

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ТА
ЗВАРЮВАННЯ імені Є.О. ПАТОНА
КАФЕДРА ФІЗИЧНОГО МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ТА ТЕРМІЧНОЇ
ОБРОБКИ

«На правах рукопису»
УДК _____

«До захисту допущено»
Завідувач кафедри
_____ Мирослав КАРПЕЦЬ
« 16 » грудня 2022 р

Магістерська дисертація
на здобуття ступеня магістра
за освітньо-професійною програмою «Інжиніринг та комп'ютерне
моделювання в матеріалознавстві»
зі спеціальності 132 «Матеріалознавство»
на тему: «Вплив атмосфери відпалу на термічну стабільність нанорозмірної
плівкової системи Ni/Cu/V»

Виконала:
студентка II курсу, групи ФМ-11мп
Лозова Анна Василівна _____

Науковий керівник:
Професор, д. ф.-м. н.
Волошко Світлана Михайлівна _____

Консультант з охорони праці та безпеки в надзвичайних ситуаціях:
д. т. н., професор
Левченко Олег Григорович _____

Консультант з економічно-організаційної частини, розробки стартап-проєкту
доцент, к. е. н., доцент
Нараєвський Сергій Вікторович _____

Консультант з нормоконтролю:
доцент, к. т. н.,
Христенко Вадим Володимирович _____

Рецензент:
доц., д.т.н., доц.
Мініцький Анатолій В'ячеславович _____

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

Київ – 2022 року

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Навчально-науковий інститут матеріалознавства та зварювання
ім. Є.О. Патона

Кафедра фізичного матеріалознавства та термічної обробки

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність – 132 Матеріалознавство

Освітньо-професійна програма «Інжиніринг та комп'ютерне моделювання в матеріалознавстві»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ Мирослав КАРПЕЦЬ

« 01 » вересня 2021р.

ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студентці
Лозовій Анні Василівні

1. Тема дисертації «Вплив атмосфери відпалу на термічну стабільність нанорозмірної плівкової системи Ni/Cu/V», науковий керівник дисертації Волошко Світлана Михайлівна, професор, д. ф.-м. н., затверджені наказом по університету від « 09 » листопада 2022 р. №4129-с
2. Термін подання студентом дисертації: 16 грудня 2022р.
3. Об'єкт дослідження: нанорозмірні плівкові системи Ni/Cu/V.
4. Вихідні дані: літературні дані та результати особистих експериментів
5. Перелік завдань, які потрібно розробити: огляд літературних джерел, матеріали та методи досліджень, результати досліджень та їх обговорення, охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях, організаційно-економічна частина, розроблення стартап-проєкту.
6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу 94 сторінки, 19 таблиць, 22 рисунки, презентація (14 слайдів)
7. Орієнтовний перелік публікацій:

Orlov A.K. Effect of Ar Annealing on Diffusion and Thermal Stability of Transition Metal Thin-Film Systems / A.K. Orlov, I.O. Kruhlov, **A. Lozova**, S.I. Sidorenko, S.V. Prikhodko and S.M. Voloshko // Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. – 2022. – 44. – №6. – p. 735-749. <https://doi.org/10.15407/mfint.44.06.0735> (SCOPUS).

8. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис	
		завдання видав	завдання прийняв
Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях	Левченко О.Г., професор, д.т.н.		
Організаційно-економічна частина, Розроблення стартап-проєкту	Нарасєвський С. В., доцент, к.е.н., доцент		
Нормоконтроль	Христенко В.В., доцент, к.т.н.		

9. Дата видачі завдання 01 вересня 2021р.

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Огляд літератури		
2	Освоєння методик дослідження		
3	Виконання експериментальних досліджень		
4	Аналіз отриманих результатів		
5	Розрахунок питань охорони праці		
7	Розрахунки організаційно-економічної частини та розроблення стартап-проєкту		
7	Оформлення магістерської дисертації		
8	Попередній захист		
9	Захист на засіданні ЕК		

Студент

Анна ЛОЗОВА

Науковий керівник

Світлана

ВОЛОШКО

РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація: 94 сторінки, 19 таблиць, 22 рисунки, 65 джерел

АРГОН, МІДЬ, НІКЕЛЬ, СТРУКТУРНО-ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ

Проаналізовано особливості структурно-фазових перетворень, дифузійного масопереносу та модифікації поверхні під час термічної обробки до температури 550 °С плівкових композицій Ni/Cu/V/Si(100) з товщиною шарів 25 нм в нейтральному середовищі (Ar) в порівнянні з відпалом у вакуумі (10^{-3} Па) за допомогою комплексу сучасних фізичних методів дослідження. Встановлено, що у температурному інтервалі 300 – 500 °С атоми Cu на початкових етапах відпалу дифундують границями зерен Ni, а атоми Ni – в об'єм зерен Cu, що зумовлює формування двох твердих розчинів на основі Cu з різною концентрацією Ni не залежно від атмосфери відпалу. Показано, що вакуумний відпал у порівнянні з відпалом у середовищі Ar дозволяє зменшити на 100 °С температуру утворення твердого розчину заміщення на основі Cu і зменшує концентрацію Ni в цьому твердому розчині з 23 ат.% до 5 ат.%. Доведено, що адгезійний шар V запобігає змішуванню атомів Cu та Ni з підкладкою кремнію та запобігає утворенню силіцидів за температур нижчих 400 °С під час відпалу в середовищі аргону. Подальше підвищення температури відпалу обумовлює дифузію атомів V до зовнішньої поверхні з його сегрегацією в приповерхневій області. Визначено, що приповерхневий шар Ni запобігає окисненню провідного шару Cu у температурному інтервалі 300 – 500 °С в обох середовищах термічної обробки. Рекомендовано для підвищення термічної стабільності тришарової нанорозмірної системи Ni/Cu/V/Si(100) застосовувати відпал у вакуумі замість відпалу в нейтральному середовищі.

Роботу виконано в рамках міжнародного проєкту СРДФ "Високоєфективні багат шарові тонкоплівкові металеві контакти для сонячних елементів нового покоління" з Каліфорнійським університетом UCLA в Лос-Анджелесі.

ABSTRACT

Master's thesis: 94 pages, 19 tables, 22 figures, 65 references.

ARGON, COPPER, NICKEL, STRUCTURAL-PHASE TRANSFORMATIONS

The peculiarities of structural-phase transformations, diffusional mass transfer and surface modification during heat treatment up to a temperature of 550 °C of Ni/Cu/V/Si(100) film compositions with a layer thickness of 25 nm in a neutral medium (Ar) were analyzed in comparison with vacuum annealing (10^{-3} Pa) using a complex of modern physical research methods. It was established that in the temperature range 300-500 °C, Cu atoms diffuse through the boundaries of Ni grains at the initial stages of annealing, and Ni atoms diffuse into the volume of Cu grains, which leads to the formation of two Cu-based solid solutions with different Ni concentrations regardless from the annealing atmosphere. It is shown that vacuum annealing, in comparison with annealing in an Ar medium, allows to reduce by 100 °C the temperature of formation of a solid substitution solution based on Cu and reduces the concentration of Ni in this solid solution from 23 at.% to 5 at.%. Adhesion layer V has been shown to prevent mixing of Cu and Ni atoms with the silicon substrate and prevent the formation of silicides at temperatures below 400 °C during annealing in an argon environment. A further increase in the annealing temperature determines the diffusion of V atoms to the outer surface with its segregation in the near-surface region. It was determined that the near-surface layer of Ni prevents the oxidation of the conductive layer of Cu in the temperature range 300-500 °C, regardless of the gas heat treatment medium used. It is recommended to use annealing in a vacuum instead of annealing in a neutral environment to increase the thermal stability of the three-layer nanoscale Ni/Cu/V/Si(100) system.

The work was carried out within the framework of the international project "Highly efficient multi-layer thin film metal contacts for solar cells of the new generation" with the University of California UCLA in Los Angeles

ЗМІСТ

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ	9
ВСТУП	10
1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	12
1.1 Розвиток та перспективи сонячної енергетики	12
1.1.1 Сонячні елементи з монокристалічного кремнію	16
1.1.2 Сонячні елементи з полікристалічного кремнію	17
1.1.3 Сонячні елементи на основі напівпровідників III-V	18
1.1.4 Тонкоплівкові сонячні елементи	19
1.1.5 Сонячні елементи третього покоління	20
1.2 Металеві контакти як основний функціональний елемент сонячних елементів	21
1.3 Актуальність застосування тонкоплівкових металевих контактів на основі міді	22
1.4 Матеріалознавчі проблеми мідних контактів та шляхи їх подолання	23
1.5 Термічна стабільність та функціональні властивості тонкоплівкових мідних контактів	25
Висновки до розділу 1	27
2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	28
2.1 Рентгеноструктурний аналіз	29
2.2 Електронографія	30
2.3 Синхротронне випромінювання	32
2.4 Атомно-силова мікроскопія	33
2.5 Мас-спектрометрія вторинних іонів	35
Висновки до розділу 2	37
3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	39
3.1 Рентгеноструктурний аналіз плівок Ni/Cu/V	39

3.2	Закономірності формування твердих розчинів Ni-Cu	41
3.3	Деталізація структурно-фазового складу за допомогою синхротронного випромінювання	42
3.4	Вплив температури та атмосфери відпалу на структурні параметри	44
3.5	Термічно-стимульовані зміни морфології поверхні	46
3.6	Пошаровий перерозподіл та дифузія компонентів в процесі термічної обробки	47
3.7	Загальні закономірності структуро- та фазоутворення	50
	Висновки до розділу 3	52
4	ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ..	54
4.1	Аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів	54
4.2	Інженерні рішення для забезпечення безпеки праці	55
4.2.1	Аналіз мікроклімату приміщення	56
4.2.2	Освітленість приміщення	57
4.2.3	Захист від теплового випромінювання	58
4.2.4	Захист від електромагнітних полів	60
4.2.5	Іонізуюче випромінювання	60
4.2.6	Шум та вібрація	61
4.2.7	Електробезпека	62
4.3	Розрахунок інженерного рішення вентиляції приміщення	63
4.4	Вимоги безпеки в надзвичайних ситуаціях	64
	Висновки до розділу 4	64
5	ОРГАНІЗАЦІЙНО-ЕКОНОМІЧНА ЧАСТИНА	65
5.1	Науково-технічна актуальність НДР	65
5.2	Розрахунок витрат на проведення НДР	65
5.3	Витрати на оплату праці	66
5.4	Єдиний соціальний внесок	68
5.5	Матеріали, необхідні для проведення досліджень.....	68
5.6	Витрати на спеціальне обладнання	69

5.7 Вартість послуг сторонніх організацій	69
5.8 Витрати на службові відрядження	70
5.9 Інші прямі невраховані витрати	70
5.10 Накладні витрати	70
5.11 Розроблення планової калькуляції кошторисної вартості теми	71
5.12 Науково-технічна ефективність НДР	72
Висновки до розділу 5	76
6 РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП-ПРОЄКТУ	77
6.1 Опис ідеї проєкту	77
6.2 Технологічний аудит ідеї проєкту	78
6.3 Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проєкту	79
6.4 Розроблення ринкової стратегії проєкту	82
6.5 Розроблення маркетингової програми стартап-проєкту	83
Висновки до розділу 6	83
ВИСНОВКИ	84
CONCLUSIONS	86
ЛІТЕРАТУРА	88

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ

АСМ – атомно-силова мікроскопія

ВАХ – вольт-амперна характеристика

ВІЕ – вторинна іонна емісія

ВІМС – вторинна іонна мас-спектрометрія

ГДР – гранично допустимий рівень

ГЦК – гранецентрована кубічна ґратка

ЕМП – електромагнітне поле

ЄСВ – єдиний соціальний внесок

ІВ – іонізуюче випромінювання

ІЧ – інфрачервоне випромінювання

ККД – коефіцієнт корисної дії

НДР – науково-дослідна робота

ОКР – області когерентного розсіяння

ОЦК – об'ємоцентрована кубічна ґратка

СВ – синхротронне випромінювання

СЕ – сонячні елементи

УФ – ультрафіолетове випромінювання

ШНВФ – шкідливі та небезпечні виробничі фактори

ВСТУП

Постійно зростаюче населення світу неухильно збільшує споживання енергії, разом з цим зростає ціна на викопні палива. З іншого боку, відновлювані джерела енергії мають потенціал стати дешевим джерелом енергії, і при цьому зменшити шкідливий вплив людської діяльності на екологію та глобальні зміни клімату. Проте повільний розвиток в даній сфері перешкоджає швидкій відмові від використання викопного палива. Та, не зважаючи на це, згідно із статистикою Міжнародної Агенції Відновлюваної Енергії (IRENA), частка відновлюваної енергії у 2020 році становила 27,7 %, що на 1,8 відсоткового пункту більше порівняно з показником 2019 [1]. В 2021 році рекордне зростання світового виробництва електроенергії призвело до того, що сонячна та вітрова енергії вперше забезпечили понад 10 % електроенергії у світі. У 2021 році об'єми сонячних фотоелектричних потужностей зросли на 175 ГВт, і загалом становили 942 ГВт [2]. Очікується, що до 2030 року це число зросте до 5221 ГВт, а до 2050 – сягне позначки 14036 ГВт (рис. 1) [3].

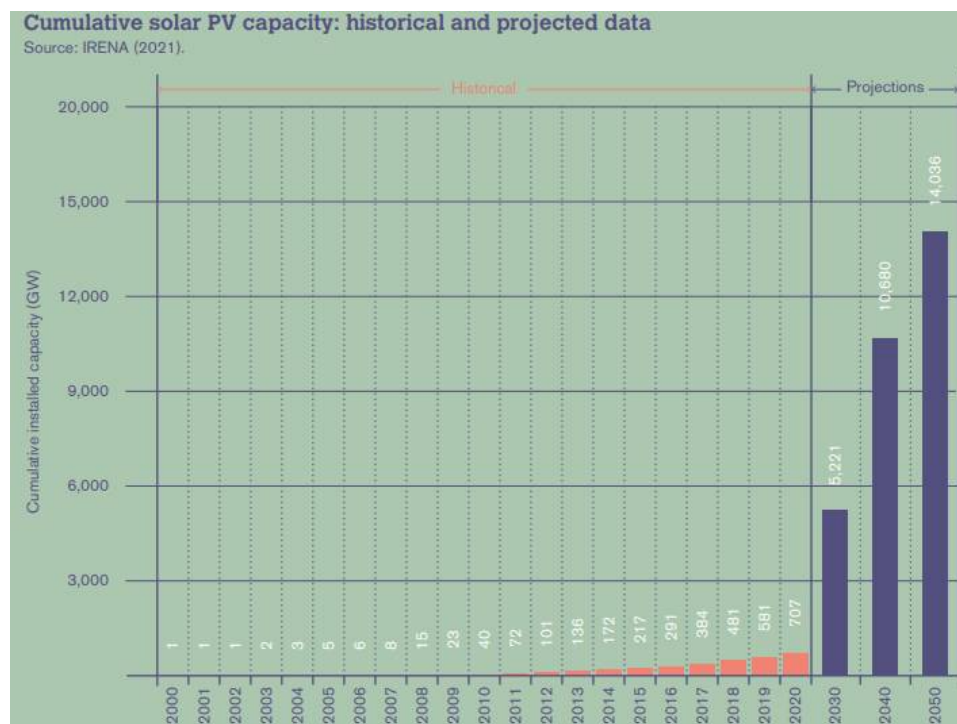


Рисунок 1 – Об'єми сонячних накопичувальних потужностей: історичні дані та прогнози на майбутнє [3]

Основну долю ринку сонячних елементів (СЕ) в 2020 році займали вироби на базі моно- (~70 %) та нанокристалічного (~20 %) кремнію [4]. Важливим елементом таких СЕ є металеві контакти, що не менш суттєвим чином визначають їх ефективність, стабільність та вартість. Наразі найбільш поширеним матеріалом для металевих контактів є паста Ag, яка хоч і має гарні електропровідні властивості, проте є одним із найдорожчих компонентів СЕ. Набагато дешевшою та при цьому навіть кращими електропровідними параметрами вважається мідь. Проте висока дифузійність міді може стати на заваді її використання в якості провідника в сонячних елементах. Тому пропонують використовувати інші матеріали в якості дифузійного бар'єру. Дослідження можливих варіацій елементів, параметрів їх нанесення та обробки дозволить отримати більш ефективні та конкурентоспроможні сонячні елементи.

1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1.1 Розвиток та перспективи сонячної енергетики

Сонячну енергію можна отримувати навіть за хмарної погоди. Є два основні шляхи її отримання: методом концентрації сонячної енергії та за допомогою сонячних елементів (фотовольтаїка). Перший метод базується на застосуванні системи дзеркал для фокусування сонячних променів для нагрівання рідини. Таким чином створюється пара, що приводить в дію турбіни для виробництва електроенергії.

В основі другого методу лежить фотоелектричний ефект, який полягає в появі електричної напруги між двома різнорідними матеріалами, що знаходяться в тісному контакті, під дією сонячного світла (фононів). Стандартний вигляд сонячних елементів (СЕ) – пристроїв, що використовують фотоефект перетворення енергії сонячного випромінювання на електричну – зображено на рисунку 1.1. Зазвичай, СЕ складаються з двох напівпровідників *n*- і *p*-типу, об'єднаних разом. Це дозволяє створити внутрішнє електричне поле. Більшість сонячного світла, що падає на поверхню сонячного елемента, поглинається. При цьому, фотони світла можуть взаємодіяти з електронами напівпровідника, що знаходяться у валентній зоні, та надавати їм надлишкову енергію, якої достатньо для переходу в зону провідності. Це посилює вже існуючий градієнт розподілу електронів та «дірок» та підсилює внутрішнє електричне поле, під дією якого вивільнені електрони рухаються до металевих провідників та потрапляють у зовнішнє електричне поле.

Початок шляху до створення сучасних сонячних елементів було покладено у 1839 році, з відкриття Александром Едмоном Беккерелем фотогальванічного ефекту в рідких електролітах.

В 1873 році Віллоубі Сміт помітив зміну електропровідних властивостей зразків селену (рис. 1.2) під впливом сонячного випромінювання [6]. Невдовзі, в 1877 році В. Г. Адамс та Р. Е. Дей опублікували статтю, в якій описано результати

експериментів щодо впливу світла на селенові трубки [7]. Було показано, що під дією сонячного світла в кристалічному селені виникає електричний струм, сила якого залежить, в тому числі, і від інтенсивності освітлення (хоча за кілька десятиліть було доведено, що інтенсивність не відіграє ніякої ролі).

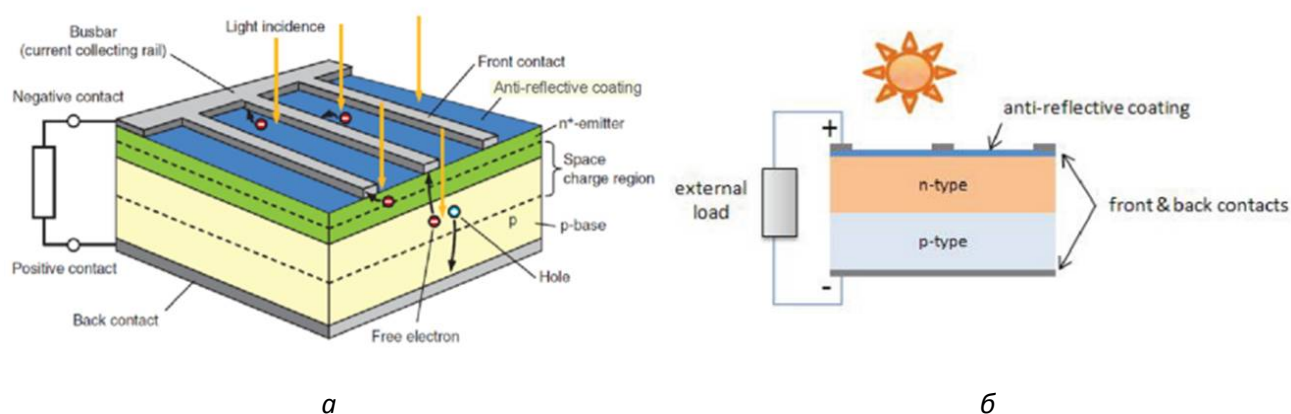


Рисунок 1.1 – Тривимірне зображення звичайної сонячної батареї з переднім і заднім контактами (а) та двовимірний поперечний переріз звичайної сонячної батареї (б) [5]

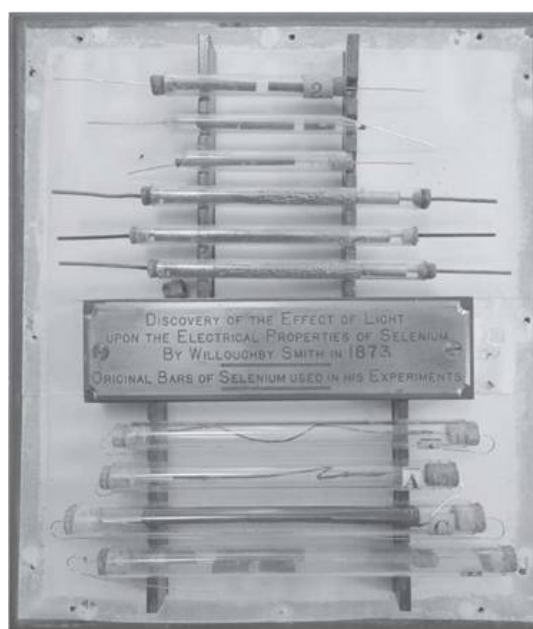


Рисунок 1.2 – Зразки селену в дослідженнях Сміта [8]

Кілька років потому, в 1883, американський винахідник Чарльз Фрітс побудував перший фотоелектричний модуль, який являв собою тонкий шар

селену, нанесений на мідну пластину, та покритий тонкою напівпрозорою плівкою сусального золота [8].

Незважаючи на відкриття В. Г. Адамса, Р. Е. Дея та Ч. Фрітса, більшості науковців того часу ідея, що для виробництва енергії не потрібно тепло (як це було для інших тогочасних енергетичних приладів), була надто неймовірною, тому дослідження в цій сфері дещо уповільнились. Новий поштовх до пізнання природи фотоефекту розпочався з теорії М. Планка про пропорційність енергії кванту довжині випромінювання:

$$E = h\nu = \frac{h}{\lambda}, \quad (1.1)$$

де h – стала Планка;

ν – частота випромінювання (величина, обернена довжині хвилі λ).

В 1905 році А. Ейнштейн розвинув цю теорію та отримав рівняння фотоефекту:

$$h\nu = A + \frac{mv^2}{2}, \quad (1.2)$$

де A – робота з виходу електрону;

m – маса електрону;

v – швидкість руху електрону.

За цією теорією, якщо енергія фотону $h\nu$ більша або рівна за роботу виходу електрону A , то при їх взаємодії відбудеться емісія електрону, при цьому він набуває кінетичної енергії $\frac{mv^2}{2}$.

Після цього відкриття минуло кілька десятиліть, доки було створено сонячний елемент з ККД 6 % (які вважалися пороговим значенням для серйозного сприйняття фотовольтаїки як джерела електроенергії). На початку 1950-х років в лабораторіях Белла (США) Деріл М. Чапін працював над проблемою

забезпечення невеликих кількостей періодичної енергії у віддалених вологих місцях. В своїх дослідженнях він розглядав можливість використання альтернативних джерел енергії для цих цілей, включно із сонячними елементами. Проте виявилось, що ККД комерційних селенітових комірок складає лише приблизно 0,5 %. Тоді, Джеральд Л. Пірсон, який в той час разом з Келвіном С. Фуллером працював над кремнієвими транзисторами, порадив використати кремній замість селену. Запропонований кремнієвий СЕ із $p-n$ переходом мав ефективність майже в 5 разів більшу за селеновий і становила 2,3 %. Досягти позначки в 6% вдалося покривши поверхню елемента тьмяним прозорим пластиком (аби зменшити кількість відбитих променів і, відповідно, збільшити кількість поглинутих) та зробивши $p-n$ перехід ближче до поверхні, щоб більш ефективно використовувати фотони з короткими довжинами хвиль [8].

На жаль, ці сонячні батареї знайшли своє застосування лише в якості джерела живлення іграшок та транзисторних радіоприймачів, оскільки для більших об'єктів залишались надто дорогими. Проте виявились незамінною альтернативою в космосі для живлення штучних супутників, де хімічні батареї виходили з придатності вже за кілька тижнів [8]. Так в 1958 на орбіту було відправлено супутник Vanguard 1, який містив два передавачі, один з яких працював від сонячних батарей, розміщених на корпусі.

Та попри успіх СЕ в космосі, вчені не полишали спроб зробити сонячну енергію доступною і на землі. Тому в 1955 Hoffman Electronics (США) пропонує фотоелектричні елементи Si з ефективністю 2 % за 1500 доларів США/Вт, а вже до 1959 року їх ефективність зростає до 10 % [9].

В 1968 році доктор Еліот Берман запропонував – з тією ж метою здешевлення – новий спосіб виготовлення сонячних елементів та використовувати менш якісний кремній, ніж для СЕ, які виробляли для космічних потреб. Такий підхід допоміг зменшити ціну за ват енергії до 80 %. Такі сонячні панелі все ще залишались задорогими для їх використання в звичайних будинках, але отримали значний попит на живлення віддалених від ліній електропередач місць [8].

Нафтове ембарго 1973 року привернуло ще більшу увагу світу до альтернативних джерел енергії, фотовольтаїки в тому числі, як альтернативи звичному викопному паливу. Вчені не покидали спроб знайти таку конфігурацію сонячних елементів, яка мала б більшу ефективність та меншу вартість. Серед запропонованих варіантів були полікристалічний чи аморфний кремній та його легування іншими елементами замість монокристалічного; системи з фокуруючими лінзами чи дзеркалами, що дозволяли отримати ту саму кількість електроенергії за меншого використання фотоелектричного матеріалу; нанесення фотоелектричного матеріалу тонким шаром на недорогі скляні чи металеві підкладки тощо. Дослідження та вдосконалення різних варіацій конфігурації СЕ дозволили збільшити їх ефективність та збільшити частку сонячної енергії на енергетичному ринку. Загалом, за останні декілька десятиліть виникло чотири покоління сонячних елементів в залежності від інноваційності технології та типу матеріалів, які використовували для їх виготовлення [10]. Далі розглянуто деякі з типів сонячних елементів, які є наразі найбільш поширеними.

1.1.1 Сонячні елементи з монокристалічного кремнію

Сонячні елементи на основі монокристалічного кремнію (рис. 1.3) належать до першого покоління СЕ. Для таких СЕ використовують пластини товщиною близько 0,3 мм, випиляні із зливку монокристалічного кремнію, отриманого методом Чохральського [10, 11]. Монокристалічні елементи мають дещо вищу ефективність, порівняно з полікристалічними елементами – (15-24) %, проте є значно дорожчими у виробництві [11, 12]. Сонячні батареї масового виробництва є менш ефективними та досягають лише 10 % ефективності [11].



Рисунок 1.3 – Вигляд сонячної панелі на основі монокристалічного кремнію [13]

1.1.2 Сонячні елементи з полікристалічного кремнію

Полікристалічні кремнієві СЕ (рис. 1.4) також належать до першого покоління СЕ [11]. Технологія виготовлення пластин для таких елементів є простішою, порівняно із монокристалічними, що робить полікристалічні сонячні елементи дешевшими. Проте, такі СЕ мають нижчу ефективність – приблизно (13-15) % [11], тому для кращої роботи потребують більшої площі елементів.

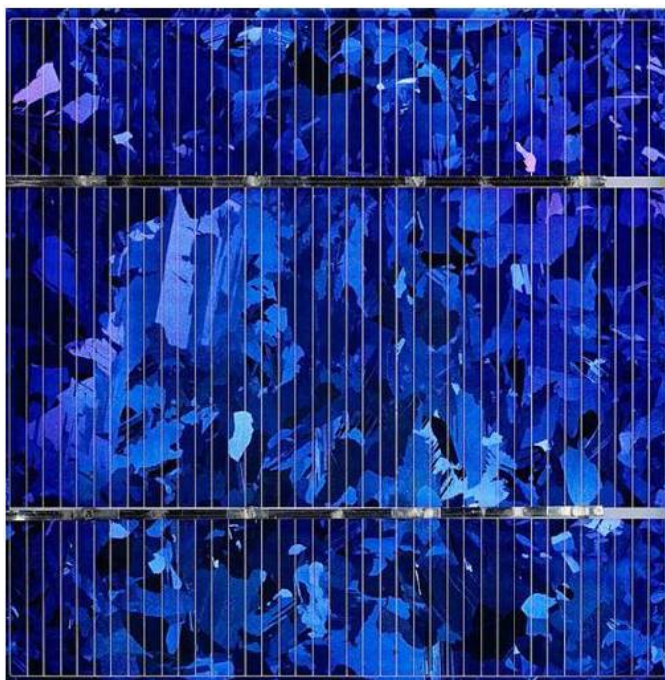


Рисунок 1.4 – Вигляд сонячного елемента на основі полікристалічного кремнію [14]

1.1.3 Сонячні елементи на основі напівпровідників III-V

Напівпровідникова частина таких СЕ складається із сполук елементів третьої (Al, Ga, In) та п'ятої груп (N, P, As, Sb) періодичної системи хімічних елементів. Таких подвійних сполук всього 12. Зі збільшенням атомного числа компонентів розмір забороненої зони зменшується (рис. 1.5). Найбільш використовуваними є сполуки GaAs та InP, оскільки мають найбільш оптимальну величину забороненої зони для фотоефекту – 1,42 еВ та 1,34 еВ відповідно [15]. Ці сполуки також мають гарну стійкість до радіації, тому застосовуються переважно в космосі.

Можлива також заміна частки елементів в подвійній сполуці на елемент тієї ж групи: $A_x^{III}B_{1-x}^{III}C^V$ або $A_x^{III}B_x^VC_{1-x}^V$ або $A_x^{III}B_{1-x}^{III}C_y^VD_{1-y}^V$, де x та y відповідають вмісту елементу та знаходяться в діапазоні від 0 до 1. Таке легування допомагає впливати на параметри забороненої зони (збільшувати чи зменшувати) та є важливим для реалізації багатоперехідних СЕ.

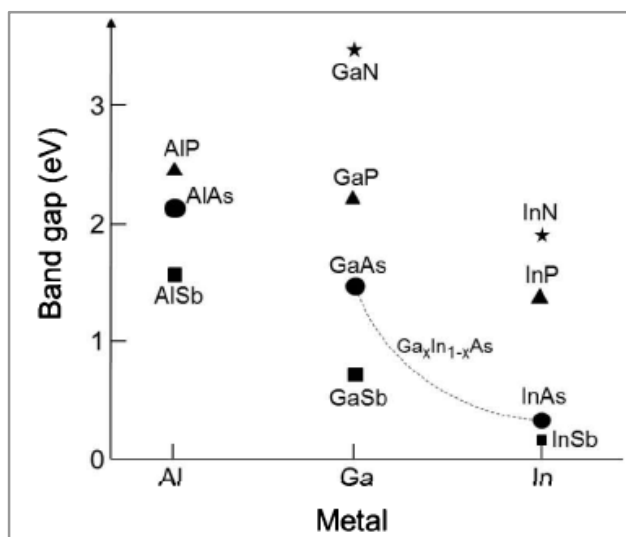


Рисунок 1.5 – Візуалізація величини забороненої зони в напівпровідниках типу III-V за кімнатної температури [15]

1.1.4 Тонкоплівкові сонячні елементи

Тонкоплівкові СЕ належать до другого покоління сонячних елементів. Перевагою таких елементів є значно нижча вартість, порівняно з кремнієвими елементами, що було досягнуто за рахунок:

- зменшення кількості необхідного матеріалу (товщина тонкоплівкових композицій складає близько (0,5 - 5) мкм, порівняно із (170 - 250) мкм для кремнієвих елементів [10, 15]);
- спрощення технології та зменшення температури осадження матеріалу на підкладинку;
- вибір більш дешевих та поширених матеріалів в якості підкладинки (скла, сталі, пластику тощо).

Зменшення товщини адсорбуючого шару досягається шляхом підбору матеріалу із високим коефіцієнтом абсорбції, що означає коротший шлях світла в адсорбуючому шарі [14]. Найпоширенішими матеріалами для тонкоплівкових СЕ

є CdTe та CIGS ($\text{CuIn}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{Se}_2$), які досягають ефективності 22.1 % та 22.6 % відповідно [10].

1.1.5 Сонячні елементи третього покоління

Сонячні елементи третього покоління з'явилися як більш дешева альтернатива СЕ другого покоління [14, 16, 17]. До цієї категорії відносяться:

- сонячні елементи, чутливі до барвника (DSSC);
- сонячні елементи, чутливі до квантових точок (QDSSC);
- перовскітні сонячні елементи.

Перевагою органічних сонячних елементів є також механічна гнучкість та мала вага [16]. Проте, найбільшої ефективності в цій категорії досягають перовскітні СЕ – близько 21 % (рис. 1.6) (хоча їх недоліком є висока чутливість до вологи) [17].

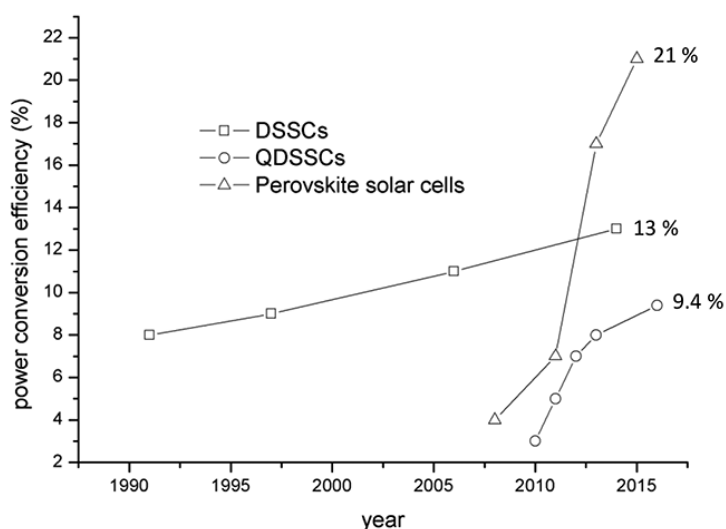


Рисунок 1.6 – Розвиток СЕ третього покоління (за рівнем ефективності) [17]

1.2 Металеві контакти, як основний функціональний елемент сонячних елементів

Ефективність сучасних СЕ складає близько 30%. Цей показник можна збільшувати і надалі, працюючи над удосконаленням архітектури елементів, комбінуючи різні поєднання фотоелектричних матеріалів тощо. Одним із факторів, що обмежує можливу ефективність є металеві контакти даного сонячного елемента. Окрім параметрів сітки (тобто товщини шару, співвідношення сторін, відсотку покриття поверхні, що може знижувати ефективність СЕ за рахунок затінення), важливим є також питомий опір металу провідника, оскільки значна частина доступної потужності споживається через додаткові втрати послідовного опору [18]. Проте крім оптимальних геометричних та електропровідних характеристик, матеріал, що обирається для металевих контактів, також повинен мати помірну вартість, аби забезпечити конкурентну спроможність таких СЕ на ринку.

1.3 Актуальність застосування тонкоплівкових металевих контактів на основі міді

На сьогодні, у якості металевих контактів в основному використовується паста Ag, яка наноситься, зазвичай, методом screen-printed технології та відпалюється за температур 700 – 900 °С для масопереносу Ag до заданої глибини та забезпечення необхідного електричного з'єднання з напівпровідниковим матеріалом. Недостатня контрольованість цього процесу може непрогнозовано порушувати *p-n* перехід, призводити до деградації пасивуючих шарів та спричиняти шунтування з'єднань [19]. Однак суттєвою перевагою залишається

висока провідність Ag та налагодженість серійної технології виготовлення таких контактів.

До недоліків, в першу чергу, відносять високу ринкову вартість пасти Ag (витрати можуть сягати 40 % вартості SE) та порівняно високі значення мінімальної ширини лінійного контакту, що обмежує фактор заповнюваності до (75 - 78) %.

В якості альтернативи розглядають інші матеріали контактів. Наприклад, в роботі [20] досліджено такі варіанти як Al-Ag, Ti-Pd-Ag, Ti-Ag, Ni-Ag та Cr-Ag за різних температур спікання. Комбінація Ti-Pd-Ag, де паладій виконує функцію дифузійного бар'єру між сріблом та титаном, проявила високі вольт-амперні характеристики, проте недоліком залишається висока вартість компонентів, особливо паладію. Спрощений варіант Ti-Ag також показав задовільні результати, хоча адгезія срібла до титану досить низька за високої вологості. Характеристики контактів Al-Ag досить різко змінювалися залежно від температури спікання, а повторні вимірювання за 24 місяці показали повну деградацію таких систем. Елементи з нікелевими контактами Ni-Ag досягають найвищого середнього значення фактору заповнюваності – 81,6 % – за температури 350 °C, а їх максимальна середня ефективність становить 20,9 % – за температури 425 °C, що подібно до результатів для системи Ti-Pd-Ag. Зразки з хромовими контактами Cr-Ag також досягали досить високих значень ефективності, проте за менших температур спікання, порівняно з іншими досліджуваними системами.

Комбінація Ni-Ag, нанесена на сонячні елементи з графеном (Gr/Si), як показано в роботі [21], призводить до зменшення контактного опору та підвищення фактору заповнюваності аж до 60 %.

Аналіз ВАХ в роботі [22], показав, що сонячні елементи із Ni-P контактами можуть демонструвати кращу ефективність, ніж комерційні сонячні елементи з трафаретним друком Ag.

Нікель в якості металевих контактів досліджували також в поєднанні з пористим кремнієм (як альтернативою додатковому шару антирефлекторного покриття для зменшення вартості сонячних елементів) [23]. Для такої

конфігурації сонячних елементів найкращим виявилось безелектричне осадження нікелю на поверхню кремнію, що забезпечує більшу площу покриття пористої підкладки та кращий контакт.

Цікавим поєднанням матеріалів є також Ti-Ni, нанесені на кристалічний кремній, що в поєднанні з надтонким пасивуючим шаром SiO₂ покращує продуктивність елемента і одночасно зменшує питомий опір контакту та рекомбінацію носіїв на тильній стороні [24].

Розглянуті роботи пропонують різноманітні матеріали та методи нанесення металевих контактів, та незважаючи на відносно високу ефективність таких конфігурацій, вони потребують подальших досліджень, тому їх використання ще не набуло характеру масового виробництва. Одночасно з цим, одним із найбільш перспективних матеріалів для заміни Ag та зменшення вартості СЕ до ~100 разів із збереженням високої електропровідності вважається Cu.

1.4 Матеріалознавчі проблеми мідних контактів та шляхи їх подолання

Попри високі електропровідні властивості та низьку вартість, порівняно зі сріблом, мідь таки має певні недоліки.

Висока дифузійна активність міді може бути перешкодою для її застосування в якості металевих контактів. Адже атоми Cu можуть без особливих зусиль переміщатися до підкладки Si та порушувати електричні характеристики елемента. Пастки, створені цими домішками, діють як центри генерації та рекомбінації, що зменшує час життя електронів, а отже, і ефективність СЕ [25].

Дослідження [26] показали, що мідні контакти мають гіршу адгезію з кремнієвою підкладкою, порівняно зі срібними. Припускається, що це могло бути причиною зміщення контактів під час випробування на зношувальність та інтенсифікувати дифузю атомів Cu до Si, що в свою чергу призвело до рекомбінації та підвищення опору. Підвищення опору також може бути

спричинене пористістю інтерфейсу Cu/Si [27] (проте це можна контролювати, обравши нижчу температуру відпалу). З метою покращення адгезії міді до підкладки кремнію пропонують наносити проміжний шар Ni [28-32] чи In [33] в якості дифузійного бар'єру. Це дозволяє не лише обмежити рухливість Cu, а й знизити рівень контактного опору та досягти вищої продуктивності.

Жорсткі умови експлуатації сонячних елементів (довготривалий нагрів, висока вологість середовища, високі щільності струму, а для сонячних панелей космічних апаратів – охолодження аж до 150 °C нижче нуля) можуть спричиняти формування структурних дефектів (точкових дефектів та їх агломератів, дефектів Френкеля, дислокацій і їх скупчень, двійників, дефектів упаковки, границь зерен та їх потрійних стиків тощо), дифузійний перерозподіл домішок P та B в Si, суттєву неоднорідність фронту дифузії, розвиток електроміграції і, як наслідок, – повну деградацію СЕ. Проблеми у використанні СЕ також можуть з'являтися внаслідок нерівномірності товщини металевих контактів, відсутності адгезії; крім того, високий рівень механічних напружень, що виникають на інтерфейсах шарів Cu та Si (через різницю їх коефіцієнтів термічного розширення) [34], призводить до формування тріщин.

Інша перешкода застосування Cu це її слабка стійкість до окислення навіть за низьких температур. На відміну від алюмінію, мідь не утворює на поверхні захисну оксидну плівку. Тому для запобігання утворення оксидів міді CuO та Cu₂O (що погіршує електричні та механічні властивості), варто наносити захисний шар таких металів як Ni, Au чи Mo [35].

Таким чином необхідність застосування багатошарових металевих контактів не викликає сумніву, але потребує більш детального дослідження кінетики та механізмів дифузійних процесів на інтерфейсах та проведення структурних досліджень на атомному рівні.

1.5 Термічна стабільність та функціональні властивості тонкоплівкових мідних контактів

Як відомо, середовище відпалу може значно впливати на кінетику дифузії і, таким чином, на термічну стабільність структури. Варіюючи середовище обробки, досягається контроль кінетики фазових перетворень і температурних інтервалів, структурних властивостей, шорсткості поверхні і термічної стабільності.

Наприклад, відпал тонких плівок FePt в атмосфері аргону та азоту призводить до появи текстури $L1_0$ -упорядкованих плівок; крім того для них спостерігається значне збільшення розміру зерна та шорсткості поверхні [36].

Для тонких плівок [FePt(15 нм)/Au(7,5 нм)/FePt(15 нм)]_{2x} [37], FePt і FePtN [38] варіювання атмосфери відпалу є також методом впливу на магнітні властивості плівок.

Дослідження [39] показали як атмосфера відпалу впливає на зміну морфології та утворення оксиду для плівок Au/Ni/SiO₂.

У роботі [40] досліджено вплив відпалу в атмосфері аргону для системи Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/Cr(25 нм)/Si(100) на дифузійну активність компонентів порівняно з іншими режимами відпалу.

Тому, зважаючи на широку поширеність термічної обробки тонких плівок в атмосфері Ar, є необхідним належне вивчення термічної стабільності конкретних контактів з перехідними металами під впливом Ar.

Фізичні та магнітні властивості тонких плівок Ni/Cu та мультишарів на їх основі суттєво залежать від ряду фізичних факторів. Серед них – поверхнева шорсткість, хімічний склад мішеней, параметри осадження, структурні параметри, рівень механічних напружень та тип підкладки. Так, в роботі [41] було розглянуто залежність деформованого стану плівок Cu/Ni/Cu/Si(001) від товщини плівки нікелю ($30 \text{ \AA} < t_{\text{Ni}} < 2000 \text{ \AA}$) і виявлено, що для $30 \text{ \AA} < t_{\text{Ni}} < 150 \text{ \AA}$ деформації нікелю як у площині, так і поза площиною демонструють феноменологічну залежність потужності $(1/t)^{2/3}$ (яка значно відрізняється від

загальноприйнятого в літературі закону $1/t$), а плівки з шаром нікелю завтовшки 500 Å і 2000 Å демонструють більші деформації, ніж передбачені теорією. А в роботі [42] описано зміну магнітної анізотропії для системи Cu/Ni/Cu/Si(001) залежно від товщини шару нікелю.

Термічна обробка системи Ni/Cu є типовим методом енергетичної активації дифузійного масопереносу. Зазвичай для дослідження початкових стадій зернограничної дифузії та початку формування, згідно з діаграмою стану твердого розчину Cu-Ni (рис. 1.7), застосовують діапазон температур 250 – 400 °C [43]. Основною проблемою дослідження дифузійних процесів є їх залежність від змін структури та складу тонкоплівкової композиції [44], які залежать у значній мірі від середовища термічної обробки – хімічно активного або нейтрального.

Саме тому в даній роботі для дослідження особливостей формування твердих розчинів у різних атмосферах відпалу обрано систему Ni(25 нм)/Cu(25 нм) з необмеженою взаємною розчинністю компонентів. Адгезійний підшар ванадію має виконувати роль дифузійного бар'єру між шаром Cu та підкладкою і завдяки високій температурі плавлення не приймати участі в дифузійній взаємодії Cu і Ni під час формування твердого розчину. Для визначення температури початку формування ряду твердих розчинів Ni_xCu_y , відповідних структурних параметрів та механізмів дифузії, застосовано різні атмосфери відпалу – вакуум 10^{-3} Па та проточний Ar (200 Па).

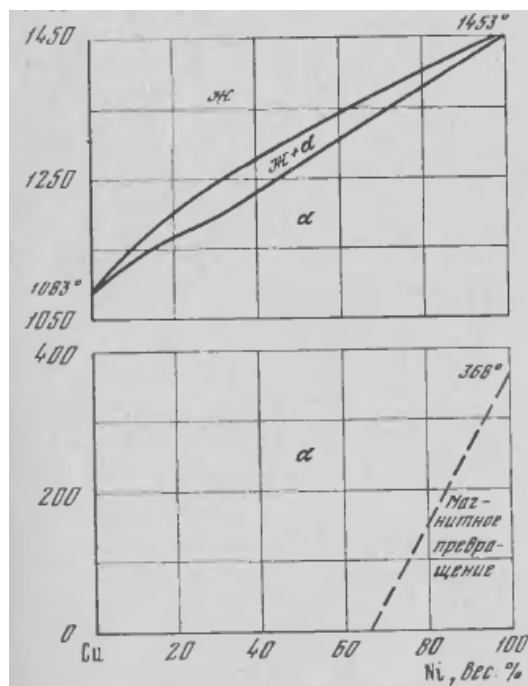


Рисунок 1.7 – Подвійна діаграма стану системи мідь-нікель [45]

Висновки до розділу 1

1. Розглянуто явище фотовольтаїки, як джерела електроенергії, та принцип роботи сонячних елементів.
2. Проаналізовано тенденції розвитку фотовольтаїчних пристроїв від селенових трубок до сучасних конфігурацій сонячних елементів.
3. Обґрунтовано важливість підвищення термічної стабільності металевих контактів, як ключових елементів будови СЕ, та актуальність заміни срібла на мідь в якості електропровідного шару таких контактів.
4. Розглянуто матеріалознавчі проблеми застосування міді в якості провідного шару металевих контактів для СЕ та необхідність використання додаткових захисних, бар'єрних та адгезійних шарів, а також різних газових середовищ і режимів термічної обробки для контролю процесів дифузії під час формування твердих розчинів на основі Cu.

2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Тонкі плівки Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/V(25 нм) осаджувалися магнетронним методом за кімнатної температури з високочистих мішеней Ni (99,995 ат. %), Cu (99,99 ат. %) та V (99,95 ат. %) на монокристалічні підкладки Si(100). Швидкості розпорошення склали 0,5 нм/с, 0,27 нм/с та 0,065 нм/с для Cu, Ni та V, відповідно. Рівень вакууму становив $2,0 \times 10^{-5}$ Па до осадження. Динамічний аргон ($6,0 \times 10^{-1}$ Па) протікав під час процесу осадження. Термічну обробку проводили в інтервалі температур 200–550 °C впродовж 15 хвилин у вакуумі 2×10^{-3} Па та в атмосфері аргону (200 Па).

Структурно-фазовий аналіз виконано за допомогою рентгенівської дифрактометрії з використанням геометрії ковзаючого променя в мідному випроміненні, з довжиною хвилі 1.5405 Å, на приладі Rigaku Ultima IV. Для більш детального дослідження структурних перетворень в тонких плівках після осадження та наступної термічної обробки застосовано синхротронне випромінювання з довжиною хвилі 1.08 Å та метод ширококутового рентгенівського розсіювання ковзаючого променя (GIWAXS) на матеріалознавчому бімлайні BL44B2 RIKEN синхротронного центру SPring-8 (Японія). Використовувалась камера Дебая-Шеррера радіусом 286,48 мм з детектором у вигляді рентгеночутливої пластини «image plate» розмірами 400 мм × 200 мм [46]. Кут ковзання між пучком і поверхнею зразка становив 0,5°. Вертикальний і горизонтальний розміри пучка – 0,01 мм і 3,0 мм, відповідно.

Аналіз структурно-фазових перетворень в тонких плівках Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/V(25 нм) проведено також методом *in-situ* електронографії «на провіт» в інтервалі температур 20 – 600 °C. Для проведення таких досліджень композиції осаджувалися на сколи кристалу NaCl (100) з наступним відокремленням від підкладки та розміщенням на мідній сіточці 300 меш. Відпал проводився в колоні електронографу ЭМР-100М у вакуумі 10^{-3} Па з одночасною реєстрацією картин електронної дифракції з прискорюючою напругою 75 кВ.

Загальний час нагріву, витримки за максимальної температури 600 °С впродовж 3 – 4 хвилин складав 20 хвилин.

Дослідження морфології поверхні проведено за допомогою атомно-силової мікроскопії на приладі Nanosurf Mobile в контактному режимі за дії постійної сили.

Пошаровий хімічний аналіз виконано методом мас-спектрометрії вторинних іонів.

2.1 Рентгеноструктурний аналіз

Рентгеноструктурний аналіз базується на явищі дифракції рентгенівських променів на кристалічній ґратці та дозволяє визначити кристалографічні параметри досліджуваної речовини.

Рентгенівські промені при потраплянні на речовину взаємодіють з електронами приповерхневих атомів. Внаслідок цього електрони починають коливатись з частотою рентгенівського випромінювання та випромінювати хвилі з такою ж частотою. Такі електромагнітні хвилі є когерентними, тому відбувається явище інтерференції, тобто в певних напрямках їх інтенсивність підсилюється, а в певних – зростає. Інтерференційна картина, що при цьому реєструється (рентгенограма) залежить від будови кристалу.

Основним рівнянням цього аналізу є формула Вульфа-Бреггів, яка описує умову максимуму інтенсивності відбитих рентгенівських променів – оптична різниця ходу відбитих променів повинна дорівнювати цілому числу довжин хвиль:

$$2d \sin (\theta) = n\lambda, \quad (2.1)$$

де d – міжплощинна відстань, Å;

θ – кут дифракції;

n – порядок відбиття ($n = 0, 1, 2, \dots$);

λ – довжина хвилі випромінювання.

За допомогою формули (2.1) можна визначити міжплощинні відстані d/n досліджуваного кристалу, якщо точно відомі довжина хвилі випромінювання λ та кути дифракції θ :

$$d/n = \frac{\lambda}{2\sin(\theta)}. \quad (2.2)$$

2.2 Електронографія

Електронографія – це метод дослідження структури речовини, що полягає в аналізі електронограм – зображення у вигляді концентричних кілець або окремих рефлексів на фотопластині, утворених внаслідок дифракції пучка прискорених електронів на кристалічній ґратці зразка.

Електрично заряджені електрони мають хвильові властивості та взаємодіють з речовиною в мільйон разів сильніше за рентгенівські промені. Тому явище інтерференції дифрагованих на кристалічній ґратці електронів застосовують для вивчення атомно-кристалічного стану речовини.

Картинку дифракції електронів на поверхневому шарі зразка отримують за допомогою електронографу. Схему утворення дифракційної картини зображено на рисунку 2.2.

В електронній гарматі формується тонкий пучок електронів; прискорююча напруга становить декілька десятків кіловольт. Зразок розміщують таким чином, щоб пучок електронів ковзав по його поверхні під кутом $1^\circ - 3^\circ$. Електрони дифрагують на атомах приповерхневих шарів (завтовшки приблизно $1 - 10$ нм –

залежно від атомного номера Z) і створюють інтерференційну картину, яку спостерігають на флуоресціюючому екрані або реєструють на фотопластині (електронограма).

За характером розташування відбитків дифрагованих променів та їх відстані від сліду недифрагованого променя r можна зробити висновки щодо кристалографічного стану поверхневого шару зразка та визначити його фазовий склад.



Рисунок 2.1 – Схема утворення дифракційного зображення

Формулу для розрахунку міжплощинних відстаней зразка можна вивести із закону Вульфа-Бреггів, яка для представленої геометрії електронної дифракції має вигляд:

$$2d \sin (2\theta) = n\lambda. \quad (2.3)$$

Для малих кутів дифракції можна вважати, що $\sin \theta = \text{tg } \theta$. Тоді, рівняння (2.3) можемо переписати у вигляді:

$$r = \frac{L \times \lambda}{2d}, \quad (2.4)$$

де r – відстань від центру дифракційної картини до дифракційної плями, мм;
 L – відстань від зразка до екрану, мм.

Добуток $L \times \lambda$ називається сталою приладу C . Її значення розраховується за даними, отриманими при зйомці еталонної речовини. Оскільки для еталону точно відомі міжплощинні відстані $d_{\text{ет}}$, то сталу приладу можна також розрахувати як добуток $C = r_{\text{ет}} \times d_{\text{ет}}$, де $r_{\text{ет}}$ та $d_{\text{ет}}$ – радіус відбитку та міжплощинна відстань для еталону, відповідно (у випадку, якщо електронограму для еталону та зразка знімати одночасно).

Для кільцевих електронограм зручніше вимірювати діаметри кілець D замість радіусів, тому кінцева формула для розрахунку міжплощинних відстаней матиме вигляд:

$$d = \frac{L \times \lambda}{D} = \frac{C}{D}. \quad (2.5)$$

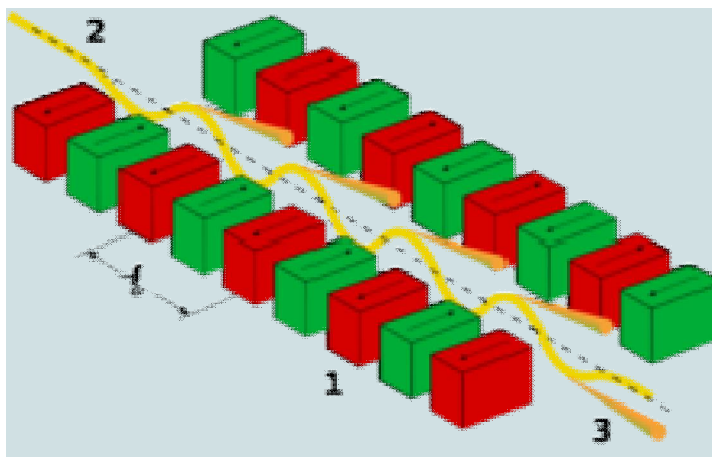
Вигляд дифракційної картини залежить від орієнтації кристалу під час зйомки та кількості кристалів, що потрапили під пучок електронів. Якщо під пучок потрапило безліч кристалів, орієнтованих хаотично, то на електронограмі будемо спостерігати набір концентричних кілець, кожне з яких відповідає певній площині відбиття. Проаналізувавши їх, можна визначити тип кристалічної ґратки зразка та його фазовий склад.

2.3 Синхротронне випромінювання

Синхротронне випромінювання (СВ) – це електромагнітне випромінювання, що утворюється внаслідок радіального прискорення релятивістських заряджених частинок у змінному магнітному полі (частинки рухаються по коловій траєкторії).

СВ виникає при русі заряджених частинок через ондулятор – пристрій, призначений для створення змінного в просторі магнітного поля (рис. 2.2), що використовується в прискорювачах заряджених частинок та накопичувальних кільцях.

Спектр синхротронного випромінювання охоплює діапазон від ПЧ-випромінювання до жорсткого рентгенівського випромінювання, включно із видимим світлом; енергія СВ знаходиться в межах від 100 еВ до 100 кеВ.



1 – магніти; 2 – електронний пучок; 3 – синхротронне випромінювання

Рисунок 2.2 – Схема утворення синхротронного випромінювання в ондуляторі

Використання методів СВ допомагає компенсувати такі недоліки рентгенівської дифракції, як перекриття піків, і схильне до похибок віднімання фону.

2.4 Атомно-силова мікроскопія

В основі атомно-силової мікроскопії (АСМ) лежить силова взаємодія між зондом та поверхнею зразка. Інформацію про поверхню отримують шляхом реєстрації сил міжатомної взаємодії між атомами вістря зонду та атомами поверхневого шару зразка.

Загальну енергію взаємодії атомів можна описати формулою Леннарда-Джонса:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (2.6)$$

де r – відстань між атомами, що відповідає мінімуму енергії;

ε – глибина потенціальної ями (енергія зв'язку);

σ – відстань, за якої енергія дорівнює нулю.

Перший доданок описує силу відштовхування, а другий відповідає силі тяжіння. Візуально таку взаємодію зображено на рисунку 2.3.

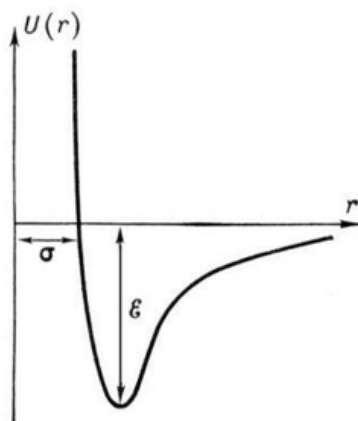


Рисунок 2.3 – Потенціал Леннарда-Джонса

Залежно від відстані між вістрям і поверхнею зразка переважає або сила тяжіння, або сила відштовхування. Звідси, існує два режими сканування: контактний та безконтактний. При контактному режимі вістря знаходиться настільки близько до поверхні, що переважають сили відштовхування; при цьому вони врівноважуються силою пружності консолі, до якої прикріплений зонд. Зображення рельєфу досліджується або в режимі постійної висоти, або в режимі постійної сили.

2.5 Мас-спектрометрія вторинних іонів

Мас-спектрометрія вторинних іонів (ВІМС) є якісним методом дослідження хімічного складу поверхні твердих тіл та тонких плівок. Метод базується на аналізі вторинних іонів, вибитих з поверхні досліджуваного матеріалу внаслідок іонного бомбардування.

Потік прискорених первинних іонів при потраплянні на поверхню матеріалу може відбитися від неї або проникнути всередину, взаємодіючи при цьому з атомами поверхневих шарів. Внаслідок цього відбувається розпорошення нейтральних та заряджених (позитивно чи негативно) частинок (рис. 2.4). Наявність заряду у іонів дозволяє ефективно збирати та фокусувати їх електричними полями, а їх хімічна індивідуальність забезпечує можливість зібрати інформацію про елементний та ізотопний склад, концентраційний розподіл елементів по поверхні і глибині мішені та структуру поверхні зразка.

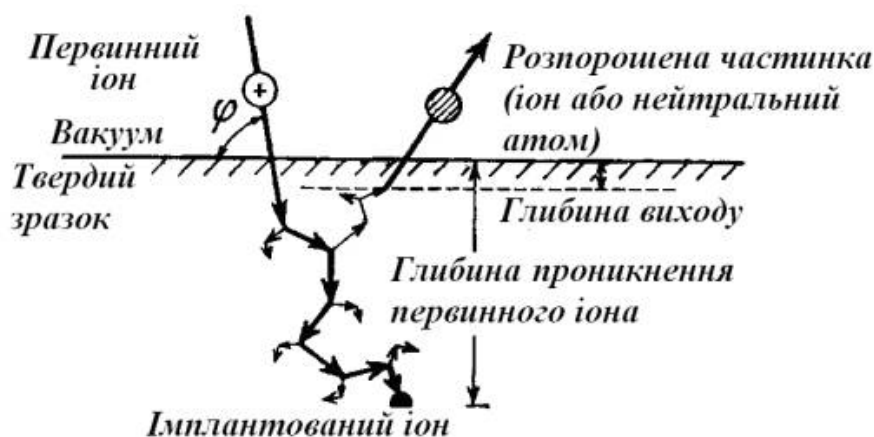


Рисунок 2.4 – Взаємодія іона з твердим тілом в процесі розпилення [47]

Для опису процесів емісії вторинних іонів (ВІЕ) і встановлення взаємозв'язку між кількістю іонів і фізичними та хімічними властивостями мішеней, що бомбардуються, використовуються коефіцієнти (2.7)-(2.11) [48]:

- 1) коефіцієнт ВІЕ:

$$K_i = \frac{N_i^+}{N_0}, \quad (2.7)$$

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

N_0 – кількість первинних іонів;

2) вихід вторинних іонів для багатокomпонентної мішені:

$$\gamma_i^+ = \frac{K_i^+}{C_i}, \quad (2.8)$$

де C_i – концентрація i -го компонента;

3) коефіцієнт розпилення:

$$S = \frac{N}{N_0}, \quad (2.9)$$

де N – загальне число розпорошених часток (сума кількості нейтральних і іонізованих частинок);

4) коефіцієнт іонізації:

$$\beta_i^+ = \frac{K_i^+}{S}, \quad (2.10)$$

який характеризує частку іонів серед усіх розпорошених часток (знаходиться в межах від 0 до 1);

5) міра іонізації:

$$\alpha_i^+ = \frac{N_i^+}{N_0}, \quad (2.11)$$

показує відношення числа розпорошених іонів до числа розпилених нейтральних атомів.

Емісія вторинних іонів виникає у тому випадку, якщо енергія первинних іонів перевищує деяке порогове значення (приблизно 30 - 80 eV), до того ж інтенсивність ВІЕ посилюється при збільшенні енергії потоку первинних іонів. Іони первинного пучка, як правило, отримують з хімічно інертних газів типу Ar або He.

Особливістю методу є низький поріг чутливості для більшості елементів (менше 10^{-4} моношару) та можливість вимірювання профілів концентрації малих кількостей домішок. ВІМС також є досить ефективним методом дослідження ізотопного складу від малих атомних номерів, починаючи з водню (H, Li, Be тощо). Недоліками є те, що метод є руйнівним (тобто неможливо вдруге відтворити дослід) та наявність матричного ефекту (що не дозволяє провести кількісний хімічний аналіз).

Висновки до розділу 2

1. У якості об'єктів дослідження обрано тонкі плівки Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/V(25 нм), виготовлені методом магнетронного осадження металевих шарів на підкладку монокристалічного кремнію кімнатної температури.

2. Структурно-фазовий аналіз проведено за допомогою рентгенівської дифрактометрії, з використанням мідного та синхротронного випромінювання, а

також *in-situ* електроннографії «на просвіт» в інтервалі температур 20–600 °С. Дослідження морфології поверхні виконано за допомогою атомно-силової мікроскопії, а пошаровий хімічний аналіз – мас-спектрометрії вторинних іонів.

3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Рентгеноструктурний аналіз плівок Ni/Cu/V

Результати рентгеноструктурних досліджень плівкових композицій Ni/Cu/V після осадження і термічної обробки у вакуумі та аргоні зображено на рисунку 3.1. Відсутність рефлексів від ванадію свідчать про його рентгеноаморфний стан. Завищені значення параметру ґратки міді у вихідному стані фіксуються внаслідок розтягуючих напружень у вакуумних конденсатах, які, проте релаксують при подальшому відпалі. Із збільшенням температури відпалу у вакуумі спостерігається поступове зміщення дифракційного рефлексу Cu (111) в бік більших кутів і відповідне зменшення періоду кристалічної ґратки ГЦК-Cu (рис. 3.1, а). Положення дифракційних рефлексів від нікелю при цьому залишаються незмінними. Така дифракційна картина є типовою для процесу формування твердого розчину Ni-Cu на основі Cu. В інтервалі температур 350 – 500 °С фіксується зміна періоду ґратки Cu, який становить 0,3585 нм, порівняно з 0,3596 нм у вихідному стані. Температура початку дифузійно-індукованого утворення твердих розчинів між Ni і Cu згідно з цими даними становить 400 °С. При подальшому підвищенні температури відпалу до 500 °С композиція поступово гомогенізується з утворенням твердого розчину Ni_xCu_y , про що свідчить злиття дифракційних піків від двох фази. Проте, все ще можливо відрізнити сигнали від залишкових Cu та Ni ГЦК-фаз.

Отже, за даними рентгенівського аналізу, можна зробити висновок, що в досліджуваному інтервалі температур відпалу у вакуумі проходить об'ємна дифузія Ni в Cu, проте повна гомогенізація хімічного складу з утворенням однорідного твердого розчину не відбувається. Нанорозмірність плівок Cu/Ni перешкоджає спостереженню в них “тонких ефектів” під час формування твердого розчину за допомогою рентгеноструктурного аналізу, тому для більшої деталізації цих процесів було застосовано метод електроннографії (підрозділ 3.2).

На рисунку 3.1, б представлено дифракційні дані для плівкової системи Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/V(25 нм) у вихідному стані та після відпалу у середовищі Ar в інтервалі температур 350 °С – 550 °С. Рефлекси від нікелю так само не змінюють своє положення зі зміною температури, а рефлекси від міді зміщуються в напрямку більших кутів дифракції, проте це фіксується вже за менших температур (400 °С), ніж при відпалі у вакуумі (500 °С). Суттєвою відмінністю є те, що за температури 500 °С відбувається майже повна гомогенізація, а за температури 550 °С дифракційна картина зникає, що унеможливило визначення параметрів ґратки.

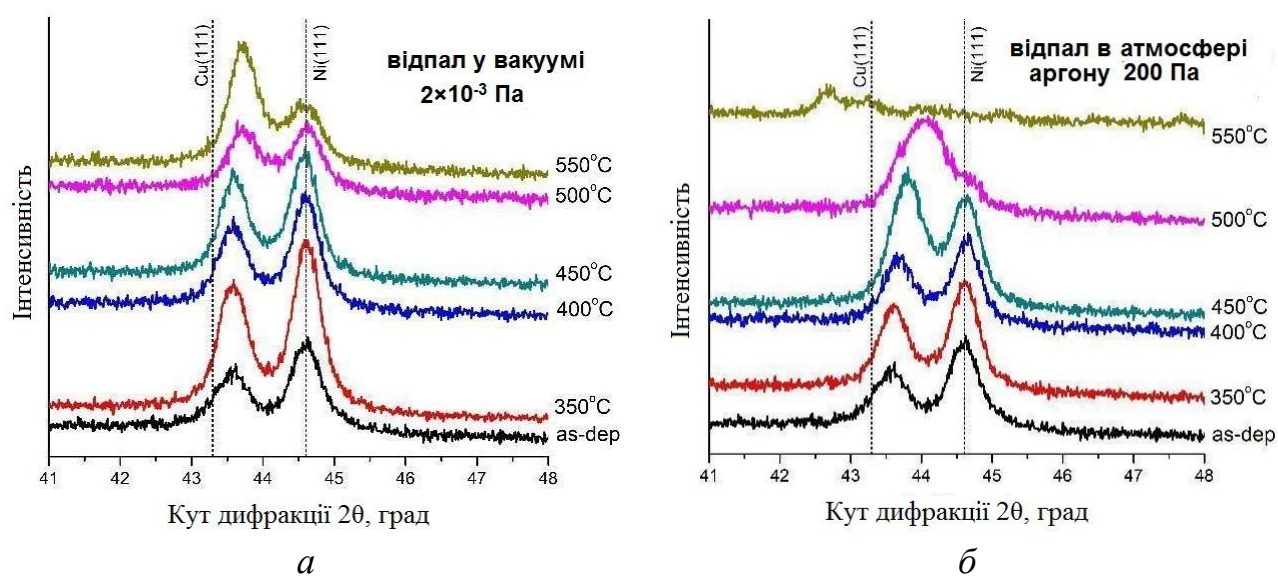


Рисунок 3.1 – Дифрактограми тонкоплівкової системи Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/V(25 нм) у вихідному стані та після термічної обробки у вакуумі (а) та в аргоні (б) за температур: 350 °С, 400 °С, 450 °С, 500 °С, 550 °С (довжина хвилі рентгенівського випромінювання 1,54 Å)

Слід зазначити, що дифракційні піки від фази оксиду Cu не спостерігаються в обох атмосферах відпалу, що підтверджує ефективність використання верхнього шару Ni для захисту плівки Cu від окиснення.

3.2 Закономірності формування твердих розчинів Ni-Cu

Для більш детального спостереження за процесом формування твердих розчинів у нанорозмірній системі Ni/Cu під час нагріву у вакуумі в цьому ж температурному інтервалі було застосовано метод *in-situ* електронोगрафії. Загальні закономірності фазоутворення відповідають результатам рентгеноструктурного аналізу. Однак, у зв'язку з тим, що зразки були відокремлені від підкладки і досліджувались «на просвіт», в даному випадку вдалося підтвердити факт розщеплення дифракційних ліній від ГЦК-фази на основі Cu після відпалу (на рис. 3.2 представлений приклад скан-профілю інтенсивності дифракційної лінії Cu (220)). Це свідчить, що під час відпалу тверді розчини Cu-Ni формуються не змінної концентрації, як мало б відбуватися у системі з необмеженою розчинністю компонентів, а з двома фіксованими значеннями концентрацій.

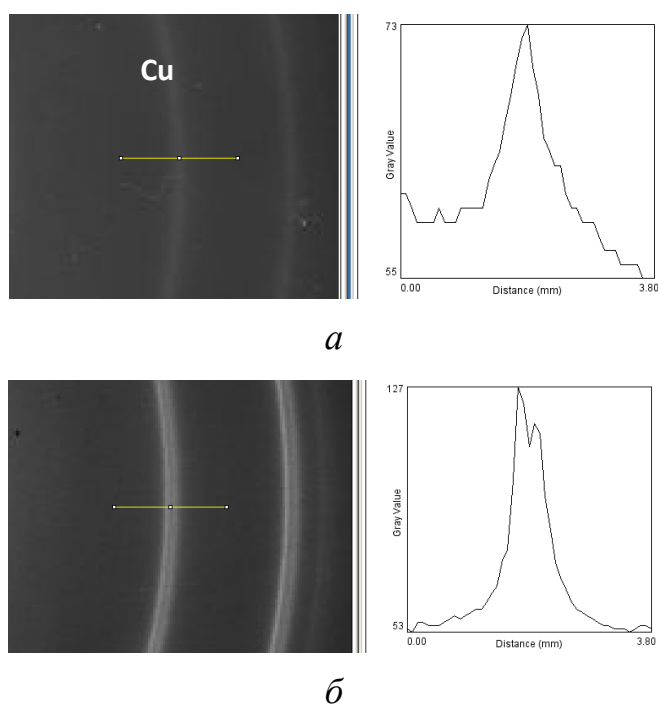


Рисунок 3.2 – Електронोगрама (зліва) та відповідний 2D-скан (справа) лінії Cu (220) для вихідного стану системи Cu/Ni (а) та після відпалу у вакуумі 10^{-3} Па за температури 450 °С (б)

Розрахунки періоду кристалічної ґратки Cu за зміною діаметрів дифракційних кілець (331) показали, що він складає 0,361 нм і 0,356 нм для двох твердих розчинів. Досить різка і симетрична форма ліній свідчить про те, що взаємна дифузія Cu і Ni не відповідає класичному закону Фіка, а відбувається шляхом поглинання зерен одного компонента зернами іншого, тобто за механізмом дифузійно-індукованої міграції границь зерен [49]. Таким чином особливістю формування фазового складу в системі Cu/Ni під час вакуумного відпалу є розшарування твердого розчину на основі Cu. Ймовірно, біля початкової границі розділу компонентів формується твердий розчин з більшою концентрацією Ni, а на відстані від неї – з меншою концентрацією Ni. Оскільки закономірності дифузії у вакуумному середовищі практично не відрізняються від тих, що відомі з літератури для металевих шарів субмікронної товщини, більш докладно досліджувались процеси фазоутворення в середовищі аргону.

3.3 Деталізація структурно-фазового складу за допомогою синхротронного випромінювання

Метод електроннографії не пристосований для відпалу в атмосфері аргону, тому для більш докладного структурно-фазового аналізу та деталізації картин дифракції було застосовано синхротронне випромінювання. До того ж, цей метод має кращу роздільну здатність, порівняно із рентгеноструктурним аналізом, і дозволяє розрізнити окремі рефлекси з дуже малою різницею кутових положень [50], що є перевагою для дослідження нанорозмірних багат шарових композицій.

На рис. 3.3 наведено 2D-дифрактограми для системи Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/V(25 нм) після термічної обробки в атмосфері аргону (200 Па) в інтервалі температур 200 – 500 °C впродовж 900 с, одержані з використанням синхротронного випромінювання (довжина хвилі 1,08 Å) та детектору «image plate». Отримання дифракційних даних у вигляді дебаєвських

кільцець дозволило виключити ймовірність формування переважної орієнтації зерен, яка може бути зумовлена різним типом кристалічних ґраток ОЦК-V та ГЦК-Cu. Про це свідчить рівномірний розподіл інтенсивності за кожним кільцевим дифракційним рефлексом. Для уточнення структурних параметрів використано залежності інтенсивності дифракційних рефлексів від кута 2θ (рис. 3.3).

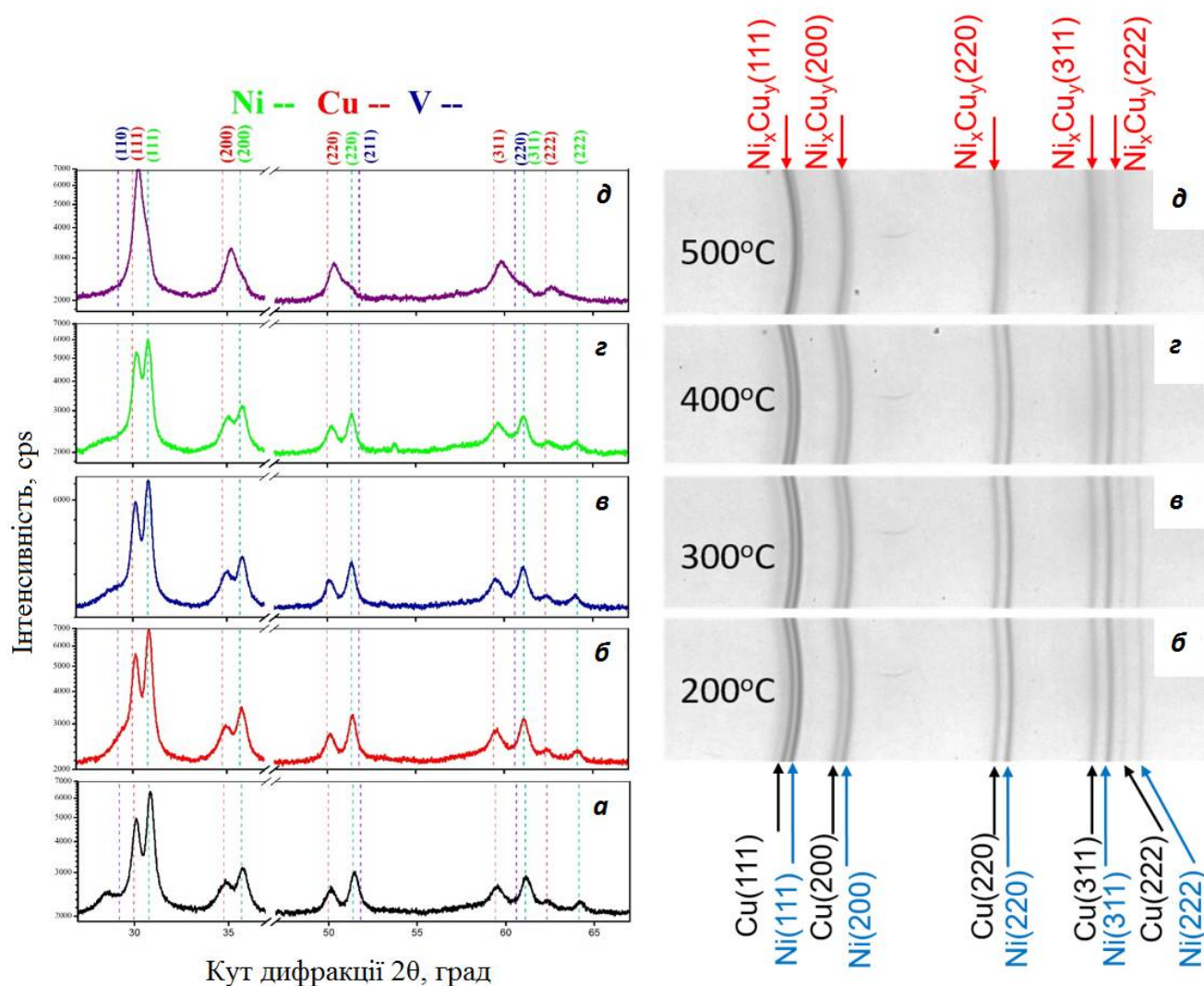


Рисунок 3.3 – Дифракційні зображення системи Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/V(25 нм) після осадження (а) та термічної обробки в аргоні за температур 200 °С (б), 300 °С (в), 400 °С (г), 500 °С (д), одержані з використанням синхротронного випромінювання (довжина хвилі 1,08Å) та відповідні 2D-дифракційні зображення

Ще однією перевагою цього методу відносно рентгеноструктурного аналізу є можливість визначити відображення 2-го та 3-го порядку відбиття і тим самим більш точно розрахувати параметри ґратки за рефlekсами на дальніх кутах.

У вихідному стані наявні виключно рефлекси ГЦК-Ni та ГЦК-Cu, рефлекси від ОЦК-V не виявляються, що підтверджує його аморфізований, або дрібнокристалічний стан, обумовлений надто повільним осадженням. Температура початку дифузійно-індукованого формування твердих розчинів змінної концентрації між Ni та Cu за цими даними становить 400 °C. З подальшим підвищенням температури відпалу до 500 °C відбувається поступова гомогенізація складу з формуванням практично однорідного твердого розчину Ni_xCu_y , про що свідчить наявність інтенсивного дифракційного рефлексу тільки від однієї ГЦК фази. Але для піку (220) ще можна розділити Cu та Ni.

3.4 Вплив температури та атмосфери відпалу на структурні параметри

На рис. 3.4 показано як змінюються параметри ґратки Cu та Ni в процесі дифузії та утворення твердих розчинів в різних атмосферах відпалу. Немає суттєвої зміни параметра ґратки Ni та Cu за температур до 350 °C. Зміна періоду ґратки Cu від 0,3596 нм у вихідному стані до 0,3585 нм у вакуумі відбувається в температурному діапазоні 350 – 450 °C. Параметр ґратки Ni залишається незмінним у вакуумі у всьому інтервалі температур. Однак за температур 400 °C і 450 °C спостерігається значна зміна параметра ґратки Cu: в атмосфері аргону $a = 0,3577$ нм, а у вакуумі – $a = 0,3594$ нм. Тому після відпалу плівок в аргоні спостерігається більша концентрація Ni в утвореному твердому розчині, ніж у вакуумі. Розрахована за правилом Вегарда (рис. 3.5) концентрація Ni у твердому розчині для температури 450 °C становить 5 ат. % (вакуум) та 23 ат. % (аргон) відповідно.

Згідно з правилом Вегарда (рис. 3.5), за температури відпалу в аргоні 550 °С формується твердий розчин складу $\text{Cu}_{77}\text{Ni}_{23}$.

Розмір ОКР (рис. 3.6) Ni в інтервалі від кімнатної температури до 400 °С складає 29 – 35 нм, а значення мікродформацій зменшується від 0.32 % до 0.25 %, що ймовірно є свідченням релаксації напружень в процесі відпалу. Середні значення ОКР міді для зазначеного температурного інтервалу складають 10 нм – 16 нм, а мікродформацій – від -0.1 % до + 0.1 %.

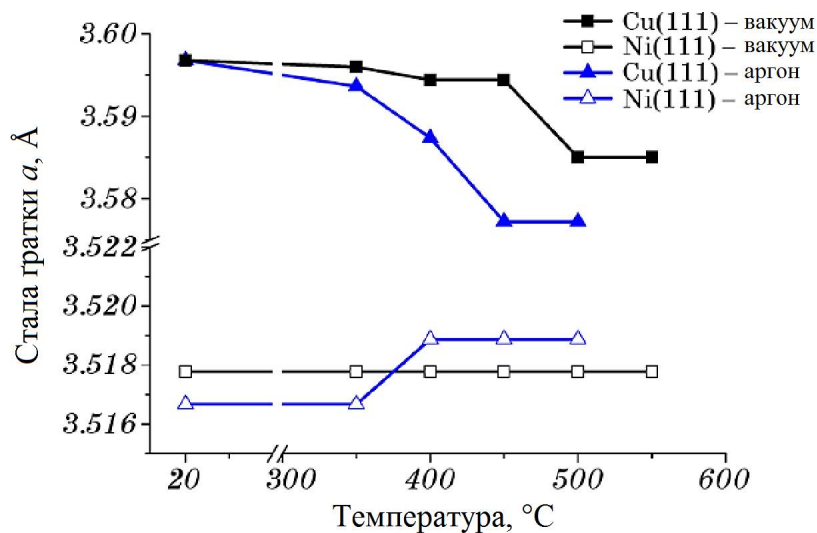


Рисунок 3.4 – Параметри ґратки Ni та Cu після термічної обробки системи Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/V(25 нм) за різних температур відпалу у вакуумі 10^{-3} Па та атмосфері аргону впродовж 900 с

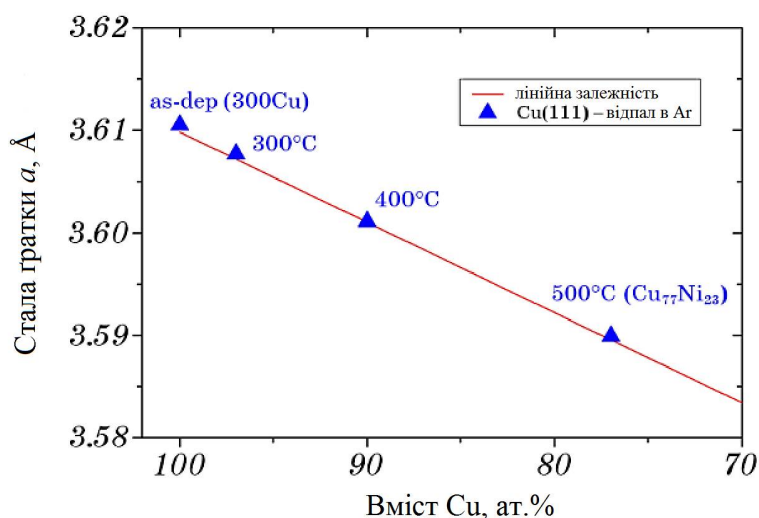


Рисунок 3.5 – Залежність періоду ґратки від атомної концентрації Cu та Ni за даними рентгеноструктурного аналізу

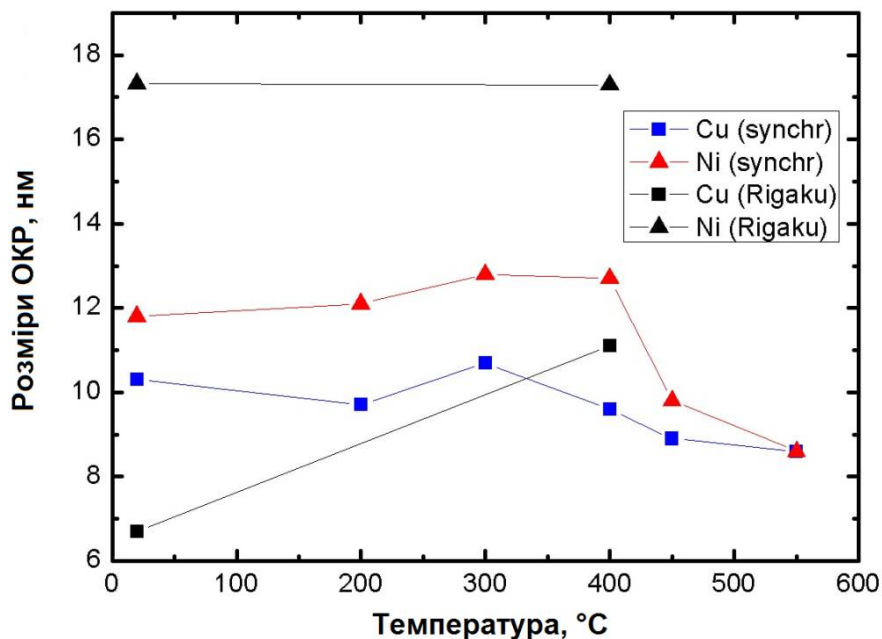


Рисунок 3.6 – Залежність розмірів ОКР Ni та Cu від температури відпалу

3.5 Термічно-стимульовані зміни морфології поверхні

Результати розрахунку ОКР добре узгоджуються з даними АСМ, за якими утворення твердого розчину Ni-Cu супроводжується поступовим збільшенням шорсткості поверхні. Якщо у вихідному стані це значення складає 0,5 нм, то за температури 550 °C збільшується до 3,3 нм (рис. 3.7). Температурна залежність шорсткості поверхні системи Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/V(25 нм) після відпалу в середовищі аргону представлена на рис. 3.7, е.

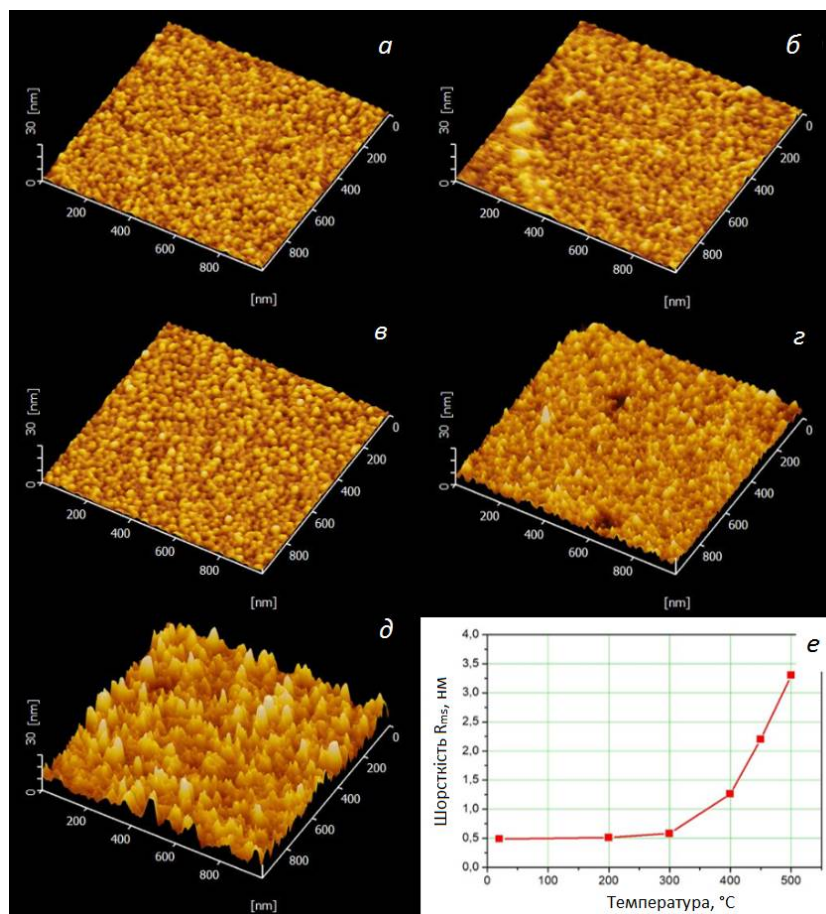


Рисунок 3.7 – Морфологія поверхні системи Ni/Cu/V у вихідному стані (а) та після відпалу в аргоні за температур 200 °C (б), 300 °C (в), 400 °C (г), 500 °C (д), а також температурна залежність шорсткості поверхні (е)

3.6 Пошаровий перерозподіл та дифузія компонентів в процесі термічної обробки

Дослідження пошарового хімічного складу нанорозмірної системи Ni/Cu/V у вихідному стані та після термічної обробки в середовищі аргону в інтервалі температур 300 – 550 °C проведено за допомогою методу ВІМС з використанням первинних йонів O^+ . Аналізувався розподіл інтенсивності вторинних йонів основних компонентів – Ni^+ , Cu^+ , V^+ (рис. 3.8), а також комплексних йонів – $CuNi^+$ та CuV^+ (рис. 3.9).

У вихідному стані взаємної дифузії компонентів не відбувається, а деякий нахил кривих на межах поділу металевих шарів обумовлений кінцевою пошаровою роздільною здатністю використаної методики. Метод ВІМС є дуже чутливим до енергії міжатомної взаємодії та хімічного зв'язку, тому сплески інтенсивності, що спостерігаються в області поверхні, пов'язані з процесами оксидоутворення. Також, хоча товщина шарів однакова, час їх травлення відрізняється, оскільки елементи мають різний коефіцієнт розпорошення ($V = 85 \text{ \AA/c}$, $Ni = 190 \text{ \AA/c}$, $Cu = 320 \text{ \AA/c}$ [51]).

Із збільшенням температури відпалу до $300 \text{ }^\circ\text{C}$ спостерігається низькотемпературна взаємна дифузія Cu та Ni , атоми Ni сегрегують в області границі розділу Cu/V . Інтенсивність комплексного йону $NiCu^+$ у цій області теж збільшується. Атоми Cu виходять на зовнішню поверхню та окиснюються. Одночасно розпочинається дифузія атомів Cu до шару V .

За температури $400 \text{ }^\circ\text{C}$ продовжується взаємна дифузія Ni і Cu та зростає загальна інтенсивність комплексного йону $NiCu^+$; все ще чітко спостерігаються дві області дифузійної взаємодії на межах поділу Cu/Ni та Cu/V . З рис. 3.9 видно, що дифузія атомів Ni до шару Cu є більш інтенсивною, ніж навпаки, що супроводжується формуванням твердого розчину заміщення $Ni-Cu$ на основі мідної матриці.

За температури $450 \text{ }^\circ\text{C}$ концентрація Ni в шарі Cu вирівнюється, проте відбувається формування двох твердих розчинів, про що свідчить характер розподілу інтенсивності комплексного йону $NiCu^+$. Також розпочинається дифузія атомів V в напрямку до вільної поверхні з його поступовим накопиченням у приповерхневій області.

Значна інтенсифікація дифузійної активності ванадію спостерігається із наближенням до температур $\sim () T_{пл}$, що відповідають початку активації процесів дифузії за об'ємним механізмом ($t_{пл} = 1910 \text{ }^\circ\text{C}$). За температур $500 - 550 \text{ }^\circ\text{C}$ у приповерхневому шарі формується прошарок V із незначним вмістом Cu , причому його товщина збільшується із збільшенням температури до $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Слід відмітити, що безпосередньо на поверхні у всьому температурному інтервалі

фіксується Cu. Це може бути пов'язано з тим, що Cu має меншу поверхневу енергію ($1,825 \text{ Дж/м}^2$), ніж V ($2,55 \text{ Дж/м}^2$) [52].

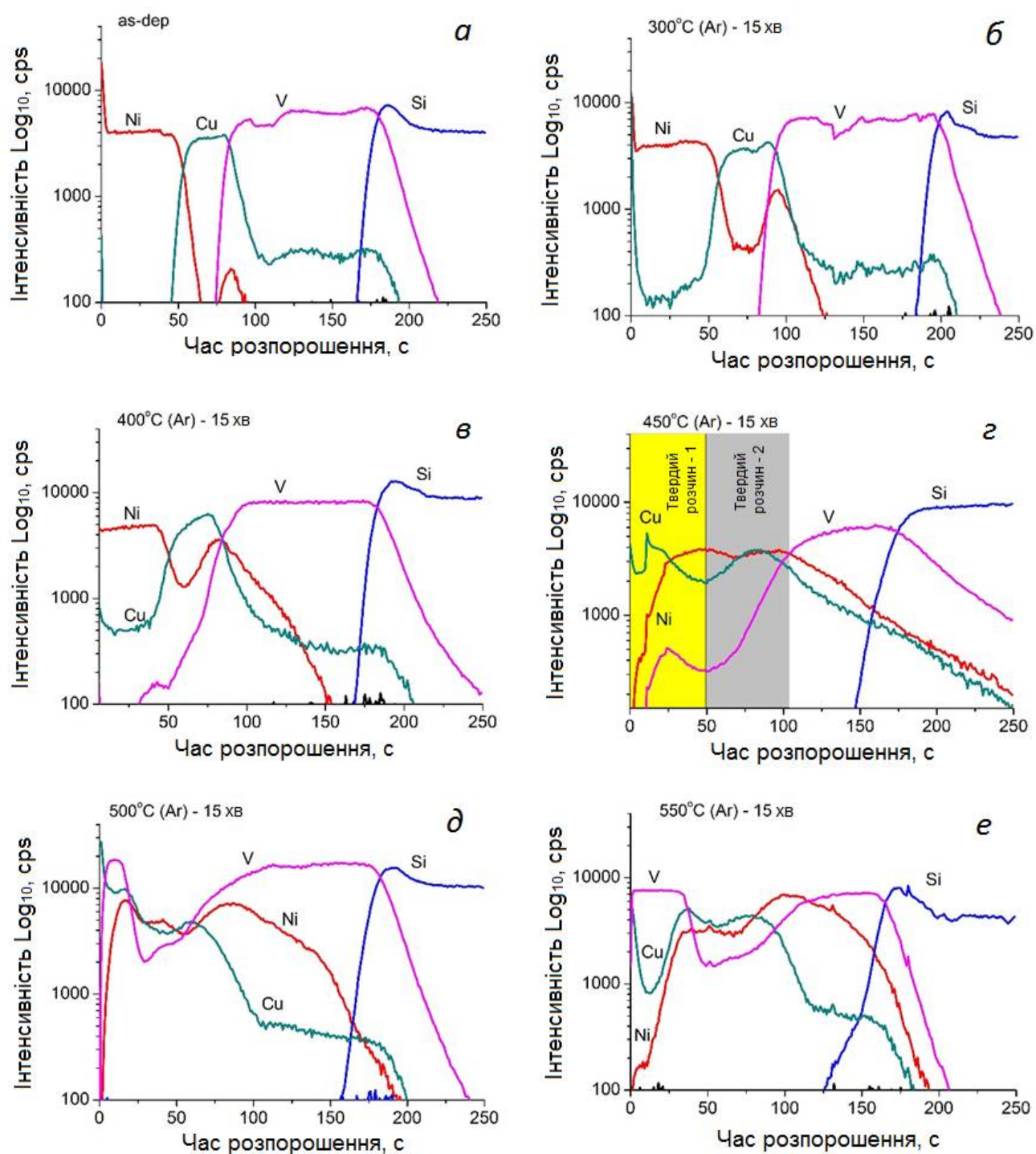


Рисунок 3.8 – Залежності інтенсивності струму вторинних іонів Ni^+ , Cu^+ , V^+ та Si^+ від часу іонного розпорощення системи Ni/Cu/V у вихідному стані (а) та після відпалу в середовищі Ar в інтервалі температур 300 – 550 °C (б-е)

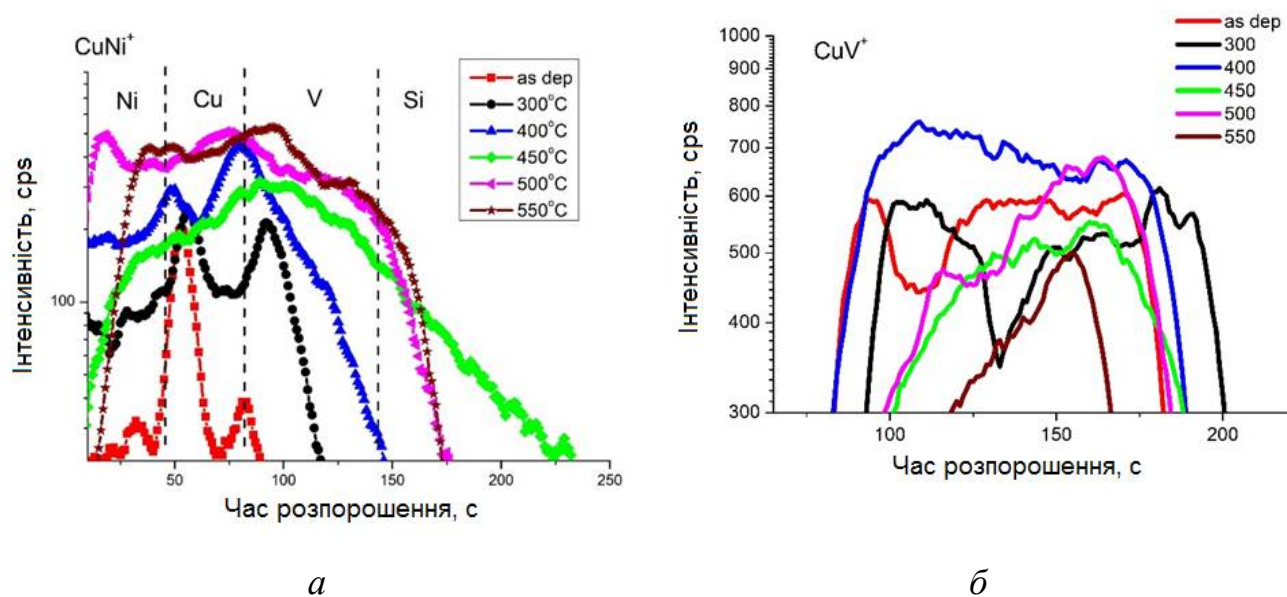


Рисунок 3.9 – Залежності інтенсивності струму комплексних йонів CuNi^+ (а) та CuV^+ (б) від часу іонного розпорощення системи Ni/Cu/V/Si у вихідному стані та після відпалу в середовищі Ar в інтервалі температур 300 – 550 °C

Таким чином шар V є ефективним дифузійним бар'єром між шаром міді та підкладинкою лише в інтервалі температур від кімнатної до 450 °C.

3.7 Загальні закономірності структуро- та фазоутворення

Відомо, що відпал в аргоні є достатньо розповсюдженим засобом захисту від окиснення плівкових функціональних елементів у технологіях мікроелектроніки. Однак відпал в аргоні може змінювати швидкість дифузійних процесів порівняно з відпалом у вакуумі [53]. Більшість плівкових матеріалів містять в своєму складі домішки залишкової атмосфери, що частково знаходяться в своєму молекулярному стані, які або фізично, або хімічно адсорбовані в процесі конденсації чи термічної обробки. Домішки відіграють значну роль і можуть прискорювати дифузію, особливо у нанорозмірних системах [54]. Під час термічного відпалу в вакуумі дегазація домішок відбувається значно швидше, ніж

в атмосфері аргону. Це пов'язано з тим, що в середовищі аргону парціальний тиск насиченої пари домішок в матеріалі значно нижче, ніж у вакуумі, що суттєво зменшує ймовірність їх випаровування. Також летючі хімічні з'єднання мають більш високу тенденцію до розкладання саме в вакуумі. Відпал дефектів та домішок у вакуумі, в порівнянні з середовищем аргону, уповільнює зародкоутворення або формування нових кристалічних фаз. Внаслідок відпалу летючих хімічних сполук відбувається деяке відхилення від вихідного складу композиції, і така радіальна неоднорідність хімічного складу чинить суттєвий вплив на гетерогенне зародкоутворення. Крім того, атмосфера аргону характеризується вищою теплопровідністю, ніж вакуумне середовище, що сприяє встановленню температурної рівноваги за площею всього тонкоплівкового матеріалу за менший час. Можна припустити, що напруження, які виникають у матеріалі внаслідок наявності вищезгаданих факторів, є додатковою рушійною силою для прискорення дифузійних процесів між компонентами нанорозмірної плівкової системи під час відпалу в атмосфері аргону порівняно з вакуумним відпалом.

Ці дифузійні процеси розвиваються за різними механізмами. Прослідкуємо за змінами співвідношення інтенсивностей дифракційних рефлексів Cu та Ni з підвищенням температури. Найкраще вони проявляються в інтервалі температур відпалу в атмосфері аргону від 400 °C до 450 °C (рис. 3.1, б).

Зважаючи на значення функцій міжатомного розсіяння за температур до 400 °C, інтенсивність дифракційного рефлексу для Cu(111) має бути вищою, ніж для Ni(111), як показано в [55]. Але оскільки шар Ni є приповерхневим, у вихідному стані він послаблює інтенсивність дифрагованих променів Cu, в результаті $I_{Ni} > I_{Cu}$ для всіх порядків відображення. Зі збільшенням температури відпалу відбувається зміна співвідношення інтенсивності рефлексів, при цьому інтенсивність рефлексу Cu(111) стає більшою, а Ni(111) – пропорційно меншою. Це не може бути пов'язано виключно зі зменшенням товщини шару чистого Ni внаслідок дифузії його атомів до шару Cu, оскільки за даними ВІМС (рис. 3.7),

обидва компоненти задіяні у дифузійному процесі. Враховуючи факт формування твердого розчину заміщення Ni-Cu на основі Cu (змінюється період кристалічної ґратки виключно Cu), а не навпаки, такий перерозподіл інтенсивностей дифракційних рефлексів може бути пов'язаний з різним механізмом дифузії атомів Ni та Cu. Оскільки за даними ВІМС швидкість дифузії атомів Ni в Cu вища, ніж атомів Cu в Ni, що є відомим фактом [56], то саме через це, у досліджуваному температурному інтервалі спостерігається і зерногранична, і об'ємна дифузія Ni до шару Cu, а Cu дифундує до шару Ni тільки границями зерен Cu. Рентгеноструктурний аналіз характеризує об'ємну дифузію, а метод ВІМС – і об'ємну, і зернограничну дифузію (усереднений за товщиною хімічний склад). Тому, якщо за даними ВІМС спостерігається дифузія Cu в шар Ni, а параметр кристалічної ґратки Ni не змінюється, це означає, що реалізується зернограничний механізм дифузії Cu. У зв'язку з ефектом Кіркендала у шарі Ni повинні утворюватися надлишкові вакансії. Слід зважати також на те, що Ni та Cu мають різну енергію активації міграції точкових дефектів. Таким чином зміна співвідношення інтенсивностей дифракційних рефлексів пов'язана з такими факторами:

- 1) різними механізмами дифузії Cu та Ni;
- 2) формуванням дефектів у шарі Ni у зв'язку з більшим коефіцієнтом його дифузії в Cu ніж навпаки;
- 3) формуванням твердого розчину заміщення на основі Cu (в шарі Cu), інтегральна інтенсивність дифракційних рефлексів від якого більша, аніж від шару Ni з легованими міддю границями зерен.

Висновки до розділу 3

1. Проаналізовано особливості структурно-фазових перетворень, дифузійного масопереносу та модифікації поверхні під час термічної обробки до

температури 550 °С плівкових нанорозмірних композицій Ni/Cu/V/Si(100) в нейтральному середовищі (Ar) в порівнянні з відпалом у вакуумі (10^{-3} Па) за допомогою комплексу сучасних фізичних методів дослідження.

2. Встановлено, що у температурному інтервалі 300 – 500 °С атоми Cu на початкових етапах відпалу дифундують границями зерен Ni, а атоми Ni – в об'єм зерен Cu, що зумовлює формування двох твердих розчинів на основі Cu з різною концентрацією Ni не залежно від атмосфери відпалу.

3. Показано, що вакуумний відпал у порівнянні з відпалом у середовищі Ar дозволяє зменшити на 100 °С температуру утворення твердого розчину заміщення на основі Cu і зменшує концентрацію Ni в цьому твердому розчині з 23 ат.% до 5 ат.%.

4. Доведено, що адгезійний шар V запобігає змішуванню атомів Cu та Ni з підкладкою кремнію та запобігає утворенню силіцидів за температур нижчих 400 °С під час відпалу в середовищі аргону. Подальше підвищення температури відпалу обумовлює дифузю атомів V до зовнішньої поверхні з його сегрегацією в приповерхневій області.

5. Визначено, що приповерхневий шар Ni запобігає окисненню провідного шару Cu у температурному інтервалі 300 – 500 °С не залежно від використаного газового середовища термічної обробки.

6. Рекомендовано для підвищення термічної стабільності тришарової нанорозмірної системи Ni/Cu/V/Si(100) застосовувати відпал у вакуумі замість відпалу в нейтральному середовищі.

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Безпечність робочого обладнання та середовища є необхідною складовою робочого процесу, оскільки безпосередньо впливає на стан здоров'я (фізичного та психологічного) та працездатність робітників. Тому охорона праці є невід'ємною частиною організації праці і виробництва та регулюється Законом України «Про охорону праці» [57]. Завданням охорони праці є мінімізація ймовірності травматичних ситуацій чи захворюваності працівників та забезпечення оптимальних умов праці.

Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі фізичного матеріалознавства та термічної обробки Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» в кабінеті № 221 корпусу № 9.

У даній роботі досліджувався вплив температури та середовища термічної обробки на фазовий та структурний стан тонкоплівкової системи Ni/Cu/V. Для досліджень використовували методи рентгенівської дифрактометрії, синхротронного випромінювання та електроннографії. Дослідження морфології поверхні проведено за допомогою атомно-силової мікроскопії. Пошаровий хімічний аналіз виконано методом мас-спектрометрії вторинних іонів.

Метою даного розділу є виявлення небезпечних та шкідливих факторів, що можуть виникнути при виконанні вказаних досліджень, а також розглянути заходи для попередження небезпеки та забезпечення безпеки персоналу.

4.1 Аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів

За своїм походженням та природою дії на організм людини шкідливі та небезпечні виробничі фактори (ШНВФ) поділяють на фізичні, хімічні,

психофізіологічні, біологічні та соціальні [58]. Характеристику ШНВФ для обраних методів дослідження представлено у вигляді таблиці 4.1.

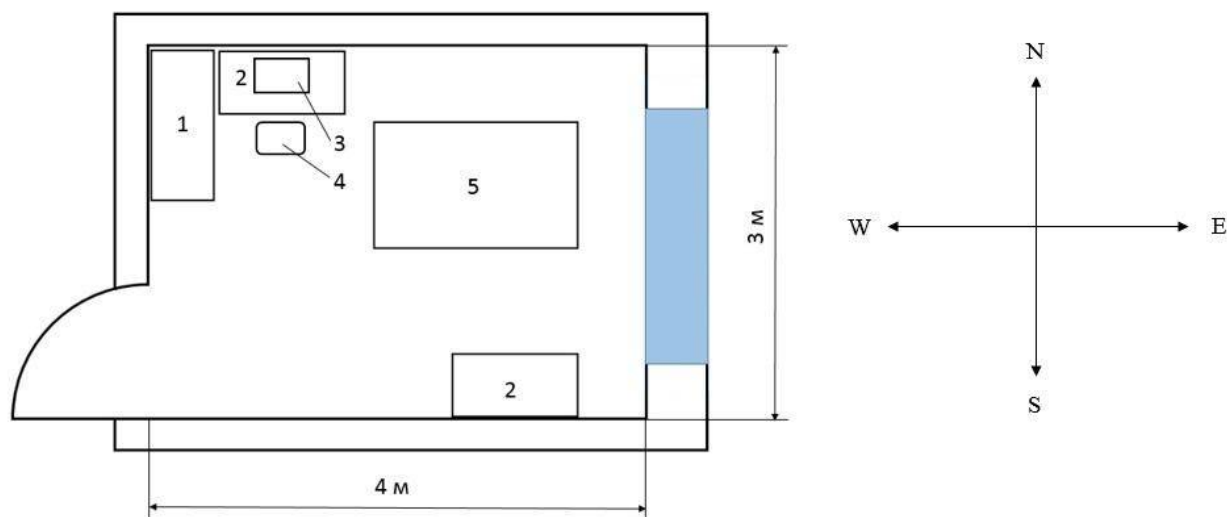
Таблиця 4.1 – Небезпечні та шкідливі виробничі фактори при проведенні структурно-фазових досліджень

Метод дослідження	Шкідливі виробничі фактори	Небезпечні виробничі фактори
Рентгеноструктурний аналіз	Іонізуюче випромінювання, шум	Електричний струм
Електроннографія	Іонізуюче випромінювання, шум	Електричний струм; системи, що знаходяться під тиском, що не дорівнює атмосферному
Синхротронне випромінювання	Іонізуюче та інфрачервоне випромінювання	Електричний струм
Атомно-силова мікроскопія	Електромагнітне випромінювання, шум	Електричний струм; системи, що знаходяться під тиском, що не дорівнює атмосферному
Мас-спектрометрія вторинних іонів	Іонізуюче та ультрафіолетове випромінювання, магнітні поля, шум	Електричний струм; системи, що знаходяться під тиском, що не дорівнює атмосферному

4.2 Інженерні рішення для забезпечення безпеки праці

Схематичне зображення приміщення, в якому проводилось дослідження для даної НДР, представлено на рисунку 4.1.

Розміри даного приміщення становлять 4 м × 3 м × 2,7 м. В кімнаті № 221 працює одна людина. В таблиці 4.2 описано параметри даного приміщення, які характеризують фактор небезпеки в порівнянні з нормативними значеннями, відповідно до ДСанПіН 3.3.2-007-98.



1 – шафа; 2 – стіл письмовий; 3 – комп’ютер; 4 – стілець; 5 – установка для ВІМС

Рисунок 4.1 – Схема кімнати, в якій проводились дослідження

Таблиця 5.2 – Реальні та нормативні характеристики приміщення

Параметр приміщення	Реальне значення	Нормативне значення [59]
Площа на 1 працюючого	12 м ²	Не менше 6 м ²
Об’єм на 1 працюючого	32,4 м ³	Не менше 20 м ³
Мінімальна ширина проходу	1 м	Не менше 1 м
Двері	1090 мм	1090 мм
Вікна	2 м × 2 м	1,2 м × 2 м

4.2.1 Аналіз мікроклімату приміщення

Мікроклімат приміщення є одним із важливих факторів впливу на стан та працездатність працівників. Тому такі параметри як температура, вологість і швидкість руху повітря повинні відповідати нормам відповідно до категорії виконуваних робіт.

Згідно ДСН 3.3.6.042-99 виконання дослідів в межах даної НДР належить до категорії важкості робіт І б (роботи, що виконуються сидячи, стоячи або пов'язані з ходінням та супроводжуються деяким фізичним напруженням) [60].

В таблиці 5.3 наведено фактичні та нормативні параметри мікроклімату в кімнаті № 221 в холодний та теплий період року.

Таблиця 5.3 – Нормативні та фактичні параметри мікроклімату приміщення

Період року	Температура повітря, °С	Вологість повітря, %	Швидкість руху повітря, м/с
Нормативні значення			
Холодний	Не більше 21-23	40-60	0,1
Теплий	Не більше 22-24	40-60	0,2
Фактичні значення			
Холодний	22	60	0,1
Теплий	23	55	0,1

Отже, параметри мікроклімату в даному приміщенні відповідають нормам.

4.2.2 Освітленість приміщення

Правильно підібране освітлення сприятливо впливає на діяльність центральної нервової системи, що в свою чергу підвищує ефективність роботи. Крім того, якісне освітлення зменшує ймовірність травматизму.

Тип виробничого освітлення залежно від джерела поділяють на природне, штучне та суміщене. Всі види освітлення в приміщеннях регламентуються нормами ДБН В.2.5-28-2006 відповідно до характеристики зорової роботи.

У кімнаті №221 застосовується суміщене освітлення, що включає природне освітлення (вікно спрямоване на східну сторону) та штучне загальне освітлення люмінесцентними лампами ЛДЦ-40 (6 ламп).

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

Отже, освітлення лабораторії відповідає встановленому ДБН В.2.5.28-2006 для лабораторії рівню в 400 лк [61].

4.2.3 Захист від теплового випромінювання

Інфрачервоне (ІЧ) випромінювання належить до випромінювань оптичного діапазону з довжиною хвилі (0,76 - 540) мкм. Джерелом ІЧ випромінювання є тіла, температура яких вище 0 К.

На організм ІЧ випромінювання становить переважно тепловий вплив, ефект якого залежить від довжини хвилі випромінювання. Довгохвильове випромінювання поглинається верхніми шарами шкіри, короткохвильове ж діє на глибші шари шкіри, очі, центральну нервову систему, серцево-судинну систему тощо.

Ультрафіолетове (УФ) випромінювання також належить до електромагнітних випромінювань оптичного діапазону; довжина хвилі його випромінювання становить (400 - 10) нм. УФ випромінювання виникає під час роботи електровакуумних пристроїв.

Ефект УФ випромінювання на організм також залежить від довжини його випромінювання, хоча переважно безпосередньо впливає тільки на верхні шари біологічних тканин, оскільки має низьку проникаючу здатність. Проте багаторазове опромінення має кумулятивний характер і може призвести до утворення ракових пухлин.

Нормування ІЧ випромінювань здійснюється згідно санітарних норм ДСН 3.3.6.042-99, ГОСТ 12.1.005-88 і ГОСТ 12.4.123-83. Нормування УФ випромінювання здійснюється згідно СН 4557-88. Допустимі значення

інтенсивностей ІЧ та УФ випромінювань в робочій зоні наведено у таблиці 5.4 (допустима інтегральна інтенсивність теплового випромінювання не повинна перевищувати 350 Вт/м^2).

Основні способи захисту від ІЧ випромінювань такі: захист часом, захист відстанню, усунення джерела тепловиділень, теплоізоляція, екранування і охолодження гарячих поверхонь, використання засобів індивідуального захисту. В установці для синхротронного випромінювання передбачено теплозахисні екрани.

Таблиця 5.4 – Допустима інтенсивність теплового випромінювання в оптичному діапазоні [62]

Зона спектру	Довжина хвилі, мкм	Допустима інтенсивність теплового випромінювання, Вт/м^2	Зона спектру	Довжина хвилі, мкм	Допустима інтенсивність теплового випромінювання, Вт/м^2
УФ	0,22-0,28	0,001	ІЧ	0,76-1,4	100
	0,28-0,32	0,05		1,4-3	120
	0,32-0,4	10		3-5	150
				5	120

Для захисту від надлишку УФ випромінювання застосовують екрани(хімічні та фізичні), спеціальний одяг, виготовлений з тканин, які найменше пропускають УФ випромінювання тощо. В установці для ВІМС застосовано спеціальне скло, що не пропускає випромінювання із камери спостереження.

4.2.4 Захист від електромагнітних полів

Нормування електромагнітних випромінювань здійснюється відповідно ДСанПіН 3.3.6.096-2002 «Державні санітарні норми та правила під час роботи з джерелами електромагнітних полів».

Вибір способів захисту від дії електромагнітних випромінювань залежить від робочого діапазону частот, характеру виконуваних робіт, напруженості та щільності потоку енергії ЕМП, необхідного ступеня захисту. До заходів щодо зменшення впливу на працівників ЕМП належать: організаційні, інженерно-технічні та лікарсько-профілактичні.

У випадку, коли електрична складова електромагнітних полів, що генеруються під час роботи обладнання, є незначною, контроль здійснюється за напруженістю магнітного поля. Згідно ДСанПіН 3.3.6.096-2002, гранично допустимий рівень (ГДР) постійного магнітного поля протягом робочого дня не повинен перевищувати 8 кА/м; ГДР магнітного поля частотою 50 Гц при постійному впливі не повинен перевищувати 1,4 кА/м протягом робочого дня (8 год) [62].

Окрім обладнання для проведення досліджень, джерелом електромагнітного випромінювання при виконанні даної НДР є також ПЕОМ, на якій проводились необхідні розрахунки. Згідно ДСанПіН 3.3.2-007-98 було запропоновано обмежити час роботи за монітором ПЕОМ до 4 годин за зміну з технологічними перервами [63].

4.2.5 Іонізуюче випромінювання

Іонізуюче випромінювання (ІВ) є небезпечним фактором, взаємодія якого із навколишнім середовищем може призвести до його іонізації.

Різні види ІВ мають неоднакову біологічну дію на біологічні об'єкти. Допустимі рівні ІВ на робочих місцях регламентуються «Нормами радіаційної безпеки України НРБУ-97». Ці норми визначають ліміт дози, допустимі рівні, контрольні рівні, рекомендовані рівні ІВ тощо.

Основними методами захисту від ІВ є: зниження активності джерел ІВ, захист часом та відстанню, екранування, використання засобів індивідуального захисту тощо.

В установках для обраних методів дослідження, що можуть бути джерелом ІВ, використовуються захисні екрани. Також всі працівники, що працюються з таким обладнанням, повинні пройти інструктаж з охорони праці.

4.2.6 Шум та вібрація

Шум – це хаотичне сполучення звуків різної частоти та інтенсивності, які за частотним діапазоном знаходяться в межах чутливості органів слуху людини [58].

Вплив шуму на стан людини залежить від його частоти, інтенсивності, часу впливу тощо. Шум є небажаним звуком, а його довготривалий вплив може призвести до зниження пам'яті, запаморочення, підвищення стомлюваності, роздратування тощо, що в свою чергу зменшує працездатність робітників.

Вібрація – це механічні коливання пружних тіл або коливальні рухи механічних систем. Для людини вібрація є видом механічного впливу, який має негативні наслідки для організму. Під впливом інтенсивної вібрації (особливо локальної), в організмі людини відбуваються функціональні зміни окремих систем і регуляторної функції центральної нервової системи. Вібрація викликає появу вібраційної хвороби, що може призвести до втрати працездатності [58].

У кімнаті №221 джерелом шуму та вібрацій є вакуумна установка.

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

навантаження на оператора в межах робочого місця під час роботи установки не перевищують санітарних норм, приведених в ДСН 3.3.6.0.37-99 [64] для загальної вібрації категорії 3, тип «а».

4.2.7 Електробезпека

Електробезпека являє собою систему організаційних та запобіжних заходів, направлених на попередження отримання електротравм при роботі з електричними приладами та установками.

Тяжкість ураження електричним струмом залежить від багатьох факторів, серед яких виділяють три групи: фактори електричного характеру, фактори неелектричного характеру та фактори виробничого середовища [58]. До першої групи відносять параметри струму (силу струму, напругу, вид, частоту) та людини; до другої належать тривалість дії струму та стан організму людини; до третьої групи відносять мікрокліматичні параметри приміщення.

У приміщенні № 221 знаходиться кілька електричних приладів – комп'ютер та установка для мас-спектрометрії вторинних іонів. Всі прилади живляться напругою 220 В та змінним струмом з частотою 50 Гц. У приміщенні правильно виконане захисне заземлення корпусів, електроустаткування і приладів.

Дане приміщення можна описати як сухе, з температурою 18 °С - 25 °С та з підлогою, що не проводить струм, тому кімнату № 221 можна віднести до класу приміщень без підвищеної небезпеки.

4.3 Розрахунок інженерного рішення вентиляції приміщення

Метою вентиляції є забезпечення чистоти повітря і заданих метеорологічних умов у виробничих приміщеннях. За способом переміщення повітря розрізняють системи природної, механічної і змішаної вентиляції. Головним параметром вентиляції є повітрообмін, тобто обсяг повітря, що видаляється (L_B) або надходить у приміщення (L_P).

Відповідно до санітарних норм, усі виробничі і допоміжні приміщення повинні вентилюватися. Необхідний повітрообмін (кількість повітря, що подається чи видаляється з приміщення) в одиницю часу (L , м³/год) може бути визначений різними методами в залежності від конкретних умов [65].

Оскільки в лабораторії мікроклімат відповідає нормі, а шкідливі речовини в повітрі відсутні, то повітрообмін L може бути визначений за формулою:

$$L = n \cdot L' \quad (4.1)$$

де n – число працівників в приміщенні;

L' – витрата повітря на одного працівника, прийнята у залежності від об'єму приміщення, що припадає на одного працюючого V' , м³/год.

Оскільки в даному приміщенні відсутній природний повітрообмін (отже, $L' = 60$ м³/год на особу), а кількість працівників $n = 1$, то за формулою (4.1) необхідний повітрообмін має становити $L = 60$ м³/год.

4.4 Вимоги безпеки в надзвичайних ситуаціях

Відповідно до НАПБ Б.03.002-2007 приміщення поділяють на п'ять категорій: А (вибухопожежонебезпечна), Б (вибухопожежонебезпечна), В (пожежонебезпечна), Г (де наявні негорючі речовини та матеріали в гарячому, розжареному або розплавленому стані, процес обробки яких супроводжується виділенням променистого тепла, іскор, полум'я; горючі газы, спалімі рідини, тверді речовини, які спалюються або утилізуються як паливо) та категорія Д (не горючі речовини та матеріали в холодному стані) [58].

Відповідно до даної класифікації, кімната № 221 належить до категорії Д: в ньому знаходяться горючі та негорючі матеріали і речовини в холодному стані.

Пожежну небезпеку в даному приміщенні становлять електричні прилади (комп'ютер, установка для ВІМС) через можливість короткого замикання.

Для вчасного виявлення пожежі в кімнаті встановлені автоматичні датчики типу ДТП. В якості засобів пожежогасіння, в приміщенні наявні вогнегасники ОУБ-2. В разі необхідності, евакуація відбувається за планом евакуації.

4.5 Висновки до розділу 4

1. Проведено аналіз шкідливих та небезпечних виробничих факторів, що можуть виникнути в процесі досліджень для даної НДР. Запропоновано заходи безпеки для кожного виявленого фактору безпеки.

2. Визначено, що параметри мікроклімату, освітлення та вентиляції приміщення, в якому проводились дослідження, відповідають вимогам санітарних норм. Рівень шуму та вібрації не перевищує допустимих норм.

5 ОРГАНІЗАЦІЙНО-ЕКОНОМІЧНА ЧАСТИНА

5.1 Науково-технічна актуальність НДР

Сонячна енергетика є найбільш поширеним альтернативним джерелом енергії після вітрової енергії та має потенціал більш дешевого та екологічного джерела енергії порівняно із викопним паливом. Більшість сучасних сонячних елементів виготовляють на основі кремнію, а в якості електропровідної частини використовують срібну пасту. Мідь є більш дешевою та ефективною альтернативою сріблу в якості матеріалу металевих контактів сонячних елементів. Проте мідь має погану адгезію до кремнію, а її висока дифузійна активність може скорочувати термін роботи СЕ. Тому для покращення характеристик мідних контактів було запропоновано використовувати додатково захисний шар нікелю, адгезійний шар ванадію та проводити відпал у атмосфері аргону. В даній роботі досліджується вплив різних режимів термообробки на структуру плівкової системи Ni/Cu/V для можливості в майбутньому виготовляти більш дешеві та ефективні сонячні елементи.

5.2 Розрахунок витрат на проведення НДР

Для визначення планової собівартості проведення науково-дослідної роботи необхідно врахувати всі витрати на виконання запланованих робіт по темі. Планування допоможе уникнути зайвих витрат. Планову собівартість визначають за наступними пунктами:

- 1) витрати на оплату праці;
- 2) єдиний соціальний внесок;
- 3) матеріали, необхідні для проведення досліджень;
- 4) витрати на спеціальне обладнання;

- 5) витрати на службові відрядження;
- 6) інші прямі невраховані витрати;
- 7) накладні витрати.

5.3 Витрати на оплату праці

Витрати на оплату праці розраховують на основі даних про трудомісткість окремих робіт по темі (табл. 5.1) та посадових окладів безпосередніх їх виконавців (табл. 5.2).

Таблиця 5.1 – Трудомісткість робіт за темою

Найменування робіт за темою дослідження	Трудомісткість за виконавцями, людино-днів			
	Провідний науковий співробітник	Старший науковий співробітник	Інженер-дослідник	Лаборант
1	2	3	4	5
Уточнення та конкретизація завдань по темі дослідження	2	2	-	-
Аналіз науково-технічних публікацій по темі дослідження	4	6	8	-
Обґрунтування мети та напрямів дослідження	2	-	-	-
Розробка методики проведення дослідження	3	6	-	-
Проведення дослідження	-	14	5	16

Завершення таблиці 5.1

1	2	3	4	5
Опрацювання результатів дослідження та обговорення	5	5	5	-
Оформлення результатів та формулювання висновків	1	3	20	-
Усього	17	36	38	16

Денні зарплати визначаються як відношення місячного окладу до умовного місяця (для НДР з п'ятиденним робочим тижнем складає 21,2 дня).

Таблиця 5.2 – Розрахунок витрат на оплату праці

Посада виконавців теми	Планова трудомісткість, люд-днів	Заробітна плата, грн		
		Посадовий місячний оклад	Середньоденна зарплата	Усього за виконавцями
Провідний науковий співробітник	17	22220,41	1048,13	17818,21
Старший науковий співробітник	36	18312,69	863,81	31097,16
Інженер-дослідник	38	8375	395,05	15011,9
Лаборант	16	6766	319,15	5106,4
Разом оплата праці з теми				69033,67

5.4 Єдиний соціальний внесок

Єдиний соціальний внесок (ЄСВ) – це обов’язкове відрахування на загальнодержавне соціальне страхування. З 1 січня 2016 р. ставка ЄСВ складає 22 %. Базою для нарахування ЄСВ слугують загальні витрати на оплату праці по темі (підсумок по табл.5.2).

$$\text{ЄСВ} = \text{ЗП} \cdot 0,22, \quad (5.1)$$

де ЗП – загальні витрати на оплату праці по темі.

Тобто, ЄСВ буде становити:

$$\text{ЄСВ} = 69033,67 \cdot 0,22 = 15187,41 \text{ грн.}$$

5.5 Матеріали, необхідні для проведення досліджень

Визначення витрат на матеріали проводиться з розрахунку необхідної кількості матеріалів на їх вартості. Дані про матеріали зведено до таблиці 5.3.

Таблиця 5.3 – Розрахунки витрат на матеріали

Найменування матеріалу	Одиниця вимірювання	Кількість	Ринкова ціна за одиницю, грн.	Сума, грн.
1	2	3	4	5
Cu (99,99 ат.%)	кг	1	538	538
Ni (99,995 ат.%),	кг	1	1400	1400

Завершення таблиці 5.3

1	2	3	4	5
V (99,95 ат.%)	кг	1	3850	3850
Монокристалічний кремній Si(100)	кг	1	4400	4400
Загальні витрати на матеріали				10188

Транспортно-заготівельні витрати приймаємо на рівні 10 % від планової вартості загальних витрат на матеріали:

$$T_v = 10188 \cdot 0,1 = 1018,8 \text{ грн.}$$

У такому разі загальна сума витрат на закупівлю матеріалів та їх транспортування буде становити:

$$V_m = 10188 + 1018,8 = 11206,8 \text{ грн.}$$

5.6 Витрати на спеціальне обладнання

Всі дослідження проводились на вже наявному обладнанні, тому придбання спеціального обладнання не передбачається.

5.7 Вартість послуг сторонніх організацій

Використання послуг сторонніх організацій від час виконання НДР не передбачається.

5.8 Витрати на службові відрядження

Всі роботи проводились в лабораторіях НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», тому службові відрядження не передбачаються.

5.9 Інші прямі невраховані витрати

До інших непрямих витрат входять всі витрати на проведення НДР, які не ввійшли до попередніх пунктів. Інші прямі витрати приймаємо на рівні 10 % від суми врахованих витрат:

$$I_B = (ЗП + ЄСВ + V_M) \cdot 0,1 \quad (5.2)$$

Тобто, I_B буде становити:

$$I_B = (69033,67 + 15187,41 + 11206,8) \cdot 0,1 = 9542,79 \text{ грн.}$$

5.10 Накладні витрати

Накладні витрати включаються до калькуляції кошторисної вартості теми пропорційно обсягам витрат на оплату праці основних виконавців або пропорційно сумі прямих витрат на виконання теми досліджень по нормативам організації-виконавця цього дослідження.

Ця стаття включає витрати, пов'язані з управлінням організацією-виконавцем теми, витрати на винахідництво і раціоналізацію; витрати на амортизацію основних засобів; витрати на науково-технічну інформацію; витрати

на забезпечення нормальних умов праці і техніки безпеки; витрати на оплату послуг банків; податки, збори та інші обов'язкові платежі і витрати тощо.

Норматив відрахувань на накладні витрати у НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського» встановлений в розмірі 20 % планової сумарної вартості виконання НДР:

$$H_B = (ЗП + ЄСВ + V_M + I_B) \cdot 0,2 \quad (5.3)$$

Тобто, H_B буде становити:

$$H_B = (69033,67 + 15187,41 + 11206,8 + 9542,79) \cdot 0,2 = 20994,13 \text{ грн.}$$

5.11 Розроблення планової калькуляції кошторисної вартості теми

Розрахунки кошторисної вартості теми представлено в таблиці 5.4 як суму всіх проведених вище обчислень.

Таблиця 5.4 – Планова калькуляція кошторисної вартості НДР

Найменування статей витрат	Сума, грн	Обґрунтування
1	2	3
1. Витрати на оплату праці	69033,67	Відповідно до розрахунків
2. Єдиний соціальний внесок	15187,41	22,0 % від загальних витрат на оплату праці
3. Матеріали для проведення досліджень	11206,8	Відповідно до розрахунків

Завершення таблиці 5.4

1	2	3
4.Енергоносії для проведення досліджень	–	Відповідно до розрахунків (у нашому випадку включаються у статтю накладні витрати)
5.Спецобладнання для наукових цілей	–	Відповідно до розрахунків (у нашому випадку включаються у статтю накладні витрати)
6.Вартість послуг сторонніх організацій	–	За договором із сторонніми організаціями (у нашому випадку не передбачено)
7.Витрати на службові відрядження	–	Відповідно до розрахунків (у нашому випадку не передбачено)
8.Інші невраховані прямі витрати по темі	9542,79	10 % від суми прямих розрахованих витрат по темі
9.Накладні витрати	20994,13	Відповідно до нормативів організації-виконавця теми (у нашому випадку 20 % від суми прямих витрат)
10.Усього витрат по темі	125914,8	Сума попередніх статей

5.12 Науково-технічна ефективність НДР

Розрахунок ефективності НДР проводять для оцінки доцільності виконання досліджень по даній темі.

Для визначення річного економічного ефекту скористаємося бальною системою оцінювання економічної ефективності за наступними показниками:

- важливість розробки (K_1);
- можливість використання результатів розробки (K_2);
- теоретичне значення та рівень новизни (K_3);
- складність дослідження (K_4).

Нижче наведено систему оцінки щодо кожного з коефіцієнтів.

Коефіцієнт K_1 може приймати наступні значення:

- а) ініціативна робота, яка не входить до складу комплексної програми та не є завданням директивних органів – 1 бал;
- б) робота виконується за угодою про науково-технічне співробітництво – 3 бали;
- в) робота являє собою частину відомчої програми – 5 балів;
- г) робота являє собою частину комплексної міжвідомчої програми з елементами впровадження результатів – 7 балів;
- д) робота є частиною міжнародної комплексної програми – 8 балів.

Коефіцієнт K_2 може приймати такі значення:

- а) результати розробки можна використати тільки в даному підрозділі – 1 бал;
- б) результати розробки можуть бути використані тільки однією організацією – 3 бали;
- в) результати розробки можуть бути використані декількома організаціями – 5 балів.
- г) результатами розробки можуть користуватися в масштабах однієї галузі – 8 балів;
- д) результатами розробки можуть користуватися у різних галузях – 10 балів.

Коефіцієнт K_3 може приймати такі значення:

- а) робота являє собою аналіз, узагальнення або класифікацію відомої інформації, подібні результати раніше були відомі в досліджуваній галузі – 2 бали;
- б) під час виконання роботи отримана нова інформація, яка доповнює уявлення про сутність досліджуваних процесів – 3 бали;

в) внаслідок виконання роботи отримана нова інформація, яка частково змінює уявлення про природу досліджуваних процесів – 5 балів;

г) внаслідок виконання НДР створені нові теорії, методики тощо – 6 балів;

д) отримана інформація формує принципово нові уявлення, які не були відомі раніше – 8 балів.

Коефіцієнт K_4 може приймати такі значення:

а) роботу виконує один підрозділ, витрати до 10 000 гривень – 1 бал;

б) роботу виконує один підрозділ, витрати від 10 000 до 50 000 гривень – 3 бали;

в) роботу виконує один підрозділ, витрати від 50 000 до 100 000 гривень – 5 балів;

г) робота виконується декількома підрозділами, витрати від 100 000 до 200 000 гривень – 7 балів;

д) робота виконується декількома організаціями, витрати понад 200 000 гривень – 9 балів.

Загальна бальна оцінка (Б) вираховується перемноженням коефіцієнтів:

$$B = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \quad (5.4)$$

В таблиці 5.5 наведено бальну оцінку ефективності даної НДР.

Таблиця 5.5 – Бальна оцінка ефективності НДР

Показник оцінки ефективності НДР	Умовне позначення показника	Характеристики даної роботи	Кількість балів
1	2	3	4
1. Важливість розробки	K_1	Робота є частиною міжнародної комплексної програми	8

1	2	3	4
2. Можливість використання результатів розробки	K_2	Результатами розробки можуть користуватися у різних галузях	10
3. Теоретична значимість та рівень новизни розробки	K_3	Під час виконання роботи отримана нова інформація, яка доповнює уявлення про сутність досліджуваних процесів	3
4. Складність дослідження	K_4	Робота виконується декількома підрозділами, витрати від 100 000 до 200 000 гривень	7

В нашому випадку бальна оцінка ефективності згідно табл. 5.5 становить:

$$B = 8 \cdot 10 \cdot 3 \cdot 7 = 1680$$

Умовний ефект НДР розраховується за формулою:

$$E_{\text{НДР}}^y = 500 \cdot B - E_n \cdot V_{\text{НДР}}, \quad (5.5)$$

де 500 – умовна вартість одного балу;

E_n – нормативний коефіцієнт економічної ефективності (в межах 0,1-0,3);

$V_{\text{НДР}}$ – сумарні витрати на виконання НДР;

Для даної теми умовний ефект виконання НДР буде становити:

$$E_{\text{НДР}} = 500 \cdot 1680 - 0,2 \cdot 125914,8 = 814817,04 \text{ грн.}$$

Економічна ефективність НДР визначається коефіцієнтом умовної економічної ефективності E_e . Він є відношенням умовного ефекту виконання НДР до сумарних витрат на виконання НДР та розраховується за формулою:

$$E_e = \frac{E_{\text{НДР}}}{B_{\text{НДР}}} \quad (5.6)$$

Для даної теми E_e буде становити:

$$E_e = \frac{814817,04}{125914,8} = 6,47$$

Коефіцієнт умовної економічної ефективності науково-дослідної роботи становить 6,47 (перевищує одиницю), що свідчить про доцільність її виконання.

Висновки до розділу 5

1. Було розраховано планову кошторисну вартість (собівартість) НДР, яка склала 125914,8 грн.

2. У ході проведення економічного аналізу доцільності даної науково-дослідницької роботи було виявлено, що дане дослідження має коефіцієнт $E_e = 6,47$, тобто є доцільним з економічної точки зору.

6 РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП-ПРОЄКТУ

Сонячна енергетика є досить прогресивним напрямком серед інших альтернативних джерел енергії. До того ж, це також дешевша заміна викопному паливу. В сучасних умовах війни в Україні та нестабільної роботи енергетичної інфраструктури, альтернативні джерела енергії є необхідністю для ведення нормального робочого дня та домашнього побуту.

Дослідження, проведені в даній роботі, дозволяють визначити оптимальні параметри термічної обробки плівкової системи Ni/Cu/V з метою її використання в якості металевих контактів сонячних елементів замість дороговартісної срібної пасти, яка наразі є найпоширенішим матеріалом для цих цілей. Практичне використання результатів досліджень допоможе виготовляти набагато дешевші та більш ефективні сонячні елементи.

Метою розділу є маркетинговий аналіз ідеї, яка має на меті практичне втілення отриманих результатів та створення сонячних елементів з кращими технологічними характеристиками порівняно з наявними на ринку подібними товарами.

6.1 Опис ідеї проєкту

Зміст ідеї, напрями застосування та вигоди для користувачів наведено в таблиці 6.1

Аналіз потенційних техніко-економічних переваг ідеї, який передбачає визначення переліку техніко-економічних властивостей та характеристик ідеї, визначення попереднього кола конкурентів та порівняльний аналіз сильних слабких та нейтральних сторін ідеї подано у вигляді таблиці 6.2.

Таблиця 6.1 – Опис ідеї стартап-проекту

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди для користувача
Створення та продаж сонячних елементів із мідними металевими контактами	Автономні та портативні сонячні електростанції	Менша вартість та більша ефективність порівняно із сонячними елементами інших типів

Таблиця 6.2 – Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту (W – слабка сторона, N – нейтральна сторона, S – сильна сторона)

Техніко-економічні характеристики ідеї	(потенційні) товари/концепції конкурентів		
	Мій проект Photon-E	Конкурент 1 Sunpower	Конкурент 2 Ахіома
Вартість сонячних елементів	Низька (S)	Низька (S)	Середня (N)
Ефективність СЕ	Висока (S)	Стандартна (N)	Стандартна (N)
Термін служби	Стандартний (N)	Стандартний (N)	Стандартний (N)

6.2 Технологічний аудит ідеї проекту

Для визначення технологічної можливості впровадження проекту у виробництво проведено технологічний аудит ідеї проекту у вигляді таблиці 6.3.

Таблиця 6.3 – Технологічна здійсненність ідеї проекту

Ідея проекту	Технології її реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
Створення сонячних елементів із металевими контактами Ni/Cu/V	Магнетронне осадження компонентів на кремнієву пластину	Наявна	Доступна
	Термічний відпал у атмосфері аргону	Наявна	Доступна

Отже, запропонована ідея може бути втілена в життя.

6.3 Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проєкту

Попередню характеристику потенційного ринку та потенційних клієнтів для запропонованого стартап-проєкту наведено у вигляді таблиці 6.4. та таблиці 6.5 відповідно.

Таблиця 6.4 – Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проєкту

Показники стану ринку	Характеристика
Кількість головних гравців, од	2
Загальний обсяг продаж, грн/ум.од	>1,5 млн шт/рік, ~220 грн/шт
Динаміка ринку (якісна оцінка)	Зростає
Наявність обмежень для входу	Відсутні
Середня норма рентабельності в галузі	>1

Таблиця 6.5 – Характеристика потенційних клієнтів стартап-проєкту

Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
Попит на екологічні альтернативні джерела енергії. Джерела енергії, незалежні від загальної енергетичної системи	Виробники та продавці сонячних панелей, сонячних електростанцій. Користувачі, що живуть у віддалених районах та не мають доступу до ліній електропередач.	Стандарти, технічні регламенти, гарантія роботи	Висока ефективність та надійність в експлуатації. Доступна ціна. Довготривалий термін служби.

Проведено аналіз ринкового середовища, що включає в себе розгляд факторів можливих загроз (таблиця 6.6) та можливостей (таблиця 6.7).

Таблиця 6.6 – Фактори загроз

Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
Поява нових конкурентів	Нові конкуренти привносять у галузь нові виробничі потужності й прагнуть роздобути частку ринку збуту, тим самим, знижуючи позиційний прибуток.	Знижує загальний потенціал прибутковості в галузі. Для того, аби зберегти конкурентоспроможність, треба вдаватися до додаткових витрат.
Нестабільність політичної та економічної ситуації	Зменшення кількості енергетичних та матеріально-технічних ресурсів, ріст цін на вихідні матеріали. Зменшення попиту	Приймання участі у програмах, в тому числі міжнародних, для залучення інвестицій та додаткової реклами продукту
Наявність товарів-замінників	Великий асортимент та менша ціна товарів-замінників	Збільшення кількості виробничих потужностей. Проведення рекламної кампанії

Таблиця 6.7 – Фактори можливостей

Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
Зменшення собівартості товару	Зменшення витрат на виробництво	Збільшення обсягів виробництва
Розвиток галузі	Впровадження нових технологій нанесення металевих контактів	Покращення характеристик товару за рахунок впровадження нових технологій виготовлення

Аналіз конкуренції на ринку представлено у вигляді таблиці 6.8. Враховано такі особливості конкурентного середовища, як тип конкуренції, рівень боротьби, конкуренція за видами товарів та галузевою ознакою, характер конкурентних переваг та інтенсивність конкуренції.

Таблиця 6.8 – Ступеневий аналіз конкуренції на ринку

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)
Тип конкуренції – олігополія	Є кілька великих виробників, які визначають вартість продукції на ринку	Рекламна кампанія для привернення уваги потенційних клієнтів до продукту
За рівнем конкурентної боротьби – локальний	Орієнтація на потреби клієнтів, враховується рівень розвитку ринку	Визначається науково-технічними тенденціями
За галузевою ознакою – внутрішньогалузева	В галузі альтернативної енергетики	Пошук конкурентних переваг, які дозволять займати стійкі конкурентні позиції на даному ринку
Конкуренція за видами товарів: - товарно-родова; - товарно-видова;	Товарно-родова: конкуренція з сонячними елементами із іншими металевими контактами. Товарно-видова: конкуренція з іншими виробниками сонячних елементів	Збільшення обсягів виробництва, щоб займати більшу частку на ринку
За характером конкурентних переваг	Цінова: Для частки споживачів ціна є визначальною при виборі. Нецінова: Покупці також звертають увагу на технічні характеристики продукту.	Перевага над іншими виробниками у ціні та певних технічних характеристиках
За інтенсивністю	Марочна	Допомагає ідентифікувати продукцію, яка є унікальною

Фінальним етапом ринкового аналізу можливостей впровадження проекту є складання SWOT-аналізу сильних і слабких сторін та загрози можливостей для на основі наведеного вище аналізу характеристик запропонованого стартап-проекту (таблиця 6.9).

Таблиця 6.9 – SWOT-аналіз стартап-проєкту

Сильні сторони	Слабкі сторони
1. Вигідна ціна для клієнтів 2. Можливість покращення товару по мірі розвитку галузі 3. Для впровадження ідеї необхідно відносно мало затрат.	1. Наявність на ринку великих компаній-виробників сонячних елементів з великою клієнтською базою та гарною репутацією. 2. Наявність на ринку товарів-замінників (інші автономні джерела електроенергії)
Можливості	Загрози
1. Залучення інвестицій, які сприятимуть розширенню виробництва 2. В подальшому вихід на міжнародні ринки	1. Захоплені частки ринку іншими компаніями перешкоджають залученню нових клієнтів

6.4 Розроблення ринкової стратегії проєкту

Розроблення ринкової стратегії полягає у виборі конкурентної поведінки (таблиця 6.10).

Таблиця 6.10 – Визначення базової стратегії конкурентної поведінки

Чи є проєкт “першопрохідцем” на ринку?	Чи буде компанія шукати нових споживачів чи забирати існуючих у конкурентів?	Чи буде компанія копіювати основні характеристики товару конкурента, і які?	Стратегія конкурентної поведінки
Даний проєкт пропонує нові матеріали для металевих контактів СЕ як дешевшу альтернативу існуючим на ринку	Для підприємницької діяльності даного виду потрібно забирати клієнтів у вже існуючих конкурентів	За основу будуть використовуватись кремнієві пластинки стандартних розмірів та форми для даної галузі	Стратегія заняття конкурентної ніші: спеціалізація на виготовленні кремнієвих СЕ та покращення їх характеристик по мірі розвитку галузі

6.5 Розроблення маркетингової програми стартап-проєкту

Для розроблення маркетингової стратегії варто зробити опис трьох рівнів моделі послуги. Ідея передбачає створення сонячних елементів на основі кремнієвих пластин стандартних розмірів та форми із нанесеними металевими контактами складу Ni/Cu/V, перевагою яких є менша вартість та вища ефективність порівняно із наявними на ринку СЕ інших виробників.

При визначенні оптимальної системи збуту було обрано поєднання як власної, так і залученої системи збуту.

Також необхідно звернути увагу, що в разі продажів товару фізичним особам, орієнтація йде переважно на осіб із середнім рівнем доходів. Одним із варіантів збуту може бути реклама в Інтернеті та інші відносно недорогі види реклами.

Висновки до розділу 6

1. Проведений маркетинговий аналіз запропонованої ідеї стартап-проєкту щодо створення кремнієвих сонячних елементів із металевими контактами Ni/Cu/V та подальшого їх збуту компаніям, що займаються виготовленням сонячних панелей та електростанцій, показав, що комерціалізація ідеї є можливою та конкурентоспроможною.

2. Виявлено, що перешкодами успішній комерціалізації проєкту наявність на ринку великих компаній-виробників сонячних елементів та наявність попиту на товари-замінники. Проте з огляду на енергетичну ситуацію, зменшення попиту на продукцію даного типу не передбачається.

ВИСНОВКИ

Дана робота присвячена вивченню особливостей структурно-фазових перетворень у нанорозмірних плівкових композиціях Ni/Cu/V/Si(100) при відпалі в інтервалі температур 300 – 500 °С у вакуумі та атмосфері аргону.

1. Обґрунтовано важливість підвищення термічної стабільності металевих контактів, як ключових елементів будови СЕ, та актуальність заміни срібла на мідь в якості електропровідного шару таких контактів.

2. Розглянуто матеріалознавчі проблеми застосування міді в якості провідного шару металевих контактів для СЕ та необхідність використання додаткових захисних, бар'єрних та адгезійних шарів, а також різних газових середовищ і режимів термічної обробки для контролю процесів дифузії під час формування твердих розчинів на основі Cu.

3. Проаналізовано особливості структурно-фазових перетворень, дифузійного масопереносу та модифікації поверхні під час термічної обробки до температури 550 °С плівкових нанорозмірних композицій Ni/Cu/V/Si(100) в нейтральному середовищі (Ar) в порівнянні з відпалом у вакуумі (10^{-3} Па) за допомогою комплексу сучасних фізичних методів дослідження.

4. Встановлено, що у температурному інтервалі 300 – 500 °С атоми Cu на початкових етапах відпалу дифундують границями зерен Ni, а атоми Ni – в об'єм зерен Cu, що зумовлює формування двох твердих розчинів на основі Cu з різною концентрацією Ni незалежно від атмосфери відпалу.

5. Показано, що вакуумний відпал у порівнянні з відпалом у середовищі Ar дозволяє зменшити на 100 °С температуру утворення твердого розчину заміщення на основі Cu і зменшує концентрацію Ni в цьому твердому розчині з 23 ат. % до 5 ат. %.

6. Доведено, що адгезійний шар V запобігає змішуванню атомів Cu та Ni з підкладкою кремнію та запобігає утворенню силіцидів за температур нижчих 400 °С під час відпалу в середовищі аргону. Подальше підвищення температури

відпалу обумовлює дифузію атомів V до зовнішньої поверхні з його сегрегацією в приповерхневій області.

7. Визначено, що приповерхневий шар Ni запобігає окисненню провідного шару Cu у температурному інтервалі 300 – 500 °C не залежно від використаного газового середовища термічної обробки.

8. Рекомендовано для підвищення термічної стабільності тришарової нанорозмірної системи Ni/Cu/V/Si(100) застосовувати відпал у вакуумі замість відпалу в нейтральному середовищі.

9. Проведено аналіз шкідливих та небезпечних виробничих факторів, що можуть виникнути в процесі досліджень для даної НДР та запропоновано заходи безпеки для кожного виявленого фактору небезпеки. Кімната, в якій проводились дослідження, відповідає нормам мікроклімату, освітлення, електробезпеки та пожежної безпеки і є безпечною для виконання роботи.

10. Коефіцієнт умовної економічної ефективності даного дослідження становить $E_e = 6,47$, тобто робота є доцільною з економічної точки зору.

11. Проведений маркетинговий аналіз запропонованої ідеї стартап-проекту щодо створення кремнієвих сонячних елементів із металевими контактами Ni/Cu/V та подальшого їх збуту компаніям, що займаються виготовленням сонячних панелей та електростанцій, показав, що комерціалізація ідеї є можливою та конкурентоспроможною.

CONCLUSIONS

This work is devoted to the study of the features of structural and phase transformations in nanoscale Ni/Cu/V/Si(100) film compositions during annealing in the temperature range of 300 – 500 °C in a vacuum and an argon atmosphere.

1. The importance of increasing the thermal stability of metal contacts, as key elements of the SC structure, and the relevance of replacing silver with copper as the conductive layer of such contacts are substantiated.

2. The material science problems of using copper as a conductive layer of metal contacts for SC and the need to use additional protective, barrier, and adhesive layers, as well as different gas environments and heat treatment modes to control diffusion processes during the formation of Cu-based solid solutions are considered.

3. The peculiarities of structural and phase transformations, diffusional mass transfer and surface modification during heat treatment up to a temperature of 550 °C of film nanoscale compositions Ni/Cu/V/Si(100) in a neutral medium (Ar) were analyzed in comparison with annealing in a vacuum (10^{-3} Pa) using a complex of modern physical research methods.

4. It was found that in the temperature range of 300 – 500 °C, Cu atoms diffuse through the boundaries of Ni grains at the initial stages of annealing, and Ni atoms diffuse into the volume of Cu grains, which leads to the formation of two Cu-based solid solutions with different Ni concentrations regardless of annealing atmosphere.

5. It is shown that vacuum annealing, compared to annealing in an Ar medium, allows to reduce by 100 °C the temperature of formation of a solid substitution solution based on Cu and reduces the concentration of Ni in this solid solution from 23 at. % to 5 at. %.

6. It has been proven that the adhesion layer V prevents mixing of Cu and Ni atoms with the silicon substrate and prevents the formation of silicides at temperatures below 400 °C during annealing in an argon environment. A further increase in the

annealing temperature determines the diffusion of V atoms to the outer surface with its segregation in the near-surface region.

7. It was determined that the near-surface layer of Ni prevents the oxidation of the conductive layer of Cu in the temperature range of 300 – 500 °C, regardless of the gas medium used for heat treatment.

8. It is recommended to use annealing in a vacuum instead of annealing in a neutral environment to increase the thermal stability of the three-layer nanoscale Ni/Cu/V/Si(100) system.

9. An analysis of harmful and dangerous production factors that may arise in the process of research for this work was carried out, and safety measures were proposed for each identified danger factor. The room in which the research was conducted meets the standards of microclimate, lighting, electrical safety and fire safety and is safe for work.

10. The coefficient of conditional economic efficiency of this research is $E_e = 6.47$, that is, the work is expedient from an economic point of view.

11. The marketing analysis of the proposed startup project idea for the creation of silicon solar cells with Ni/Cu/V metal contacts and their subsequent sale to companies engaged in the manufacture of solar panels and power plants showed that the commercialization of the idea is possible and competitive.

ЖИТЕПАТЫПА

1. Renewable Energy Statistics 2022. Abu Dhabi : International Renewable Energy Agency, 2022. 450 p.
2. Renewables 2022 Global Status Report. Paris : REN21, 2022. 309 p.
3. Trading into a Bright Energy Future: The Case for Open, High-Quality Solar Photovoltaic Markets / ed. by H. Lim, F. Boshell. World Trade Organization and International Renewable Energy Agency, 2021. 44 p.
URL: <https://www.irena.org/Publications/2021/Jul/Trading-into-a-bright-energy-future-Solar-photovoltaic> (date of access: 10.10.2022).
4. The international technology roadmap for photovoltaics and the significance of its decade-long projections / P. Baliozian, S. Tepaner, M. Fisher et. al. // 37th European Solar Energy Conference and Exhibition. – 2020, 7-11 September.
5. Operation and physics of photovoltaic solar cells: an overview / N. Guerra, M. Guevara, C. Palacios and F. Crupi // Revista de I+D Tecnológico. – 2018. – Vol. 14 (2). – P. 84 – 95.
6. Smith W. Selenium / W. Smith // Nature. – 1873. – Vol. 7 – P. 361.
7. Adams W. G. The action of light on selenium / G. A. William and R. E. Day // Proceedings of the Royal Society of London. – 1877. – Vol. 25. – P. 113 – 117.
8. Perlin J. Let it shine: 6,000-year story of solar energy / J. Perlin. – Novato: New World Library, 2013. – 554 p.
9. Handbook of photovoltaic science and engineering / edited by Antonio Luque and Steven Hegedusю – 2003. – 1179 p.
10. Simya O., Radhakrishnan P., Ashok A. Chapter 41 – Engineered Nanomaterials for Energy Applications. *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*. 2018. P. 751–767.
11. Qazi S. Chapter 2 – Fundamentals of Standalone Photovoltaic Systems. *Standalone Photovoltaic (PV) Systems for Disaster Relief and Remote Areas*. 2017. P. 31 – 82.

12. Chapter 6 - Performance and energetic modeling of hybrid PV systems coupled with battery energy storage / A. Ameer et al. *Hybrid Energy System Models*. 2021. P. 195 – 238.
13. Plante R. H. Chapter five - Solar Photovoltaic Systems. *Solar Energy, Photovoltaics, and Domestic Hot Water*. 2014. P. 75 – 92.
14. Bayod-Rújula A. A. Chapter 8 - Solar photovoltaics (PV). *Solar Hydrogen Production*. 2019. P. 237 – 295.
15. Dittrich T. Materials concepts for solar cells. London : Imperial College Press, 2015. 551 p.
16. Nano Composite for Solar Energy Application / G. T. Mola et al. *Nano Hybrids and Composites*. 2018. Vol. 20. P. 90 – 107.
17. Mingsukang M. A., Buraidah M. H., Arof A. K. Chapter 2 - Third-Generation-Sensitized Solar Cells. *Nanostructured Solar Cells*. 2017. P. 7 – 31.
18. Gessert T.A. Requirements of Electrical Contacts to Photovoltaic Solar Cells / T.A. Gessert & T.J. Coutts // MRS Online Proceedings Library. – 1990. – Vol. 181. – P. 301 – 312.
19. Rehman A. u., Lee S. H. Crystalline Silicon Solar Cells with Nickel/Copper Contacts. *Solar Cells – New Approaches and Reviews*. 2015. P. 279–301.
20. New concepts for front side metallization of industrial silicon solar cells : [dissertation] / Ansgar Mette. – Verlag Dr. Hut, 2007. – 231 p.
21. Selective nickel/silver front metallization for graphene/silicon solar cells / M. F. Bhopal, D. won Lee, S. H. Lee et.al. // Materials Letters. – 2019. – Vol. 234. – P. 237 – 240.
22. Self-aligned Ni-P ohmic contact scheme for silicon solar cells by electroless deposition / E. K. Lee, D. C. Lim, K. H. Lee, & J. H. Lim // Electronic Materials Letters. – 2012. – Vol. 8 (4). – P. 391 – 395.
23. Electroless deposition and silicidation of Ni contacts into p-type Porous Silicon / Andersson, Henrik A., Göran Thungström, and Hans-Erik Nilsson // Journal of porous materials. – 2008. – Vol. 15 (3). – P. 335 – 341.

24. Dual-function electron-conductive, hole-blocking titanium nitride contacts for efficient silicon solar cells / X. Yang, W. Liu, M. De Bastiani et. al // *Joule*. – 2019. – Vol. 3(5). – P. 1314 – 1327.

25. Atteq ur Rehman. Review of the Potential of the Ni/Cu Plating Technique for Crystalline Silicon Solar Cells / Atteq ur Rehman and Soo Hong Lee // *Materials*. – 2014. – Vol. 7. – P. 1318 – 1341.

26. Degradation of plated silicon solar module due to copper diffusion: The role of capping layer formation and contact adhesion / B. Phua, X. Shen, P. C. Hsiao et. al. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2020. – Vol. 215: 110638.

27. AImpact of contact integrity during thermal stress testing on degradation analysis of copper-plated silicon solar cells / J. Colwell, P. C. Hsiao, X. Shen et. al. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2018. – Vol. 174. – P. 225 – 232.

28. Copper–Nickel alloy plating to improve the contact resistivity of metal grid on silicon heterojunction solar cells / S. H. Lee, D. W. Lee, K. J. Lim et. al. // *Electronic Materials Letters*. – 2019. – Vol. 15(3). – P. 314 – 322.

29. Efficient ITO-free semitransparent perovskite solar cells with metal transparent electrodes / Se-Phin Cho, Seok-in Na, and Seok-Soon Kim // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2019. – Vol. 196. P. 1 – 8.

30. Plated metal adhesion to picosecond laser-ablated silicon solar cells: Influence of surface chemistry and wettability / X. Shen, P. C. Hsiao, B. Phua et. al. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2020. – Vol. 205: 110285.

31. Chaudhari, Vikrant A. A novel two step metallization of Ni/Cu for low concentrator c-Si solar cells / Vikrant A. Chaudhari and S. Solanki Chetan // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2010. Vol. 94 (12). P. 2094 – 2101.

32. Adhesion strength of plated Ni/Cu metallization in Si solar cells / Cheng Hsin Hsiao, Ji Yu Wu, and Wen Jauh Chen // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2019. Vol. 30 (4). – P. 3539 – 3544.

33. In-situ formation of indium seed layer for copper metallization of silicon heterojunction solar cells / J. Li, J. Yu, T. Chen, T. et. al. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. -2020. – Vol. 204: 110243.

34. Balanced contact method: Reduction of thermomechanical stress in silicon solar cells induced by interconnection / P. C. Hsiao, X. Shen, Z. Wang et. al. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2020. – Vol. 215: 110667.

35. Li J. Oxidation and protection in copper and copper alloy thin films / Jian Li, J. W. Mayer, and E. G. Colgan // *Journal of Applied Physics*. – 1991. - Vol 70 (5):2820.

36. Influence of the annealing atmosphere on the structural properties of FePt thin films / I. A. Vladymyrskiy, M. V. Karpets, F. Ganss, et. al. // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – Vol. 114 (16): 164314.

37. Diffusion of Au and its influence on the coercivity of [FePt/Au/FePt]_{2x} thin films during annealing in different atmospheres / A. K. Orlov, O. O. Zhabynska, I. A. Vladymyrskiy et. al. // *Thin Solid Films*. – 2018. – Vol. 658. – P. 12 – 21.

38. Tran Y. Suppressed silicide formation in FePt thin films by nitrogen addition / Y. Tran and C. D. Wright // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2013. – Vol. 331. – P. 216 – 219.

39. Effects of heat treating au/ni thin film composites in various ambients / S. K. Kurinec, I. Toor, Y. K. Chao et. al. // *Thin Solid Films*. – 1988. – Vol. 162. – P. 247 – 255.

40. Структурні дефекти у багат шаровій наносистемі Ni/Cu/Cr/Si, індуковані термічним та йонним впливами / І. О. Круглов, Л. М. Капітанчук, Т. Ішикава, С. І. Сидоренко, С. М. Волошко // *Металофізика та новітні технології*. – 2021. - № 43 (2). – С. 183 – 208.

41. X-ray study of strains and dislocation density in epitaxial Cu/Ni/Cu/Si(001) films / K. Ha, M. Ciria, R.C. O'Handley, et. al. // *Physical Review B*. – 1999. – Vol. 60 (19):13780.

42. Ha K. Nonlinear magnetoelastic anisotropy in Cu/Ni/Cu/Si(001) films / K. Ha, R.C. O'Handley // *Journal of Applied Physics*. – 1999. – Vol. 85 (8): 5282.

43. Venos R. Grain boundary diffusion in Ni-Cu multilayer films / R. Venos, W. Pamler and H. Hoffmann // *Thin Solid Films*. – 1988. – Vol. 162. – P. 155 – 160.

44. Rammo N. N. Effect of preparation conditions on the diffusion parameters of Cu/Ni thin films / N. N. Rammo, M. N. Makadsi, A. M. Abdul-Lettif // *Physica Status Solidi (A)*. – 2004. Vol. 201(14). – P. 3102- 3108.

45. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди / под. ред. Чернов А. Н. – М. : Наука, 1979. – 248 с.

46. A statistical approach to correct X-ray response non-uniformity in microstrip detectors for high-accuracy and high-resolution total-scattering measurements / K. Kato et al. *JOURNAL OF SYNCHROTRON RADIATION*. 2019. Vol. 26, no. 3. P. 762–773.

47. Локальні методи досліджень [Електронний ресурс]: підручник для студентів спеціальності 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» / Загородній В.В.; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові дані (1 файл: 6.40 Мбайт) – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019, 323 с.

48. Нефедов В. И. Физические методы исследования поверхности твердых тел / В. И. Нефедов, В. Т. Черепин. – М. : Наука, 1983. – 296 с.

49. D.L. Beke, Yu. Kaganovskii, G.L. Katona. Interdiffusion along grain boundaries – Diffusion Induced Grain Boundary Migration, low temperature homogenization and reactions in nanostructured thin films. *Progress in Materials Science*. Volume 98, October 2018, Pages 625-674.

50. Synchrotron analysis of structure transformations in V and V/Ag thin films / A. K. Orlov et al. *Vacuum*. 2018. Vol. 150. P. 186–195.

51. Sputtering Yield Rates [Electronic resource]. – Access mode: <http://www.semicore.com/reference/sputtering-yields-reference>. – (date of access: 26.10.2022). – Screen title.

52. Guisbiers, G. Use of chemical functionalities to control stability of nanoparticles / G. Guisbiers and M. José-Yacamán // *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*. – 2018. – P. 875 – 885.

53. Sakamoto A. Study of furnace atmosphere for vacuum-inert gas partial-pressure brazing // *Welding journal*. – 1991. – T. 11. – C. 311.

54. Akdeniz M. V., Mekhrabov A. O. The effect of substitutional impurities on the evolution of Fe-Al diffusion layer // *Acta materialia*. – 1998. – Т. 46. – №. 4. – С. 1185-1192.

55. Sheng J., Welzel U., Mittemeijer E. J. Interdiffusion and stress development in Ni-Cu thin film diffusion couples. *Zeitschrift fur Kristallographie, Supplement*. 2009. Vol. 30. P. 247–252.

56. Johnson B. C., Bauer C. L., Jordan A.G. Mechanisms of interdiffusion in copper/nickel thinfilm couples. *Journal of Applied Physics*. 1986. Vol. 59, no. 4. P. 1147–1155.

57. Закон України «Про охорону праці».

58. Левченко О. Г. Охорона праці та цивільний захист: навч. посіб. для студ. спеціальностей 132 «Матеріалознавство» та 136 «Металургія». – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. – 337 с. – [Електронний ресурс] / Режим доступу: <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/31215>.

59. Державні санітарні правила і норми роботи з візуальними дисплейними терміналами електронно-обчислювальних машин ДСанПіН 3.3.2-007-98: чинний від 10.12.98. №7.

60. Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень ДСН 3.3.6.042-99: чинний від 1.12.1999. № 42

61. ДБН В.2.5.28-2006 Природне і штучне освітлення

62. Розділ з охорони праці та безпеки в надзвичайних ситуаціях у магістерських дисертаціях: Рекомендації до виконання [Електронний ресурс]: навч. посіб. для студ. спеціальності 132 «Матеріалознавство» / КПІ ім. Ігоря Сікорського; уклад.: О. Г. Левченко. – Електронні текстові дані (1 файл: 326 Кбайт). – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – 24 с.

63. Державні санітарні правила і норми роботи з візуальними дисплейними терміналами електронно-обчислювальних машин ДСанПіН 3.3.2.007-98: чинний від 10.12.1998. № 7

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

65. Основи охорони праці: підручник / К.Н. Ткачук, М.О. Халімовський, В.В. Зацарний та ін. – К.:Основа, 2011. – 474 с