

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
ІНЖЕНЕРНО-ФІЗИЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ФІЗИКИ МЕТАЛІВ

«На правах рукопису»
УДК 669.11.018:621.785 _____

«До захисту допущено»
В.о. завідувача кафедри
_____ Є.В. Іващенко
(підпис)
“ ___ ” _____ 2018 р.

Магістерська дисертація
на здобуття ступеня магістра
зі спеціальності 132 – Матеріалознавство

на тему: «Дефектно-градієнтно-індукований масоперенос у тонких шарах
3d-металів»

Виконав:

студент VI курсу, групи ФМ-61м

Перваков Микола Олександрович _____

Керівник:

д.ф.-м.н., професор КФМ, Волошко С.М. _____

Консультант з нормоконтролю:

асистент КФМ, Шаповалова Н.А. _____

Консультант з охорони праці:

доцент, к.т.н., Зацарний В.В. _____

Рецензент:

к.т.н., доц. Доній О.М. _____

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

Студент _____
(підпис)

Київ – 2018 року

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Інженерно-фізичний факультет
Кафедра фізики металів

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-науковою програмою
Спеціальність (спеціалізація) – 132 «Матеріалознавство» (Фізичне матеріалознавство)

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. завідувача кафедри

_____ Є.В. Іващенко

« ___ » _____ 2018 р.

ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту
Первакову Миколі Олександровичу

1. Тема дисертації «Дефектно-градієнтно-індукований масоперенос у тонких шарах $3d$ -металів», науковий керівник дисертації Волошко С.М. д.ф.-м.н., професор КФМ, затверджені наказом по університету від «22» березня 2018 р. № 994-с
2. Термін подання студентом дисертації _____
3. Об'єкт дослідження: нанорозмірні плівки V на монокристалічних підкладинках $\text{SiO}_2(001)$, $\text{MgO}(100)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, $\text{SrTiO}_3(100)$ та плівкові композиції на основі перехідних металів $\text{Ni/Cu/V/Si}(001)$ та $\text{Ni/Cu/Cr/Si}(001)$ у вихідному стані, після термічного відпалу та низькоенергетичного іонного опромінення.
4. Предмет дослідження: особливості оксидоутворення та масопереносу в тонких шарах $3d$ -металів, індуковані наявністю градієнтів концентрації та дефектів кристалічної будови за умов термічного та іонного впливу.
5. Перелік завдань, які потрібно розробити:
 - 1) огляд сучасних літературних джерел за даною тематикою та виявлення перспективних напрямків дослідження;
 - 2) дослідження впливу підкладинки на структуру та особливості термічного окиснення плівок ванадію;

- 3) встановлення закономірностей дефектно-градієнтно-індукованого масопереносу в плівкових композиціях Ni/Cu/V/Si(001) та Ni/Cu/Cr/Si(001) після термічного відпалу та низькоенергетичного іонного опромінення;
- 4) визначення впливу низькоенергетичного іонного опромінення на процеси оксидоутворення в багатошарових системах на основі 3d-металів

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу: Тема роботи (слайд); актуальність роботи (слайди); мета роботи (слайд); методи дослідження (слайд); результати (слайди); висновки (слайд).

7. Орієнтовний перелік публікацій: стаття: Небога О.С. Вплив проміжних шарів Ag і Cu на температурні інтервали фазових перетворень у плівкових композиціях Pt/Fe / О.С. Небога, М.О. Перваков, С.І. Сидоренко, І.А. Владимирський // Металофізика і новітні технології. – 2016. – т.38. – №12. – С. 1599–1609.

8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Нормоконтроль	Шаповалова Н. А., ас		
ОП та безпека в НС	Зацарний В. В., доц.		

9. Дата видачі завдання _____

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Визначення та узгодження теми МД		
2	Проведення літературного огляду		
3	Розробка методики експериментів		
4	Підготовка першого та другого розділів		
5	Виконання експериментальних досліджень		
6	Обробка результатів та підготовка третього розділу		
7	Розробка стартап проекту		
8	Написання розділу про охорону праці		
9	Попередній захист		
10	Захист на засіданні ЕК		

Студент

М.О. Перваков

Науковий керівник дисертації

С.М. Волошко

РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація: 126 сторінок, 39 рисунків, 15 таблиць, 94 джерела.

НАНОРОЗМІРНІ ПЛІВКИ, МАСОПЕРЕНОС, ОКСИДОУТВОРЕННЯ, СИНХРОТРОННЕ ВИПРОМІНЮВАННЯ, ДЕФЕКТНА СТРУКТУРА

Об'єкт дослідження: нанорозмірні плівки V на монокристалічних підкладках $\text{SiO}_2(001)$, $\text{MgO}(100)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, $\text{SrTiO}_3(100)$ та плівкові композиції $\text{Ni/Cu/V/Si}(001)$ та $\text{Ni/Cu/Cr/Si}(001)$ у вихідному стані, після термічного відпалу та низькоенергетичного іонного опромінення.

Мета роботи: встановлення закономірностей процесів оксидування та масопереносу в моно- та багатошарових плівкових системах на основі 3d-металів за умов термічного та йонного впливу.

Методи дослідження: мас-спектрометрія вторинних іонів, мас-спектрометрія вторинних нейтралей, трансмісійна електронна мікроскопія, електронографія, структурний аналіз із використанням синхротронного випромінювання, резистометрія.

Предмет дослідження: особливості оксидування та масопереносу в тонких шарах 3d-металів, індуковані наявністю градієнтів концентрації та дефектів кристалічної будови за умов термічного та іонного впливу.

Наукова новизна: Окиснювальна здатність зовнішньої поверхні тонких плівок ванадію визначається дальнодіючим впливом структури перехідного шару на межі поділу з підкладкою і залежить від типу кристалічних ґраток плівки та підкладки і ступеня невідповідності між ними; аморфна структура такого перехідного шару гальмує процеси окиснення.

Інтенсивність термічного окиснення плівок ванадію є максимальною для випадку дефектно-градієнтно-індукованого механізму масопереносу кисню: формування текстури в напрямку, перпендикулярному до зовнішньої поверхні, створює повздовжні дефектні шляхи з границь зерен та потрійних стиків границь зерен для прискореної дифузії кисню.

Низькоенергетичне іонне опромінення зовнішньої поверхні багат шарових нанорозмірних композиції Ni/Cu/V/Si(001) та Ni/Cu/Cr/Si(001) при певних порогових значеннях енергії та часу обробки (1400 eV, 10 хв) ініціює перебіг процесів масопереносу між компонентами в об'ємі зразка за дефектно-градієнтно-індукованим механізмом.

Наявність градієнту концентрації дефектів по товщині плівкового матеріалу виступає в якості додаткової до градієнту концентрації рушійної сили дифузійного масопереносу.

Низькоенергетична іонна активація поверхні нанорозмірних плівкових композицій на основі 3d-металів в інтервалі енергій 600 eV – 800 eV та тривалостей обробки 20 хвилин – 30 хвилин дозволяє досягти суттєвого зменшення концентрації оксидів основних компонентів і підвищення корозійної стійкості.

Практичне значення: Наукові результати, отримані в даній роботі, представляють практичний інтерес для розробки режимів термічного та низькоенергетичного йонного оброблення при отриманні наперед заданих поверхневих та об'ємних структурно-фазових станів у тонкоплівкових технологіях мікроприладобудування.

Робота виконувалась в рамках держбюджетних тем № 2101 ф «Вплив йонного опромінення на структуру, абсорбційну здатність та корозійні властивості нанорозмірних металевих композицій» та № 2102 п «Наукові основи механохімічного УЗУО-синтезу зносостійких покриттів конструкційних сплавів авіаційної техніки для підвищення військової спроможності» на замовлення МОН України.

ABSTRACT

Master's dissertation: 126 pages, 15 tables, 39 figures, 94 literature sources.

NANOSCALED FILMS, MASS TRANSFER, OXIDATION, SYNCHROTRON RADIATION, DEFECT STRUCTURE

Object of work: nanosized V films on single-crystal substrates $\text{SiO}_2(001)$, $\text{MgO}(100)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, $\text{SrTiO}_3(100)$ and $\text{Ni/Cu/V/Si}(001)$ and $\text{Ni/Cu/Cr/Si}(001)$ in the initial state, after thermal annealing and low-energy ion irradiation.

Aim of work: to establish the regularities of processes of oxide formation and mass transfer in monolayer and multilayer film systems based on *3d*-metals under thermal and ion effects conditions.

Investigation methods: mass spectrometry of secondary ions, secondary neutral mass spectrometry, transmission electron microscopy, electron diffraction, structural analysis using synchrotron radiation, resistometry.

Subject of research: peculiarities of oxidation and mass transfer in thin layers of *3d*-metals, induced by presence of gradients concentration and defects of crystalline structure under conditions of thermal and ionic effects.

Scientific novelty: The oxidizing ability of the surface of thin films of vanadium is determined by the long-range effects of the structure transition layer on the interface between the substrate and depends on the type of crystal lattice of the film and the substrate and the degree of discrepancy between them; The amorphous structure of such a transition layer slows down the oxidation processes.

The intensity of thermal oxidation of vanadium films is maximal for the case of a defect-gradient-induced mechanism of mass transfer of oxygen: the formation of a texture in the direction perpendicular to the surface creates longitudinal defective paths from the grain boundaries and triple joints of the grain boundaries for accelerated diffusion of oxygen.

Low-energy ion irradiation of the outer surface of multilayer nanosized $\text{Ni/Cu/V/Si}(001)$ and $\text{Ni/Cu/Cr/Si}(001)$ compositions at certain energy thresholds and processing time (1400 eV, 10 min) initiates the process of mass transfer between components in the sample volume for a defect-gradient-induced mechanism.

The presence of a gradient of defect concentration on the thickness of the film material acts as an additional gradient of the concentration of the driving force of the diffusion mass transfer.

Low-energy ion activation of 3d-metal nanosized film compositions in the energy range 600 eV – 800 eV and processing time of 20 minutes – 30 minutes allows to achieve a significant decrease in the concentration of oxides of the main components and increase corrosion resistance.

The practical importance: The scientific results obtained in this paper are of practical interest for the development of thermal and low energy ion treatment regimes in obtaining pre-defined surface and volume structural-phase states in thin-film microprilamentation technologies.

The work was carried out within the framework of state budget issues No. 2101 f «Impact of ion irradiation on structure, absorption capacity and corrosion properties of nanosized metal compositions» and No. 2102 p «Scientific bases of mechanochemical UDF-synthesis of wear-resistant coatings of structural alloys of aviation equipment for increasing military capability» to order of MES of Ukraine.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ	11
ВСТУП.....	12
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	15
1.1 Области застосування плівок ванадію та його оксидів.....	15
1.2 Перспективи використання діоксиду ванадію в оксидній електроніці.....	16
1.3 Використання плівок ванадію в мікроелектроніці	17
1.4 Мікроактуатори	19
1.5 Магнітооптичні високощільні носії інформації.....	21
1.6 Електричні властивості.....	24
1.7 Оптичні властивості.....	26
1.8 Вплив методів та режимів напилення плівок ванадію на структуру та властивості	27
1.9 Загальні відомості про оксиди ванадію	29
1.10 Вплив іонного бомбардування на корозійну стійкість сплавів.....	32
1.11 Збільшення корозійної стійкості металів, опромінених іонами гелію	33
1.12 Модифікація поверхні тонких плівок шляхом іонного бомбардування	35
1.13 Висновки до розділу 1	40
2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ	41
2.1 Матеріали дослідження	41
2.2 Магнетронний метод отримання тонкоплівкових матеріалів	42
2.3 Одержання нанорозмірних плівок V методом електронно-променевого осадження.....	43
2.4 Параметри іонної обробки нанорозмірних плівкових систем.....	49
2.5 Методи дослідження	50
2.5.1 Вторинно-іонна мас-спектрометрія (ВІМС)	50
2.5.2 Метод мас-спектрометрії вторинних нейтральних часток	56
2.5.3 Метод синхротронного структурного аналізу	58
2.5.4 Просвічувальна (трансмісійна) електронна мікроскопія.....	61

2.5.5 Електронографія.....	64
2.5.6 Чотиризондовий метод визначення електроопору під час відпалу.....	65
2.6 Висновки до розділу 2	67
3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	69
3.1 Структура та особливості термічного окиснення плівок ванадію на підкладках SiO ₂ (001), MgO(100), Al ₂ O ₃ (0001), SrTiO ₃ (100)	69
3.2 Вплив термічної та низькоенергетичної іонної обробки на структуру, фазовий та хімічний склад нанорозмірної системи Ni/Cu/V/Si(001).....	79
3.3 Вплив низькоенергетичної іонної обробки на структуру, фазовий та хімічний склад нанорозмірної системи Ni/Cu/Cr/Si(001)	81
3.3.1 Фазовий склад та пошаровий перерозподіл елементів за даними вторинно-іонної мас-спектрометрії після опромінення.....	81
3.3.2 Закономірності масопересення за методом мас-спектрометрії вторинних нейтральних частинок	87
3.3.3 Підвищення корозійної стійкості за рахунок низькоенергетичної іонної активації зовнішньої поверхні.....	89
3.4 Висновки до розділу 3	90
4 РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП-ПРОЕКТУ.....	92
4.1 Опис ідеї проекту (товару, послуги, технології).....	92
4.2 Висновки до розділу 4	97
5 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНІЙ СИТУАЦІЇ	99
5.1 Вступ.....	99
5.2 Аналіз роботи в приміщенні	99
5.2.1 Вимоги до організації робочого місця.....	102
5.2.2 Склад повітря робочої зони	103
5.3 Освітлення.....	103
5.3.1 Аналіз природного освітлення.....	104
5.3.2 Аналіз штучного освітлення	107
5.4 Аналіз шуму та вібрації.....	109
5.5 Електричний струм	110

5.6 Забезпечення безпеки та запобігання надзвичайним ситуаціям	112
5.7 Висновки до розділу 5	113
ВИСНОВКИ	114
CONCLUSIONS	116
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	118

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ

РФС – рентгенівська фотоемісійна спектроскопія

ДПЕ – дифракція повільних електронів

МСКЕ – Месбаурівська спектроскопія на конверсійних електронах

ГІС – гібридна інтегральна схема

ПСМР – постійний струм магнетронного розпилення

ВПМР – високо потужне імпульсне магнетронне розпилення

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія

ВІМС – вторинно-іонна мас-спектрометрія

МСВН – мас-спектрометрія вторинних нейтралей

ВІЕ – вторинно-іонна емісія

ПЕМ – просвічуючий електронний мікроскоп

ВУП – вакуумний універсальний пост

ТКЛР – термічний коефіцієнт лінійного розширення

ГЦК – гранецентрована кубічна гратка

ОЦК – об'ємцентрована кубічна гратка

ДН – дислокації невідповідності

НДР – науково-дослідна робота

ВСТУП

Тонкі плівки оксидів ванадію є перспективним матеріалом сенсорної електроніки завдяки наявності фазового переходу «метал-діелектрик». Тому переважна кількість досліджень стосується різних аспектів формування та використання саме оксидів ванадію [1-3].

Однак не менший практичний інтерес представляють і тонкі плівки ванадію, які можуть застосовуватися, наприклад, в якості адгезійного підшару, дифузійного бар'єру або захисного покриття. Їх одержують зазвичай або магнетронним осадженням, або за допомогою електронно-променевої гармати у надвисокому вакуумі.

Але висока спорідненість ванадію до кисню створює проблему його взаємодії як з елементами підкладки [4], так і з домішковими атомами кисню залишкової атмосфери [5].

Така взаємодія може істотно вплинути на виготовлення пристрою і погіршити відтворюваність властивостей. Перш за все це стосується електричних та оптичних властивостей, які досить добре досліджені.

З точки зору магнітних властивостей процеси оксидоутворення у тонких плівках ванадію також важливі. Явище магнетизму на поверхні перехідних металів використовується при створенні магніто-оптичних високощільних носіїв інформації. Парамагнітний ванадій може ставати феромагнетиком у двох моношарах на поверхні Ag(100) и Fe(100) [6], однак магнітний момент надзвичайно чутливий до забруднення киснем [7].

В системі V-O наявні більше 20 сполук [8], більшість з яких мають стехіометричний склад (із вмістом кисню від 60 ат.%) і досить добре вивчені.

Оксиди ванадію, що належать до області діаграми з вмістом кисню < 60 %, не є стехіометричними сполуками. Області гомогенності даних оксидів постійно уточнюються, а процеси їх формування, особливо у тонких плівках, вивчені недостатньо. Розчинність кисню в масивному ванадії (β -фаза) складає від 4 % ($T_{\text{кімн}}$) до 17 % (1938 K). При утворенні твердого розчину атоми кисню

розташовуються в октаедричних порах, ОЦК ґратка ванадію спотворюється та трансформується у об'ємно-центровану тетрагональну. Оскільки кут між вісями a та c трохи більший за 90° , тому пропонується вважати її псевдотетрагональною [9].

Тип підкладки суттєво впливає на структуру тонких плівок ванадію та процеси окиснення при відпалі. На відміну від відпалу у атмосфері кисню, який зазвичай використовується для формування стехіометричних оксидів ванадію, у даній роботі зразки відпалюються у низькому вакуумі 10^{-3} Па, що створює можливість дослідити початкові стадії оксидоутворення. Ще однією особливістю є використання синхротронного випромінення для проведення структурних досліджень і визначення параметрів кристалічної ґратки. І нарешті, використана методика осадження дозволила одержати нанокристалічні плівки ванадію.

Також на сьогодні досягнення високого технологічного рівня мікро- і наноприладобудування неможливо уявити без методів іонно-променевої та іонно-плазмової модифікації матеріалів, які дозволяють змінювати фізико-хімічні, механічні, електричні та магнітні властивості, тонку структуру поверхні матеріалів, забезпечують можливість проведення практично усіх основних технологічних операцій. З фізичної точки зору об'єднуючим моментом цих двох методів є інтенсифікація перебігу нерівноважних процесів масопереносу, фазових та структурних перетворень на субмікронному та нанометровому рівнях.

На теперішній час накопичена значна кількість експериментальних і теоретичних результатів відносно сфокусованих іонних пучків достатньо високої енергії (> 10 кеВ). Однак для сучасних технологій особливий інтерес представляє діапазон низьких енергій (< 3 кеВ) для запобігання радіаційних пошкоджень виробів, що обробляються. При цьому має забезпечуватися задана середня енергія пучка з мінімальним розкидом; густина струму іонного пучка для досягнення задовільної повторюваності має бути не нижчою $0,5 \text{ мА/см}^2 \div 1 \text{ мА/см}^2$, тоді як підвищення густини струму до значень вищих за 10 мА/см^2 нашоухується на проблеми теплових пошкоджень [10].

Досліджувані плівкові системи можуть використовуватись в якості провідних елементів інтегральних схем. Зокрема, мідь широко застосовується як матеріал для комутації елементів інтегральних схем. Для покращення адгезії з керамічними та скляними підкладками вводять прошарок хрому, титану або ванадію. У якості захисного покриття наносять шари нікелю або золота. На даний момент використовується чотиришарова система з додаванням поверхневого прошарку золота в якості антикорозійного матеріалу на поверхні плівки Cr/Cu/Ni. Однак, за допомогою іонної обробки поверхні трикомпонентної плівкової композиції можна досягти підвищення корозійної стійкості без додавання шару золота.

Предметом дослідження є особливості оксидоутворення та масопереносу в тонких шарах 3d-металів, індуковані наявністю градієнтів концентрації та дефектів кристалічної будови за умов термічного та йонного впливу.

Об'єктом дослідження є нанорозмірні плівки V на монокристалічних підкладках $\text{SiO}_2(001)$, $\text{MgO}(100)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, $\text{SrTiO}_3(100)$ та плівкові композиції Ni/Cu/V/Si(001) та Ni/Cu/Cr/Si(001) у вихідному стані, після термічного відпалу та низькоенергетичного іонного опромінення.

Метою даної роботи є встановлення закономірностей процесів оксидоутворення та масопереносу в моно- та багатошарових плівкових системах на основі 3d-металів за умов термічного та йонного впливу.

Для досягнення поставленої мети були визначені **задачі дослідження**:

- Огляд сучасних літературних джерел за даною тематикою та виявлення перспективних напрямків дослідження;
- Дослідження впливу підкладки на структуру та особливості термічного окиснення плівок ванадію;
- Встановлення закономірностей дефектно-градієнтно-індукованого масопереносу в плівкових композиціях Ni/Cu/V/Si(001) та Ni/Cu/Cr/Si(001) після термічного відпалу та низькоенергетичного іонного опромінення;
- Визначення впливу низькоенергетичного іонного опромінення на процеси оксидоутворення в багатошарових системах на основі 3d-металів.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Области застосування плівок ванадію та його оксидів

Для оксидів ванадію спостерігається фазовий перехід «напівпровідник - метал» в діапазоні температур, який залежить від співвідношення O/V. Такий фазовий перехід II роду є оберненим та супроводжується різкою зміною кристалографічних, оптичних та електричних властивостей.

Оксиди ванадію є хромогенними матеріалами та змінюють свої оптичні властивості через фотонне випромінювання (фотохромні), зміну температури (термохромні) та зміни напруги (електрохромні). Такі властивості можуть бути використані для створення покриттів енергоефективних «розумних вікон», а також електричних та комутаційних пристроїв. Тонкі плівки VO_2 і V_2O_3 , як було встановлено, показують високий термохромізм в інфрачервоній області. Електрохромні матеріали на основі оксидів ванадію знайшли своє застосування для інформаційних дисплеїв, дзеркал перемінного відображення, «розумних вікон» та поверхонь зі змінною випромінювальною здатністю.

Системи V-O широко застосовуються у пристроях пам'яті та датчиках температури. Болметри використовуються в теплових камерах, камерах нічного бачення, пристроях для спостереження та знаходження мін, пристроях для раннього виявлення пожежі, засобах медичної візуалізації та приладах виявлення витоку газу.

Очевидно, що фазовий перехід в оксидах ванадію представляє високий технологічний інтерес. Широким полем для досліджень є визначення ролі оксидів ванадію в розумних матеріалах, робочого принципу та механізму їх дії, методів підвищення їх ефективності та параметрів контролю [11].

1.2 Перспективи використання діоксиду ванадію в оксидній електроніці

Оксидна електроніка є одним із таких перспективних підходів, що дозволили б пришвидшити розвиток інформаційної техніки. Це новий напрямок електроніки, заснований на унікальних властивостях та фізичних явищах, зокрема, переході метал-діелектрик сильно корельованих оксидів металів. Перехід Мотта діоксиду ванадію є саме тим явищем, яке дослідники вважають нарізним каменем оксидної електроніки. На даний час діоксид ванадію розглядається як найбільш придатний матеріал для реалізації, оскільки в цьому матеріалі перехід Мотта супроводжується стрибком провідності на 5 порядків, в той час як у легованого кремнію такої стрибкоподібної зміни немає [12].

Також оксиди ванадію використовуються в:

- чутливих елементах радіаційного контролю;
- мікро-електромеханічних системах;
- аморфні плівки діоксиду ванадію в необмежених резисторів;
- газочутливі сенсори (зміна оптичних властивостей за рахунок зворотної хемосорбції активних газів на їх поверхні);
- оптичні фільтри та регулятори;
- пристрої з ефектом перемикання опору на основі структур метал-оксид-метал;
- перемикачі-мемристори на основі структури метал-оксид-метал, котрі використовуються для створення пристроїв пам'яті великої ємності;
- покриттях для сонячних елементів;
- в акумуляторах потужних літієвих батарей пентаоксид ванадію служить катодом;
- унікальний матеріал, котрий не може бути виявленим за допомогою інфрачервоних камер – для маскуванню у військовій справі [13].

1.3 Використання плівок ванадію в мікроелектроніці

Найпоширенішим матеріалом тонкоплівкових провідників і контактних ділянок в гібридних інтегральних схемах підвищеної надійності є золото з підшаром хрому, ніхромом або титану. Підшар забезпечує високу адгезію, а золото - потрібну електропровідність, високу корозійну стійкість, можливість пайки і зварювання. Товщина плівкового провідника зазвичай становить 0,5 мкм – 1,0 мкм. В апаратурі з менш жорсткими вимогами до надійності в якості провідників використовують плівки міді або алюмінію з підшаром хрому, ніхромом, ванадію і титану. Для запобігання окисдування міді і поліпшення умов спаювання або зварювання мідні контактні ділянки покривають хромом, нікелем, золотом або ванадієм.

Для пайки їх доцільно легувати зануренням схеми в припій, при цьому інші плівкові елементи повинні бути захищені. Алюміній має досить високу корозійну стійкість і може використовуватися як з захисним покриттям нікелю або ванадію для забезпечення можливості пайки, так і без нього [14].

Також ванадієві плівки можуть використовуватись при виготовленні надвисоких інтегральних схем з двома рівнями металізації. У способі, що включає створення нижнього рівня розводки на основі алюмінію на напівпровідниковій пластині зі сформованими активними областями, нанесення шару діелектрика між рівнями на основі двоокису кремнію, полум'яне травлення діелектрика, видалення маски, нанесення шару металу і створення в ньому верхнього рівня розводки, маску для розкриття контактних вікон створюють у вигляді двошарової системи нанесенням ванадію товщиною 0,08 мкм – 0,12 мкм і фоторезиста товщиною 1,5 мкм – 2,2 мкм. Травлення діелектрика проводять у плазмі C_3F_8 при значеннях тиску 60 Па – 180 Па та щільності потужності близько $0,1 \text{ Вт/с}^2 - 0,3 \text{ Вт/с}^2$. Сутність даного способу полягає в тому, що для уникнення закороток між двома рівнями розводки створюють двошарову систему з ванадію і фоторезиста. Викликано це тим, що при проведенні високотемпературних операцій після створення першого рівня розводки на основі Al на останній створюються бугорки, причому висота окремих бугорків може сягати приблизно

2 мкм. Рельєф бугорків повторюється на неорганічному діелектрику. Маска для травлення контактів створюється наступним чином: напилюють ванадій, наносять фоторезист, проводять експонування і розкриття контактних вікон в фоторезисті, хімічне розкриття контактів у ванадію. Якщо товщина фоторезиста виявиться менше 1,5 мкм, горбок виявиться непокритим фоторезистом і в процесі травлення ванадію відбудеться протравлення останнього, а згодом і діелектрика. Збільшення товщини фоторезистивної маски до значення вище 2,2 мкм недоцільно, так як виникають проблеми з розкриттям контактів в фоторезисті через його велику товщину. Введення додаткового підшару ванадію викликано тим, що при травленні міжрівневого діелектрика в C_3F_8 відбувається часткове стравлювання маски фоторезиста, так як товщина маски на місці бугорка значно менше, ніж на плоскій поверхні; тут в першу чергу відбувається її стравлювання, а потім, якщо немає стоп-шару, подальше травлення діелектрика. Вибір ванадію як стоп-шару обумовлений тим фактором, що він стравлюється з дуже низькою швидкістю при травленні в C_3F_8 . При цьому товщини 0,08 мкм досить, щоб протравити оксидну плівку завтовшки до 2 мкм. Використання плівки ванадію товщиною понад 0,12 мкм недоцільно, так як це додаткових переваг не дає, більше того, з ростом товщини ванадію можуть виникнути труднощі при його хімічному травленні. Використання замість ванадію інших металів, наприклад, на основі алюмінію або молібдену неможливо, так як в процесі видалення їх відбувається стравлювання першого рівня розводки [15].

Виготовлення гібридних інтегральних схем (ГІС) за допомогою тонкоплівкових технологій. Суть методу виготовлення тонкоплівкової ГІС полягає в тому, що рисунок дворівневої комутації формують одночасно на тришаровій провідниковій структурі ванадій-мідь-гальванічна мідь, після чого проводять вирівнювання рельєфу провідник-ізоляція гальванічним нарощуванням. При виготовленні гібридних інтегральних схем (ГІС) за допомогою тонкоплівкових технологій і створення дворівневих тонкоплівкових ГІС, зокрема при виготовленні функціональних пристроїв з високим ступенем інтеграції, використовуються вакуумно осаджені металеві плівки хром-мідь,

ванадій-мідь на діелектричну підкладинку з кераміки. На поверхню діелектричної підкладинки напилюють (хром-мідь-хром) вакуумну металеву плівку і методом фотолітографії формують топологічний малюнок нижнього рівня комутації. Потім напилюють тонку плівку ванадію для захисту поверхні підкладинки від дії органічних реагентів, які використовуються при подальшому формуванні міжшарової ізоляції. У плівці ванадію методом фотолітографії розкривають вікна в місцях міжшарової ізоляції і в них формують ізоляційний шар. Далі захисну плівку ванадію стравлюють і напилюють на поверхню мікроплати суцільний металевий шар ванадій-мідь для формування верхнього рівня провідників методом фотолітографії. Може використовуватися і тришарова провідникова структура, яку отримують послідовним напиленням шару ванадій-мідь-ванадій (1-й шар), гальванічним нарощуванням міді (2-й шар), вакуумним напиленням шару ванадій-мідь (3-й шар).

Однією з основних проблем створення тонкоплівкової ГІС з двома рівнями провідників є отримання надійної міжшарової ізоляції, що забезпечить необхідні параметри ГІС, що працює в жорстких умовах.

Недоліками цих методів є низька ($200\text{ }^{\circ}\text{C} - 250\text{ }^{\circ}\text{C}$) термостійкість ізоляції; нестабільна і часто незадовільна (менш 490 Н/см^2) адгезія верхнього комутаційного шару провідників через зниження температури підкладинки до $170\text{ }^{\circ}\text{C} - 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ в процесі напилення.

З іншого боку, недостатня адгезія верхнього рівня комутації (менш 490 Н/см^2) до ізоляційного шару погіршує якість і надійність ГІС. До того ж на таких платах важко проводити операції по збірці і монтажу компонентів ГІС, зокрема пайку елементів [16].

1.4 Мікроактуатори

У національній лабораторії імені Лоуренса в Берклібув розроблений мікроактуатор на основі оксиду ванадію з питомою потужністю 39 кіловат на кілограм. Таке співвідношення потужності до власної маси ставить його в один ряд з самими потужними двигунами, що були коли-небудь побудовані людиною.

Його потужність менше, ніж головний двигун космічного корабля SpaceShuttle (153 кВт/кг), але більше ніж турбореактивний двигун Боїнга 777 (10 кВт/кг). У своїй «ваговій категорії» з новим мікродвигуном можуть зрівнятися мікроактуатори на основі вуглецевих нанотрубок, але їх гранична кутова швидкість на порядок менше.

Мікродвигун є тонкою V-образну смугу з хрому і діоксиду ванадію, скручену в спіраль довжиною в десяті частки міліметра. При пропусценні електричного струму спіраль намагається розгорнутися, причому відбувається це з великою швидкістю і силою – кутова швидкість досягає 200000 оборотів за хвилину, амплітуда від 500 градусів до 2000 градусів на міліметр довжини. В ході експериментів вчені використовували мікроактуатор в якості катапульти – йому вдалося відкинути об'єкт в 50 разів важче власної маси на відстань в 5 власних довжин. Мікроактуатор дуже надійний - після мільйона операцій ніяких ознак деградації виявити не вдалося. На рисунку 1.1 показаний процес виготовлення подвійної біморфної котушки на основі VO_2 .

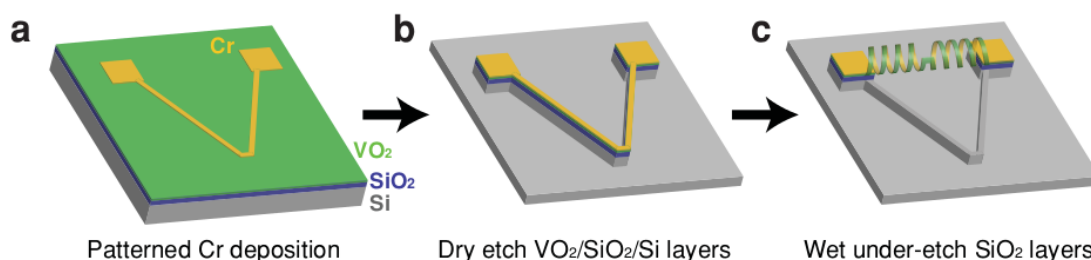


Рисунок 1.1 – Процес виготовлення подвійної біморфної котушки на основі VO_2 [17]

Принцип дії мікроактуатора заснований на фазовому переході, який відбувається в діоксиді ванадію при температурі 68 градусів Цельсія він сильно скорочується в одному вимірі та збільшується в двох інших. Швидкість такого переходу вимірюється у пікосекундах, а здатність виробляти механічну роботу на два порядки вище ніж у п'єзокераміки, і на три порядки вище ніж у м'язових

волокон. Крім зміни розмірів, різко змінюється і провідність - нижче 68 °C діоксид ванадію є діелектриком, а вище - провідником.

На рисунку 1.2 показано залежність швидкості обертання від питомої потужності та порівняння значень з іншими мікроактуаторами.

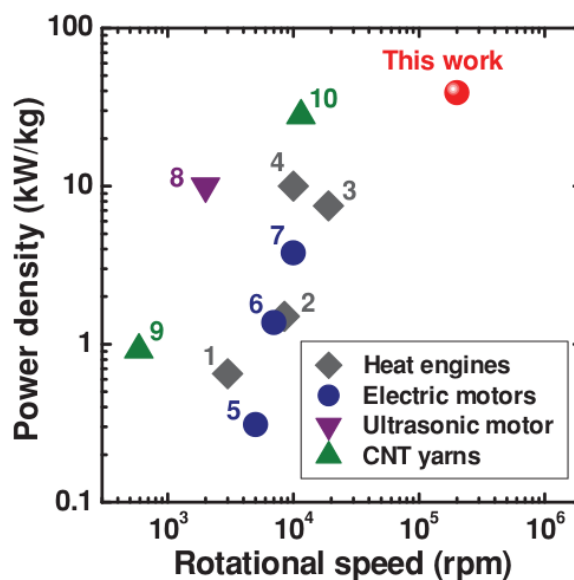


Рисунок 1.2 – Порівняння мікроактуатора з існуючими типами двигунів [17]

На мікрорівні ванадієвий мікроактуатор може бути використаний для створення мініатюрних роботів. Крім того він може діяти, як сенсор наближення - якщо до спіралі, нагрітої до температури, що трохи перевищує температуру фазового переходу, наблизити об'єкт кімнатної температури, вона охолоне, і відбудеться зворотній перехід. Не виключено і використання мікроактуатора як будівельного блоку для створення штучних м'язів роботів великого розміру [17].

1.5 Магнітооптичні високощільні носії інформації

Низькорозмірні системи, такі як тонкі плівки, поверхня і наноструктура яких може характеризуватися магнітними властивостями, що характерні від властивостей в масивному стані. Такі матеріали цікаві для застосування в магнітооптичних високощільних носіях інформації. Парамагнітний ванадій може ставати

феромагнетиком в двох моношарах на поверхні. Цей ефект обговорюється у статті [18].

За останні декілька років, магнетизм на поверхні і інтерфейси перехідних металів привертають значну експериментальну і теоретичну увагу. Зменшення симетрії і координаційного числа надає можливість індукування нових явищ. У цьому контексті, ванадій відіграє основну роль, оскільки передбачається розмірна чутливість магнітного моменту в одному або двох моношарах ванадію на поверхні Ag(100) і Fe(100). Досліджувалися магнітні властивості методом магнітного циркулярного дихроїзму. Ніяких ознак феромагнітного упорядкування в шарі V (1 атомний шар – 2 атомних шарів) на сріблі не було знайдено при температурах нижче 100 К. З іншого боку, спостерігався антиферомагнітний момент для V (1 атомний шар – 25 атомних шарів) на залізній підкладинці при кімнатній температурі. Інтенсивність діхроїчного сигналу зменшується зі збільшенням товщини плівки V.

У даній статті досліджувалися магнітні властивості моношарів ванадію на Ag(100) і Fe(100) за допомогою рентгенівського магнітного кругового дихроїзму. Ванадій грає фундаментальну роль припускаючи значний магнітний момент в одному або двох моношарах ванадію напиленого на поверхню Ag(100) і Fe(100). При температурі 100 К і нижче не було знайдено видимого феромагнітного упорядкування 1 атомний шар – 2 атомних шарів ванадію на підкладинці зі срібла. А в разі напилення 1 атомний шар – 25 атомних шарів ванадію на підкладинку заліза спостерігалось антиферомагнітне вирівнювання при кімнатній температурі. Інтенсивність діхроїчного сигналу була тим нижче, чим більше товщина плівки ванадію. Такий ефект збігається з теоретичними уявленнями і пояснюється тим що, по-перше магнітні моменти, що локалізуються в інтерфейсах (в зоні контакту плівка-підкладинка) зменшуються, і по-друге тому що поверхневий шар двошарової плівки ванадію на Fe(100) магнітно вирівняний паралельно підкладинці.

На підкладинці Ag(100) такий ефект не був зафіксований, авторами роботи. Це пояснюється тим, що рівень магнітного ефекту був занадто малий, нижче чутливості приладу.

Сильний магнітний момент може бути індукований в немагнітних перехідних металах осаджених на Fe(100).

Магнетизм так само може бути індукований в тонких плівках, що напилені на немагнітну підкладинку за рахунок зменшення товщини плівки і модифікації параметрів ґратки.

Тонкі плівки ванадію (1 атомний шар – 25 моношарів) були отримані епітаксіальним ростом на підкладинці Fe(100). Також були досліджені тонкі плівки ванадію (1 атомний шар – 2 моношарів) на підкладинці Ag(100).

Підготовка та дослідження зразків проводилося у вакуумі $2 \cdot 10^{-10}$ мБар. Підкладинку Fe(100) отримували шляхом випаровування 1000 Å заліза з комірки Кнудсена на підкладинку MgO(100). Підкладинка Ag(100) була у вигляді готового монокристалу. Стандартні процедури іонного розпилення і відпалу дозволили підготувати чисту і орієнтовану поверхню підкладинок.

Ванадій осаджувався за рахунок електронного бомбардування чистого ванадію. Товщина регулювалася за допомогою відкаліброваного кварцового резонатора. До зразків прикладалися магнітне поле величиною 250 Е уздовж кристалографічної осі (100) [18].

Для вивчення структурних властивостей тонких плівок V на Cu(001) використовувались рентгенівська фотоемісійна спектроскопія (РФС) і дифракція повільних електронів (ДПЕ). Зростання субмоношарових покриттів за кімнатної температури веде до (1×1) картин ДПЕ (відсутні зміни у симетрії ґратки порівняно з об'ємом), спостерігається також (2×1) структура покриття приблизно в 1 моношар (тобто параметр ґратки в одному напрямку у 2 рази збільшений ніж об'ємний параметр). Ці структури обмежені двома першими шарами ванадію. У покриттях з більше, ніж 1 моношаром, V плівки демонструють складні візерунки ДПЕ, характерні чотирьом ОЦК (110) областям. Ця структура зберігається і у випадку, коли V покриття досягає 100 моношарів. І ДПЕ, і РФС

дослідження вказують на те, що ванадій в цих плівках зберігає об'ємний параметр ґратки. Ці результати мають важливі наслідки для прогнозування магнітного порядку в тонких плівках ванадію, що зазвичай припускають псевдоморфне зростання [19].

Повідомляється про дослідження структурних і магнітних властивостей залізо-ванадієвих тонких плівок, вирощених в формі багатошарової системи і змішаних шляхом термічної обробки. Багатошарова система утворена 15-кратним повторенням бішарової структури з шарів Fe товщиною 30 Å, які чергуються з шарами V товщиною 30 Å. Структура зразків досліджувалась методом рентгенівської дифракції в $(\theta - 2\theta)$ геометрії. Магнітні властивості досліджувались за допомогою конвекційного змінного градієнтного магнетометра з магнітним полем, прикладеним вздовж площини плівки, а також за допомогою Мессбаурівської спектроскопії на конверсійних електронах (МСКЕ). Відпали багатошарової системи проводились в інтервалі температур 550 °C – 670 °C протягом 60 хвилин. Результат рентгеноструктурного аналізу осаджених багатошарових композицій показав високий ступінь кристалічності, в той час як МСКЕ свідчить про різку границю поділу, оскільки значного внеску від ванадію в залізі не спостерігається. Результати рентгеноструктурного аналізу зразків після термічної обробки показують фазовий перехід від неупорядкованої ОЦК-структури (α -фаза) в тетрагональну структуру (σ -фазу). Результати МСКЕ виявили зменшення магнітного моменту за температур відпалу вище 640 °C і перетворення типу порядок-безпорядок. Магнітні вимірювання також свідчать про фазове перетворення [20].

1.6 Електричні властивості

У статті [21] досліджувались тонкі плівки ванадію різної товщини, отримані шляхом випаровування чистого V за кімнатної температури і тиску 1×10^{-3} торр на скляні підкладинки. Встановлено, що Холівська напруга перебуває у лінійній залежності від значення магнітного поля та струму для плівок всіх товщин.

Холівська напруга стрімко зростає зі зменшенням товщини до 300 Å, коефіцієнт Холла для більших товщин на 15 % нижче, ніж для масивного металу, а його знак додатній, що вказує на переважно дірковий механізм провідності. Опір також різко зростає зі зменшенням товщини плівок до 300 Å. Зокрема, при більших товщинах (572 Å) опір в тричі більший, ніж у масивного ванадію, що може вказувати на наявність структурних недосконалостей у тонких плівках. Розраховане за даними вимірювання опору значення вільного пробігу ≈ 1000 Å (для масивного зразка ≈ 600 Å). Холівська рухливість зменшується зі зменшенням товщини, що відповідає моделі Сондхеймера про вплив розмірних ефектів на електричні властивості тонких плівок: збільшення опору зі зменшенням товщини відбувається швидше за збільшення коефіцієнта Холла. Холівська рухливість зростає при нагріванні плівок до температур 250 °C та зменшується при вищих температурах, що вказує на відновлення структурних дефектів в результаті термічної обробки за температур до 250 °C. Нагрівання тонких плівок до вищих температур призводить до незворотного росту опору, збільшення коефіцієнту Холла, зниження Холівської рухливості, що імовірно відбувається через те, що значна кількість V окиснена.

У роботі [22] визначалась мінімальна товщина неперервного шару таким чином, щоб можна було зробити багатошарові покриття з малим періодом. Зручним методом для спостереження у реальному часі вирощування металевих плівок є вимірювання опору.

В якості зразків виступали титан і ванадій на підкладках a-C та SiO₂. V і Ti осаджувались за допомогою імпульсної системи катодним осадженням з парової фази дуги. a-C та SiO₂ були нанесені на кристали NaCl в якості підкладки. Дослідження структури поверхні проводилося на СЕМ з робочою напругою 2,5 кВ – 3 кВ. Далі розчиняли сіль залишаючи тільки метал з двома підкладками для дослідження на ПЕМ з фільтром (GIF 2000) при робочій напрузі 200 кВ, щоб дослідити мікроструктуру металічного покриття.

Згідно з моделлю Тельє було з'ясовано, що для Ti на C підкладці, Ti на підкладці SiO₂ та V на підкладці SiO₂ поведінка провідності однакова.

Показано, що модель провідності, яка була запропонована Тельє, Пічардом і Тозером дає корисний критерій неперервності плівок, заснований на присутності металічної провідності. Було припущено, що точка, в якій плівка стає електрично неперервна це також точка, в якій плівка механічно зчеплена і визначено, що мінімально допустимі товщини шару для Ti і V шарів в багатошаровій плівці з SiO_2 в межах від 2,5 нм до 3,0 нм.

1.7 Оптичні властивості

У статті [23] визначались оптичні константи тонких плівок ванадію різної товщини в спектральному діапазоні від 2,5 мкм до 8,5 мкм. Ці оптичні константи використовувались для оцінки деяких мікрохарактеристик тонких плівок ванадію, таких як концентрація носіїв вільного заряду, час релаксації, статична провідність, швидкість електронів на Фермі-поверхні, середня довжина вільного пробігу, параметр дзеркальності.

Визначення мікрохарактеристик проводилися в поєднанні теорії вільних носіїв заряду Друде з теорією аномальною скін-ефекту.

В якості матеріалу для дослідження слугували плівки ванадію товщинами від 50 нм до 100 нм отримані методом термічного напилення, рівень вакууму 10^5 Торр, в якості підкладки – диски із слюди за кімнатної температури, швидкість осадження – 3 нм/с.

Випадок, коли параметр дзеркальності $R = 1$, відповідає дзеркальному відображенню, у той час як випадок, коли $R = 0$, відповідає дифузному відображенню. В дійсності, існує проміжне значення параметра дзеркальності R . Встановлено, що параметр дзеркальності складає 0,288. Поряд з оптичними константами тонких плівок ванадію, визначені і інші мікрохарактеристики: число електронів провідності в одиниці об'єму $n_c = 11,16 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (беручи до уваги, що $m^* = m = 9,1 \cdot 10^{-28} \text{ г}$), час релаксації $\tau = 11,9 \cdot 10^{-15}$ років, статична провідність $\sigma = 3,355 \cdot 10^{15} \text{ (e.s.u.)}$, швидкість електронів на поверхні Фермі $V_F = 3,72 \cdot 10^7 \text{ см/с}$.

1.8 Вплив методів та режимів напилення плівок ванадію на структуру та властивості

У роботі [24] досліджувались ванадієві плівки на вогнутому об'єкті за допомогою звичайного постійного струму (ПСМР) і високо потужного імпульсного магнетронного розпилення (ВПМР) за умови середньої потужності.

Оброблений зразок являє собою циліндр з отвором. В якості зразків виступала смуга кремнію і смуга з нержавіючої сталі, які були розміщені на верхній поверхні, бічній стінці і на дні увігнутого об'єкта. Експерименти проводилися у вакуумній камері з розміром 400 мм × 400 мм у атмосфері Ar високої чистоти. Результати дослідження плазми показують, що у ВПМР плазма складається з Ar (1+), V (0) і деяка кількість V (1+), а у ПСМР плівок складається з Ar (1+), V (0) і дуже невелика кількість V (1+).

Для визначення фазового складу використовувалась рентгенівська дифракція. Найінтенсивніший пік з орієнтацією (111) спостерігається на верхній частині вогнутої частини. Нижче інтенсивність (111) спостерігається на дні та боковій стінці. Топографія поверхні метода високої потужності імпульсного магнетронного розпилення показала, що верхня частина, бокова стінка і нижня частина майже однакові і мають чудову однорідність. Хоча поверхня при різному положенні постійного струму магнетронного розпилення плівок ванадію на вогнутому зразку показує порівняно велику різницю і високі піки. Плівки ванадію при ПСМР мають пористу стовбчату структуру зерна і чіткі границі зерен по всій товщині плівки, а плівки ванадію при ВПМР мають злегка стовпчасту структуру. Шорсткість плівок ванадію у верхній частині, на боковій стінці і на дні складають 4,2 нм, 1,68 нм і 0,542 нм відповідно для процесу ВПМР, тоді як для ПСМР 12,3 нм, 5,08 нм і 1,56 нм відповідно. Також експеримент показав, що товщина плівок ванадію зроблених методом високо потужного імпульсного магнетронного розпилення значно менше, ніж товщина плівок зроблених методом постійного струму магнетронного розпилення.

Порівнюючи поверхні зразків зроблених обома методами можна сказати, що товщина плівки зменшується до 32 % по боковій стінці і до 55 % у нижній

методом ПСМР відносно верхньої поверхні. В свою чергу товщина методом ВПМР може досягати до 35 % на боковій стінці і 69 % на нижній відносно верхньої поверхні. Це показує перевагу метода ВПМР у покритті об'єкта складної форми. Товщина плівок у нм відносно її положення зображена на рисунку 1.3.

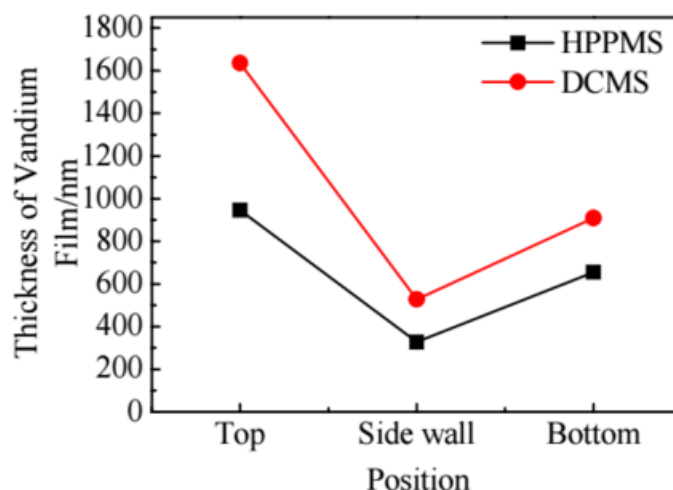


Рисунок 1.3 – Товщина плівки ванадію на поверхні вогнутого зразка [24]

У статті [25] викладено отримання та опис тонких плівок ванадію високої чистоти, епітаксійно вирощених на підкладках $\text{MgO}(001)$ та $\text{Al}_2\text{O}_3(\bar{1}012)$. Для отримання тонких плівок високої чистоти використовувалась високовакуумна система (тиск $2 \cdot 10^{-9}$ Па), тиск при осадженні складав не менше 10^{-8} Па. Плівки різної товщини (6 нм – 770 нм) осаджувались з використанням електронно-променевої пушки (2 кВт, $1,1 \text{ cm}^3$). Для уникнення забруднення плівок поверхня тигля і вільний простір навколо нього екранували листами декількома ванадію. Підкладки мали різну температуру в діапазоні 50°C – 950°C (за цю температуру прийнята температура нагрівача підкладок).

Для знаходження епітаксійного взаємозв'язку між тонкою плівкою та підкладкою проводився рентгеноструктурний аналіз в геометрії Брега-Брентано з використанням $\text{CuK}\alpha$ випромінювання, який виявив епітаксійний ріст тонкої ванадієвої плівки на обох досліджуваних підкладках у всьому

температурному діапазоні. Дифрактограми ідентифікують кристалічну структуру високої чистоти.

Виявлено, що $V(001)$ росте паралельно до $MgO(001)$, а також паралельно до $Al_2O_3(\bar{1}012)$, а $V(1\bar{1}0)$ – паралельно до $MgO(100)$, а також паралельно до $Al_2O_3(\bar{1}012)$. Розраховано значення параметру кристалічної ґратки: для $V\langle 001 \rangle$ на підкладинці MgO $a = 0,3022 \text{ нм} \pm 0,001 \text{ нм}$, а для $V\langle 001 \rangle$ на підкладинці Al_2O_3 $a = 0,3022 \text{ нм} \pm 0,005 \text{ нм}$ (для масивного зразка значення $a = 0,3024 \text{ нм}$).

Встановлено, що тонкі плівки ванадію з дуже високим рівнем епітаксійності можуть бути отримані осадженням на підкладинку $MgO(001)$. Визначено, що температура переходу тонких плівок у надпровідний стан лінійно залежить від оберненої товщини $1/d$ та середньої довжини вільного пробігу $1/\langle l \rangle$. Найвище значення відношення залишкового опору досягнуто для тонких плівок, вирощених на $MgO(001)$, і складає 159. Це значення узгоджується із середньою довжиною вільного пробігу електронів $\langle l \rangle \approx 620 \text{ нм}$ та дифузійною довжиною $l_D \approx 0,5 \text{ мм}$, що передбачає час життя квазічастинок 2 мкс.

1.9 Загальні відомості про оксиди ванадію

Вивченню фазової діаграми системи V-O присвячений цілий ряд досліджень. В системі V-O існують від 21 з'єднань і фаз до 25 з'єднань і фаз. Більшість з них - оксиди V_nO_{2n-1} , де $n = 2 - 8$, VO_2 , V_nO_{2n+1} , де $n = 2, 3$ і 7 з вмістом кисню 60 ат.% і більше. Ці оксиди добре вивчені і, як правило, не мають областей гомогенності. На відміну від них оксиди ванадію з вмістом кисню менше 55 ат.% мають широкі області гомогенності.

Найширшою областю гомогенності володіє δ -фаза – кубічний монооксид ванадію V_xO_z , який містить велику кількість структурних вакансій одночасно як в підґратці ванадію, так і в підґратці кисню. При температурі 1600 К кубічний монооксид ванадію існує в інтервалі $VO_{0,90} - VO_{1,30}$. При зниженні температури область гомогенності звужується і при температурі нижче 600 К ймовірно йде в

надстехіометричну область складів VO_y ($y > 1,0$). Температура конгруентного плавлення стехіометричного VO становить 2063 К.

Крім δ -фази в системі VO в області, близької до ванадію, існує об'ємцентрований тетрагональний твердий розчин кисню у ванадії, що містить від 10 ат.% до 25 ат.% O (β -фаза, стійка в інтервалі температур ~ 600 К – 1900 К).

Відомості про розташування фазових границь моноклінної γ -фази ($\approx V_2O$), що містить не більше 37 ат.% O і утворюється по перитектоїдній реакції, досить суперечливі. γ -фаза стійка нижче температури ~ 1430 К і не має області гомогенності. Тоді як за даними інших авторів γ -фаза має досить широкою областю гомогенності від $VO_{0,39}$ до $VO_{0,54}$ і стійка до температури 1620 К. За обидві сторони від γ -фази розташовуються великі двофазні області $\beta + \gamma$ і $\gamma + \delta$, а при $T > 1620$ К існує двофазна область $\beta + \delta$.

Двоокис ванадію VO_2 (33,333 ат.% V + 66,667 ат.% O) має деяку область гомогенності, температурні межі якої до сих пір точно не встановлені. При 1073 К ця область простягається від $VO_{1,90}$ до $VO_{2,00}$. При 1600 К границі області існування двоокису ванадію лежать в межах $VO_{1,996} - VO_{2,00}$. Температура конгруентного плавлення стехіометричного $VO_{2,00}$ становить 1818 К.

Крім з'єднань і фаз, стабільних при атмосферному тиску, відомі різні модифікації V_2O_5 , існуючі при високому тиску. Згідно з результатами термічного аналізу перехід β - V_2O_5 в стабільну α -модифікацію супроводжується великим екзотермічним ефектом при ~ 673 К. Була підтверджена наявність широкої області стабільності β - V_2O_5 в інтервалі тисків 5,0 ГПа – 8,0 ГПа, а також було встановлено утворення нової модифікації високого тиску β - V_2O_5 при тиску $\sim 8,0$ ГПа і $T > 1023$ К, яка при атмосферному тиску переходить в α - V_2O_5 .

Розгляд діаграми стану системи V-O (рис. 1.4) дозволяє зробити висновок, що для термодинамічних розрахунків високотемпературних рівноваг за участю конденсованих фаз оксидів ванадію досить мати термодинамічні дані для чотирьох оксидів ванадію - VO, V_2O_3 , V_2O_4 і V_2O_5 , для яких необхідні термодинамічні константи. Для низькотемпературних кристалічних фаз оксидів

ванадію відповідні дані практично відсутні і тому ці фази не розглядаються в наявних довідниках термодинамічних функцій [26].

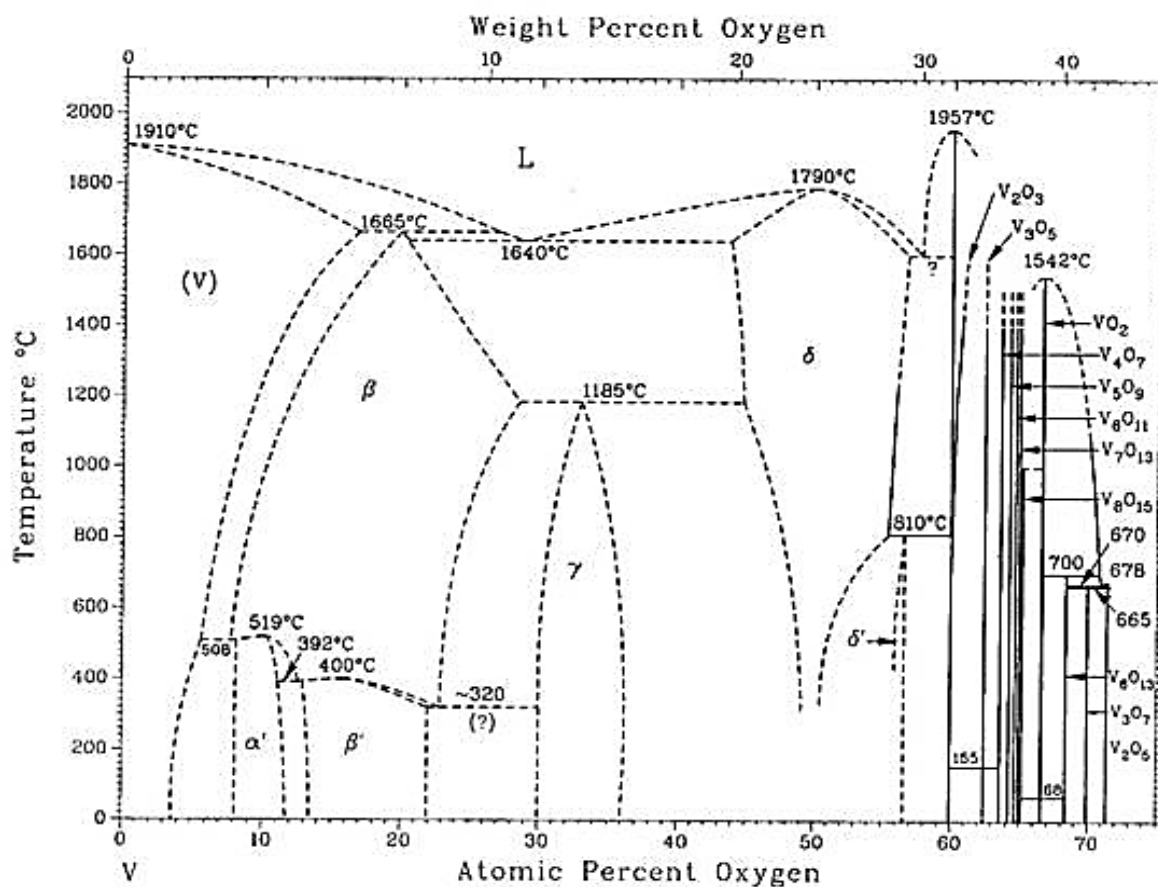
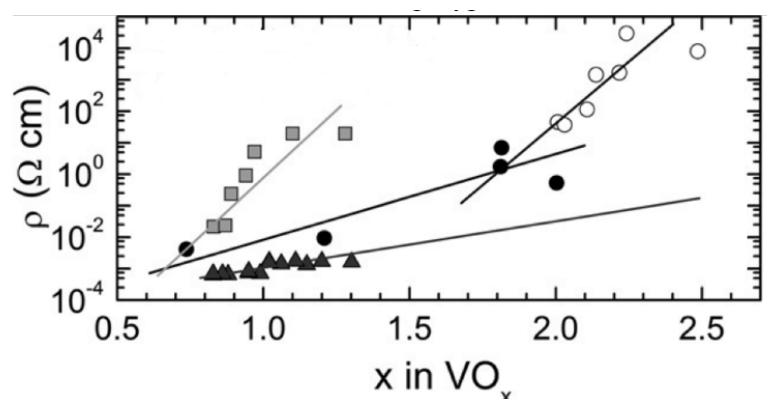


Рисунок 1.4 – Діаграма фазового стану V-O [26]

Як можна бачити з діаграми стану (рис. 1.4), оксиди ванадію з вмістом кисню менше за 55 % мають широкі області гомогенності та являються нестехіометричними з'єднаннями. Окрім того, в системі присутній твердий розчин кисню у ванадії V(O) з максимальною розчинністю кисню від 4 % ($T_{\text{кімн}}$) до 17 % (1938 K). При утворенні твердого розчину атоми кисню розташовуються в октаедричних порах, металічна ОЦК ґратка спотворюється та перетворюється у об'ємно-центровану тетрагональну. Однак, кут між вісями трохи більший за 90° , тому коректніше називати її псевдотетрагональною [27].

На рисунку 1.5 зображено літературні дані щодо питомого електроопору плівок оксидів VO_x із різною структурою.



-■- епітаксійна структура [28], -●- нанокристалічна структура [29]
і -○- аморфна структура [29]; -▲- масивний стан [30]

Рисунок 1.5 – Літературні дані щодо питомого електроопору плівок оксидів VO_x із різною структурою

1.10 Вплив іонного бомбардування на корозійну стійкість сплавів

При мас-спектрометричному дослідженні іонної компоненти катодного розпилення залізовуглецевих сплавів було виявлено ефект підвищення стійкості проти корозії на повітрі зразків, що піддавались іонному бомбардуванню.

Зразки готували зі сплавів заліза з вуглецем, концентрація якого варіювалася в інтервалі 0,08 ваг.% – 1,43 ваг.%. Мішені бомбардували однозарядними іонами аргону з енергією 6 кеВ, щільність струму в центральній сфокусованій до діаметра 2 мм частині іонного пучка становила 0,5 мА/см². Поверхню мішені розпилювали протягом 10 хв. Перед іонної обробкою поверхня зразків піддавалася механічному шліфуванню.

Спостереження протягом двох років за станом поверхні десяти зразків, підданих іонному бомбардуванню, дозволило виявити ефект підвищення стійкості при окисленні на повітрі тих місць поверхні, які опромінювалися іонним пучком як в центральній, так і в периферійній частині; в той час як неопромінені місця поверхні за цей час вкрилися помітним шаром іржі, в опроміненій частині

зберіглася чиста поверхня без видимих слідів окислення. Цей ефект був відзначений для всіх зразків з вказаною вище концентрацією вуглецю.

Спостережуване явище можна пояснити тим що бомбардування металу іонами інертного газу істотно змінює стан поверхневого шару, в результаті чого змінюються умови взаємодії кисню з поверхневими атомами. Найбільш ймовірно, що цей процес призводить до зміни електронних конфігурацій і щільності станів електронів поверхневого шару. Ці припущення підтверджують відомі з хімії інертних газів дані, що електрони заповнених s^2p^6 -оболонки благородних газів беруть участь в обмінних σ -зв'язках, обумовлених спіновим розщепленням електронних пар без виходу їх з займаних рівнів. Ці зв'язки можуть забезпечити сильну адсорбцію іонів інертного газу в приповерхневому шарі, в результаті чого можливе уповільнення реакцією окислення.

Захисну дію іонного бомбардування було підтверджено, коли після бомбардування іонами аргону поверхні металевого урану, не було виявлено ознак окислення останнього протягом декількох місяців при лежанні на повітрі, в той час як необроблений зразок покритий тьмяними шаром UO_2 .

На підставі зазначених спостережень можна зробити висновок про можливість розробки нових ефективних способів захисту металів від корозії і окислення шляхом обробки поверхні швидкими іонами інертних газів [31].

1.11 Збільшення корозійної стійкості металів, опромінених іонами гелію

Опромінення поверхні металу пучком іонів гелію призводить до значного ослаблення емісійних процесів. Найбільш ймовірний механізм цього явища полягає в тому, що при опроміненні металу відбувається насичення його поверхневого шару атомами гелію, які будучи досить міцно пов'язані з кристалічною решіткою (рис. 1.6), істотно послаблюють поверхневі зв'язки і таким чином перешкоджають сорбції інших газів на поверхні металу.

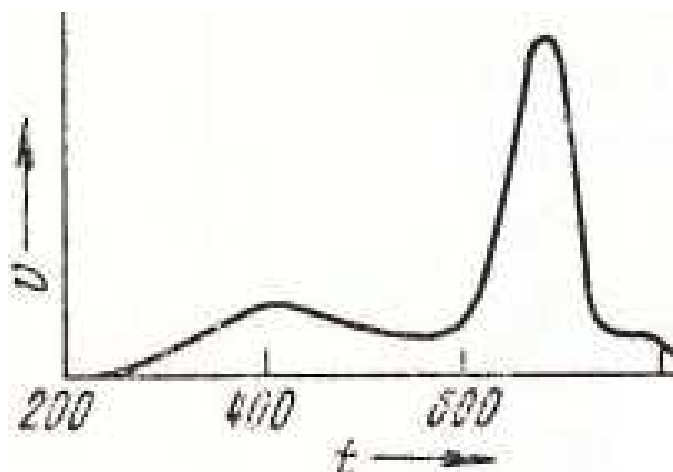


Рисунок 1.6 – Залежність від температури швидкості десорбції v гелію з нержавіючої сталі 1X18H10T [31]

Утворення в поверхневому шарі металу бар'єру з атомів гелію, що перешкоджає сорбції інших газів з навколишнього середовища, може привести до ефекту збільшення корозійної стійкості металу після опромінення його поверхні іонами гелію. Дійсно, основною умовою початку газової корозії є сорбція активних газів, що викликають корозію, на поверхні металу. Оскільки створення бар'єру з атомів гелію істотно знижує сорбцію інших газів, швидкість газової корозії при цьому теж повинна знизитися.

Для перевірки цієї гіпотези були поставлені досліди з дослідження порівняльної корозійної стійкості поверхонь металів Fe, Cu, Al і Ce до та після опромінення їх іонами гелію. Для експериментів були використані поліровані диски $\varnothing = 53$ мм, $t = 8$ мм з Fe, Cu, Al і диски $\varnothing = 15$ мм, $t = 4$ мм з церію. Опромінення зразків проводилося пучком іонів гелію з енергією 20 кеВ. Поверхнева щільність іонів гелію, впроваджених в зразку протягом ~ 15 хвилин опромінення, становила 10^{17} іонів/см². З метою прискорення корозії деякі зразки з Fe і Cu були розташовані в атмосферу з парами над сумішшю концентрованих соляної та азотної кислот з 25 % H₂O, а зразки з Al занурювалися в 30 % водний розчин NaOH.

При впливі газоподібних агресивних середовищ на поверхню металу, опромінення іонами гелію, зберігає первісну структуру і дзеркальний блиск, в той

час як неопромінених поверхню піддається суцільній сильній корозії. Так, наприклад, шар корозії на зразку Fe після годинної витримки в парах кислот і декількох діб перебування в атмосферних умовах становив ~ 40 μ . При зануренні зразків Al в лужний розчин неопромінений зразок покривається суцільним білим матовим шаром корозії. Опромінений зразок і в цьому випадку зберігає дзеркальний блиск за винятком окремих трохи потьмянілих ділянок [32].

1.12 Модифікація поверхні тонких плівок шляхом іонного бомбардування

В нанорозмірних плівках імплантація іонів інертних газів і деградація, наприклад, оптичних властивостей покриттів, відбувається при енергіях іонного пучка до 5 кеВ. Так, при тривалому опромінюванні низькоенергетичним потоком іонів He⁺ з енергією 4 кеВ плівок Au і Ir товщиною 80 нм – 220 нм на кремнії коефіцієнт відбиття зменшується за рахунок імплантації іонів He⁺ у приповерхневий шар і зміни його густини [33]. Умови опромінювання обрано такими, які б відповідали експонуванню оптичних дзеркал у космосі протягом 3-4 років. При цьому температура дзеркал підтримувалась в межах 27 °С – 28 °С у вакуумі 10⁻⁸ мбар. Опромінювання не тільки не призводить до огрубіння поверхні, а навіть деякою мірою зменшує її шорсткість з 1,98 нм до 1,4 нм.

Обробка одиничними іонами Ar⁺ і He⁺ з більш низькою енергією 1 кеВ – 3 кеВ також може призводити до суттєвих руйнувань в матеріалах, які можуть бути мінімізовані або охолодженням, або розпорошенням іонними кластерами у вузькому діапазоні енергій [34].

Найбільш дослідженим напрямком стосовно плівкових технологій є низькоенергетичне іонне асистування в процесі магнетронного осадження металевих шарів. Виявлено, що обробка іонами Ar⁺ з енергією 1 кеВ змінює склад поверхні плівок сплаву ⁸²Ni-¹⁸Fe. Концентрація Ni на поверхні і швидкість розпорошення плівок зменшуються зі збільшенням густини іонного струму. Дана зміна складу може бути викликана процесом вибіркового розпорошення

елементів. Частка Ni збільшується по мірі росту температури підкладинки при іонному бомбардуванні. При цьому також спостерігалось утворення біля підкладинки шару, збагаченого Fe [35]. Бомбардування іонами Ag^+ з енергією 700 eV та струмом пучка 10 mA в процесі осадження плівок Ag товщиною 40 нм – 60 нм зумовлює поступову зміну розтягуючих напружень на стискаючі, які потім вирівнюються до величини $4,5 \cdot 10^8$ Н/м² [36].

Обробка іонами Ag^+ порушує ріст кристалів під час осадження, що обумовлює зменшення розмірів зерен, збільшення рівня мікронапружень, кількості двійникових дефектів та дислокацій. В багатьох роботах зазначається, що наявність іонної компоненти при осадженні сприяє утворенню стискаючих напружень [37], зменшенню розміру зерен і пригніченню формування стовбчастої структури [38]. Хоча саме стовбчата структура забезпечує більш високу твердість нанорозмірних плівок одночасно з високою пластичністю [39].

Варіюванням енергії іонного пучка у низькоенергетичному діапазоні можна кардинально змінювати властивості шарів, що осаджуються [40]. Наприклад, іони з енергією 345 eV руйнують стовбчасту структуру плівки вуглецю, що погіршує її магнітні властивості. Цим явищем можна знехтувати при енергіях іонів порядку 50 eV. Запропоновано осаджувати двошарові плівки вуглецю, в яких один шар (отриманий за енергії іонного пучка 90 eV) має підвищену стійкість до зношування, а другий – при 50 eV має підвищену корозійну стійкість. Іони C^+ з енергією 345 eV впроваджуються в приповерхневі шари і сприяють загартуванню напружень.

Вважається, що при іонній обробці стискаючі напруження відіграють суттєву роль в кінетиці утворення і руйнування покриттів [41]. Зокрема, потужні стискаючі напруження, що виникають в конденсованому плівковому матеріалі, сприяють створенню щільного однорідного матеріалу без мікротріщин. З іншої сторони, надмірні напруження можуть призводити до втрати адгезії плівки з підкладинкою, і, як наслідок, – до розтріскування і відшарування. Таким чином, розрахунок механічних напружень, що виникають при низькоенергетичному іонному опромінюванні плівок нанорозмірної товщини, а також керування

градієнтним розподілом цих напружень шляхом варіювання енергії та тривалості обробки, температури підкладки та інших параметрів, представляє науковий інтерес.

Ще одним напрямком модифікації поверхні плівок мікронної, субмікронної та нанорозмірної товщини є обробка хімічно активними іонами кисню O^+ низьких енергій для формування оксидних шарів. Така модифікація проводиться вже після одержання плівкових композицій будь-яким технологічним способом. Наприклад, опромінення іонами O^+ з енергією 650 еВ та щільністю струму $j = 0,25 \text{ mA/cm}^2$ поверхні електролітичних плівок $CoCu$ (вміст Co 6 ат.% – 20 ат.%) товщиною до 2,5 мкм при температурі 50 °С дозволяє сформувати суцільний шар оксидів Co та Cu товщиною десятки нанометрів. Цей оксидний шар з одного боку дозволяє попередити деградацію плівок під дією атмосфери, з іншого – може виконувати роль перехідного або ізоляційного шару при виготовленні багаторівневих структур для мікроприладів на основі цих плівок [42]. При зменшенні енергії іонів O^+ до 200 еВ та збільшенні температури до 500 °С можна досягти подібного ефекту, наприклад, при створенні ізоляційного шару Ga_2O_3 на поверхні GaN [43]. Зазначається, що за допомогою термічної обробки можна варіювати електронно-транспортні властивості інтерфейсу Ga_2O_3/GaN , який формується внаслідок низькоенергетичного іонного бомбардування.

Багато робіт присвячено виключно технологічним питанням полірування, згладжування рельєфу зовнішньої поверхні та внутрішніх інтерфейсів тонкоплівкових матеріалів за допомогою низькоенергетичного іонного бомбардування. Морфологія інтерфейсів визначається типом застосовуваного іону благородного газу (Ne^+ , Ar^+ , Kr^+ , Xe^+). Характеристика згладжування збільшується з атомною масою іонів і при поліруванні, наприклад, поверхні багат шарових тонкоплівкових композицій Mo/Si (50 бішарів товщиною 7 нм) за допомогою іонної обробки з енергією 130 еВ оптимальним є використання іонів Xe^+ [44]. З метою полірування ефективним є використання плазмової обробки. Автори [45] застосували плазму Ar для обробки поверхні тонких плівок Cu (50 нм) для їх подальшого поєднання при температурах нижче 400 °С в технологіях 3D-

інтеграції. Виявлено вплив параметрів плазмової обробки (тиск, потужність та час обробки) на розмір зерна, шорсткість, кут контакту та поверхневий опір Cu. Встановлено, що шорсткість поверхні і поверхневий опір суттєво залежать від тривалості плазмової обробки, а розмір зерна – від тиску та потужності. Звертається увага на той факт, що поверхневий опір міді після плазмової обробки збільшується більш ніж вдвічі в порівнянні з масивним матеріалом.

Що стосується процесів масоперенесення під дією низькоенергетичної іонної обробки, то перш за все слід відмітити роботи українських вчених Л.Н. Ларикова, В.Ю. Носенка, А.Л. Пивоварова та інших [46].

Відомо, що іонно-плазмова обробка масивних металевих матеріалів призводить до перерозподілу початкових концентрацій матричних елементів в приповерхневих шарах [47]. Вважається, що цей ефект пов'язаний з виникненням потоків дефектів, які генеруються в приповерхневій області зразка за рахунок взаємодії з енергетичними частинками плазми, і дифундують потім в об'єм зразка. Наявність направленого в глибину кристалу потоку дефектів спричиняє зустрічний потік матричних атомів до зовнішньої поверхні. В результаті виходу цих атомів на поверхню, просторове положення границі розділу «кристал-плазма» буде оновлюватися та зсуватися в сторону плазми. Такий механізм перерозподілу компонентів зразка в умовах радіаційної дії має назву зворотного ефекту Кіркендала [48]. Таким чином, на поверхні нарощується шар зміненого хімічного складу за рахунок дифузійного переміщення матричних атомів із об'єму зразка до границі розділу «метал-плазма».

У випадку тонких плівок швидкість розпилення енергетичними частинками плазми може дорівнювати або перевищувати швидкість росту такого зміненого шару над початковою поверхнею. Проявляються і інші специфічні особливості. Після обробки в плазмі тліючого розряду ($E < 1$ кеВ) полікристалічних тонкопліткових конденсатів Cu(400нм)/Cr(10нм), Cu(300 нм)/Ni(15 нм)/Cu(300 нм)/Ni(15 нм)/Cu(300 нм)/Cr(10 нм) та Cu(300 нм)/Cr(15 нм)/Cu(600 нм)/Cr(10нм) суттєво інтенсифікується процес масопереносу крізь границі розділу між шарами (коефіцієнти дифузії значно

перевищують значення, отримані за відсутності дії тліючого розряду), причому ефективність цього процесу суттєво залежить від ступеня взаємної розчинності елементів та виду робочого газу плазми [49]. Як наслідок, може спостерігатися взаємна дифузія елементів, які за діаграмою стану для масивного стану є повністю нерозчинними. Може спостерігатися і процес взаємодії атомів робочого газу плазми з компонентами зразка, наприклад, в результаті іонно-плазмової обробки в атмосфері азоту може відбуватись дифузійне проникнення азоту по всій товщині плівки із утворенням відповідних нітридних сполук.

В діапазоні енергій іонів від декількох до сотень кеВ за допомогою іонної обробки можна формувати силіцидні шари в системах плівка металу – кремній. Наприклад, в системі Pt(10 нм)/Si після обробки іонами He⁺ з енергією 30 кеВ формується силіцид Pt₂Si. Подібний ефект спостерігається при використанні різноманітних газів (H⁺, He⁺, Ar⁺, Kr⁺, Xe⁺) і для різноманітних матеріалів (Pt, Pd, Au, Ni, Hf, Fe). Така технологія може бути використана при виготовленні суцільних силіцидних плівок на поверхні розміром кілька см² і отже має перспективу використання у електроніці [50]. Однак, слід зазначити, що роботи в цьому напрямку носять епізодичний характер і спрямовані, як правило, на технологічні аспекти. Систематичні дослідження фундаментального характеру стосовно закономірностей масопереносу, ефектів структурних змін, варіацій концентраційно-фазових неоднорідностей на інтерфейсах та в приповерхневих шарах, впливу механічних напружень на формування та зміни структури в нанорозмірних багатошарових металевих плівкових композиціях при обробці бомбардуванням іонами аргону низьких енергій (у діапазоні 50 еВ – 2000 еВ) відсутні.

Застосування синхротронного структурного аналізу дає ефективність для випадку нанорозмірних металевих плівок, що було доведено у багатьох роботах: при дослідженнях епітаксійного росту плівок VO₂ товщиною 100 нм на підкладках Al₂O₃(0001) [51]; структурних характеристик тонких епітаксійних шарів CoFe на MgO(001), коли через дуже близькі значення факторів розсіювання атомів Co та Fe процеси впорядкування неможливо проаналізувати з

використанням традиційних методів рентгеноструктурного аналізу [52]. За допомогою in-situ синхротронного структурного аналізу встановлені механізми деформації тонких плівок Au і CuAu товщиною 600 нм [53] та пружні властивості плівок Au(500 нм) за наявності текстури при випробуваннях на одновісний розтяг [54].

1.13 Висновки до розділу 1

З аналізу літературних джерел визначено, що плівки ванадію та його оксиди різної валентності є перспективними матеріалами для мікроелектроніки, покриттів «розумних вікон», сонячних батарей, середовища щільного магнітного запису, мікроактуаторів, потужність яких, у десятки разів вище ніж у надпотужних турбореактивних двигунів. Однак, багато питань щодо закономірностей оксидоутворення та механізмів масопереносу в нанорозмірних плівкових системах із шарами перехідних металів, зокрема ванадію, залишаються відкритими, що обумовлює актуальність даної роботи.

2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Матеріали дослідження

Тонкі плівки V товщиною 25 нм отримувалися методом електронно-променевого осадження на монокристалічні підкладки SiO₂(001), MgO(100), Al₂O₃(0001) та SrTiO₃(100) за кімнатної температури. Порівняльна характеристика підкладок представлена в таблиці 2.1. Використовувалась мішень ванадію чистотою 99,7% у формі стержня. Відстань від мішені до підкладки складала 150 мм, час осадження – 36 хвилин, робочий вакуум в камері – 10⁻⁷ Па. Перед осадженням плівок проводилось тристадійне очищення підкладок, а саме: хімічне очищення етиловим спиртом, ультразвукова очистка в розчині етилового спирту та наступний відпал за температури 600 °С. Товщина осаджуваних шарів вимірювалась за допомогою профілометру Dektak 200-Si.

Таблиця 2.1 – Характеристики ванадію та підкладок [55-57]

Підкладка	Тип ґратки	Параметр и ґратки, Å	ТКЛР, ·10 ⁻⁶ /К ⁻¹	Щільність, г/см ³	T _{пл} , °С	Ентальпія утворення, ΔH ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль
SiO ₂ (001)	Гексагональна	a=4,914 c=5,405	0,55	2.684	1610	-908,3
Al ₂ O ₃ (001)	Гексагональна	a=4,758 c=12,99	4,5	3.98	2040	-1676,0
V	Кубічна	a=3,024	8	6,11	1887	
SrTiO ₃ (100)	Кубічна	a=3,905	9	5,175	2080	-1669,4
MgO (100)	Кубічна	a=4,216	9	3.58	2852	-601,8

Також якості об'єктів дослідження використані нанорозмірні плівкові композиції Ni/Cu/Cr та Ni/Cu/V, з товщиною кожного шару 25 нм, отримані методом магнетронного осадження при кімнатній температурі з мішеней високочистих металів Ni (99,995 ат.%), Cu (99,99 ат.%) та Cr (99,95 ат.%) на монокристалічні підкладинки Si(001). До початку процесу розпорошення вакуум в камері становив $2,0 \times 10^{-5}$ Па, а під час процесу подавався динамічний аргон, тиск якого був $6,0 \times 10^{-1}$ Па. Товщина осаджених шарів контролювалася стилусним профілометром, а також методом мас-спектрометрії вторинних нейтралей.

2.2 Магнетронний метод отримання тонкоплівкових матеріалів

Нанесення плівок у вакуумі за допомогою магнетронних систем полягає в розпорошенні твердої мішені матеріалу іонами інертного газу, що утворюються в плазмі аномального тліючого розряду при накладенні на нього магнітного поля.

Основними елементами магнетрона є катод - мішень, анод і магнітна система (рис. 2.1). Силкові лінії магнітного поля замикаються між полюсами магнітної системи. Поверхня мішені, розташована між системами входу і виходу силових ліній магнітного поля, інтенсивно розпорошується і має вид замкнутої доріжки, геометрія якої визначається формою полюсів магнітної системи. При подачі постійної напруги між мішенню (негативний потенціал) і анодом (позитивний потенціал) виникає неоднорідне електричне поле і збуджується тліючий розряд. Наявність замкненого магнітного поля до поверхні мішені, що розпорошується, дозволяє локалізувати плазму розряду безпосередньо в мішені.

Емітовані з катода під дією іонного бомбардування електрони захоплюються магнітним полем, і їм надається складний циклоїдальний рух по замкнених траєкторіях у поверхню мішені. Електрони виявляються як би в пастці, створюваній з одного боку магнітним полем, що повертає їх на катод, а з іншого боку - поверхнею мішені, що їх відштовхує.

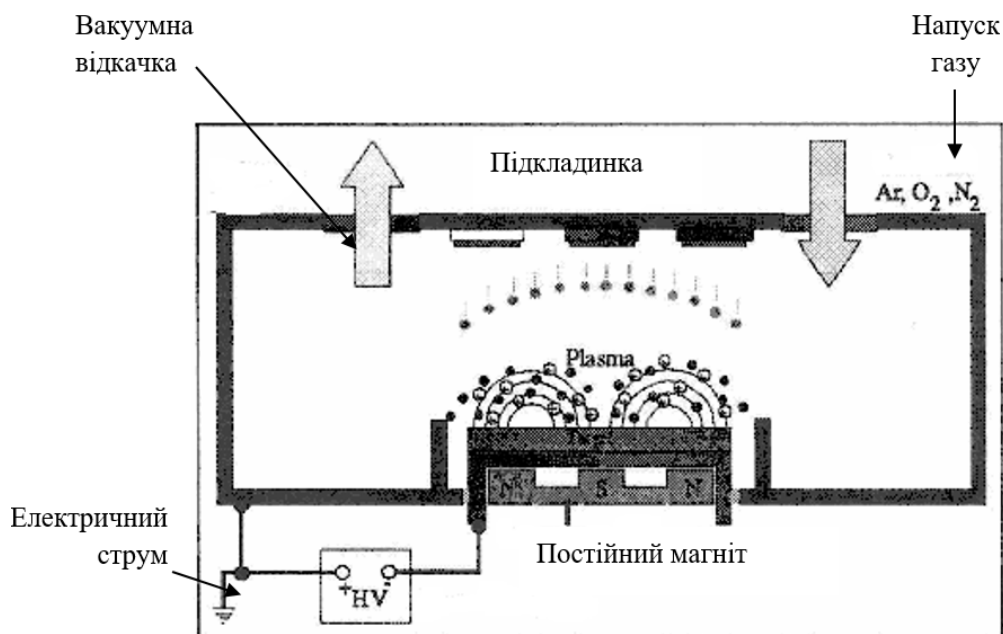


Рисунок 2.1 – Принципова схема методу магнетронного розпилення [58]

Електрон циркулює в цій пастці доти, доки не відбудеться кілька іонізуючих зіткнень з атомами робочого газу, у результаті яких він втратить отриману від електричного поля енергію. Таким чином, велика частина енергії електрона, перш ніж він попадає на анод, використовується на іонізацію і збудження, що значно збільшує ефективність процесу іонізації і приводить до зростання концентрації позитивних іонів близько поверхні мішені. Це, у свою чергу, приводить до збільшення інтенсивності іонного бомбардування мішені і значного росту швидкості осадження плівки.

Типові значення сумарної теплової енергії варіюються від 10 еВ/атом до 70 еВ/атом, а температура підкладинки при цьому, в залежності від осаджуваних атомів, знаходиться в межах від 70 °С до 200 °С [58].

2.3 Одержання нанорозмірних плівок V методом електронно-променевого осадження

Нанорозмірні плівки V отримані у надвисоковакуумному дослідницькому комплексі, створеному на базі центру синхротронних досліджень RIKEN –

Spring-8, Японія (рис. 2.2). Дана камера дає можливість здійснювати в одному вакуумному циклі: випаровування-конденсацію до 4-х шарів різних металів із можливістю нагріву підкладки до 1000 °С та контролю складу атмосфери камери (азот, аргон, кисень, водень). Конструкція багатофункціонального комбайну передбачає наявність трьох камер: для завантаження одразу декількох підкладок, осадження тонких металевих плівок і термічної обробки та проведення аналізу тонкоплівкових композицій за допомогою синхротронного випромінювання в діапазоні енергій 6,2 KeV ~ 50 KeV.

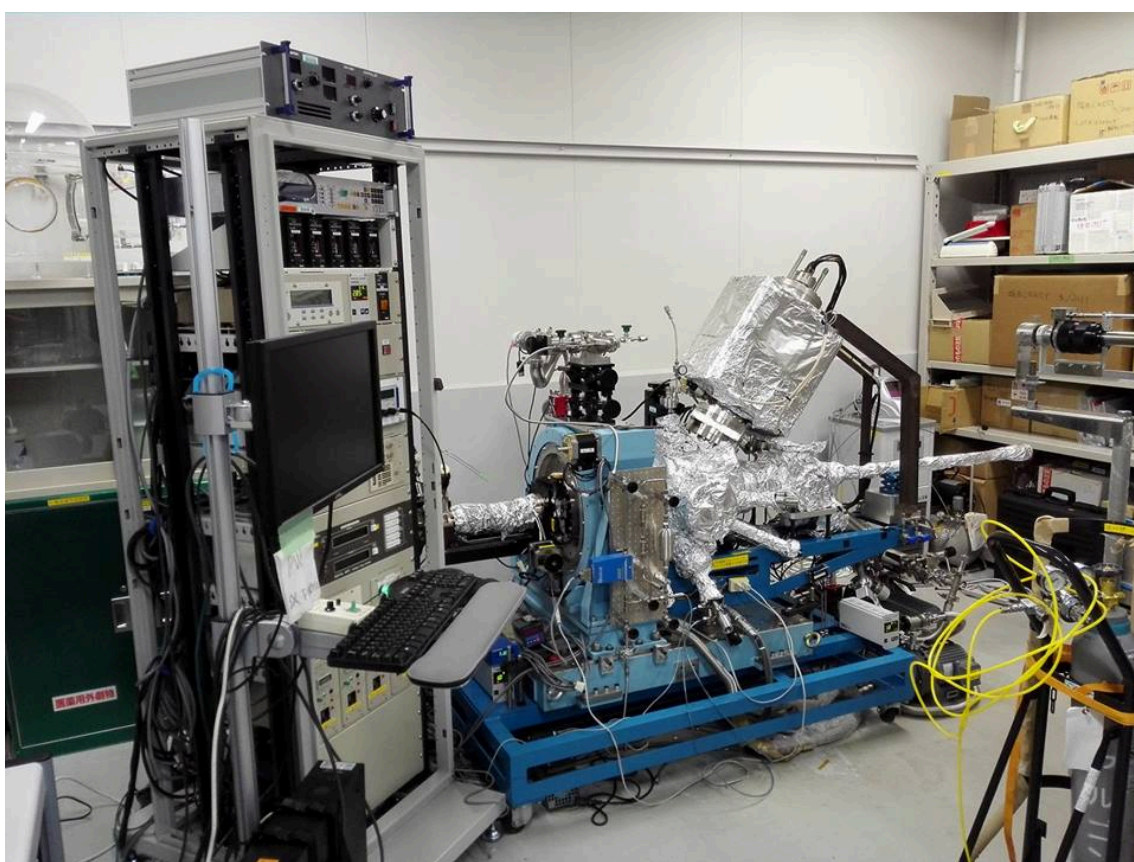


Рисунок 2.2 – Надвисоковакуумний дослідницький комплекс на базі центру синхротронних досліджень RIKEN - SPring-8

Особливістю камери є те, що її можна застосовувати для проведення *in-situ* досліджень в експериментальних лабораторіях синхротронного центру SPring-8. За рахунок довготривалого прогріву стінок камери за температур 120 °С – 150 °С, і як результат, їх дегазації, а також завдяки використанню турбомолекулярного та

йонного безмасляних насосів, досягається рівень робочого вакууму не менше за 10^{-7} Па з низьким рівнем домішок залишкової атмосфери (контролювався за допомогою газового аналізатору Microvision 2). Завантаження підкладинок та мішеней здійснювалось із попереднім напуском в камеру азоту задля запобігання насичення стінок камери O_2 , H_2O та іншими домішками.

Для формування потоку електронів призначена електронна гармата (рис. 2.3), що складається з вольфрамового термокатоду і фокусуєчої системи. Електрони проходять цю систему, прискорюються за рахунок різниці потенціалів до 10 кВ між катодом і анодом і формуються в електронний промінь. Відхиляючу систему створює магнітне поле, перпендикулярне напрямку руху електронів що виходять з фокусуєчої системи гармати. Це поле направляє електронний промінь в центральну частину водоохолоджуваного тигля, причому в місці падіння променя створюється локальна зона розігріву і випаровування речовини з рідкої фази. Потік матеріалу що випарувався осідає у вигляді тонкої плівки на підкладинці, яка зазвичай розташовується на певній відстані над випаровувачем. Змінюючи струм в котушці керуючого відхиляючою системою електромагніту, можна сканувати променем уздовж тигля, що запобігає утворенню "кратера" в матеріалі, що випаровується.



Рисунок 2.3 – Електронна гармата [59]

В електронній гарматі з поверхні катода відбувається емісія вільних електронів та їх формування під дією прискорюючих і фокуруючих електростатичних і магнітних полів в пучок, який виводиться в робочу камеру через вихідний отвір. Для підведення електронного пучка до тиглю з випаровуваним матеріалом і забезпечення його необхідними параметрами використовуються магнітні фокуруючі лінзи і відхиляючі системи. Безперешкодне проходження такого пучка до об'єкта можливо тільки у високому вакуумі. Внаслідок бомбардування поверхні електронним пучком, матеріал нагрівається до температури, при якій відбувається його випаровування з необхідною швидкістю. В утворений потік розташовується підкладка, на яку конденсується речовина, що випаровується. Прилад для випаровування доповнюється засобами вимірювання та контролю, які особливо важливі для керування електронним пучком в процесі напилення.

У найпростішому випадку електронний пучок направляється на випаровуваний матеріал згори чи під косим кутом до поверхні. Для фокусування пучка та отримання на поверхні матеріалу необхідної питомої потужності використовуються довгофокусні генератори електронних пучків. Істотні недоліки такого розташування - можливість утворення плівки на деталях електронно-оптичної системи, що приводить до зміни параметрів електронного променя, і обмеження корисної площі для розміщення підкладки через затінення частини технологічної камери гарматою. Зазначених недоліків можна уникнути, розміщуючи гармату горизонтально, а відхилення електронного пучка на випаровуваний матеріал здійснювати за допомогою систем, що забезпечують поворот пучка на кут до 270° .

Як правило, електронно-променевої випаровувач (рис. 2.4) складається з трьох основних частин: електронної гармати, відхиляючої системи і водоохолодженого тигля різної ємності (7 см^3 , 13 см^3 , 15 см^3 , 18 см^3 , 25 см^3 , 40 см^3 і 156 см^3). Це забезпечує безперервну роботу без додавання випаровуваного матеріалу, який, в розплавленому стані не контактує з мідними стінками тигля. У загальному випадку можливе використання сформованого за розміром тигля

матеріалу (безтигельне випаровування) або застосування разом зі спеціальними тиглями порошкового матеріалу.

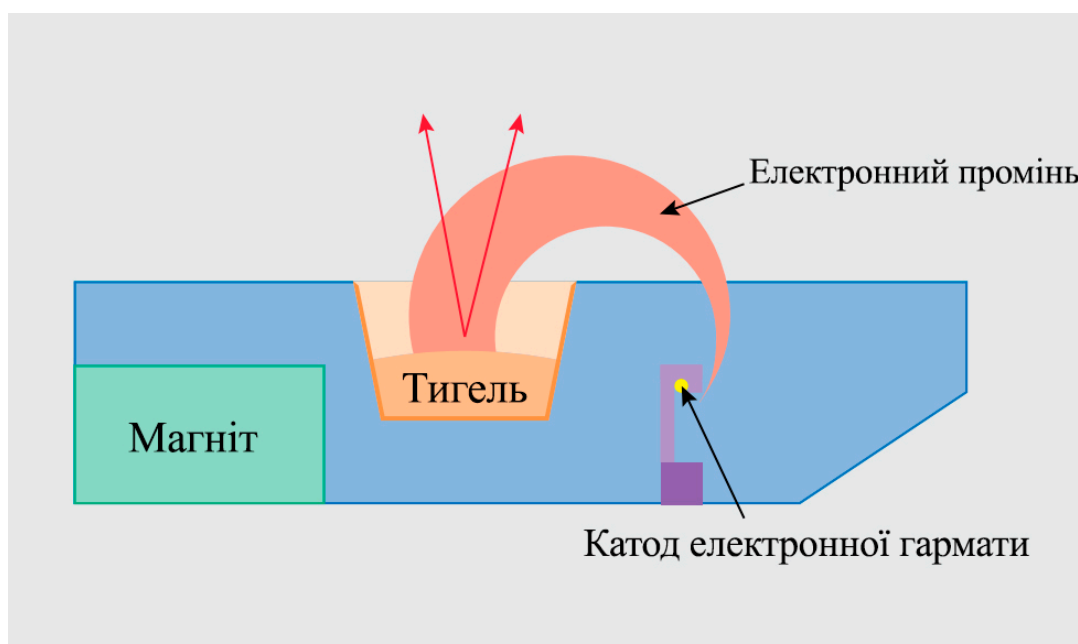


Рисунок 2.4 – Схема електронно-променевого випаровувача [59]

Електронно-променевий випаровувач розміщується в камері, де підтримується рівень вакууму 10^{-4} Па, необхідний для мінімізації впливу залишкового газу на ефективність проходження електронного променя, і виключення забруднень іншими матеріалами структури одержуваної плівки.

Близько 30 % – 40 % потужності електронного променя витрачається на плавлення і випаровування матеріалу. Інша потужність йде на теплообмін за допомогою теплопровідності та випромінювання. Ця потужність залежить від природи матеріалу, який випаровується і параметрів електронного променя. Основна частина електронів уноситься пружно- і непружновідбитими електронами, кількість яких визначається в першу чергу природою матеріалу (для сталі – близько 25 % потужності, для вольфраму – 38 %) [64].

Схема створення електронного променя і поворотний робочий стіл зображено на рисунку 2.5.

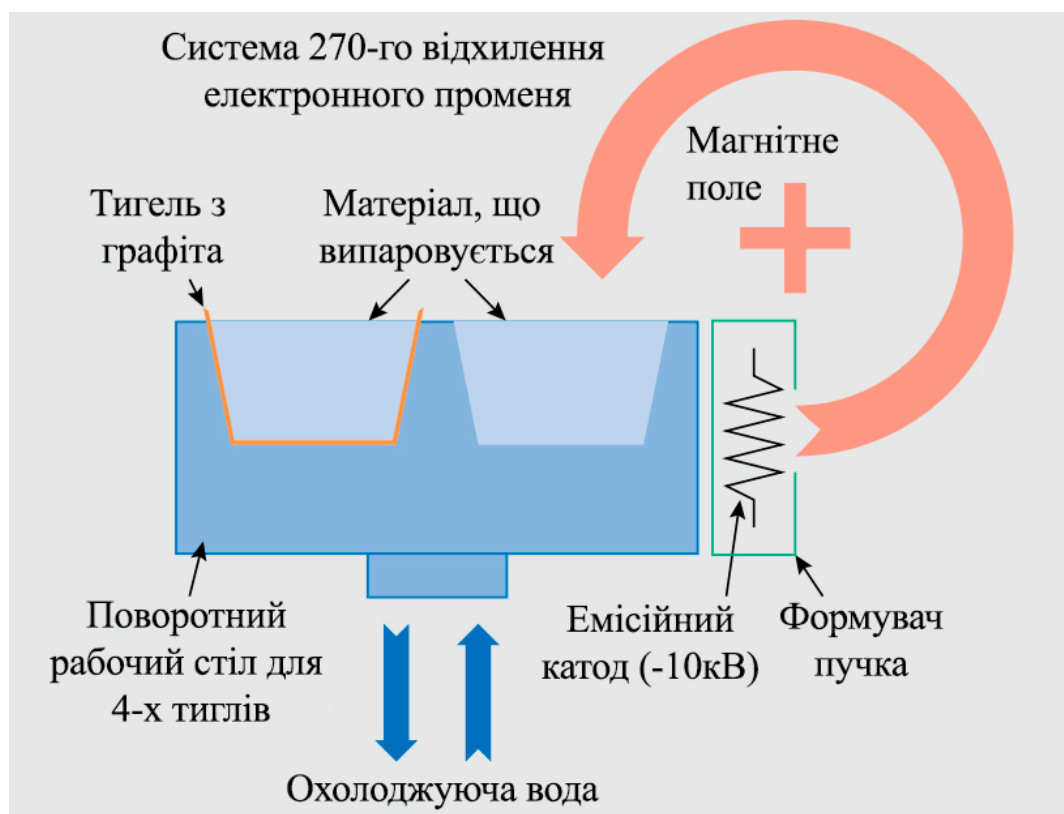


Рисунок 2.5 – Схема створення електронного променя і поворотний робочий стіл [59]

До недоліків електронно-променевого випаровування слід віднести:

- 1) висока прискорююча напруга (порядку 10 кВ) ;
- 2) внаслідок витрат енергії на утворення вторинних електронів низький ККД установок (до 25% енергії первинного пучка), нагрівання тигля, рентгенівське і УФ-випромінювання;
- 3) в порівнянні з магнетронним напиленням низьку стехіометрію плівок;
- 4) внаслідок низької енергії осаджених частинок має погану адгезію тонких плівок до основи;
- 5) заряджання напиляючої поверхні статичним зарядом, який може викликати пробої по плівці і порушити її адгезію;
- 6) не високу продуктивність.

До переваг методу відносяться:

- 1) можливість нанесення плівок металів (у тому числі тугоплавких), сплавів, напівпровідникових сполук і діелектриків з температурою плавлення аж до 3500 °С;
- 2) висока швидкість випаровування речовин (від 1 нм/м до 10 нм/м) і можливість регулювання її в широких межах за рахунок зміни потужності підведеної до випарника;
- 3) можливість отримання при високому вакуумі покриттів, практично вільних від забруднень; їх чистота визначається чистотою використовуваного для наплення матеріалу;
- 4) рівномірність одержуваних покриттів;

Вільна дифузія атомів речовини випаровувача в робочій камері, прямолінійне їх рух без зіткнення із залишковими молекулами компонентів повітря і марного розсіювання матеріалу в об'ємі камери, виключення хімічної взаємодії напилуваного речовини із залишками повітря [60].

2.4 Параметри іонної обробки нанорозмірних плівкових систем

Іонна обробка проводилась за наступних умов. Робочий тиск в камері в процесі іонного опромінення складав $1,5 \times 10^{-3}$ Па, при іонному струмі пучка 8,5 мкА та прискорюючій напрузі 400 еВ – 2000 еВ. Робоча відстань від іонної гармати до зразка складала 30 мм, а кут падіння пучка на поверхню зразка становив 90°.

На рисунку 2.6 наведено профіль інтенсивності пучка при різних вихідних параметрах обробки.

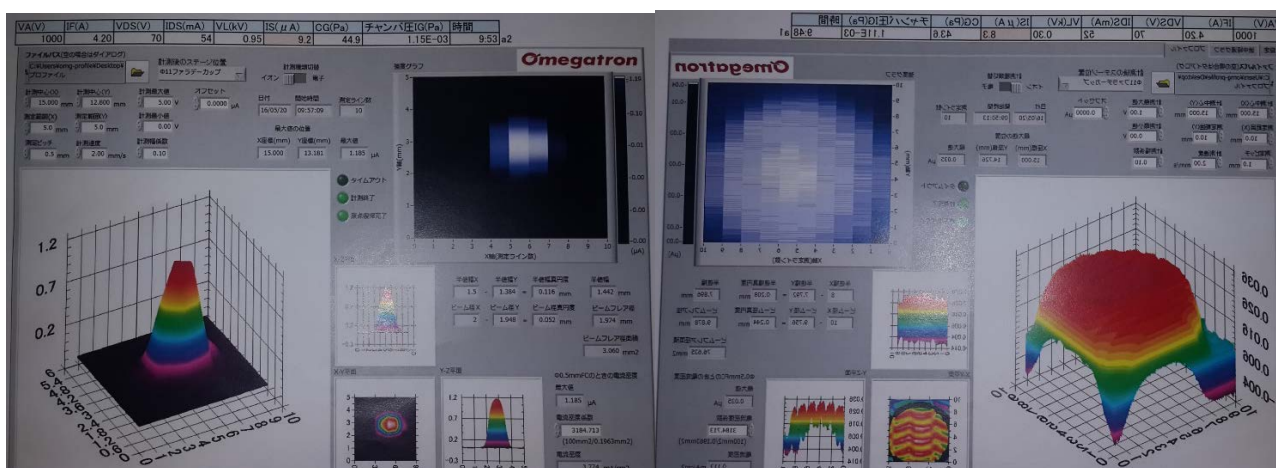


Рисунок 2.6 – Профіль інтенсивності іонного пучка в залежності від різних значень прикладених прискорюючої та фокусуєної напруги

2.5 Методи дослідження

В роботі використано комплекс методів сучасного фізичного матеріалознавства: вторинно-іонна мас-спектрометрія, мас-спектрометрія вторинних нейтралей, синхротронний структурний аналіз, трансмісійна електронна мікроскопія, електронографія, Чотиризондовий метод визначення електроопору під час відпалу.

2.5.1 Вторинно-іонна мас-спектрометрія (VIMS)

Пошаровий хімічний аналіз проведено методом вторинно-іонної мас-спектрометрії, доцільність використання якого для дослідження тонких плівок обґрунтовано в [61]. У якості первинного пучка використовувалися іони аргону з енергією 5 кеВ, струм розряду іонної гармати становив 0,4 мА, струм первинного пучка на зразку – 15 мкА (розрахункова щільність струму – 2,5 мкА/мм²). Розгорнення мас-спектру та обробка результатів проводились за допомогою комп'ютерної програми Spectrum Recorder. Для покращення пошарової роздільної здатності використовувалися «маски» з танталової фольги товщиною 0,1 мм з діаметром отвору < 1 мм. Фокусування йонного пучка здійснювалось за допомогою лазерно-оптичного модулю.

Можливості отримання відомостей про склад поверхневих шарів твердого тіла, аж до зовнішньої атомного моношару, значно розширилися у зв'язку з розробкою та удосконаленням вторинно-емісійних методів електронної та іонної спектроскопії. Для побудови профілів розподілу компонентів по глибині матеріалів, включаючи міжфазну границю, зазвичай використовуються методи, які дозволяють проводити пошарове витравлювання досліджуваної поверхні пучком прискорених іонів. Найбільш органічним чином іонне травлення поєднується з власне аналізом в методі вторинно-іонної мас-спектрометрії.

В методі ВІМС взаємодія швидких іонів (з енергіями 1 кеВ ÷ 10 кеВ) з поверхнею твердого тіла призводить до вибивання атомів, молекул і молекулярних комплексів матеріалу як в нейтральному, так і в зарядженому стані. На такому явищі порівняно ефективного утворення заряджених частинок (вторинних іонів), а також на принципі високочутливих мас-спектрометричних вимірювань і заснований метод ВІМС. Хоча у нього, як і у будь-якого іншого методу, є свої недоліки, саме метод вторинно-іонної мас-спектрометрії є найбільш привабливим для вивчення профілів розподілу компонентів по глибині матеріалів (включаючи області зовнішньої і міжфазної границь), оскільки тільки він один поєднує в собі можливості дослідження як поверхні, так і об'єму твердого тіла в одному приладі.

Основні аналітичні можливості методу вторинно-іонної мас-спектрометрії проаналізовані та опубліковані Картером (Carter) і Коллігоном (Colligon) в 1968 р. в детальному огляді [62]. Найбільш важливими характерними рисами методу, які викликають підвищений інтерес до нього як дослідників, так і технологів, є:

- 1) дуже низький поріг виявлення для більшості елементів (менше 10^{-4} моноатомного шару);
- 2) можливість побудови профілів концентрації малих кількостей домішок з розподільною здатністю по глибині менше 5 нм;
- 3) розподільна здатність по поверхні порядку мікрметра;
- 4) можливість ізотопного аналізу;

5) можливість аналізу елементів з малими атомними номерами, аж до водню включно;

6) менш жорсткі, порівняно з іншими вторинно-емісійними методами, вимоги до вакууму;

7) пропорційність струмів вторинних іонів дійсному хімічному складу масивного твердого тіла навіть тоді, коли відбувається селективне розпилення (крім початкового перехідного періоду).

Установка для вторинно-іонної мас-спектрометрії зазвичай містить чотири основні частини:

- 1) джерело первинних іонів з системою формування пучка;
- 2) тримач зразка з витягаючої вторинні іони лінзою;
- 3) мас-аналізатор для аналізу вторинних частинок стосовно $M = m/e$ маси до заряду з енергофільтрів швидких іонів;
- 4) високочутливу систему посилення та реєстрації струму вторинних іонів.

Для отримання первинних іонів в більшості установок використовуються газорозрядні або плазмові джерела. Спільно з відповідною системою формування та транспортування пучка ці джерела забезпечують широкі межі швидкості розпилення поверхні – від 10^{-6} нм/с до 10^2 нм/с.

Поділ вторинних частинок за m/e проводиться або магнітними, або квадрупольними аналізаторами. Найбільш широко поширеним аналізатором в установках ВІМС, дуже зручним при аналізі складу зразків і виявленні малих кількостей (слідів) елементів в них, є магнітний спектрометр з подвійним фокусуванням, в якому здійснюється аналіз по енергії і по імпульсу, що визначає його високу чутливість до відносного змісту. Для таких багатоступеневих магнітних спектрометрів фоновий сигнал, що виникає через « хвостів » основних піків матеріалу матриці (розсіяння стінками, на атомах газу і так далі), може бути зведений до рівня менше 10^{-9} (в долях) для загального фону і всього 10^{-6} для мас, близьких до основного піку. Все ж, в окремих конкретних випадках, більш практичним може виявитися менш дорогий квадрупольний аналізатор .

При аналізі вторинних іонів застосовуються два основні методи:

- 1) звичайний мас-спектрометричний метод;
- 2) метод прямого зображення.

Ці методи схематично зображені на рисунку 2.7.

При першому методі аналізатор з хорошою розподільною здатністю передає на високочутливий іонний детектор помітну частину швидких вторинних іонів, що йдуть з великої площі зразка ($\sim 1 \text{ мм}^2$). Виділені за масою іони збираються в точковий фокус на вхідній щілині детектора. У цьому статичному випадку отримувана інформація усереднюється по поверхні зразка і неможливо встановити, з якої точки (наприклад, області діаметром 1 мкм) поверхні приходять вторинні іони.

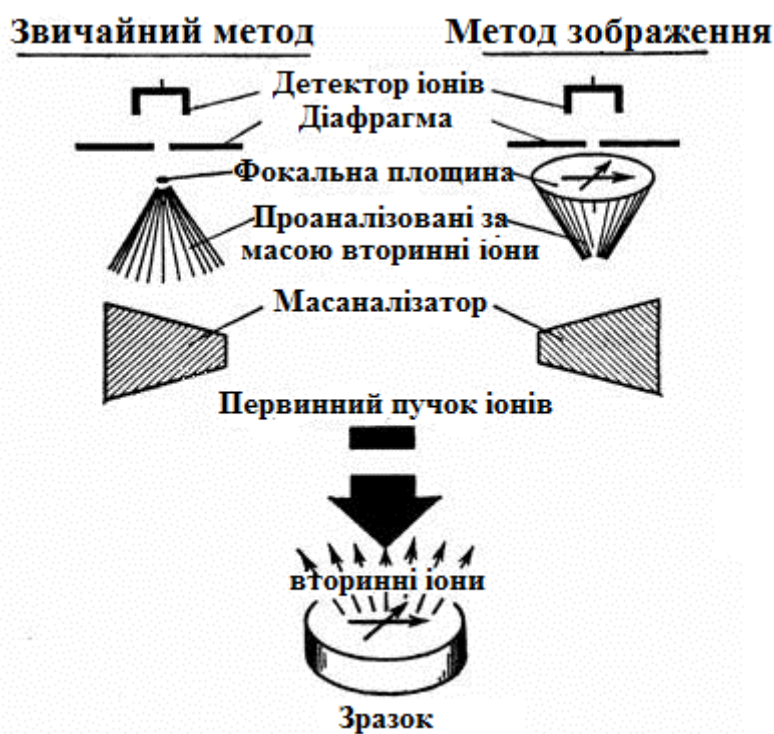


Рисунок 2.7 – Схема звичайного методу і методу прямого зображення при мас-спектрометричному аналізі вторинних іонів [63]

При першому методі аналізатор з хорошою розподільною здатністю передає на високочутливий іонний детектор помітну частину швидких вторинних іонів, що йдуть з великої площі зразка ($\sim 1 \text{ мм}^2$). Виділені за масою іони

збираються в точковий фокус на вхідній щілині детектора. У цьому статичному випадку отримувана інформація усереднюється по поверхні зразка і неможливо встановити, з якої точки (наприклад, області діаметром 1 мкм) поверхні приходять вторинні іони.

При методі прямого зображення в фокальній площині аналізатора створюється стигматичне іонне зображення поверхні, і, шляхом відповідного діафрагмування (або перетворення зображення за допомогою чутливої до електронів або іонів емульсії), легко можна отримати інформацію про точки виходу іонів з даними m/e з поверхні зразка.

Для отримання вторинно-іонного зображення поверхні при звичайному підході необхідно проводити послідовний аналіз вторинних частинок при скануванні поверхні мішені первинним іонним пучком малого діаметру. При цьому для отримання зображення мішені на екрані простіше електрично сканувати первинним пучком, ніж механічно переміщати сам зразок. Розгортка на екрані синхронізована з первинним іонним пучком, при цьому посиленним сигналом вторинно-іонного детектора модулюється інтенсивність зображення. Одержуване при такому методі збільшення зображення дорівнює відношенню довжини рядка зображення до відстані на поверхні зразка, який пробігає первинним іонним пучком в процесі сканування.

Всі установки ВІМС дозволяють здійснювати аналіз поверхні і розподілу концентрації елемента по глибині. Вони відрізняються в таких важливих відношеннях, як: 1) поріг чутливості при детектуванні; 2) розподільною здатністю за масою; 3) щільністю струму первинного пучка; 4) вакуумними умовами навколо мішені; а також 5) можливістю проведення аналізу розподілу елементів по поверхні або топографічного (X-Y) аналізу шляхом сканування зондом, або прямого формування зображення.

Зміни, які були внесені в мас-спектрометр:

1. Розроблено оригінальний столик-тримач плоских зразків за допомогою пружинної фіксації необхідного набору об'єктів дослідження (зразок-маска, зразок-зразок фольга).

2. Реалізовано виготовлення і закріплення масок з металевої фольги з діаметром отвору 1 мм для зменшення вихідного нерівномірного по площі плями травлення, яке представляло собою овал з осями приблизно 2,5 мм x 3 мм. Інтенсивність вторинних іонів при використанні маски зменшилася приблизно в 2 рази, але раз в 8 покращилася поширювальна здатність - за рахунок зменшення нерівномірності щільності плями травлення по площі.

3. Закріплення рукоятки люка шлюзу перероблено таким чином, щоб при закритому вікні шлюзу ручка не перебувала в зоні вікна.

4. На елементах кріплення колони аналізатора на спеціально розробленому і виготовленому тримачі зафіксований оптичний мікроскоп (збільшення $\times 6$) для візуального контролю області юстування під іонний пучок (рис. 2.8, а).

5. На колоні аналізатора зафіксований через теплоізоляційний тримач лазерний модуль (з елементами тонкого юстування) для отримання лазерної точки прицілювання на необхідну область зразка, зафіксованого на столику-тримачі зразка з (або без) маскою з отвором (рис. 2.8, б).

6. Виготовлений і закріплений на панелі мас-спектрометра блок живлення для лазерного модуля.

7. Застосування лазерно-оптичного прицілювання дозволяє задавати позицію точки іонного травлення на зразку не гірше, ніж 0,2 мм, що є достатнім для повної повторюваності умов зйомок між зразками через маску з отвором 1 мм (рис. 2.8, в) [64].



Рисунок 2.8 – Удосконалена установка ВІМС включає в себе оптичний мікроскоп (а), лазерний модуль (б), оптичний столик із застосуванням лазерно-оптичного прицілювання (в) [64]

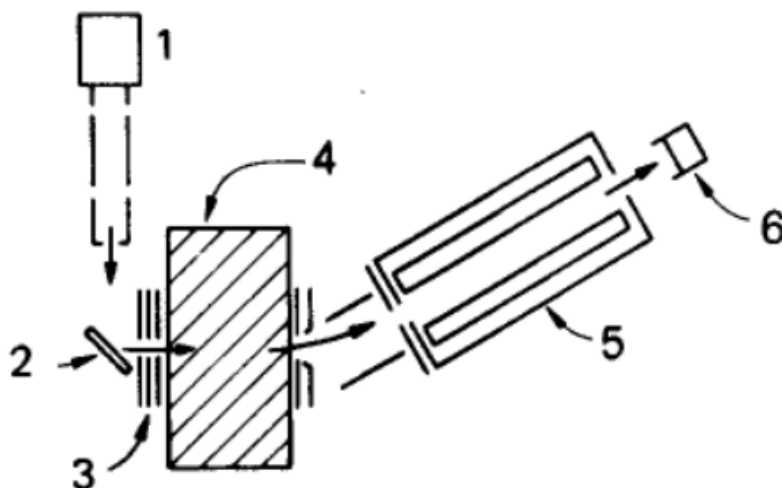
2.5.2 Метод мас-спектрометрії вторинних нейтральних часток

Профілі за глибиною складу, що були осаджені та вже оброблених зразків були екстраговані вторинною нейтральною мас-спектрометрією (МСВН). Використовувався режим прямого бомбардування з індуковано-зв'язаною низькочастотною радіочастотною Ar плазмою, що служила джерелом бомбардування іонів, а також в якості постіонізуючого середовища. Площа розпилення становила 3 мм в діаметрі. Для отримання гарної роздільної здатності глибини (< 2 нм), а також високої інтенсивності для визначення концентрації, для зразка застосовувалась напруга зміщення 350 В.

Вторинно-іонна мас-спектрометрія є високочутливою аналітичною методикою аналізу поверхні твердих тіл, яка знайшла широке застосування в напівпровідниковій техніці, біології, геології і т.д. [65]. Однак цьому методу властиві серйозні недоліки, які значно ускладнюють, а часом роблять практично неможливим кількісний аналіз твердих тіл. Це пов'язано з тим, що інтенсивність вторинно-іонної емісії з поверхні зразка дуже чутлива до його хімічного складу (так званий «матричний ефект») [66]. Крім того, варіація коефіцієнтів вторинно-іонної емісії для різних елементів періодичної таблиці може досягати 5-6 порядків [67]. Подібного роду недоліків можна уникнути при реєстрації нейтральної компоненти потоку розпорошених частинок, яка є домінуючою. Це досягається за рахунок того, що в цьому випадку процеси розпилення і іонізації розділені в просторі і часі. Сама іонізація нейтральних частинок здійснюється, при цьому штучно, за допомогою електронів або фотонів. Дана методика отримала назву мас-спектрометрії вторинних нейтралей [68].

Звичайний варіант МСВН включає в себе розряд низького тиску на електрон-циклотронному резонансі з екстракцією низькоенергетичних іонів постійним електричним полем, прикладеним до зразка. Однак подібний варіант застосовується тільки для провідних зразків. Для розпилення діелектричних зразків в даному випадку використовується два варіанти МСВН: зі звичайною іонної гарматою з енергією порядку 1 кеВ та іонізацією розпорошених в високочастотному розряді низького тиску і без гармати. В одну частину періоду високочастотного розряду на поверхню зразка потрапляють електрони, що компенсують поверхневий заряд, в іншу - розпилюють зразок іони [69, 70].

Загальна схема експериментальної установки для досліджень процесів іонного розпилення показана на рисунку 2.9.



1 – іонна гармата, 2 – зразок, 3 – сітки, 4 – плазма, 5 – мас спектрометр,
6 – детектор

Рисунок 2.9 – Принципова схема установки для мас-спектроскопії вторинних нейтральних часток, в якій розпоршені нейтральні частинки потрапляють у плазмове середовище для постіонізації [71]

2.5.3 Метод синхротронного структурного аналізу

Структурний аналіз проводився із використанням синхротронного випромінювання (RIKEN SPring-8 Center, BL44B2) методом ширококутового рентгенівського розсіювання ковзаючого пучка (GIWAXS). За умов звичайної геометрії зйомки, розташування рефлексів від монокристалічної підкладки, наприклад $\text{SiO}_2(001)$, є близьким до їх положення від ванадію і розділити їх практично неможливо. Більш того, при товщині плівок 25 нм фіксуються, як правило, виключно рефлекси від монокристалічної підкладки. Використання 2D-детектору дозволяє розділити кільцеві рефлекси від полікристалічного ванадію, та точкові – від монокристалічних підкладок і визначити основні структурні характеристики нанорозмірних плівок ванадію.

Зразки розміщувались в камері Дебая-Шеррера радіусом 286,48 мм, кут між поверхнею зразка та падаючим пучком становив $0,5^\circ$. Камера оснащена детектором у вигляді рентгенівської світлочутливої плівки розмірами $400 \text{ мм}^2 \times 200 \text{ мм}^2$. Структурні дослідження проводили в кутовому інтервалі 2θ

від 2° до 78° з кроком $0,01^\circ$. Довжина хвилі синхротронного випромінювання складала $1,08 \text{ \AA}$, розміри пучка по вертикалі та горизонталі становили $0,01 \text{ мм}$ та $3,0 \text{ мм}$, відповідно. Загальна похибка вимірювання, що склала $0,01 \text{ \AA}$, визначалася за допомогою зйомки еталонного зразку у вигляді диску зі спеченого монодисперсного порошку Al_2O_3 з відомими міжплощинними відстанями. Діаметр еталонного диску становив $25,6 \text{ мм}$, а товщина – $2,2 \text{ мм}$.

Синхротронне випромінювання має ряд значних переваг у порівнянні з випромінюванням від рентгенівської трубки. Інтенсивність синхротронного випромінювання у рентгенівському діапазоні на декілька порядків вища, ніж інтенсивність найсучасніших і потужних рентгенівських трубок з анодом, що обертаються. Це дозволяє досліджувати тонкі ефекти, для реєстрації яких за допомогою традиційних джерел необхідно було б здійснювати уже довгі експерименти. Значна частина енергії, що випромінюється рентгенівською трубкою, приходить на досить вузький діапазон (характеристичне випромінювання анода), а висока інтенсивність пучка синхротронного випромінювання неперервно розподілена по всьому рентгенівському діапазону. Ще однією перевагою синхротронного випромінювання є порівняно малий поперечний перетин та висока паралельність рентгенівських пучків, а також можливість фокусувати їх за допомогою рентгенівської оптики [72].

Для того, щоб визначити які фази наявні у досліджуваних плівках використовувався якісний фазовий аналіз. Даний метод дозволяє дізнатись які фази присутні у матеріалі шляхом визначення параметрів ґратки, що присутні у матеріалі.

Для визначення фазового складу матеріалу спочатку потрібно ідентифікувати кутові положення дифракційних максимумів та розрахувати міжплощинні відстані за рівнянням Вульфа-Бреггів:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (2.2)$$

де d – міжплощинна відстань даної фази, Å ;

θ – кут дифракції рентгенівських променів від даної системи атомних площин;

λ – довжина хвилі випромінювання, Å;

n – порядок відбиття (ціле число).

Структурний аналіз проводився із використанням синхротронного випромінювання методом ширококутового рентгенівського розсіювання ковзаючого пучка (GIWAXS) на базі RIKEN SPring-8 Center, у експериментальній лабораторії BL44B2 (рис 2.10). За умов звичайної геометрії зйомки, розташування рефлексів від монокристалічної підкладки, наприклад $\text{SiO}_2(001)$, є близьким до їх положення від ванадію і розділити їх практично неможливо. Більш того, при товщині плівок 25 нм фіксуються, як правило, виключно рефлекси від монокристалічної підкладки. Використання 2D-детектору дозволяє розділити кільцеві рефлекси від полікристалічного ванадію, та точкові – від монокристалічних підкладок і визначити основні структурні характеристики нанорозмірних плівок ванадію.

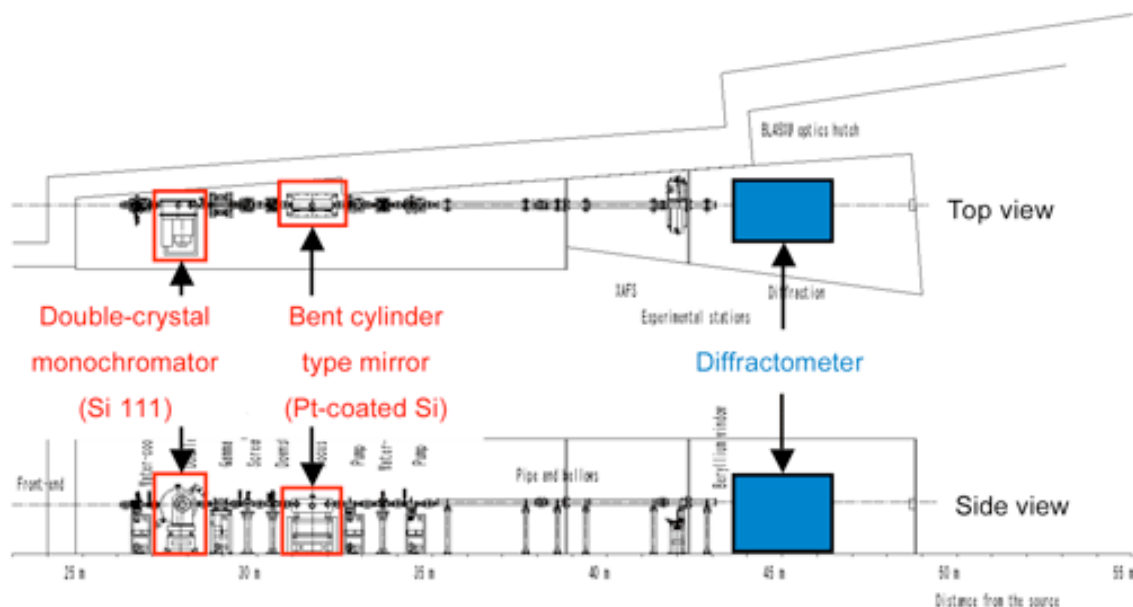


Рисунок 2.10 – Оптична схема BL44B2, RIKEN SPring-8 [73]

2.5.4 Просвічувальна (трансмісійна) електронна мікроскопія

Дослідження мікроструктури зразків проведено за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії з прискорюючою напругою 100 кВ.

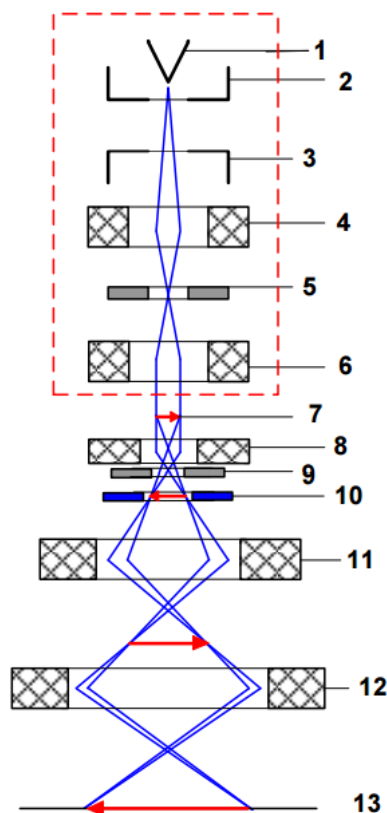
Просвічувальні електронні мікроскопи дають змогу вивчати об'єкти в прохідному потоці електронів, вони призначені для дослідження тонких зразків. У такому електронному мікроскопі отримують зображення з високою роздільною здатністю та дифракційну картину тієї ж ділянки досліджуваного зразка. Роздільна здатність найліпших моделей просвітних мікроскопів досягає 0,07 нм (по ґратці) і 0,12 нм (по точках), що забезпечує пряме спостереження атомних ґраток, окремих молекулярних угруповань і пряме спостереження вакансій у кристалічних структурах твердих тіл.

Головними вузлами просвічувального електронного мікроскопа є колона мікроскопа, у якій розміщена електронно-оптична система, система електроживлення з пультами управління та вакуумна система. Електроннооптична система слугує для отримання збільшених зображень об'єкта. Система електроживлення забезпечує роботу всіх вузлів електронного мікроскопа. Вакуумна система створює високий вакуум у колоні, щоб потік електронів не розсіювався від взаємодії з молекулами повітря.

Принцип будови електронного мікроскопа подібний до конструкції світлового. Колона мікроскопа містить джерело спрямованого потоку електронів – електронну гармату, систему фокусувальних лінз, столик для зразків, екран, що флуоресцює, та фотокамеру. Між катодом і анодом електронної гармати створюється потужне електричне поле, яке збільшує швидкість електронів. Зі збільшенням швидкості електронів зменшується довжина хвилі і, відповідно, підвищується роздільна здатність оптичної системи. Електрони проходять через конденсор, призначення якого – збирати і направляти на об'єкт дослідження якомога більше променів. Конденсор складений із двох електромагнітних лінз – це котушки з великою кількістю витків провідника, які поміщені в залізний панцир. Усередині котушок встановлено полюсні наконечники спеціальної форми, у проміжку між якими створюється магнітне поле високої напруги.

Зображення об'єкта фокусується на екрані, що флуоресцює. Його розглядають за допомогою оптичного мікроскопа, який встановлюють навпроти екрана. Вся електронно-оптична система повинна мати глибокий вакуум (10^{-3} Па) [74].

Принципова оптична схема ПЕМ показана на рисунку 2.11.



1 – катод; 2 – фокусувальний електрод; 3 – анод; 4 – перша конденсорна лінза; 5 – конденсорна діафрагма; 6 – друга конденсорна лінза; 7 – об'єкт дослідження; 8 – об'єктивна лінза; 9 – апертурна діафрагма; 10 – селекторна діафрагма; 11 – проміжна лінза; 12 – проекційна лінза; 13 – екран.

Рисунок 2.11 – Оптична схема ПЕМ [74]

Пунктирною лінією виділено частину оптичної схеми, що складається з катода 1, фокусувального електрода 2, анода 3, конденсорних лінз 4 і 6, між якими розташована конденсорна діафрагма 5. Для створення плоскопаралельного електронного пучка фокуси конденсорних лінз 4 і 6 суміщені. Як правило, перша конденсорна лінза 4 створює збільшене зображення джерела електронів, а друга

конденсорна лінза 6 контролює розмір освітлюваної ділянки на зразку 7. Між катодом 1 і фокусувальним електродом 2 зазвичай створюється різниця потенціалів порядку 200 В. Причому на керуючий електрод подається «-». Між анодом 3 і катодом 1 у більшості випадків підводиться різниця 29 потенціалів порядку 100 кВ. Перелічена вище сукупність елементів оптичної схеми вирішує проблему формування сфокусованого на об'єкт дослідження 7 плоскопаралельного пучка електронів. Сукупність зазначених вище елементів називається освітлювачем.

Досліджуваний об'єкт 7, як правило, розміщують на дуже дрібну сітку, яку, в свою чергу, кріпиться на спеціальному тримачі в магнітному полі об'єктивної лінзи 8. Тримач разом із об'єктом дослідження можна механічним або електричним способом плавно переміщати в різних напрямках. Крім того, сучасні мікроскопи оснащені гоніометрами, що дозволяють досліджувати об'єкти під різними кутами по відношенню до пучка електронів. На нижній частині об'єкта дослідження 7 залежно від його структури формується розподіл інтенсивності електронів, який за допомогою об'єктивна лінзи 8, проміжної лінзи 11 і проєкційної лінзи 12 у збільшеному вигляді переноситься на покритий люмінофором екран 13 або фіксується цифровою відеокамерою. При цьому для отримання високої роздільної здатності об'єктивна лінза 8 характеризується великою оптичною силою. Положення апертурної та селекторної діафрагм 9 і 10 відносно електронного пучка визначає той чи інший режим роботи ПЕМ. При цьому апертурна діафрагма 9 розташовується у фокусі об'єктивної лінзи, а селекторна діафрагма 10 розміщується в площині дійсного зображення об'єкта 7, сформованого об'єктивною лінзою. Слід зазначити, що одночасно діафрагми 9 і 10 не використовуються, а на рисунку 2.11 зображені не всі складові оптичної схеми. Так, сучасні мікроскопи укомплектовані стигматорами, що дозволяють мінімізувати астигматизм лінз [75].

2.5.5 Електронографія

При дослідженнях методом *in-situ* електронографії з прискорюючою напругою 75 кВ зразки піддавались безперервному нагріву до 600 °С у вакуумі 10^{-3} Па зі швидкістю $\dot{\nu}_n = 1,2$ °С/с.

Електронограф мало кутовий реєструючий ЕМР-100М Електронограф мало кутовий реєструючий ЕМР-100М призначений для дослідження структури речовин методом дифракції електронів.

У електронографі застосована мало кутова лінза, що дозволяє досліджувати речовини з міжплощинними відстанями 60 нм. Використання додаткової лінзи за фільтром електронів збільшує чутливість при безпосередній реєстрації, тому що знижує рівень власного шуму фільтра електронів.

Вивід інформації з електронографа можливий на перфоратор або цифро друкуючу машину.

Зовнішній вигляд електронографа зображено на рисунку 2.12.

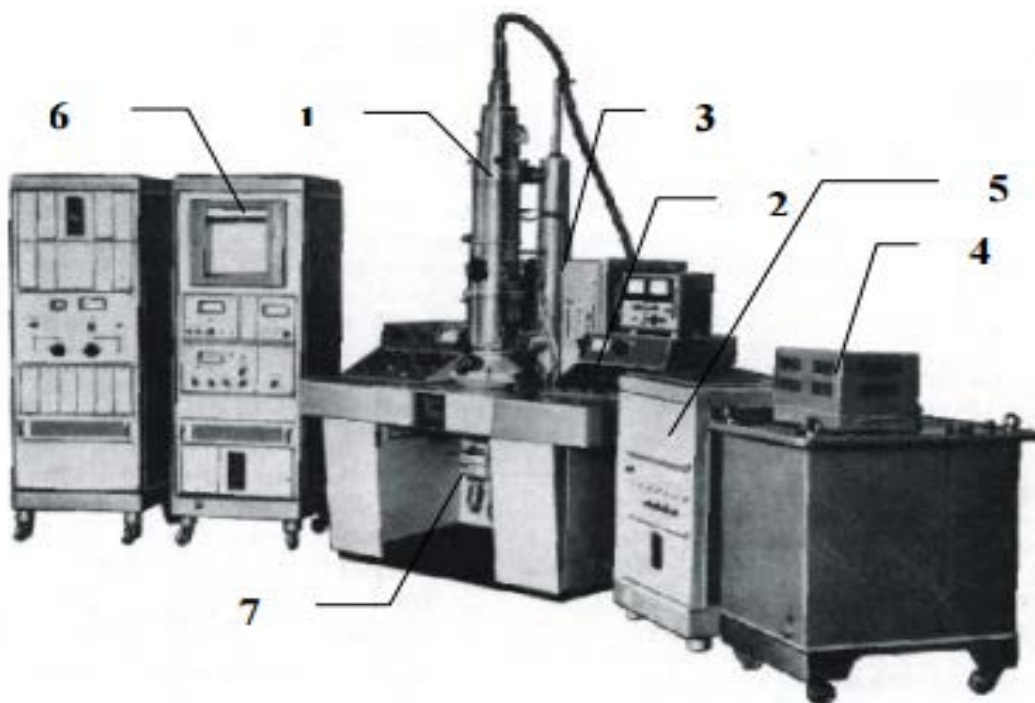


Рисунок 2.12 – Електронограф мало кутовий реєструючий ЕМР-100М [76]

Електронограф складається з наступних елементів:

1. Колона електронографа призначена для розміщення у ній електронної гармати, яка створює первинний пучок прискорених електронів, системи конденсорних лінз, які фокусують первинний пучок, системи реєстрації (фотографічної чи автоматичної електронної), а також тримача зразка, що дозволяє вибрати місце для дослідження й орієнтувати зразок відносно первинного пучка.

2. Пульт керування електронографом призначений для розміщення органів керування відкачуючою системою, електронною гарматою, струмами конденсорних лінз і системою реєстрації дифракційної картини

3. Вакуумна система електронографа призначена для створення у колоні електронографа вакууму не гірше 10^{-5} мм. рт. ст. (10^{-3} Па).

4. Високовольтний блок живлення електронографа призначений для створення стабілізованої постійної напруги 25 кВ, 50 кВ, 75 кВ і 100 кВ, яка прискорює, і струму розжарення катода, що живить електронну гармату електронографа.

5. Блок живлення електронографа призначений для живлення стабілізованим постійним струмом системи конденсорних лінз і інших допоміжних систем електронографа.

6. Система електронної реєстрації дифрактограм призначена для обробки даних, що поступають з датчика реєстрації дифрактограм.

7. Датчик електронної реєстрації дифрактограм призначений для перетворення струму продифрагованих електронів у дані про інтенсивності тих чи інших точок на дифрактограмі.

2.5.6 Чотиризондовий метод визначення електроопору під час відпалу

Вимірювання електроопору проводилось *in-situ* за допомогою чотиризондового методу в процесі відпалу тонких плівок V на підкладках різного типу до температури 600 °C у камері ВУП-5М при значенні вакууму

10^{-3} Па. Температура контролювалася за допомогою хромель-алюмелевої термопари.

Чотиризондовий метод визначення електроопору широко застосовується у для визначення питомого електричного опору плівкових матеріалів. Окрім високих метрологічних показників перевагою чотиризондової методики є те, що можливе достатньо швидке визначення питомого електроопору однорідного матеріалу в зразках різної форми і розмірів.

Схему визначення питомого опору за чотиризондовою методикою наведено на рисунку 2.13.

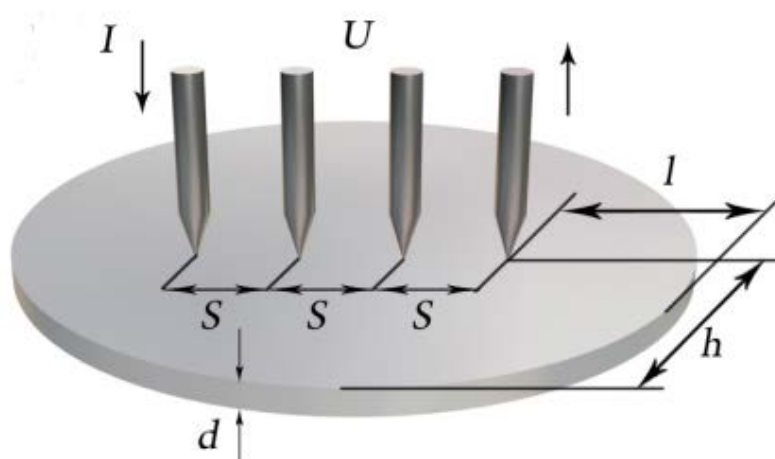


Рисунок 2.13 – Схема чотиризондової методики вимірювання електричного опору [77]

Дана методика базується на явищі протікання струму у точці контакту металевго вістря струмового зонда з поверхнею напівпровідника при пропусканні струму I між двома крайніми точковими струмовими зондами на цій поверхні. Завдяки цьому, між двома іншими точками тієї ж самої поверхні, де встановлено два металевих вимірювальних точкових зонди, виникає різниця потенціалів U , що пов'язана у разі однорідного матеріалу певним співвідношенням з його питомим електричним опором і з особливостями позиціонування системи зондів. При цьому вказані зонди встановлюються на плоску поверхню зразка зазвичай або уздовж однієї прямої лінії.

Експеримент проводився у вакуумній камері ВУП-5М (рис. 2.14, а) при значенні вакууму 10^{-2} Па. Вимірювання електроопору проводилось *in-situ* при відпалі тонких плівок ванадію на підкладках різного типу. Одночасно фіксувалось значення зміни напруги на внутрішніх зондах у плівках при відпалі та температура на поверхні плівки (рис. 2.14, б). Пристрій з чотирма зондами для вимірювання електроопору показано на рисунку 2.14, в.



а – ВУП-5М; б – вольтметри; в – чотиризондовий пристрій для визначення електроопору

Рисунок 2.14 – Вакуумна установка для визначення електроопору при при відпалі

2.6 Висновки до розділу 2

1. Для синтезу нанорозмірних плівок ванадію доцільним є використання методу електронно-променевого осадження, що придатний саме для тугоплавких металів. Швидкістю осадження $0,25$ нм/с шарів товщиною 25 нм впродовж 100 хвилин на монокристалічні підкладки $\text{SiO}_2(001)$, $\text{MgO}(100)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$,

SrTiO₃(100) кімнатної температури повинна забезпечити нанокристалічну структуру плівок.

2. Дослідження особливостей оксидоутворення та масо перенесення компонентів у нанорозмірних плівках найбільш інформативне у випадку застосування комплексу методів фізичного матеріалознавства: електроннографії, просвічуючої електронної мікроскопії, рентгенівського фазового аналізу, резистометрії та мас-спектрометрії вторинні іонів.

3. Проведення термічної обробки у вакуумній камері приладу ВУП-5М із визначенням змін електроопору *in-situ* в процесі відпалу до 600 °С дозволяє визначити порогові значення температур, за яких відбуваються фазові переходи.

3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Структура та особливості термічного окиснення плівок ванадію на підкладках $\text{SiO}_2(001)$, $\text{MgO}(100)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, $\text{SrTiO}_3(100)$

Результати фазового аналізу плівок V товщиною 25 нм у вихідному стані (рис. 3.1), отримані методом GIWAXS за допомогою синхротронного випромінювання, свідчать про те, що плівки знаходяться в полікристалічному стані і мають ОЦК ґратку. Рефлекси, притаманні оксидним фазам ванадію, відсутні. На відміну від плівок ванадію на підкладках $\text{SiO}_2(001)$, $\text{MgO}(100)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, плівка, що осаджувалась на $\text{SrTiO}_3(100)$ (рис. 3.1, г) має яскраво виражену переважну орієнтацію зерен [110] – рефлекси (200), (202) та (301) відсутні. Наближення структури ванадію саме на підкладці $\text{SrTiO}_3(100)$ до більш орієнтованої зрозуміло з огляду на те, що періоди кристалічних ґраток V і $\text{SrTiO}_3(100)$ мають найменший ступень (22,5 %) невідповідності (табл. 3.1).

Параметр невідповідності сполучених кристалічних ґраток f визначався:

$$f = (a_{\text{ep}} - a_s)/a_s \quad (3.1)$$

a_{ep} – параметр ґратки плівки; a_s – параметр ґратки підкладки [78].

Таблиця 3.1 – Параметри кристалічної ґратки ванадію, його оксидів та матеріалу підкладки, а також ступень їх невідповідності

Підкладка	Ступень невідповідності ґраток, %					
	SiO_2		MgO	Al_2O_3		SrTiO_3
Параметри	a	c	a	a	c	a
	4,914	5,405	4,216	4,758	12,992	3,905
V ($a = 3,024$)	38,5	–	28,3	36,5	–	22,5
VO ($a = 4,063$)	17,3	–	3,6	14,6	–	3,9
VO ₂ ($a = 4,89, c = 2,93$)	0,49	45,8	13,8	2,7	77,5	20,2
V ₂ O ₃ ($a = 4,952, c = 14,002$)	0,77	61,4	14,9	3,9	7,2	21,2
V ₂ O ₅ ($a = 11,519, c = 4,373$)	57,4	19,1	63,4	58,7	66,3	66,1

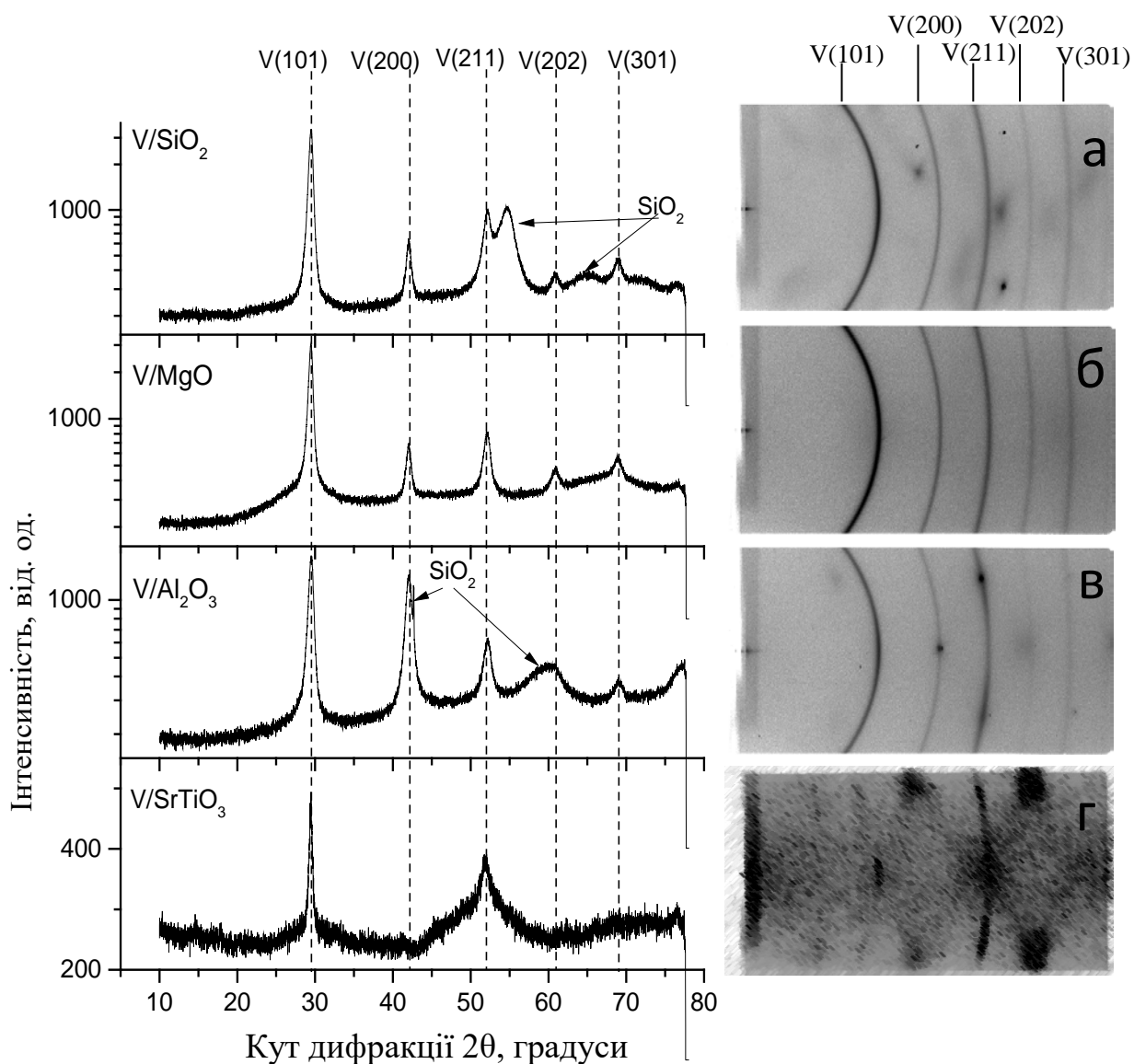


Рисунок 3.1 – Дифрактограми та $2D$ - зображення, одержані за допомогою синхротронного випромінювання, для плівок V на підкладках $\text{SiO}_2(001)$ (а), $\text{MgO}(100)$ (б), $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ (в) і $\text{SrTiO}_3(100)$ (г)

Параметр ґратки V (ОЦК) на підкладках Al_2O_3 та SiO_2 із іншим типом кристалічної ґратки (ГЦК) не відповідає значенню, характерному для масивного стану, що дорівнює $3,024 \text{ \AA}$ (табл. 3.2). Плівки V, осаджені на підкладки MgO та SrTiO_3 (ОЦК), мають період ґратки, який фактично відповідає масивному стану (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 – Параметр кристалічної ґратки ванадію на різних підкладках

Підкладка	Параметр ґратки, Å масивний V	Параметр ґратки, Å плівки V дана робота	Параметр ґратки, Å плівки V літературні дані
Al ₂ O ₃ (0001)	3,024 [60]	3,014	3,022 [61]
SiO ₂ (001)		3,017	
MgO(100)		3,022	3,03 [62]
SrTiO ₃ (100)		3,024	

Величину областей когерентного розсіювання (ОКР) для плівок V після осадження на різні підкладки розраховано за значенням напівширини рефлексу (111) методом Шеррера. Розрахунки показали, що розмір ОКР знаходиться в діапазоні 9 нм – 11 нм і найбільше значення спостерігається для плівки на підкладці SrTiO₃(100).

Хімічний склад вакуумних конденсатів ванадію на різних підкладках досліджено за допомогою методу ВІМС. Аналізувався розподіл інтенсивності вторинних іонів ⁵¹V⁺, ¹⁶O⁺, ¹²C⁺, а також комплексного іону ⁶⁷VO⁺.

На рисунку 3.2 представлені результати ВІМС, де ось x – це час іонного розпорошення шару V до підкладки у хвилинах, який є пропорційним його товщині, ось y – інтенсивність струму вторинних іонів ⁵¹V⁺ та комплексного іону ⁶⁷VO⁺.

Оскільки розподіл ¹⁶O⁺ практично аналогічний розподілу ⁶⁷VO⁺, він не наведений на рисунку 3.2. Значної кількості вуглецю у плівках не виявлено, тому розподіл ¹²C⁺ також не представляє інтересу.

Для наочності на лівій частині рисунку 3.2 представлений розподіл ⁶⁷VO⁺ у приповерхневій області, що характеризує ступень окиснення ванадію за рахунок взаємодії з оточуючим середовищем. У правій частині рисунку 3.2 представлений розподіл вторинних іонів ⁵¹V⁺, за яким можна проаналізувати особливості формування перехідної області на межі поділу підкладка/плівка в процесі осадження шару V.

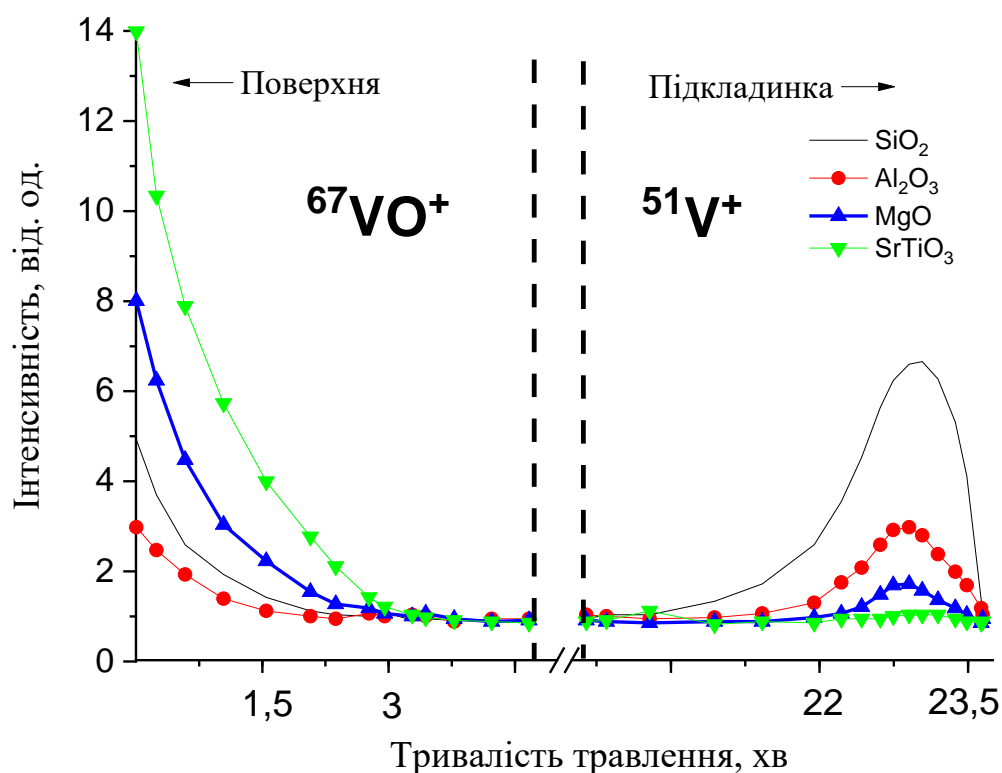


Рисунок 3.2 – Залежність інтенсивності струму вторинних іонів $^{51}\text{V}^+$ та $^{67}\text{VO}^+$ від часу іонного травлення плівок ванадію на підкладках: $\text{SiO}_2(001)$, $\text{MgO}(100)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ і $\text{SrTiO}_3(100)$

Відомо, що особливістю методу ВІМС є висока чутливість до хімічного зв'язку. Саме тому при утворенні оксидної фази певного елемента, інтенсивність його вторинно-іонної емісії стрімко збільшується. Однак у нашому випадку наплення плівок здійснювалося у високому вакуумі, тому пояснити збільшення інтенсивності $^{51}\text{V}^+$ біля підкладки за рахунок оксидоутворення неможливо. Іншим чинником збільшення інтенсивності ВІЕ є зміна енергії міжатомного зв'язку. Інтенсивність струму вторинних іонів перехідних металів у аморфних сплавах виявилася значно більшою, ніж в полікристалічних. Величина коефіцієнту підсилення ВІЕ залежить як від складу сплаву, так і від природи компоненту.

Можна зробити припущення, що у випадку різного типу кристалічних ґраток V і підкладки ($\text{SiO}_2(001)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$), ступінь невідповідності цих ґраток

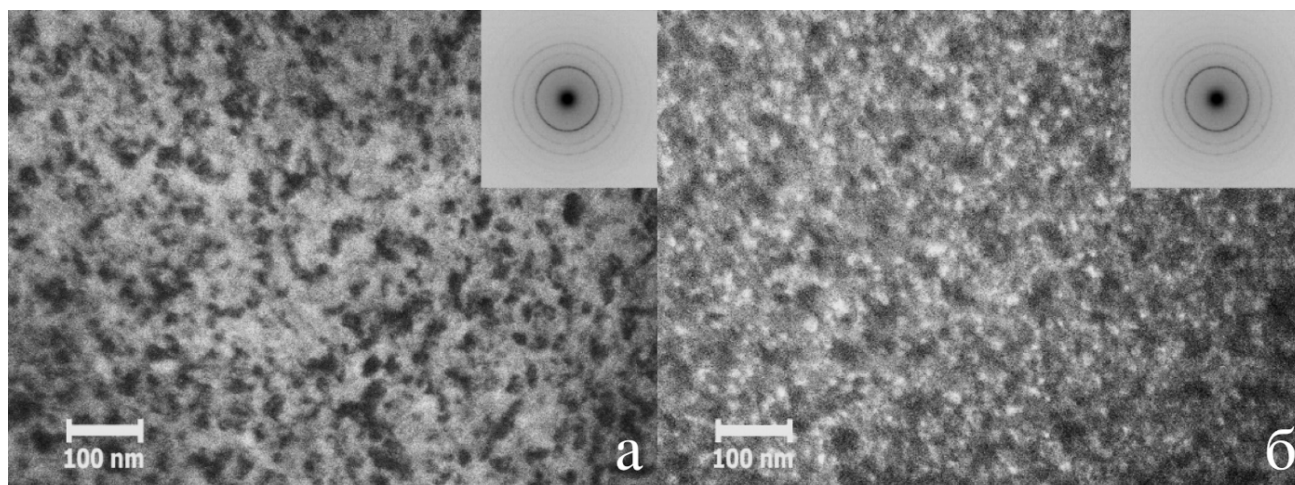
настільки значний, що в процесі осадження на межі поділу підкладинка/плівка формується перехідний аморфний прошарок. Як наслідок, відбувається збільшення інтенсивності ВІЕ пропорційно ступеню невідповідності цих ґраток (табл. 3.1). Формування такого аморфного прошарку є можливим у зв'язку з тим, що час осадження ванадію складав 36 хвилин і таким чином швидкість осадження була досить повільною – 0,01 нм/с. За таких умов не можна виключати прогрів перехідної області підкладинка/плівка. Тому різницю ТКЛР плівки та підкладинки також слід приймати до уваги. Ця різниця (табл. 3.1) є найменшою для $\text{SrTiO}_3(100)$ та $\text{MgO}(100)$, а найбільшою – для $\text{SiO}_2(001)$ та $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$.

Спостерігається наступна закономірність: інтенсивність струму вторинних іонів $^{51}\text{V}^+$ (рис. 3.2) в області біля підкладинки збільшується в ряду $\text{SrTiO}_3(100) - \text{MgO}(100) - \text{Al}_2\text{O}_3(0001) - \text{SiO}_2(001)$.

Якщо проаналізувати дані ВІМС щодо розподілу комплексного іону $^{67}\text{VO}^+$ у приповерхневій області, то спостерігається зовсім інша закономірність – найбільший ступень окиснення характерний для плівок на підкладинках $\text{SrTiO}_3(100)$ та $\text{MgO}(100)$ і найменший – для двох інших підкладинок – $\text{SiO}_2(001)$ та $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$. Взагалі інтенсивне оксидоутворення поверхні притаманне ванадію в силу його дуже сильних абсорбуючих властивостей.

У випадку коли плівка і підкладинка мають однаковий тип кристалічної ґратки з близькими параметрами, в нашому випадку – це SrTiO_3 , реалізуються умови формування, як випливає з результатів структурного аналізу (рис. 3.1), текстурованої плівки. Звертає на себе увагу висока дефектність такої плівки, що набута в результаті довготривалого осадження (36 хвилин) на підкладинку. Одразу два цих фактори чинять ключовий вплив на ступень окиснення плівки ванадію. По-перше, точкові дефекти грають роль додаткових центрів абсорбції, що призводить до збільшення окиснювальної здатності поверхні плівки ванадію. По-друге, переорієнтація зерен ванадію в напрямку $[110]$, що перпендикулярний до поверхні плівки, сприяє формуванню повздовжніх каналів з границь зерен та потрійних стиків границь зерен, які в свою чергу виступають шляхами швидкої дифузії кисню в об'єм плівки.

Відомо, що коли реалізуються умови гетероепітаксiального росту плівки, це супроводжується утворенням дислокацій невідповідності (ДН) на міжфазній границі з підкладинкою. Якщо товщина плівки більша за критичну (згідно моделі Метьюза $h_c \sim 1/f$), можуть формуватися не тільки дислокації невідповідності, які компенсують розбіжність параметрів, а і проростаючі крізь товщу плівки дислокації, які виходять на поверхню. Такі «пророщені» дислокації повинні сприяти окисненню текстурованих плівок у більшій мірі, ніж плівок, які формуються на аморфному матеріалі, який, як відомо взагалі не містить дислокацій. Оскільки у нашому випадку розмір зерен приблизно дорівнює 10 нм (рис. 3.3), навряд чи дислокаційний фактор слід приймати до уваги.

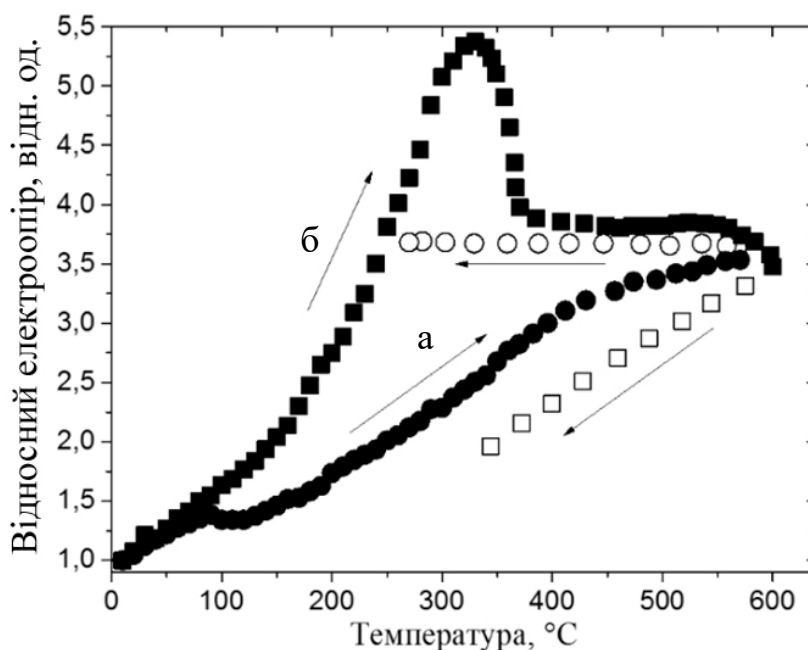


а) вихідний стан; б) після відпалу до 600 °С

Рисунок 3.3 – Мікроструктура плівки V у вихідному стані та їх електронोगрами

Застосування відпалу у низькому вакуумі 10^{-3} Па із одночасним вимірюванням електроопору нанокристалічних плівок ванадію одержаних у надвисоковакуумній системі, які не містять кисню у вихідному стані, дозволяє детально дослідити початкові стадії оксидоутворення. Зазвичай зміна електроопору в процесі нагріву є результатом двох конкуруючих процесів, а саме рекристалізації та хімічної абсорбції. У нашому випадку рекристалізація не має місця. Мікроструктура плівки ванадію, відокремленої від підкладинки NaCl (рис. 3.3), практично не змінюється після відпалу до 600 °С. Розмір зерна складає

приблизно 10 нм, що добре узгоджується з розміром ОКР, визначеним з використанням синхротронного випромінювання. Тому можна вважати, що збільшення електроопору в процесі нагріву обумовлене поглинанням кисню із залишкової атмосфери вакуумної камери (рис. 3.4, а).



а) плівка V на підкладках SiO_2 , MgO , Al_2O_3 (-●- нагрів, -○- охолодження)

б) текстурована плівка V на підкладці SrTiO_3 (-■- нагрів, -□- охолодження)

Рисунок 3.4 – Зміна відносного електричного опору з підвищенням температури обробки

Виявилося, що швидкість окиснення нанокристалічних плівок ванадію на підкладках $\text{MgO}(100)$, $\text{SiO}_2(001)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ практично однакова, а текстурованої плівки на підкладці $\text{SrTiO}_3(100)$ значно більша. Кут нахилу прямолінійної залежності відносного електроопору від температури до осі x на початкових стадіях окиснення в області температур $150\text{ }^\circ\text{C}$ – $350\text{ }^\circ\text{C}$ значно більший для плівки $\text{V}/\text{SrTiO}_3(100)$, ніж для інших зразків. Літературні дані [28-30] щодо значень питомого електроопору плівок VO_x із різною структурою (епітаксійною, нанокристалічною, аморфною) добре узгоджуються із одержаними нами результатами.

Після порогового значення температури відпалу $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ спостерігається деяке зменшення кута нахилу досліджуваної залежності для нанокристалічних плівок і різке падіння електроопору для плівки $\text{V/SrTiO}_3(100)$ до деякого значення, яке надалі залишається практично постійним. В процесі охолодження зразків від температури $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ до кімнатної спостерігаються значні відмінності: електроопір нанокристалічних плівок ванадію на підкладках $\text{MgO}(100)$, $\text{SiO}_2(001)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ залишається незмінним, в той час як електроопір плівки $\text{V/SrTiO}_3(100)$ зменшується. Можна припустити, що в першому випадку утворюється твердий розчин заміщення атомів кисню у гратці ванадію, а в другому – монооксид VO , електроопір якого є постійним в широкому інтервалі температур.

Таким чином за змінами електроопору в процесі відпалу можна зробити висновок, що процеси окиснення у плівках ванадію на різних підкладках мають відмінний характер. Цей ефект потребує окремого обговорення.

Відомо, що в тонких шарах перехідних металів, зокрема V , можливим є виникнення деяких аномальних фаз, хімічний склад яких і механізм стабілізації досі остаточно не відомий. До числа цих фаз відносять метастабільні аморфні фази, що утворюються внаслідок низької дифузійної рухливості атомів конденсованої речовини на підкладці; високотемпературні модифікації в масивних зразках, які стабілізуються в тонких плівках при відносно низьких температурах; домішкові фази, утворені при взаємодії молекулярного пучка з атомами залишкової атмосфери тощо. Також відомо, що при одержанні та відпалі плівок у технологічному вакуумі можуть відбуватися настільки суттєві викривлення кристалічної ґратки за рахунок взаємодії атомів осаджуваного металу із залишковими газами, що ґратку неможливо трактувати як ГЦК або ОЦК, оскільки зсув ліній на електроннограмах не підкорюється відомій схемі Патерсона. Оскільки електроопір є структурно-чутливою характеристикою, при формуванні аномальних фаз та викривленнях ґратки при підвищених температурах можуть проявлятися незвичні електрофізичні ефекти.

Для того, щоб з'ясувати, які фазові перетворення відбуваються при відпалі плівок ванадію, використано електроннографію «на просвіт». Для цього плівка V осаджувалась на підкладинку NaCl за кімнатної температури, відокремлювалась від неї і далі досліджувалась *in-situ* в процесі нагріву за тих же вакуумних умов і з тією самою швидкістю (3,4 °C/c), що і при вимірюванні електроопору. Вдалося зафіксувати, що при досягненні порогового значення температури 350 °C (рис. 3.5) починається фазове перетворення, яке проявляється у розщепленні рефлексу (110) та незначному зміщенні рефлексу (200). На електроннограмі виникає нетиповий рефлекс перед кільцем (111) з міжплощинною відстанню 2,2 Å. За температури 600 °C формується монооксид ванадію, який фіксується і після охолодження зразка до кімнатної температури.

Більш детальний аналіз із застосуванням синхротронного випромінювання дозволив з'ясувати, що починаючи з температури 350 °C відбувається викривлення кристалічної ґратки V з ОЦК в ОЦТ, і надалі – в моноклинну. Формуються триплети (011)+(101)+(110), (002)+(020)+(200) і (112)+(121)+(211), що свідчить про невідповідність періодів кристалічної ґратки ванадію і формування нової фази зі значеннями періодів: $a - 3,00 \text{ \AA}$, $b - 3,13 \text{ \AA}$ і $c - 3,28 \text{ \AA}$. При цьому, кисень займає позиції заміщення в ґратці ванадію. Про це свідчить співвідношення інтенсивностей в парах дифракційних рефлексів: (011)-(110) і (022)-(220), яке не відповідає теоретичному.

Таким чином, за порогового значення температури формується твердий розчин заміщення кисню у кристалічній ґратці ванадію з моноклинною ґраткою. У нанокристалічних плівках ванадію на підкладинках MgO(100), SiO₂(001), Al₂O₃(0001) цей твердий розчин є невпорядкованим і поступово із збільшенням температури і концентрації кисню трансформується у монооксид VO.

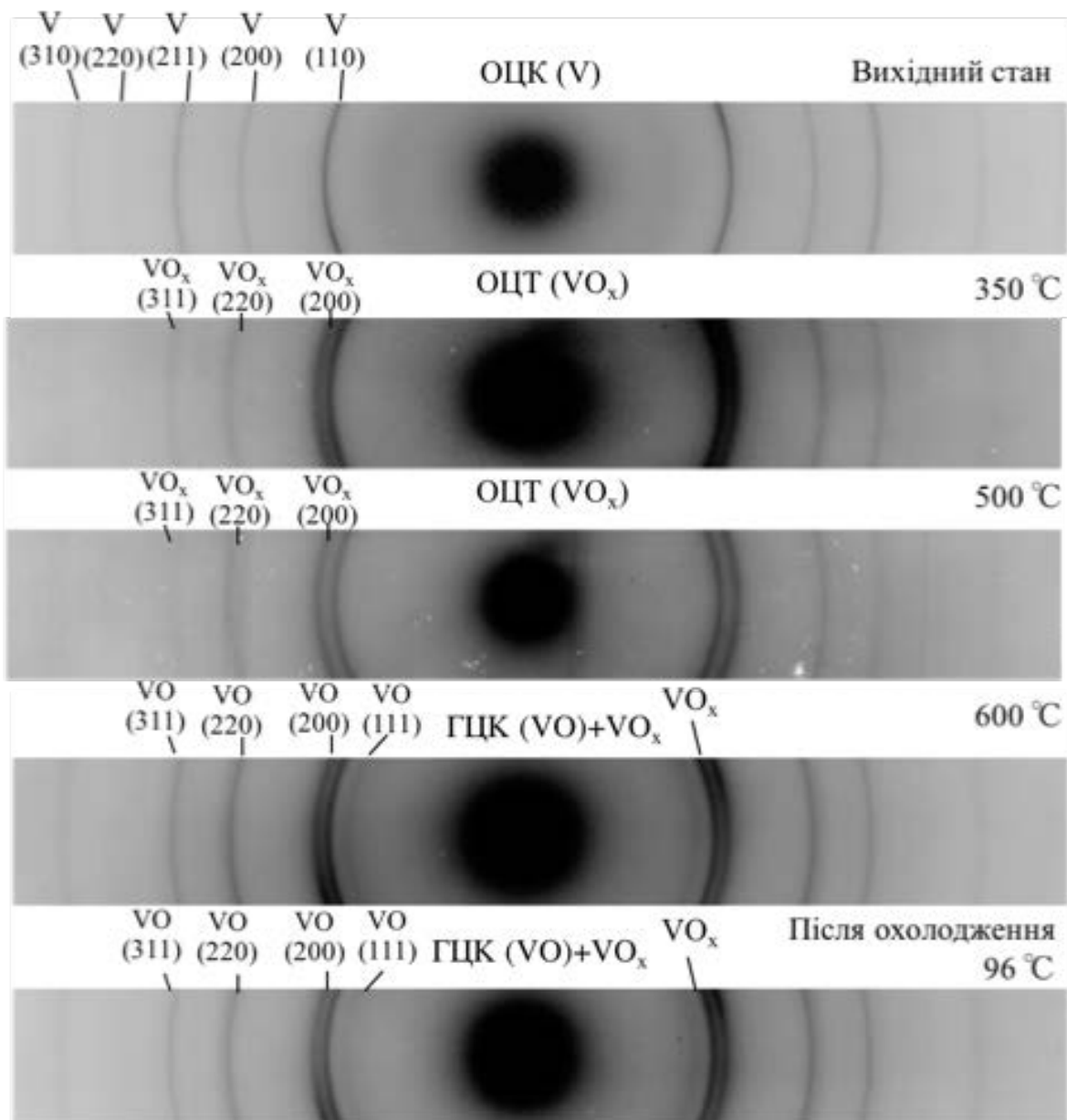


Рисунок 3.5 – Фазові перетворення у плівці ванадію, відокремленої від підкладки, під час відпалу до 600 °С

При цьому наявність високої концентрації дефектів є передумовою можливого атомно-вакансійного упорядкування. Вважається, що впорядкування твердого розчину кисню у V, тобто β -фази, за складом близькою до V_2O ($VO_{0.5}$) є цілком можливим. Згідно з літературними даними показано, що дефектність кристалічної ґратки є ключовим фактором, який визначає стехіометрію субоксидів V_xO_y і впливає на температурний коефіцієнт опору.

Зважаючи на вищезгадане, можна припустити, що підвищена дефектність плівки V, осадженої на підкладинку SrTiO_3 , стає передумовою процесу впорядкування твердого розчину заміщення з моноклинною ґраткою при відпалі до $350\text{ }^\circ\text{C}$, що і впливає на електрофізичні властивості плівки, різко знижуючи електроопір.

3.2 Вплив термічної та низькоенергетичної іонної обробки на структуру, фазовий та хімічний склад нанорозмірної системи Ni/Cu/V/Si(001)

Штучне створення дефектної структури можливе шляхом застосування іонної обробки. Було використано низькоенергетичну ($400\text{ eV} - 2000\text{ eV}$) іонну обробку поверхні нанорозмірної системи Ni/Cu/V/Si(001) із товщиною шарів 25 nm і визначено структуру, фазовий та хімічний склад. Для порівняння використовувалась також термічна обробка в аргоні при 100 Pa в інтервалі температур $200\text{ }^\circ\text{C} - 500\text{ }^\circ\text{C}$. Результати наведено на рисунку 3.6. Можна бачити, що термічна обробка сприяє перебігу фазових перетворень та формуванню твердого розчину, у той час як іонне опромінення не змінює фазовий склад.

За правилом Vegarda для теоретичних значень параметрів решітки міді ($3,615\text{ \AA}$) і нікелю ($3,524\text{ \AA}$) і параметра решітки передбачуваного твердого розчину при $500\text{ }^\circ\text{C}$ ($3,59\text{ \AA}$) значення атомних концентрацій для міді становить $72,5\%$ і для нікелю – $27,5\%$, що узгоджується з теоретичною кривою залежності параметра решітки від вмісту міді в сплаві Ni-Cu.

Оскільки в нашому випадку розраховані параметри решіток міді і нікелю в початковому стані не зовсім відповідають теоретичним значенням, тому з урахуванням поправки виходять значення концентрацій цих елементів в твердому розчині приблизно Cu – $78\text{ ат.}\%$, Ni – $22\text{ ат.}\%$.

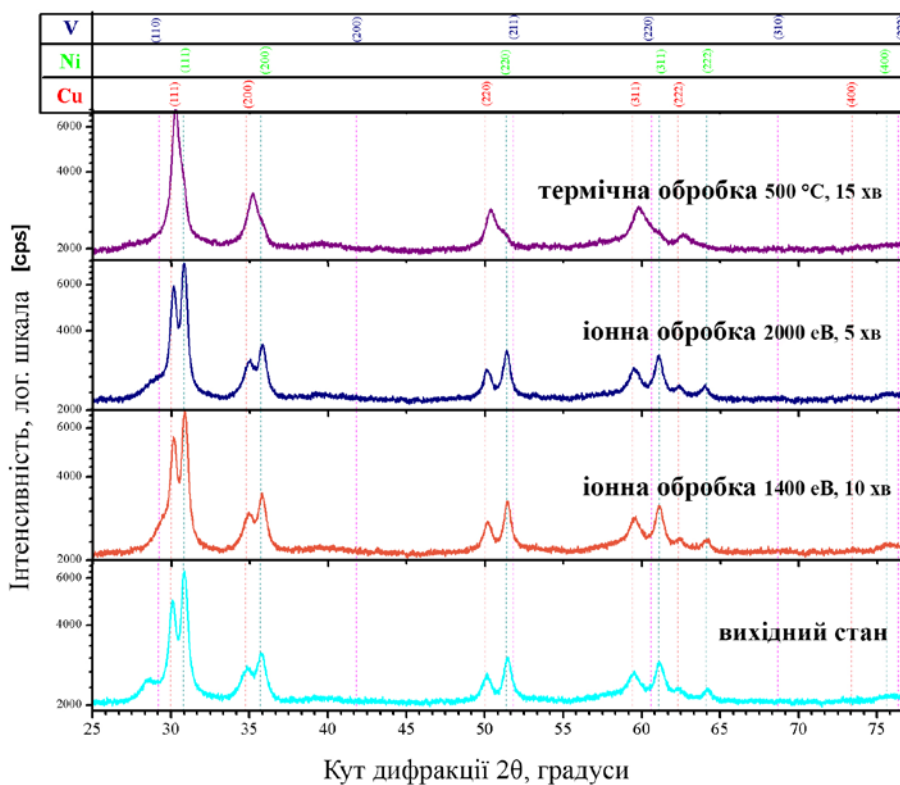
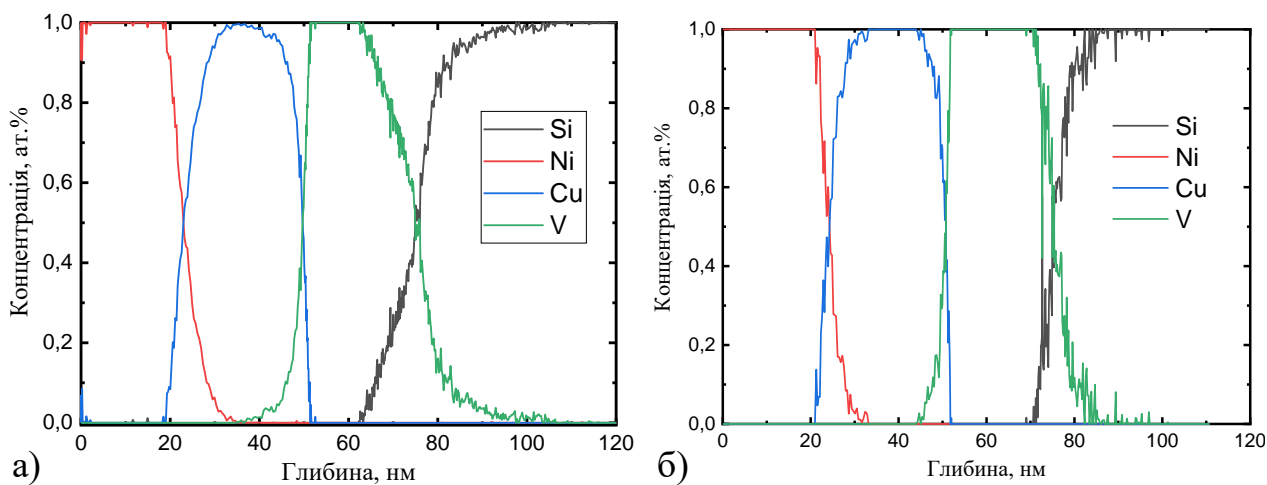


Рисунок 3.6 – Результати фазового аналізу системи Ni/Cu/V/Si(001) після термічної та іонної обробки

На рисунку 3.7 наведено пошаровий розподіл компонентів у вихідному стані та після іонної обробки з енергією 1400 еВ за даними мас-спектрометрії вторинних нейтральних частинок. Процеси масоперенесення не мають місця, спостерігаються чіткі границі розділу між шарами.



а) вихідний стан; б) після іонної обробки енергією 1400 еВ впродовж 10 хв

Рисунок 3.7 – Результати МСВН для системи Ni/Cu/V

Додаткове застосування методу мас-спектрометрії вторинних іонів (рис. 3.8) дозволило виявити особливості розподілу вторинних комплексних іонів оксиду нікелю та оксиду ванадію. Виявилось, що іонна обробка за вибраного режиму іонного опромінення практично повністю запобігає окисненню шару нікелю, в той час як для ванадію подібного ефекту не спостерігається.

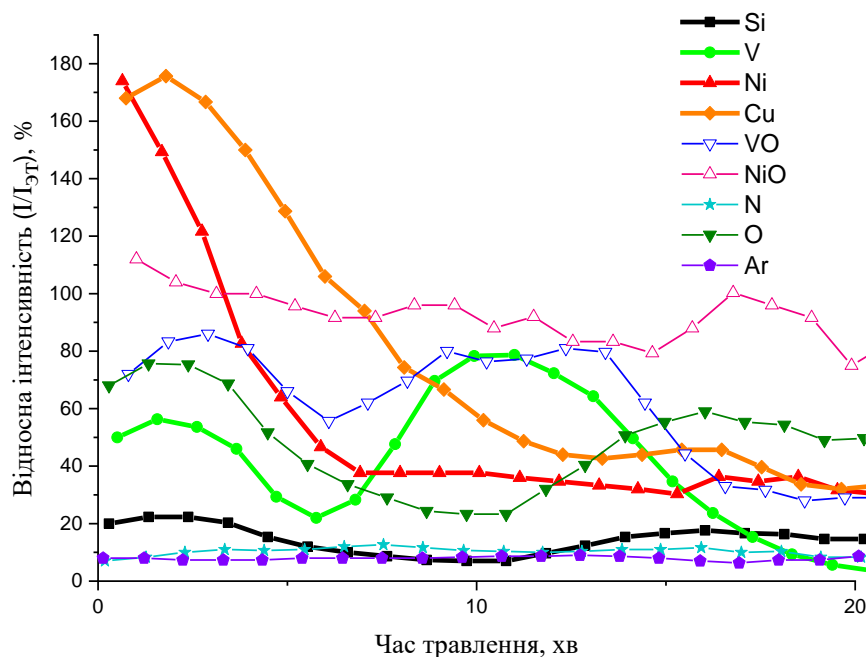


Рисунок 3.8 – Результати ВІМС для системи Ni/Cu/V після іонної обробки з енергією 1400 еВ впродовж 10 хв

3.3 Вплив низькоенергетичної іонної обробки на структуру, фазовий та хімічний склад нанорозмірної системи Ni/Cu/Cr/Si(001)

3.3.1 Фазовий склад та пошаровий перерозподіл елементів за даними вторинно-іонної мас-спектрометрії після опромінення

На рисунку 3.9 наведені експериментальні данні фазового аналізу системи Ni/Cu/Cr/Si(001) із використанням синхротронного випромінювання. Вони свідчать про відсутність фазових перетворень під дією іонної обробки за всіх використаних режимів.

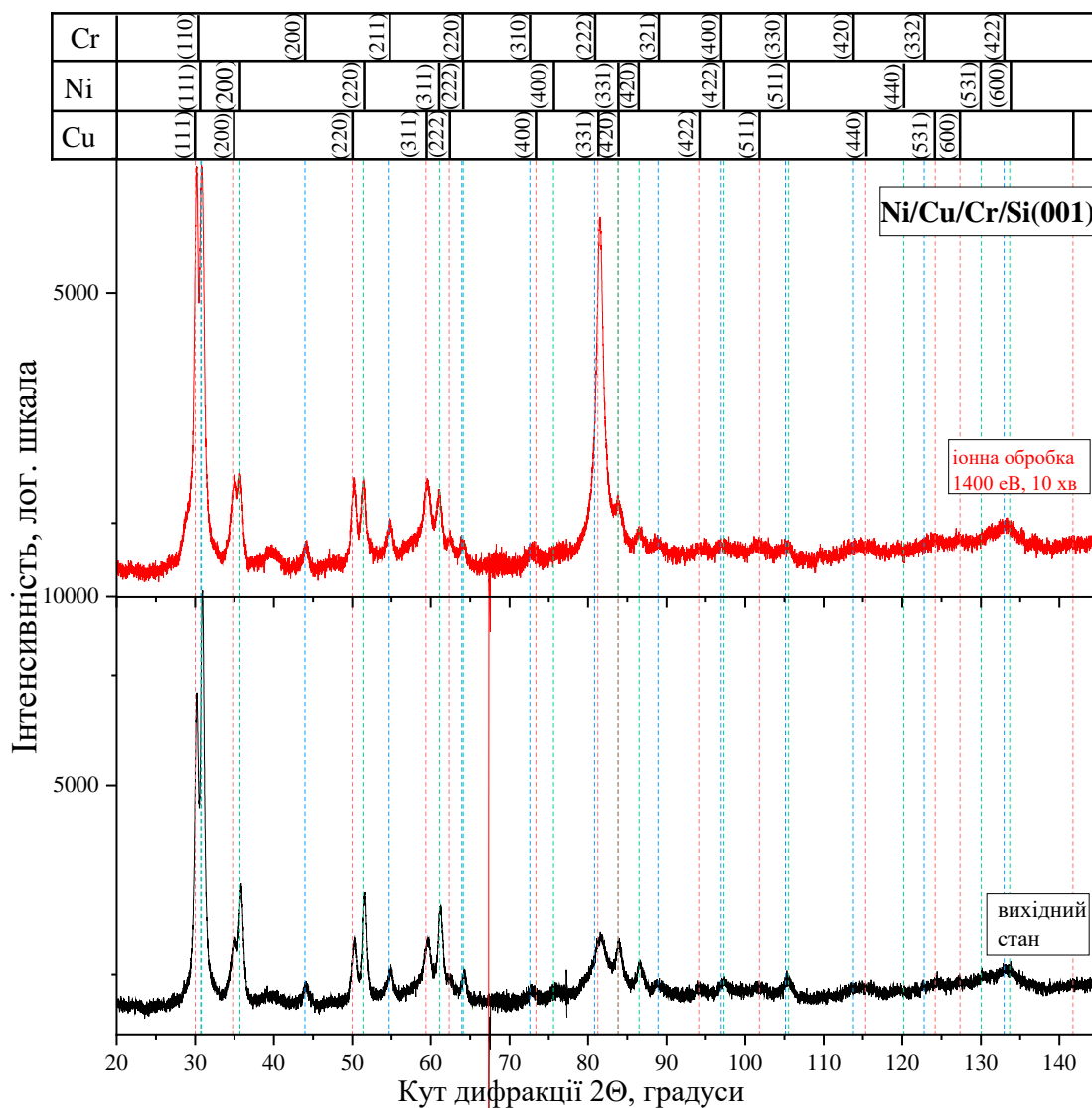


Рисунок 3.9 – Фазовий склад системи до та після опромінення

Дослідження розподілу основних компонентів та домішок по глибині зразка після низькоенергетичного іонного бомбардування при варіюванні енергії та тривалості обробки проводилось методом мас-спектрометрії вторинних іонів.

На рисунку 3.10 представлені результати ВІМС для зразків у вихідному стані. Вісь x – це час іонного розпорошення зразка до підкладки у хвилинах, який є пропорційним товщині. Вісь y – інтенсивність струму вторинних іонів основних елементів, тобто міді, хрому, нікелю та їх оксидів, а також домішок – аргону, водню та кисню. Характер розподілу атомів за товщиною зразка дозволяє аналізувати процеси окиснення та насичення поверхні іншими елементами оскільки особливістю методу ВІМС є висока чутливість до хімічного зв'язку.

Саме тому при утворенні оксидної фази певного елемента інтенсивність його вторинно-іонної емісії (ВІЕ) стрімко збільшується.

Можна бачити, що на рисунку 3.10 спостерігаються чіткі границі розділу між основними компонентами системи Ni-Cu-Cr. Також фіксується значна інтенсивність сигналу від NiO ($\approx 180\%$) на зовнішній поверхні та у шарі нікелю, а також від CrO ($\approx 40\%$) у шарі Cr, що є свідченням окиснення відповідних шарів.

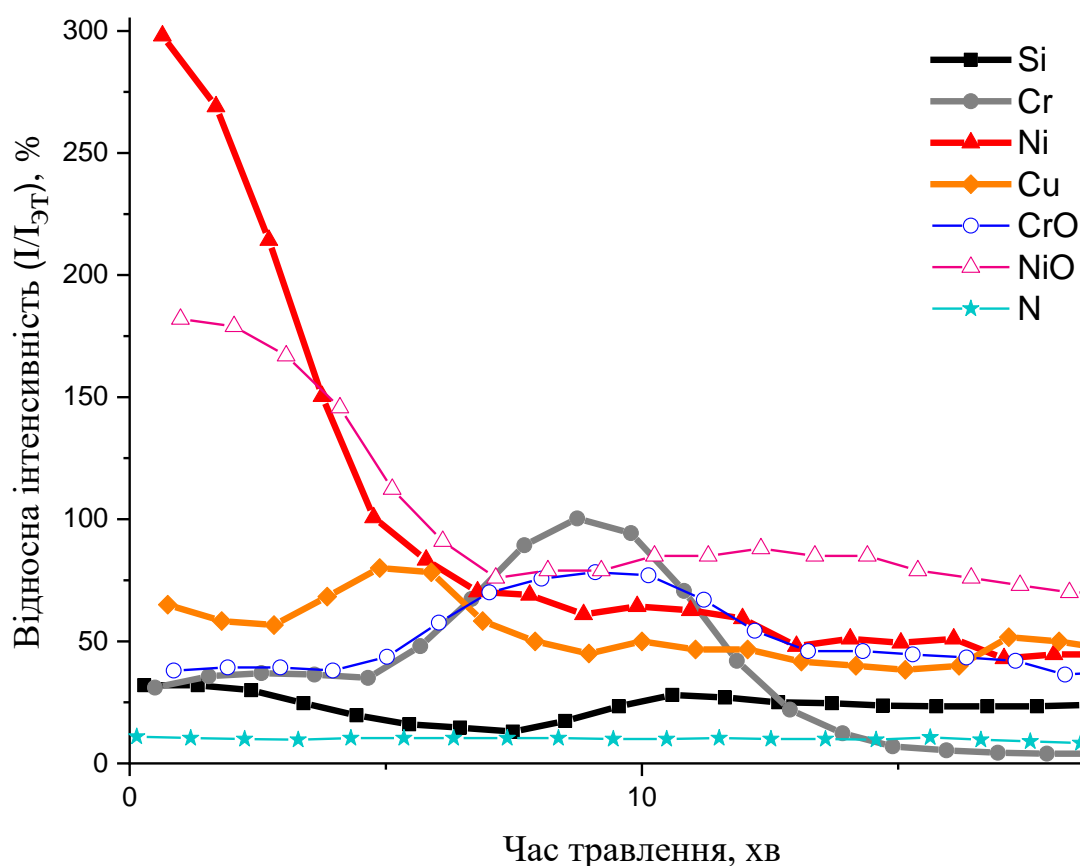


Рисунок 3.10 – Пошаровий розподіл елементів за глибиною тонкоплівкової композиції Ni/Cu/Cr у вихідному стані

Після імпульсного іонного опромінення за енергії 400 eV впродовж 40 хвилин (20 хв \times 2 рази) спостерігається зменшення інтенсивності сигналу від оксиду нікелю в 1,5 рази у порівнянні із вихідним станом (рис. 3.11). В той же час, інтенсивність сигналу від оксиду хрому зменшується майже в 2 рази.

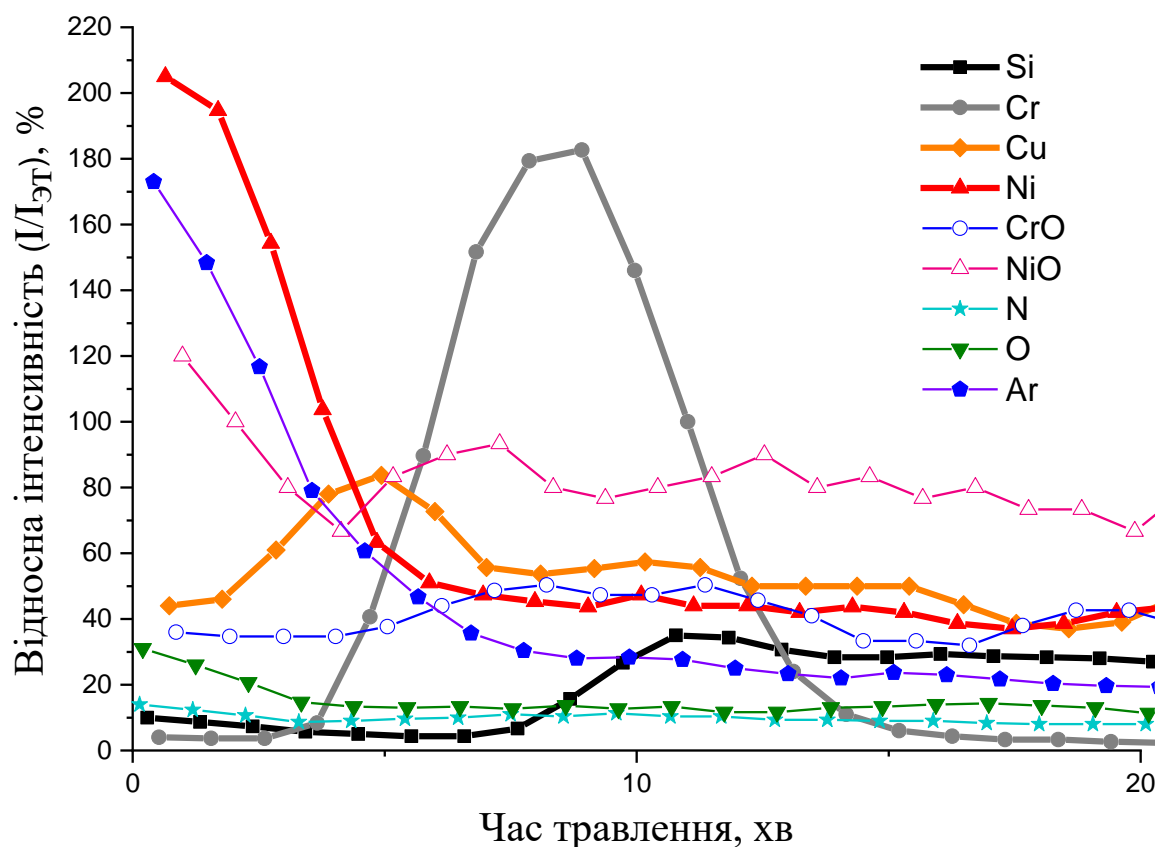
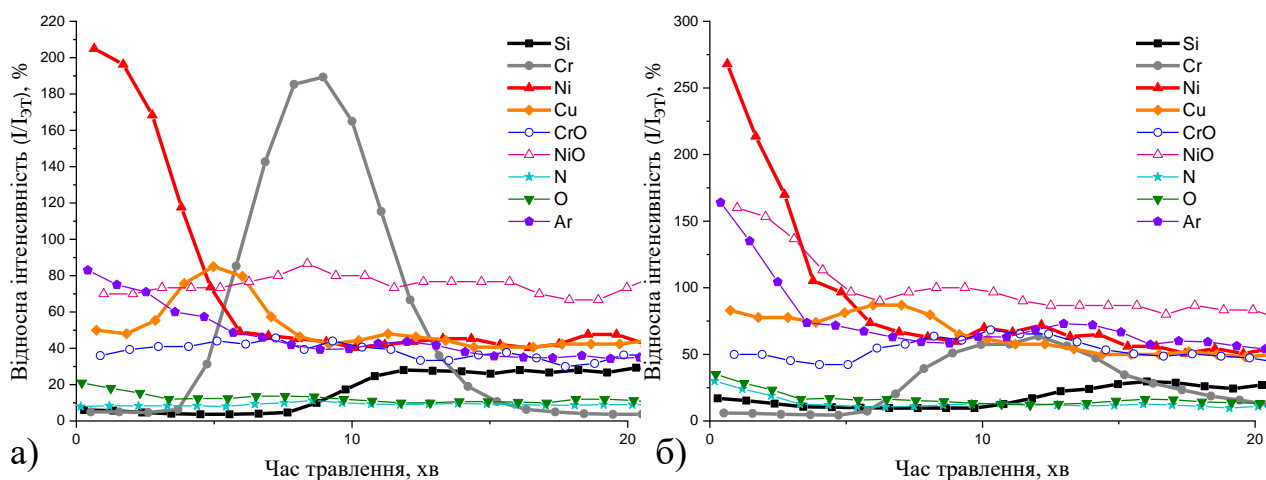


Рисунок 3.11 – Пошаровий розподіл елементів за глибиною тонкоплівкової композиції Ni/Cu/Cr після іонної обробки з енергією 400 еВ впродовж 40 хвилин (20 хв × 2 рази)

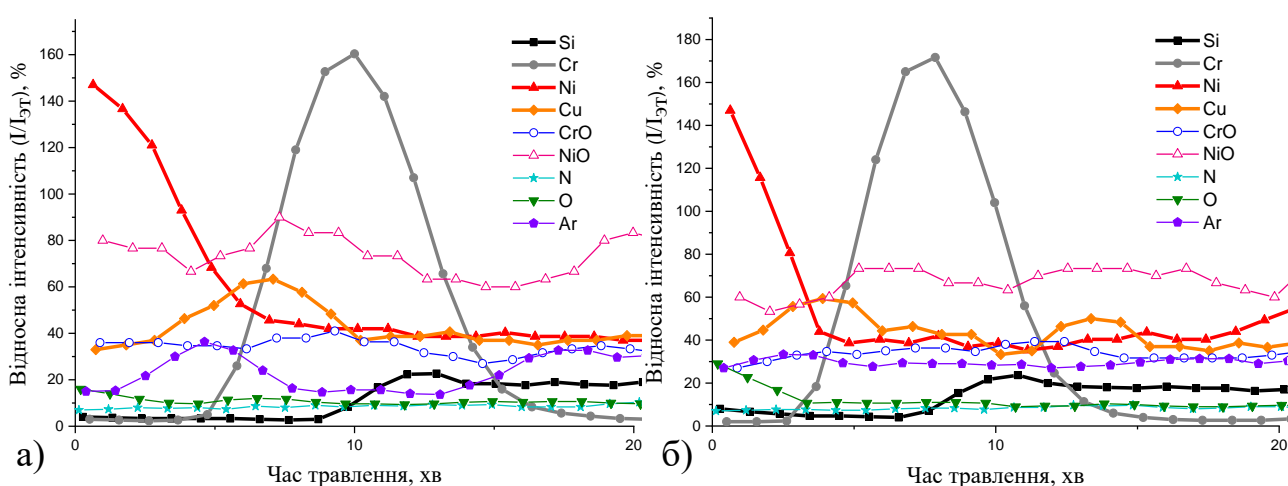
При підвищенні енергії іонного опромінення до 600 еВ (час обробки 30 хв, періодичний режим – 20 хв + 10 хв) спостерігається зменшення інтенсивності сигналу від оксиду нікелю в 2 рази (рис. 3.12, а) у порівнянні з імпульсною обробкою (5 хв × 6 разів) за такого ж значення енергії (рис. 3.12, б). Якщо порівнювати інтенсивність сигналу від оксиду нікелю з вихідним станом, то за умов імпульсної обробки відбувається зменшення інтенсивності сигналу в 2,3 рази, в той час як після опромінення впродовж 30 хвилин подібного ефекту практично не спостерігається.



а) імпульсна обробка (5 хв × 6 разів); б) 20 хв + 10 хв

Рисунок 3.12 – Пошаровий розподіл елементів за глибиною тонкоплівкової композиції Ni/Cu/Cr після іонної обробки за енергії 600 еВ

При збільшенні енергії іонного опромінення до 800 еВ за умов обробки впродовж 20 хв інтенсивність сигналу від оксиду нікелю несуттєво зменшується (рис. 3.13, а) порівняно з імпульсною обробкою (рис. 3.13, б). Проте інтенсивність цього сигналу для зразків, що були оброблені за енергії 800 еВ в порівнянні з вихідним станом, є найнижчою серед усіх режимів обробки. Сигнал від CrO після обробки 20 хв майже в 1,5 менший за імпульсну обробку за аналогічної енергії.



а) імпульсна обробка; б) впродовж 20 хв

Рисунок 3.13 – Пошаровий розподіл елементів за глибиною тонкоплівкової композиції Ni/Cu/Cr після іонної обробки з енергією 800 еВ

У випадку тонкоплівкової композиції після іонного опромінення за енергії 1400 еВ впродовж 10 хв сигнал від оксиду нікелю майже в 1,5 рази вищий за аналогічний сигнал для вихідного стану плівкової композиції та майже у 3,7 рази вищий за аналогічний сигнал від зразка, опроміненого з енергією іонів аргону 800 еВ впродовж 20 хвилин (рис. 3.14). Сигнал від оксиду хрому для даного режиму опромінення є найнижчим серед усіх зразків порівняно з вихідним станом.

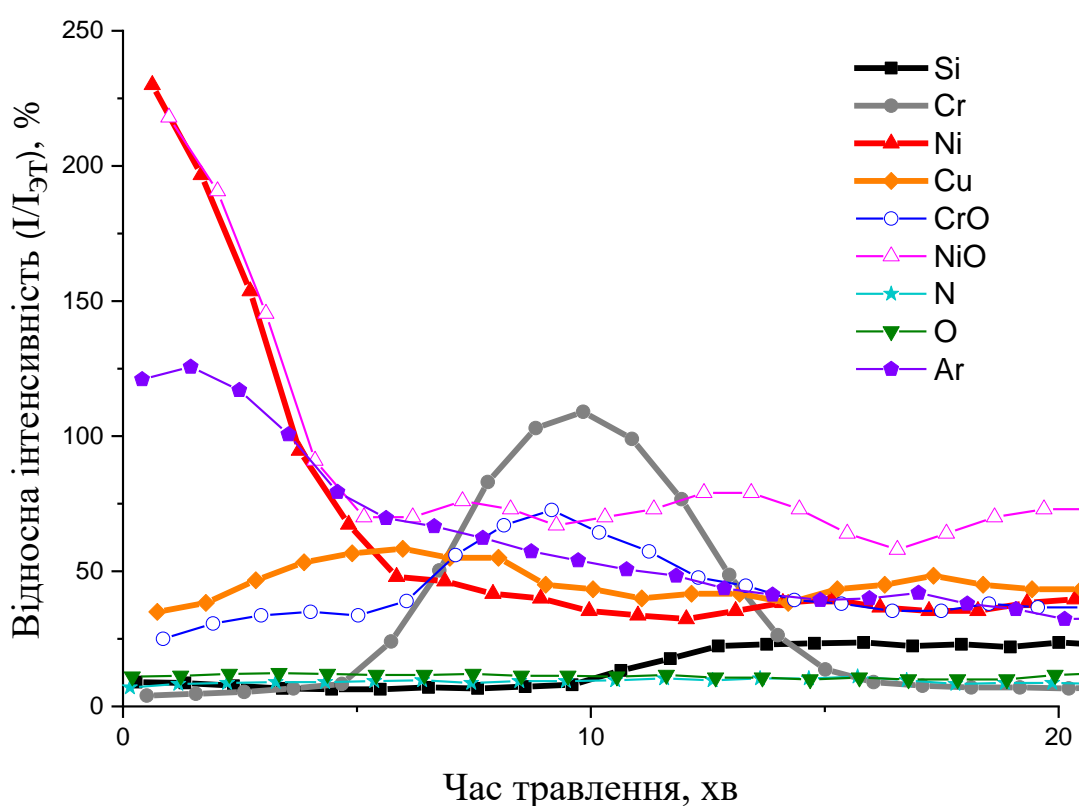


Рисунок 3.14 – Пошаровий розподіл елементів за глибиною тонкоплівкової композиції Ni/Cu/Cr після іонної обробки з енергією 1400 еВ впродовж 10 хв

Останній зразок опромінювався іонами з енергією 2000 еВ за тривалості обробки 5 хв. Інтенсивність струму вторинних комплексних іонів оксиду нікелю є практично співрозмірною аналогічному сигналу для вихідного стану (рис. 3.15). В той час як сигнал від оксиду хрому менший за відповідний сигнал для вихідного стану в 1,3 рази.

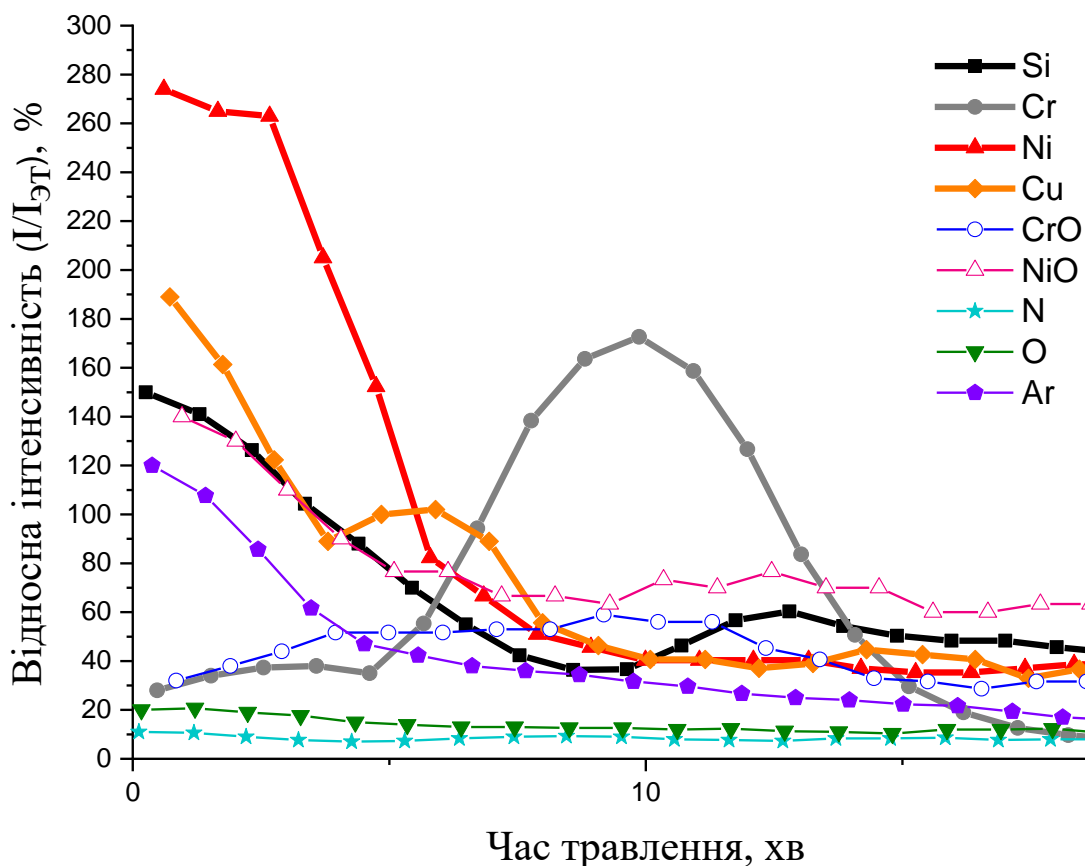


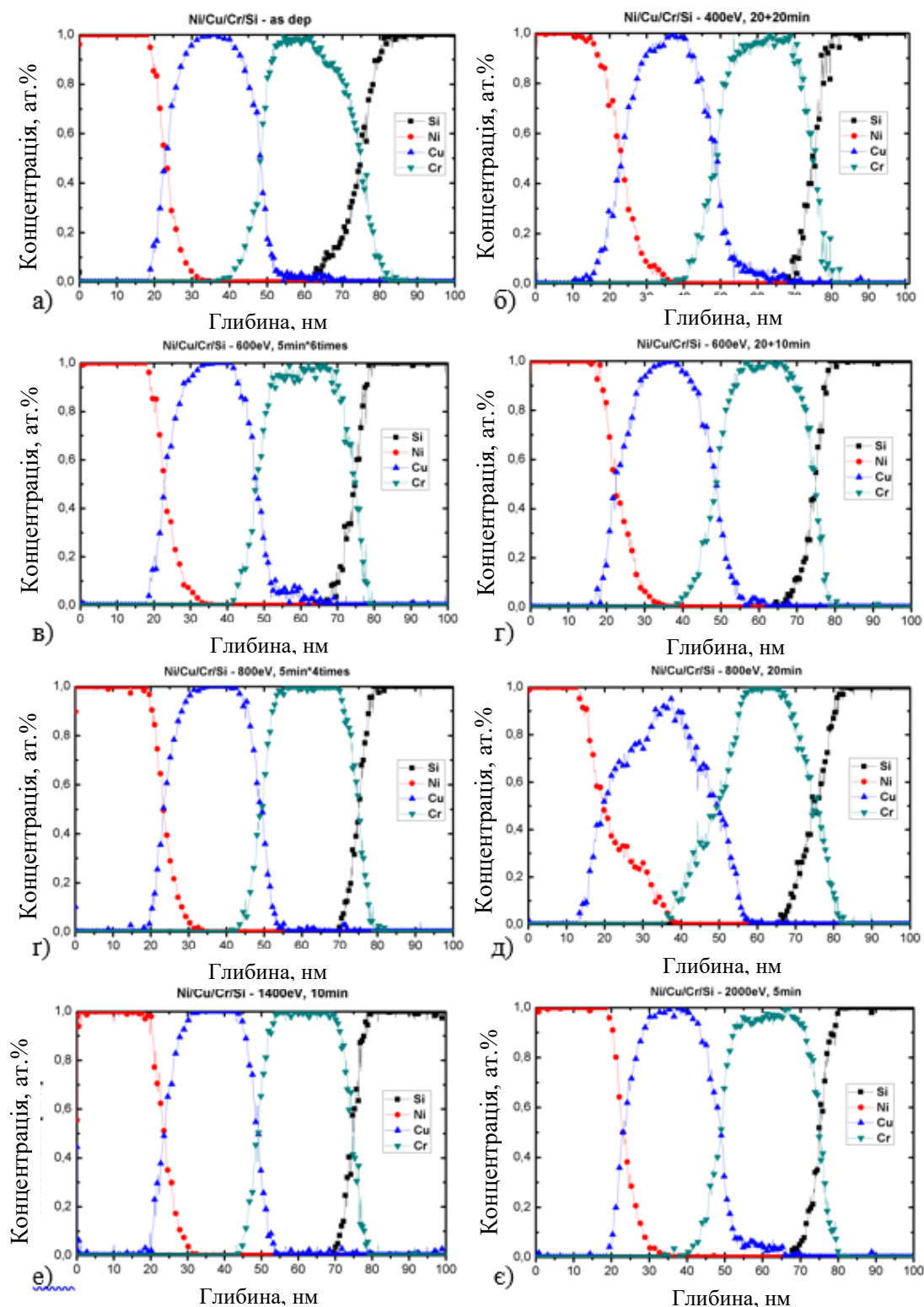
Рисунок 3.15 – Пошаровий розподіл елементів за глибиною тонкоплівкової композиції Ni/Cu/Cr після іонної обробки з енергією 2000 еВ впродовж 5 хв

3.3.2 Закономірності масопересення за методом мас-спектрометрії вторинних нейтральних частинок

На рис. 3.16 наведені профілі концентрації за глибиною плівкових композицій Ni/Cu/Cr у вихідному стані та після серії іонних обробок з варіюванням енергії та тривалості опромінення.

Можна бачити, що для композиції Ni/Cu/Cr у вихідному стані (рис. 3.16, а) спостерігаються чіткі границі розділу між основними компонентами.

З аналізу профілей концентрації плівкових систем після іонної обробки за різних значень енергії та тривалості опромінення виявлено, що іонна обробка при режимах 600 еВ з витримкою 30 хвилин (рис. 3.16, г); 800 еВ з витримкою 5 хв × 4 рази (рис. 3.16, г) та 1400 еВ з витримкою 10 хв (рис. 3.16, е) не викликає перебігу процесів масоперенесення, дифузійного перемішування компонентів в об'ємі тонкоплівкових композицій практично не відбувається.



а) вихідний стан; б) 400 еВ, 20 + 20 хв; в) 600 еВ, імпульсна обробка;
 г) 600 еВ, 20 + 10 хв; д) 800 еВ, імпульсна обробка; е) 800 еВ, 200 хв;
 ж) 1400 еВ, 10 хв; з) 2000 еВ, 5 хв

Рисунок 3.16 – Пошаровий розподіл елементів за товщиною плівкової композиції Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/Cr(25 нм) після іонної обробки за різних режимів

З іншого боку, можна бачити, що у плівковій композиції після іонного опромінення за енергії 400 еВ впродовж 30 хвилин (рис. 3.16, б) спостерігається деякий перерозподіл концентрації міді та нікелю. Зокрема, мідь дифундує у шари нікелю та хрому, а довжина дифузійного шляху атомів нікелю у прошарок міді збільшується порівняно із вихідним станом. Такий перерозподіл концентрацій свідчить, що низькоенергетичний іонний вплив за даних значень енергії та часу обробки обумовлює дифузійну взаємодію атомів нікелю та міді, а також дифузію міді в прошарок хрому, але дифузійний процес зосереджується в основному в областях поблизу границь розділу.

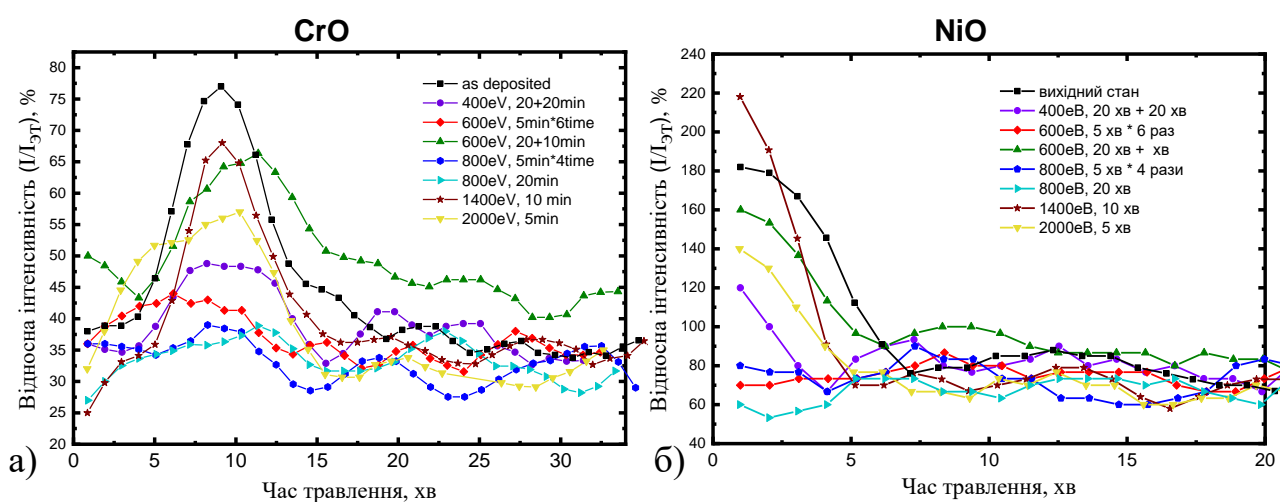
В той же час, іонна обробка при режимах 600 еВ з витримкою 5 хв. × 6 разів (рис. 3.16, в) та 2000 еВ з витримкою 5 хвилин (рис. 3.16, є) спричиняє масоперенесення атомів міді в шар хрому, свідченням чого є підвищення концентрації міді в області границі розділу даних компонентів.

Найбільш інтенсивний перерозподіл концентрацій всіх трьох елементів і, відповідно, їх найбільшу дифузійну взаємодію, можна спостерігати у плівковій композиції, опроміненій за енергії 800 еВ впродовж 20 хвилин (рис. 3.16, д). З аналізу (рис. 3.16, д) випливає, що в даному випадку товщина шарів основних компонентів є суттєво меншою ніж у вихідному стані, в той же час границі розділу компонентів стають менш чіткими і «розмиваються».

3.3.3 Підвищення корозійної стійкості за рахунок низькоенергетичної іонної активації зовнішньої поверхні

На рисунку 3.17 наведено узагальнюючий розподіл оксидів нікелю (рис. 3.17, б) та хрому (рис. 3.17, а) за глибиною у всіх тонкоплівкових зразках. Проаналізувавши наведені графічні дані, можна зазначити, що між залежностями відносної інтенсивності обох оксидів простежується чітка кореляція. Зокрема, низькоенергетична іонна обробка тонких металевих плівок при всіх досліджуваних режимах приводить до зменшення відносної кількості оксидів Ni та Cr у порівнянні із зразком у вихідному стані, що є свідченням меншого ступеня

окиснення об'єму плівки. Таким чином, можна стверджувати, що шляхом іонного опромінення за низьких енергій можна досягти підвищення корозійної стійкості нанорозмірних плівок на основі перехідних металів. Проте варто зауважити, що у випадку іонної обробки за енергії 1400 еВ впродовж 10 хвилин інтенсивність сигналу від NiO є вищою, ніж у вихідному стані. Даний виняток потребує подальших досліджень.



а) оксид Cr; б) оксид Ni

Рисунок 3.17 – Розподіл оксидів за глибиною тонкоплівкової композиції у вихідному стані та після різних режимів іонної обробки

Таким чином, показано, що низькоенергетична іонна активації поверхні нанорозмірних плівкових композицій на основі $3d$ -металів в інтервалі енергій 600 еВ – 800 еВ та тривалостей обробки 20 хв – 30 хв дозволяє досягти суттєвого зменшення концентрації оксидів основних компонентів і підвищення корозійної стійкості. Варто зазначити, що механізми, які обумовлюють цей ефект потребують подальших поглиблених досліджень.

3.4 Висновки до розділу 3

1. Окиснювальна здатність зовнішньої поверхні тонких плівок ванадію $V(25\text{нм})/\text{SiO}_2(001)$, $V(25\text{нм})/\text{MgO}(100)$, $V(25\text{нм})/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, $V(25\text{нм})/\text{SrTiO}_3(100)$ у вихідному стані визначається дальнодіючим впливом

структури перехідного шару на межі поділу підкладинка/плівка і залежить від типу кристалічних ґраток плівки та підкладинки та ступеня невідповідності між ними; аморфна структура такого перехідного шару гальмує процеси окиснення.

2. Інтенсивність початкових стадій окиснення при відпалі залежить від вихідної структури ванадію та наявності аморфного прошарку на межі поділу із підкладкою і є максимальною для плівки V(25 нм)/SrTiO₃(100) із текстурою у напрямку, перпендикулярному до зовнішньої поверхні. У цьому випадку реалізується дефектно-градієнтно-індукований механізм масопереносу кисню: повздовжні канали із границь зерен та потрійних стиків границь зерен формують повздовжні канали прискореної дифузії кисню.

3. За порогового значення температури 350 °C у плівках V/SrTiO₃(100) формується впорядкований твердий розчин заміщення атомів кисню в ґратці ванадію з трансформацією його кристалічної ґратки з ОЦК в моноклинну за рахунок прискореного окиснення текстурованої плівки.

4. Низькоенергетичне іонне опромінення зовнішньої поверхні багатшарових нанорозмірних композиції Ni/Cu/V/Si(001) та Ni/Cu/Cr/Si(001) при певних порогових значеннях енергії та часу обробки (1400 eV, 10 хв) ініціює перебіг процесів масопереносу між компонентами в об'ємі зразка за дефектно-градієнтно-індукованим механізмом.

5. Наявність градієнту концентрації дефектів по товщині плівкового матеріалу виступає в якості додаткової до градієнту концентрації рушійної сили дифузійного масопереносу.

6. Низькоенергетична іонна активації поверхні нанорозмірних плівкових композицій на основі 3d-металів в інтервалі енергій 600 eV – 800 eV та тривалостей обробки 20 хв – 30 хв дозволяє досягти суттєвого зменшення концентрації оксидів основних компонентів і підвищення корозійної стійкості.

4 РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП-ПРОЕКТУ

4.1 Опис ідеї проекту (товару, послуги, технології)

Ключова ідея проекту: Низькоенергетична іонна активація поверхні нанорозмірних плівкових композицій на основі *3d*-металів в інтервалі енергій 600 eV – 800 eV та тривалостей обробки 20 хв – 30 хв обумовлює формування особливих структурно-фазових станів в приповерхневих зонах, що забезпечує підвищення корозійної стійкості таких композицій.

Потенційним товаром даного стартап проекту є нанорозмірні плівкові композиції Ni/Cu/Cr(V) на монокристалічній підкладинці Si(001) після йонної обробки, яка забезпечує підвищену корозійну стійкість.

Дослідження даних плівкових композицій продовжується, тому не можливо надати остаточну інформацію щодо ринкової спроможності. У таблиці 4.1 описана ідея стартап-проекту, а у таблицях 4.2 та 4.3 надані сильні, слабкі і нейтральні сторони ідеї проекту та його технологічна здатність, відповідно.

Таблиця 4.1 – Опис ідеї стартап-проекту розроблення технології низькоенергетичної іонної обробки поверхні нанорозмірних плівкових композицій для забезпечення підвищеної корозійної стійкості

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди користувача
Обробка поверхні металевих нанорозмірних плівок іонами малих енергій для запезпечення підвищеної корозійної стійкості поверхні.	<ol style="list-style-type: none"> 1. Біомедична інженерія 2. Мікро- і наноприладобудування 3. Виробництво елементної бази комп'ютерної техніки. 	Можливість виористання плівкових композицій без поверхневого шару з коштовних дорогоцінних металів.

Таблиця 4.2 – Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту – розроблення технології низькоенергетичної іонної обробки поверхні нанорозмірних плівкових композицій для забезпечення підвищеної корозійної стійкості

№	Техніко- економічні характеристики ідеї	(потенційні) товари/концепції конкурентів			
		Наш проект	Конкурент 1 Квазар-Мікро	Конкурент 2 НВО «Мелта»	Конкурент 3 Мотор-Січ
Економічні показники					
1	Собівартість плівкової композиції	Дешевший S	Дорожчий W	Дорожчий W	Дорожчий W
2	Вартість обслуговування установки для напилення	Невисока S	Стандартна N	Висока W	Стандартна N
3	Витратні матеріали під час напилення	Значне зменшення S	Необхідні W	Необхідні W	Необхідні N
4	Вартість експлуатації (споживання енергії)	Стандартна N	Стандартна N	Стандартна N	Стандартна N
5	Екологічність (обсяг відходів)	Витратні матеріали W	Витратні матеріали W	Витратні матеріали W	Витратні матеріали (стрічка) W

* *W* (слабка сторона), *N* (нейтральна сторона), *S* (сильна сторона)

Таблиця 4.3 – Технологічна здійсненність ідеї проекту – розроблення технології низькоенергетичної іонної обробки поверхні нанорозмірних плівкових композицій для забезпечення підвищеної корозійної стійкості

Технології її реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
Технологія 1 (низькоенергетична іонна обробка)	Технологія існує	Доступна

За результатами аналізу таблиці 4.3 можна зробити висновок: на сьогоднішній день існує тільки одна технологія обробки поверхні нанорозмірних плівкових композицій, що забезпечує антикорозійні властивості металевої поверхні. Дана технологія має перспективу промислового впровадження у масове виробництво оскільки дозволяє забезпечити антикорозійні властивості

поверхневих шарів плівкових композиції та поверхонь виробів нанометрових розмірів і не потребує складного технологічного обладнання. У таблиці 4.4 наведені попередні характеристики потенційного ринку стартап-проекту.

Таблиця 4.4 – Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту – розроблення технології низькоенергетичної іонної обробки поверхні нанорозмірних плівкових композицій для забезпечення підвищеної корозійної стійкості

№ п/п	Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
1	Кількість головних гравців, од	Виготовленням металевих тонких покриттів займаються: 1. Квazar-Мікро. Компоненти та системи 2. НВО «Мелта» 3. Мотор-Січ 4. ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН
2	Загальний обсяг продаж, грн/ум.од, 2017 рік	12 млн. од. (всі виробники)
3	Динаміка ринку (якісна оцінка)	В 2018 році виробництво тонкоплівкових покриттів очікується на приблизно тому ж рівні в порівнянні з 2017 роком.
4	Наявність обмежень для входу	Відсутні
5	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	Стандарт ISO 27831-1:2008, ISO 12944-4, ISO 2063-1:2017
6	Середня норма рентабельності в галузі (або по ринку)	> 1

За результатами аналізу таблиці 4.4 можна зробити висновок, що антикорозійні тонкі покриття завжди користуються попитом серед різноманітних компаній на ринку. Стрімкого зростання чи зниження зацікавленості не спостерігається, проте кожне підприємство прагне до підвищення якості виробу і при цьому заощадження витрат на матеріали. Пропонуєма технологія допоможе вирішити у комплексі дані питання для багатьох підприємств і одержати економічний ефект. Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту наведено у таблиці 4.5.

Таблиця 4.5 – Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту – розроблення технології низькоенергетичної іонної обробки поверхні нанорозмірних плівкових композицій для забезпечення підвищеної корозійної стійкості

№ п/п	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
1	Зниження ціни виробу за рахунок відсутності покриттів з благородних металів на поверхні металевого виробу	Юридичні особи (компанії): - Квазар-Мікро. Компоненти та системи - НВО «Мелта» - Мотор-Січ - ІЕЗ ім. Є.О. Патона	Стандарти, Технічні регламенти, Специфікації, Обсяги закупок, Умови експлуатації	Товщина покриття Геометрія виробу Собівартість Строк експлуатації Термічна стабільність складу Ліцензія
2	Підвищення корозійної стійкості, відповідно підвищення строку експлуатації виробу	НАН - ALLIANCE MEMORY - BROADCOM - XILINX - LINEAR TECHNOLOGY - GSI TECHNOLOGY		

Після визначення потенційних груп клієнтів проведено аналіз ринкового середовища, та конкуренція на ринку (табл. 4.6 – 4.8): узагальнені фактори, що сприяють ринковому впровадженню проекту, та факторів, що йому перешкоджають.

Таблиця 4.6 – Фактори загроз стартап-проекту – розроблення технології низькоенергетичної іонної обробки поверхні нанорозмірних плівкових композицій для забезпечення підвищеної корозійної стійкості

№ п/п	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1	Нестабільність політичної та економічної ситуації	Зменшення фінансування відповідних галузей промисловості та ринкового попиту	Застосування короткострокових стратегій. Приймання участі у програмах, в тому числі міжнародних, задля залучення додаткових інвестицій.
		Зменшення паливних, енергетичних, матеріально-технічних та виробничих ресурсів	Заощадження енергетичних витрат, використання альтернативних джерел енергії.

Таблиця 4.7 – Фактори можливостей стартап-проекту – розроблення технології низькоенергетичної іонної обробки поверхні нанорозмірних плівкових композицій для забезпечення підвищеної корозійної стійкості

№ п/п	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1	Зменшення собівартості товару	Зменшення витратних матеріалів	Збільшення обсягу виробництва
2	Зменшення розміру	Принципово нові можливості виготовлення комп'ютерів та смартфонів нового покоління	Збільшення обсягів продажу.
3	Збільшення щільності запису інформації		

Таблиця 4.8 – Ступеневий аналіз конкуренції на ринку стартап-проекту – розроблення технології низькоенергетичної іонної обробки поверхні нанорозмірних плівкових композицій для забезпечення підвищеної корозійної стійкості

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)
1. Міжнародне	Зменшення витратних матеріалів	Збільшення обсягів виробництва
2. Вітчизняне	Принципово нові можливості виготовлення комп'ютерів та смартфонів нового покоління	Збільшення обсягів продажу.

Сильні та слабкі сторони стартап-проекту наведено у таблиці 4.9.

Таблиця 4.9 – SWOT-аналіз стартап-проекту – розроблення технології низькоенергетичної іонної обробки поверхні нанорозмірних плівкових композицій для забезпечення підвищеної корозійної стійкості

Сильні сторони:	Слабкі сторони:
Внутрішніми перевагами стартап-проекту, а саме використання нанорозмірних плівок в якості провідникових елементів інтегральних схем, є те що вони не потребують додаткового поверхневого шару з благородних металів для запобігання корозії струмопровідних елементів. Замість поверхневого шару з благородних металів використовується низькоенергетична іонна обробка зовнішньої поверхні металу, що запобігає розвитку процесів корозії в результаті чого, собівартість такої плівкової композиції значно нижча за інші струмопровідні тонкі плівки, які зараз існують на ринку.	Внутрішніми недоліками стартап-проекту є необхідність проведення додаткових досліджень, оскільки у магістерській дисертації були опрацьовані не всі необхідні методи дослідження властивостей нанорозмірних плівкових композицій після йонної обробки. Також необхідно створити реальний прототип і вивчити його поведінку в реальних умовах експлуатації. Існує ще ряд проблем технологічного характеру, які потрібно вирішувати.
Можливості:	Загрози:
Стартап-ідея спрямована на розроблення нанорозмірних плівкових композицій з унікальними властивостями, які будуть використовуватись в якості струмопровідних частин інтегральних схем.	Виготовлення нанорозмірних плівок, дослідження фізичних характеристик, стартовий капітал для виробництва, знаходження інвесторів і ще багато чинників, які можуть привести до збоїв в процесі впровадження у масове виробництво.

Дослідження даних плівкових композицій продовжується, тому не можливо надати вичерпну інформацію щодо ринкової спроможності та створити маркетингову модель товару. Дисертаційна робота була спрямована на дослідження фундаментальних явищ, а саме фізико-хімічних процесів в процесі низькоенергетичної йонної активації поверхні плівкових композицій на основі перехідних металів та підвищення їх корозійної стійкості.

4.2 Висновки до розділу 4

Аналіз ринкової спроможності стартап-проекту «Розроблення технології низькоенергетичної іонної обробки поверхні нанорозмірних плівкових композицій для забезпечення підвищеної корозійної стійкості» свідчить, що пропонуєма технологія є цілком конкурентоспроможною, інвестиційно

привабливою і за умови виходу на ринок та промислового впровадження дозволить забезпечити суттєву економію витратних матеріалів, енергетичних, виробничих та людських ресурсів і може користуватись широким попитом серед потенційних клієнтів.

5 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНІЙ СИТУАЦІЇ

5.1 Вступ

Охорона праці – це система правових, соціально-економічних, організаційно-технічних, санітарно-гігієнічних і лікувально-профілактичних заходів та засобів спрямованих на забезпечення та збереження здоров'я людини в процесі трудової діяльності [79].

Охорона праці є складова низки фундаментальних прав людини, закріплених в Конституції та Законах України. Завдання охорони праці – звести до мінімуму імовірність травматизму чи захворювання працюючих та створити оптимальні умови для їх праці, що забезпечують найкраще самопочуття та максимальну працездатність людини [80].

Метою цього розділу є аналіз шкідливих та небезпечних факторів, при яких виникає небезпека ураження організму, умов, що можуть привести до травмування в процесі дослідження нанорозмірних плівкових композицій на основі перехідних металів Ni/Cu/Cr/Si(001) у вихідному стані та після низькоенергетичного іонного опромінення і нанорозмірних плівок V, одержаних у надвисоковакуумній системі на монокристалічні підкладинки різного типу, а також розробка заходів спрямованих на усунення цих чинників або звести до мінімуму.

Робота була виконана у лабораторії кафедри фізики металів КПІ імені Ігоря Сікорського на експериментальній установці ВУП-5М.

Аналізуючи умови праці при виконанні даної НДР потрібно розглянути наступні чинники: мікроклімат; склад повітря робочої зони; шум; вібрації; освітлення; електричний струм.

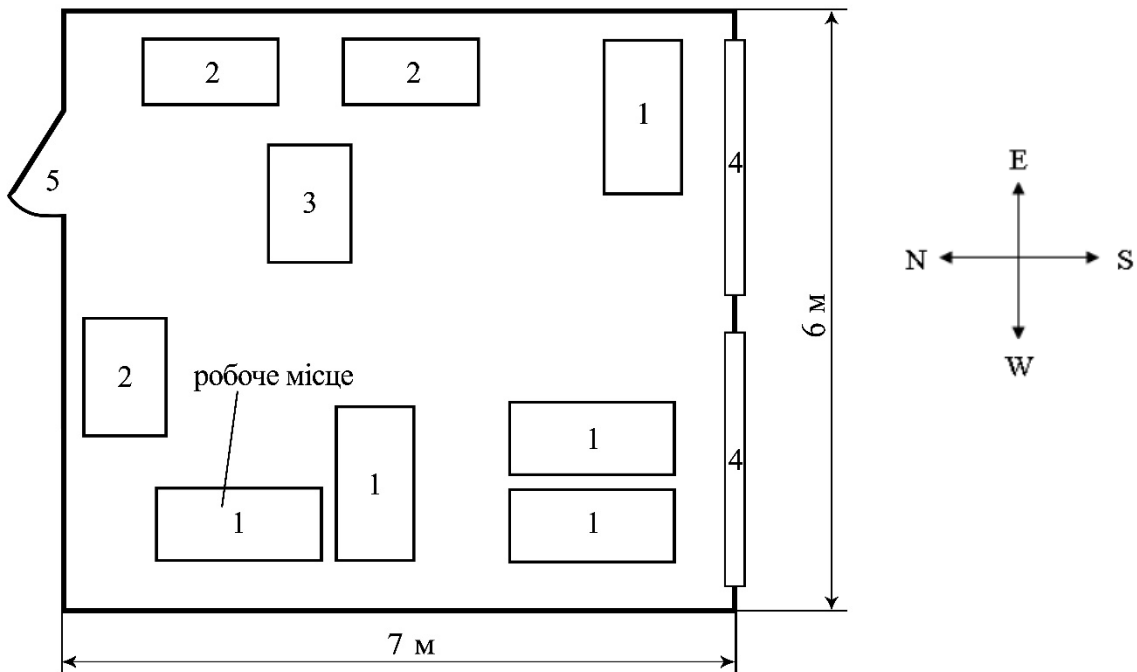
5.2 Аналіз роботи в приміщенні

Схематичне зображення лабораторії №506 кафедри фізики металів, корпусу №9, КПІ ім. Ігоря Сікорського, а також розташування всіх об'єктів представлено

на рисунку 5.1. Результати вимірювання приміщення лабораторії наведені в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 - Параметри науково–дослідної лабораторії

Характеристика	Вимірні дані
Довжина, м	7
Ширина, м	6
Висота, м	2,7



1 – робочий стіл, обладнаний ПК; 2 – шафа; 3 – ВУП-5М; 4 – вікно; 5 – двері

Рисунок 5.1 – План-схема кімнати № 506, 9 корпусу КПІ ім. Ігоря Сікорського, в якій виконувалась науково-дослідницька робота

Проведено розрахунки площі та об'єму:

1) площа лабораторії складає: $S=a \cdot b=6 \times 7=42 \text{ м}^2$

2) об'єм лабораторії складає: $V=a \cdot b \cdot c=6 \times 7 \times 2,7=97,2 \text{ м}^3$.

Розрахуємо площу та об'єм на одну особу для кімнати 506, за умовою, що кількість працюючих становить три особи:

$$S_p=42/4=10,5 \text{ м}^2;$$

$$V_p=113,4/4=28,35 \text{ м}^3$$

Санітарні вимоги до приміщення наведені в таблиці 5.2

Таблиця 5.2 - Санітарні вимоги до приміщень

Лабораторія	Площа, S, м ²	Об'єм, V, м ³	Кількість працівників	Площа на одну особу S _p , м ² /люд	Об'єм на одну людину V _p , м ³ /люд
1	42	113,4	4	10,5	28,35
ГОСТ 12.2.032-78				6,0	20

З таблиці 5.2 бачимо, що лабораторія, в якій працює четверо чоловік має площу 42 м² і об'єм 113,4 м³. Об'єм, який приходить на одного працюючого в середньому складає 28,35 м³, а площа 10,5 м², що відповідає нормам ГОСТ 12.2.032-78, де на одну людину повинно приходиться не менше 6 м² площі та 20 м³ об'єму, відповідають нормам [81].

Важливе значення для нормальної працездатності людини має чисте повітря необхідного хімічного складу і оптимальної температури, вологості та швидкості руху, тому виконання науково-дослідної роботи супроводжувалося дослідженням мікроклімату в приміщенні лабораторії. При дослідженні мікроклімату знаходять такі складові: температура, рухливість повітря робочої зони та зіставлення результатів з встановленими нормами [79]. Також розрізняють категорії робіт за важкістю: Легка Іа, Легка Іб, Середньої важкості Іа, Середньої важкості Іб, Важка ІІІ.

При виконанні НДР, роботи за важкістю відносяться до категорії Іб (легкі фізичні роботи, що виконуються сидячи, стоячи або зв'язані з ходьбою і не потребують важких систематичних фізичних навантажень) [82].

Результати дослідження і нормовані величини параметрів мікроклімату в робочій зоні приміщення лабораторії 506 наведені в табл. 5.3.

В приміщенні науково-дослідницької лабораторії використовується водяне опалення та природна вентиляція.

Значення мікроклімату в лабораторії № 506, 9 корпусу КПІ ім. Ігоря Сікорського наведено в таблиці 5.3

Таблиця 5.3 – Величина параметрів мікроклімату в робочій зоні приміщення лабораторії 506

Період року	Категорія робіт	Температура, °С		Відносна вологість, %		Швидкість руху повітря, м/с		Опалення	Вентиляція
		Факт.	Допуст.	Факт.	Допуст.	Факт.	Допуст.		
Холодний	Легка І б	21	21-23	55	40 – 60	0,1	0,1	Водяне	Природна
Теплий		24	22-24	50	40 – 60	0,1	0,1	–	

Можна зробити висновок, що мікроклімат в лабораторії, де проводилась НДР, відповідає вимогам санітарних норм.

5.2.1 Вимоги до організації робочого місця

Вимоги до виробничих приміщень для експлуатації ПК, до організації і обладнання робочих місць наведені в ГОСТ 12.2.032-78 та НПАОП 0.00-1.28-10. Конструкція робочого місця користувача ПК має забезпечувати підтримання оптимальної робочої пози з такими ергономічними характеристиками: ступні ніг – на підлозі або на підставці для ніг; стегна – в горизонтальній площині; передпліччя – вертикально; лікті - під кутом 70° – 90° до вертикальної площини; зап'ястя зігнуті під кутом не більше 15° – 20° відносно вертикальної площини.

Кут між поздовжніми осями основного та приставного столів має бути 90° – 140°. Висота робочої поверхні столу для ПУ має бути в межах 680 мм – 800 мм, а ширина - забезпечувати можливість виконання операцій в зоні досяжності моторного поля. Рекомендовані розміри столу: висота – 725 мм, ширина – 600 мм – 1400 мм, глибина – 800 мм – 1000 мм.

Робочий стіл для ПК повинен мати простір для ніг висотою не менше 600 мм, шириною не менше 500 мм, глибиною на рівні колін не менше 450 мм, на рівні витягнутої ноги - не менше 650 мм [83].

Організація робочого місця, де проводилась НДР, відповідає встановленим вимогам по ГОСТ 12.2.032-78 [81].

5.2.2 Склад повітря робочої зони

Чистота повітря в лабораторії визначається вмістом шкідливих речовин та пилом. Вміст шкідливих речовин в повітрі робочої зони не повинен перевищувати гранично допустимих концентрацій, які використовуються при проектуванні виробничих будівель, технологічних процесів, обладнання, вентиляції. За ГОСТ 12.1.005-88 [84] встановлені гранично допустимі концентрації шкідливих речовин в повітрі робочої зони виробничих приміщень. Надходження до повітря робочої зони тієї чи іншої шкідливої речовини залежить від технологічного процесу, сировини, що використовується.

В даній лабораторії з матеріалами, які використовуються в твердому стані не проводяться процеси полірування, шліфування та травлення, а також щодня проводиться вологе прибирання приміщення. З вищенаведеного можна сказати, що шкідливі речовини та запиленість приміщення не перевищує допустимих значень.

5.3 Освітлення

Залежно від джерела світла виробниче освітлення може бути: природним, що створюється прямими сонячними променями; штучним, що створюється електричними джерелами світла, та суміщеним, при якому недостатнє за нормами природне освітлення доповнюється штучним [85].

Природне і штучне освітлення в приміщеннях регламентується нормами ДБН В.2.5.28-2006 від характеристики зорової роботи, найменшого розміру об'єкта

розрізнення, розряду зорової роботи (I-VIII), системи освітлення, характеристики фону, контрасту об'єкта розрізнення з фоном.

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

У лабораторії здійснюється природне бокове освітлення (вікна з південного боку). Відстань від вікна до місця основної роботи складає 3 м. Виконувати роботу можна віднести до роботи середньої точності (четвертий розряд зорових робіт), оскільки мінімальний розмір досліджуваного об'єкта не перевищує 5 мм.

В лабораторії № 506 використовується система суміщеного освітлення – освітлення, при якому в світлий час доби використовується природне та штучне освітлення. При цьому, недостатнє, за умовами зорової роботи, природне освітлення доповнюється штучним, яке задовольняє ДБН В.2.5.28 -2006 [86].

5.3.1 Аналіз природного освітлення

Основне розрахункове рівняння при боковому природному освітленні має вигляд [86]:

$$\frac{(100 \cdot S_0)}{S_n} = \frac{(e \cdot K_3 \cdot \eta_B \cdot K_{\text{буд}})}{\tau_0 \cdot r_1}, \quad (5.1)$$

де e – фактичне значення КПО;

S_0 – площа вікон;

S_n – площа підлоги;

K_3 – коефіцієнт запасу, який приймається згідно табл. 3 [86]. Для приміщень з нормальними умовами середовища (кабінети, навчальні, житлові кімнати, лабораторії, читальні зали) дорівнює 1.

η_B – світлова характеристика вікон (визначається з табл. Л.1 [86]).

В даному випадку коефіцієнт $\eta_e = 21$ тому, що відношення довжини до

глибини приміщення: $7/6=1,17$

Відношення глибини приміщення до його висоти рівня умовної робочої поверхні до верха вікна: $7/(2,5-0,5) = 3,5$;

Висота верха вікна відносно підлоги дорівнює 2,5 м.

Умовна робоча поверхня дорівнює 0,5 м від підлоги.

τ_0 – загальний коефіцієнт світлопроникнення для бокового освітлення, який визначається за формулою:

$$\tau_0 = \tau_1 \cdot \tau_2 \cdot \tau_3 \cdot \tau_4, \quad (5.2)$$

де τ_1 – коефіцієнт світлопропускання матеріалу, який визначається з табл. Л.3. В даному випадку 0,8, оскільки в лабораторії подвійна рама;

τ_2 – коефіцієнт, який враховує втрати світла за рахунок віконних перетинів, який визначається за табл. Л.3 [86]. В даному випадку 0,7, оскільки рама дерев'яна, спарена;

τ_3 – коефіцієнт, який враховує втрати світла в несучих конструкціях і визначається за табл. Л.3 [86] (при боковому освітленні $\tau_3 = 1$);

τ_4 – коефіцієнт, який враховує втрати світла за рахунок сонцезахисних пристроїв і визначається з табл. Л.4 [86]. Оскільки в лабораторії присутні регулюючі жалюзі, що складаються, то – 1.

$K_{б\gamma d}$ – коефіцієнт, який враховує затінювання вікон протилежними будинками, визначається з табл. Л.2 [86]. В даному випадку 1 тому, що $P/H_{б\gamma d} > 3$,

де P – відстань між двома будинками;

$H_{б\gamma d}$ – висота розміщення карнизу протилежного будинку над підвіконником вікна, що розглядається;

r_1 – коефіцієнт, який враховує підвищення КПО при боковому освітленні завдяки світлу, відбитого від поверхонь приміщення.

Значення коефіцієнта r_1 визначається за табл. Л.5 [86].

$\rho_{стелі} = 80\%$

$S_{стелі} = 42 \text{ м}^2$

$\rho_{стін} = 50\%$

$S_{стін} = 70,2 \text{ м}^2$

$\rho_{підлоги} = 30\%$

$S_{підлоги} = 42 \text{ м}^2$

$$\rho_{cp} = \frac{(\rho_{стелі} \cdot S_{стелі} + \rho_{стін} \cdot S_{стін} + \rho_{підлоги} \cdot S_{підлоги})}{(S_{стелі} + S_{стін} + S_{підлоги})} \quad (5.3)$$

$$\rho_{cp} = \frac{(0,8 \cdot 42 + 0,5 \cdot 70,2 + 0,3 \cdot 42)}{(42 + 70,2 + 42)} = 0,66$$

Відношення відстані розрахункової крапки від зовнішньої стіни до глибини приміщення дорівнює 0,467.

Згідно таблиці Л.5 [86]: $r_1 = 1,35$

Визначимо загальний коефіцієнт світлопропускання вікон τ_0 :

$$\tau_0 = 0,8 \cdot 0,7 \cdot 1 \cdot 1 = 0,56 \quad (5.4)$$

З рівняння (5.1) знайдемо e :

$$e = \frac{(100 \cdot S_0 \cdot \tau_0 \cdot r_1)}{(S_n \cdot K_s \cdot K_{буд} \cdot \eta_0)} \quad (5.5)$$

Площа вікна дорівнює: $S_{вікна} = a \cdot b = 2,5 \cdot 2 = 5 \text{ м}^2$

Площа підлоги S_n становить: $S_n = a \cdot b = 6 \cdot 7 = 42 \text{ м}^2$.

Підставивши всі значення до формули (4.5), отримаємо:

$$e = \frac{100 \cdot 5 \cdot 0,56 \cdot 1,35}{42 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 18} \cdot 2 = 1.$$

Розрахуємо нормоване значення КПО, e_n для нашого приміщення, за формулою:

$$e_n = e_n \cdot m_n, \quad (5.6)$$

де e_n – значення КПО за табл. 1 та 2 [86]. Для зорових робіт середньої точності e_n становить 1,5.

m_n – коефіцієнт світлового клімату за табл. 4 [86].

Природне освітлення потрапляє в лабораторію крізь бокові вікна зорієнтовані на південь.

m_n – для південної орієнтації вікон становить 0,85.

$$e_n = 1,5 \cdot 0,85 = 1,275$$

З розрахунків видно, що природне освітлення не є достатнім, тому для забезпечення нормальної освітленості приміщення у кімнаті на кожному столі потрібно встановити місцеве освітлення. В разі невідповідності освітлення встановленим нормам, у працівників при тривалій роботі виникатимуть послаблення зору, головні болі, розсіяння уваги, що в свою чергу може призвести до не точного та не якісного виконання роботи.

5.3.2 Аналіз штучного освітлення

При штучному освітленні нормативною величиною є абсолютне значення освітленості, яке залежить від характеристики зорової праці та системи освітлення (загальне, комбіноване). Розрахунок освітлювальної системи може бути виконано різними способами, які базуються на двох основних методах розрахунку: за світловим потоком і точковий. Найбільш розповсюджений в проектній практиці розрахунок за методом коефіцієнта використання потоку світла. Цей метод використовується для розрахунку загального рівномірного освітлення і дає змогу визначити світловий потік джерел світла, необхідний для створення нормованого освітлення розрахункової горизонтальної площини. Цим методом враховується прямий та відбитий (від стелі, стін та підлоги) потік світла [86].

В даній роботі використаємо метод світлового потоку. Основне розрахункове рівняння має вигляд [87]:

$$F = \frac{E \cdot S \cdot K \cdot Z}{N \cdot n \cdot \eta}, \quad (5.7)$$

де F – світловий потік джерела світла, лм;

E – нормована освітленість, лк;

S – площа приміщення, що освітлюється, м²;

K – коефіцієнт запасу, що враховує зниження освітленості в результаті забруднення та старіння ламп;

Z – коефіцієнт нерівномірності освітлення;

N – кількість світильників;

n – кількість ламп у світильнику;

η – коефіцієнт використання світлового потоку.

Коефіцієнт використання світлового потоку η визначається за світлотехнічними таблицями залежно від показника приміщення i , коефіцієнтів відбиття стін та стелі. Показник приміщення i вираховується за формулою:

$$i = \frac{a \cdot b}{h \cdot (a + b)}, \quad (5.8)$$

де a і b – ширина і довжина приміщення, м;

h – висота світильника над робочою поверхнею, м.

Отже,
$$i = \frac{a \cdot b}{h \cdot (a + b)} = \frac{6 \cdot 7}{2,7 \cdot (6 + 7)} = 1,19$$

Користуючись даними з таблиці 13 [88] за умовою, що:

$\rho_{\text{стелі}} = 80\%$, $\rho_{\text{стіни}} = 50\%$, знаходимо: $\eta = 48\%$, або 0,48.

З рівняння (5.7) заходимо E :

$$E = \frac{F \cdot N \cdot n \cdot \eta}{K \cdot S \cdot Z}, \quad (5.9)$$

де F для ламп ЛБ = 3200 лм; K для ламп ЛБ становить 1,5; $Z = 1,1$ для люмінесцентних ламп; $N = 10$ шт.; $n = 2$ шт.; $\eta = 0,48$; $S = 42$ м²

$$E = \frac{F \cdot N \cdot n \cdot \eta}{K \cdot S \cdot Z} = \frac{3200 \cdot 10 \cdot 2 \cdot 0,48}{1,5 \cdot 42 \cdot 1,1} = 443 \text{ лк.}$$

Згідно ДБН В.2.5–28–2006 норма освітлення становить 200 лк. Отримане значення E перевищує норму тобто, штучне освітлення є достатнім.

5.4 Аналіз шуму та вібрації

Науково-дослідницька робота виконувалась на установці ВУП-5М, що є джерелом шуму та вібрацій. Шум - це хаотична сукупність різних за силою і частотою звуків, що заважають сприйняттю корисних сигналів. Під шумом розуміють усі неприємні та небажані звуки (їх сукупність), які заважають нормально працювати, сприймати потрібні звуки, відпочивати [89].

Найбільш ефективний засіб боротьби з шумом зниження його в джерелі створення: заміна шумних технологічних процесів або обладнання малошумними, звуковбирання та звукоізоляція, екранування, використання глушників шуму, застосування малошумного обладнання, заміна металевих частин на пластмасу, установка глушників, установка обладнання на прокладках, установка "антизвуку", оснащення шумних машин засобами дистанційного та автоматичного управління, застосування засобів індивідуального захисту. До індивідуальних засобів захисту від шуму відносять: протишумні навушники, вкладиші, шоломи, костюми, звукоізолюючі кабіни, акустичні екрани.

Граничні величини шуму на робочих місцях регламентуються ДСН 3.3.6.037-99. У ньому закладено принцип встановлення певних параметрів шуму, виходячи з класифікації приміщень за їх використанням для трудової діяльності різних видів [90].

Вібрація – це механічні коливання пружних тіл або коливальні рухи механічних систем. Для людини вібрація є видом механічного впливу, який має негативні наслідки для організму [85].

До джерел технологічної вібрації відносяться, наприклад, стаціонарні електричні установки, насосні агрегати, вентилятори та ін.

Зниження вібрації в джерелах їх виникнень: підвищення точності опрацювання деталей; оптимізація технологічного процесу; поліпшення балансування; відстройка від режимів резонансу (збільшення жорсткості системи); вібродемпферування (пружинні віброізолятори).

Поліпшення організації праці вібронебезпечних процесів: загальна кількість робочого часу в контакті з віброобладнанням не повинна перевищувати зміни; одноразова дія не повинна перевищувати для локальної – 20 хвилин, для загальної – 40 хвилин.

До лікувально-профілактичних заходів відносяться: масаж; заходи, що загально укріплюють організм; гідропроцедури. Вібрація має властивість кумуляції (накопичення в організмі).

Нормуються параметри вібрації відповідно до вимог ДСН 3.3.6.039-99. Державні санітарні норми виробничої та загальної вібрацій та ГОСТ 12.1.012-90 «Вибрационная безопасность. Общие требования» [89].

5.5 Електричний струм

Відповідно діючим правилам побудови електроустановок ПУЕ-86 приміщення лабораторії № 506, 9 корпусу КПІ ім. Ігоря Сікорського з точки зору безпеки ураження людини електричним струмом відносяться до приміщення без підвищеної безпеки [91]. Це сухі приміщення з температурою повітря 18 °С – 25 °С та струмонепровідною підлогою. Електроустановки, що використовуються при виконанні даної НДР, живляться напругою 380 В (ВУП-5М) і 220 В (комп'ютери та орг. техніка) із частотою змінного струму 50 Гц.

Основними чинниками електричного характеру є: величина струму через людину; напруга, під яку попадає людина, та опір її тіла, а також рід і частота струму. Гранично допустимий струм через людину при нормальному (неаварійному) режимі роботи електроустановки не повинен перевищувати 0,3 мА для перемінного струму і 1 мА для постійного [92].

При розробці захисних заходів, для людини є небезпечним струм у 25 мА, при якому важко самотійно відірватись від провідника, а струм величиною 100 мА може призвести до смертельного наслідку.

Причинами враження електричним струмом під час виконання трудового процесу з електрообладнанням є:

- випадковий дотик до струмоведучих частин, які перебувають під напругою, через відсутність засобів недоступності або безвідповідальне відношення до безпеки персоналу;
- дотик до неструмоведучих частин електроприладів випадково потрапивших під напругу через ушкодження ізоляції чи іншого ушкодження;
- потрапляння під напругу під час проведення ремонтних робіт на відключених електроприладах через помилкове їх включення.

Проходячи крізь людину, електричний струм здійснює термічний, електролітичний та біологічний вплив. Термічний вплив проявляється в опіках окремих частин тіла, пошкодження судин, нервів та інших тканин. Електролітичний вплив проявляється в розкладенні крові та інших органічних рідин, в результаті чого виникає значне порушення їх фізико-хімічного складу. Біологічний вплив проявляється як особливий специфічний процес, який властивий лише живій тканині: подразнення та збудження живих тканин організму, що супроводжується невимушеним скороченням м'язів; порушення внутрішніх біоелектричних процесів.

Тяжкість ураження електричним струмом залежить від таких факторів [91]:

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

У лабораторії, де проводилися НДР, правильно виконане захисне заземлення корпусів, електроустаткування і приладів. Розташування робочих місць таке, що виключається можливість одночасного доторкання до корпусів, електроустаткування і приладів.

5.6 Забезпечення безпеки та запобігання надзвичайним ситуаціям

Запобігання виникненню надзвичайних ситуацій – підготовка та реалізація комплексу правових, соціально-економічних, політичних, організаційно-технічних, санітарно-гігієнічних та інших заходів, спрямованих на регулювання техногенної та природної безпеки, проведення оцінки рівнів ризику, завчасне реагування на загрозу виникнення надзвичайної ситуації на основі даних моніторингу (спостережень), експертизи, досліджень та прогнозів щодо можливого перебігу подій з метою недопущення їх переростання у надзвичайну ситуацію або пом'якшення її можливих наслідків [93].

Під час виконання науково-дослідницької роботи можливе виникнення наступних надзвичайних ситуацій: пожежі, землетрусу, вибуху, аварії на електроенергетичних системах, руйнування будівлі.

Проаналізуємо імовірність виникнення пожежі в приміщенні та засобів її запобігання.

Відповідно до ДСТУ Б В.1.1-36:2016 приміщення лабораторії № 506, 9 корпусу КПІ ім. Ігоря Сікорського за пожежонебезпекою відноситься до категорії «Г», бо в лабораторії наявні негорючі, процес обробки котрих супроводжується виділенням тепла. У приміщенні найбільш пожежонебезпечним місцем є місце де розміщено комп'ютерну техніку, місце де прокладена електропроводка. Загоряння може відбутися через коротке замикання в електропроводці [94].

Лабораторії оснащені наступними засобами для гасіння пожежі: водою із загальної мережі водопроводу, порошковими вогнегасниками. План евакуації в разі виникнення пожежі наведено на рисунку 5.2.

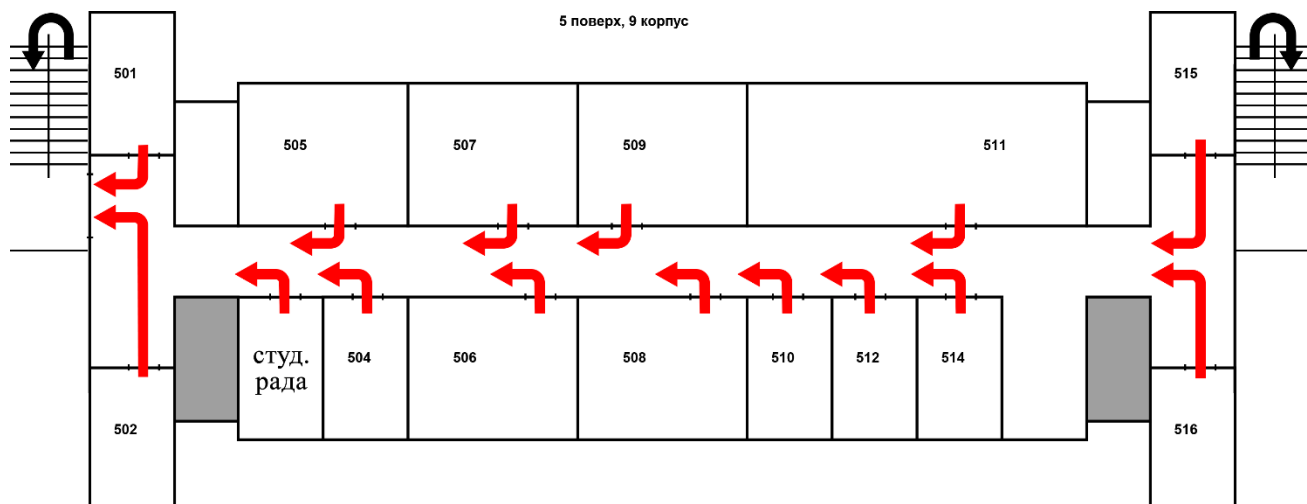


Рисунок 5.2 – План евакуації з лабораторної кімнати № 506, 5 поверху, 9 корпусу КПІ ім. Ігоря Сікорського

Із засобів пожежогасіння у лабораторії є вогнегасники ОУБ-2 (вуглекислотно-брометиловий). Умови роботи задовольняють обмеженням на використанні вогнегасників цих типів (напруга електропристроїв не більше, ніж 1000 В). Засобами виявлення й оповіщення про пожежу є автоматичні датчики-сигналізатори про пожежу типу ДТП, що реагують на підвищення температури. Засобом оповіщення співробітників про пожежу служить внутрішній службовий зв'язок. На випадок пожежі є план евакуації працівників з будівлі.

5.7 Висновки до розділу 5

1. Всі виконанні дослідження є екологічно чистими і не є джерелом забруднення навколишнього середовища.

2. Було проаналізовано шкідливі та небезпечні фактори, що можуть призвести до ураження організму.

3. Мікrokлімат, організація робочого місця, освітлення в лабораторній кімнаті № 506 відповідають вимогам санітарних норм. Рівень шуму та вібрацій не перевищує допустимих норм.

ВИСНОВКИ

1. З аналізу літературних джерел визначено, що плівки ванадію та його оксиди різної валентності є перспективними матеріалами для мікроелектроніки, покриттів «розумних вікон», сонячних батарей, середовища щільного магнітного запису, мікроактуаторів, потужність яких, у десятки разів вище ніж у надпотужних турбореактивних двигунів. Однак, багато питань щодо закономірностей оксидування та механізмів масопереносу в нанорозмірних плівкових системах із шарами перехідних металів, зокрема ванадію, залишаються відкритими, що обумовлює актуальність даної роботи.

2. Окиснювальна здатність зовнішньої поверхні тонких плівок ванадію $V(25\text{нм})/\text{SiO}_2(001)$, $V(25\text{нм})/\text{MgO}(100)$, $V(25\text{нм})/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, $V(25\text{нм})/\text{SrTiO}_3(100)$ у вихідному стані визначається дальнодіючим впливом структури перехідного шару на межі поділу підкладинка/плівка і залежить від типу кристалічних ґраток плівки та підкладинки та ступеня невідповідності між ними; аморфна структура такого перехідного шару гальмує процеси окиснення.

3. Низькоенергетичне іонне опромінення зовнішньої поверхні багатошарових нанорозмірних композиції $\text{Ni}/\text{Cu}/\text{V}/\text{Si}(001)$ та $\text{Ni}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{Si}(001)$ при певних порогових значеннях енергії та часу обробки (1400 eV, 10 хв) ініціює перебіг процесів масопереносу між компонентами в об'ємі зразка за дефектно-градієнтно-індукованим механізмом.

4. Низькоенергетична іонна активації поверхні нанорозмірних плівкових композицій на основі $3d$ -металів в інтервалі енергій 600 eV – 800 eV та тривалостей обробки 20 хв – 30 хв дозволяє досягти суттєвого зменшення концентрації оксидів основних компонентів і підвищення корозійної стійкості.

5. Аналіз ринкової спроможності стартап-проекту «Розроблення технології низькоенергетичної іонної обробки поверхні нанорозмірних плівкових композицій для забезпечення підвищеної корозійної стійкості» свідчить, що пропонуєма технологія є цілком конкурентоспроможною, інвестиційно привабливою і за умови виходу на ринок та промислового впровадження

дозволить забезпечити суттєву економію витратних матеріалів, енергетичних, виробничих та людських ресурсів і може користуватись широким попитом серед потенційних клієнтів.

6. Всі виконанні дослідження є екологічно чистими і не є джерелом забруднення навколишнього середовища. Було проаналізовано шкідливі та небезпечні фактори, що можуть призвести до ураження організму. Мікроклімат, організація робочого місця, освітлення в лабораторній кімнаті № 506 відповідають вимогам санітарних норм. Рівень шуму та вібрацій не перевищує допустимих норм.

CONCLUSIONS

1. From the analysis of literary sources, it has been determined that vanadium films and their oxides of different valence are promising materials for microelectronics, "smart windows" coatings, solar cells, magnetic recording media, microactuators whose power is tens of times higher than in super-turbojet engines. However, many questions regarding the patterns of oxide formation and the mechanisms of mass transfer in nanoscale film systems with transition metal layers, in particular vanadium, remain open, which determines actuality of this work.

2. Oxidizing ability of surface the thin films of vanadium V(25 nm)/SiO₂(001), V(25 nm)/MgO(100), V(25 nm)/Al₂O₃(0001), V(25 nm)/SrTiO₃(100) the state is determined by the long-range influence of the structure of the transition layer on the interface between the substrate-film and depends on the type of crystal lattice of the film and the substrate and the degree of discrepancy between them; the amorphous structure of such a transition layer inhibits the oxidation processes.

3. Low-energy ion irradiation of the outer surface of multilayer nanosized Ni/Cu/V/Si(001) and Ni/Cu/Cr/Si(001) compositions at certain threshold energy and processing time (1400 eV, 10 min) initiates the process of mass transfer between components in the sample volume for a defect-gradient-induced mechanism.

4. Low-energy ion activation of the surface of 3d-metal nanosized film compositions in the range of 600 eV to 800 eV and processing times of 20 min – 30 min allows to achieve a significant decrease in the concentration of oxides of the main components and increase corrosion resistance.

5. Analysis of the market capacity of the start-up project «Development of technology of low-energy ion surface treatment of nanoscale film compositions to provide increased corrosion resistance» shows that the proposed technology is quite competitive, investment attractive, and provided the market entry and industrial implementation will provide significant cost savings, energy, production and human resources and can be used by high demand among potential customers.

6. All research activities are environmentally friendly and are not a source of environmental pollution. It analyzed hazardous and dangerous factors that could lead to body damage. Microclimate, the organization of the workplace, lighting in the laboratory room № 506 meet the requirements of sanitary norms. The level of noise and vibration does not exceed the permissible standards.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Lamsal Ch. Vanadium Oxides for Energy and Security Applications / Ch. Lamsal, N. M. Ravindra . – Nova Science Publishers, 2014 . – P. 195 – 220.
2. Kazuko T. / Efficiency enhancement of polymer photovoltaic devices hybridized with ZnO nanorod arrays by the introduction of a vanadium oxide buffer Layer / T. Kazuko, T. Keisuke, H. Kazuhito // Applied Physics Letters. – 2008. – V. 93.
3. Li J. Stoichiometry of Nanocrystalline VO_x Thin Films Determined by Electron Energy Loss Spectroscopy / J. Li, B. D. Gauntt, J. Kulik, E. C. Dickey // Microsc Microanal 15 (Suppl 2). – 2009. – p. 1004.
4. Chen J. R. SAM studies on high-temperature annealing of vanadium thin films on oxidized silicon wafer / J. R. Chen, C. P. Sung, F. S. Yeh // J. Vac. Sci. Technol. – 1982. Vol. 20. – p. 804.
5. Salomonsen G. Kinetics and mechanism of oxide formation on titanium, vanadium and chromium thin films / G. Salomonsen, N. Norman, O. Lonsjo, T. G. Finstad // Journal of the Less-Common Metals. – 1990. – Vol.158. – Iss. 2. – P. 251 – 265.
6. Borodziuk-Kulpa A. Electrical properties of vanadium films / A. Borodziuk-Kulpa, B. Stolecki, C. Wesolowska // Thin Solid Films. – 1980. – Vol. 67. – Iss. – 1. – P. 21 – 28.
7. Binns C. Appearance of surface magnetic moments on vanadium thin films and sensitivity to contamination / C. Binns, H. S. Derbyshire, S. C. Bayliss, C. Norris // Phys. Rev. B. – 1992. – Vol. 45. – Iss. 1. – p. 460.
8. Massalski T.B. Binary Alloy Phase Diagrams / T.B. Massalski. Ohio: ASM Int., Materials Park, 1990.
9. Gusev A. I. Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides / A. I. Gusev, A. A. Rempel, A. J. Magerl. – Berlin, Springer, 2001.

10. Фареник В.И. Получение и транспортировка ионных пучков малых и средних энергий / В.И. Фареник // Физическая инженерия поверхности. – 2005. – Т. 3, №1. – с. 2.
11. Lamsal C. Vanadium Oxides for Energy and Security Applications / C. Lamsal, N. Ravindra // Nova Science Publishers – 2014. – P. 195–220.
12. Pergament A.L. Oxide Electronics and Vanadium Dioxide Perspective / A.L. Pergament, G.B. Stefanovich, A.A. Velichko // Journal on Selected Topics in Nano Electronics and Computing. – 2013. – Vol. 1, No. 1. – P. 24–43.
13. Лебедкина Е.И. Получение наночастиц оксида ванадия из спиртового раствора VO_2 / Е.И. Лебедкина // Молодой ученый. 2014. – №6. – С. 43–46.
14. Спосіб виготовлення багаторівневої розводки інтегральних схем / А.М. Терехов, Н.В. Ніжнікова, Л.С. Макарова, Е.А. Бичок, В.В. Становський – Режим доступу: findpatent.ru/patent/181/1814434.html. – Назва з екрану.
15. Штурмін А.А. Спосіб виготовлення тонкоплівкової мікросхеми / А.А. Штурмін, Т.Н. Курбанова. – Режим доступу: <http://www.findpatent.ru/patent/204/2040131.html>. – Назва з екрану.
16. Штурмин А.А. Способ изготовления тонкопленочной микросхемы / А.А. Штурмин, Т.Н. Курбанова. – Режим доступу: <http://ru-patent.info/20/40-44/2040131.html>. – Назва з екрану.
17. Yarris L. A Micro-Muscular Break Through / L. Yarris – Режим доступу: <http://newscenter.lbl.gov/2013/12/19/a-micro-muscular-break-through/>. – Назва з екрану.
18. Finazzi M. X-ray magnetic circular dichroism of vanadium thin films grown on Ag(100) and Fe(100) / M. Finazzi, F. Yubero, P. Bencok, F. Ciccacci // Journal of Magnetism and Magnetic Materials – 1997. – Vol. 165. – Iss. 1 – 3. – P. 78 – 81
19. Waddill G.D. Photoelectron diffraction determination of the structure of ultra thin vanadium films on Cu(001) / G.D. Waddill, D.P. Moore, O. Ozturk // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 61. – P. 7301 – 7304.

20. Thermal annealing effects on the structural and magnetic properties of Fe/V multilayers / J. Borges, M. Da Costa Jr , J. Da Cunha, J. Borges, M. da Costa Jr // Journal of Physics Condensed Matter. – 2000. – Vol. 12. No. 26. – P. 226.
21. Chander R. Electrical Conductivity and Hall Effect in Thin Vanadium Films / R. Chander, R.E. Howardand, S.C. Jain // J. Appl. Phys. – 1967. – Vol. 38, – P. 4092.
22. Burgmannetal F. Electrical conductivityas a measure of the continuity of titanium and vanadium thin films / F. Burgmannetal // Thin Solid Films. – 2005. – Vol. – P. 474.
23. Fouad S. S. Optical properties of vanadium thin films / S. S. Fouad, M. H. El-Fazary, A. A. El-Shazly, et. al. // Journal of Materials Science. – 1991. – Vol. 26. – Iss. 21. – P. 5843 – 5847.
24. Chunweietal Li. Studyon Vanadium Films Depositedon Concave Objectby Conventional Direct Current and High Power Pulsed Magnetron Sputtering / L. Chunweietal, T. Xiubo, L. Tianwei et al. // Rare Metal Materialsand Engineering. –2013. – Vol. 42. – Iss. 12. – P. 2437 – 2441.
25. Gutsche M. Growth and characterization of epitaxial vanadium films / M. Gutsche, H. Kraus, J. Jochum et al. // The Solid Films. – 1994. – Vol. 248. – Iss. 1. – P. 18 – 27.
26. Оксид ванадия / Н.М. Аристова, Л.Н. Горохов – Режим доступа: http://www.chem.msu.su/Zn/V/VO_c.html – Назва з екрану.
27. Гусев А.И. Моноклинная сверхструктура $V_{14}O_6$ тетрагонального твердого раствора кислорода в ванадии / А.И. Гусев, Д.А. Давыдов // Письма в ЖЭТФ. – 2007. – Т. 86, вып. 10. – С. 746–751
28. Rata A.D. Growth and properties of strained VO_x thin films with controlled stoichiometry / A. D. Rata, A. R. Chezan, M. W. Haverkort // Phys. Rev. B Condens. Matter. – 2004. – Vol. 69. – Iss. 7. – p. 11.
29. Gauntt B. D. Stoichiometry and microstructural effects on electrical conduction in pulsed dc sputtered vanadium oxide thin films / B. D. Gauntt, E. C. Dickey,

- M. W. Horn // *Journal of materials Research*. – 2009. – Vol. 24. – Iss. 4. – P. 1590 – 1599.
30. Banus M.D. Electrical and magnetic properties of TiO and VO / M.D. Banus, T.B. Reed, A.J. Strauss // *Phys. Rev. B Condens. Matter*. – 1972. – Vol. 5. – Iss. 8. – P. 2775 – 2784.
31. Черепин В.Т. О влиянии ионной бомбардировки на коррозионную стойкость железоуглеродистых сплавов / В.Т. Черепин, М.А. Васильев, Ю.Н. Иващенко // *Доклады академии наук СССР*. – 1973. – Т. 210, №4. – с. 821.
32. Хирный Ю.М. Эффект увеличения коррозионной стойкости металлов, облученных ионами гелия / Ю.М. Хирный, А.П. Солодовников // *Доклады академии наук СССР*. – 1974. – Т. 214, №2. – с. 82.
33. Zuccon S. Effects of helium ion bombardment on metallic gold and iridium thin films / S. Zuccon, E. Napolitani, E. Tessarolo // *Optical Materials Express*. – 2014. – Vol. 5. – P.176.
34. Steinberger R. XPS study of the effects of long-term Ar⁺ ion and Ar cluster sputtering on the chemical degradation of hydrozincite and iron oxide / R. Steinberger, J. Walter, T. Greunz et al. // *Corrosion Science*. – 2015.
35. Nagai Y. Primary Ar⁺ ion bombardment effect on Ni–Fe film composition formed by ion beam sputtering / Y. Nagai, C. Nishimura, T. Toshima // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 1985. – Vol. 3. – P. 2147.
36. Huang T. Effect of ion bombardment during deposition on the X-ray microstructure of thin silver films / T. Huang, G. Lim, F. Parmigiani et al. // *Journal of Vacuum Science & Technology A*, – 1985. – Vol. 3. – P. 2161.
37. Windischmann H. An intrinsic stress scaling law for polycrystalline thin films prepared by ion beam sputtering / H. Windischmann // *Journal of Applied Physics*. – 1987. – Vol. 67. – P. 1800.
38. Zhang K. Reactive magnetron sputtering deposition and characterization of niobium carbide films / K. Zhang, M. Wena, G. Cheng et al. // *Vacuum*. – 2014. – Vol. 99. – P. 233.

39. Lei P. Study on reactive sputtering of yttrium oxide: Process and thin film properties / P. Lei, W. Leroy, B. Dai et al. // *Surface & Coatings Technology*. – 2015. – Vol. 276. – P. 39.
40. Goohpattader P. Probing the role of C⁺ ion energy, thickness and graded structure on the functional and microstructural characteristics of ultrathin carbon films (< 2 nm) / P. Goohpattader, N. Dwivedi, E. Rismani-Yazdi et al. // *Tribology International*. – 2015. – Vol. 81. – P. 73 – 88.
41. Калиниченко А.И. Формирование напряжений сжатия в тонких пленках при ионном облучении. / А.И. Калиниченко, С.С. Перепелкин, В.Е. Стрельницкий // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. – 2007. – Т. 6, № 91. – с. 116.
42. Стогний А.И. Низкотемпературное окисление пленок CoCu длительным облучением пучком ионов кислорода / А.И. Стогний, С.В. Корякин, В.А. Вирченко // *Журнал технической физики*. – 2001. – Т. 71, № 6. – с. 87.
43. Grodzicki M. Oxidation of GaN(0001) by low-energy ion bombardment / M. Grodzicki, P. Mazur, S. Zuber et al. // *Applied Surface Science* – 2014. – Vol. 304. – P. 20.
44. van den Boogaard A.J.R. Influence of noble gas ion polishing species on extreme ultraviolet mirrors / A.J.R. van den Boogaard, E. Zoethout, I.A. Makhotkin et al. // *Journal of Applied Physics* – 2012. – Vol. 112. – P. 4.
45. Park M. Argon plasma treatment on Cu surface for Cu bonding in 3D integration and their characteristics / M. Park, S. Baek, S. Kim et al. // *Applied Surface Science* – 2015. – Vol. 324. – P. 168.
46. Лариков Л.Н. Ускорение диффузии в твердом теле при взаимодействии с плазмой / Л.Н. Лариков, Н.В. Дубовицкая, С.М. Захаров, С.П. Ченакин // *Взаимодействие атомных частиц с твердым телом: Материалы V Всесоюз. конф. Часть 2*. – Минск: МРТИ, 1978. – С. 157 – 160.
47. Носенко В.Ю. Численное решение уравнения массопереноса в условиях ионно-плазменного насыщения твёрдых тел / В.Ю. Носенко,

- А.Л. Пивоваров, С.П. Ченакин, В.Т. Черепин // *Металлофизика*. – 1992. – Т. 14, № 2. – С. 86 – 90.
48. Marwick A.D. Segregation in irradiated alloys / A.D. Marwick // *Journal of Physics*, F – 1978. – Vol. 8. – P. 1849.
49. Носенко В.Ю. Поверхность. Физика, химия, механика / В.Ю. Носенко, А.Л. Пивоваров, С.П. Ченакин // *Металлофизика*. – 1992. – № 11. – С. 83.
50. Hervier A. High energy ion bombardment of thin films: from platinum on silicon to platinum silicide / A. Hervier, D. Aureau, M. Woytasik et al. // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2014. – Vol. 161. – P. 203
51. Fan L. Synchrotron radiation study of VO₂ crystal film epitaxial growth on sapphire substrate with intrinsic multi-domains / L. Fan, Y. Wu, C. Si et al. // *Applied Physics Letters*. – 2013. – Vol. 102. – P. 47.
52. Gloskovskii A. Structure determination of thin CoFe films by anomalous X-ray diffraction / A. Gloskovskii, G. Stryganyuk, S. Ouardi et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – Vol. 112. – P. 22.
53. Lohmiller J. The effect of solute segregation on strain localization in nanocrystalline thin films: Dislocation glide vs. grain-boundary mediated plasticity / J. Lohmiller, A. Kobler, R. Spolenak et al // *Applied Physics Letters*. – 2013. – Vol. 102. – P. 145
54. Faurie D. Study of texture effect on elastic properties of Au thin films by X-ray diffraction and in-situ tensile testin / D. Faurie, P.-O. Renault, E. Le Bourhis et al. // *Acta Materialia*. – 2006. – Vol. 54. – Iss. 17. – P. 4503 – 4513.
55. Properties: Silica - Silicon Dioxide (SiO₂). – Режим доступа: <https://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=1114> – Назва з екрану.
56. Coefficients of Linear Thermal Expansion. – Режим доступа: https://www.engineeringtoolbox.com/linear-expansion-coefficients-d_95.html - Назва з екрану.
57. Lytle. X-ray diffractometry of low-temperature phase transformations in strontium titanate / Lytle, W. Farrel // *Journal of Applied Physics*. – 1964. – Vol. 35. – Iss. 7. – P. 2212 – 2215.

58. Петухов В.Ю. Ионно-лучевые методы получения тонких пленок / В.Ю. Петухов, Г.Г. Гумаров // Учебно-методическое пособие для студентов физического факультета. Издание 2-е, исправленное и дополненное. – 2010. – С. 87.
59. Кирхнер М. Системы электронно-лучевой литографии для передовых исследований и производства / М. Кирхнер // Наноиндустрия, –2015. – №6.
60. Наноматериалы и нанотехнологии / В.М. Анищик, В.Е. Борисенко, С.А. Жданок., Н.К. Толочко, В.М. Федосюк. – Минск: Изд-во БГУ, 2008.
61. Benninghoven A. Characterization of coatings / A. Benninghoven // Thin Solid Films. – 1976. – Vol. 39. – P. 3 – 23.
62. Carter G. Ion Bombardment of Solids / G. Carter, J. Colligon // American Elsevier Pub. Co. – 1968. – p. 200.
63. Броудай И. Физические основы микротехнологии / И. Броудай, – М.: Мир, 1985. – 496 с.
64. Черепин В.Т. Ионный микрозондовый анализ / В.Т. Черепин – Киев: Наукова думка, 1992. – 344 с.
65. Мак-Хью Н.А.. Методы анализа поверхности / Н.А. Мак-Хью, – М.: «Мир», 1979, – 276 с.
66. Deline V.R. Mechanism of the SIMS matrix effect / V.R. Deline, W. Katz, C.A. Evans, and P. Williams // Appl. Phys. Lett. – 1978, – Vol. 33, – P. 832.
67. Векслер В.И. Вторичная ионная эмиссия металлов / В.И. Векслер – М.: «Наука», 1978, – 240 с.
68. Oechsner H. Encyclopedia of Analytical Science / H. Oechsner // Academic Press Limited – 1995, P. 5014.
69. Hodoroba V.D. Depth profiling of electrically non-conductive layered samples by RFGDOES and HFM plasma SNMS / V.D. Hodoroba, W.E.S. Unger, H. Jenett, et al. // Appl. Surf. Sci. – 2001. – Vol. 179. – P. 30 – 37.
70. Lovics R. Depth profile analysis of solar cells by Secondary Neutral Mass Spectrometry using conducting mesh / R. Lovics, A. Csik, V. Takáts, et al. // Vacuum. – 2012. – Vol. 86. – P. 721 – 723.

71. Батурич В.А. Масс-спектрометрия вторичных нейтральных частиц (обзор) / В.А. Батурич, С.А. Еремич // Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2008. – №7. – С. 87 – 107.
72. Зубавичус Я.В. Рентгеновское синхротронное излучение в физико-химических исследованиях / Я.В. Зубавичус, Ю.Л. Словохотов // Успехи химии, – 2001. – №70.
73. BL44B2 OUTLINE – SPring-8 Web Site – Режим доступа:
<https://bit.ly/2HNnTty>
74. Бекеша С. Методи мінерологічних досліджень / С. Бекеша, Є. Сливко, Н. Білик. – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, – 2013. – 192 с.
75. Перекрестов В.І. Практичні методи електронної мікроскопії / В.І. Перекрестов. – Суми: Сумський державний університет, – 2014. – 241 с.
76. Бойко Б.Т. Обробка електронограм від монокристалічних плівок / Б.Т. Бойко, В.І. Шкалето, А.В. Меріуц // Учебные пособия: Методические указания – НТУ "ХПИ", –2005.
77. Котов Д.А. Методы контроля и анализа в технологии изготовления интегральных микросхем / Д.А. Котов, А.Г. Черных. – Минск: БГУИР, – 2010. – 48 с.
78. Труханов Е.М. "Свойства дислокаций несоответствия и псевдодислокаций, не типичные для дефектов однородных кристаллов." Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования 1 (2010): 43-51.
79. Закон України "Про охорону праці", затверджений Постановою Верховної Ради України від 21.11.2002 р. № 229-IV.
80. Гандзюк М.П. Основи охорони праці: Підручник. – 5-те вид. / М.П. Гандзюк, Є.П. Желібо, М.О. Халімовський // К.: Каравела, 2011. – 384 с.
81. ГОСТ 12.2.032-78 – Система стандартов безопасности труда. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования.
82. ДСН 3.3.6.042–99 – Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень.

83. НПАОП 0.00-1.28-10. Про затвердження правил охорони праці під час експлуатації електронно-обчислювальних машин.
84. ГОСТ 12.1.005-88 – Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
85. Основи охорони праці: Підручник. 2-ге видання, доповнене та перероблене. / К.Н. Ткачук, М.О. Халімовський, В.В. Зацарний, [та ін.]. За ред. К. Н. Ткачука і М. О. Халімовського. — К.: Основа, 2006 — 448 с.
86. ДБН В.2.5-28-2006 – Природне і штучне освітлення.
87. Москальова В.М. Охорона праці: Інтерактивний комплекс навчально-методичного забезпечення / В.М. Москальова. – Рівне: НУВГП, 2009.
88. Електричне освітлення та опромінення [Текст] : методичні вказівки до виконання курсової роботи для студентів факультету енергетики та автоматики / Національний університет біоресурсів і природокористування України ; уклад. Л. С. Червінський [та ін.]. - К. : Видавничий центр НУБіП України, 2014. - 59 с.
89. Серіков Я.О. Основи охорони праці: Навчальний посібник для студентів вищих закладів освіти / Я.О. Серіков // Харків, ХНАМГ, 2007. - 227с.
90. ДСН 3.3.6.037-99 – Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку.
91. ПУЕ-86 – Правила улаштування електроустановок.
92. ГОСТ 12.1.009-76 – Система стандартів безпеки труда. Электробезопасность.
93. Кодекс цивільного захисту України, затверджений Верховною Радою України від 02.10.2012р. № 5403-V.
94. ДСТУ Б В.1.1-36:2016 – Визначення категорій приміщень, будинків, установок за вибухопожежною та пожежною небезпекою.