав:

студент VI курсу, групи ФМ-81мн
Янчук Віталій Володимирович _____

Керівник:

д. ф.-м. н., професор,
Волошко Світлана Михайлівна _____

Консультант з охорони праці та безпеки в надзвичайних ситуаціях:

доктор технічних наук, професор
Левченко Олег Григорович _____

Консультант з нормоконтролю:

асистент
Шаповалова Наталія Анатолівна _____

Рецензент:

доктор технічних наук, доцент
Костецький Юрій Віталійович _____

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

Студент _____

Київ – 2020 року

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Інженерно-фізичний факультет

Кафедра фізики металів

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність (спеціалізація) – 132 Матеріалознавство

Освітньо-наукова програма – Металофізичні процеси та їх комп'ютерне моделювання

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. завідувача кафедри

_____ Світлана ВОЛОШКО

«___» _____ 2019 р.

ЗАВДАННЯ

на магістерську дисертацію студенту

Янчуку Віталію Володимировичу

1. Тема дисертації «Окисно-відновні процеси в багатошаровій системі Ni/Cu/Cr(V)», науковий керівник дисертації Волошко Світлана Михайлівна, д. ф.-м. н., професор, затверджені наказом по університету від «17» березня 2020 р. № 893-с
2. Термін подання студентом дисертації _____
3. Об'єкт дослідження: плівкові композиції Ni/Cu/Cr(V)
4. Предмет дослідження: окисно-відновні процеси в тонкоплівкових композиціях спричинені низькоенергетичним йонним впливом
5. Перелік завдань, які потрібно розробити:
 - 1) аналіз змін атомної та електронної структури, а також фізико-хімічних властивостей поверхні нанорозмірних плівок із шарами Ni, Cu, Cr, V під впливом йонного опромінення методом плазмонної спектроскопії;
 - 2) виявити вплив різних режимів йонної обробки на концентраційний розподіл основних компонентів та домішок в об'ємі плівкових систем методами Оже-електронної спектроскопії та мас-спектрометрії вторинних йонів;
 - 3) провести комп'ютерне моделювання процесу йонного бомбардування металевої поверхні методом Монте-Карло.
6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу: зображення растрової електронної мікроскопії, графіки, таблиці

7. Орієнтовний перелік публікацій

Статті:

1. Термічне розширення поверхні сплаву FeNi51 // *Металлофизика и новейшие технологии / Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* - 2018. - т. 40, № 6.

2. Плазмонна спектроскопія поверхні плівок перехідних металів після низькоенергетичного йонного впливу // *Металлофизика и новейшие технологии / Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* - 2018. - том 40, № 7.

Тези:

1. Diffusion processes in Ni/Cu/V nanoscale systems during the heat and ion treatments // Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів: Збірка тез доповідей XII міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 19 - 20.04.19, Київ, Україна / К.: «КПІ імені Ігоря Сікорського».

2. Plasmon spectroscopy of the transition metal films surface // Abstracts of the International Conference "2018-Sustainable Industrial Processing Summit" / Mamalis International Symposium on Advanced Manufacturing of Advanced Materials and Structures with Sustainable Industrial Applications – 4-7 November 2018, Rio De Janeiro, Brazil. - sips2018177.

3. Plasmon spectroscopy of the transition metal films surface after low-energy ion treatment // Abstracts of the E-MRS 2018 Fall Meeting. Warsaw (Poland), September 2018. - F6.7.

4. Thermal expansion of the FeNi51 alloy surface // Abstracts of the E-MRS 2018 Fall Meeting. Warsaw (Poland), September 2018. - JP2.3.

8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях	Левченко О.Г., професор		

9. Дата видачі завдання _____

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Видача завдання		
2	Написання літературного огляду		
3	Освоєння методик та виконання експериментальних досліджень		
4	Опрацювання отриманих результатів		
5	Написання висновків		
6	Оформлення роботи		
7	Оформлення презентації та написання доповіді		
8	Попередній захист		
9	Захист на засіданні ЕК		

Студент

Віталій ЯНЧУК

Науковий керівник дисертації

Світлана ВОЛОШКО

РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація: 92с., 29 рис., 19 табл., 39 джерел.

ДИФУЗИЯ, КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ, КОРОЗИЯ, ПАСИВАЦІЯ, ПОВЕРХНЯ, СПЕКТРОСКОПІЯ, ТОНКІ ПЛІВКИ.

Об'єкт дослідження – нанорозмірні плівкові системи Ni/Cu/Cr(V)/Si(100).

Мета роботи – дослідження окисно-відновних процесів у багатошаровій системі Ni/Cu/Cr(V) внаслідок низькоенергетичного йонного бомбардування з використанням комплексу спектральних методів.

Методи дослідження: плазмонна спектроскопія, Оже-електронна спектроскопія, мас-спектрометрія вторинних йонів, скануюча електронна мікроскопія, комп'ютерне моделювання.

Модифікацію поверхні та інтерфейсів, спричинену низькоенергетичною йонною обробкою, досліджено з використанням комплексу структурних та спектральних методів. Визначено режими йонного бомбардування, за яких відбувається зменшення кисню в об'ємі нанорозмірних плівок за рахунок відновних процесів. Виявлені зміни товщини шарів пов'язуються з ефектом «дальнодії». Очищення плівок від домішок дозволяє зменшити процеси окиснення за умов тривалої витримки на повітрі та запобігти утворенню дефектів. Комп'ютерне моделювання процесу йонного бомбардування металеві поверхні методом Монте-Карло дозволило проаналізувати розподіл кількості вакансій та концентрації втілених йонів за глибиною плівки в залежності від енергії первинного пучка.

Робота виконана в рамках держбюджетної теми № 2101ф «Вплив йонного опромінення на структуру, абсорбційну здатність та корозійні властивості нанорозмірних металевих композицій» на замовлення МОН України.

Результати роботи актуальні для багатьох галузей науки – мікро- та наноелектроніка, оптоелектроніка, нанотехнології, медична інженерія поверхні, гетерогенний каталіз, захисні покриття, сенсорні та тензорні датчики.

ABSTRACT

Master degree dissertation: 92p., 29 figs., 19 table, 39 sources.

COMPUTER SIMULATION, CORROSION, DIFFUSION, PASSIVATION, SPECTROSCOPY, THIN-FILM SYSTEMS.

Object of study – Copper thin-film systems, including Ni/Cu/Cr(V)/Si(100).

The purpose of research is to study oxidation and reduction processes of the Ni/Cu/Cr(V) metal films surface layers after low-energy ion irradiation using spectrometry methods.

Research Methods: Electron energy loss spectroscopy, Auger-electron spectroscopy, Secondary ion mass spectrometry, scanning electron microscopy, computer-assisted Monte Carlo simulation.

Investigated surface and interface modification caused by low-energy ionic treatment using a set of structural and spectral methods. Ion bombardment regimes, in which oxygen content in the volume of nanosized films is lowered due to reduction processes has been identified. Detected changes in layer thickness are associated with the "long-range" effect. Ion treatment allows to reduce oxidation processes under conditions of long-term air contact and to prevent formation of defects. Computer simulation of ion bombardment processes within a metal surface by the Monte Carlo method allowed to analyze vacancies distribution and the concentration of implanted ions depending on the energy of the primary beam.

The results of the work are relevant for many branches of science – micro- and nanoelectronics, optoelectronics, nanotechnology, medical surface engineering, heterogeneous catalysis, protective coatings and tensor sensors.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	8
ВСТУП.....	9
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	11
1.1 Механізми дифузії та окиснення в тонкоплівкових системах.....	11
1.2 Способи захисту мідних тонкоплівкових покриттів	15
1.2.1 Захисні покриття на основі Au	15
1.1.1 Захисні покриття на основі Ag	17
1.2.2 Інші захисні покриття	18
1.2.3 Фізико-хімічна обробка поверхні.....	18
1.3 Взаємодія йонного випромінювання з речовиною.....	19
1.4 Висновки до розділу 1	27
2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	28
2.1 Магнетронне осадження плівок.....	28
2.2 Низькоенергетична йонна обробка та її режими.	29
2.3 Оже-електронна спектроскопія та РЕМ	31
2.4 Спектроскопія характеристичних втрат енергії електронів	33
2.5 Мас-спектрометрія вторинних йонів.....	37
2.6 Моделювання взаємодії йонного випромінювання з матеріалом.....	39
2.7 Висновки до розділу 2	41
3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....	42
3.1 Зміни атомної та електронної структури поверхні під впливом йонного опромінення	42
3.2 Вплив різних режимів йонної обробки на концентраційний розподіл основних компонентів та домішок (ОЕС)	47
3.3 Визначення ступеня пасивації за результатами МСВЙ	49
3.4 Морфологія поверхні після йонного впливу (АСМ)	53
3.5 Комп'ютерне моделювання процесу йонного бомбардування металевої поверхні методом Монте-Карло	55
3.6 Висновки до розділу 3	58
4 РОЗРОБКА СТАРТАП-ПРОЕКТУ	60

	7
4.2	Актуальність 60
4.3	Опис ідеї стартап-проекту..... 60
4.4	Розрахунок собівартості проведення дослідження..... 61
4.4.1	Витрати на оплату праці..... 62
4.4.2	Визначення розміру єдиного соціального внеску 63
4.4.3	Визначення вартості матеріалів стартап-проекту..... 63
4.4.4	Визначення вартості спеціального обладнання і приладів 64
4.4.5	Визначення витрат на службові відрядження 64
4.4.6	Визначення вартості робіт і послуг сторонніх організацій 64
4.4.7	Визначення інших прямих неврахованих витрат з теми 64
4.4.9	Визначення планової кошторисної вартості стартап-проекту 65
4.5	Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту 66
4.6	Висновки до розділу 4 70
5	ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ72
5.2	Аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів 73
5.3	Інженерні рішення для забезпечення безпеки праці 74
5.3.1	Мікроклімат приміщення..... 74
5.2.2	Освітленість приміщення..... 76
5.2.3	Наявність шуму та вібрації..... 78
5.2.4	Виробниче випромінювання 78
5.2.5	Облаштування робочого місця..... 79
5.2.6	Електробезпека 80
5.3	Розрахунок інженерного рішення вентиляції повітря 81
5.4	Вимоги безпеки в надзвичайних ситуаціях..... 82
5.5	Висновки до розділу 5 84
	ВИСНОВКИ 85
	CONCLUSIONS 87
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 89

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ОЕС (AES) – Оже-електронна спектроскопія (Auger electron spectrometry)

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія

СХВБЕЕ(EELS) – спектроскопія характерестичних втрат енергії електронів (electron energy loss spectroscopy)

МСВЙ(SIMS) – мас-спектрометрія вторинних йонів (secondary ion mass-spectrometry)

ШНВФ – шкідливі і небезпечні виробничі фактори

SAM – self-assembled monolayers

АСМ – атомно-силова мікроскопія

РЕМ – растрова електронна мікроскопія

ВСТУП

З розвитком нанотехнологій виникає все більша і більша потреба в якісних плівкових матеріалах для електроніки. В той час як масштаб функціональних елементів усієї електроніки стрімко зменшується, до них пред'являються досить жорсткі вимоги.

Найголовнішу роль в сучасних мікросхемах виконує мідь (Cu). Саме Cu є основою всіх провідних елементів та контактів у процесорах сучасної електроніки завдяки невеликій вартості та високій провідності. Однак важливою проблемою залишається відносно низька корозійна стійкість міді, особливо коли товщина провідних елементів не перевищує декількох нанометрів. У сучасних реаліях цю проблему вирішують шляхом покриття мідних контактів шаром дорогоцінного металу – золота (Au), паладію (Pd) або срібла (Ag). Доведено, що серед перерахованих металів золото є найкращим варіантом. Оскільки золото – є металом з низькою хімічною активністю, воно прекрасно справляється із захистом міді від окиснення. Але у золота є один дуже великий недолік – воно має кристалічну ґратку ідентичну ґратці міді і саме тому ці два метали дуже легко розчиняються один в одному. Більшість сучасних досліджень направлені на зменшення взаємної дифузії Cu та Au шляхом створення дифузійних бар'єрів між ними. Найбільш успішною в цьому плані є система Au/Ni/Cu, в якій дифузійним бар'єром слугує Ni або його сплави [1]. Незважаючи на високу ефективність цієї системи, вона також має і ряд недоліків. За умов пошкодження шару золота або формування пор у золоті шари Au та Cu утворюють гальванічну пару, у якій анодом є Ni, а катодом – Cu, і таким чином відбувається гальванічна корозія Ni.

Під час окиснення нікелю різко погіршується провідність системи, а Cu крізь границі зерен Ni виходить на зовнішню поверхню і там теж окиснюється [1].

Окрім цього, золото є не найдешевшим елементом і створення товстих шарів золота є доволі витратною процедурою. Тому пошук альтернативних шляхів захисту провідного шару міді є важливою проблемою.

Чудовим варіантом вирішення цієї проблеми є заміна матеріалів на дешевші та модифікація шарів системи за допомогою спеціалізованих впливів, задля формування термічно стабільних шарів.

Одним з ефективних способів цілеспрямованої модифікації фізико-хімічного стану поверхні провідних матеріалів є бомбардування її йонами малих енергій. Зокрема така обробка обумовлює зміни кінетики і механізму адсорбції кисню і окиснення металевих поверхонь [2]. Прояв таких ефектів стосовно нанорозмірних багатошарових плівкових систем у даний час невідомий.

Отже метою даної роботи є дослідження окисно-відновних процесів у багатошаровій системі Ni/Cu/Cr(V) внаслідок низькоенергетичного йонного бомбардування з використанням комплексу спектральних методів.

Згідно до поставленої мети визначено наступні завдання роботи:

- 1) аналіз змін атомної та електронної структури, а також фізико-хімічних властивостей поверхні нанорозмірних плівок із шарами Ni, Cu, Cr, V під впливом йонного опромінення методом плазмонної спектроскопії;
- 2) виявити вплив різних режимів йонної обробки на концентраційний розподіл основних компонентів та домішок в об'ємі плівкових систем методами Оже-електронної спектроскопії та мас-спектрометрії вторинних йонів;
- 3) провести комп'ютерне моделювання процесу йонного бомбардування металевої поверхні методом Монте-Карло.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Механізми дифузії та окиснення в тонкоплівкових системах

Окиснення металу в стандартному випадку – це взаємодія твердої речовини з газовим середовищем. Така реакція зазвичай протікає за схемою зображеною на рис. 1.1 в декілька стадій [2]. Швидкість даної реакції для тонких плівок товщиною до 40 нм визначається швидкістю поверхневої реакції, морфологією поверхні та переносом електронів. Для плівок товщиною більшою за 40 нм швидкість реакції визначається відповідно до теорії Вагнера швидкістю дифузії катіонів металу або аніонів газу через шар оксиду[3].

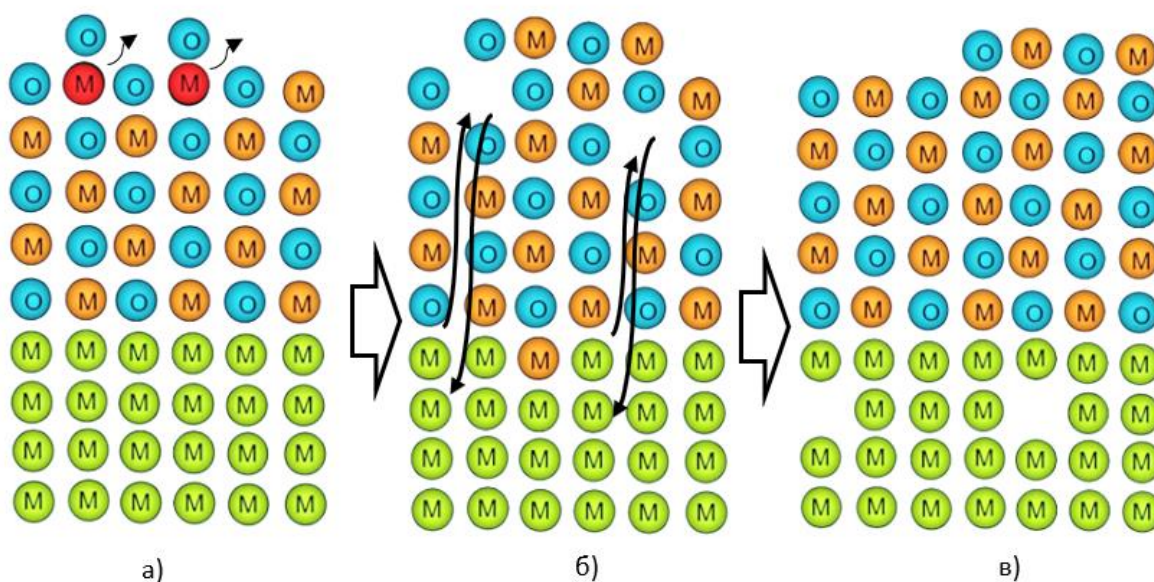


Рисунок 1.1 – Схема утворення оксиду на поверхні металу

Розглянемо процес окиснення, коли окиснення визначається дифузією металу до зовнішньої поверхні ($D_O < D_M$). Цей процес відбувається у 3 стадії:

- 1) кисень адсорбується на поверхні, дисоціює і перетворюється на аніони, забравши електрони з оксиду або з металу (рис. 1.2, а);
- 2) утворюються поверхневі катіонні вакансії та дірки, які рухаються до межі розділу метал-оксид. Атоми металу віддають електрони (поглинають дірки) і перетворюються на катіони, вакансії переходять з оксиду до метал (рис. 1.2, б);
- 3) у підсумку на поверхні утворюється оксид, а вакансії накопичуються в металі (рис. 1.3, в).

В результаті перебігання даного процесу ріст оксиду відбувається на зовнішній поверхні.



(а) - етап адсорбції, (б) - дифузія металу на поверхню, (в) – накопичення вакансій в матеріалі

Рисунок 1.2 – Механізм окиснення металу у випадку дифузії металу до поверхні [3]

Якщо ж окиснення визначається дифузією кисню до металу, то механізм окиснення стає простішим. Відбувається лише абсорбція, дисоціація молекул кисню, та подальша його дифузія в матеріал. У цьому випадку ріст оксиду відбувається вглиб матеріалу.

Під час окиснення матеріалу є ймовірність утворення пористості в поверхневому шарі (рис. 1.3). Утворення пористості визначається величиною коефіцієнту Піллінга-Бедвордса (рівняння 1.1):

$$f = \frac{V_{prod}}{V_{re}}, \quad (1.1)$$

де V_{prod} – об'єм продукту реакції;

V_{re} – об'єм реагенту.

Якщо $f > 1$, то утворюється суцільний шар продукту реакції, а подальша її швидкість буде зменшуватись з часом та буде залежати від швидкості дифузії в твердій фазі.

Якщо $f < 1$, то утворюється пористий шар продукту реакції, при цьому швидкість реакції залишиться постійною.

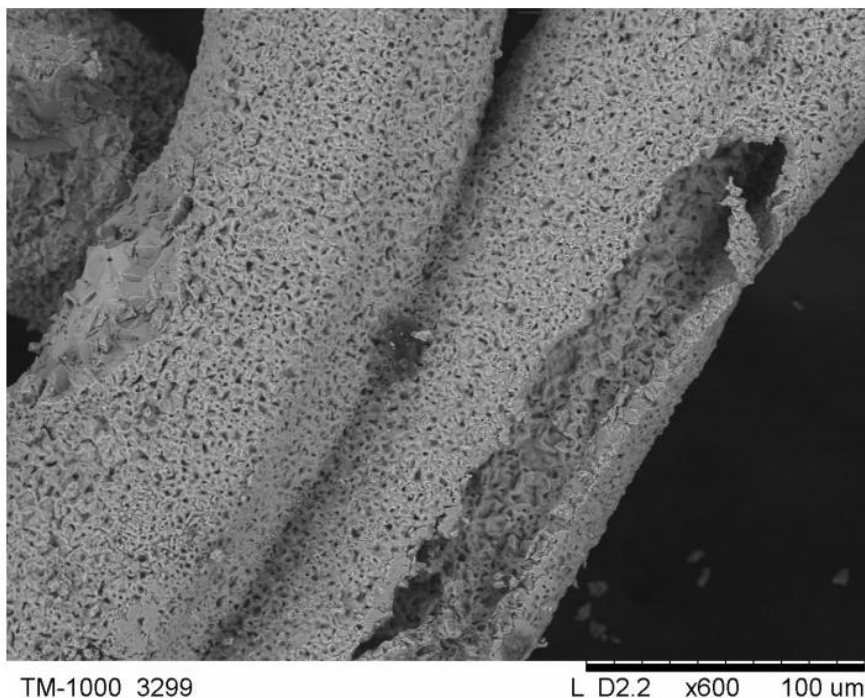


Рисунок 1.3 – Утворення пор під час окиснення міді [3]

Зазвичай дифузійна рухливість атомів у різних шарах є різною, це може призводити до накопичення вакансій у матеріалі з меншою дифузійною рухливістю, виникають ефекти Френкеля та Кіркендала [4].

Прикладом ефекту Кіркендала є нагрівання контактуючих дисків з чистої міді та латуні (сплав міді з цинком). Відбувається дифузія цинку в мідь і міді в латунь, коефіцієнт дифузії цинку більший за коефіцієнт дифузії міді. Оскільки механізм дифузії вакансійний, то нерівність потоків атомів обумовлює виникнення потоку вакансій з міді в латунь. Вакансії народжуються і поглинаються дислокаціями, що переповзають. Це призводить до зникнення атомних площин в шарі латуні і появи нових площин у міді. В результаті об'єм латунного диска зменшується, а об'єм мідного диска збільшується. Межа розділу між дисками переміщається. Загальний об'єм дисків практично не змінюється (рис. 1.4.).

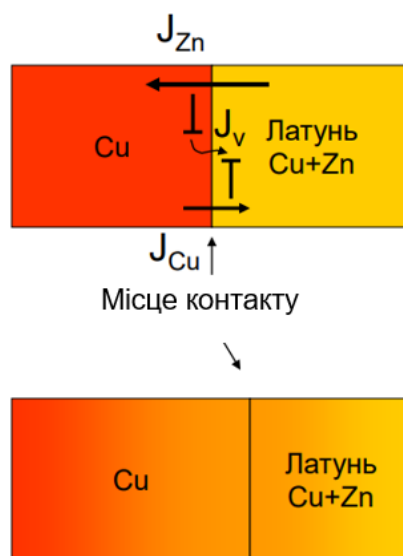


Рисунок 1.4 – Ефект Кіркендала [4]

Можливий альтернативний переповзання дислокацій варіант зменшення концентрації вакансій в дифузійній зоні (рис. 1.5.).

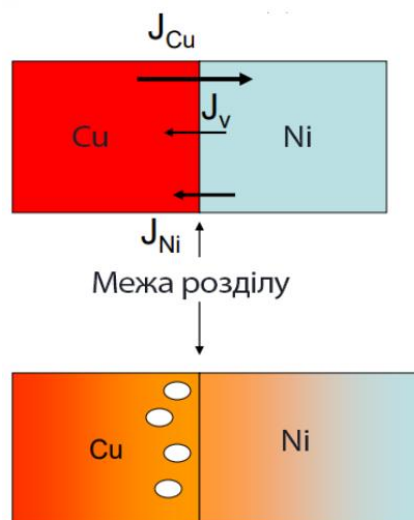


Рисунок 1.5 – Ефект Френкеля [4]

За великих концентрацій вакансій можуть зароджуватися пори в речовині, до яких направлений вакансійний потік. Така ситуація реалізується в дифузійній парі нікель-мідь. Коефіцієнт дифузії нікелю в міді має менше значення, ніж міді в нікель. В результаті виникає потік вакансій з нікелю в мідь. У мідному диску зароджуються пори. Положення межі розділу між дисками не змінюється. Загальний об'єм двох дисків збільшується на величину об'єму пор. Таке явище називається ефектом Френкеля [4].

1.2 Способи захисту мідних тонкоплівкових покриттів

1.2.1 Захисні покриття на основі Au

Покриття Au найчастіше використовуються в сучасній електроніці для електричних контактів через поєднання хорошої корозійної стійкості та високої електропровідності. Зазвичай золоті покриття та плівки отримують електролітичними методами, завдяки їх легкій автоматизації і економічності.

Морфологія поверхні золотих покриттів є одним з визначальних факторів, що впливають на властивості захисного покриття електричного контакту. Зазвичай

морфологія поверхні має сфероїдальну (рис. 1.6.) або фасетну структуру [5,6], здебільшого застосовуються сфероїдальна структура золотих плівок через збільшену стабільність та менший питомий опір.

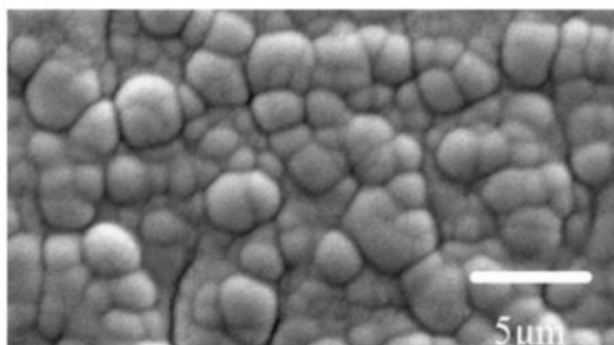


Рисунок 1.6 – Типова сфероїдальна структура захисного покриття Au [5]

Товщина – ще один визначальний фактор; зазвичай товщина захисного покриття варіюється в межах від 100 нм до 500 нм та залежить від призначення провідної поверхні. Покриття тонші за 100 нм відрізняються високою пористістю, тоді як покриття завтовшки 500 нм майже не мають пористості. Тому товщина шарів більша за 500 нм вважається оптимальною для захисних покриттів Au, що функціонують в агресивних середовищах [7,8]. Пори в захисних покриттях зазвичай утворюються на етапі електролітичного осадження плівки через виділення водню під час осадження. Утворені пори в золотих захисних покриттях розділяють на 2 типи: наскрізні та закриті. Найбільший негативний ефект на захисні властивості чинять наскрізні пори, які зазвичай проходять через потрійні стики зерен.

Найбільшими недоліками золотих покриттів є низька зносостійкість та велика вартість матеріалу покриття. Для збільшення зносостійкості здійснюють легування такими елементами: Ni, Fe, або Co. Легування захисного покриття дозволяє збільшити його твердість з 70 HV до 170 HV, тим самим збільшуючи їх зносостійкість. Окрім легування також використовують нанокompозитні золоті покриття, твердість яких досягає значень 2100 HV. Найчастіше в матрицю золота

імплантуються наночастинки оксиду алюмінію, оксиду титану, нітриду титану, карборунду, оксиду та нітриду силіцію, частинки алмазу, а також наночастинки оксиду цирконію. Нанокompозити дозволяють значним чином збільшити час використання електричних контактів, але створення таких покриттів складне технологічно та надзвичайно витратне.

1.1.1 Захисні покриття на основі Ag

Срібло відоме своєю хорошою корозійною стійкістю та високою електропровідністю. Воно широко використовується як економічна альтернатива золотим покриттям. Однак нанесення срібла на мідь без взаємного перемішування – важке завдання, оскільки Ni, що слугує стандартним дифузійним бар'єром не може утворювати зв'язки з Ag [9], і тому осадження гладкого, компактного та адгезійного шару Ag на Ni є дуже складним завданням. Ag також відрізняється своєю м'якістю (отже, низькою зносостійкістю) і схильністю до забруднень. У результаті, зазвичай для отримання задовільних властивостей необхідне товсте покриття зі срібла (> 3 мкм).

Легування Ag металами з більш високою температурою плавлення, подібним до Au, може підвищити його твердість і, таким чином, підвищити його зносостійкість. Однак Ag не здатний утворювати тверді розчини з такими металами, особливо з Ni. Осаджені покриття Ag-Ni з низьким вмістом Ni мають яскравий і гладкий вигляд. Однак з підвищенням концентрації Ni покриття стає більш шорстким і швидко змінює колір. Включення Ni всередині Ag, переважно відбувається не завдяки хімічним силам, а через кінетичне захоплення Ni всередині зростаючого шару Ag.

Створення композитних покриттів срібла на сьогоднішній день вважається найкращим варіантом вдосконалення зносостійкості срібних плівок. Зазвичай використовують включення карбїду вольфраму в якості зміцнюючої фази та графен в якості м'якої фази для покращення трибологічних властивостей [10].

1.2.2 Інші захисні покриття

В якості дешевої альтернативи покриттям зі срібла та золота часто використовуються захисні покриття олова (Sn). Для Sn характерний повільний ріст оксидного шару, який залишається тонким і може механічно відшаруватись низькою контактною силою. Однак товщина таких шарів повинна бути низькою через високу пластичність. Використання захисних шарів олова менш ефективне, ніж використання шарів Au чи Ag, оскільки Sn має порівняно низький термін експлуатації в агресивних умовах. Тому, олов'яні покриття використовуються лише тоді, коли експлуатація у таких середовищах не передбачається [11].

Іридій (Ir) в основному відомий завдяки своїм біологічним та медичним застосуванням. Однак його хороша електропровідність, висока твердість та належна корозійна стійкість можуть зробити його придатним кандидатом для використання в якості покриття електричних контактів. Нажаль, для його осадження не розроблено жодного комерційного електроліту.

Паладій (Pd) – ще один метал, який можна розглянути як дешеву альтернативу захисного покриття. Pd, як правило, не схильний до корозії, але може піддаватися фретінг-корозії. Сплави PdNi є поширеними захисними покриттями для провідних поверхонь через їх належну зносостійкість. Однак через крихкість такі покриття схильні до утворення тріщин [12]. У нещодавніх роботах, наприклад [13], досліджувалось альтернативне багатошарове покриття Ni-Pd-Au зі зменшенням товщини Au на 85 %. З'ясовано, що шар Pd виконує функції дифузійного бар'єру між шарами Au та Ni і Cu, тим самим покращуючи стійкість до корозії та термін експлуатації.

1.2.3 Фізико-хімічна обробка поверхні

Пасивація поверхні позитивно впливає на термін служби електронних контактів. Пасивний шар може утворюватися шляхом окиснення поверхні самого металу або за допомогою утворення шару з низькою реакційною здатністю. Для пасивації електричних контактів можуть використовуватися самоорганізовані

моношари (SAM – self assembled monolayers). Утворення SAM зазвичай зменшує пористість верхнього шару і, таким чином, підвищує корозійну стійкість [14].

Утворення самоорганізованих моношарів може відбуватись внаслідок модифікації структури поверхні за допомогою різноманітних методів, зокрема, таких, як ультразвукова обробка, фотокаталітичне, електрохімічне випаровування, газофазне осадження або йонна обробка. Ці методи дозволяють створювати на поверхні тонкий модифікований шар, що підвищує стійкість до корозії та зносу за рахунок зменшення пористості та шорсткості поверхні [15].

1.3 Взаємодія йонного випромінювання з речовиною

Разом з традиційним використанням йонної імплантації і травлення в напівпровідниковій промисловості, йонні технології інтенсивно використовуються для підвищення захисних та механічних властивостей виробів.

Використання йонного опромінення для додавання певних властивостей поверхні має ряд особливостей в порівнянні з традиційними способами отримання захисних покриттів шляхом термічної обробки в газовому середовищі або електрохімічного осадження. Основною відмінністю такої обробки є залучення до технологічного процесу йонів з енергією, яку можна варіювати залежно від використовуваної методики в діапазоні від декількох десятків еВ до декількох десятків кеВ.

Як правило, опромінення матеріалів асоціюється з процесами деградації вихідних властивостей виробів за умов реакторного і космічного опромінення. Добре відомі такі негативні наслідки опромінення як радіаційне розпухання, повзучість, крихкість та ін. В той же час застосування йонного опромінення дозволяє одержати позитивні результати щодо поверхневої модифікації. За допомогою радіаційної обробки підвищують адгезію захисних покриттів, збільшують щільність конденсатів. Використання йонів дозволяє поліпшити характеристики міцності та трибологічні властивості поверхневих шарів, підвищити їх корозійну стійкість.

Для розуміння настільки різних ефектів необхідно звернутися до фізичних основ впливу опромінення на властивості матеріалів. Розглянемо фізичні процеси і явища, які відбуваються під час йонної обробки поверхні.

На рис. 1.7. схематично зображено первинні процеси, що відбуваються на поверхні плівки за умов йонної обробки [16].

Оскільки під час йонної обробки усі процеси відбуваються поблизу поверхні, це вносить свою специфіку до процесів первинного дефектоутворення. Прискорений йон, стикаючись з ядром атому мішені, передає йому деяку кінетичну енергію. Після чого розвивається, так званий, каскад атомних зіткнень. В результаті чого утворюється зона, збагачена вакансіями, та периферійна зона, збагачена міжвузловими атомами.

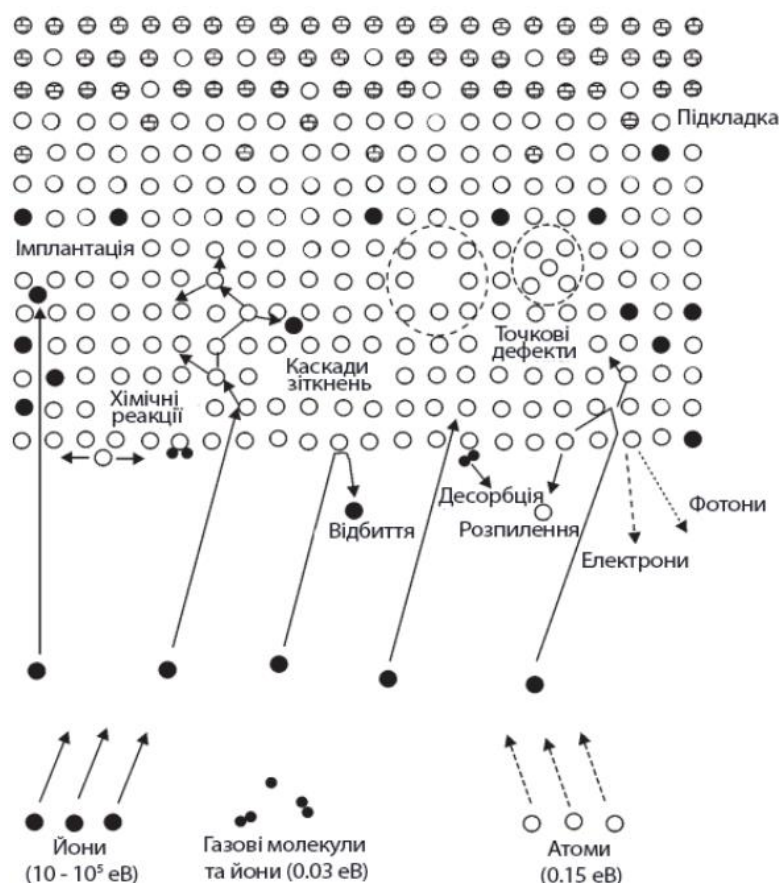


Рисунок 1.7 – Схематичне зображення первинних процесів, що виникають внаслідок йонного бомбардування [16]

Наявність поверхні призводить до того, що частина атомів поверхні вибивається або розпорошується. Якщо на поверхні знаходяться атоми декількох сортів, то швидкість їх розпилення буде різною через відмінність маси і характеру атомної взаємодії. Внаслідок цього відбувається переважне розпилення атомів певного сорту. Процеси розвитку каскадів зіткнень мають наслідком вибивання молекул сорбованих газів з поверхні, при цьому відбувається очищення поверхні як від сорбованих атомних шарів, так і від окисної плівки та інших забруднень.

Під час опромінення поверхні матеріалів йонами, відмінними від йонів твердого тіла, відбувається зміна хімічного складу приповерхневого шару. Опромінення йонами хімічно активних газів викликає дисоціацію молекул внаслідок взаємодії з атомами мішені і їх проникнення в тверде тіло в хімічно активному стані. Це може прискорювати хімічні реакції на кілька порядків, в порівнянні з термічно активованими процесами. Дане явище, зокрема, застосовується в процесі йонного азотування [17].

Зупинимось детальніше на процесі створення радіаційних дефектів падаючим йоном. Йон з масою M_1 і початковою енергією E_1 , заглиблюється в тверде тіло, втрачає енергію в результаті двох основних процесів: пружного зіткнення з атомами мішені і непружної взаємодії з електронами. Взаємодіючи з атомом мішені з масою M_2 , йон передає йому кінетичну енергію E_2 ($E_2 < \alpha E_1$, де $\alpha = 4M_1M_2 / (M_1 + M_2)^2$). Падаючий йон в результаті взаємодії може відбитися від поверхні або зі зміненою кінетичною енергією E_1 і кутом падіння θ (рисунок 1.8) впровадитися вглиб матеріалу, взаємодіючи далі з іншими атомами плівки.

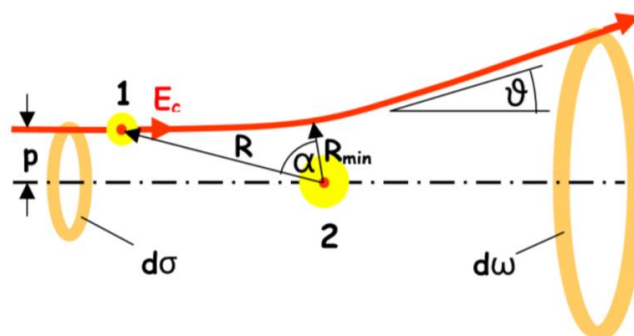


Рисунок 1.8 – Схема взаємодії йону з атомом матеріалу [18]

Атоми мішені в процесі міжатомної взаємодії зміщуються зі своїх місць. В результаті утворюються розпорошені атоми і точкові дефекти: вакансії та міжвузлові атоми. Значення енергії, переданої йоном атому мішені, залежать від потенціалу міжатомної взаємодії $V(r)$ і параметрів зіткнення (прицільний параметр p). Під час розрахунків часто використовують потенціал Томаса-Фермі (формула 1.2.):

$$V(r) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \right) \cdot \Phi \left(\frac{r}{a} \right), \quad (1.2)$$

де функція $\Phi \left(\frac{r}{a} \right)$ в апроксимації Мольєр може бути записана у вигляді

$$\Phi(x) = 0,35e^{-0,3x} + 0,55e^{-1,2x} + 0,1e^{-6x};$$

у наближенні парного зіткнення енергія, передана атому, може бути виражена в наступному вигляді [17]:

$$E_2 = E_1 \sin^2(\theta/2); \quad (1.3)$$

Наявність кристалічної структури вносить свою специфіку в процеси дефектоутворення. На рис. 1.9 для прикладу наведені результати розрахунків траєкторії атомів у кристаліті під час взаємодії йону нікелю з поверхнею (100). Добре простежується виникнення ланцюжків зкорельованих зіткнень вздовж напрямку $\langle 110 \rangle$.

Йон, влітаючи в тверде тіло, створює ланцюжок атомних зсувів вздовж напрямків $\langle 001 \rangle$ і $\langle 011 \rangle$, що завершується утворенням міжвузлових атомів, йон, крім цього, також розпорошує 2 атоми з поверхні твердого тіла.

Створені дефекти знаходяться безпосередньо у приповерхневому шарі. Зокрема, міжвузлоні атоми розташовуються від поверхні на відстанях $2a$ і $3a$, відповідно (a – постійна решітки). Незважаючи на малі відстані, саме ці дефекти визначають в кінцевому рахунку макроскопічні властивості плівок.

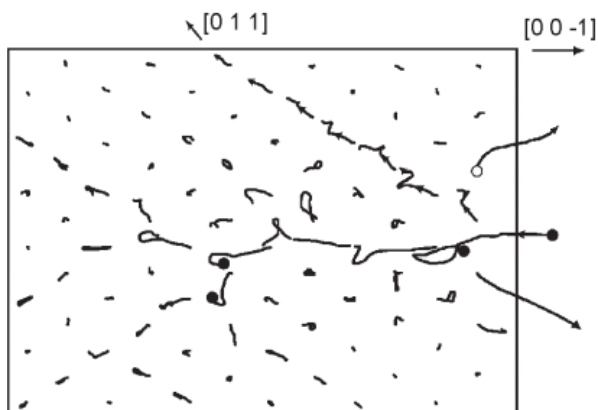


Рисунок 1.9 – Результат розрахунків траєкторій атомів в матеріалі під час взаємодії йона Ni^{2+} з поверхнею [16]

Створені дефекти в подальшому визначають процеси релаксації в твердому тілі. У найпростішому випадку кінетику зміни концентрацій вакансій (v) і міжвузлових атомів (i) поблизу поверхні можна описати системою дифузійних рівнянь в рухомій системі координат [4]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) - \alpha_{iv} C_i C_v - G_i C_i + V \frac{\partial C_i}{\partial x} + g_i(x), \quad (1.4)$$

$$\frac{\partial C_v}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_v \frac{\partial C_v}{\partial x} \right) - \alpha_{iv} C_i C_v - G_v C_v + V \frac{\partial C_v}{\partial x} + g_v(x), \quad (1.5)$$

де C – концентрація;

α_{iv} – константа рекомбінації;

g_i і g_v – швидкість генерації міжвузельних атомів і вакансій відповідно;

G – щільність стоків для точкових дефектів;

D – коефіцієнт дифузії;

V – швидкість росту, або травлення плівки.

Характер та інтенсивність фізичних процесів залежить від енергії падаючих йонів. Типова енергія фізичної сорбції дорівнює 0,1 еВ. Енергія хемосорбції становить близько 1 еВ. Енергія активації дифузії становить декілька еВ. Енергія хімічного зв'язку близько 10 еВ, йони, що падають з такою енергією, можуть

впливати на хімічні реакції на поверхні твердого тіла. За енергії більшої 20 eV падаючі йони можуть створювати точкові дефекти. За енергії більшої 100 eV починаються міні каскади і проникнення йонів до об'єму матеріалу.

Інтенсивний вплив на поверхню імпульсних пучків йонів або електронів може приводити до різкого нагрівання поверхні і навіть поверхневого плавлення. Різкі імпульсні теплові навантаження здатні викликати напруги, достатні для пластичної деформації матеріалу на макроскопічних відстанях.

Основною відмінністю процесів йонної обробки від процесів реакторного пошкодження є інтенсивність і тривалість перебігу процесів. Внаслідок йонної обробки нерідко виникають метастабільні структурно-фазові стани і йонно-індуковані фази. Короткочасність, сильна нерівноважність і неоднорідність процесів за умов йонної та йонно-плазмової обробок дозволяють модифікувати поверхневий шар з поліпшенням його експлуатаційних характеристик. При цьому кінцевий ефект суттєво залежить від умов і параметрів опромінення.

У процесі йонного впливу часто виникає явище розпилення – вибиття атомів з кристалічної решітки матеріалу в результаті йонного бомбардування.

На даний час можна розглядати два явища розпилення – фізичне і хімічне. Фізичне розпилення пов'язане виключно з передачею кінетичної енергії падаючої частинки атомам мішені. Очевидно, що для фізичного розпилення існує енергетичний поріг. Хімічне ж розпилення пов'язане з утворенням на поверхні мішені летючих з'єднань за рахунок хімічної взаємодії падаючих частинок з атомами мішені, що мають малу енергію зв'язку з поверхнею. Хімічне розпорошення, очевидно, спостерігається за гранично малих значень енергії. Однак різкого розмежування між цими двома процесами немає, більше того, вони взаємопов'язані і взаємостимулюючі.

Спочатку розглянемо тільки фізичне розпорошення. У процесі бомбардування твердого тіла енергетичними частинками розпорошення поверхневих атомів не єдиний процес [3]. Спостерігається йонно-електронна емісія в результаті передачі енергії гальмування йона електрону твердого тіла, а також за рахунок непружних зіткнень. В результаті непружних зіткнень може

спостерігатися оптичне випромінювання, так звана йоннолюмінісценція, характеристичне рентгенівське випромінювання, гальмівне випромінювання.

Пружні взаємодії можуть призводити до оберненого розсіювання йонів. Деяка кількість частинок може зупинитися всередині поверхневого шару мішені і залишатися у ньому в якості імплантованих частинок. Оскільки бомбардування поверхні – процес енергетичний, то мішень, як правило, нагрівається і на процеси зіткнень та емісії може накладатися термодіфузія, випаровування, плавлення, термодіфузія електронів, термічне випромінювання.

Отже, не всяке руйнування поверхні внаслідок бомбардування є розпиленням, і розпилення – не єдиний ефект бомбардування. Безліч процесів ускладнює вивчення власне розпилення і, очевидно, що переважаюча роль того чи іншого процесу, і його внесок до загальної ефективності руйнування поверхні твердого тіла під час її бомбардування визначається енергією падаючих частинок. Визначення процесу розпилення було дано в роботі [19]. Розпорошення – це клас руйнувань поверхні твердих тіл під дією бомбардування частинками, який може спостерігатися за гранично малих потоків частинок (виключаючи випаровування), за гранично малих доз і для мішеней однорідного складу (виключаючи десорбцію).

На базі моделі каскадних зіткнень, що генеруються всередині мішені, розвинені різні теоретичні моделі процесу, що пророкують кількісні співвідношення між ефективністю розпилення і характеристиками йонів, що бомбардують мішень. Ці моделі розроблені для випадку полікристалічних і аморфних мішеней як простішого випадку в порівнянні з монокристалами, де регулярна структура ускладнює процес завдяки ефектам каналювання, фокусування зіткнень, анізотропії коефіцієнту розпилення.

Коли падаючий йон потрапляє до приповерхневого шару мішені і стикається з її атомом, викликаючи його зміщення, як правило, цей зміщений атом розпорошується не одразу, а викликає каскад зіткнень, стикаючись з сусідніми атомами решітки. Ці вторинні зміщені атоми також отримують можливість розсіятися з енергією, достатньою для подолання сил поверхневого зв'язку. Падаючий йон описує випадкову траєкторію в твердому тілі, віддаючи свою

початкову енергію шляхом атомних зіткнень, електронних збуджень, і, нарешті, або імплантується, або залишає поверхню як розпорошена частинка. Таким чином, розпорошення є типовим процесом багаторазових зіткнень.

Для розуміння фізики процесу розпилення важливе значення має дослідження емітованих частинок. З робіт, присвячених цьому питанню, слідує, що основна маса речовини розпилюється у вигляді нейтральних атомів, є складні молекулярні сполуки, часом зустрічаються скупчення молекул типу кластерів, а також йони, позитивні і негативні. Так, внаслідок бомбардування мішені з міді [19] серед розпорошених частинок були виявлені не тільки нейтральні атоми Cu, а і молекули. Методом МСВН під час бомбардування міді Ar (2 кеВ) [20] зафіксовані ізотопи Cu. Тут же було виявлено, що найбільш ймовірна енергія розпорошених йонів становить 10 еВ, хоча близько 1 % Cu має енергію до 350 еВ.

Фундаментальні дослідження вторинної йонної емісії в процесі бомбардування [21] дозволили з'ясувати, що енергія вторинних йонів, вибитих з об'єму мішені, приблизно на 100 еВ вища, ніж для йонів з поверхні. Причому, розподіл енергії йонів, розпорошених з поверхні, не залежить від енергії первинного йону і його маси, а залежить тільки від енергії адсорбції, в той час як розподіл енергії розпорошених об'ємних йонів залежить від енергії первинного йону і при цьому зсувається в бік більших значень зі збільшенням енергії первинного йону. Під час бомбардування мішені з Al [22] йонами Ar ($E = 12$ кВ) були виявлені цілі скупчення атомів. Передбачається, що ці кластери вибиваються з поверхні в процесі розпилювання, а не утворюються в газовій фазі. Аналогічні результати отримані в роботі [14]. Після бомбардування арсеніду галію йонами Ar з низькою енергією (меншою за 150 еВ) [24] близько 99 % частинок становили атоми галію і миш'яку, близько 1 % нейтральні молекули арсеніду галію. Можна також простежити тенденцію зменшення енергії розпорошених частинок зі зменшенням атомного номеру первинного йона [16]. Що стосується енергетичного стану частинок, які розпилюються з мішені у вигляді йонів, то все вищевикладене справедливо і для них з тією лише різницею, що максимум їх енергетичного спектру зміщений у бік високих енергій [17].

1.4 Висновки до розділу 1

Розглянуто механізми корозії та дифузії у тонкоплівкових системах, та сучасні методи протидії процесам окиснення мідних контактів. Проблема захисту тонких плівок Cu, особливо в якості мідних контактів, є досить актуальною. Не існує єдиного та універсального способу захисту мідних плівкових елементів від корозії, проте модифікація поверхні за допомогою фізичних методів, зокрема йонного бомбардування є досить перспективним, але не до кінця вивченим варіантом вирішення цієї проблеми, оскільки можливими є як утворення стабільних фаз, модифікація морфології поверхні та пасивація покриттів, так і руйнування поверхні плівки. Тому дослідження в цьому напрямку представляють науковий і практичний інтерес.

2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Багатошарові тонкі плівки Ni (25 нм)/Cu (25 нм)/Cr (25 нм) та Ni (25 нм)/Cu (25 нм)/V(25 нм) осаджували за допомогою магнетронного розпилення постійним струмом з мішеней високої чистоти Ni (99,995 ат.%), Cu (99,99 ат.%), Cr (99,95 ат.%) та V (99,7 ат.%) на монокристалічні підкладки Si (100) кімнатної температури. Товщину шарів оцінювали за допомогою стилусного профілометра та перевіряли спектральними методами. Адгезійні шари Cr та V товщиною 25 нм до осадження Cu додавали з метою посилення адгезії міді [5].

Перед осадженням підкладки очищали, не видаляючи вже існуючий оксидний шар, оскільки сучасні тонокопівкові технології в основному засновані на використанні сертифікованих підкладок і не передбачають їх додаткової обробки. Оксидний шар на границі розділу Cr/Si посилює адгезію Cr завдяки високій спорідненості хрому до кисню та запобігає утворенню силіциду хрому. Крім того, будь яка взаємодія з поверхнею підкладки може викликати структурні модифікації [15] або навіть аморфізацію, що є небажаним, оскільки метою роботи є вивчення впливу йонного опромінення поверхні на властивості плівки без модифікації її внутрішньої структури та складу.

2.1 Магнетронне осадження плівок

Осадження багатошарових плівкових систем здійснювалось за допомогою магнетронного методу, принципова схема процесу та установки зображена на рис. 2.1. Перед початком розпилення необхідно відкачати повітря з камери за допомогою вакуумного насосу та наповнити камеру інертним газом, в даному випадку це Ar, при цьому тиск в камері повинен залишатись в межах низького вакууму $\approx 10^{-1}$ Па. З прикладенням струму до системи атоми Ar іонізуються, набувають позитивного заряду та починають прискорюватись до катоду з негативним зарядом, катод в даному випадку слугує мішенню. Прискорені йони Ar^+ захоплюються магнітним полем, що додає прискорення і концентрує йони Ar

біля поверхні мішені, та влітають в мішень вибиваючи атоми та негативно заряджені йони (аніони) з неї. Вибиті атоми та аніони в свою чергу вилітають у вакуумний простір та осаджуються на позитивно заряджену підкладку.

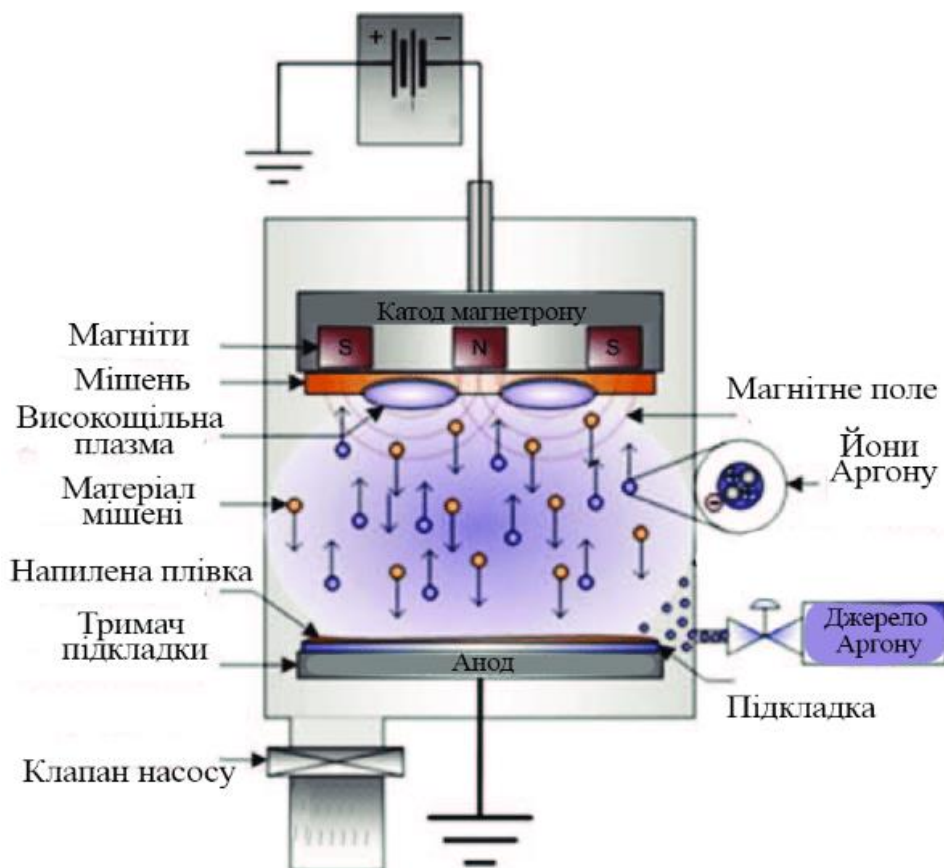


Рисунок 2.1 – Принципова схема процесу магнетронного осадження плівок [9]

2.2 Низькоенергетична йонна обробка та її режими.

Низькоенергетичне бомбардування йонами Ar^+ тонких плівок Ni (25 нм)/ Cu (25 нм)/ Cr (25 нм) проводилося за допомогою джерела ОМІ-0010 з енергією в межах від 400 еВ до 2000 еВ, тривалістю від 5 хв. до 40 хв. та постійним струмом йонів 8,5 А. Дози опромінювання йонами змінювались в межах $(1,4 \cdot 10^{16} - 1,1 \cdot 10^{17})$ йон/см². Дози калібрували за допомогою стандартного циліндру Фарадея. Товщина розпиленого шару Ni залежить як від енергії, так і від часу йонного бомбардування.

Використовували два типи взаємодії йонного пучка з плівкою: безперервний та циклічний (з енергіями 600 еВ та 800 еВ). Режими йонної обробки узагальнені в таблиці 2.1. Використовувані режими вибиралися таким чином, щоб отримати лінійну залежність товщини залишкового шару Ni від тривалості дії та енергії йонного пучка. Швидкості розпилення розраховувались за відомими теоретичними рівняннями, а також співвідношенням між глибиною розпилення кратеру та часом його утворення за допомогою атомно-силової мікроскопії, Оже-електронної спектроскопії та мас-спектрометрії вторинних йонів.

Було висунуте припущення, що збільшення як енергії первинного пучка, так і дози, що визначають товщину розпиленого шару, вплинуть на структурні та хімічні властивості досліджуваних зразків. Однак найвище значення товщини розпиленого шару не повинно перевищувати 1/3 від початкової товщини шару Ni.

Таблиця 2.1 – Режими йонної обробки зразків

№ зразка	Енергія пучка, еВ	Тривалість обробки, хв.
1	400	40
2	600	5 хв. 6 імпульсів
3	600	30
4	800	5 хв. 4 імпульси
5	800	20
6	1400	10
7	2000	5

Окрім вище наведених режимів обробки було використано збільшенні дози ($D1 = 2 \cdot 10^{17}$ йон/см² і $D2 = 12 \cdot 10^{17}$ йон/см²) йонного опромінення для плівкових систем Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/Cr(25 нм) та Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/V(25 нм) для порівняння поверхневих властивостей плівкових систем в залежності від складу адгезійного внутрішнього шару за допомогою плазмонної спектроскопії.

2.3 Оже-електронна спектроскопія та РЕМ

В основі методу Оже-електронної спектроскопії лежить взаємодія електронного пучка з речовиною. Проходження пучка електронів з енергією E_0 (incident electron beam) крізь зразок супроводжується різноманітними явищами, частина з яких схематично зображена на рис. 2.2.

Результати взаємодії електронів в речовині отримуються із розгляду процесів розсіяння у процесі проходження пучка електронів крізь зразок. Існує пружне розсіяння – взаємодія електронів з полем ефективного потенціалу ядер, за якого не відбувається енергетичних втрат та непружне розсіювання – взаємодія електронів пучка з електронами зразка, за якого мають місце поглинання та енергетичні втрати [9].

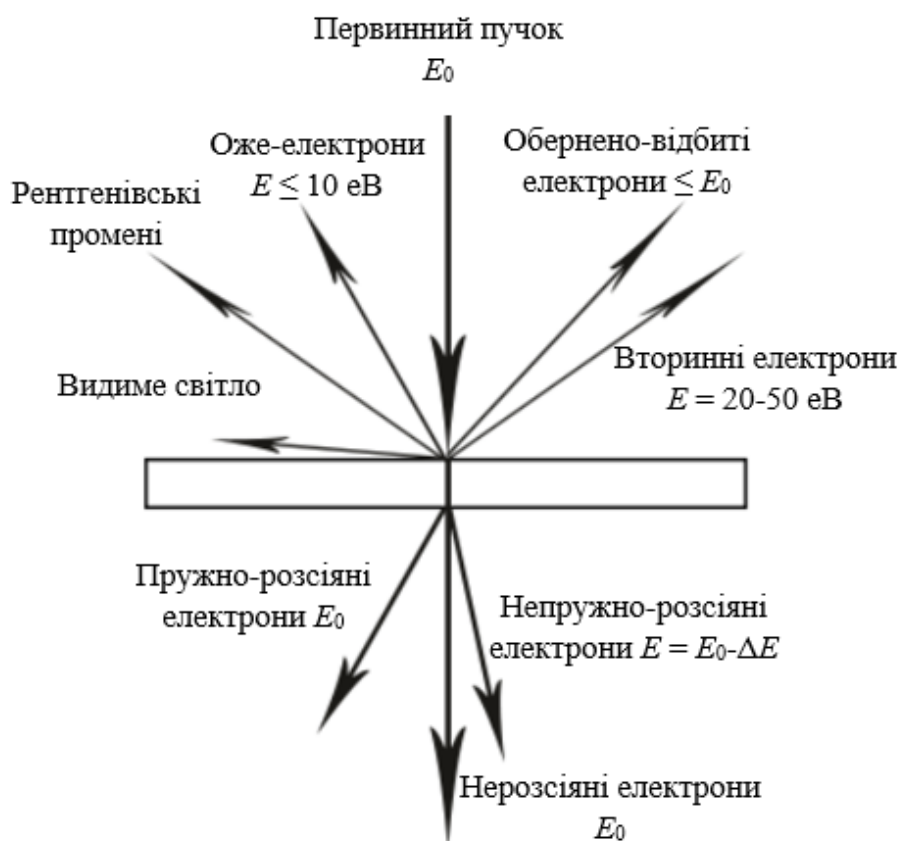


Рисунок 2.2 – Схема взаємодії електронів з речовиною

Під час взаємодії електрона з речовиною перш за все відбувається розсіювання і дифракція електронів, генерація рентгенівського випромінювання, фотонів низької енергії, Оже-електронів і т.д.

Процес утворення Оже-електронів (Auger electrons) конкурує з процесом утворення характеристичного рентгенівського випромінювання і зазвичай такі електрони мають енергію до 10 еВ. Процес схематично показаний на рис. 2.3. Він поділяється на два етапи. На першому етапі електрон пучка вибиває електрон з К-оболонки. На другому, вакансія що утворюється заповнюється L3-електроном, надлишок же енергії $\Delta E = E_K - E_L$ випускається у вигляді кванту електро-магнітного випромінювання, що поглинається L2-електроном, який покидає сою оболонку і називається Оже-електроном.

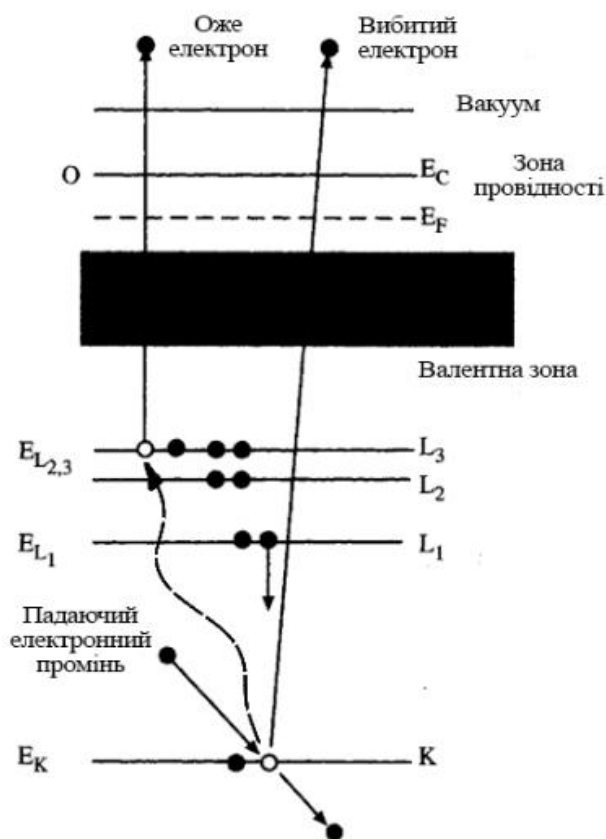


Рисунок 2.3 – Схема утворення Оже-електронів [9]

Таке випромінювання називається випромінюванням KL_3L_2 . Утворена вакансія на L-оболонці заповнюється електроном з зовнішньої (валентної) оболонки, наприклад M-оболонки (якщо вона є у атома) і залишок енергії випромінюється у вигляді низькоенергетичного фотону. Оже-електрони мають характеристичний спектр, що залежить від електронної структури атома і майже повністю ідентичний спектру характеристичного рентгенівського випромінювання [4].

Оже-процес більш ймовірний в атомах з малою енергією зв'язку електронів, тобто в легких елементах. Типові енергії первинного пучка для утворення Оже-електронів знаходяться в інтервалі від декількох сотень еВ до декількох КеВ. Оскільки Оже-електрони сильно поглинаються об'ємом зразка, переважна кількість електронів, що реєструються, вилітає з приповерхневих шарів. Саме тому Оже-електронна спектроскопія (ОЕС, AES-Auger electron spectroscopy) визнаний метод хімічного аналізу поверхні. Але Оже-спектроскопія накладає особливі вимоги на чистоту поверхні і, як наслідок, необхідним є ультра-високий вакуум [7].

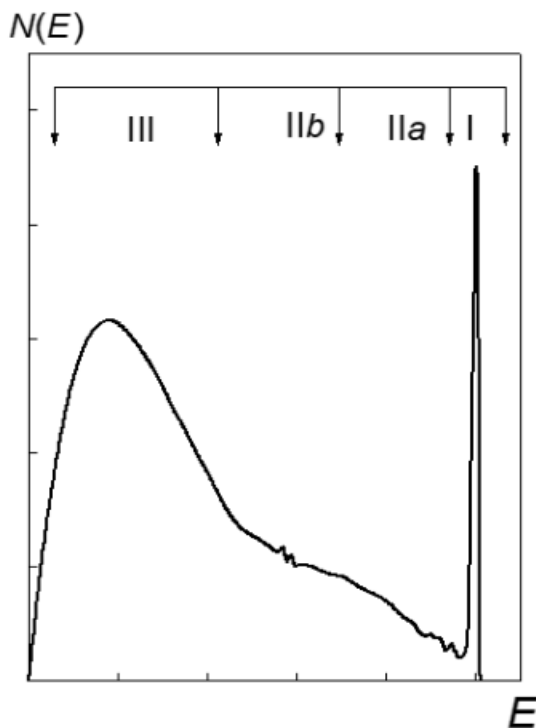
2.4 Спектроскопія характеристичних втрат енергії електронів

В основі спектроскопії характеристичних втрат енергії електронів лежать процеси взаємодії пучка електронів з поверхнею твердого тіла (рис.2.2) [4]. Енергетичний спектр $N(E)$ потоку електронів, які вилітають з твердотільної мішені, яка опромінюється монохроматичним електронним пучком з енергією E_p , має вид, представлений на рис. 1.4.

Формування спектру вторинних електронів обумовлено трьома різними типами взаємодії первинних електронів з поверхнею твердого тіла – процесами пружного та непружного розсіяння первинних електронів і вторинної електронної емісії твердого тіла.

При пружній взаємодії формується група пружно відбитих електронів, які зберегли первинну енергію E_p і тільки змінили напрямок імпульсу руху. В енергетичному спектрі формується вузький пік пружно відбитих електронів

(область I), розширення котрого визначається тепловим розкидом енергій первинних електронів і роздільною здатністю енергоаналізатору. Сюди входять квазіпружно відбиті електрони, які загубили незначну долю енергії (від одиниць до сотень міліелектронвольт) на збудження фононів і т.д.



I – пружній пік; II а – область іонізаційних втрат; II б – область оже-електронів; III – область істинно-вторинних електронів

Рисунок 2.4 – Енергетичний спектр $N(E)$ потоку електронів, які вилітають з твердотільної мішені [4]

Область II в енергетичному спектрі вторинних електронів формується в основному за рахунок первинних електронів, які загубили частину енергії в результаті процесів одно- чи багатократного непружного розсіяння. Безпосередньо до пружного типу примикає група електронів, яка зазнала втрати енергії на збудження в твердому тілі міжзонних електронних переходів, електронних плазмових коливань та іонізацію зовнішніх електронних оболонок. Метод аналізу в цій області спектру називається спектроскопією характеристичних втрат енергій електронів (область II а) [19]. По мірі віддалення від пружного піку (область II б)

на плавному фоні вторинних електронів спостерігається тонка структура піків оже-електронів твердого тіла.

Широкий максимум в низькоенергетичній області спектру $N(E)$ (область III) утворений істинно-вторинними електронами, які емітують з твердого тіла в результаті багатократних актів непружного електрон-електронного розсіяння [19].

Аналіз зони II а (СХВБЕЕ) дозволяє визначити концентрацію електронів провідності в приповерхневих шарах металу за допомогою наступного співвідношення[9]:

$$E_b = \hbar\omega_b = \hbar\sqrt{e^2n / m\varepsilon_0}, \quad (2.1)$$

де \hbar – постійна Планка;

e – заряд електрона;

m – маса електрона;

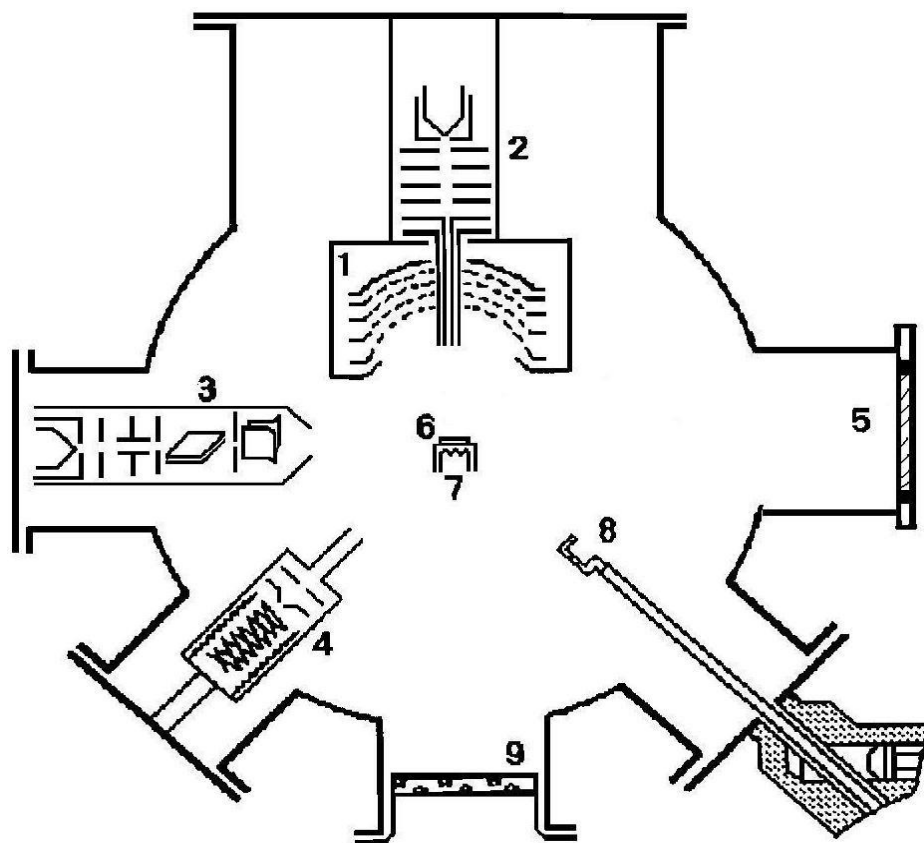
ε_0 – електрична постійна;

n – концентрація електронів провідності в 1 см^3 .

В свою чергу виходячи з зміни концентрації електронів провідності можна свідчити про релаксацію кристалічної ґратки та зміну її структури.

Для дослідження спектрів характеристичних втрат було використано аналітичну установку зображену на рис. 2.5 представлено розташування основних вузлів аналітичної апаратури, що розміщені в робочій камері спектрометра. Енергоаналізатор являє собою концентричну систему сіток і колектора-екрана.

Установка сіток проводиться з азимутальним зсувом 30° для усунення муару при спостереженні картин дифракції. Колектор електронів виготовлений із сталеві немагнітної фольги 12Х8Н10Т завтовшки 0,2 мм і покритий тонким шаром люмінофора ZnS на струмопровідній основі, яка знімає зарядку з його поверхні при попаданні на неї заряджених частинок. Аналізатор розміщується в екрануючому корпусі з пермалою. В центрі поверхні колектора і сіток зроблено отвір діаметром 8 мм, через який проходять дрейфові трубки електронної гармати.



- 1 – квазісферичний чотирьохсітковий енергоаналізатор;
 2 – електронна гармата нормального падіння;
 3 – електронна гармата похилого падіння; 4 – іонна гармата;
 5 – вікно з люмінофором; 6 – тримач зразків; 7 – спіраль прогріву;
 8 – шток шлюзового пристрою; 9 – вікно

Рисунок 2.5 – Блок-схема аналітичної камери для дослідження поверхні
 (ІМФ НАНУ)

Електронна гармата нормального падіння розташована в корпусі з нержавіючої сталі із зворотної сторони енергоаналізатора. Вона є електронно-оптичною системою з 10 плоских діафрагм з катодним вузлом. Дві останні діафрагми мають коаксіальні тонкостінні дрейфові трубки з діаметрами 5 мм і 3 мм, які входять одна в одну і в центральний отвір енергоаналізатора.

В якості джерела первинного електронного використовували електронну гармату похилого падіння.

2.5 Мас-спектрометрія вторинних йонів

Мас-спектрометрія вторинних йонів – досить ефективний метод визначення хімічного складу матеріалів. Блок схема типового мас-спектрометра представлена на рис. 2.6.

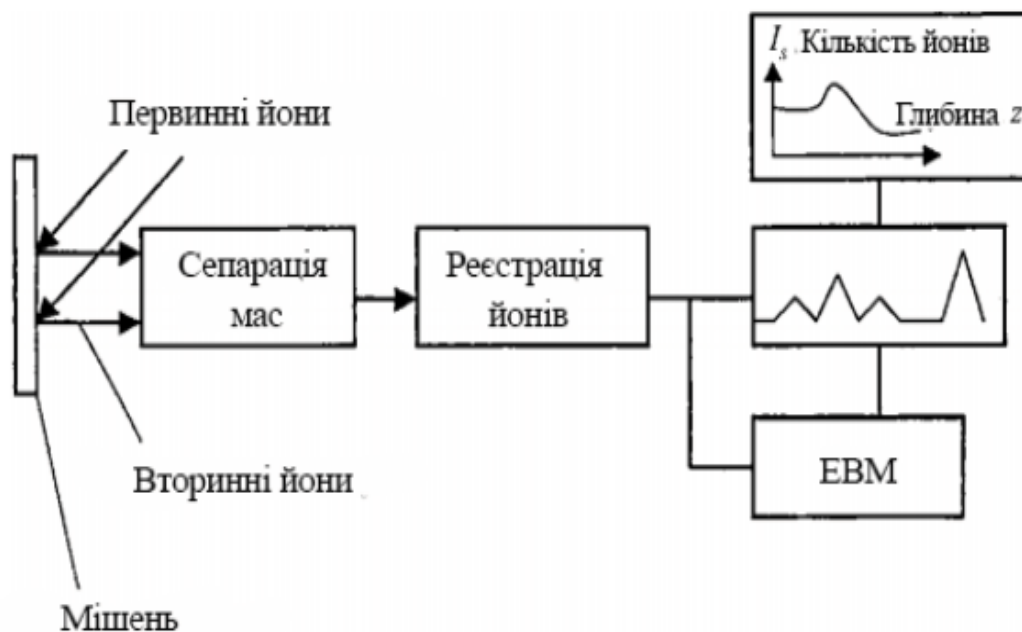
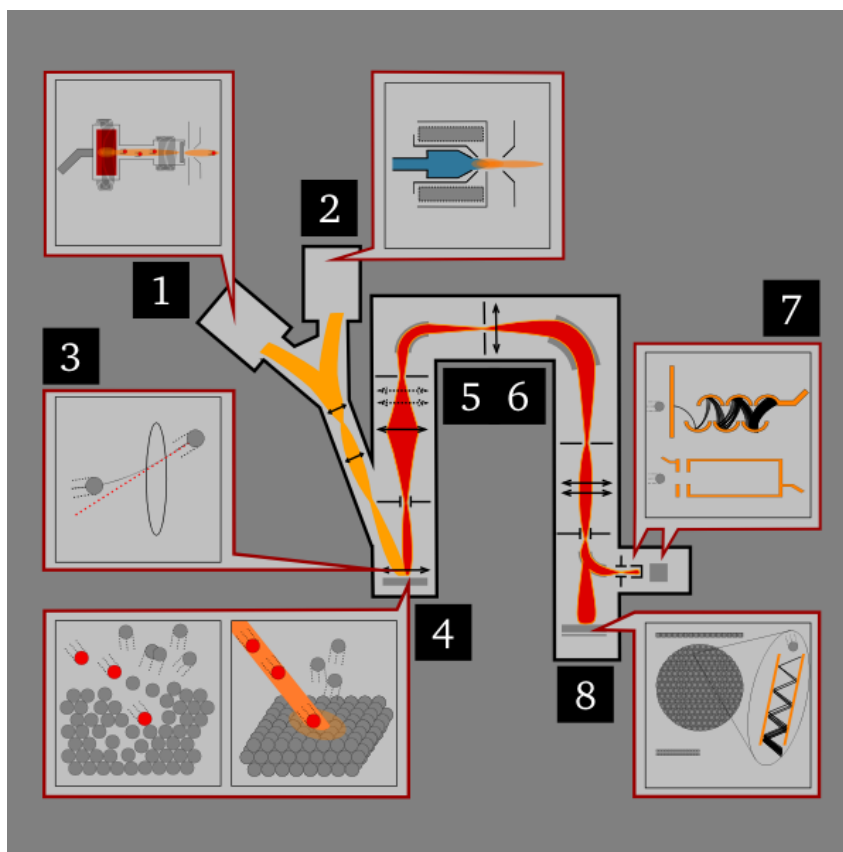


Рисунок 2.6 – Блок схема типового мас-спектрометра [23]

Цей метод на відмінну від інших методів кількісного та якісного хімічного аналізу дозволяє визначати вміст ізотопів та функціональних хімічних груп наявних в матеріалі хімічних сполук.

Крім перелічених переваг МСВЙ – найбільш чутливий з усіх існуючих методів хімічного аналізу і дозволяє визначати присутність хімічного елементу або сполуки, навіть якщо її лише одна мільярдна частка.

Типова будова та принцип дії такого приладу зображено на рис. 2.7.



1,2 – йонні гармати; 3 – мішень (зразок); 4 – вибиті з поверхні вторинні йони; 5 – йонні лінзи;
6 – сепаратор мас; 7, – електронний помножувач; 8 – детектор йонів

Рисунок 2.7 – Типова схема динамічного приладу МСВЙ [22]

Класичний аналізатор на основі МСВЙ включає в себе:

- 1) первинну йонну гармату, яка генерує первинний йонний пучок;
- 2) коліматор, що прискорює і зосереджує промінь на зразку (в деяких пристроях з можливістю відокремити первинні йони спеціальним фільтром або створити пульсацію променю);
- 3) високовакуумну камеру, яка містить зразок і йонну лінзу для сепарації вторинних йонів;
- 4) аналізатор мас, що розділяє йони згідно відношення їх заряду до маси;
- 5) детектор йонів.

2.6 Моделювання взаємодії йонного випромінювання з матеріалом

Для кращого розуміння процесів, що відбуваються в досліджуваних зразках за різних режимів йонної обробки використано пакет програмного забезпечення SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter), основне призначення даного пакету – моделювання проникнення заряджених йонів до матеріалу. Модель є стохастичною і основана на методі Монте-Карло.

В якості вхідних параметрів задається тип йону та кінетична енергія, з якою він буде летіти (в інтервалі 10 еВ – 2 ГеВ), та матеріали одного або декількох цільових шарів. Зображення вікна вводу параметрів наведено на рис.2.8.

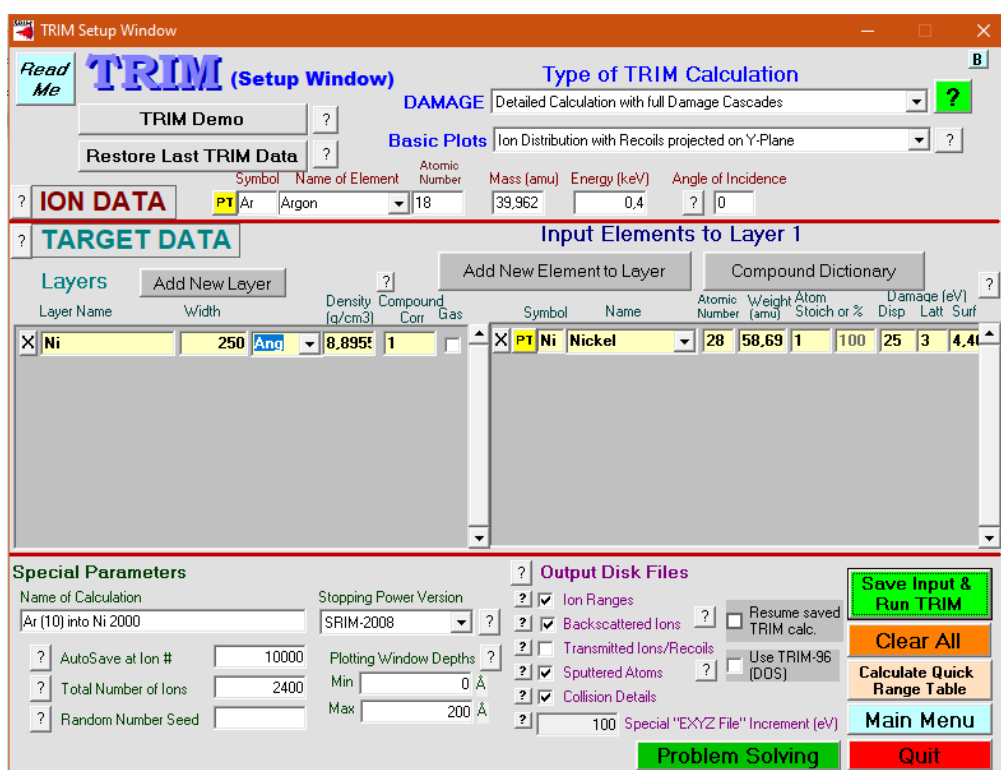


Рисунок 2.8 – Вікно вводу параметрів SRIM

На виході одержується тривимірний розподіл йонів у твердому тілі та їх параметри, такі як глибина проникнення, їх траєкторія, усі атоми мішені здійснюють каскадні зіткнення. Також прораховується концентрація вакансій, швидкість розпилення, іонізація, збудження фононів в цільовому матеріалі, розподіл енергії між ядерними та електронними втратами, а також швидкість

осадження. Програма видає дані безпосередньо під час проведення розрахунків, тобто у реальному часі, дозволяючи слідкувати за кінетикою процесу (рис.2.9).

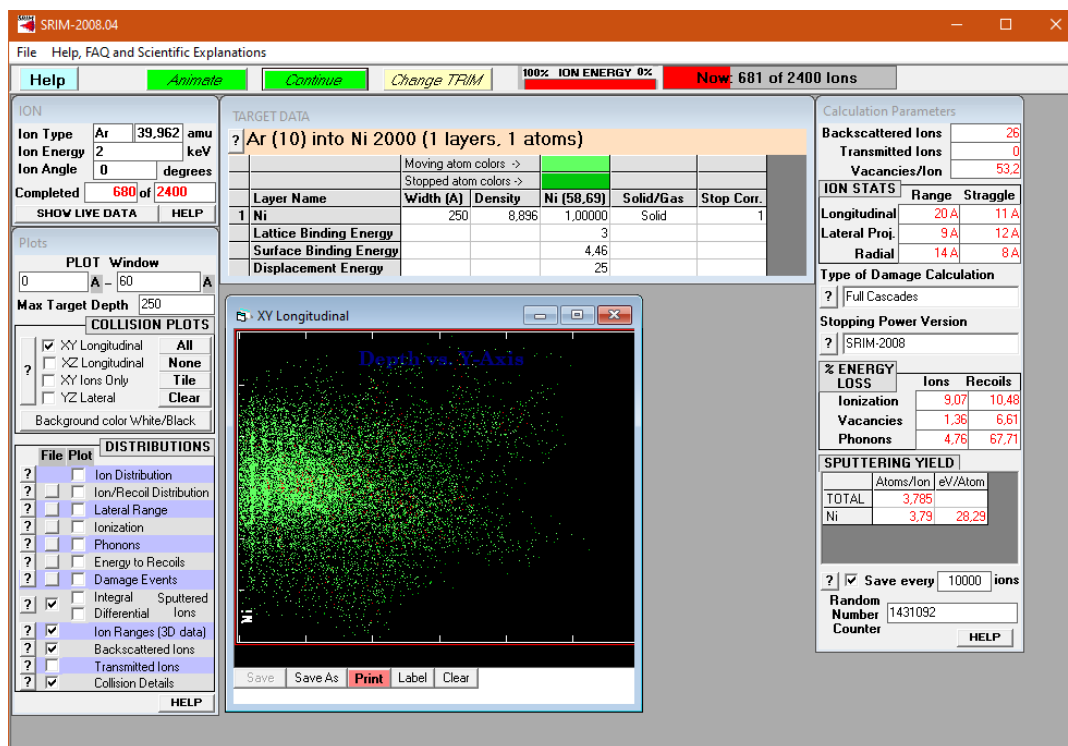


Рисунок 2.9 – Траєкторія руху йонів, змодельована програмою SRIM

Програма влаштована таким чином, що процес моделювання можна перервати в будь-який час, а потім відновити. Наявний простий у користуванні інтерфейс користувача та вбудована база параметрів за замовчуванням для всіх йонів та матеріалів. Інша частина програмного забезпечення дозволяє обчислювати зупиняючу силу будь-якого йону в будь-якому матеріалі (включаючи газоподібні мішені) на основі усередненої параметризації широкого спектру експериментальних даних [25]. Ці функції роблять SRIM досить потужним інструментом для моделювання йонних впливів різного типу.

Однак програмний пакет не враховує кристалічну структуру, динамічні зміни складу матеріалу, що сильно обмежує його користь для деяких випадків.

Інші наближення програми включають бінарне зіткнення (тобто впливом сусідніх атомів нехтують); матеріал є повністю аморфним, тобто опис ефектів

йонного каналування [9] неможливий, рекомбінацією вибитих атомів з вакансіями алгоритм моделювання також нехтує. Алгоритм також не враховує ефекти кластеризації дефектів та аморфізації, спричинених опроміненням, хоча перший ефект зустрічається у більшості матеріалів [7, 8], а аморфізація є дуже важливою для напівпровідників [14]. Модель вважає, що матеріал складається з шарів однорідного складу, тобто моделювання матеріалів з відмінностями складу в $2D$ або $3D$ просторі неможливе, але спрощує розрахунки.

Порогова енергія зсуву є ступеневою функцією для кожного елемента, хоча насправді це залежить від орієнтації кристалу [18].

2.7 Висновки до розділу 2

Відповідно до мети роботи обрано склад та виготовлено об'єкти дослідження, відпрацьовано режими йонної обробки, що дозволяють отримати лінійну залежність товщини залишкового шару Ni від тривалості дії та енергії йонного пучка.

Для аналізу змін атомної та електронної структури, а також фізико-хімічних властивостей поверхні нанорозмірних плівок застосовано метод плазмонної спектроскопії. Найбільш доцільними для аналізу впливу різних режимів йонної обробки на концентраційний розподіл основних компонентів та домішок в об'ємі плівкових систем виявилися методи Оже-електронної спектроскопії та мас-спектрометрії вторинних йонів. З метою комп'ютерного моделювання процесу йонного бомбардування металеві поверхні методом Монте-Карло використано пакет програмного забезпечення SRIM.

Застосування такого комплексу теоретичних та експериментальних методів дозволило встановити закономірності досліджуваних процесів та запропонувати модельні уявлення.

3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Зміни атомної та електронної структури поверхні під впливом йонного опромінення

Характеристичні втрати електронів вимірювалися в інтервалі енергій пучка первинних електронів E_0 від 50 еВ до 600 еВ. Спектри характеристичних втрат склалися з піків, які інтерпретувалися як відповідні поверхневим і об'ємним плазмонам, міжзонним переходам та іонізаційним втратам. Для визначення впливу йонного бомбардування в загальному випадку на релаксацію та стан поверхні визначались енергії поверхневих E_s і об'ємних E_b плазмонів в залежності від енергії первинних електронів E_0 після опромінення в двох режимах з різними дозами ($D1 = 2 \cdot 10^{17}$ іон/см² і $D2 = 12 \cdot 10^{17}$ іон/см²) і експозиції в кисні після йонної обробки з дозою $D2$. Відомо, що величина енергії плазмових коливань слабо залежить від E_0 [10, 11].

У табл. 3.1 наведені усереднені по енергіях значення E_s і E_b , як для вихідного стану, так і після експозиції вихідного зразка в кисні, та йонного бомбардування. За умов використаного діапазону енергій первинних електронів товщина досліджуваного шару складає (0,3 – 1,5) нм [22].

Таблиця 3.1 – Усереднені значення енергії поверхневих (E_s) і об'ємних (E_b) плазмонів

Плівки	Тип плазмонів	Енергія плазмонів, еВ				
		Вихідний стан	Обробка			
			O ₂	Ar ⁺ (D1)	Ar ⁺ (D2)	Ar ⁺ (D2)+O ₂
[Ni/Cu/Cr]	Поверхневі (E_s)	9,0	9,0	8,0	7,5	9,0
	Об'ємні (E_b)	24,0	22,5	22,0	22,0	22,5
[Ni/Cu/V]	Поверхневі (E_s)	8,9	9,0	9,0	8,0	9,0
	Об'ємні (E_b)	22,9	22,5	20,5	17,5	22,0

В рамках моделі газу вільних електронів енергія поверхневого плазмона E_s пов'язана з енергією об'ємного плазмона E_b наступним співвідношенням [9]:

$$E_s = E_b / \sqrt{1 + \varepsilon}, \quad (3.1)$$

де ε – діелектрична постійна.

Для системи «метал-вакуум» приймається, що $\varepsilon = 1$. Тоді зазначене співвідношення (3.1) набуває такого вигляду:

$$E_s = E_b / \sqrt{2} \text{ або } E_b / E_s = 1,4 \quad (3.2)$$

У табл. 3.2 приведені експериментальні значення відношення E_b/E_s для різних станів досліджених плівок.

Таблиця 3.2 – Відношення між енергіями поверхневих (E_s) і об'ємних (E_b) плазмонів.

Плівки	Відношення між енергіями плазмонів E_b/E_s , відн. од.				
	Вихідний стан	Обробка			
		O ₂	Ar ⁺ (D1)	Ar ⁺ (D2)	Ar ⁺ (D2)+O ₂
[Ni/Cu/Cr]	2,7	2,5	2,7	2,9	2,5
[Ni/Cu/V]	2,6	2,5	2,3	2,2	2,4

Як видно, отримані більш високі значення E_b/E_s в порівнянні з теоретичною величиною, як для вихідного стану, так і після різних впливів.

Відмінність експериментальних даних від теорії вільного електронного газу, що неодноразово спостерігалася для великої кількості масивних зразків перехідних металів, може бути викликана декількома причинами: участю не всіх валентних електронів в колективних коливаннях; впливом на енергію плазмонів міжзонних переходів; особливостями локальної межі області розділу метал-вакуум, а також реальним фізико-хімічним станом поверхні металів [23, 24].

Знаючи енергію плазмових коливань, можна визначити концентрацію валентних електронів, що реально беруть участь у колективних коливаннях. У рамках моделі однорідної, ізотропної і нескінченної плазми енергія об'ємних плазмонів визначається з формули (2.1)

За допомогою даного рівняння можна розрахувати і концентрацію валентних електронів n на атом (ел./ат.). Результати таких розрахунків наведені в табл. 3.3.

Якщо припустити, що в плазмових коливаннях беруть участь всі електрони валентної зони чистого Ni (електронна конфігурація $[Ar] 3d^8 4s^2$), то згідно з рівнянням (4.3) – $E_b = 35,5$ еВ. Піки об'ємних плазмонів, які спостерігаються в спектрі Ni, локалізовані за менших значень енергії втрат, ніж це впливає з моделі однорідної, ізотропної плазми сукупності s - і d -електронів.

Таблиця 3.3 – Теоретичні значення концентрації електронів провідності

Плівки	Тип плазмонів	Концентрація електронів, ел./ат.				
		Вихідний стан	Обробка			
			O ₂	Ar ⁺ (D1)	Ar ⁺ (D2)	Ar ⁺ (D2)+O ₂
[Ni/Cu/Cr]	Поверхневі (E_s)	0,6	0,6	0,5	0,4	0,6
	Об'ємні (E_b)	4,5	4,0	3,8	3,8	4,0
[Ni/Cu/V]	Поверхневі (E_s)	0,6	0,6	0,6	0,5	0,6
	Об'ємні (E_b)	4,2	3,8	3,3	2,4	4,0

Зсув експериментального значення енергії об'ємного плазмона в сторону менших енергій в порівнянні з розрахунковою величиною можна пояснити

особливостями взаємодії колективізованих електронів, яка здійснюється за рахунок міжзонних переходів. Відповідно, концентрація валентних електронів, що беруть участь в колективних коливаннях, істотно менша в порівнянні з максимальною концентрацією для Ni, що дорівнює 10-ти електронам (табл. 3.3).

Найбільш суттєво концентрація таких електронів зменшується для поверхні, що може бути пов'язано з особливостями поверхневої реконструкції та релаксації, а також присутністю дефектів структури і залишкових оксидів. Після йонного бомбардування концентрація електронів помітно зменшується (табл. 3.3), ймовірно, через формування радіаційних дефектів вакансійного типу і релаксації кристалічної решітки. Після експозиції в кисні концентрація електронів не зазнає істотних змін. Можливо, що за даного тиску кисню не відбуваються зміни фізико-хімічного стану поверхні досліджених плівок в порівнянні з вихідною поверхнею.

У разі йонного бомбардування, найбільш ймовірно, що спостережувана в експерименті зміна щільності електронів провідності, пов'язана зі зменшенням енергії плазмонів, що в свою чергу обумовлюється статичною релаксацією міжплощинних відстаней.

Як відомо, під впливом йонного пучка в приповерхневій області виникають точкові дефекти різних типів: вакансії, міжвузельні атоми та впроваджені атоми аргону. Зазначені дефекти можуть призводити до релаксації міжплощинних відстаней в опромінену сплав до 10 атомних шарів. Мірою такої релаксації може слугувати величина відносної зміни міжплощинних відстаней $\Delta d/d$. Грунтуючись на принципах, викладених в [11], можна представити зміну міжплощинної відстані $\Delta d/d$ як:

$$\Delta d / d = \Delta E / E_b, \quad (3.4)$$

де ΔE – зсув енергії плазмонів в результаті йонного впливу;

E_b – усереднена енергія об'ємного плазмона.

Результати розрахунку $\Delta d/d$ за формулою (3.4) наведені в табл. 3.4. Як видно з даної таблиці, у всіх випадках, спостерігається статична релаксація типу «розширення».

Таблиця 3.4 – Розраховані значення відносної зміни міжплощинної відстані

Плівки	Обробка					
	Вихідний стан		Ar ⁺ (D1)		Ar ⁺ (D2)	
	Енергія об'ємного плазмона E_b , eV	Зміна міжплощинної відстані $\Delta d/d$, відн. од.	Енергія об'ємного плазмона E_b , eV	Зміна міжплощинної відстані $\Delta d/d$, відн. од.	Енергія об'ємного плазмона E_b , eV	Зміна міжплощинної відстані $\Delta d/d$, відн. од.
[Ni/Cu/Cr]	24,0	0	22,0	+0,17	22,0	+0,17
[Ni/Cu/V]	22,9	0	20,5	+0,21	17,5	+0,47

Продовження таблиці 3.4

Плівки	Обробка			
	O ₂		Ar ⁺ (D2) + O ₂	
	Енергія об'ємного плазмона E_b , eV	Зміна міжплощинної відстані $\Delta d/d$, відн. од.	Енергія об'ємного плазмона E_b , eV	Зміна міжплощинної відстані $\Delta d/d$, відн. од.
[Ni/Cu/Cr]	22,5	+0,13	22,5	+0,13
[Ni/Cu/V]	22,0	+0,08	22,0	+0,08

Таким чином, при йонному впливі внаслідок розширення йонного остову щільність електронів провідності зменшується, що і призводить до зменшення енергії плазмона і зменшення хімічної активності поверхні.

3.2 Вплив різних режимів йонної обробки на концентраційний розподіл основних компонентів та домішок (ОЕС)

Для визначення зміни товщини шарів та порівняння їх хімічного складу до та після йонного опромінення проведено Оже-аналіз. На рис. 3.1 показані профілі концентрації для плівки у вихідному стані та для прикладу після йонного впливу за 5-тим режимом з енергією 800 еВ тривалістю 20 хвилин. Дані представлені таким чином, щоб наочно продемонструвати зменшення товщини шару Ni під час йонного бомбардування – криві вирівнювались відносно площини з максимальною концентрацією Cu, оскільки проміжний шар міді безпосередньо не піддавався йонному опроміненню.

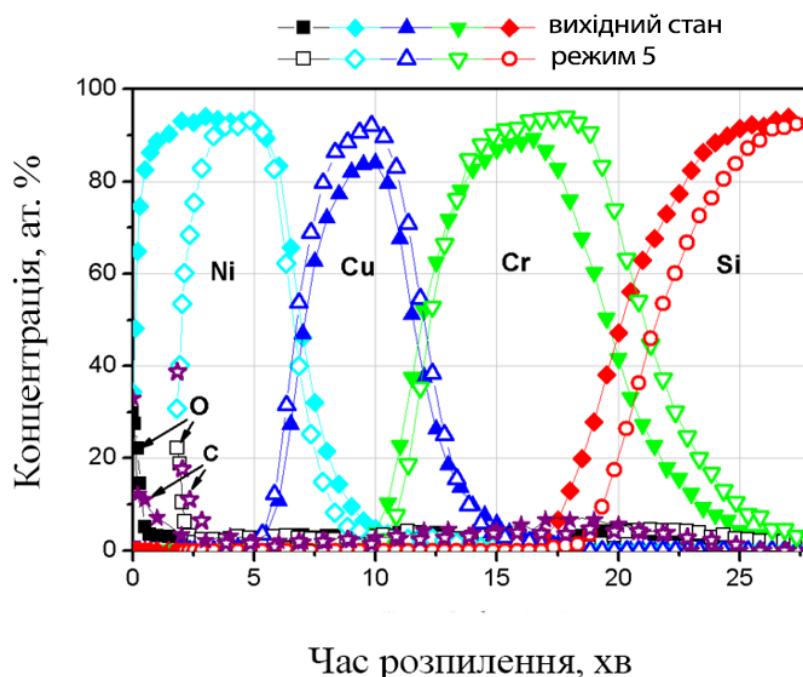


Рисунок 3.1 – Профілі розподілу елементів за глибиною за даними електронної Оже-спектроскопії для зразка у вихідному стані та після йонного впливу з енергією 800 еВ тривалістю 20 хвилин (режим 5)

Слід підкреслити, що тривалість профілювання до підкладки залишається майже однаковою, незважаючи на зменшення товщини шару Ni внаслідок його розпорощення. Більше того, характер розподілу основних компонентів за

глибиною плівки після йонного опромінення майже ідентичний тому, що характерний для вихідного стану. Спостерігається незначне збільшення концентрацій Cu та Cr у відповідних шарах порівняно з вихідною плівкою після низькоенергетичної йонної обробки. У той же час, на інтерфейсі Cr/Si можна спостерігати значні зміни. Тривалість розпилення шару Cr збільшується, і це збільшення відповідає $\sim 3,7$ нм глибини. Можна припустити, що це збільшення є лише уявним і викликане зміною швидкості розпилення Cr внаслідок зміни структури або хімічної взаємодії. Найбільш вірогідною причиною спостережуваного ефекту є активізація процесів відновлення на інтерфейсі Cr/Si під впливом йонного опромінення за обраного режиму.

Такі процеси відновлення відбуваються і на інших інтерфейсах – Ni/Cu та Cu/Cr. Границі між цими шарами стають чіткішими, а концентрація основних компонентів збільшується через зменшення кількості домішок. Найбільш чітко ці процеси можна спостерігати на границі Cr/Si через наступні причини: під час осадження Cr на кремнієву підкладку, на якій є тонкий шар оксиду SiO₂, утворюється тонкий шар оксиду Cr через високу спорідненість Cr до кисню (ентальпія утворення Cr₂O₃ становить 1120 КДж/моль). Цей шар підсилює адгезію між Cr і Si. Формуванням таких шарів також і на інших границях розділу, включаючи межі зерен, не можна нехтувати.

На рис. 3.2 показані мапи розподілу елементів за товщиною плівок, отримані в Оже-електронах за допомогою розпилення похилим йонним пучком без порушення вакууму.

Ці карти дозволяють візуалізувати збільшення товщини шарів Cu та Cr, підтверджуючи, що цей ефект спричинений процесами відновлення оксидів у цих шарах, а не зміною швидкостей розпилення Cr і Cu. Зображення, одержані методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) у вторинних електронах, також підтверджують менш дефектну структуру шару Ni після проведення йонної обробки. Збільшення товщини шарів Cu та Cr також добре простежується на цих зображеннях.

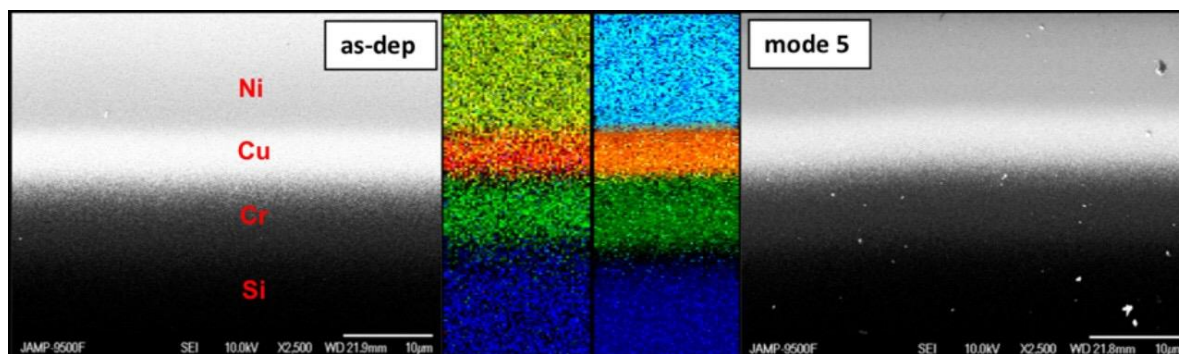


Рисунок 3.2 – Карти розподілу елементів в Оже-електронах та зображення СЕМ для вихідного матеріалу та після режиму обробки 5

Оже-електронна спектроскопія також дає можливість дослідити розподіл домішок та з'ясувати, що ~ 30 ат.% кисню та ~ 33 ат.% вуглецю наявні у поверхневому шарі товщиною 2 нм вихідної плівкової системи. Йонне бомбардування зменшує кількість кисню до 22 ат.% і збільшує вміст вуглецю до 40 ат.%. Кількість цих домішок зменшується за глибиною плівки після йонного бомбардування. Однак зробити чіткий висновок важко через обмежену чутливість методу.

Слід зазначити, що всі згадані ефекти проявляються і після інших режимів обробки, однак з меншою інтенсивністю.

3.3 Визначення ступеня пасивації за результатами МСВЙ

За даними Оже-спектроскопії в об'ємі плівки не спостерігається яскраво виражених окиснювальних процесів і оксидних фаз. Однак процеси окиснення можуть відбуватися під час осадження у надтонких шарах на зовнішніх та внутрішніх межах розділу через надлишок вільної енергії. Утворення таких шарів може значним чином впливати на властивості всієї плівкової композиції [7]. Наприклад, такі прошарки спостерігалися навіть на межах розділу між Ni та благородними металами, наприклад Au [14].

Тому для більш детального аналізу таких меж розділу крім ОЕС використано додатковий спектральний метод – МСВЙ.

Техніка МСВЙ (SIMS) відома своєю надвисокою чутливістю, що дозволяє визначати не тільки дуже низьку концентрацію елементів (1 на 10⁶ частинок), але і наявність хімічних сполук [21, 22]. У нашому випадку метод МСВЙ застосовувався для перевірки наявності кисню, оскільки навіть дуже обмежена кількість кисню може негативно впливати на функціональні властивості тонких плівок. Застосування хімічно інертних іонів Ar⁺ у поєднанні з динамічним режимом МСВЙ забезпечує кількісний аналіз зв'язаного кисню у окремих шарах системи Ni/Cu/Cr у вихідному стані та після йонного бомбардування. Однак дослідити безпосередньо зовнішню поверхню у цьому випадку майже неможливо через відносно високу швидкість його розпилення.

На рис. 3.3 показано розподіл фрагментарних вторинних іонів ⁷⁴(NiO)⁺ і ⁶⁸(CrO)⁺, отриманих за допомогою розпилення поверхні первинними йонами Ar⁺.

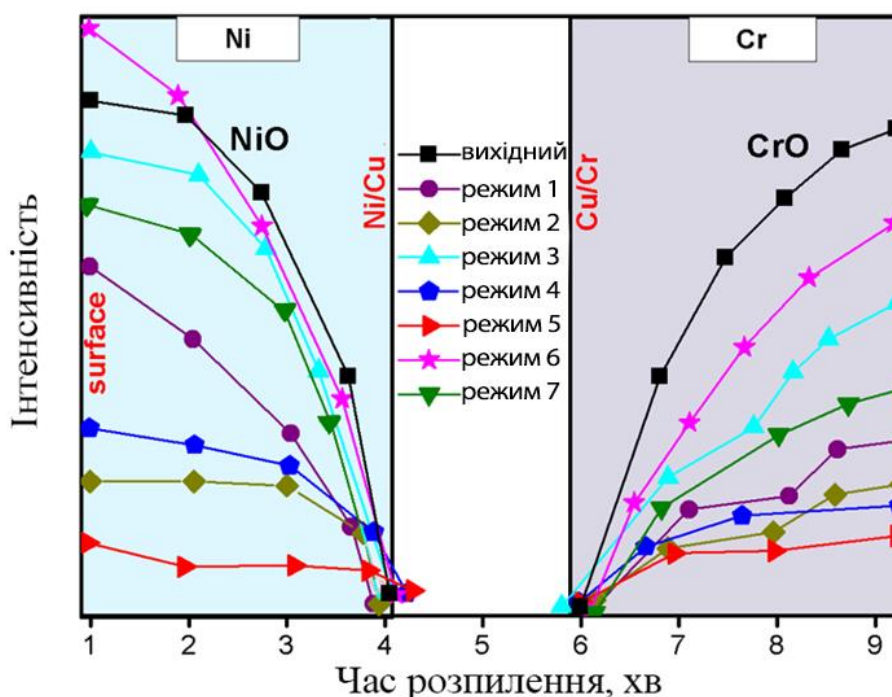


Рисунок 3.3 – Розподіл інтенсивності фрагментарних іонів оксидів для всіх режимів йонної обробки

Такі залежності для Cu не вдається отримати через високий коефіцієнт розпилення і, відповідно, малу кількість вторинних йонів (тобто низький коефіцієнт викиду вторинних йонів). Отже, ліва частина рис. 3.3 представляє результати для шару Ni від зовнішньої поверхні до межі розділу з Cu, тоді як права частина – для шару Cr від межі розділу з Cu до найвищого значення інтенсивності йонів CrO⁺.

За отриманими результатами SIMS можна свідчити, що деяка частка оксиду присутня в плівці. Ймовірно, окислення відбувається на деяких відокремлених ділянках – межі зерна або пори, утворюючи оксидні острівці.

Примітно, що йонне опромінення в режимах 5, 2 та 4 призводить до найнижчих значень інтенсивності вторинних йонів NiO⁺ та CrO⁺. Також досить незвичним результатом є те, що вміст йонів NiO⁺ стає більшим ніж у вихідному стані при йонній обробці в режимі 6, ймовірно це явище пов'язане зі зміною морфології поверхні та збільшенням шорсткості поверхневого шару.

Коефіцієнти пасивації поверхні розраховували, використовуючи дані, представлені на рис. 3.3. Коефіцієнти пасивації (γ) розраховували як:

$$\gamma = \frac{((I_{MeO}/I_{Me})_0 - (I_{MeO}/I_{Me})_i)}{(I_{MeO}/I_{Me})_0} \quad (3.1)$$

де $(I_{MeO}/I_{Me})_0$ та $(I_{MeO}/I_{Me})_i$ – співвідношення інтенсивності вторинних йонів оксиду металу до вторинних йонів металу для початкового стану та для і-го режиму обробки відповідно.

Найвищі коефіцієнти пасивації зафіксовано для 2-го та 5-го режимів йонної обробки (рис. 3.4). Ці режими можна вважати оптимальними через швидкість розпилення, яка близька до теоретичних значень, гладку морфологію поверхні, та мінімальне співвідношення інтенсивностей вторинних йонів оксиду до йонів металу.

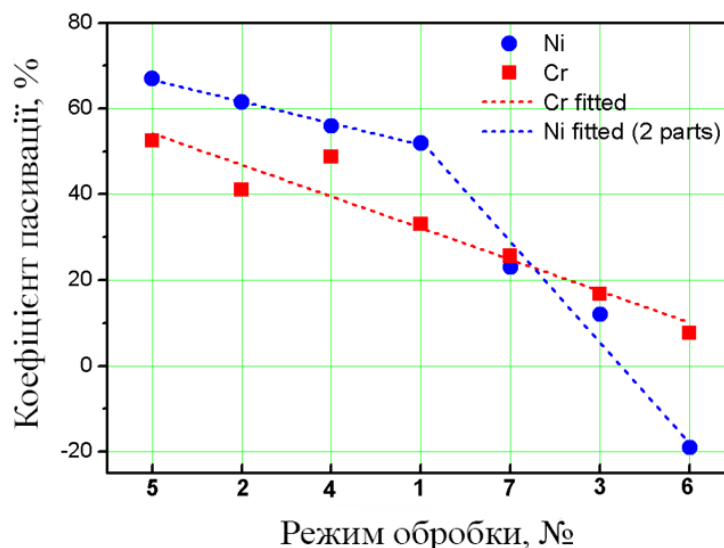


Рисунок 3.4 – Залежність величини коефіцієнта розпилення від режиму обробки

Саме тому ці режими обробки досліджувались більш детально із використанням первинних йонів O^+ для пошарового аналізу, що дозволило зменшити швидкість розпилення (рис. 3.5). Ці первинні іони зазвичай використовуються, коли компоненти досліджуваної системи мають різні коефіцієнти вторинної йонної емісії і необхідно штучно стимулювати емісію «хімічними» ефектами. Наприклад, коефіцієнти вторинної йонної емісії Ni за умов використання первинних йонів Ar^+ і O^+ , складають 0,65 і 14,6, відповідно. Крім того, застосування йонів O^+ дозволяє підвищити чутливість методу МСВЙ.

Для прикладу на рис. 3.5 наведено пошарові розподіли компонентів плівки після йонної обробки за 2-им режимом у первинних йонах кисню.

Виявлене зменшення інтенсивності вторинної йонної емісії всіх елементів після 2 режиму йонної обробки в порівнянні з вихідним станом підтверджує зменшення хімічної активності матеріалів усіх шарів за рахунок відновних процесів. Початковий сплеск інтенсивності, який як правило пов'язаний з оксидоутворенням на зовнішній поверхні, також зменшується для зразка, попередньо підданого низькоенергетичній йонній обробці. Сплеск інтенсивності емісії хрому на границі розділу Cr/Si підтверджує наявність окисненого тонкого

прошарку на інтерфейсі з хромом. Цей сплеск не зменшується за величиною для 2-го режиму йонної обробки, проте зсувається в бік підкладки. Оцінки товщини цього зсуву дають значення близько 3 нм і підтверджують дані Оже-спектроскопії.

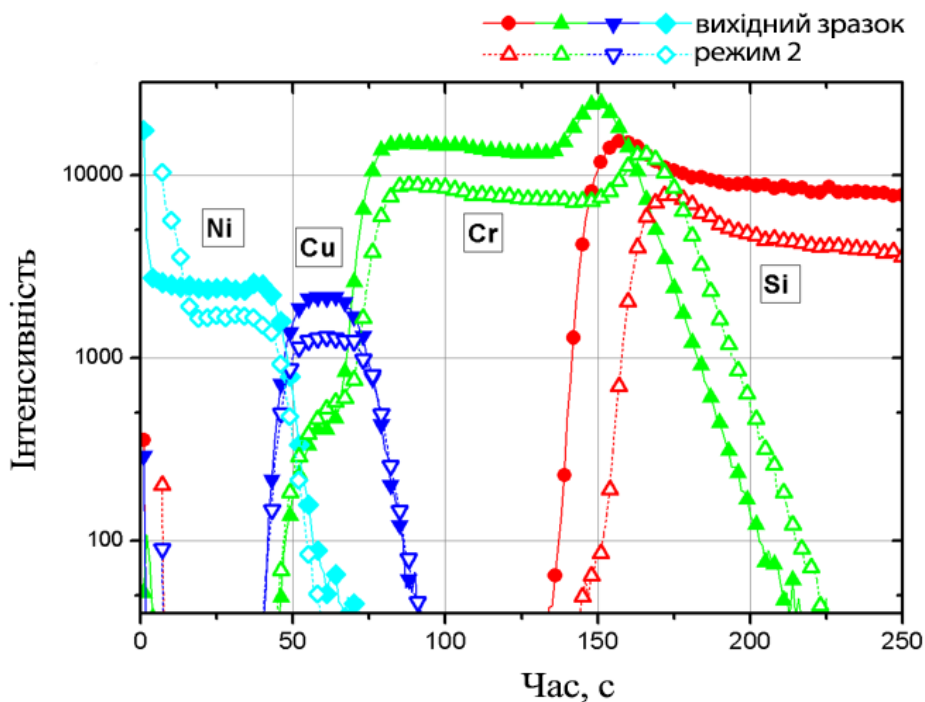


Рисунок 3.5 – Пошарові профілі МСВЙ плівки після осадження та після йонної обробки за 2-им режимом (600 еВ, 30 хвилин), отримані із застосуванням первинних йонів O^+

Відновні процеси розвиваються за рахунок «ефекту дальності», під яким розуміється значне перевищення глибини модифікованого шару в опромінених матеріалах над величиною проектованого пробігу налітаючих йонів в мішенях. У твердих тілах, що знаходяться в стані, далекому від рівноваги, такий ефект проявляється у шарах, віддалених від області безпосереднього впливу, навіть за відносно слабких потоків енергії.

3.4 Морфологія поверхні після йонного впливу (АСМ)

Для визначення причини зменшення коефіцієнту пасивації за 6 режимом йонної обробки досліджено морфологію поверхні за допомогою атомно-силової

мікроскопії (АСМ). Сканування поверхні показало значне збільшення шорсткості безпосередньо після обробки саме за цим режимом (рис. 3.6).

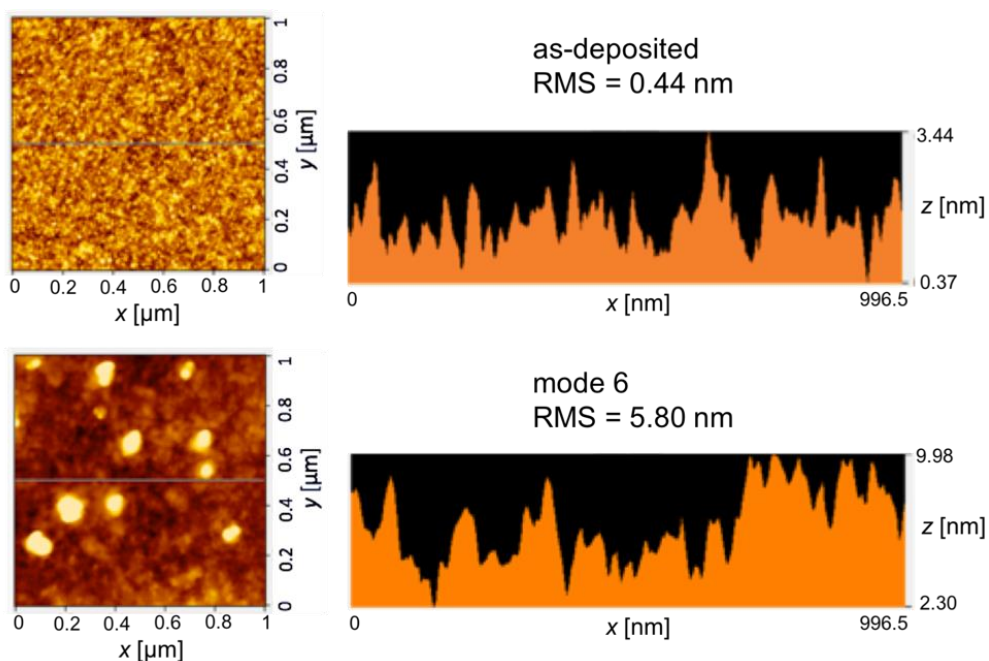


Рисунок 3.6 – Профілі морфології поверхні, отримані за допомогою АСМ для зразків у вихідному стані та після 6 режиму обробки

Після цього режиму обробки зафіксовано утворення неоднорідної поверхні із середньою шорсткістю ~ 6 нм. У той же час плівка, в початковому стані має плоску і однорідну поверхню з шорсткістю $\sim 0,4$ нм. Значення шорсткості поверхні після інших режимів йонної обробки лежать в межах від 0,4 нм до 6 нм. Більше того, шорсткість поверхні після режимів 2 і 5 навіть менша, ніж для плівки у початковому стані. Утворення покриття з високою шорсткістю скоріш за все пов'язане зі специфічною енергією падаючих йонів, за якої спостерігається підвищена імплантація йонів Ag^+ у приповерхневу область з утворенням пор завдяки накопиченню Ag значної концентрації.

3.5 Комп'ютерне моделювання процесу йонного бомбардування металевої поверхні методом Монте-Карло

В результаті розрахунку моделі за допомогою пакету програмного забезпечення SRIM було побудовано розподіл йонів в матеріалі та розраховано руйнівний вплив йонів Ar^+ на поверхню плівкової системи.

Зокрема визначено, що при збільшенні енергії йона збільшується ймовірність утворення вакансій на деякій глибині від поверхні, це явище представлено на рис. 3.7, таким чином може відбутись утворення пор під поверхнею плівки, а в результаті подальшого йонного впливу та розпорошення верхнього шару атомів утворені пори стануть відкритими таким чином модифікуючи морфологію поверхні.

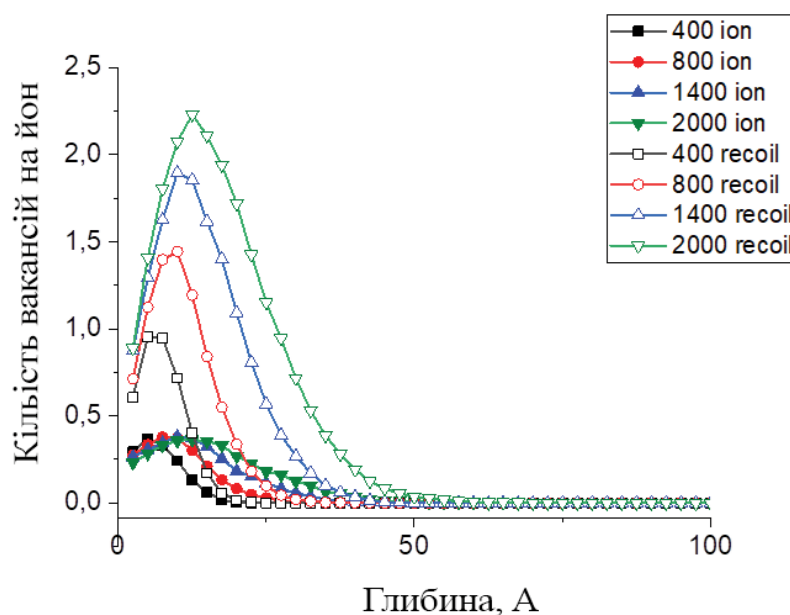


Рисунок 3.7 – Розподіл кількості вакансій утворених одним йоном (ion) та атомом віддачі (recoil) з відповідними енергіями по глибині плівки

Крім того пори також можуть утворювати імплантовані йони Ar^+ . Логічно припустити, що вакансії утворюються в середині матеріалу а не є результатом розпилення атомів плівки якщо глибина утворення більше 3-го та глибших

атомних шарів. Аналогічне твердження справедливе і для імплантованих йонів Ag^+ (розподіл імплантованих йонів представлено на рис. 3.7). Йон має малий шанс покинути матеріал якщо він замураваний під 3-ма та більше атомними шарами матеріалу мішені (відбувається імплантація) і може утворювати скупчення під поверхнею та формувати нанопори.

Для Ni три атомних шари рівні глибині $\sim 14 \text{ \AA}$. Тому будемо вважати, якщо середня глибина утворення вакансій або середня глибина проникнення первинних йонів більше цієї глибини, то матеріал буде утворювати нанопори і чим більше концентрація вакансій на певній глибині, тим більші будуть утворені пори. Так як вакансії здатні до рекомбінації, утворення пор за рахунок вакансій мало ймовірно. Тому основною причиною пороутворення будемо вважати імплантовані йони Ag.

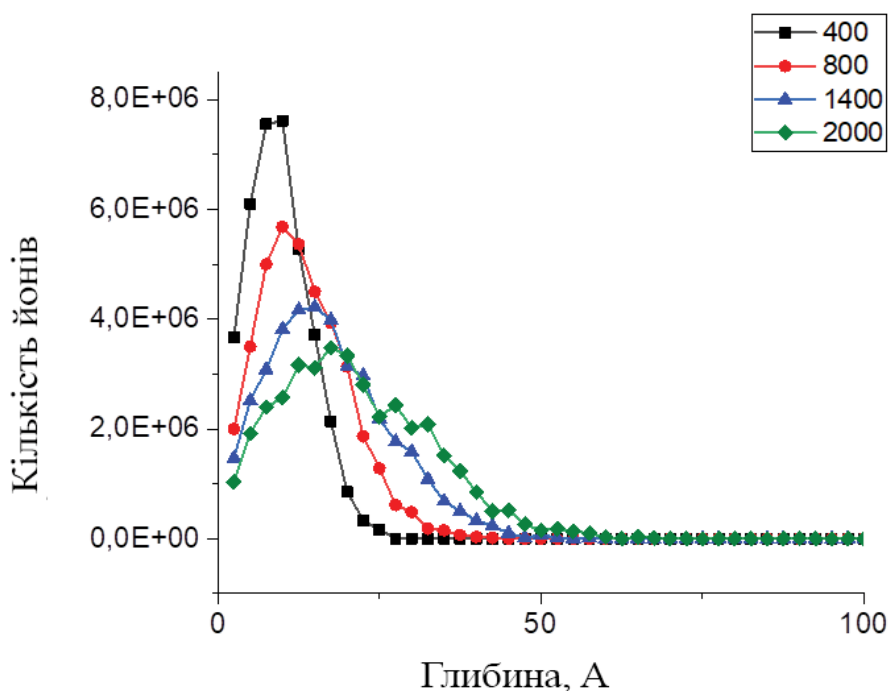


Рисунок 3.8 – Розподіл концентрації йонів по глибині в залежності від енергії первинного пучка

Середня глибина проникнення йонів стає більшою 14 \AA для йонів з енергією 1400 eV і більше, для йонів з енергією 1400 eV середня глибина проникнення йона становить $15,9 \text{ \AA}$. Якщо глянути на розподіл концентрації імплантованих йонів за

глибиною (рис. 3.8), помітно що при збільшенні енергії первинних йонів розподіл імпантованих йонів стає більш рівномірним, і поступово зменшується концентрація імпантованих йонів в приповерхневій області, це в свою чергу призводить до поступового зменшення розміру пор та зменшення шорсткості поверхні при збільшенні енергії йонного впливу, що і підтверджується результатами експерименту.

Виходячи з цього при йонному бомбардуванні з енергією достатньою для імпантациї йонів Ag^+ але недостатньою енергією для більш-менш рівномірного розподілу йонів по глибині матеріалу відбувається утворення найбільш складної морфології поверхні за рахунок утворення нанопор та їх відкриття подальшим розпорошенням поверхні. Саме тому такий режим обробки є небажаним, а найоптимальнішим буде режим з максимальною але недостатньою для імпантациї йонів Ag енергією первинного пучка.

3.6 Дефектоутворення у плівках після йонного опромінення (PEM)

Наявність імпантованого аргону в поверхневому шарі може впливати на корозійну стійкість. Для перевірки цього припущення всі зразки були витримані 6 місяців на повітрі за кімнатної температури і нормальній вологості. Як приклад на рис. 3.9, а наведені дані растрової електронної мікроскопії для зовнішньої поверхні плівок без йонної обробки і після йонної обробки за 5 режимом. Можна бачити, що після знаходження на повітрі впродовж декількох місяців плівка має дефектну пористу структуру, а після попередньої обробки іонами Ar^+ і аналогічної витримки на повітрі подібних дефектів практично не спостерігається. Глибина залягання дефектів досліджена шляхом видалення кожного шару – Ni (рис. 3.9, б), Cu (в) і Cr (г). Досить очевидно, що дефекти розташовані за усією товщиною шарів нікелю і міді тільки у необробленій плівці, хоча у шарі Cu їх значно менше, ніж в шарі Ni . Таким чином низькоенергетична йонна обробка дозволяє запобігти процесам деградації нанорозмірної системи $Ni/Cu/Cr$ під дією навколишньої атмосфери.

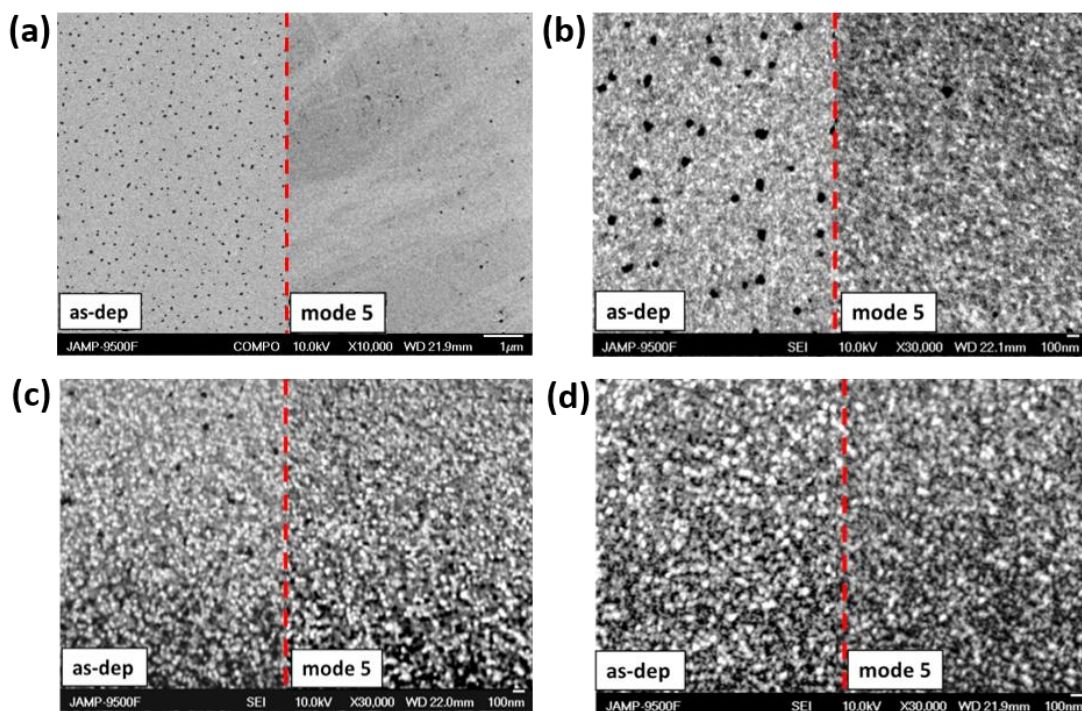


Рисунок 3.9 – РЕМ зображення необробленої та обробленої йонами за 5-тим режимом плівок після витримки на повітрі впродовж 6 місяців: вихідна поверхня (а) та після видалення шарів Ni (б), Cu (в), Cr (г)

3.6 Висновки до розділу 3

Досліджено модифікацію поверхні та інтерфейсів тонких плівок Ni/Cu/Cr та Ni/Cu/V після йонної обробки з енергією в діапазоні від 400 еВ до 2000 еВ і тривалістю від 5 хвилин до 40 хвилин з використанням комплексу структурних та спектральних методів.

Визначено режими йонного бомбардування, за яких відбувається зменшення кисню в об'ємі нанорозмірних плівок за рахунок відновних процесів – 800 еВ (20 хвилин) та 600 еВ (30 хвилин). Очищення плівок від домішок дозволяє зменшити процеси окиснення за умов подальшої тривалої витримки на повітрі та запобігти утворенню дефектів.

Виявлено розвиток відновних процесів на внутрішніх границях розділу і в першу чергу на інтерфейсі Cr/Si за рахунок ефекту «дальнодії» внаслідок йонного бомбардування: в результаті ця границя зміщується в бік підкладки на 3,7 нм, що практично нівелює зменшення товщини плівки за рахунок розпилення шару Ni.

Комп'ютерне моделювання процесу йонного бомбардування металеві поверхні методом Монте-Карло дозволило проаналізувати розподіл кількості вакансій та концентрації втілених йонів за глибиною плівки в залежності від енергії первинного пучка та підтвердити ефект «дальнодії».

За допомогою спектроскопії характеристичних втрат енергії електронів показано, що після йонної обробки, незалежно від режиму, відбувається релаксація кристалічної ґратки як типу стиснення (V), так і типу «розширення» (Ni), що підвищує стабільність приповерхневих шарів.

Показано, що витримка в атмосфері атомарно чистого кисню впродовж 24 годин нанорозмірних плівок після попередньої йонної обробки не супроводжується суттєвими змінами їх атомної та електронної структури, а також фізико-хімічних властивостей поверхні.

4 РОЗРОБКА СТАРТАП-ПРОЕКТУ

4.2 Актуальність

Метою даного розділу є проведення маркетингового аналізу стартап-проекту «Розробка корозійностійких тонкоплівкових елементів мікроприладобудування», визначення перспектив його реалізації та можливостей ринкового впровадження [26]. Актуальною проблемою, що стоїть перед мікроприладобудуванням, є розробка нових технологій модифікації властивостей тонкоплівкових матеріалів та удосконалення існуючих методів обробки багат шарових систем для подовження їх терміну експлуатації, підвищення фізико-механічних характеристик та зменшення витрат на їх виготовлення. Для збільшення коефіцієнтів пасивації контактних поверхонь застосування йонного випромінювання є досить перспективним методом обробки виробів.

4.3 Опис ідеї стартап-проекту

В межах даного підрозділу проаналізовано такі аспекти:

- а) зміст ідеї;
- б) можливі напрямки застосування;
- в) основні вигоди, що може отримати користувач товару;
- г) чим відрізняється від існуючих аналогів та замінників.

Опис ідеї стартап-проекту наведено в табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Опис ідеї стартап-проекту

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди для користувача
Розробка корозійностійких тонкоплівкових елементів мікроприладобудування	Мікроприладобудування, електротехніка, сонячна енергетика	Подовження терміну експлуатації, нижча вартість в порівнянні з покриттями з благородних металів

Технологічну здійсненність ідеї проекту висвітлено у таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Технологічна здійсненність ідеї стартап-проекту

Технології її реалізації	Технологічна наявність	Технологічна доступність
Магнетронне напилення	Технологія наявна	Технологія наявна
Йонне розпорошення та очистка поверхні	Технологія наявна	Технологія доступна

Аналізуючи наведені в таблицях дані, можна зробити висновок, що проект технологічно здійснений, оскільки дана технологія доступна для реалізації та є в наявності на ринку.

4.4 Розрахунок собівартості проведення дослідження

Розрахунок необхідних ресурсів під час проведення стартап-проекту «Розробка корозійностійких тонкоплівкових елементів мікроприладобудування» дозволяє визначити планову кошторисну собівартість даної роботи. Відповідно до наступних калькуляційних статей, розраховувалась собівартість роботи [27]:

- визначення заробітної плати персоналу;
- визначення вартості замовленого спеціального обладнання, придбаного для проведення експерименту;
- розрахунок єдиного соціального внеску;
- визначення вартості необхідних матеріалів для виконання НДР;
- розрахунок накладних витрат;
- розрахунок витрат на необхідні службові відрядження;
- визначення витрат на послуги сторонніх організацій;
- розрахунок планової кошторисної вартості теми.

4.4.1 Витрати на оплату праці

Розрахунок заробітної плати виконавців стартап-проекту базується на аналізі трудомісткості проведеної роботи, рівня оплати науково-технічних працівників з врахуванням кількості виконавців роботи, їх кваліфікації і навантаження що припадає на працівників на різних етапах дослідницької роботи.

Робота проводилась в Інституті металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України та КПІ ім. Ігоря Сікорського. Науково-технічну роботу виконували три виконавці: провідний науковий співробітник, старший науковий співробітник та інженер I категорії. Місячні посадові оклади заробітної плати виконавців роботи представлені в табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Посадові оклади науково-технічних працівників

Посада	Місячна з/п, грн	Денна з/п, грн
Провідний науковий співробітник	11 648	549,43
Старший науковий співробітник	10 944	516,23
Інженер I категорії	6096	287,55

Денну заробітну плату кожного з виконавців визначають як місячну заробітну плату, поділену на середню кількість днів у місяці, що при п'ятиденному робочому тижні становить 21,2 дня. Результати розрахунків представлені в табл. 4.1.

У разі відсутності відповідних розрахункових методик визначення трудомісткості – трудомісткість різних етапів виконання стартап-проекту встановлюється за допомогою сукупності оцінок від провідних фахівців. При цьому процес виконання стартап-проекту розглядають як сукупність певних етапів, замість визначення витрат праці на кожен окрему операцію. Результати експертної оцінки трудомісткості етапів НДР наведені в табл. 4.2.

Таблиця 4.2 – Трудомісткість макроетапів виконання стартап-проекту

Макроетапи НДР	Трудомісткість, люд.-дні		
	Провідний науковий співробітник	Старший науковий співробітник	Інженер I категорії
1. Аналіз фахових публікацій з теми	10	5	—
2. Обґрунтування мети та напрямів досліджень	6	4	4
3. Розробка методики проведення досліджень	8	7	10
4. Проведення експерименту	—	20	40
5. Аналіз результатів НДР	6	6	6
Всього	30	42	60

Величина фонду заробітної плати виконавців (ФЗП) обчислюється як сума добутків трудомісткості і денної заробітної плати кожного з них: $ФЗП = 30 \cdot 549,43 + 42 \cdot 516,23 + 60 \cdot 287,55 = 55417,56$ грн.

4.4.2 Визначення розміру єдиного соціального внеску

Відповідно до діючого законодавства витрати на відрахування єдиного соціального внеску (V_C) складають 22% від заробітної плати, розрахуємо їх за формулою: $V_C = 0,22 \cdot 55417,56 = 12191,87$ грн.

4.4.3 Визначення вартості матеріалів стартап-проекту

Визначення витрат на матеріали, що необхідні для проведення експерименту, проводиться за кількістю необхідних матеріалів та їх вартістю. Дані про основні матеріали, які необхідні для проведення експерименту наведені в табл. 4.3.

Таблиця 4.3 – Вартість основних матеріалів

Найменування	Одиниці вимірювання	Кількість	Ціна, грн./кг	Сума, грн.
Нікель високої чистоти (99,99 %)	г	3,2	1231	3,94
Мідь високої чистоти (99,99 %)	г	1,2	360	0,44
Хром високої чистоти (99,99 %)	г	1,4	1950	2,73
Пластика монокристалічного кремнію	шт	3	-	234
Всього				241,11

Від вартості використаних матеріалів також відраховуються 10 % на транспортно-заготівельні витрати, тоді загальні витрати по даній статті (C_M) будуть дорівнювати: $C_M = 241,11 \cdot 1,1 = 265,22$ грн.

4.4.4 Визначення вартості спеціального обладнання і приладів

Під час виконання стартап-проекту буде використовуватись існуюче стандартне обладнання в лабораторіях КПІ ім. Ігоря Сікорського та Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України.

4.4.5 Визначення витрат на службові відрядження

Усі роботи, пов'язані з виконанням стартап-проекту, не передбачають службових відряджень.

4.4.6 Визначення вартості робіт і послуг сторонніх організацій

Сторонні організації не залучаються до виконання стартап-проекту.

4.4.7 Визначення інших прямих неврахованих витрат з теми

Інші прямі невраховані витрати ($C_{\text{інш}}$) плануються у розмірі 10 % від врахованих.

$$C_{\text{інш}} \approx 0,1 \cdot (\PhiЗП + V_C + C_M), \quad (4.1)$$

$$C_{\text{інш}} = 0,1 \cdot (55417,56 + 12191,87 + 276,16) = 6788,56 \text{ грн.}$$

4.4.8 Визначення накладних витрат

Витрати на заробітну плату всього допоміжного та господарчого персоналу входять до накладних витрат (H_B), крім заробітних плат до накладних витрат також відносять витрати, які необхідні для утримання та експлуатації наукових приладів, виробничих площ та установок і деякі інші.

Нормативне значення накладних витрат (H_B) для КПІ ім. Ігоря Сікорського встановлене в розмірі 16 % від планової суми прямих витрат на виконання стартап-проекту. Розрахуємо величину накладних витрат за наступною формулою: $H_B = 0,16 \cdot (55417,56 + 12191,87 + 276,16 + 6788,56) = 11947,87$ грн.

4.4.9 Визначення планової кошторисної вартості стартап-проекту

Планова кошторисна вартість стартап-проекту роботи може бути визначена, як сума витрат за калькуляційними статтями, що наведені вище [28]. Результати розрахунків щодо визначення планової вартості показані у табл. 4.4

Таблиця 4.4 – Калькуляція планової кошторисної вартості стартап-проекту

Найменування калькуляційних статей	Позначення	Сума	
		грн.	%
1	2	3	4
1. Фонд заробітної плати виконавців теми	ФЗП	55417,56	63,98
2. Єдиний соціальний внесок	V _C	12191,87	14,07

Продовження таблиці 4.4

1	2	3	4
3. Матеріали, необхідні для виконання теми	C_M	265,22	0,32
4. Спеціальне обладнання для наукових робіт	$C_{об}$	—	—
5. Роботи і послуги сторонніх організацій	$C_{стор}$	—	—
6. Витрати на службові відрядження	$C_{від}$	—	—
7. Інші прями невраховані витрати	$C_{інш}$	6788,56	7,84
8. Накладні витрати	H_B	11947,87	13,79
Всього		86611,06	100

4.5 Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту

Визначення ринкових можливостей, які можна використати під час ринкового впровадження стартап-проекту, та ринкових загроз, які можуть перешкодити реалізації проекту, дозволяє спланувати напрями розвитку проекту із урахуванням стану ринкового середовища, потреб потенційних клієнтів та пропозицій проектів-конкурентів.

На даний момент кількість головних гравців не перевищує декількох десятків компаній, а найголовнішими гравцями на ринку є Renesas Electronics Corporation, Infineon Technologies AG, Intel, Samsung, Qualcomm, STMicroelectronics N.V., Robert Bosch, ROHM CO. LTD. та NXP Semiconductors N.V.

На даний момент ринок зберігає позитивну динаміку росту доходу з 9 % приросту доходу в рік і до 2025 року планується збільшення доходу ринку виробників мікросхем в 2 рази.

Такий приріст доходу цього сегменту ринку щільно пов'язаний з збільшенням долі автоматизації в промисловості та в побуті.

В таблиці 4.7 наведено попередню характеристику потенційного ринку стартап-проекту.

Таблиця 4.7 – Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту

№ п/п	Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
1	Кількість головних гравців, од.	24
2	Загальний обсяг продаж, грн/ум.од.	43,240 млн ум.од.
3	Динаміка ринку	Динаміка ринку зростає
4	Наявність обмежень для входу	відсутні
5	Вимоги до стандартизації та сертифікації	ISO ICS 31.180 ISO ICS 31.200
6	Середня норма рентабельності в галузі	>1

Для визначення потенційних груп клієнтів та їх характеристики, формуємо орієнтовний перелік вимог до товару для кожної групи (табл. 4.8).

Таблиця 4.8 – Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту

№ п/п	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
1	Збільшення корозійної стійкості контактних плівкових елементів	Середній та крупний бізнес, компанії: <ul style="list-style-type: none"> • Huawei • Samsung • EcoTech • Solar Frontier 	Стандарти, Технічні регламенти, Специфікації, Обсяги закупок, Умови експлуатації	Висока тривалість експлуатації, якість контактів

Після визначення потенційних груп клієнтів проводимо аналіз ринкового середовища: складаються таблиці факторів, що сприяють ринковому впровадженню проекту, та факторів, що йому перешкоджають

(табл. № 4.9 - 4.10) [29]. Фактори в таблиці подаються в порядку зменшення значущості.

Таблиця 4.9 – Фактори загроз

№ п/п	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1	Нестабільність політичної та економічної ситуації	Зменшення притоку інвестицій, та попиту	Прийняття участі у локальних та міжнародних програмах для залучення інвестицій
2	Наявність товарів-замінників	Наявність великого асортименту на ринку	Розширення маркетингової кампанії, участь у міжнародних тендерах
		Швидкі темпи виробництва товарів-замінників	Збільшення кількості виробничих потужностей

Таблиця 4.10 – Фактори можливостей

№ п/п	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1	Зменшення собівартості товару	Зменшення витрат на технологічні процеси та матеріали	Збільшення виробництва
2	Збільшення попиту	Подальше збільшення долі автоматизованих систем на ринку	Збільшення виробництва до створення додаткової маркетингової кампанії
3	Запровадження нових матеріалів до процесу виробництва	Покращення якості продукції	Збільшення обсягу продаж

Проведемо детальніший аналіз конкуренції в галузі, застосувавши модель «п'яти сил конкуренції» М. Портера. Оцінимо загальний вплив конкурентного середовища на діяльність компанії [29]. Для оцінки впливу окремих факторів конкурентного середовища використаємо трибальну шкалу: 1 – слабкий вплив,

2 – помірний вплив, 3 – сильний вплив. А також підраховуємо середнє значення впливу за кожною конкурентною силою (табл. 4.11).

Таблиця 4.11 – Оцінка конкурентного середовища діяльності компанії

Конкурентні сили	Фактор	Стан фактору	Оцінка фактору в балах		
			1	2	3
Проникнення нових конкурентів	Рівень вхідного бар'єру	Економія на масштабах збуту	x		
		Високий рівень фінансових інвестицій			x
		Низький ступінь диференціації продукції		x	
	Реакція існуючих підприємств на появу нових конкурентів	Консерватизм існуючої системи поставок	x		
		Необхідність залучення постійних покупців	x		
		Відсутність активної маркетингової політики			x
		Низька інноваційна активність управління персоналом		x	
Слабке використання методів ведення конкурентної боротьби			x		
Середнє значення впливу появи нових конкурентів (I_{нк})			2		
Поява товарів заміників	Вплив товарів заміників	Перевагу отримує товар з нижчою ціною		x	
		Тенденції до реалізації найдешевшого і менш якісного товару	x		
		Відсутність суттєвих розбіжностей в асортименті товарів основних конкурентів			x
	Протизаконна імітація існуючих виробів		x		
Середнє значення сили впливу товарів-заміників (I_{тз})			2		
Конкурентна сила покупців	Вплив покупців на конкурентні позиції підприємства	Високий ступінь організації споживачів	x		
		Великі можливості покупців у виборі товарів-аналогів		x	
		Високий ступінь стандартизації продукції			x
		Швидка зміна смаків і вподобань споживачів до товарів підприємства	x		
	Торгівельна сила споживачів	Високий рівень інформованості покупців про товари		x	
		Висока цінова еластичність товару		x	
Середнє значення сили впливу покупців (I_{пок})			1.83		

Заключним етапом ринкового аналізу можливостей впровадження стартап-проекту є складання SWOT-аналізу (матриці аналізу сильних (Strength) та слабких

(Weak) сторін, загроз (Troubles) та можливостей (Opportunities) (табл. 4.12) на основі виділених ринкових загроз та можливостей [30].

Таблиця 4.12 – SWOT-аналіз стартап-проекту

Сильні сторони(S)	Слабкі сторони (W)
<ul style="list-style-type: none"> - Менші витрати дорогоцінних металів у виробництві - Подовження терміну експлуатації приладів 	<ul style="list-style-type: none"> - Необхідність проведення наступних досліджень та виробництва прототипів - Значна технологічна складність виробництва
Можливості (O)	Загрози (T)
<ul style="list-style-type: none"> - Здатність брати участь в міжнародних та локальних наукових проектах, що спрямовані на розробку корозійностійких провідних елементів низької у нанорозмірному діапазоні товщини. - Можливість співпраці з компаніями, що працюють в області сонячної енергетики та виробництва інтегральних схем. - Збільшення попиту на ринку інтегральних схем 	<ul style="list-style-type: none"> - Загроза складності реалізації виробництва в промислових масштабах через необхідність вакуумного устаткування.

Наведений вище перелік слабких та сильних сторін ідеї стартап-проекту, навіть на етапі досліджень дають підґрунтя для конкурентоспроможності даної категорії товарів і послуг.

Дослідження впливу йонного опромінення на тонкоплівкові системи з провідними шарами міді ще триває, тому досить важко зробити коректну оцінку ринкової спроможності, а також створити досконалу маркетингову модель стартап-проекту.

4.6 Висновки до розділу 4

Підсумовуючи проаналізовані характеристики стартап-проекту «Розробка корозійностійких тонкоплівкових елементів мікроприладобудування», можна зробити висновок, що запропонована технологія є потенційним претендентом на

успіх, оскільки її впровадження дозволить збільшити термін експлуатації інтегральних схем без використання захисних покриттів з благородних металів.

Позитивна динаміка ринку з ризиками загального характеру, такими як несприятливі глобальні економічні умови та наявність конкурентно спроможних компаній, також підтверджує можливість подальшого впровадження запропонованого стартап-проект завдяки значному здешевленню кінцевої продукції за умови його реалізації.

5 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Охорона праці є невід'ємною частиною організації праці і виробництва, тому в Україні їй приділяється значна увага. Згідно з офіційним визначенням приведеним в законі України «Про охорону праці», 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 [31].

Найголовнішим і найважливішим завданням охорони праці є мінімізація ризиків травматизму і виникнення захворювань при роботі на підприємстві і саме тому вимагається створення таких умов праці, при яких ліквідується шкідливий або небезпечний вплив на працюючий персонал. Здоров'я і необхідні для його збереження безпечні умови праці можуть забезпечуватись виконанням науково обґрунтованих норм та правил, з використанням спеціальних технічних і організаційних заходів, які призначені для усунення впливу шкідливих факторів та мінімізацію їх дії, необхідне також забезпечення робітників засобами індивідуального захисту [32].

Робота виконувалась в інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України. Відповідальним за охорону праці в інституті металофізики є директор Івасишин Орест Михайлович, відповідальним з охорону праці у відділі фізичних основ інженерії поверхні, в якому проводились дослідження є завідуючий відділом Мордюк Богдан Миколайович, а відповідальним за аудиторію № 1003 є проф. Васильєв Михайло Олексійович.

Метою даного розділу є проведення аналізу шкідливих і небезпечних факторів, які можуть виникнути в процесі дослідження поверхні тонко-плівкових систем та сплавів в приміщенні лабораторії, крім цього, важливим завданням є впровадження заходів по ліквідації наявних факторів, що можуть нести небезпеку.

5.2 Аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів

За своїм походженням та природою дії на організм людини ШНВФ поділяють на фізичні, хімічні, психофізіологічні, біологічні та соціальні [33]. До фізичних належать:

- а) фактори, що створюють небезпеку механічного травмування, опіків, обморожування;
- б) віброакустичні фактори (шум, вібрація, ультра- та інфразвук);
- в) електричні (статична електрика, підвищені рівні напруги, замикання ланцюга через тіло людини);
- г) іонізуюче, електромагнітне, ультрафіолетове (УФ) та інфрачервоне (ІЧ) випромінювання; світлові (недостатнє освітлення, підвищена яскравість тощо);
- д) пил фіброгенної дії (нерозчинений у біологічних рідинах, наприклад, частинки SiO_2).

До хімічних факторів [32] належать шкідливі хімічні речовини (ШР) у будь-якому агрегатному стані, здатні потрапляти в організм і розчинятись у біологічних рідинах.

До психофізіологічних факторів включають [33]: фізичні перевантаження (статичні й динамічні) і нервово-психічні (розумові й емоційні, монотонність праці, емоційні перевантаження).

Біологічні фактори в процесах дослідження тонкоплівкових систем, процесах йонної обробки матеріалів практично відсутні, оскільки вони не є наслідком цих процесів. До біологічних факторів належать патогенні мікроорганізми (бактерії, віруси, рикетсії, спірохети, грибки, найпростіші) та продукти їх життєдіяльності, а також макроорганізми (тварини та рослини).

Соціальні ШНВФ – це неякісна організація роботи, понаднормова робота, погані відносини між членами колективу, соціальна ізоляція з відривом від сім'ї, зміна біоритмів, незадоволеність роботою тощо [33].

При дослідженні тонкоплівкових систем, за допомогою фізичних методів, таких, як: Оже-спектроскопія, електронна мікроскопія, йонне розпилення, мас-

спектрометрія вторинних йонів, до шкідливих виробничих факторів можна віднести: ультрафіолетове, видиме та іонізуюче випромінювання, магнітні поля, шум, вібрацію, підвищенні рівні напруги та обморожування при роботі з рідким азотом за відсутності захисних засобів.

Характеристику небезпечних та шкідливих виробничих факторів проведенні спектроскопічних досліджень тонкоплівкових матеріалів наведено в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 – Небезпечні та шкідливі виробничі фактори при проведенні спектроскопічних досліджень

Види процесів	Шкідливі виробничі фактори	Небезпечні виробничі фактори
Оже-спектроскопія	Іонізуюче та ультрафіолетове випромінювання, магнітні поля, шум	Електричний струм; системи, які знаходяться під тиском, що не дорівнює атмосферному
Електронна мікроскопія	Іонізуюче та ультрафіолетове випромінювання, магнітні поля	Електричний струм; системи, які знаходяться під тиском, що не дорівнює атмосферному
Йонно-променева обробка	Іонізуюче, видиме та ультрафіолетове випромінювання	Електричний струм; системи, які знаходяться під тиском, що не дорівнює атмосферному
Мас-спектрометрія вторинних йонів	Іонізуюче та ультрафіолетове випромінювання, магнітні поля, шум	Електричний струм; системи, які знаходяться під тиском, що не дорівнює атмосферному
Обробка результатів на ЕОМ, та моделювання	Іонізуюче, видиме та ультрафіолетове випромінювання, монотонність роботи	Електричний струм

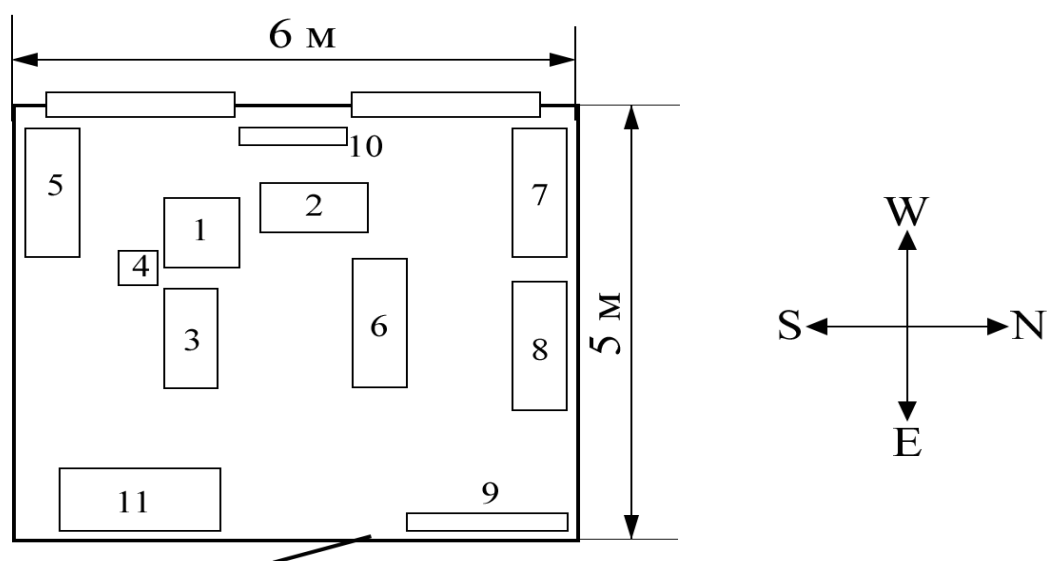
5.3 Інженерні рішення для забезпечення безпеки праці

5.3.1 Мікроклімат приміщення

Науково-дослідницька робота виконувалась у відділі фізичних основ інженерії поверхні інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України в

лабораторії №1003, 10 поверху. Розташування всіх елементів лабораторії та схема лабораторії, зображена на рис. 5.1. Під час проведення розмірів приміщення лабораторії та розмірів вікон, було визначено наступні параметри:

- а) ширина лабораторії – 5 м;
- б) довжина лабораторії – 6 м;
- в) висота лабораторії – 3 м.;
- г) параметри вікон: ширина – 2 м, висота – 1,8 м.



1 – Спектрометр; 2 – Блок управління вакуумним насосом; 3 – Блок управління спектрометром; 4 – Форвакуумний насос; 5,6,7 – Письмові столи; 8 – Робоче місце з ПЕОМ; 9,10,11 – Книжні шафи

Рисунок 5.1 – Схематичне зображення лабораторії

У лабораторії працюють двоє чоловік, її площа становить 30 м^2 , а об'єм 90 м^3 . Розрахована площа на одну людину становить – 15 м^2 , а об'єм – 45 м^3 .

Отже, площа та об'єм лабораторії відповідають чинним санітарним нормам ДсанПІН 3.3.2-007-98, де на одну людину повинно приходиться не менше 6 м^2 площі та 20 м^3 об'єму [34].

Для забезпечення оптимального мікроклімату у нормативному документі «Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень» ДСН 3.3.6.042-99 [35] встановлюються оптимальні і допустимі температури, відносна вологість та швидкість руху повітря в робочій зоні в залежності від пори року та категорії важкості робіт.

Відповідно до ДСН 3.3.6.042-99 категорія важкості робіт в лабораторії – I б. Ця категорія містить легкі фізичні роботи з витратами енергії 150 ккал/год, які супроводжуються деякою фізичною напругою та виконуються сидячи, стоячи а також роботи пов'язані з ходьбою.

Лабораторія не є постійним робочим місцем. Результати дослідження параметрів мікроклімату в робочій зоні приміщення лабораторії №1003 та їх нормовані величини наведені в табл. 5.2.

Таблиця 5.2 – Мікроклімат лабораторії та ДСН 3.3.6.042-99 [32]

Період року	Категорія робіт	Температура, °С		Відносна вологість, %		Швидкість руху повітря, м/с	
		Факт.	Допуст.	Факт.	Допуст.	Факт.	Допуст.
Холодний	Легка I б	18	17-25	70	<75	0,2	<0,2
Теплий		24	19-30	55	<65	0,2	0,1-0,3

Отже, в результаті порівняння з стандартом мікроклімат в лабораторії відповідає всім вимогам.

5.2.2 Освітленість приміщення

Тип виробничого освітлення в залежності від джерела світла поділяють на:

а) природне, яке здійснюється розсіяним світлом небосхилу та прямими сонячними променями;

- б) штучне, створене електричними джерелами світла;
- в) суміщене, при якому нестачу природного освітлення за нормами, доповнюють штучним.

Природне світло має велику кількість недоліків, прямі сонячні промені мають сліпучу яскравість і тому неприпустимі на робочому місці, крім того використовуючи лише природне світло неможливо досягти рівномірної освітленості робочої зони.

Правильно облаштоване освітлення сприятливо впливає на діяльність центральної нервової системи, що в свою чергу підвищує ефективність роботи і якість виготовленої продукції, крім того, якісне освітлення зменшує ймовірність травматизму

Природне і штучне освітлення в приміщеннях регламентується нормами ДБН В.2.5-28-2006 нормативні параметри освітлення в приміщенні залежать від [32]:

- а) характеристики зорової роботи, найменшого розміру об'єкта розрізнення, розряду зорової роботи (I-VIII);
- б) системи освітлення;
- в) характеристики фону;
- г) контрасту об'єкта розрізнення з фоном.

Природне освітлення можна поділити на: бокове (одно- або двостороннє), що здійснюється через вікна в зовнішніх стінах; верхнє - через ліхтарі та отвори в дахах і перекриттях; комбіноване - поєднання верхнього та бокового освітлення [32].

У лабораторії застосовується суміщене освітлення, що включає, природне бокове освітлення (вікна з західного боку), штучне загальне – люмінесцентними лампами ЛДЦ-40 (12 ламп у лабораторії) та місцеве освітлення лампами розжарювання.

Виконувати роботу можна віднести до роботи високої точності (розряд III г зорових робіт), оскільки об'єкти розрізнення не перевищують декількох десятків міліметра (0,3 мм – 5 мм).

Освітлення лабораторії відповідає встановленому по ДБН В.2.5.28-2006 для лабораторії рівню в 400 лк [36].

5.2.3 Наявність шуму та вібрації

Науково-дослідницька робота виконувалась на установці що містить форвакуумний насос, який видає певний шум під час роботи.

Шум – це будь-який небажаний звук, якій наносить шкоду здоров'ю людини, знижує його працездатність, а також може сприяти отриманню травми внаслідок зниження сприйняття попереджувальних сигналів. З фізичної точки зору шум – це хвильові коливання пружного середовища, що поширюються з певної швидкістю в газоподібній, рідкій або твердій фазі [32].

Робота в умовах тривалої дії шуму до зниження слухової чутливості, порушення уваги та в свою чергу зменшення ефективності праці і якості продукції. Стійка втрата слуху може настати вже через п'ять роботи в середовищі з високим рівнем шуму.

Серед найбільш ефективних методів боротьби з шумом є зниження його в апаратурі що його створює шляхом заміни шумних технологічних процесів або створення процесів що створюють шум меншої гучності, встановленням звукобіраючих та звукоізолюючих екранів, створенням дистанційного та автоматичного управління для шумних машин, а також шляхом застосування засобів індивідуального захисту для персоналу.

Граничні величини шуму на робочих місцях регламентуються ДСН 3.3.6.037 99. У цьому нормативному документі представлено принцип встановлення певних параметрів шуму, відповідно до класифікації приміщень за типом трудової діяльності [32].

5.2.4 Виробниче випромінювання

Персональні електронно-обчислювальні машини та дисплеї є основним джерелом електромагнітного випромінювання та електростатичного поля в приміщенні лабораторії де проводилась робота, діапазон випромінювання таких пристроїв варіюється в дуже широкому діапазоні – від радіохвиль до ультрафіолетового та рентгенівського випромінювання.

Все нормування виробничого випромінювання здійснюється згідно з документом: «Гігієнічні вимоги до відеодисплейних терміналів і ПЕОМ і організації роботи» ДСанПіН 3.3.2-007-98 [34].

В лабораторії присутні два відеодисплейні термінали на електронно-променевих трубках та одна ПЕОМ. Небезпеку може нести для користувача випромінювання що лежить в діапазоні від 20 Гц до 300 МГц, крім випромінювання небезпеку може нести і статичний заряд на дисплеї.

Оскільки робота переважно виконується з допомогою ЕОМ то рекомендовано зменшити час роботи з ЕОМ до 5 годин за зміну, з можливістю технологічних перерв.

5.2.5 Облаштування робочого місця

Робоче місце оператора ЕОМ повинне забезпечувати підтримку оптимальної робочої пози під час роботи. Всі вимоги до робочого місця висунуті в санітарних нормах ДСанПіН 3.3.2.007-98 [34].

Робоче місце що використовувалось в результаті роботи має наступні ергономічні характеристики:

— стілець має підлокітники що забезпечують оптимальне положення рук та ліктів, лікті знаходяться під кутом 80° до вертикальної площини, а передпліччя – вертикально;

— висота стільця – змінна, що забезпечує горизонтальне положення стегон, для ніг є підставка шириною 300 мм і глибиною 400 мм з можливістю регулювання висоти;

— спинка стільця забезпечує оптимальний нахил голови – 15° - 20° відносно вертикальної площини;

— висота поверхні столу становить 725 мм;

— ширина столу становить 1200 мм;

— глибина столу 900 мм.

Відповідно до вище названих параметрів, організація робочого місця де проводилась НДР відповідає встановленим вимогам.

5.2.6 Електробезпека

Відповідно діючим правилам побудови електричних пристроїв ДНАОП 0.001.32.-01 [38] приміщення лабораторії за небезпекою електротравм відноситься до класу приміщень без підвищеної небезпеки. Це сухі приміщення з оптимальною температурою повітря та струмонепровідною підлогою. При виконанні даної НДР, використовувалась апаратура, що живиться напругою 220 В (комп'ютери та орг. техніка, вольтметри) і 380 В (вакуумна система спектрометра та електронна гармата спектрометра) змінного струму частотою 50 Гц.

Найімовірнішими причинами ураження електричним струмом в лабораторії можуть бути :

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

На дію електричного ураження впливає ряд наступних факторів: величина струму, рід струму (змінний чи постійний), шлях струму в організмі, стан організму, частота струму, тривалість дії струму та виробниче середовище. При розробці захисних заходів, вважають небезпечним струм у 25 мА, при якому важко самостійно відірватись від провідника, а струм величиною 100 мА може призвести до смертельного наслідку [39]. Вплив виробничого середовища визначається переважно умовами оточуючого середовища (вологістю та температурою), заземленням електроустановок та схемою включення людини в електричну схему.

У лабораторії, де проводилися дослідження, правильно виконане захисне заземлення корпусів, електроустаткування і приладів. Робочі місця розташовані

таким чином, що виключається можливість одночасного доторкання до корпусів, електроустаткування і приладів.

5.3 Розрахунок інженерного рішення вентиляції повітря

Вентиляцією називають організований і регульований повітрообмін, що забезпечує видалення з приміщення забрудненого повітря і подачу на його місце свіжого. Задачею вентиляції є забезпечення чистоти повітря і заданих метеорологічних умов у виробничих приміщеннях. За способом переміщення повітря розрізняють системи природної, механічної і змішаної вентиляції. Головним параметром вентиляції є повітрообмін, тобто обсяг повітря, що видаляється (L_B) або надходить у приміщення (L_P). Для ефективної роботи вентиляції необхідно дотримувати ряду вимог [32]:

— обсяг припливу повітря L_P у приміщення повинний відповідати обсягу витяжки L_B . Різниця між цими обсягами не повинна перевищувати (10-15)%. Можлива організація повітрообміну, коли обсяг припливного повітря більше обсягу повітря, що видаляється. При цьому в приміщенні створюється надлишковий тиск у порівнянні з атмосферним, що виключає інфільтрацію забруднюючих речовин у дане приміщення. Така організація вентиляції здійснюється у виробництвах, що пред'являють підвищені вимоги до чистоти повітряного середовища (наприклад, виробництво електронного устаткування). Для виключення витоків із приміщень з підвищеним рівнем забруднення обсяг повітря, що видаляється з них, повинен перевищувати обсяг повітря, що надходить. У такому приміщенні створюється незначне зниження тиску в порівнянні з тиском у зовнішньому середовищі;

— при організації повітрообміну необхідно свіже повітря подавати в ті частини приміщення, де концентрація шкідливих речовин мінімальна, а видаляти повітря необхідно з найбільш забруднених зон. Якщо щільність шкідливих газів нижче щільності повітря, то видалення забрудненого повітря виконується з

верхньої частини приміщення, при видаленні шкідливих речовин із щільністю більшою – з нижньої зони [32];

— система вентиляції не повинна створювати додаткових шкідливих і небезпечних факторів [32];

— система вентиляції повинна бути надійною в експлуатації і економічною.

Відповідно до санітарних норм усі виробничі і допоміжні приміщення повинні вентилюватися. Необхідний повітрообмін (кількість повітря, що подається чи видаляється з приміщення) в одиницю часу (L , м³/год) може бути визначений різними методами в залежності від конкретних умов [32].

Оскільки в лабораторії мікроклімат відповідає нормі, а шкідливі речовини в повітрі відсутні, то повітрообмін може бути визначений по наступній формулі:

$$L = n \cdot L', \quad (5.1)$$

де n – число працюючих;

L' – витрата повітря на одного працюючого, прийнята у залежності від об'єму приміщення, що приходить на одного працюючого V' , м³ (при $V' < 20$ м³ $L' = 30$ м³/год; при $V' = 20 \dots 40$ м³ $L' = 20$ м³/год; при $V' > 40$ м³ і при наявності природної вентиляції повітрообмін не розраховують); при відсутності природної вентиляції (герметичні кабіни) $L' = 60$ м³/год).

Так як до приміщення ставляться підвищені вимоги до чистоти повітря, і природна вентиляція не здійснюється $L' = 60$ м³/год, кількість працівників $n = 2$, то відповідно до формули (5.1) повітрообмін вентиляційної системи має становити 120 м³/год.

5.4 Вимоги безпеки в надзвичайних ситуаціях.

До видів небезпеки, що можуть статися на виробництві, належать: пожежа; вибух (усередині обладнання, будівлях або навколишньому середовищі); розрив

або зруйнування обладнання; викид шкідливих речовин; сполучення перелічених видів небезпеки [32, 34]. З метою запобігання виникненню та ліквідації надзвичайних (аварійних) ситуацій на підприємстві має бути план локалізації та ліквідації аварійних ситуацій і аварій у відповідності до положення [32]. План евакуації наведений на рис 5.2.

Згідно з ОНТП 24-86, приміщення за вибухопожежною та пожежною небезпекою поділяють на п'ять категорій (А, Б, В, Г, Д) [32].

До категорії А відносять горючі гази, легкозаймисті речовини з температурою спалаху не більше 28 °С в такій кількості, що можуть утворюватися вибухонебезпечні парогазоповітряні суміші, при спалахуванні котрих розрахунковий надлишковий тиск вибуху в приміщенні перевищує 5 кПа.

До категорії Б відносять вибухонебезпечний пил і волокна, легкозаймисті рідини з температурою спалаху більше 28 °С та горючі рідини, що можуть утворювати вибухонебезпечні пилоповітряні або пароповітряні суміші, при спалахуванні котрих розвивається розрахунковий надлишковий тиск вибуху в приміщенні, що перевищує 5 кПа.

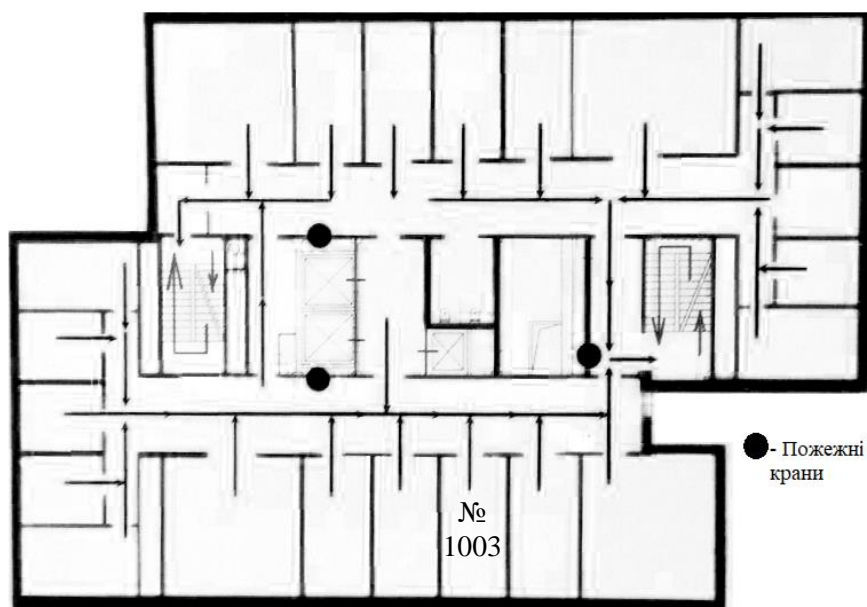


Рисунок 5.2 – План евакуації

Лабораторія № 1003 за пожежонебезпекою відноситься до категорії «В», До категорії В відносять Горючі рідини, тверді горючі та важкогорючі речовини,

матеріали, здатні при взаємодії з водою, киснем повітря або одне з одним горіти лише за умов, що приміщення, в яких вони знаходяться або використовуються, не належать до категорій А та Б.

У приміщенні найбільш пожежонебезпечним місцем є місце де розміщено комп'ютерну техніку, а також місце де прокладена електропроводка. Загоряння може відбутися через коротке замикання в електропроводці.

За класом зон лабораторія відноситься до категорії II – IIa, за ДНАОП 0.001.32.-01 [38]. Ступінь вогнетривкості будови, в якому знаходяться лабораторії – I (з межею вогнетривкості несучих елементів більше 1,5 години).

5.5 Висновки до розділу 5

Проведений аналіз шкідливих та небезпечних факторів передбачає умови, за яких може виникнути небезпека ураження організму. Запропоновано заходи для уникнення травмування в процесі проведення даної науково дослідницької роботи.

Також, на основі аналізу шкідливих та небезпечних факторів можна зробити висновок, що мікроклімат, організація робочого місця, освітлення в лабораторії відповідають вимогам санітарних норм. А рівень шуму, вібрацій та випромінювання не перевищують допустимих норм.

ВИСНОВКИ

1. Досліджено модифікацію поверхні та інтерфейсів тонких плівок Ni/Cu/Cr та Ni/Cu/V після йонної обробки з енергією в діапазоні від 400 еВ до 2000 еВ і тривалістю від 5 хвилин до 40 хвилин з використанням комплексу структурних та спектральних методів.

2. Визначено режими йонного бомбардування, за яких відбувається зменшення кисню в об'ємі нанорозмірних плівок за рахунок відновних процесів – 800 еВ (20 хвилин) та 600 еВ (30 хвилин). Очищення плівок від домішок дозволяє зменшити процеси окиснення за умов подальшої тривалої витримки на повітрі та запобігти утворенню дефектів.

3. Виявлено розвиток відновних процесів на внутрішніх границях розділу і в першу чергу на інтерфейсі Cr/Si за рахунок ефекту «дальнодії» внаслідок йонного бомбардування: в результаті ця границя зміщується в бік підкладки на 3,7 нм, що практично нівелює зменшення товщини плівки за рахунок розпилення шару Ni.

4. Комп'ютерне моделювання процесу йонного бомбардування металевієї поверхні методом Монте-Карло дозволило проаналізувати розподіл кількості вакансій та концентрації втілених йонів за глибиною плівки в залежності від енергії первинного пучка та підтвердити ефект «дальнодії».

5. За допомогою спектроскопії характеристичних втрат енергії електронів показано, що після йонної обробки, незалежно від режиму, відбувається релаксація кристалічної ґратки як типу стиснення (V), так і типу «розширення» (Ni), що підвищує стабільність приповерхневих шарів.

6. Показано, що витримка в атмосфері атомарно чистого кисню впродовж 24 годин нанорозмірних плівок після попередньої йонної обробки не супроводжується суттєвими змінами їх атомної та електронної структури, а також фізико-хімічних властивостей поверхні.

7. Підсумовуючи проаналізовані характеристики стартап-проекту «Розробка корозійностійких тонкоплівкових елементів мікроприладобудування»,

можна зробити висновок, що запропонована технологія є потенційним претендентом на успіх, оскільки її впровадження дозволить збільшити термін експлуатації інтегральних схем без використання захисних покриттів з благородних металів.

8. Позитивна динаміка ринку з ризиками загального характеру, такими як несприятливі глобальні економічні умови та наявність конкурентно спроможних компаній, також підтверджує можливість подальшого впровадження запропонованого стартап-проект завдяки значному здешевленню кінцевої продукції за умови його реалізації.

9. На основі вище зазначеного аналізу шкідливих та небезпечних факторів можна зробити висновок, що мікроклімат, організація робочого місця, освітлення в лабораторії відповідають вимогам санітарних норм. А рівень шуму, вібрацій та випромінювання не перевищують допустимих норм. Запропоновано заходи для уникнення травмування в процесі проведення даної науково дослідницької роботи

CONCLUSIONS

1. Modification of the surface and interfaces of Ni / Cu / Cr and Ni / Cu / V thin films has been investigated after ionic treatment with energy in the range from 400 eV to 2000 eV and duration from 5 minutes to 40 minutes using a set of structural and spectral methods.

2. Ion bombardment regimes have been determined, in which oxygen content in the volume of nanosized films is reduced due to reduction processes - 800 eV (20 minutes) and 600 eV (30 minutes). Ion treatment allows to reduce oxidation processes under the conditions of the subsequent long endurance in air and to prevent formation of defects.

3. Reduction processes at the internal interface and primarily at the Cr / Si interface due to the effect of "long-range" due to ion bombardment: as a result, this boundary is shifted toward the substrate by 3.7 nm, which virtually eliminates the decrease in film thickness. due to the spraying of the Ni layer.

4. Computer simulation a metal surface subjected to ion bombardment process allowed to analyze the distribution of vacancies quantity and the concentration of implanted ions in the depth of the film depending on the primary beam energy and confirm the "long-range" effect.

5. Spectroscopy of the characteristic electron energy losses shows that after ionic treatment, regardless of the mode, relaxation of the crystal lattice was observed, this kind of relaxation increases near-surface layers stability.

6. It is shown that the exposure in the atmosphere of atomically pure oxygen for 24 hours of nanosized films after previous ionic treatment is not accompanied by significant changes in their atomic and electronic structure, as well as physicochemical properties of the surface.

7. Summarizing the analyzed characteristics of the start-up project "Development of corrosion-resistant thin-film elements of microinstruments", we can conclude that the proposed technology is a potential contender for success, as its

implementation will increase the service life of integrated circuits without usage of protective coatings.

8. The positive dynamics of the market with general risks, such as unfavorable global economic conditions and the presence of competitive companies, also confirms the possibility of further implementation of the proposed start-up project due to the significant reduction in the cost of final products.

9. Based on the above analysis of harmful and dangerous factors, we can conclude that the microclimate, organization of the workplace, lighting in the laboratory meet the requirements of sanitary norms. And the level of noise, vibration and radiation does not exceed the permissible norms. Measures to avoid injury in the process of the research work are proposed

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ugaste Ü. Dependence of diffusion paths on thermodynamic factors in ternary systems / Ü. Ugaste, J. Priimets, T. Laas // Def. Dif. Forum, 2008. – Vol. 277. – P. 115-120.
2. Cu/Ni/Au multilayers by electrochemistry: A crucial system in electronics - A critical review. / A. Bahramian, M. Eyraud, F. Vacandio, P. Knauth // Microelectronic Engineering, 2019. – Vol. 206, – P. 25–44.
3. Effect of Low-Energy Inert-Gas Ion Bombardment of the Metal Surface on the Oxygen Adsorption and Oxidation / M.O. Vasylyev, S.I. Sidorenko, S.M. Voloshko, T. Ishikawa // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., 2015. – Sect. B, 354. – P. 28.
4. Заячук Д.М. Нанотехнології і наноструктури / Д.М. Заячук – Львів: В-во Національного університету “Львівська політехніка”, 2009. – 98 с.
5. Алфимова М.М. Занимательные нанотехнологии / М.М. Алфимова – М.: БИНОМ, 2011. – 6 с.
6. Ковшов А.Н. Основы нанотехнологии в технике: учебное пособие для вузов 2-е изд. / А.Н. Ковшов, Ю.Ф. Назаров, И.М. Ибрагимов – М.: Издательский центр «Академия», 2011. – 240 с.
7. Справочник по микроскопии для нанотехнологии: пер. с англ./ под ред. Нан Яо, Чжун Лин Ван. – М.: Научный мир, 2011. – 712 с.
8. Щука А.А. Нанoeлектроника. 2-е изд / А.А. Щука – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2017. – 342 с.
9. Патрушева Т.Н. Сенсорика. Современные технологии микро- и нанoeлектроники: учебное пособие / Т. Н. Патрушева; М.: ИНФРА-М; Красноярск: СФУ, 2014. – 272 с.
10. Кларк Э.Р. Микроскопические методы исследования материалов / Э.Р. Кларк, К.Н. Эберхардт; пер. с англ. С. А. Баженова. – М.: Техносфера, 2007. – 371 с.
11. Huang Z.H. A combination of self-assembled monolayer and hydrophobic conformal coating for anti-corrosion of Cu/NiP/Au 3D circuitry in artificial sweat

solution/ Z.H. Huang, Y.J. Zhou, W. He // Surf. Coat. Technol. Vol. 320, 2017. – P. 126–131.

12. Assessment of the composite behavior of different Ni/Cu multilayer composite systems / J. Lamovec, V. Jović, I. Mladenović et. al. // 2014 29th International Conference on Microelectronics Proceedings, MIEL 2014. – P. 83–186.

13. Effect of copper content on the properties of electroless Ni–Cu–P coatings prepared on magnesium alloys / J. Liu, Z. Tian, X. Wang et. al. // Appl. Surf. Sci. Vol. 356, 2015. – P. 289 – 293.

14. Self-lubricating Ni-P-MoS₂ composite coatings / Y. He, S.C. Wang, F.C. Walsh et. al. // Surf. Coat. Technol. 307, 2016. – P. 926–934.

15. Effect of complexing agent in Ni-P coating on Cu substrate / M.S. Nur Ariffah, M.S. Nurulakmal, A.S. Anasyida, E.K. Shiu // Mater. Sci. Forum 819, 2015. – P. 97 – 102.

16. Corrosion resistance of electroless Ni-Cu-P ternary alloy coatings in acidic and neutral corrosive mediums / M. Cissé, M. Abouchane, T. Anik et. al. // Int. J. Corros., 2010. – P.1 – 9.

17. Взаимодействие атомных частиц с твердым телом/ Л.В. Вишневецкая, В.В. Ильин, А.Ф. Первеев, Л.А. Черезова – Минск: Радиотехн. ин-т. 1981. С. 58.

18. Белоус В.А. Ионно-плазменная обработка материалов в высокоплотных потоках газовой плазмы/ В.А. Белоус // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні, 2001. №1. – С. 80 – 85.

19. Пористость конденсата хрома, получаемого из плазмы вакуумной дуги / В.А. Белоус, Г.Н. Картмазов, В.В. Миронов и др. // ИВАНТ, 1998. Вып. 3(69). – С. 143 – 145.

20. Белоус В.А. Ионное распыление материалов в высокоплотных плазменных потоках/ В.А. Белоус // Радиоэлектроника и информатика; 2001. № 3. – С. 27 – 31.

21. Носов Г.И. Влияние ионного облучения на модификацию поверхности сплава на основе циркония / Г.И. Носов, И.Е. Калинина, В.А. Белоус // ИМТОМ, 2001. № 1(12). – С. 36 – 40.

22. Черепин В.Т. Методы и приборы для анализа поверхности материалов: Справочни / В.Т. Черепин, М.А. Васильев – Киев: Наукова Думка, 1982. – 400 с.
23. Проценко І.Ю. Прилади і методи дослідження плівкових матеріалів: навчальний посібник / І.Ю. Проценко, А.М. Черноус, С.І. Проценко – Суми: Вид-во СумДУ, 2007. – 264 с.
24. Векслер В.И. Вторичная ионная эмиссия металлов / В.И. Векслер – М.: Наука, 1978. – 240 с.
25. Ziegler J. F. The Stopping of Energetic Light Ions in Elemental Matter / J.F. Ziegler // J. Appl. Phys / Rev. Appl. Phys., 1999. Vol. 85. – P. 1249 – 1272.
26. Йохна М.А. Економіка і організація інноваційної діяльності: Навч. посіб / М.А. Йохна, В.В. Стадник – К.: Видавничий центр «Академія», 2005. – 400с.
27. Петрович Й.М. Організація виробництва: Підпр. / Й.М. Петрович, Г.М. Захарчин – Львів: «Магнолія плюс», 2005. – 400 с.
28. Економіка та організація виробництва, підручник / В.Г. Герасимчук, А.Е. Розенплєнер, В.І. Кривда. – Київ: Знання, 2007. – 678 с.
29. Микитюк П.П. Інноваційна діяльність. Навч. посіб. / П.П. Микитюка, Б.Г. Сеніва. – К: ЦУЛ., 2009. – 392 с.
30. Герасимчук В.Г. Економіка і організація виробництва: Навч. Посібник / В.Г. Герасимчука, А.Е. Розенплєнер, В.І. Кривда. – К. : Політехніка, 2007. – 167 с.
31. Закон України «Про охорону праці»
32. Основи охорони праці: підручник / К.Н. Ткачук, М.О. Халімовський, В.В. Зацарний та ін. – К.:Основа, 2011. – 474 с.
33. ГОСТ 12.0.003-74. ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация.
34. ДСанПІН 3.3.2.007-98 Державні санітарні правила і норми роботи з візуальними дисплейними терміналами електронно-обчислювальних машин
35. ДСН 3.3.6.042-99 Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень
36. ДБН В.2.5-28-2006 Природне і штучне освітлення

37. ДСН 3.3.6.037-99 Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку

38. ДНАОП 0.00-1.32-01 "Правила устройства электроустановок. Электрооборудование специальных установок"

39. Охорона праці та промислова безпека: навч. посіб / К.Н. Ткачук, В.В. Зацарний, С.Ф.Каштанов та ін. – К.: Лібра, 2010. – 559 с.