

Инженерная школа ядерных технологий
 Направление подготовки – 16.04.01 Техническая физика
 Научно-образовательный центр Б.П. Вейнберга

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
ОСАЖДЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПЛЁНОК ОКСИДА ТИТАНА С ПОМОЩЬЮ ПЛАЗМЫ МАГНЕТРОННОГО РАЗРЯДА

УДК 669.295.097:539.216.2:621.385.64

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ71	Андреева М.А.		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Зав. лаб. НОЦ Б.П. Вейнберга	Юрьев Ю. Н.	к.т.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения социально- гуманитарных наук	Меньшикова Е. В.	к.ф.н., доцент		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения общих технических дисциплин	Винокурова Г. Ф.	к.т.н., доцент		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Руководитель НОЦ Б.П. Вейнберга	Кривобоков В.П.	д.ф.-м.н., профессор		

**Результаты обучения магистров
направления 16.04.01 «Техническая физика»
(профиль «Пучковые и плазменные технологии»)**

Код	Результат обучения	Требования ФГОС ВО, СУОС, критериев АИОР, и/или заинтересованных сторон
P1	Демонстрировать и использовать теоретические и практические знания фундаментальных и прикладных наук, составляющих основу современной технической физики, вскрывать физическую сущность проблем, возникающих при проектировании и реализации радиационных и плазменных технологий.	Требования ФГОС (ОПК-2, ОПК-4). СУОС ТПУ (УК 1). <i>CDIO Syllabus</i> (4.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1., 1.2, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P2	Профессионально эксплуатировать современное научное и технологическое оборудование и приборы в процессе создания и реализации радиационных и плазменных технологий	Требования ФГОС (ОПК-1). СУОС ТПУ (УК 2, УК 3). <i>CDIO Syllabus</i> (2.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P3	Заниматься научно-исследовательской деятельностью в различных отраслях технической физики, связанных с современными радиационными и пучково-плазменными технологиями, критически анализировать современные проблемы, ставить задачи и разрабатывать программу исследований, выбирать адекватные методы решения задач, интерпретировать, представлять и применять полученные результаты	Требования ФГОС (ОПК-5, ОПК-7, ПК-5, ПК- 8). СУОС ТПУ (УК 1). <i>CDIO Syllabus</i> (2.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P4	Самостоятельно выполнять физико-технические научные исследования для прогнозирования результатов воздействия различных радиационных и плазменных потоков на вещество, а также оптимизации параметров радиационных и пучково-плазменных технологий, с использованием современных физико-математических методов, стандартных и специально разработанных инструментальных и программных средств.	Требования ФГОС (ОПК-6, ПК-6, 7). СУОС ТПУ (УК 6). <i>CDIO Syllabus</i> (2.1, 2.2, 2.3, 2.4), Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.2, 1.3, 1.5, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P5	Разрабатывать и оптимизировать современные пучковые и плазменные технологии с учётом экономических и экологических требований, проводить наладку и испытания технологических установок и аналитического оборудования, решать прикладные инженерно-технические и технико-экономические задачи с помощью пакетов прикладных программ.	Требования ФГОС (ПК-12,13,14). СУОС ТПУ (УК 6). <i>CDIO Syllabus</i> (4.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1., 1.2, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P6	Участвовать в проектно-конструкторской деятельности, формулировать технические задания, составлять техническую документацию, разрабатывать и использовать средства автоматизации, анализировать варианты проектных, конструкторских и технологических решений, разрабатывать проекты и проектную документацию для создания оборудования, реализующего пучковые и плазменные технологии.	Требования ФГОС (ПК-15, 16). СУОС ТПУ (УК 2, УК3). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P7	Заниматься научно-педагогической деятельностью в области технической физики, участвовать в разработке программ учебных дисциплин, проводить учебные занятия, обеспечивать практическую и научно-исследовательскую работу обучающихся, применять и разрабатывать новые образовательные технологии	Требования ФГОС (ПК-9, 10, 11). СУОС ТПУ (УК 1, УК3, УК5). <i>CDIO Syllabus</i> (4.7). Критерий 5 АИОР (п. 2.4), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P8	Владеть приёмами и методами работы с персоналом, находить оптимальные решения при реализации технологий и создании продукции, управлять программами освоения новой продукции и технологий.	Требования ФГОС (ОПК-3). СУОС ТПУ (УК 1, УК3). <i>CDIO Syllabus</i> (4.7). Критерий 5 (п. 2.4) АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE

Код	Результат обучения	Требования ФГОС ВО, СУОС, критериев АИОР, и/или заинтересованных сторон
		и FEANI
P9	Анализировать и систематизировать научно-техническую информацию, передовой отечественный и зарубежный опыт в области радиационных и пучково-плазменных технологий, внедрять новые наукоёмкие технологии, готовить документы по защите интеллектуальной собственности, разрабатывать планы и программы организации инновационной деятельности, осуществлять технико-экономическое обоснование инновационных проектов.	Требования ФГОС (ПК-5). СУОС ТПУ (УК 1, УК2). <i>CDIO Syllabus</i> (2.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P10	Развивать свой интеллектуальный и общекультурный уровень, в течение всей жизни самостоятельно обучаться новым методам исследований, пополнять свои знания в области современной технической физики и смежных наук, расширять и углублять своё научное мировоззрение.	СУОС ТПУ (УК 6). Критерий 5 (п. 2.6) АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P11	Активно общаться в научной, производственной и социально-общественной сферах деятельности, свободно и грамотно пользоваться русским и иностранными языками как средством делового общения	Требования ФГОС (ОПК - 7). СУОС ТПУ (УК4, УК5). <i>CDIO Syllabus</i> (2.4, 3.3). Критерий 5 АИОР (п. 2.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P12	Участвовать в организации научно-исследовательских и научно-производственных работ, проявлять инициативу, брать на себя всю полноту ответственности, уметь находить творческие, нестандартные решения профессиональных и социальных задач.	Требования ФГОС (ОПК,3 ОПК-4). СУОС ТПУ (УК 3). <i>CDIO Syllabus</i> (2.1, 2.2, 2.3, 2.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.2, 1.3, 1.5, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Инженерная школа ядерных технологий
 Направление подготовки – 16.04.01 Техническая физика
 Научно-образовательный центр Б.П. Вейнберга

УТВЕРЖДАЮ:
 Руководитель ООП
 _____ Кривобоков В.П.
 (Подпись) (Дата)

ЗАДАНИЕ на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерская диссертация (магистерской диссертации)
--

Студенту:

Группа	ФИО
ОДМ71	Андреевой Марине Андреевне

Тема работы:

Осаждение фотокаталитических плёнок оксида титана с помощью плазмы магнетронного разряда	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе <i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i>	Вакуумная ионно-плазменная установка ТЕМП-74М. МРС с мишенями из титана. Остаточное давление в рабочей камере – 0,0015 Па.
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов <i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i>	Цель работы: получить закономерности влияния температуры отжига на фотокаталитические плёнки оксида титана, полученные при различных режимах магнетронного осаждения. Задачи: 1) определить гистерезис магнетронного разряда при распылении титана в среде $Ar+O_2$ для разных частот импульсов источника питания. Получить режимы осаждения TiO_2 ; 2) получить образцы покрытий оксида титана при различных режимах работы МРС;

	3) изучить свойства полученных покрытий: оптические характеристики, фазовый состав и морфологию поверхности; 4) исследовать влияние фактора температуры отжига на фотокаталитические свойства.
Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей)	1) Осаждение фотокаталитических плёнок оксида титана с помощью плазмы магнетронного разряда; 2) the present work is devoted to experimental studies of photocatalytic titanium oxide films preparation. The films were prepared using a magnetron sputtering system in a mixture of argon and oxygen gases. The optical and photocatalytic characteristics of the films were measured. The effect of the annealing temperature on the photocatalytic properties of TiO₂ films was studied; 3) актуальность; 4) проблема; 5) цель и задачи; 6) вакуумная ионно-плазменная установка ТЕМП-74М; 7) аналитическое оборудование; 8) методика эксперимента; 9) гистерезисные характеристики магнетронного разряда; 10) скорость осаждения плёнок; 11) оптические свойства плёнок TiO₂; 12) фотокаталитические свойства плёнок TiO₂; 13) метод измерения фотокаталитической активности плёнок TiO₂; 14) фотокаталитическая активность плёнок оксида титана; 15) рамановская спектроскопия; 17) морфология поверхности плёнок; 17) защищаемое положение; 18) заключение; 19) доклады и публикации.
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы (с указанием разделов)	
Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Меньшикова Е.В. к.ф.н., доцент ОСГН
Социальная ответственность	Винокурова Г. Ф. к.т.н., доцент ООТД
На иностранном языке	Демидова О.М. старший преподаватель ОИЯ
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
Введение.	

Глава 1. Свойства и получение тонких плёнок оксида титана
1.1 Кристаллическая структура TiO_2
1.2 Принцип действия фотокатализатора на основе оксида титана
1.3 Факторы, влияющие на фотокалитические свойства плёнок
1.4 Химическое осаждение из провой фазы
1.5 Метод магнетронного распыления
1.6 Работа MPC с реактивным газом

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
--	--

Задание выдал:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Зав. лаб. НОЦ Б.П. Вейнберга	Юрьев Ю. Н.	к.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ71	Андреева Марина Андреевна		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО
ОДМ71	Андреевой Марине Андреевне

Школа	ИЯТШ	Отделение школы (НОЦ)	НОЦ Б.П. Вейнберга
Уровень образования	Магистр	Направление/специальность	16.04.01 Техническая физика

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	– Амортизационные отчисления 2671 руб. – Заработная плата 109100,2 руб. – Бюджет затрат НИИ 183819,8 руб.
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	– Тариф на электроэнергию – 5,8 руб. за 1 кВт·ч
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	– Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды – 27.1 %.

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НИИ	– Сравнение с другими схожими материалами – Анализ конкурентных технических решений
2. Планирование процесса управления НИИ: структура и график проведения, бюджет	– Определение трудоемкости выполнения работ – Разработка графика проведения научного исследования. – Бюджет научно – технического исследования (НИИ)
3. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности	Бюджет научно-технического исследования: – расчет материальных затрат; – расчет основной платы исполнителей темы; – накладные расходы; – формирование бюджета затрат.

Перечень графического материала

1. Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений
2. Матрица SWOT
3. Организационная структура проекта
4. Контрольные события проекта
5. График проведения и бюджет НИИ
6. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИИ

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН	Меньшикова Екатерина Валентиновна	к.ф.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ71	Андреева Марина Андреевна		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
ОДМ71	Андреевой Марине Андреевне

Школа	ИЯТШ	Отделение школы (НОЦ)	НОЦ Б.П. Вейнберга
Уровень образования	Магистр	Направление/специальность	16.04.01 Техническая физика

Тема ВКР:

Осаждение фотокаталитических плёнок оксида титана с помощью плазмы магнетронного разряда	
Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	Создание фотокаталитических плёнок оксида титана.
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности: – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.	– ГОСТ 12.2.032-78 ССБТ. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования; – ПНД Ф 12.13.1-03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения).
2. Производственная безопасность: 2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов 2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия	– превышение уровня шума; – повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека; – отклонение показателей микроклимата отсутствие или недостаток естественного света; – работа с газовыми баллонами; – соблюдение электро- и пожаровзрывобезопасности; – использование средств индивидуальной и коллективной защиты.
3. Экологическая безопасность:	– попадание паров газов в атмосферу
4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	– поражение электрическим током; – пожар; – взрыв; – наиболее типичной ЧС является поражение электрическим током.

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
--	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Винокурова Галина Федоровна	к.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ71	Андреева Марина Андреевна		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа включает в себя 123 страницы, 29 рисунков, 48 таблиц, 16 формул, 48 источников литературы.

Ключевые слова: магнетронная распылительная система (МРС); оксид титана; реактивное магнетронное распыление; фотокаталитическая активность, температура отжига.

Объектом исследования являются плёнки оксида титана, полученные с помощью плазмы магнетронного разряда.

Цель работы – получить закономерности влияния температуры отжига на фотокаталитические плёнки оксида титана, полученные при различных режимах магнетронного осаждения.

В процессе работы проводились: экспериментальные исследования работы магнетронных распылительных систем в среде смеси газов (аргон, кислород), получение покрытий оксида титана, измерялись оптические и фотокаталитические характеристики плёнок, исследовали закономерности влияния температуры отжига на фотокаталитическую активность плёнок оксида титана.

Сделан вывод, что отжиг плёнок увеличивает фотокаталитическую активность. Режим осаждения плёнок в реактивной среде магнетронного разряда влияет на их структуру.

В результате работы были получены плёнки оксида титана с дальнейшим отжигом, которые обладают более высокой фотокаталитической активностью по сравнению с плёнками без отжига.

Область применения данного покрытия: в оптике для нанесения на экраны мониторов, окна, зеркала; в медицине в качестве бактерицидных покрытий; в экологии для очистки воды и воздуха.

Оглавление

Введение.....	14
Глава 1. свойства и получение тонких плёнок оксида титана	17
1.1 Кристаллическая структура TiO_2	17
1.2 Принцип действия фотокатализатора на основе оксида титана	18
1.3 Факторы, влияющие на фотокаталитические свойства плёнок	21
1.4 Химическое осаждение из паровой фазы	23
1.5 Метод магнетронного распыления.....	25
1.6 Работа МРС с реактивным газом.....	28
Глава 2. описание экспериментального оборудования и методик исследования свойств покрытий	32
2.1 Вакуумная ионно-плазменная установка ТЕМП-74М.....	32
2.2 Планный магнетрон и источник питания МРС.....	35
2.3 Методика получения тонких плёнок оксида титана	36
2.4 Измерение показателя преломления и толщины плёнки.....	37
2.5 Измерения коэффициента пропускания	39
2.6 Методика определения ширины запрещенной зоны.....	41
2.7 Измерение фотокаталитических свойств	42
2.8 Рамановская спектроскопия.....	43
2.9 Исследование морфологии поверхности плёнки.....	44
2.10 Отжиг плёнки оксида титана	45
Глава 3. осаждение фотокаталитических плёнок оксида титана с помощью магнетронной распылительной системы	46
3.1 Гистерезисные характеристики магнетронного разряда	46
3.2 Скорость осаждения плёнок	47
3.3 Измерение оптических свойств плёнок TiO_2	48
3.4 Расчёт ширины запрещенной зоны	51
3.5 Рамановская спектроскопия.....	53
3.6 Морфология поверхности плёнок	56

3.7 Исследование фотокаталитических свойств плёнок TiO_2	58
Глава 4. финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	61
4.1 Предпроектный анализ.....	61
4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования	61
4.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	62
4.1.3 SWOT-анализ.....	64
4.2 Планирование управления научно-исследовательским проектом	68
4.2.1 Организационная структура проекта	68
4.2.2 Ограничения и допущения проекта	69
4.2.3 Контрольные события проекта.....	69
4.2.4 План проекта.....	71
4.3 Бюджет научного исследования.....	73
4.3.1 Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты.....	74
4.3.2 Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ ..	75
4.3.3 Основная заработная плата	76
4.3.4 Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала	78
4.3.5 Отчисления во внебюджетные фонды.....	78
4.3.6 Накладные расходы	79
4.3.7 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта	79
4.3.8 Реестр рисков проекта	80
4.4 Оценка сравнительной эффективности исследования.....	81
Глава 5. социальная ответственность	85
5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности .	86
5.1.1 Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя) правовые нормы трудового законодательства	86
5.1.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя	87

5.2 Производственная безопасность	91
5.2.1 Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований и мероприятия по снижению их воздействия	91
5.3 Экологическая безопасность	95
5.3.1 Анализ влияния процесса исследования на окружающую среду	95
5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях	95
5.4.1 Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований	95
5.4.2 Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС	97
Заключение	101
Приложение А	104
Список публикаций.....	118
Список используемой литературы	119

Введение

Тонкие плёнки оксида титана обладают широким диапазоном уникальных свойств, в числе которых: высокий коэффициент преломления в видимом спектре, фотокаталитические и антикоррозионные свойства, химическая стойкость. Это обуславливает широкую область применения плёнок TiO_2 в качестве защитных слоев, просветляющих слоев, низкоэмиссионных покрытий, и тонкопленочных фотокатализаторов, позволяющие повысить эффективность технологических процессов очистки воды и воздуха от токсичных органических примесей [1]. Принцип действия тонкопленочного фотокатализатора основан на фотокаталитическом эффекте.

Фотокаталитический эффект заключается в возбуждении химической реакции на поверхности фотокатализатора под действием ультрафиолетовой (УФ) части спектра света. В результате чего на поверхности плёнки образуются мощные окислители, такие как $\text{O}^\cdot$ и $\text{OH}^\cdot$ радикалы, которые разлагают практически любое органическое соединение. Один из методов получения покрытий такого рода является магнетронное распыление.

Факторами, которые оказывают влияние на качество получаемых плёнок и их фотокаталитическую активность, являются интегральное и парциальное давление кислорода, общее давление в рабочей камере, температура подложки и отжига, влияние плазмы на растущую плёнку и т.д.

Все эти факторы зависят от режимов получения плёнок и влияют на их фазовый состав.

Оксид титана существует в виде нескольких кристаллических модификаций анатаз, рутил и брукит.

Анализ использования оксида титана в фотокаталитических процессах показывает, что кристаллическая модификация анатаз, является наиболее фотокаталитически активной и термически стабильной по сравнению с двумя другими (рутил и брукит). Так что получение данной фазы является наиболее перспективной, однако например плёнки, полученные с помощью

магнетронного распыления, не всегда имеют данную структуру, в основном являются аморфными.

Одним из путей увеличения содержания анатаза в плёнках TiO_2 является их отжиг [2]. Поэтому после осаждения оксида титана в плазме магнетронного разряда необходимо отжигать плёнки для получения нужной фазы.

Существует еще одна проблема получения оксидных плёнок магнетронным распылением. Это распыление титана в среде, содержащей кислород, которое делает процесс осаждения нестабильным. Это приводит к существенному ухудшению качества получаемых плёнок. Одним из таких негативных эффектов является гистерезис параметров магнетронного разряда. В зависимости от того, в какой точке на гистерезисной кривой работает магнетрон, во многом будут зависеть фотокаталитические параметры покрытий оксида титана.

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что для получения плёнок TiO_2 с высокой фотокаталитической активностью с помощью магнетронного осаждения в среде $\text{Ar}+\text{O}_2$ необходимо не только правильно выбрать режим осаждения плёнок, но и произвести их дальнейший отжиг.

Таким образом, **цель работы** состоит в получении закономерностей влияния температуры отжига на фотокаталитические плёнки оксида титана, полученные при различных режимах магнетронного осаждения.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Определить гистерезис магнетронного разряда при распылении титана в среде $\text{Ar}+\text{O}_2$ для разных частот импульсов источника питания. Определить режимы осаждения TiO_2 .
2. Получить образцы покрытий оксида титана при различных режимах работы МРС.
3. Изучить свойства полученных покрытий: оптические характеристики, фазовый состав и морфологию поверхности.

4. Исследовать влияние температуры отжига на фотокаталитические свойства.

Глава 1. Свойства и получение тонких плёнок оксида титана

1.1 Кристаллическая структура TiO_2

Оксид титана существует в виде нескольких модификаций. Три основные из них это анатаз, рутил и брукит, характеристики которых приведены в таблице 1.1 [3,4].

Таблица 1.1 – Характеристики кристаллической структуры TiO_2

Параметр	Анатаз	Рутил	Брукит
Кристаллическая структура	Тетрагональная	Тетрагональная	Ромбическая
Параметры элементарной решетки, нм	$a=0,3784$ $c=0,9486$	$a=0,4593$ $c=0,2959$	$a=0,9184$ $b=0,5145$ $c=0,5145$
Количество единиц в ячейке	4	2	8
Плотность, г/см^3	4,05	4,23	4,10
Длина связи Ti-O, нм	0,1937(4) 0,1965(2)	0,1949(4) 0,1980(2)	0,187-0,204
Угол связи O-Ti-O	$77,7^\circ$ $92,6^\circ$	$81,2^\circ$ $90,0^\circ$	$77,0^\circ$ - 105°

Основой кристаллической структуры этих модификаций считаются октаэдры TiO_6 (рисунок 1.1). Октаэдры расположены таким образом, что имеют общие вершины или ребра. В анатазе на один октаэдр приходятся четыре общих ребра, в рутиле два. Это и является причиной различия их характеристик. Ромбическая сингония принадлежит оксиду титана со

структурой брукита. Брукит в природе встречается редко и не часто используется для экспериментальных исследований [1].

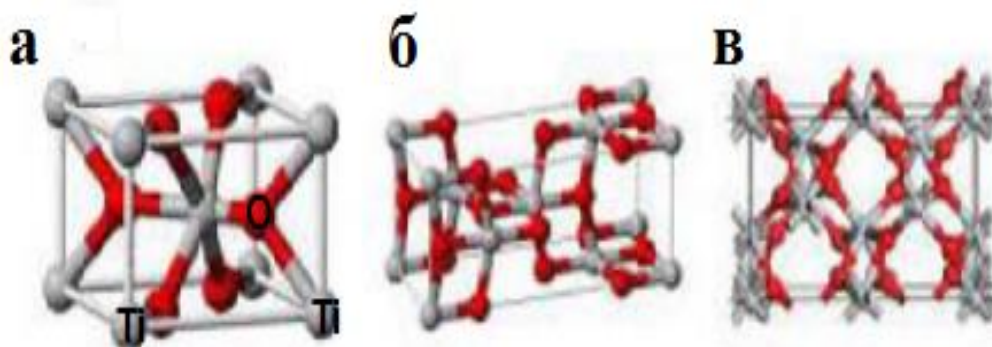


Рисунок 1.1 – Кристаллическая структура TiO_2 : рутил (а), анатаз (б) и брукит (в)

Анатаз и брукит переходят в рутил во время термической обработки при температуре 400 – 700 °C и ~750 °C соответственно.

Переход фазы анатаза в рутил подразумевает преобразование и разрыв связей. Такое преобразование предполагает сокращение параметров элементарной решетки и общее уменьшение объема на 8% [5]. Объемное сокращение объясняет более высокую плотность рутила по сравнению с анатазом. В процессе перехода к рутилу, кристаллические плоскости (112) анатаза сохраняются как плоскости (100) в рутиле. С-ось анатаза значительно больше, чем у рутила, так как анатаз имеет большее число атомов в элементарной ячейке [6].

1.2 Принцип действия фотокатализатора на основе оксида титана

В настоящее время интерес к фотокаталитическим процессам непрерывно растёт. Эти процессы находят обширное использование в качестве фотокаталитического разложения органических соединений, как в растворах, так и в газовой фазе, преобразовании солнечной энергии в химическую и электрическую, создании сенсоров и приборов нанопотоники, процессах органического синтеза.

TiO_2 считается широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны в модификации анатаза равной 3,2-3,4 эВ и рутила 3,0-3,2 эВ, что следует из большого количества литературных данных [7,8].

В полупроводниковых соединениях электроны могут находиться в свободном и связанном состояниях. Принцип действия фотокатализатора изображен на рисунке 1.2.

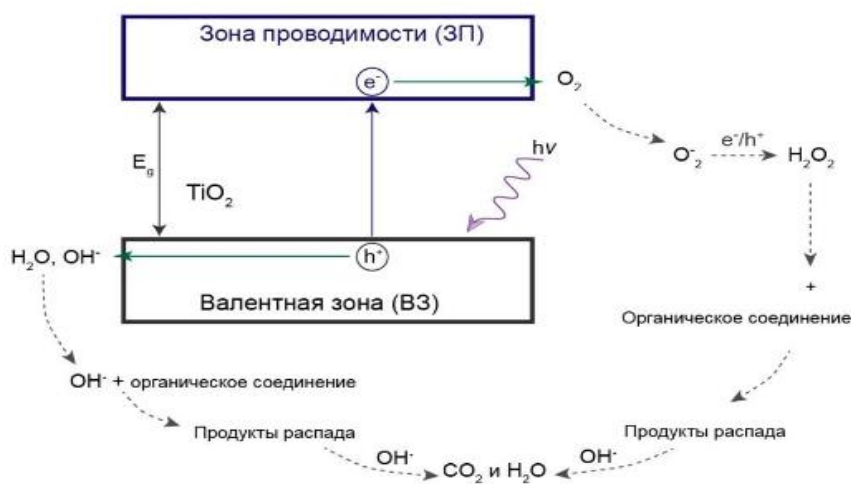


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение основных реакций фотокатализа оксида титана

В свободном состоянии электроны движутся по кристаллической решётке, образованной катионами титан Ti^{4+} и анионами кислорода O_2 . В связанном состоянии электроны взаимодействуют с каким-либо ионом кристаллической решетки и участвуют в образовании химической связи.

Электрон из связанного состояния может перейти в свободное, для этого ему необходимо затратить энергию не менее 3,2 эВ. Эту энергию могут доставить кванты света с длиной волны $\lambda < 390$ нм. При поглощении света в TiO_2 рождаются свободный электрон и электронная вакансия (т.е. дырка h) [9].

Инициирование фотокаталитического окисления можно представить следующим образом [7]:



Электрон и дырка, достаточно подвижные образования и, они двигаются по полупроводнику. Некоторые из них рекомбинируют, а другая часть выходит на поверхность, и удерживаются ею. Электрон и дырка, захваченные поверхностью, считаются вполне конкретными химическими частицами. Время рекомбинации фотоэлектронов равно 10 пс, захват возбуждённых электронной (Ti^{3+}) происходит примерно за 30 пс, что намного больше времени рекомбинации. Например, электрон — это, вероятно, Ti^{3+} на поверхности, а дырка локализуется на решетчатом поверхностном кислороде, образуя O^- , Таким образом, на поверхности оксида образуются чрезвычайно реакционно-способные частицы.

Другими словами, электрон способен реагировать с кислородом, образуя последовательность реакций, показанных на рисунке 1.3.

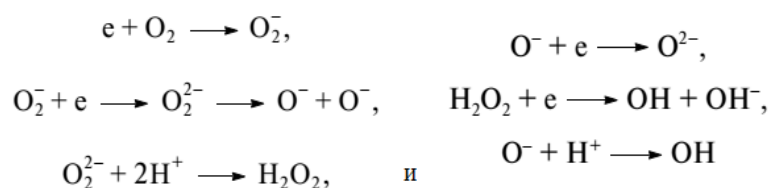


Рисунок 1.3 – Последовательность реакций электрона с кислородом

Таким образом, могут образовываться мощные окислители, такие как O^- и OH^- радикал, способные окислить практически любое органическое соединение. Следовательно, поверхность TiO_2 под действием света становится сильнейшим окислителем [2].

Однако фотокатализ с использованием оксида титана имеет ряд существенных недостатков. Например, ширина запрещенной зоны оксида титана составляет 3,0-3,2 эВ; поглощение света оксидом титана лежит в УФ-области спектра, в результате эффективность работы фотокатализаторов на основе оксида титана под действием видимого излучения составляет менее 10 %. Так же наблюдается недостаточно высокий квантовый выход фотопревращения, что связано с высокой степенью рекомбинации носителей

заряда, низкой удельной поверхностью, а также малой адсорбционной способностью TiO_2 .

1.3 Факторы, влияющие на фотокаталитические свойства плёнок

Важным параметром, по которому судят о качестве фотокаталитических плёнок оксида титана, является их фазовый состав.

По литературным данным можно сказать, что одни исследователи считают фазу анатаза наиболее подходящим для высокой фотокаталитической активности [8,9]. Другие утверждают, что смесь рутила (30-25 %) и анатаза (70-75 %) считается наиболее активным фотокатализатором, чем чистый анатаз [10].

Факторами, которые оказывают наибольшее влияние на качество получаемых плёнок, являются интегральное и парциальное давление кислорода, общее давление в рабочей камере, температура подложки, влияние плазмы на растущую плёнку и т.д.

В работе [11] подробно исследовано влияние интегрального и парциального давления кислорода на фазовый состав плёнок (рисунок 1.4).

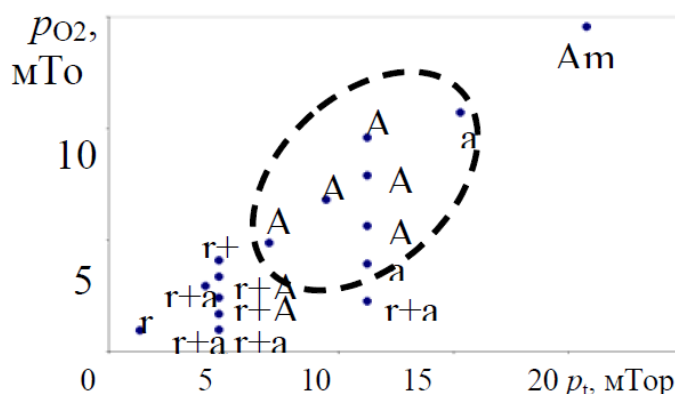


Рисунок 1.4 – Зависимость фазового состава плёнок оксида титана от парциального давления кислорода и интегрального давления: Am – аморфная фаза, A и a – анатаз (высокая и низкая степень кристалличности, r – рутил [11])

Авторы данной работы выявили, что если интегральное давление и парциальное давление кислорода не высокое, то в большей степени образуется смесь фаз рутила и анатаза, тогда как по мере их повышения (более 1×10^{-2} Тор) и увеличение содержания кислорода образуется преимущественно анатаз. Фазовое преобразование в плёнке TiO_2 от рутила к анатазу ведет к увеличению фотокаталитической активности. Плёнки рутила, изготовленные при более низких давлениях, характеризуются очень низкой эффективностью разложения. При этом наиболее высокие показатели фотокаталитической активности были получены в плёнках, выделенных на рисунке 1.4 пунктирной линией [11].

Авторы работы [12] установили, что соотношение между фазами зависит от парциального давления кислорода и от температуры подложки (рисунок 1.5).

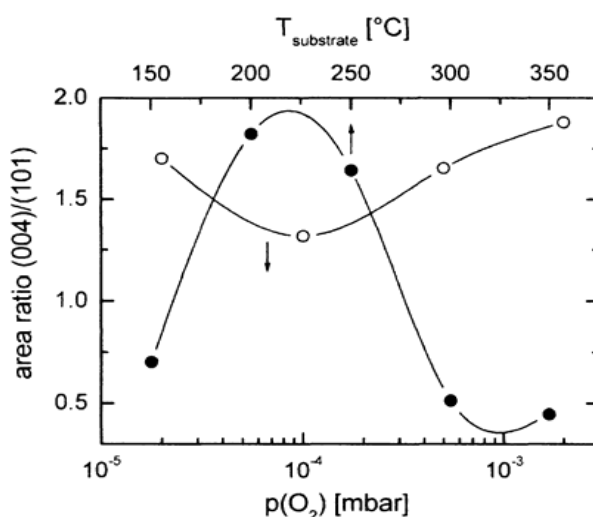


Рисунок 1.5 – Зависимость кристаллической структуры плёнок TiO_2 от давления кислорода и температуры подложки [12]

Из рисунка 1.5 можно сказать, что относительная доля кристаллитов анатаза с плоскостями (004) при увеличении давления кислорода растёт, а при температуре подложки 200-250 °C имеет максимум кристаллитов анатаза с плоскостями (004).

Существуют несколько путей увеличения содержания анатаза в плёнках TiO_2 . Один из них это отжиг плёнок при высоких температурах, который можно проводить как при синтезе покрытия, так и после него. Однако температура,

при которой достигалась максимальная степень содержания анатаза, составляла 700°C. Такой режим осаждения не подходит для подложек с невысокой температурой плавления [13].

Таким образом, на фотокаталитические свойства оксида титана влияет фазовый состав, который в первую очередь зависит как от температуры отжига, парциального давления кислорода и инертного давления, так и от метода получения покрытий такого рода.

Методы получения фотокаталитических плёнок условно можно разделить на две группы – химические и физические.

1.4 Химическое осаждение из паровой фазы

Химическое осаждение из газовой фазы это метод получения тонких плёнок при помощи высокотемпературных химических реакций разложения или взаимодействия газообразных прекурсоров на подложке.

Метод химического осаждения практически не имеет ограничений по химическому составу покрытий. Все присутствующие частицы могут быть осаждены на поверхность материала. Какие покрытия при этом образуются, зависит от комбинации материалов и параметров процесса. Если он протекает при заполнении пространства реакционным газом (кислородом, азотом или углеводородом), то происходит нанесение оксидных, нитридных и карбидных покрытий. При этом происходит химическая реакция между атомами осаждаемых металлов и молекулами реакционного газа. Состав покрытия зависит от парциального давления реакционного газа и скорости осаждения покрытия. При химическом осаждении происходят химические реакции на или около поверхности покрываемого материала [14-15].

При процессе CVD в камеру покрытия подается смесь газов. Для протекания необходимых химических реакций требуется температура до 1100°. Это необходимое условие существенно ограничивает число материалов, на

которые можно нанести покрытие методом CVD. Если твердые сплавы выдерживают такой нагрев практически без последствий, то термобработанные быстрорежущие стали теряют все свои свойства в результате отпуска.

Для получения фотокаталитических плёнок оксида титана применяют разные виды газофазных методов. Некоторые результаты получения плёнок TiO_2 с их помощью приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Результаты химических газофазных методов получения плёнок TiO_2

Метод осаждения	$P_{\text{общ}},$ Па	$T_{\text{подложки}},$ К	Толщина, нм	Структура	Примечание
Химическое газофазное осаждение (CVD) [16]	31	600	160	A	Скорость осаждения не выше 11 нм/мин
Химическое газофазное осаждение, активированное плазмой (PECVD) [17]	50	-	50-200	Am+a	После отжига при 900 °С наблюдается фаза R
Химическое газофазное осаждение из металлоорганического соединения (MOCVD) [18]	600	573	100	a	После отжига при 1373 °С наблюдается фаза R

Примечание: Am – аморфная фаза, A и a – анатаз (высокая и низкая степень кристалличности, R – рутил.

Результаты из таблицы 1.2 свидетельствуют о том, что температура подложки, общее давление в камере оказывают значительное влияние на фазовый состав плёнок оксида титана.

Процессы CVD происходят в вакууме при давлениях между 50 и 1000 Па. В результате обеспечивается нанесение покрытия на всю поверхность изделия. Для получения одинаковых свойств во всем объеме камеры покрытия (особенно большой) необходимо обеспечить оптимальные потоки газа. Для

этого применяется специальная система подачи газа, так называемый газовый душ. Установки CVD, как правило, имеют довольно большой размер.

Газофазные методы имеют ряд преимуществ, таких, как возможность получать высокоплотные и чистые материалы. Так же процесс осаждения плёнок осуществляется в относительно дешевом оборудовании, и позволяет наносить покрытия на детали любой формы.

Недостаток данных методов — химическая и пожарная опасность, обусловленная токсичностью, коррозионной агрессивностью, горючестью и взрывоопасностью газового прекурсора.

Относительную трудность представляет также осаждение многокомпонентных материалов со строго контролируемой стехиометрией, что связано с различием в скоростях испарения используемых прекурсоров .

В связи с этим, особое внимание направлено на изучение физических методов осаждения плёнок оксида титана.

1.5 Метод магнетронного распыления

В настоящее время самым распространенным физическим методом получения покрытий оксида титана является магнетронное осаждение, действие которого основано на распылении материала катода при его бомбардировке ионами рабочего газа, образующимися в плазме аномального тлеющего разряда [19].

Принцип работы МРС заключается в следующем. Магнитное поле, создаваемое магнитной системой, захватывает и удерживает электроны, которые находятся в остаточной атмосфере вакуумной камеры при давлениях 10^{-3} - 10^{-5} Па. После подачи электрического смещения вблизи поверхности мишени возникает ловушка из полей.

В области ловушки электроны задерживаются и, двигаясь в ней по сложным траекториям, успевают провести несколько актов ионизации частиц

рабочего газа [20]. Конструкция магнетронного распылителя представлена на рисунке 1.6.

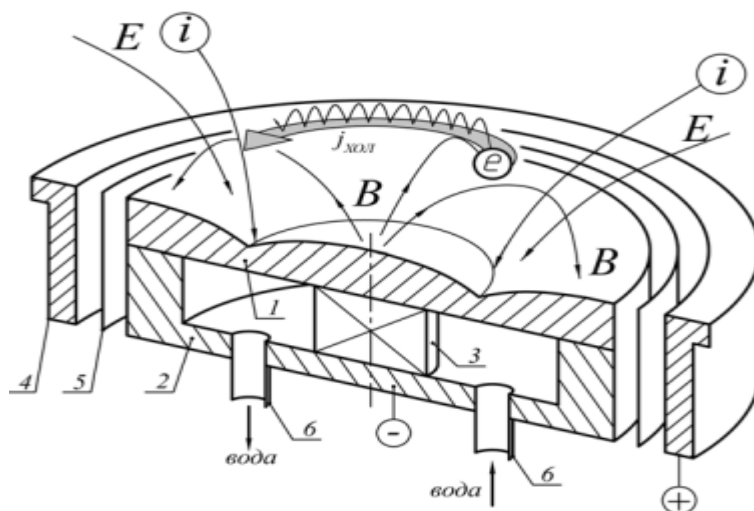


Рисунок 1.6 – Магнетронная распылительная система: 1 – катод–мишень, 2 – магнитопровод, 3 – магнит, 4 – анод, 5 – электростатический экран, 6 – штуцер подачи воды

Одновременно в магнитной ловушке происходит увеличение количества ионов, создающих над поверхностью мишени положительный заряд, вследствие чего возрастает интенсивность бомбардировки зоны эрозии мишени. Этот положительный заряд является виртуальным анодом, и практически всё падение приложенного к катоду потенциала происходит в пространстве между ним и мишенью.

В этой области под действием электрического поля происходит ускорение ионов. Короткое расстояние и большая масса обеспечивают движение ионов к мишени по прямолинейным траекториям. Сталкиваясь с поверхностью, они выбивают из нее атомы и инициируют выход вторичных электронов.

За счет локализации плазмы у поверхности катода имеет место большая удельная мощность, рассеиваемая на мишени, а также плотность ионного тока. Это позволяет достигать достаточно существенных скоростей осаждения и низких рабочих давлений, что обеспечивает более чистые плёнки [21-22]. Для охлаждения мишени внутрь корпуса МРС подается вода.

Преимуществами МРС являются:

- высокие скорости нанесения покрытия (более чем в десять раз по сравнению с катодным распылением);
- невысокие тепловые нагрузки на подложку, что важно при нанесении покрытий на полимерные подложки;
- возможность нанесения покрытий сложного состава из сплавов;
- возможность нанесения покрытий в среде реактивного газа (оксиды, нитриды, карбиды);
- возможность нанесения покрытия с хорошей воспроизводимостью по толщине и составу на подложки больших размеров (эта особенность МРС определяет их подавляющее преимущество перед остальными системами при нанесении покрытий на рулонные и листовые материалы);
- возможность использовать МРС в технологических линиях с непрерывным нанесением покрытий, за счет большого запаса материала в распыляемом катоде (время напыления от 5 до 20 дней).

К недостаткам магнетронных распылительных систем следует отнести:

- нестабильность реактивных процессов при нанесении оксидов нитридов и карбидов металлов и, как следствие, необходимость применения сложных систем контроля и управления разрядом.

Влияние параметров источника питания магнетронной распылительной системы (МРС) и температуры подложки на фазовый состав покрытий было исследовано многими авторами и обобщено в работе [11]. Результаты этого анализа представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Зависимость фазового состава плёнок TiO_2 от условий осаждения

Метод осаждения	$P_{\text{общ}},$ мТор	$P_{\text{O}_2},$ мТор	$T_{\text{подл}},$ °C	Структура	Толщина, нм
Реактивное распыление на постоянном токе [23]	0,1	0,1	-	A + r	25-35
Импульсное реактивное магнетронное распыление [24]	3,75	-	200	A	100-200
Магнетронное ВЧ распыление [25]	10	1	300	Am	-

Примечание: Am – аморфная фаза, A и a – анатаз (высокая и низкая степень кристалличности, r– рутил.

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что температура подложки, парциальное давление кислорода и общее давление в камере оказывают значительное влияние на фазовый состав плёнок оксида титана и их фотокаталитическую активность [11]. Однако метод MPC связан с такого рода проблемой как, осаждение плёнок в среде содержащий кислород, которые делают процесс осаждения нестабильным.

1.6 Работа MPC с реактивным газом

Метод MPC с реактивным газом предусматривает использование химически активных газов, способных взаимодействовать с материалом распыляемой мишени для установленного изменения состава формируемых плёнок. Для синтеза плёнок установленного состава применяют эффект увеличения химической активности молекул реактивного газа в электрическом разряде и энергетической активации поверхности осаждаемой плёнки. Состав формируемых плёнок можно регулировать путём замены реактивного газа и изменением его парциального давления.

Процесс реактивного магнетронного распыления (при использовании O_2 в качестве реактивного газа) условно можно поделить на три составляющие: металлический режим, переходная область, оксидный режим.

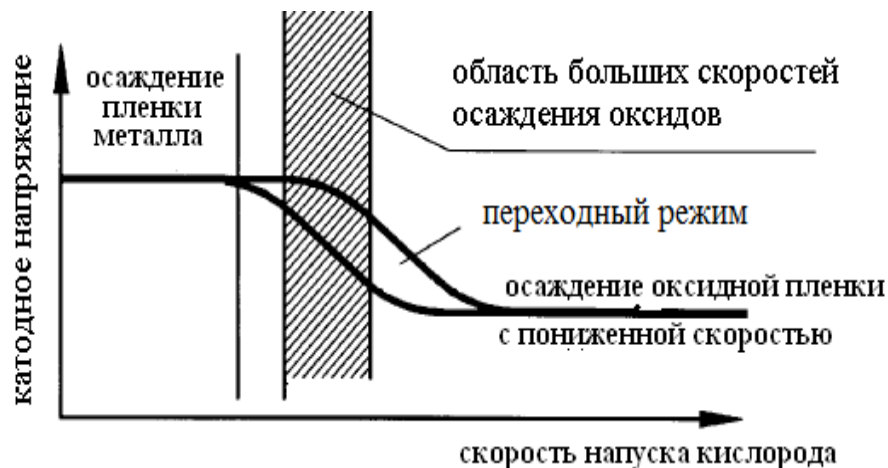


Рисунок 1.7 – Зависимость напряжения на катоде от напуска кислорода в камеру при постоянной мощности разряда

Большой интерес представляет переходный режим. В таком режиме происходит процесс напыления оксида металла с высокой скоростью. Но распыление в этой области приводит к ряду проблем, которые делают процесс осаждения нестабильным.

Это приводит к существенному ухудшению качества получаемых плёнок. Одним из таких эффектов является гистерезис параметров магнетронного разряда. Гистерезисные характеристики в реактивном магнетронном разряде возникают вследствие разности свойств исходного материала мишени и его соединения с реактивным газом, в частности из-за различий в коэффициенте распыления чистого металла и его оксида. Поэтому так важны данные о коэффициентах распыления оксидов на поверхности мишени и их соотношения с коэффициентами распыления исходного материала мишени. Гистерезис разряда зависит как от количества кислорода в камере, так и от параметров источника питания. В зависимости от того, в какой точке на гистерезисной кривой работает магнетрон, во многом зависят параметры покрытий оксида титана.

Процесс осаждения возможен лишь в том случае, когда реализуется стабилизация работы магнетрона в рабочей точке. На рисунке 1.8 представлен гистерезис парциального давления кислорода при распылении титана в среде Ar/O₂ при управлении расходом газа.

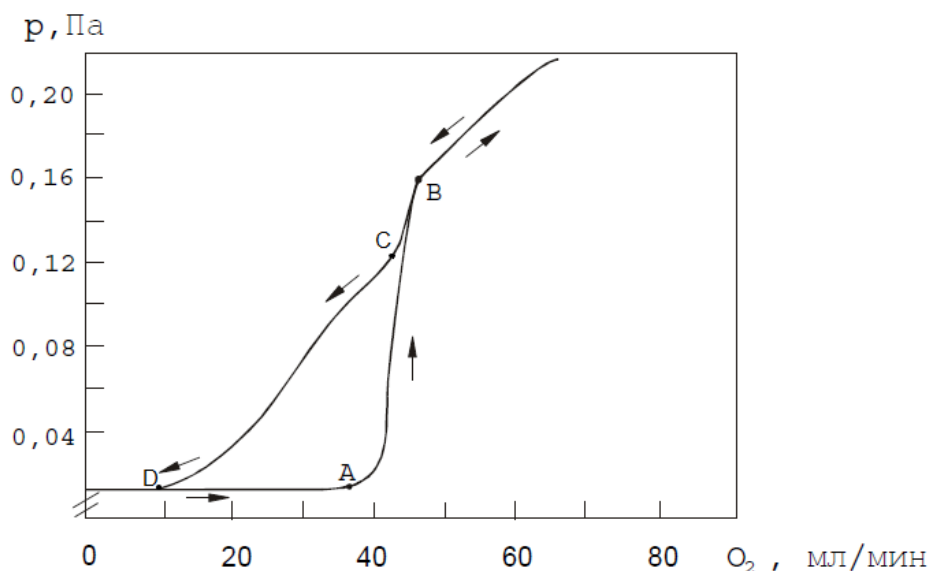


Рисунок 1.8 – Гистерезис парциального давления кислорода при распылении Ti в среде Ar/O₂ при управлении расходом газа [26]

Парциальное давление кислорода остается практически неизменным до точки А, весь поступающий O₂ расходуется на образовании оксидной пленки на мишени, стенках камеры, откачивается вакуумной системой. При этом на начальном отрезке (до точки А) мишень остается чистой от окислов. Участок АВ описывает резкое окисление мишени, что приводит к уменьшению скорости её распыления. Снижается скорость поглощения кислорода растущей пленкой, поэтому при заданной скорости потока кислорода в камеру происходит скачкообразное изменение значения его парциального давления до значения в точке В. Дальнейший рост парциального давления O₂ в камере в основном определяется скоростью откачки, мишень полностью окислена.

При уменьшении потока кислорода до значения в точке В парциальное давление в камере остаётся такой же, как и при увеличении потока кислорода. Очистка мишени от окисла происходит с некоторой задержкой, что видно по

значению потоков O_2 в камеру на участке CD, при которых происходит выход работы магнетрона в металлический режим. Несовпадение скоростей потока O_2 в камеру при уменьшении его потока (CD) со скоростью потока, при которой мишень окисляется (AB), отражает инерционный характер процесса очистки мишени [27].

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод о том, что свойства плёнок оксида титана зависят от многих факторов, таких как температура подложки, температура отжига, парциальное давление кислорода в рабочей камере, общее давление в камере и метода получения.

Глава 2. Описание экспериментального оборудования и методик исследования свойств покрытий

В настоящем разделе представлено описание экспериментальных и аналитических установок их рабочие характеристики и конструктивные особенности, при помощи которых происходило выполнение данной исследовательской работы.

2.1 Вакуумная ионно-плазменная установка ТЕМП-74М

Вакуумная напылительная установка ТЕМП-74М предназначена для нанесения тонких плёнок методом магнетронного распыления металлических материалов и сплавов на поверхность подложки. Процесс нанесения покрытия происходит в вакуумной камере в диапазоне рабочих давлений $0.1 \div 0.5$ Па.

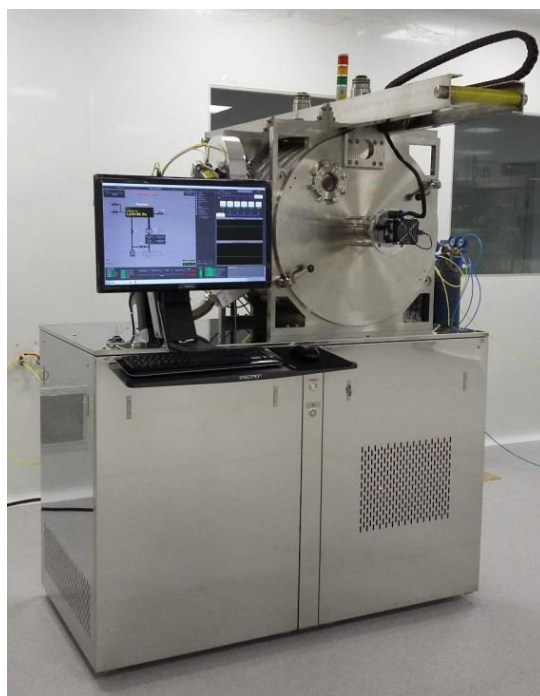


Рисунок 2.1 – Общий вид экспериментальной установки

Внутри вакуумной камеры расположены:

- 6 протяженных магнетронов (3 на внешней, 3 на внутренней стороне относительно карусели);
- 2 ионных источника; нагреватель;
- заслонка;
- карусель с 20 съемными кассетами;
- кассета с 2 контактными устройствами для датчиков сопротивления (под размер датчика 30x4 мм), датчиком температуры (термосопротивление платиновое ЭЧП-40), окном для установки керамической пластины, размером 30x24 мм (для контроля сопротивление квадрата резистивной пленки и толщины проводникового слоя после напыления);
- смотровое окно, диаметром 4 дюйма;
- вакуумный ввод вращения карусели с гермовводом для ввода контактов датчиков сопротивления и температуры;
- вакуумный ввод вращения заслонки.

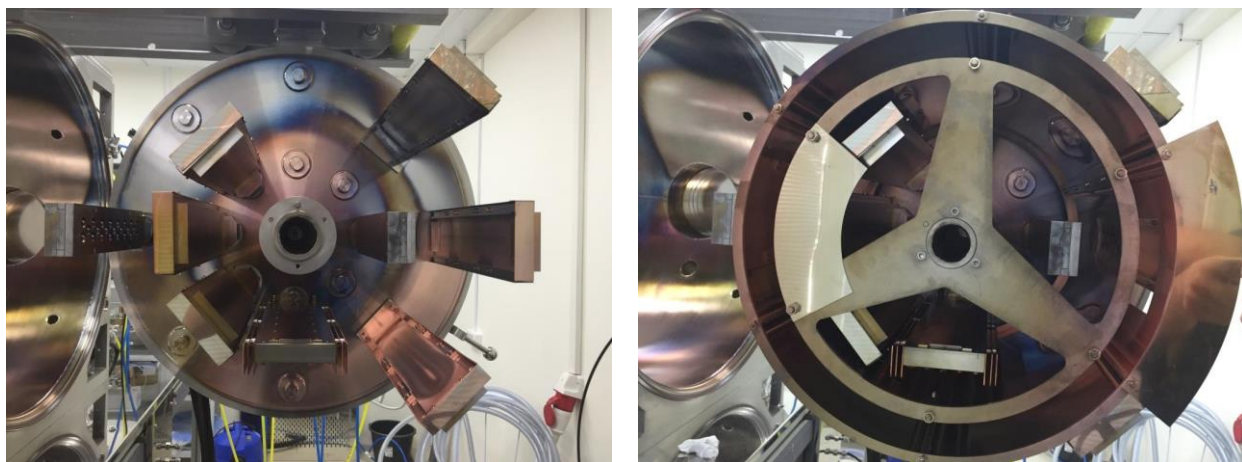


Рисунок 2.2 – Вакуумная камера изнутри

Система вакуумирования установки состоит из:

- вакуумного затвора VAT 16246-PA21;
- турбомолекулярного насоса КУКУ-1300Е (скорость откачки по N₂ 1300 л/с);
- вакуумных клапанов XLA-40-M9, XLD-40-M9 и XSA2-32S-5DZ;

- датчика низкого вакуума BOC Edwards APG100-XLS;
- широкодиапазонного датчика вакуума WRG-S-NW25;
- форвакуумного насоса BOC Edwards XDS-35i (скорость откачки 35 м³/ч; предельное давление: 7×10⁻² мбар).

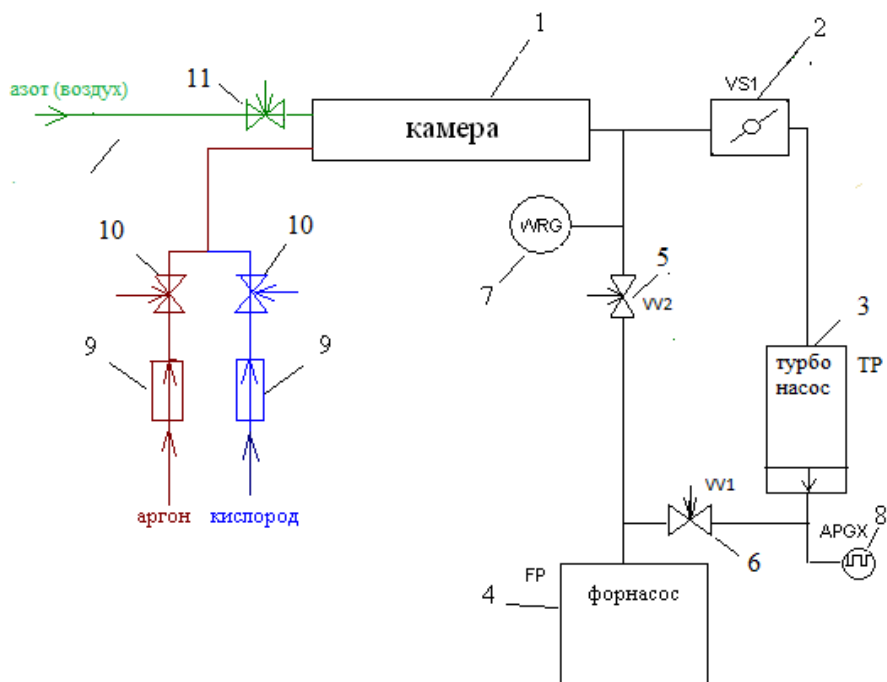


Рисунок 2.3 – Вакуумная схема установки ТЕМПИ-74М:

1 – вакуумная камера, 2 – вакуумный затвор, 3 – турбомолекулярный насос, 4 – форвакуумный насос, 5 – форвакуумный клапан, 6 – байпасный клапан, 7 – датчик вакуума широкодиапазонный, 8 – датчик вакуума, 9 – контроллер потока газа PRG-10, 10 – клапан пневматический, 11 – клапан напуска в камеру

Установка может работать в ручном и автоматическом режимах. Напылительная установка снабжена системой мониторинга параметров процесса. Все технологические данные можно просматривать на ЖК-дисплее компьютера. Управление компьютером осуществляется с помощью мыши и клавиатуры.

2.2 Планарный магнетрон и источник питания MPC

На планарной магнетронной распылительной системе в среде $\text{Ar}+\text{O}_2$ производилось осаждение фотокаталитических плёнок оксида титана. Мишень была из титана марки BT-1-0 размером 375x75x8 мм.

При осаждении TiO_2 был использован источник питания магнетрона APEL-M-5PDC-800-3 в импульсном режиме. Основные параметры источника питания MPC приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Технические характеристики источника питания [28]

Источник питания магнетрона	Источник питания APEL-M-5PDC-800-3
	
Максимальная потребляемая мощность	5,6 кВт
Выходное напряжение	3 ÷ 380 В, 50/60 Гц
Диапазон регулирования выходного тока	0,10 ÷ 6,30 А с шагом 0,01 А
Диапазон регулирования выходной мощности	0,10 ÷ 5,00 кВт с шагом 0,01 кВт
Тип выходного напряжения	постоянное, импульсное
Диапазон регулирования частоты импульсов	1 ÷ 100 кГц с шагом 1 кГц
Диапазон регулирования коэффициента заполнения импульсов	10 ÷ 80% с шагом 1%
Режимы стабилизации	ток, напряжение, мощность
Точность стабилизации	не хуже 3%

2.3 Методика получения тонких плёнок оксида титана

Осаждение тонких плёнок оксида титана производилось при следующих параметрах: остаточный вакуум не более $1,5 \cdot 10^{-3}$ Па, рабочее давление $0,3 \div 0,4$ Па. Поток аргона в рабочую камеру поддерживался постоянным $Q(\text{Ar}) = 6,5 \text{ см}^3/\text{мин}$, а поток кислорода изменялся и был равен 6,0 и $7,5 \text{ см}^3/\text{мин}$.

В таблице 2.2 представлены параметры режимов осаждения оксида титана.

Таблица 2.2 – Параметры режимов осаждения TiO_2 .

№ образца	$P_{\text{раб.}}, \text{ Па}$	$Q(\text{Ar}), \text{ см}^3/\text{мин}$	$Q(\text{O}_2), \text{ см}^3/\text{мин}$	$I, \text{ А}$	$U, \text{ В}$	$f, \text{ кГц}$
1	0,34	6,50	6,00	4,44	432	1
2	0,36		7,50	4,53	420	1
3	0,32		6,00	4,37	447	20
4	0,33		6,00	4,32	453	30
5	0,35		7,50	4,27	455	30
6	0,31		6,00	4,38	452	40
7	0,36		7,50	4,25	462	40
Примечание: $W = 2 \text{ кВт}$, импульсный режим работы источника питания; коэффициент заполнения $D = 80 \%$; режим стабилизации по мощности.						

Процесс осаждения оксида титана производился следующим образом. После достижения требуемого остаточного вакуума осуществлялась тренировка мишени магнетрона. Далее выполнялся выход в рабочий режим с последующим осаждением плёнок TiO_2 . Время напыления составляло от 60 до 75 минут. Покрyтия наносились на подложки из стекла и кремния. Толщина полученных плёнок составляет $(100 \pm 2) \text{ нм}$.

2.4 Измерение показателя преломления и толщины плёнки

Измерение показателя преломления, толщины покрытий и показателя поглощения производилось на спектральном эллипсометре «Эллипс-1891», который представлен на рисунок 2.4. Он специализирован для прецизионных измерений толщин наноразмерных плёнок. Так же оптических характеристик тонкоплёночных структур и спектральных зависимостей оптических констант поверхностей разных материалов (металлов, полупроводников, диэлектриков и др.), в том числе анизотропных и жидких [29].



Рисунок 2.4 – Общий вид эллипсометра «Эллипс-1891»

В основу комплекса положена быстродействующая статическая методика эллипсометрических измерений [30].

Алгоритмы считывания сигналов и расчета рабочих характеристик гарантируют высокую чувствительность, нужную для проведения измерений с высочайшим спектральным разрешением.

Таблица 2.3 – Характеристики эллипсометра «Эллипс 1891»

Характеристика	Значение
Источник света	галогенная лампа
Спектральный диапазон, нм	350 - 1000 нм
Время измерения	
на одной длине волны	1 мс
полный спектр	8–20 сек
Диаметр светового пучка	3 мм
Углы падения света, фиксированно	45°, 50°, 55°, 60°, 65°, 70°, 90°
ручное перемещение	25 мм по осям X.Y
Вертикальное перемещение	0–20 мм
Регулировка наклона плоскости предметов	2°
Ручное перемещение	25 мм по осям X.Y
Вертикальное перемещение	0–20 мм
Оптические и механические компоненты	
Монохроматор	Малогабаритный, быстродействующий, с вогнутой дифракционной решеткой
Поляризатор	Призма Глана-Тейлора
Анализатор	Призма Волластона
Компенсатор	Ахроматический фазосдвигающий элемент типа Ромб Френеля
Фотоприемник	Два кремниевых двухэлементных фотоприемника

Использование новой измерительной схемы обеспечивает быстрое сканирование всего спектра или отдельных участков спектра с повышенным спектральным разрешением.

2.5 Измерения коэффициента пропускания

Спектрофотометр СФ-2000 предназначен для определения спектров пропускания, отражения, оптической плотности твердых материалов и жидкости в диапазоне длин волн 190-1100 нм [31].

Внешний вид спектрофотометра СФ-2000 изображен на рисунок 2.5.



Рисунок 2.5 – Внешний вид спектрофотометра СФ-2000

Таблица 2.4 – Характеристики спектрофотометра СФ-2000

Характеристика	Значение
Спектральный диапазон измерений, нм	190 - 1100
Оптическая схема	Однолучевая
Монохроматор	Аберрационно-скорректированная вогнутая нарезная решетка
Спектральный диапазон измерений, нм	190 - 1100
Оптическая схема	Однолучевая
Характеристика	Значение

Диапазон измерения	
-коэффициентов пропускания, %	0,1 - 200
-оптической плотности, ед. ОП	-0,3 - 3,0
Фотометрическая точность	
-при измерении коэффициентов пропускания, %	+0,1 при 10% у 550 нм
-при измерении оптической плотности, ед. ОП	+0,005 при ОП=1,0 у 550 нм
Фотометрическая воспроизводимость	
-при измерении коэффициентов пропускания, %	0,01 при 10% у 550 нм
-при измерении оптической плотности, ед. ОП	0,0005 при ОП=1,0 у 550 нм
Погрешность установки длин волн, нм	
-в диапазоне от 200 до 390 нм	+0,4
-в диапазоне от 390 до 1100 нм	+0,8
Точность воспроизведения длины волны, нм	0,004
Наименьшая ширина спектральной щели, нм	1,0
Коррекция базовой линии	Автоматическая корректировка

Оптическая схема конструкции такова, что ультрафиолетовый и видимый каналы действуют совершенно отдельно, что исключает их взаимное влияние. Все составляющие, действующие на фокусировку, выделение спектрального интервала и детектирование индивидуально оптимизированы для каждого из каналов. В спектрофотометре используются высококлассные оптические элементы с кварцевым покрытием для получения качественных характеристик пропускания с наименьшим светорассеянием. В качестве источников УФ-излучения используются высококачественные дейтериевые лампы Hamamatsu, а в канале видимого света - галогеновые лампы Philips, имеющие превосходные свойства свечения и надежности.

Детекторами излучения используют ПЗС-линейки с высочайшими параметрами по чувствительности и разрешению. Малая спектральная ширина щели 1 нм позволяет фиксировать практически любой спектр без искажений.

Скоростной интерфейс взаимосвязи с компьютером (USB) гарантирует быстрый двунаправленный обмен данными с компьютером.

2.6 Методика определения ширины запрещенной зоны

Исследование фазового состава тонких плёнок является очень сложной экспериментальной задачей. Известно, что у тонкоплёночного оксида титана ширина запрещенной зоны лежит в промежутке (3,0 – 3,4) эВ [7-8]. Таким образом, по характеру изменения значений ширины запрещенной зоны можно судить о возможном присутствии той либо другой фазы. Для его приблизительной оценки используется методика, основанная на вычислении ширины запрещённой зоны (E_g) из края собственного поглощения света полупроводником и связанная с возбуждением валентного электрона в зону проводимости за счет поглощаемой энергии фотона [32-34].

Край поглощения определяется при прямых и не прямых переходах как соотношение:

$$\alpha = -\frac{\ln(T)}{d}, \quad (2.1)$$

где T – коэффициент пропускания, d – толщина плёнки.

Связь между краем поглощения и шириной запрещенной зоны реализуется в формуле:

$$\alpha = (h\nu - E_g)^m, \quad (2.2)$$

где m – коэффициент, характеризующий процесс оптического поглощения; $h\nu$ – энергия фотонов (эВ).

В оксиде титана возможны прямые оптические и не прямые оптические переходы с участием фотонов. Для случая непрямого разрешенного перехода коэффициент m равен «2», а для прямого разрешенного перехода $m = 1/2$.

Оптическое поглощение тонкоплёночного TiO_2 лучшим образом описывается в случае непрямого разрешенного перехода [34].

Строится зависимость коэффициента пропускания от длины волны света. На основе этой зависимости и приведенным выше формулам (2.1) и (2.2), построить зависимость вида $(\alpha \cdot E)^{1/2}$ от энергии фотонов для экспериментальных плёнок.

При помощи экстраполяции линейных участков в этой зависимости к оси X, нужно найти значения E_g для всех образцов.

2.7 Измерение фотокаталитических свойств

На полученных плёнках мерилась фотокаталитическая активность по методике, описанной в работах [35, 36].

Методика измерения состоит в следующем:

1. Приготавливался водный раствор метилена синего с концентрацией 1мМоль/литр. Он был применен в качестве «загрязнителя».
2. Образцы, которые помещались в раствор, выдерживались в нем в течение 1 часа. Это необходимо для того, чтобы раствор как можно более сильно осел на поверхности плёнки.
3. После этого стекло извлекалось из раствора и помещалось в темную среду для сушки в течение 30 минут.
4. Затем с помощью спектрофотометра измерялся коэффициент пропускания T_0 плёнки.
5. Далее производилось облучение поверхности образца УФ светом в течение 30 минут с последующим измерением коэффициента пропускания T_i .
6. Значение фотокаталитической активности плёнок (ΔABS) определялось по соотношению:

$$\Delta ABS = Ln\left(\frac{T_0}{T_i}\right), \quad (2.3)$$

где T_0 – коэффициент пропускания плёнки до облучения, T_i – коэффициент пропускания плёнки после облучения УФ светом.

Коэффициенты пропускания плёнок TiO_2 были измерены на спектрофотометре СФ - 2000 в диапазоне от 200 до 800 нм длин волн.

2.8 Рамановская спектроскопия

Рамановская спектроскопия это один из часто используемых методов для анализа химического состава тонких плёнок.

Измерение рамановских спектров производилось на комплексе Centaur U HR, имеющем в своем составе сканирующий зондовый микроскоп, конфокальный микроскоп/спектрометр с двойной дисперсией, конфокальный лазерный микроскоп и оптический прямой микроскоп.

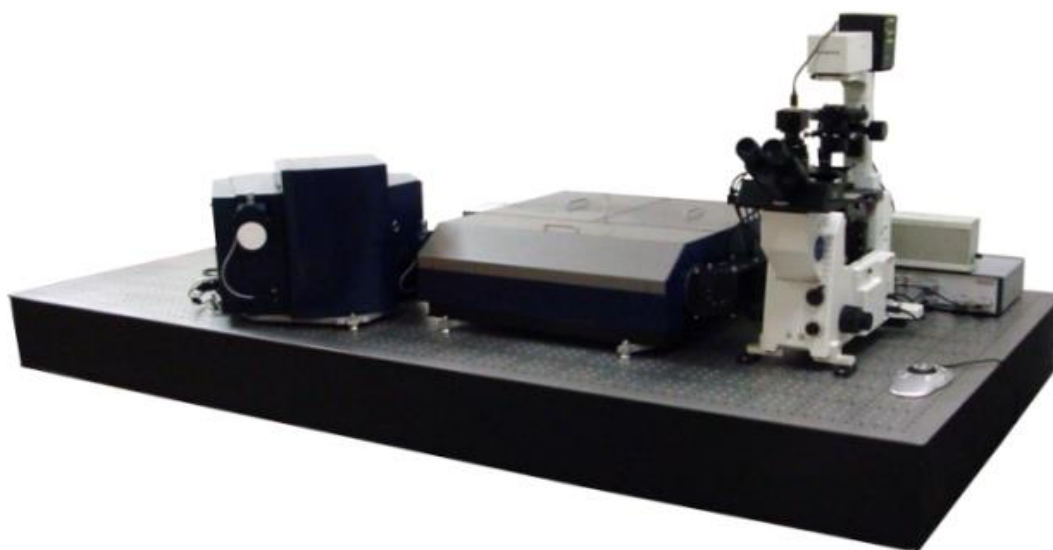


Рисунок 2.6 – Внешний вид комплекса Centaur U HR

Главной отличительной особенностью установки Centaur U HR является возможность измерения рамановских спектров вблизи линии возбуждения до 20 см^{-1} и высоким спектральным разрешением ($0,01\text{ нм}$). Все имеющиеся на рынке аналоги способны измерять спектры $100\text{-}200\text{ см}^{-1}$ в силу классической конструктивной особенности, связанной с применением краевых режекторных фильтров, что и ограничивает их возможности. Монохроматор в Centaur HR имеет уникальную оптическую схему, устраняющую этот недостаток без использования краевых фильтров [37].

2.9 Исследование морфологии поверхности плёнки

Морфология поверхности оксида титана была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) серии Zeiss Supra 55.

Zeiss Supra 55 легко обеспечивает работу на предельных разрешениях, свойственных оборудованию, использующему технологии «In-lens» (встроенные в колонну детекторы).



Рисунок 2.7 – СЭМ серии Zeiss Supra 55

Таблица 2.5 – Основные технические характеристики Zeiss Supra 55

Пространственное разрешение	1.0 нм при 15 кВ 1.7 нм при 1 кВ 3.5 нм при 0.2 кВ
Источник электронов	Автоэмиссионный (термоэмиссионного типа) Стабильность лучше, чем 0.2% в час
Диапазон ускоряющих напряжений	20 В ÷ 30 000 В
Диапазон рабочих токов	4 пА — 10 нА (40 нА опционально)
Встроенные детекторы	1) AsB 2) In-lens SE 3) Детектор вторичных электронов Эвернхарта-Торнли 4) ИК-камера для обзора рабочей камеры
Диапазон низкого вакуума	1÷133 Па
Графика	С разрешением не хуже 3072 x 2304 пикселей
Вакуумная система	Полностью безмасляная

Одной из уникальных особенностей серии SUPRA является легендарная технология GEMINI. Конструкция электронно-оптической колонны GEMINI такова, что в каких бы режимах вакуума, ускоряющих напряжений или увеличений не происходила работа — прибор всегда будет выдавать прекрасные результаты.

Оборудование на базе технологии GEMINI является незаменимым при работе в любой из областей наноисследований.

2.10 Отжиг плёнки оксида титана

Отжиг плёнки оксида титана осуществлялся с помощью лабораторной печи марки ATS (APPLIED TEST SYSTEMS) модели NRTL серии 3210 в течении 30 минут при температуре от 300 до 600 °C с шагом 100 °C.

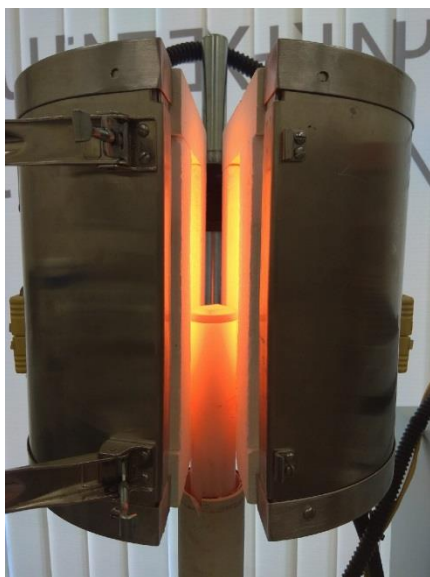


Рисунок 2.8 – Внешний вид печи и система контроля температурой

Глава 3. Осаждение фотокаталитических плёнок оксида титана с помощью магнетронной распылительной системы

3.1 Гистерезисные характеристики магнетронного разряда

Для получения рабочих режимов осаждения TiO_2 при реактивном магнетронном распылении был измерен гистерезис магнетронного разряда. Поток аргона в рабочую камеру был постоянный $Q(\text{Ar}) = 6,5 \text{ см}^3/\text{мин}$. Поток кислорода изменялся в диапазоне от 0 до $10,5 \text{ см}^3/\text{мин}$. Гистерезис магнетронного разряда для источника питания в импульсном режиме с рабочей частотой 1 кГц и 40 кГц при коэффициенте заполнения 80% и мощностью 2 кВт представлен на рисунке 3.1.

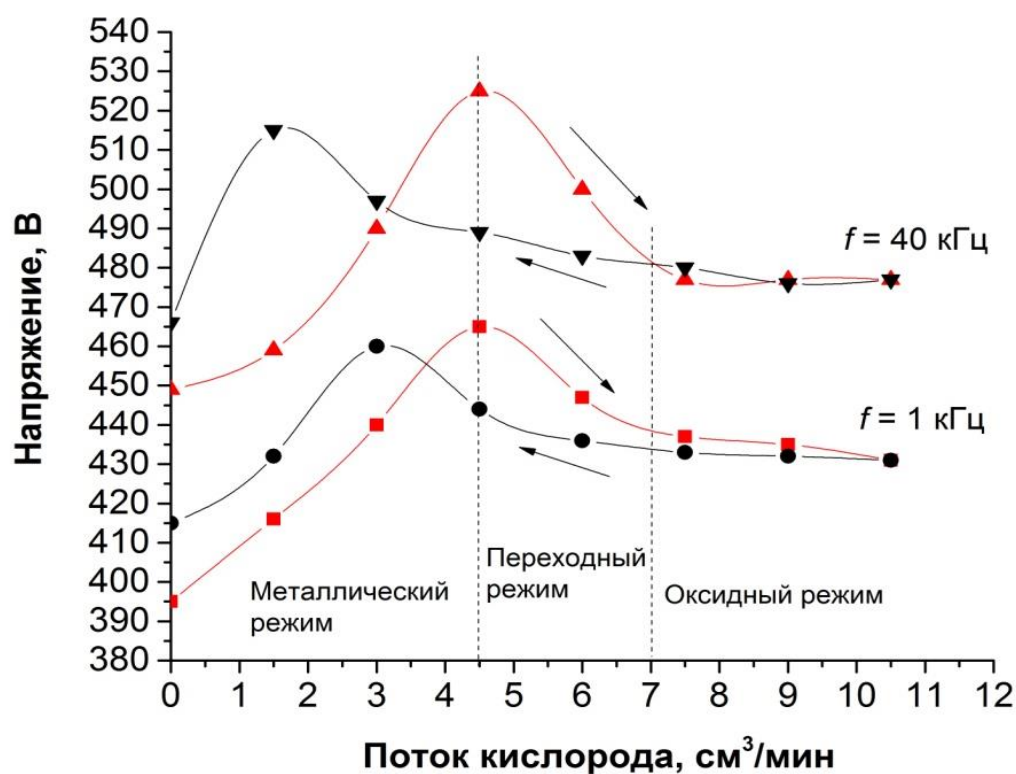


Рисунок 3.1 – Зависимость напряжения разряда от потока кислорода в рабочую камеру

Из рисунка 3.1 видно, что увеличение частоты импульсов, приводит к увеличению рабочего напряжения магнетрона. Это объясняется тем, что при

больше частоте, при одинаковом коэффициенте заполнения мишени и мощности разряда, длительность импульсов уменьшается, а значит, вся мощность разряда вносится в этот импульс, что и приводит к возрастанию напряжения.

Начальный рост рабочего напряжения при небольших потоках кислорода в камеру обусловлен появлением в плазме отрицательных ионов кислорода и ростом сопротивления плазмы. Несовпадение значений скорости потока O_2 в камеру при его уменьшении со скоростью потока, при которой мишень окисляется, объясняется очисткой мишени от окисла с некоторой задержкой.

Так же необходимо отметить, что переходные процессы начинаются при потоке кислорода равном $4,5 \text{ см}^3/\text{мин}$ для обеих исследуемых частот. После чего происходит резкое падение напряжения, которое сопровождается переходом состояния мишени от чистого до окисленного. Одновременно этот процесс сопровождается ростом тока разряда из-за повышения числа ионов в плазме. В переходном режиме напыление оксида титана происходит с более высокой скоростью по сравнению с полностью оксидным режимом. Но поддержание разряда в этой области достаточно затруднительно и часто плёнка, полученная в точке переходного процесса, имеет избыток металла, непрозрачна и непригодна для фотокатализа. Поэтому были выбраны два режима напыления TiO_2 близкие к границе оксидного режима, где $Q(O_2) = 6,5 \text{ см}^3/\text{мин}$ и $Q(Ar) = 7,0 \text{ см}^3/\text{мин}$.

3.2 Скорость осаждения плёнок

Зависимость скорости осаждения плёнок TiO_2 от частоты импульсов при разном потоке кислорода представлена на рисунке 3.2.

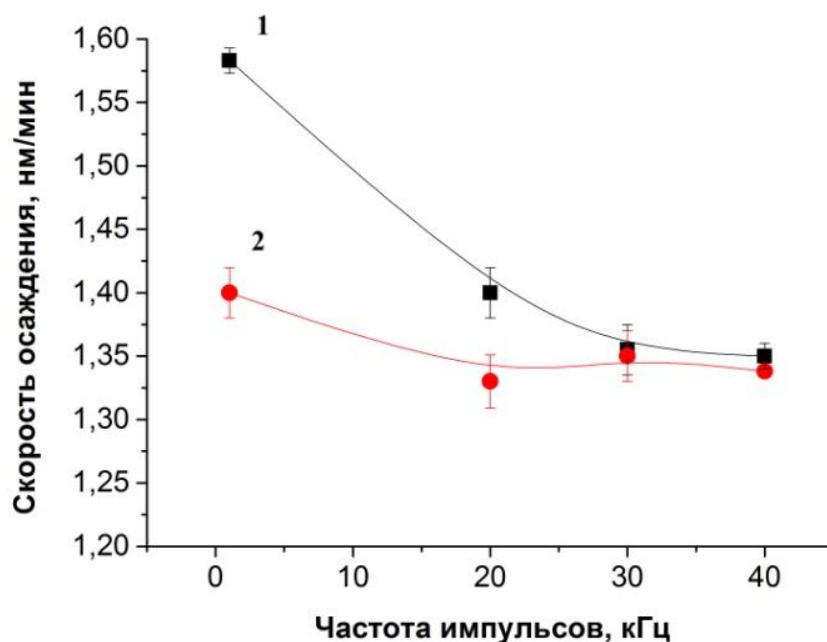


Рисунок 3.2 – Зависимость скорости осаждения TiO_2 от частоты импульсов:
 1 – $Q(\text{O}_2) = 6 \text{ см}^3/\text{мин}$; 2 – $Q(\text{O}_2) = 7,5 \text{ см}^3/\text{мин}$

Как видно из рисунка 3.2, скорость осаждения оксида титана падает с увеличением потока кислорода. Это можно объяснить разным состоянием поверхности мишени, при разных режимах распыления.

При потоке кислорода $Q(\text{O}_2) = 7,5 \text{ см}^3/\text{мин}$ поверхность мишени находится в более окисленном состоянии, чем при $Q(\text{O}_2) = 6 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Можно отметить из рисунка 3.2, что уменьшение частоты импульсов приводит к возрастанию скорости осаждения плёнок. Это связано с увеличением длительности импульсов при уменьшении частоты, что увеличивает фактическое время работы магнетронной распылительной системы.

3.3 Измерение оптических свойств плёнок TiO_2

Измерение оптических характеристик (показателя поглощения k и преломления n) плёнок оксида титана проводились на Si подложках методом, описанным в п. 2.4. Измерения показали, что показатель поглощения плёнок

оксида титана близок к 0. Это говорит о том, что плёнки получились прозрачными.

По данным эллипсометрии, были построены зависимости показателя преломления от частоты импульсов для плёнок оксида титана без отжига. Эллипсометрические методы не влияют на поверхность плёнки, но очень чувствительны к слабым эффектам на границах раздела внешняя среда – плёнка и плёнка – подложка.

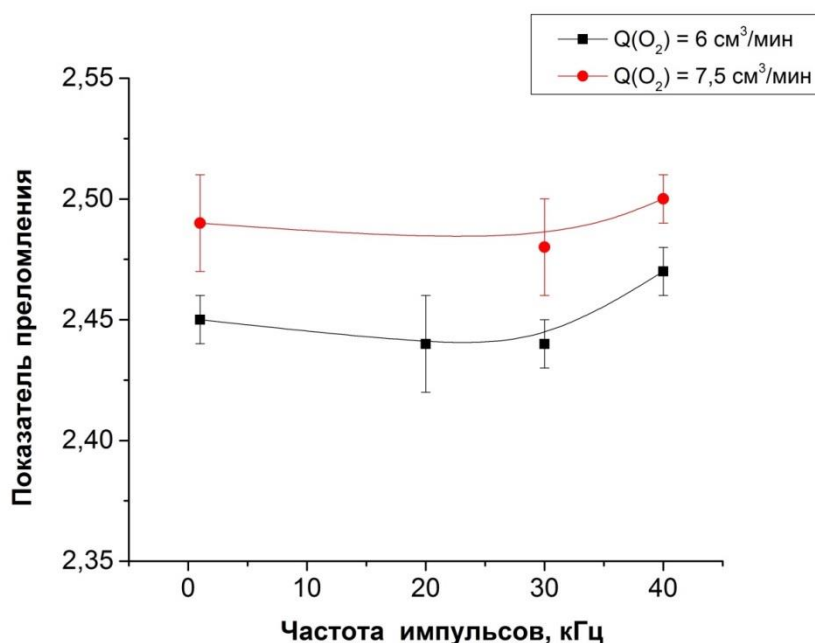


Рисунок 3.3 – Зависимость показателя преломления от частоты импульсов

Измерения производились на длине волны $\lambda=632,8 \text{ нм}$. Это было сделано для того, чтобы иметь возможность сравнить полученные результаты с работами других авторов, т.к. данная длина волны является типичной для подобного рода исследований.

Плёнки, имеющие показатель преломления близкий к значению 2,5 и 2,7, преимущественно состоят из фазы анатаза и рутила, соответственно. Показатель преломления ниже 2,5 характерен для аморфной структуры.

Из рисунка 3.3 видно что покрытия, полученные при $Q(O_2) = 7,5 \text{ см}^3/\text{мин}$, вероятно имеют аморфную структуру или смесь аморфной структуры

с небольшим содержанием анатаза, тогда как все покрытия, осажденные при потоке кислорода $6 \text{ см}^3/\text{мин}$, скорее всего полностью аморфные.

Из литературных данных [2] известно, что отжиг плёнок при высоких температурах может увеличить содержание кристаллических структур как анатаза так и рутила. Рассмотрим, как зависит показатель преломления от температуры отжига.

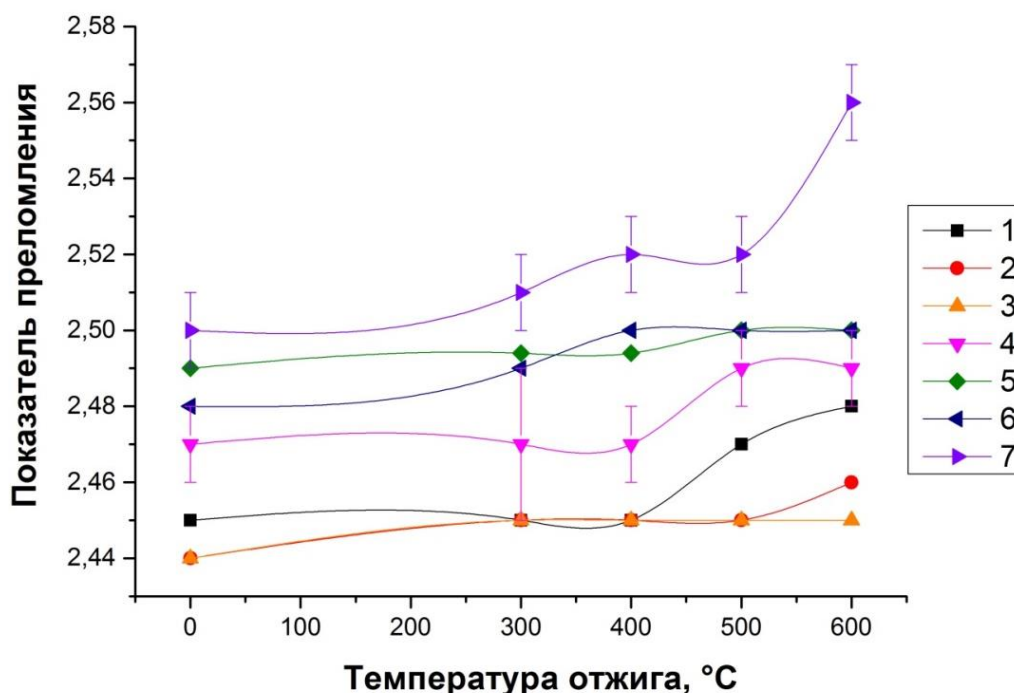


Рисунок 3.4 – Зависимость показателя преломления от температуры отжига плёнок: $Q(\text{O}_2) = 6 \text{ см}^3/\text{мин}$: 1-1 кГц; 2-20 кГц; 3-30 кГц; 4-40 кГц; $Q(\text{O}_2) = 7,5 \text{ см}^3/\text{мин}$: 5-1 кГц; 6-30 кГц; 7-40 кГц

Как видно из рисунка 3.4, с увеличением температуры отжига показатель преломления незначительно увеличился. Это свидетельствует об изменении структуры плёнок и их фазового состава.

При этом покрытия, полученные при более высоком потоке кислорода, по-видимому, испытывают более интенсивные фазовые превращения с ростом температуры и после отжига содержат более высокое количество анатаза.

3.4 Расчёт ширины запрещенной зоны

Для оценки фазового состава полученных плёнок оксида титана, был проведён расчёт ширины запрещенной зоны (E_g) по методике, описанной в пункте 2.6.

На основе приведенных выше формул (2.1) и (2.2), были определены зависимости вида $(\alpha \cdot E)^{1/2}$ от энергии фотонов для экспериментальных плёнок, которые представлены на рисунке 3.5.

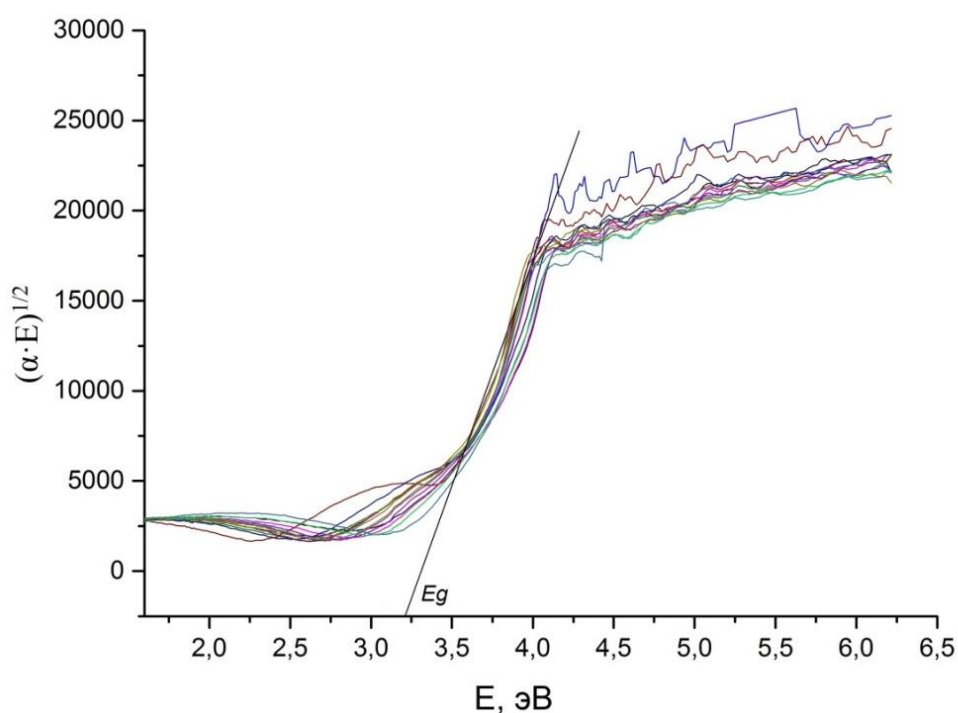


Рисунок 3.5 – Зависимость $(\alpha \cdot E)^{1/2}$ от энергии фотонов для плёнок TiO₂

При помощи экстраполяции линейных участков к оси X были найдены значения E_g для всех полученных образцов. Результаты определения ширины запрещенной зоны представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Результаты определение значений ширины запрещённой зоны для TiO₂

№ Образца	Температура отжига, °C	Q(O ₂), см ³ /мин	f, кГц	E _g , эВ
a-1	0 °C 300 °C 500 °C 600 °C	6,0	1	3,48 3,5 3,5 3,4
a-2	0 °C 300 °C 500 °C 600 °C		20	3,48 3,48 3,48 3,48
a-3	0 °C 300 °C 500 °C 600 °C		30	3,3 3,4 3,4 3,4
a-4	0 °C 300 °C 500 °C 600 °C		40	3,4 3,4 3,4 3,4
б-5	0 °C 300 °C 500 °C 600 °C	7,5	1	3,48 3,4 3,4 3,4
б-6	0 °C 300 °C 500 °C 600 °C		30	3,4 3,4 3,4 3,3
б-7	0 °C 300 °C 500 °C 600 °C		40	3,5 3,5 3,5 3,4

Тонкие плёнки оксида титана, имеющие ширину запрещенной зоны в промежутке от 3,0 до 3,1 эВ, вероятнее всего состоят преимущественно из фазы рутила, тогда как образцы с шириной запрещенной зоны равной $E_g = 3,2$ эВ обладают преимущественно фазой анатаза [7,8].

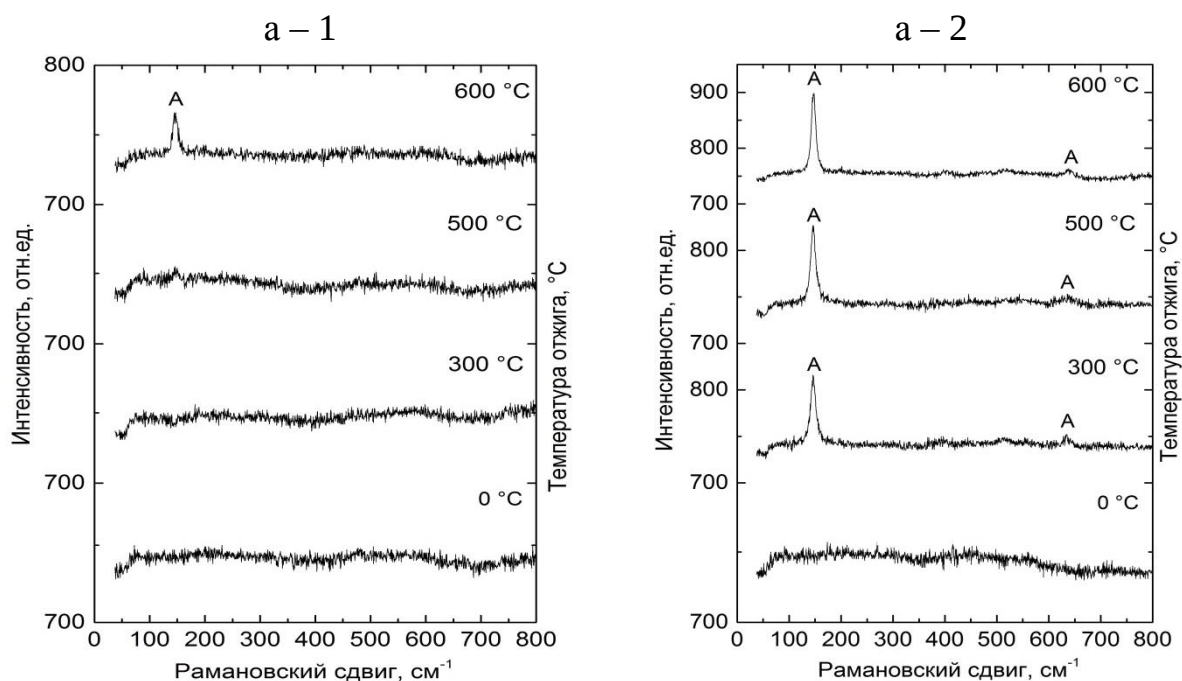
Из таблицы 3.5 видно, что температура отжига плёнок и поток кислорода в рабочую камеру при осаждении плёнок оксида титана не сильно влияет на ширину запрещенной зоны. Результаты определение значений ширины запрещённой зоны для всех образцов TiO₂ с отжигом и без отжига

лежит в промежутке от 3,3 до 3,5 эВ. Это говорит о том, что вероятней всего, покрытия представляют собой смесь аморфной структуры и анатаза. Образцов характерного для фазы рутила, выявлено не было.

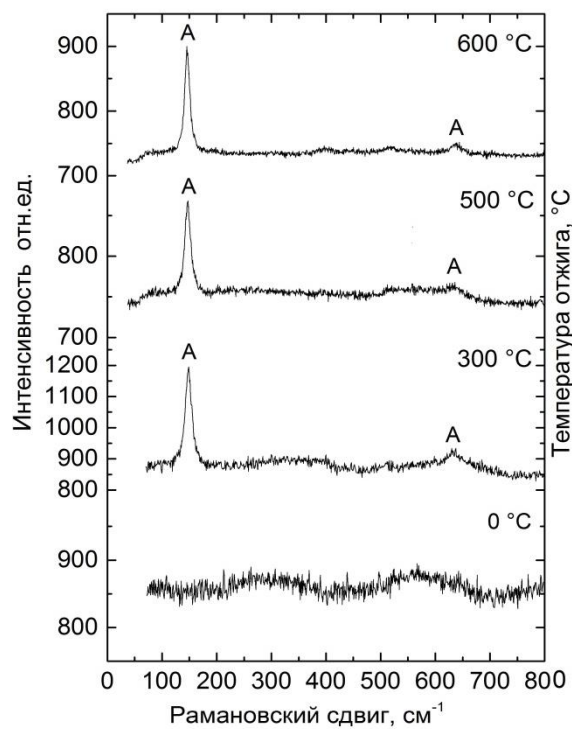
3.5 Рамановская спектроскопия

Структура покрытий исследовалась методом рамановской спектроскопии на комплексе Centaur U HR на всех полученные плёнках оксида титана до отжига и после отжига 300; 400; 600 °С на подложки из стекла.

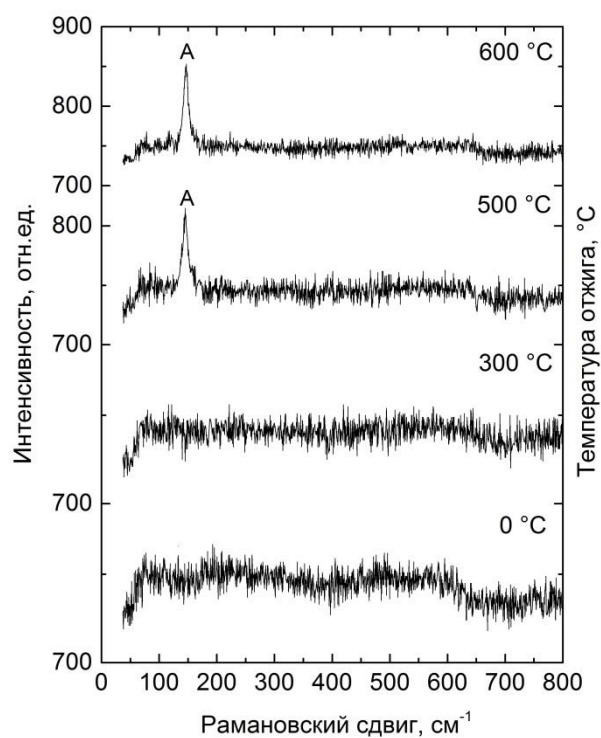
Для оксида титана фазы анатаза на длине волны 532 нм и 780 нм характерны максимальные пики 144 см⁻¹, 637 см⁻¹ и 141 см⁻¹, 634 см⁻¹ соответственно. А для фазы рутила на тех же длин волн 234 см⁻¹, 446 см⁻¹, 608 см⁻¹ и 237 см⁻¹, 444 см⁻¹, 611 см⁻¹ соответственно.



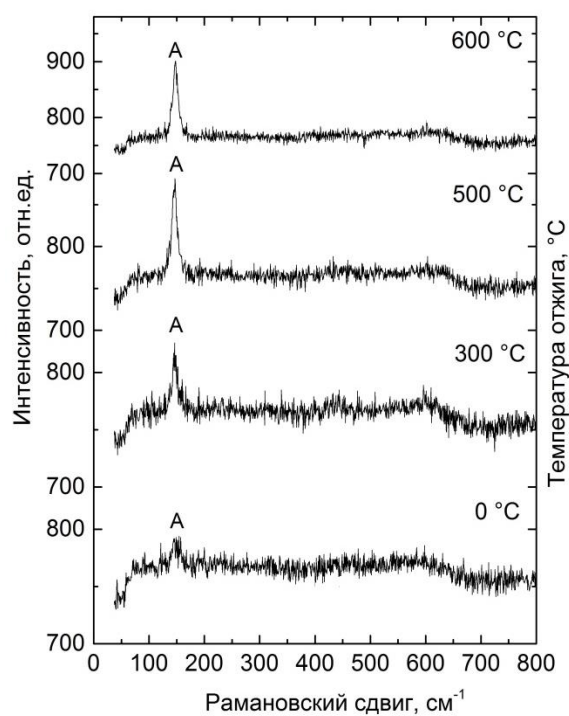
a – 3



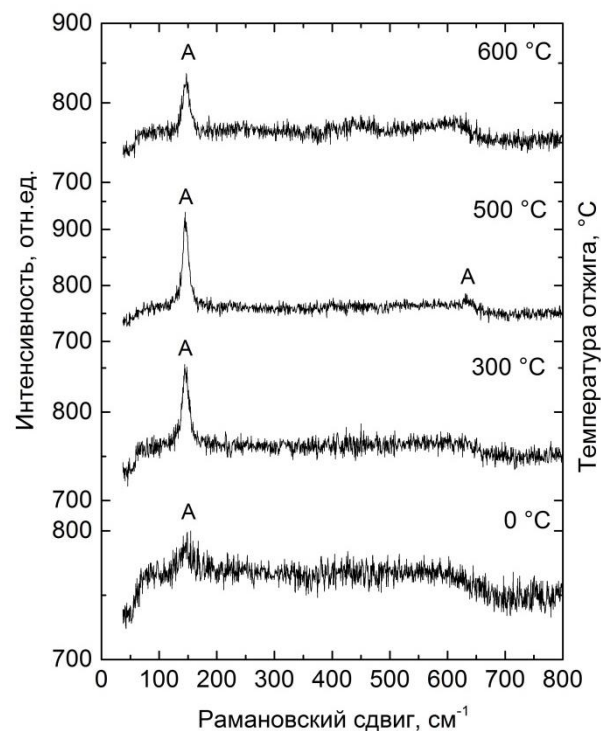
a – 4



б – 1



б – 2



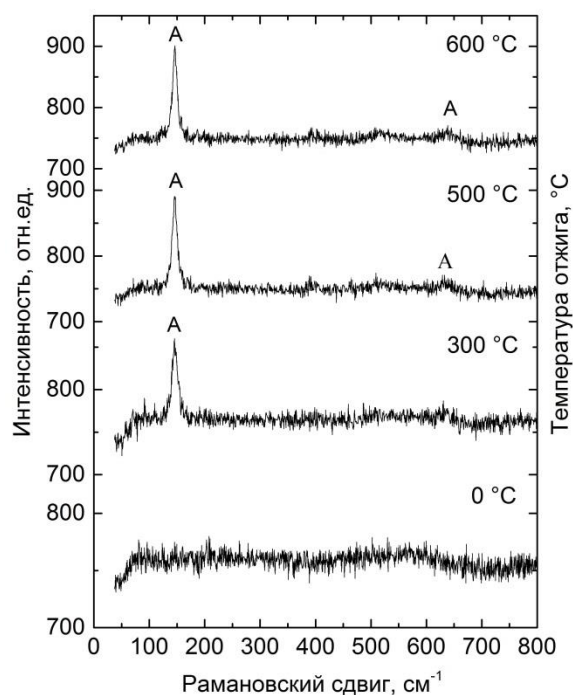


Рисунок 3.6 – Рамановская спектроскопия:
 а – $Q(O_2) = 6 \text{ см}^3/\text{мин}$, 1-1 кГц; 2- 20 кГц; 3- 30 кГц; 4-40 кГц;
 б – $Q(O_2) = 7,5 \text{ см}^3/\text{мин}$: 1- 1 кГц; 2- 30 кГц; 3- 40 кГц

Из спектров по рисунку 3.6 можно сказать, что плёнки, полученные при потоке кислорода $6 \text{ см}^3/\text{мин}$ без отжига, являются аморфными. Для плёнок, полученных при частоте импульсов 20 кГц и 30 кГц, заметная кристаллизация происходит при отжиге плёнок 300 °C , а для 1 кГц и 40 кГц при 500 °C , 600 °C . Полученные пики 145 см^{-1} и 637 см^{-1} характерны для фазы анатаза.

Для образцов, которые не подвергались отжигу и были получены при $Q(O_2) = 7,5 \text{ см}^3/\text{мин}$ наблюдаются слабо выраженные пики, которые говорят о наличии смеси аморфной структуры с небольшим содержанием анатаза. После отжига, начиная с температуры 300 °C , появляется кристаллическая структура анатаза, для которой характерны пики 144 см^{-1} и 635 см^{-1} . Пики, характерные фазе рутила обнаружены не были.

3.6 Морфология поверхности плёнок

Для оценки изменения морфологии поверхности плёнок оксида титана на кремневой подложке при их отжиге с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) серии Zeiss Supra 55 были получены фотографии поверхности образцов, показанные на рисунках 3.7-3.9.

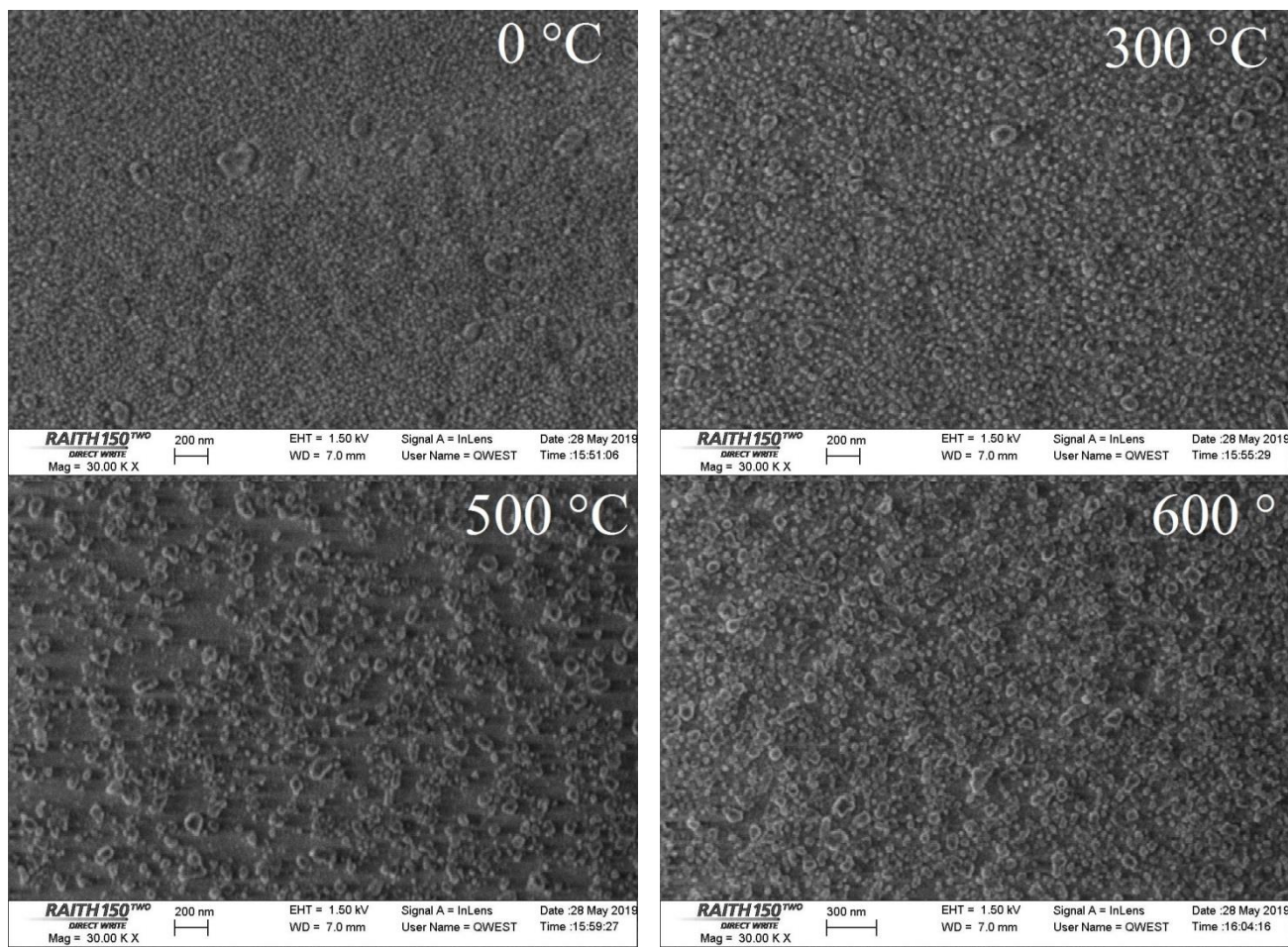


Рисунок 3.7 – Фотографии поверхности плёнок TiO_2 для $Q(\text{O}_2) = 6 \text{ см}^3/\text{мин}$ при $f = 1 \text{ кГц}$

Как видно из рисунка 3.7 с ростом температуры морфология поверхности плёнки значительно изменяется. Так исходный образец имеет достаточно равномерную поверхность с мелкими зернами. При увеличении температуры отжига происходит укрупнение зерна и образование достаточно крупных кластеров, а также увеличению расстояния между ними.

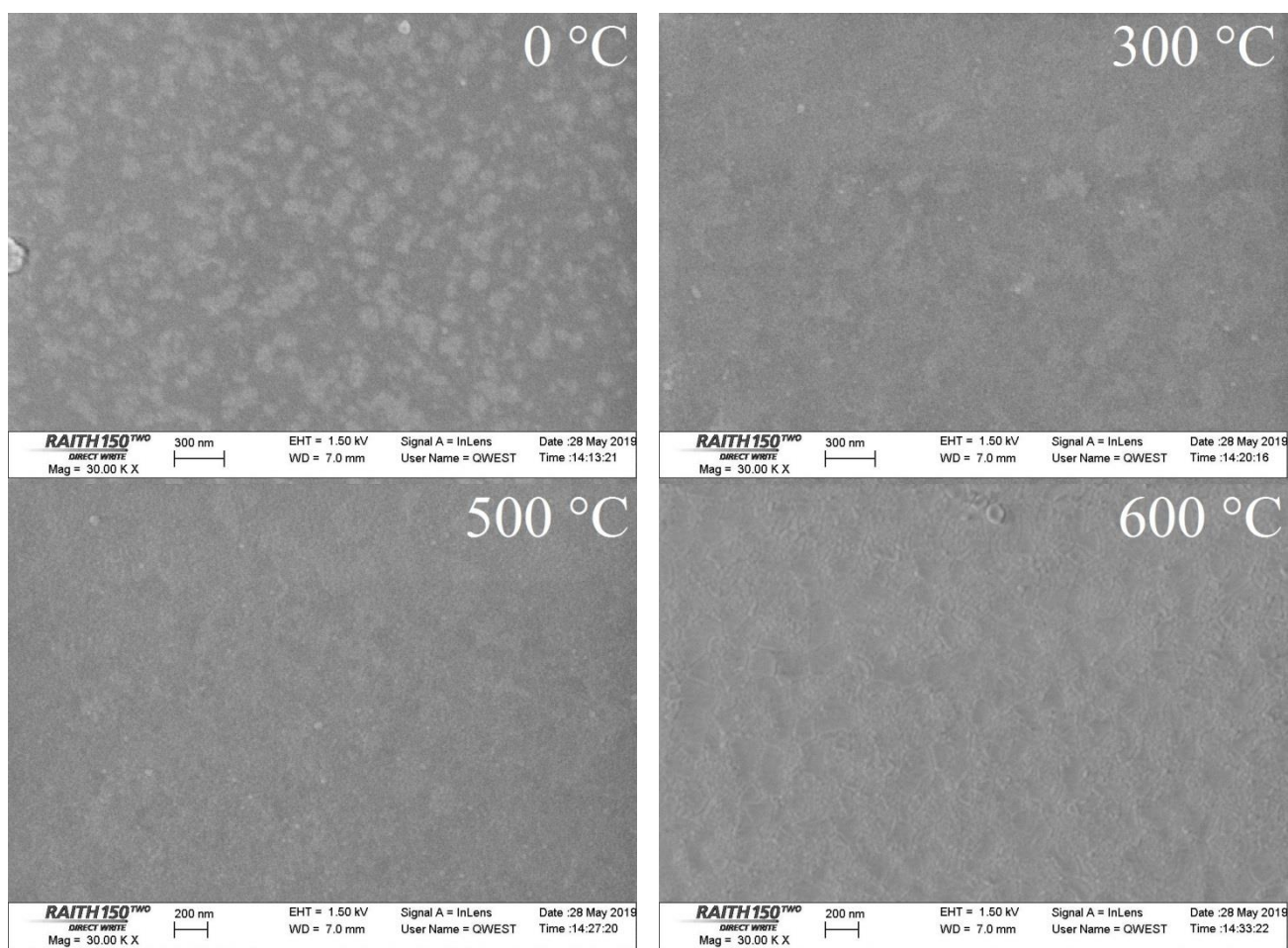
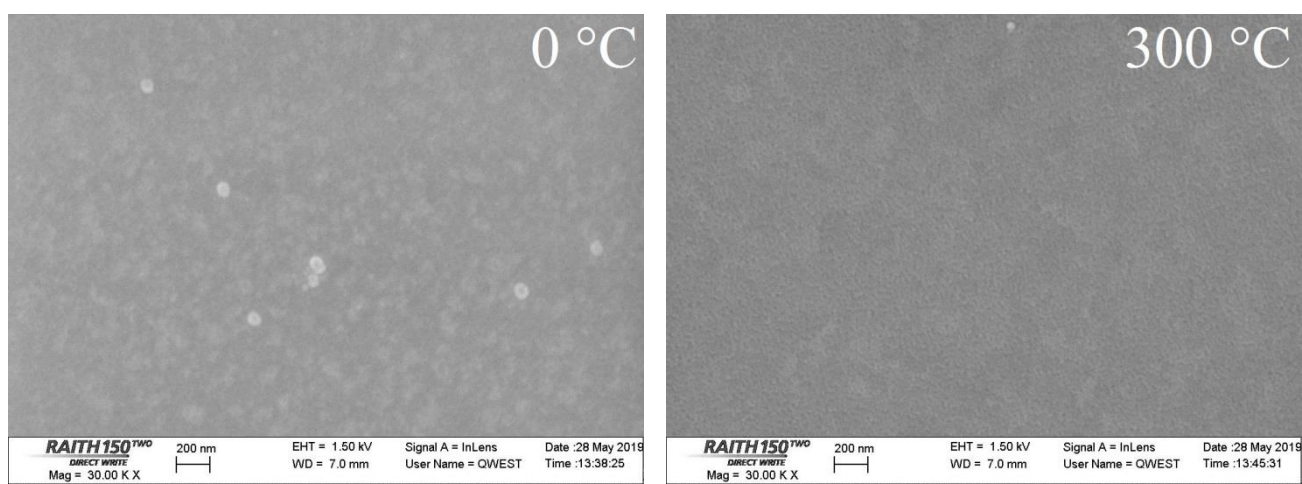


Рисунок 3.8 – Фотографии поверхности плёнок TiO_2 для $Q(\text{O}_2) = 6 \text{ см}^3/\text{мин}$ при $f = 20 \text{ кГц}$



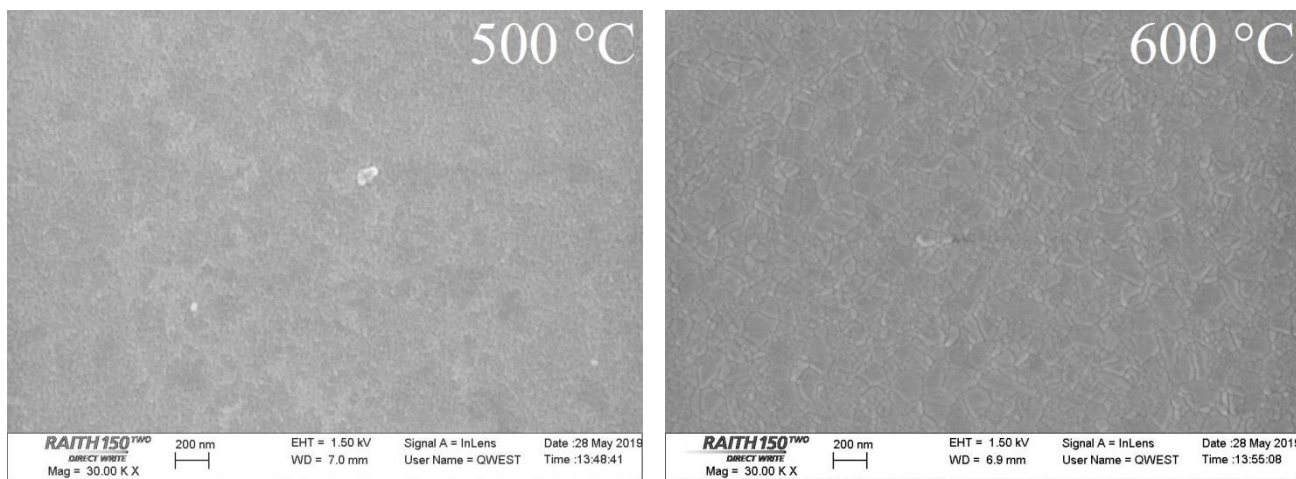


Рисунок 3.9 – Фотографии поверхности плёнок TiO_2 для $Q(\text{O}_2) = 6 \text{ см}^3/\text{мин}$ при $f = 30 \text{ кГц}$

Фотографии поверхности плёнок оксида титана при частоте 20 кГц и 30 кГц демонстрируют более гладкую структуру в исходном состоянии, но при отжиге образуют кластеры гораздо большего размера, по сравнению с плёнками, полученными при частоте 1 кГц. Вероятно, что после отжига плёнки приобретают столбчатую структуру.

3.7 Исследование фотокаталитических свойств плёнок TiO_2

Для исследования влияния фактора температуры отжига на фотокаталитические свойства плёнок TiO_2 , были получены образцы толщиной $100 \pm 2 \text{ нм}$, на стеклянной подложке. Плёнки исследованы на фотокаталитическую активность по двум методикам, описанным в п. 2.7.

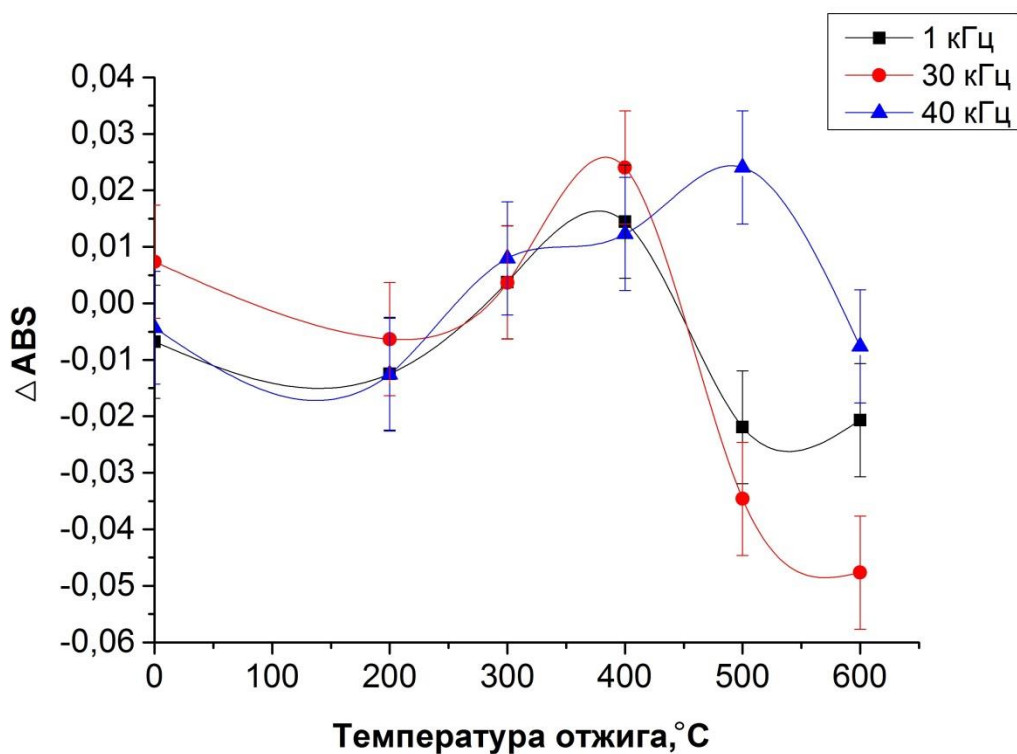


Рисунок 3.10 – Зависимость фотокаталитической активности от температуры отжига плёнок для $Q(O_2) = 7,5 \text{ см}^3/\text{мин}$

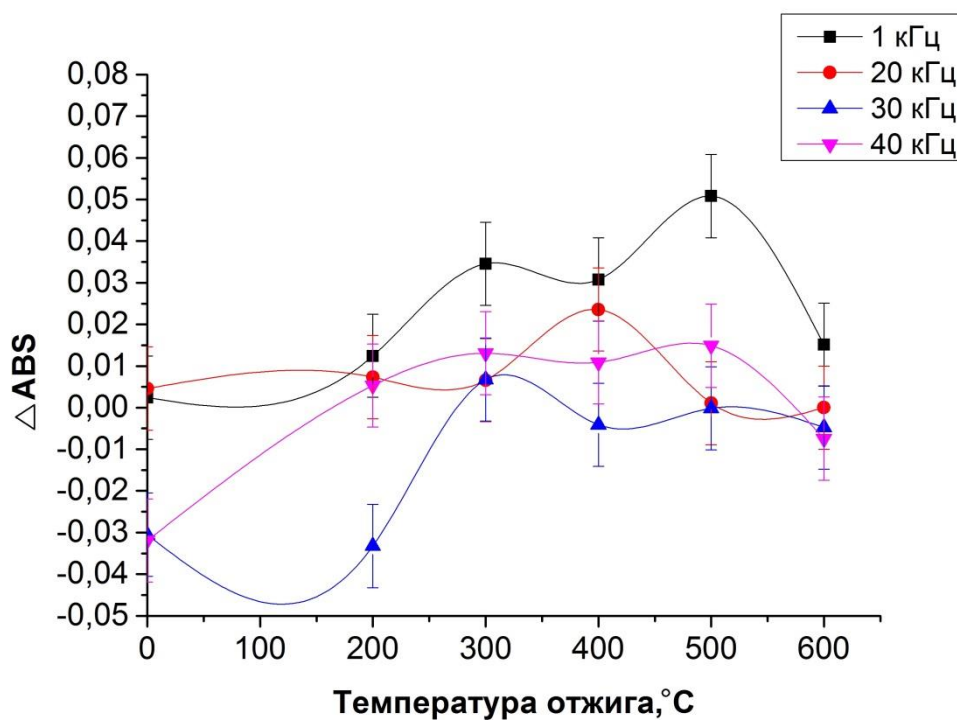


Рисунок 3.11 – Зависимость фотокаталитической активности от температуры отжига плёнок для $Q(O_2) = 6 \text{ см}^3/\text{мин}$

Отжиг плёнок в диапазоне от 200 до 400 °C приводит к увеличению фотокаталитической активности. Это связано с формированием в покрытиях

фазы анатаза. Это подтверждается результатами рамановской спектроскопии. После отжига при температурах 500-600 °С фотокаталитическая активность пленок уменьшается, что связано с разрушением покрытия и деформацией стеклянной подложки. На рисунке 3.12 можно увидеть дефекты, которые происходят с покрытием при температуре отжига выше 500 °С.

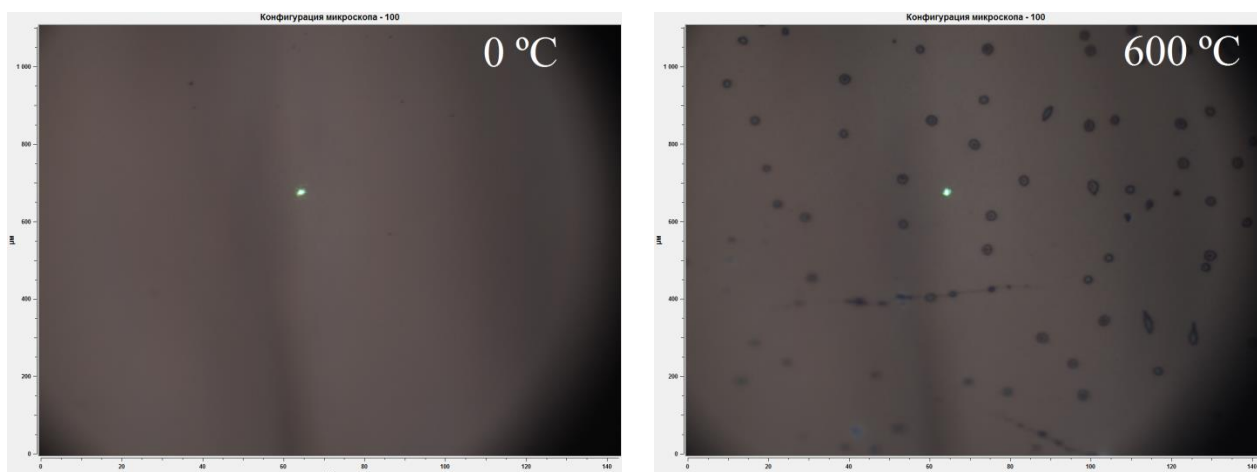


Рисунок 3.12 – Фотографии поверхности плёнок на стеклянной подложке до отжига и после максимальной температуры отжига

Самую высокую фотокаталитическую активность показали плёнки, полученные при частоте импульсов 1 кГц, что связано с морфологией поверхности. Плёнка, полученная в данном режиме, имеет более шероховатую структуру, что увеличивает активную площадь поверхности. Это подтверждается результатами СЭМ.

Глава 4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

4.1 Предпроектный анализ

Настоящая работа посвящена разработке технологии производства фотокаталитических покрытий на основе оксида титана с помощью магнетронных распылительных систем.

Разрабатываемая нами технология в меньшей степени затратная и практически безотходна. Такое производство может занять большую долю рынка.

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Для выявления потребителей результатов исследования необходимо рассмотреть целевой рынок и провести его сегментирование.

Целевой рынок – сегменты рынка, на котором в будущем будет продаваться разработка. В свою очередь, сегмент рынка – это особым образом выделенная часть рынка, группы потребителей, обладающих определенными общими признаками.

Сегментирование – это разделение покупателей на однородные группы, для каждой из которых может потребоваться определенный товар (услуга).

Объектом исследования являются фотокаталитические покрытия на основе оксида титана.

Основные потребители данной технологии: большие строительные компании, имеющие свои собственные производства, компании по производству листового стекла, частные заказчики, желающие заниматься инновационными технологиями и проектами, а так же компании, занимающиеся фотокатализом для отчистки воды и воздуха.

4.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Детальный анализ конкурирующих разработок, существующих на рынке, необходимо проводить систематически, поскольку рынки пребывают в постоянном движении. Такой анализ помогает вносить коррективы в научное исследование, чтобы успешнее противостоять своим соперникам. Важно реалистично оценить сильные и слабые стороны разработок конкурентов.

С этой целью может быть использована вся имеющаяся информация о конкурентных разработках:

- технические характеристики разработки;
- конкурентоспособность разработки;
- уровень завершенности научного исследования (наличие макета, прототипа и т.п.);
- бюджет разработки;
- уровень проникновения на рынок;
- финансовое положение конкурентов, тенденции его изменения и т.д.

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения.

Данный анализ был проведен с помощью оценочной карты, приведенной в таблице 4.1. Основными конкурентами метода МРС является – методы получения физическим (Кк1) и химическим (Кк2) осаждением из паровой фазы.

Критерии для сравнения и оценки ресурсоэффективности и ресурсосбережения, приведенные в таблице 4.1, подбирались, исходя из выбранных объектов сравнения с учетом их технических и экономических особенностей разработки, создания и эксплуатации. Основными критериями методов получения плёнок будут являться: удобство в эксплуатации,

безопасности проведения эксперимента, уровня шума при эксперименте, и предоставляемые возможности, которые заключаются в возможности подключения к ЭВМ. Удобство и отсутствие токсичности, является важным критерием, так как от этого зависит здоровье человека работающего на установке, так же её безопасность позволит повысить спрос на МРС метод получения плёнок.

Также важно отметить экономические критерии оценки, представленные в таблице 4.1. Конкурентоспособность метода позволит оставаться ему на рынке, а цена сделает его более перспективным методом напыления.

Таблица 4.1 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Бф	Бк1	Бк2	Кф	Кк1	Кк2
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1.Удобство и простота в получении оксидных плёнок	0,12	4	4	4	0,48	0,48	0,47
2.Уровень шума при получении плёнок	0,1	4	4	4	0,4	0,4	0,4
3.Отсутствие токсичности	0,13	4	3	1	0,52	0,39	0,14
4.Возможность контролировать процесс осаждения	0,11	5	5	5	0,55	0,55	0,55
Экономические критерии оценки ресурсоэффективности							
1.Конкурентоспособность метода	0,12	4	4	4	0,48	0,48	0,48
2.Цена	0,17	5	5	2	0,85	0,85	0,34
3.Уровень проникновения на рынок метода получения оксидных плёнок	0,13	4	4	3	0,52	0,52	0,39
4.Затраты на метод получения плёнок	0,12	3	3	2	0,36	0,36	0,24
Итого	1	33	29	28	4,16	4,03	3,01

Позиция разработки и конкурентов оценивалась по каждому показателю экспертным путем по пятибалльной шкале, где 1 – наиболее слабая позиция, а 5 – наиболее сильная. Веса показателей, определяемые экспертным путем, в сумме должны были составлять 1.

Анализ конкурентных технических решений определялся по формуле:

$$K = \sum B_i \cdot b_i, \quad (4.1)$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

B_i – вес показателя (в долях единицы);

b_i – балл i -го показателя.

Согласно вышеприведенному расчету видно, что предлагаемая нами технология осаждения фотокаталитических покрытий имеет более высокий показатель конкурентоспособности 4,16. Это обусловлено следующим рядом факторов: отсутствием токсичности, обладанием подключения к ЭВМ, проста в получении и возможности контролирования процесса. Что связано с принципом построения технологической линии, используемыми физическими принципами и наличием большого опыта по разработке технологий осаждения тонкопленочных структур. Суммарно это позволяет существенно снизить количество недостатков технологии и повысить число ее конкурентных преимуществ.

Эти факторы предопределяют выбор того или иного технического решения. Обеспечение таких высоких показателей свидетельствует о большом потенциале научно-технической разработки.

4.1.3 SWOT-анализ

SWOT – Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта. SWOT-анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта.

Целью SWOT-анализа является определение всех сильных и слабых сторон научной разработки, которые рассматриваются как внутренние факторы, а также изучение внешних факторов, каковыми являются рыночные возможности и угрозы, для получения четкого представления основных направлений развития предприятия. На основе такого исследования

организация должна максимально использовать свои сильные стороны, попытаться преодолеть слабости, воспользоваться благоприятными возможностями и защититься от потенциальных угроз. Он проводится в несколько этапов.

Первый этап заключается в описании сильных и слабых сторон проекта, в выявлении возможностей и угроз для реализации проекта, которые проявились или могут появиться в его внешней среде.

Результаты первого этапа SWOT-анализа представлены таблице 4.2.

Таблица 4.2 – SWOT-анализ

Внутренняя среда	Сильные стороны научно-исследовательского проекта: С1. Экономичность и энергоэффективность получения с помощью МРС плёнок TiO_2. С2. Экологичность получаемой плёнки. С3. Плёнки оксида титана обладают уникальными свойствами (фотокаталитическими, оптическими). С4. Безопасность в использовании плёнок оксида титана.	Слабые стороны научно-исследовательского проекта: Сл1. Длительный период напыления образцов плёнок. Сл2. Большой срок поставок материалов при проведении научного исследования (мишени, подложки). Сл3. Недостаток необходимого оборудования для проведения точного исследования на структуру пленки. Сл4. Сложность в исследовании свойств пленок.
Внешняя среда	Возможности: В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ. В2. Появление дополнительного спроса на тонкие плёнки TiO_2. В3. Повышение стоимости конкурентных разработок, в связи с пределом их возможности.	Угрозы: У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства. У2. Недостаток финансирования. У3. Развитие альтернативных технологий для получения плёнок.

После того как сформулированы четыре области SWOT следует реализация второго этапа.

Второй этап состоит в выявлении соответствия сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды. Это соответствие или несоответствие должны помочь выявить степень необходимости проведения стратегических изменений.

В рамках данного этапа необходимо построить интерактивную матрицу проекта. Ее использование помогает разобраться с различными комбинациями взаимосвязей областей матрицы SWOT.

Возможно использование этой матрицы в качестве одной из основ для оценки вариантов стратегического выбора. Каждый фактор помечается либо знаком «+» (означает сильное соответствие сильных сторон возможностям), либо знаком «-» (что означает слабое соответствие); «0» – если есть сомнения в том, что поставить «+» или «-». Интерактивная матрица проекта представлен в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Интерактивная матрица проекта

Сильные стороны проекта					
Возможности проекта		C1	C2	C3	C4
	B1	+	0	0	0
	B2	+	+	+	+
	B3	0	-	0	0

Анализ интерактивных таблиц представляется в форме записи сильно коррелирующих сильных сторон и возможностей, или слабых сторон и возможностей и т.д. следующего вида: B1C1; B2C1C2C3C4. Каждая из записей представляет собой направление реализации проекта.

Результаты SWOT-анализа учитываются при разработке структуры работ, выполняемых в рамках научно-исследовательского проекта.

В рамках третьего этапа составлена итоговая матрица SWOT-анализа, представленная в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Итоговая матрица SWOT-анализ

	Сильные стороны научно-исследовательского проекта: С1. Экономичность и энергоэффективность получения с помощью МРС плёнок TiO_2. С2. Экологичность получаемой плёнки. С3. Плёнки оксида титана обладают уникальными свойствами (фотокаталитическими, оптическими). С4. Безопасность в использовании плёнок оксида титана.	Слабые стороны научно-исследовательского проекта: Сл1. Длительный период напыления образцов плёнок. Сл2. Большой срок поставок материалов при проведении научного исследования (мишени, подложки). Сл3. Недостаток необходимого оборудования для проведения точного исследования на структуру пленки. Сл4. Сложность в исследовании свойств пленок.
Возможности: В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ. В2. Появление дополнительного спроса на тонкие плёнки TiO_2. В3. Повышение стоимости конкурентных разработок, в связи с пределом их возможности.	1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ поможет реализовывать получение плёнок. 2. Экологичность и безопасность в использовании TiO_2 повысит дополнительный спрос. 3. Создание более экономичного метода напыления.	1. Инновационная структура ТПУ, поможет в преодолении проблем недостающего оборудования, и в модернизации вакуумной установки.
Угрозы: У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства. У2. Недостаток финансирования. У3. Развитие альтернативных технологий для получение плёнок.	1. Экономичность и энергоэффективность позволят привлечь внимание производителей. 2. Использование МРС позволяет улучшать результаты без значительных затрат, путём исследований.	1. Отсутствие спроса и длительное проведение исследований приведет к трудностям при выводе продукта на рынок. 2. Длительный период напыления и исследования плёнок с недостатком финансового обеспечения, приводит к медленному проведению исследований. 3. Развитие альтернативных технологий приведет к недостатке финансовых средств и замедлит проведение дальнейших исследований.

Исходя из анализа матрицы, можно сделать вывод, что необходимо задействовать информационную структуру ТПУ и других университетов для

привлечения ресурсов и покупателей к данной разработке, т.к. она привлекательна с точки зрения экономичности производства, энергоэффективности данного метода и значительно производительней конкурентных методик получения фотокаталитических покрытий.

4.2 Планирование управления научно-исследовательским проектом

4.2.1 Организационная структура проекта

На данном этапе работы необходимо решить следующие вопросы: кто будет входить в рабочую группу данного проекта, определить роль каждого участника в данном проекте, а также прописать функции, выполняемые каждым из участников и их трудозатраты в проекте. Данная информация представлена в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Рабочая группа проекта

п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудозатраты, часы
	Юрьев Ю.Н	Руководитель проекта	Координация реализации научного исследования	66
	Андреева М. А.	Исполнитель проекта	Проведение экспериментальной работы, обработка и анализ данных, написание статьи	618
ИТОГО:				684

В ходе реализации научного проекта, помимо магистранта, задействован ряд специалистов:

Руководитель проекта – отвечает за реализацию проекта в пределах заданных ограничений по ресурсам, координирует деятельность участников проекта. В большинстве случаев эту роль выполняет руководитель магистерской диссертации.

Исполнитель проекта – специалист, выполняющий отдельные работы по проекту. В случае, если магистерская работа является законченным научным исследованием – исполнителем проекта является магистрант. В случае, если магистерская работа является частью научного проекта, исполнителей может быть несколько.

4.2.2 Ограничения и допущения проекта

Ограничения проекта – это все факторы, которые могут послужить ограничением степени свободы участников команды проекта, а так же «границы проекта» - параметры проекта или его продукта, которые не будут реализованных в рамках данного проекта.

Таблица 4.6 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
3.1. Бюджет проекта	183819,8 руб.
3.1.1. Источник финансирования	НИ ТПУ
3.2. Сроки проекта:	10.01.2019 – 25.05.2019
3.2.1. Дата утверждения плана управления проектом	11.01.2019
3.2.2. Дата завершения проекта	10.06.2019
3.3. Прочие ограничения и допущения	нет

4.2.3 Контрольные события проекта

Планирование комплекса предполагаемых работ осуществляется в следующем порядке:

- определение структуры работ в рамках научного исследования;
- определение участников каждой работы;
- установление продолжительности работ;
- построение графика проведения научных исследований.

Для выполнения научных исследований формируется рабочая группа, в состав которой могут входить научные сотрудники и преподаватели, инженеры, техники и лаборанты, численность групп может варьироваться. По каждому виду запланированных работ устанавливается соответствующая должность исполнителей, таблица 4.7.

Таблица 4.7 – Контрольные события проекта

№ п/п	Контрольные события	Дата	Результат
1	Разработка технического задания	10.01.19	Выбор темы исследования
2	Выбор направления исследований	12.01.19	Постановка цели и задач на исследование
3			
4			
5	Теоретические и экспериментальные исследования	5.02.19	Получение экспериментальных данных в исследовании
6			
7			
8			
9			
10			
11	Обобщение и оценка результатов	17.04.19	Отчет по обработки полученных данных
12			
13			

4.2.4 План проекта

В рамках планирования научного проекта необходимо построить календарный и сетевой графики проекта.

Таблица 4.8 – Календарный план проекта

Код работы (из ИСР)	Название	Длительность, дни Только рабочие дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников
1	Составление и утверждение технического задания	2	10.01.19	11.01.19	Юрьев Юрий Николаевич
2	Подбор и изучение материалов по теме	16	12.01.19	30.01.19	Андреева Марина Андреевна
3	Выбор направления исследований и способа решения задач	3	31.01.19	2.02.19	Юрьев Юрий Николаевич
4	Календарное планирование работ по теме	1	3.02.19	4.02.19	Юрьев Юрий Николаевич
5	Построение плана экспериментов	1 2	5.02.19	7.02.19	Юрьев Юрий Николаевич, Андреева Марина Андреевна
6	Определение скорости осаждения фотокаталитических плёнок	15	8.02.19	26.02.19	Андреева Марина Андреевна
7	Определение свойств полученных плёнок	7	27.02.19	6.03.19	Андреева Марина Андреевна
8	Осаждение плёнок разных толщин на подложки из стекла и кремния	18	7.03.19	28.03.19	Андреева Марина Андреевна
9	Определение оптических свойств полученных плёнок	9	29.03.19	8.04.19	Андреева Марина Андреевна
10	Определение фотокаталитических свойств полученных плёнок	7	9.04.19	16.04.19	Андреева Марина Андреевна
Код работы	Название	Длительность, дни	Дата начала	Дата окончания	Состав участников

(из ИСР)		Только рабочие дни	работ	работ	
11	Анализ полученных результатов	7	17.04.19	24.04.19	Андреева Марина Андреевна
12	Обработка экспериментальных данных	4	25.04.19	2.05.19	Юрьев Юрий Николаевич
13	Подготовка ВКР	18	3.05.19	25.05.19	Андреева Марина Андреевна
Итого:		11 103	11.01.16	25.05.19	

При выполнении дипломных работ студенты в основном становятся участниками сравнительно небольших по объему научных тем. Поэтому наиболее удобным и наглядным является построение ленточного графика проведения научных работ в форме диаграммы Ганта.

Диаграмма Ганта – это тип столбчатых диаграмм (гистограмм), который используется для иллюстрации календарного плана проекта, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ.

Таблица 4.9 – Календарный план-график проведения НИОКР по теме: «Осаждение фотокаталитических плёнок оксида титана с помощью плазмы магнетронного разряда»

Ко д ра б.	Исполнители	Т _к , кал · дн.	Продолжительность выполнения работ																	
			янв.			Фев.			Март			апр.			Май			июнь		
			1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	
1	Руководитель	2	□																	
2	Инженер (дипломник)	19																		
3	Руководитель	3			□															
4	Руководитель	2			□															
5	Руководитель, Инженер	3				□	□													

	(дипломник)																	
6	Инженер (дипломник)	19																
7	Инженер (дипломник)	8																
8	Инженер (дипломник)	22																
9	Инженер (дипломник)	11																
10	Инженер (дипломник)	8																
11	Инженер (дипломник)	8																
12	Руководитель	8																
13	Инженер (дипломник)	23																

- руководитель 

- студент 

4.3 Бюджет научного исследования

При планировании бюджета научного исследования учитывается полное и достоверное отражение всех видов планируемых расходов, необходимых для его выполнения. В процессе формирования бюджета НТИ используется следующая группировка затрат по статьям:

материальные затраты НТИ;

- затраты на специальное оборудование для научных работ;
- основная заработная плата исполнителей темы;
- дополнительная заработная плата исполнителей темы;
- отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- накладные расходы.

4.3.1 Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты

В эту статью включаются затраты на приобретение всех видов материалов, комплектующих изделий и полуфабрикатов, необходимых для выполнения работ по данной теме. Количество требуемых материальных ценностей определяется по нормам расхода.

Расчет стоимости материальных затрат производится по действующим прейскурантам или договорным ценам.

Эксперименты проводились 39 дней по 6 часов в день (234 часов), мощность установки для напыления плёнок составляет 2 кВт/ч.

Работа за компьютером проводилась в течение 100 дней по 6 часа в день (600 часов). Потребление электроэнергии компьютером составляло 180 Вт/ч.

Затраты на электроэнергию рассчитываются по формуле:

$$C_{\text{эл}} = C_{\text{эл}} \cdot P \cdot F_{\text{об}} , \quad (4.2)$$

где, $C_{\text{эл}}$ – тариф на промышленную электроэнергию (5,8 руб за 1 кВт/ч); P – мощность оборудования, кВт; $F_{\text{об}}$ – время использования оборудования, ч.

$$C_{\text{эл}} = (5,8 \cdot 2 \cdot 234) + (5,8 \cdot 0,18 \cdot 600) = 2714,4 + 626,4 = 3340,8 \text{ руб.}$$

Расчет стоимости материальных затрат на материалы представлен в таблице 4.10. В стоимость материальных затрат включены транспортно-заготовительные расходы.

Таблица 4.10 – Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

Наименование	Марка, размер, ед. измерения	Кол-во	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Титановый катод	375x75x8 мм	1	5000	5000
Аргон	1 баллон	0,5	2000	1000
Кислород	1 баллон	1	6000	6000
УФ лампа	1 шт	1	2000	2000
Кремний	40x40 см	2	1700	3400
Стекло	75x25	1	100	100
Метиленовый синий раствор	50 мл	1	70	70

Этиловый спирт	1 л	1	500	500
Всего за материалы				18070
Транспортно-заготовительные расходы (3-5%)				903
Итого по статье				18973

Таблица 4.11 – Расчет по статье «Спецоборудование для научных работ»

Наименование	Сумма, руб.
Затраты на электроэнергию	3340,8
Затраты на сырье, материалы и комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты	18973
Итого	22313,8

4.3.2 Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ

В данную статью включены все затраты, связанные с приобретением специального оборудования (для измерения оптических характеристик), необходимого для проведения работ по данной теме. Определение стоимости спецоборудования производилось по действующим прейскурантам, а в ряде случаев по договорной цене.

Стоимость оборудования, используемого при выполнении конкретного научного проекта, учитывалась в виде амортизационных отчислений. Сумма амортизации за один год рассчитывается по формуле:

$$A_{\text{год}} = \frac{F_{\text{п}} * a}{100\%}, \quad (4.3)$$

где, $F_{\text{п}}$ – первоначальная стоимость оборудования, a – норма амортизации.

Норма амортизации рассчитываемая по формуле:

$$a = \frac{1}{t} * 100\% , \quad (4.4)$$

где, t – это срок полезного использования установки.

Первоначальная стоимость установок для напыления можно оценить в 500000 руб, а срок полезного использования 20 лет, тогда годовая сумма амортизационных отчислений – $A_{\text{год}} = \frac{500000 \cdot 5}{100\%} = 25000$ руб. В рамках данного исследования установка использовалась в течение 39 день, поэтому сумма амортизации составит:

$$A = \frac{25000 \cdot 39}{365} = 2671 \text{ руб.}$$

4.3.3 Основная заработная плата

В настоящую статью включается основная заработная плата научных и инженерно-технических работников, рабочих макетных мастерских и опытных производств, непосредственно участвующих в выполнении работ по данной теме. Величина расходов по заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы окладов и тарифных ставок. В состав основной заработной платы включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы в размере 20–30 % от тарифа или оклада.

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением НТИ, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату:

$$Z_{\text{зп}} = Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}} \quad (4.5)$$

где, $Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата, $Z_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата (10 % от $Z_{\text{осн}}$).

Основная заработная плата руководителя рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_p \quad (4.6)$$

где, $Z_{\text{осн}}$ – *основная* заработная плата одного работника, T_p – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. Дн., $Z_{\text{дн}}$ – *среднедневная* заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}} \quad (4.7)$$

где, $Z_{\text{м}}$ – месячный должностной оклад работника, руб.; M – количество месяцев работы без отпуска в течение года.; при отпуске в 48 раб. Дней $M = 10,4$ месяца, 6-дневная неделя; $F_{\text{д}}$ – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. Дн..

Таблица 4.12 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Магистр
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней		
- выходные дни	52	52
- праздничные дни	14	14
Потери рабочего времени		
- отпуск	48	48
- невыходы по болезни		
Действительный годовой фонд рабочего времени	251	251

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_{\text{м}} = Z_{\text{тс}} \cdot (1 + k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) \cdot k_{\text{р}} \quad (4.8)$$

где $Z_{\text{тс}}$ – заработная плата по тарифной ставке, руб.;

$k_{\text{пр}}$ – премиальный коэффициент, равный 0,3 (т.е. 30% от $Z_{\text{тс}}$);

$k_{\text{д}}$ – коэффициент доплат и надбавок составляет примерно 0,2 – 0,5;

$k_{\text{р}}$ – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томской области).

Расчёт основной заработной платы приведён в таблице 4.13.

Таблица 4.13 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	$Z_{\text{тс}}$, руб.	$k_{\text{пр}}$	$k_{\text{д}}$	$k_{\text{р}}$	$Z_{\text{м}}$, руб.	$Z_{\text{дн}}$, руб.	T_p , раб. Дн.	$Z_{\text{осн}}$, руб.
-------------	---------------------------	-----------------	----------------	----------------	--------------------------	---------------------------	------------------------	----------------------------

Руководитель	37 601	0,3	-	1,3	63546	2 633	11	28936
Инженер	12663	0	-	1,3	16 462	682	103	70246
Итого $Z_{\text{осн}}$								99209

4.3.4 Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

Дополнительная заработная плата включает оплату за непроработанное время (очередной и учебный отпуск, выполнение государственных обязанностей, выплата вознаграждений за выслугу лет и т.п.) и рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнение темы:

$$Z_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}} = 9920,9 \text{ руб} \quad (4.9)$$

где, $Z_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата, руб.; $k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной зарплаты ($k_{\text{доп}} = 0,1$); $Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата, руб.

В таблице 4.14 – приведен расчёт основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 4.14 – Заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Руководитель	Инженер
Основная зарплата	28936	70246
Дополнительная зарплата	2893,6	7024,6
Зарплата исполнителя	31829,6	77270,6
Итого по статье Сзп, руб	109100,2	

4.3.5 Отчисления во внебюджетные фонды

В данной статье расходов отражаются обязательные отчисления по установленным законодательством Российской Федерации нормам органам

государственного социального страхования (ФСС), пенсионного фонда (ПФ) и медицинского страхования (ФФОМС) от затрат на оплату труда работников.

Отчисления во внебюджетные фонды рекомендуется представлять в таблице 4.15.

Таблица 4.15 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Руководитель	Инженер
Основная заработная плата, руб.+дополнит.	31829,6	77270,6
Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды	0,271	0,271
Сумма отчислений	8625,8	20940,2
Итого	29567	

4.3.6 Накладные расходы

В данную статью входят расходы на содержание аппарата управления и общехозяйственных служб. По этой статье учитываются оплата труда административно-управленческого персонала, содержание зданий, оргтехники и хозинвентаря, амортизация имущества, расходы по охране труда и подготовке кадров.

Накладные расходы составляют 30 % от суммы основной и дополнительной зарплаты работников, участвующих в выполнении темы.

Суммарно накладные расходы составляют 32730 рубля.

4.3.7 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы (темы) является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при

формировании договора с заказчиком защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно-технической продукции.

Таблица 4.16 – Расчет бюджета затрат НТИ

Наименование статьи	Сумма, руб.
1. Материальные затраты НТИ	18973
2. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	99209
3. Отчисления во внебюджетные фонды	29567
4. Прочие прямые затраты	3340,8
5. Накладные расходы	32730
Бюджет затрат НТИ	183819,8

В ходе расчетов установлено, что затраты на НИР составили 183819,8 рублей.

4.3.8 Реестр рисков проекта

Идентифицированные риски проекта включают в себя возможные неопределенные события, которые могут возникнуть в проекте и вызвать последствия, которые повлекут за собой нежелательные эффекты. Данные рисков проекта сведены в таблицу 4.17.

Таблица 4.17 – Реестр рисков

№	Риск	Потенциальное воздействие	Вероятность наступления (1-5)	Влияние риска (1-5)	Уровень риска	Способы смягчения риска	Условия наступления
---	------	---------------------------	-------------------------------	---------------------	---------------	-------------------------	---------------------

1	Получение дефектных плёнок	Негативное воздействие при экспериментах	3	2	Средний	Исследование полученных плёнок на микроскопе	Использование неподходящих параметров осаждения плёнок и плохая обработка поверхности подложек
2	Аморфная структура плёнки TiO ₂	Отсутствие фотокаталитических свойств	4	3	Средний	Проведение отжига плёнок	Использование неподходящих параметров осаждения плёнок

4.4 Оценка сравнительной эффективности исследования

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех (или более) вариантов исполнения научного исследования. Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\Phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{183819,8}{236346,98} = 0,77$$

$$I_{\Phi}^{a1} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{195053}{236346,98} = 0,83$$

$$I_{\Phi}^{a2} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{236346,98}{236346,98} = 1$$

где I_{Φ}^p – интегральный финансовый показатель разработки; Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения; Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналог).

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное удешевление стоимости разработки в разы.

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i b_i^a, \quad I_m^p = \sum_{i=1}^n a_i b_i^p \quad (4.10)$$

где, I_m – интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов; a_i – весовой коэффициент i -го параметра; b_i^a , b_i^p – балльная оценка i -го параметра для аналога и разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания; n – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности рекомендуется проводить в форме таблицы, пример которой приведен ниже. Данный расчёт был основан на критериях, которые обоснованы выше. Это удобство и простота в эксплуатации, безопасности проведения эксперимента является важным критерием, так как от этого зависит здоровье человека работающего на установке.

Экологичность и экономичность установки является очень важным критерием так как это позволит привлечь дополнительное финансирование и новых партнеров по разработки фотокаталитических плёнок.

Таблица 4.18 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Объект исследования Критерии	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1. Экономичность	0,2	5	4	3
2. Экологичность	0,2	5	5	3
3. Безопасность	0,3	4	4	4
4. Простота эксплуатации	0,3	5	4	2
Итого	1	19	17	12

$$I_m^p = 5 \cdot 0,2 + 5 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,3 + 5 \cdot 0,3 = 4,7 ,$$

$$I_1^{a1} = 4 \cdot 0,2 + 5 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,3 + 4 \cdot 0,3 = 4,2 ,$$

$$I_1^{a2} = 3 \cdot 0,2 + 3 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,3 + 2 \cdot 0,3 = 3 .$$

Интегральный показатель эффективности разработки ($I_{финр}^p$) и аналога ($I_{финр}^a$) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{финр}^p = \frac{I_m^p}{I_{\phi}^p} = \frac{4,7}{0,77} = 6,1 ,$$

$$I_{финр}^{a1} = \frac{I_m^{a1}}{I_{\phi}^{a1}} = \frac{4,2}{0,83} = 5,1 ,$$

$$I_{финр}^{a2} = \frac{I_m^{a2}}{I_{\phi}^{a2}} = \frac{3}{1} = 3 .$$

Сравнение интегрального показателя эффективности текущего проекта и аналогов позволит определить сравнительную эффективность проекта. Сравнительная эффективность проекта:

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I_{финр}^p}{I_{финаi}^{ai}} \quad (11)$$

где, $\mathcal{E}_{cp}$ – сравнительная эффективность проекта; $I_{mэ}^p$ – интегральный показатель разработки; $I_{mэ}^a$ – интегральный технико-экономический показатель аналога.

Таблица 4.19 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Разработка	Аналог 1	Аналог 2
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,77	0,83	1
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	6,1	5,1	3
3	Интегральный показатель эффективности	6,1	5,1	3
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1	1,19	2,03

Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволяет судить о приемлемости существующего варианта решения поставленной в магистерской диссертации технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности. Как видно из таблицы 4.18 исследование осаждения фотокаталитических плёнок оксида титана с точки зрения финансовой и ресурсной эффективности наиболее удачно, по сравнению с альтернативными вариантами.

Выводы по 4 главе

В данной главе была проанализирована и рассчитана экономическая эффективность научного исследования.

Проанализирован целевой рынок и произведено сегментирование потенциальных покупателей разрабатываемых технологий или готового продукта. Приведен план проекта и рассчитан бюджет научного исследования, затраты на НИР составили 183819,8 рублей. Также проведен SWOT-анализ и составлена итоговая матрица SWOT-анализа.

Таким образом, можно сказать, что предложенный научно-исследовательский проект имеет не только научную новизну, но и заявляет о своей экологичности, энергоэффективности и экономической эффективности.

Глава 5. Социальная ответственность

Введение

В современных условиях одним из основных направлений коренного улучшения всей профилактической работы по снижению производственного травматизма и профессиональной заболеваемости является повсеместное внедрение комплексной системы управления охраной труда, то есть путем объединения разрозненных мероприятий в единую систему целенаправленных действий на всех уровнях и стадиях производственного процесса.

Правила по охране труда и техники безопасности вводятся в целях предупреждения несчастных случаев, обеспечения безопасных условий труда работающих и являются обязательными для исполнения рабочими, руководящими, инженерно-техническими работниками.

Настоящая работа посвящена разработке технологии производства фотокаталитических покрытий на основе оксида титана с помощью магнетронных распылительных систем.

Покрытия из TiO_2 перспективны для промышленного катализа, преобразователей солнечной энергии, ликвидации загрязнений водных объектов, химической промышленности.

При выполнении настоящей магистерской работы были использованы: напылительная установка «ТЕМП-74М», персональная электронно-вычислительная машина, газовые баллоны со сжатым аргоном и кислородом и персональная электронно-вычислительная машина (ПЭВМ). Следовательно, нужно разработать комплекс мероприятий технического, режимного и правового, организационного характера, минимизирующих негативные последствия.

5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

5.1.1 Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя) правовые нормы трудового законодательства

Для обеспечения безопасности оператора установки на рабочем месте в лаборатории приняты и реализованы следующие принципы:

1. Использование защитных ограждений, необходимых для исключения случаев прикосновения или опасного приближения к изолированным токоведущим и вращающимся частям. В лаборатории применяются сплошные ограждения - кожухи в электрических установках до 1000 В.

2. Для обеспечения защиты оператора установки от шума используются средства индивидуальной защиты: специальные наушники, вкладыши в ушную раковину, противошумные каски, защитное действие которых основано на изоляции и поглощения звука.

3. Защита от вредных газо - и паровыделений предусматривает устройство местной вытяжной вентиляции для отсоса ядовитых веществ непосредственно от мест их образования. Загазованность воздуха парами ацетона, и спирта устраняется наличием центробежного вентилятора. В дополнение к общим защитным средствам применяются индивидуальные средства защиты. При работе с ядовитыми и загрязненными веществами, пользуются спецодеждой – халатами, фартуками и так и далее. Дыхательные органы защищают изолирующими и фильтрующими приборами (ватно-марлевые повязки, респираторы, противогазы).

4. Для предотвращения происхождения ЧС, связанных с использованием баллонов со сжатыми газами, в лаборатории применены следующие мероприятия:

- баллоны установлены вертикально и надежно закреплены в таком положении металлическим хомутом;

- баллоны с газом, находятся от радиаторов отопления и других отопительных приборов на расстоянии не менее 1 метра и от печей и других источников тепла с открытым огнем не менее 5 метров. Баллоны установлены в не зоны солнечных лучей;

- выпуск газов из баллона производится через редуктор, предназначенный исключительно для данного газа и окрашенный в соответствующий цвет. Камера низкого давления редуктора имеет манометр и пружинный предохранительный клапан, отрегулированный на соответствующее давление в емкости;

5. Для предотвращения ЧС, связанных с электричеством, приняты следующие меры:

- напылительная установка присоединяется к питающей сети через общий рубильник, которым в случае необходимости можно обесточить все блоки питания установки;

- блок питания выполнен в отдельном корпусе;

- нетоковедущие части электрооборудования имеют защитное заземление с сопротивлением, не превышающим 40м;

- все металлические части установки, которые находятся под напряжением, расположены так, что исключают случайное прикосновение;

- при включении высокого напряжения в установке предусмотрена световая сигнализация.

5.1.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя

Рациональная планировка рабочего места предусматривает четкий порядок и постоянство размещения предметов, средств труда и документации. То, что требуется для выполнения работ чаще должно располагаться в зоне легкой досягаемости рабочего пространства (рисунок 5.1).

Оптимальное размещение предметов труда и документации в зонах досягаемости рук: дисплей размещается в зоне «а» (в центре); клавиатура - в зоне «г»/«д»; системный блок размещается в зоне «б» (слева); принтер находится в зоне «а» (справа); документация: в зоне легкой досягаемости ладони – «в» (слева) - литература и документация, необходимая при работе; в выдвижных ящиках стола - литература, не используемая постоянно.

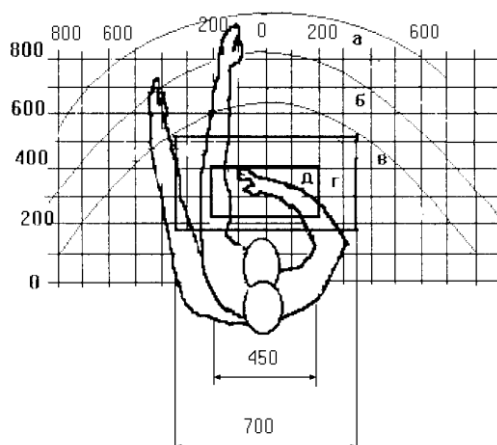


Рисунок 5.1 – Зоны досягаемости рук в горизонтальной плоскости: а - зона максимальной досягаемости рук; б – зона досягаемости пальцев при вытянутой руке; в – зона легкой досягаемости ладони; г – оптимальное пространство для грубой ручной работы; д – оптимальное пространство для тонкой ручной работы

При проектировании письменного стола должны быть учтены следующие требования. Высота рабочей поверхности стола рекомендуется в пределах 680-800 мм. Высота рабочей поверхности, на которую устанавливается клавиатура, должна быть 650 мм. Рабочий стол должен быть шириной не менее 700 мм и длиной не менее 1400 мм. Должно иметься пространство для ног высотой не менее 600 мм, шириной - не менее 500 мм, глубиной на уровне колен - не менее 450 мм и на уровне вытянутых ног - не менее 650 мм.

Рабочее кресло должно быть подъёмно-поворотным и регулируемым по высоте и углам наклона сиденья и спинки, а так же расстоянию спинки до переднего края сиденья. Рекомендуется высота сиденья над уровнем пола 420-550 мм. Конструкция рабочего кресла должна обеспечивать: ширину и глубину

поверхности сиденья не менее 400 мм; поверхность сиденья с заглублённым передним краем.

Монитор должен быть расположен на уровне глаз оператора на расстоянии 500-600 мм. Согласно нормам угол наблюдения в горизонтальной плоскости должен быть не более 45° к нормали экрана. Лучше если угол обзора будет составлять 30°. Кроме того должна быть возможность выбирать уровень контрастности и яркости изображения на экране.

Должна предусматриваться возможность регулирования экрана:

- по высоте +3 см;
- по наклону от 10 до 20 градусов относительно вертикали;
- в левом и правом направлениях.

Клавиатуру следует располагать на поверхности стола на расстоянии 100-300 мм от края. Нормальным положением клавиатуры является её размещение на уровне локтя оператора с углом наклона к горизонтальной плоскости 15°. Более удобно работать с клавишами, имеющими вогнутую поверхность, четырёхугольную форму с закруглёнными углами. Конструкция клавиши должна обеспечивать оператору ощущение щелчка. Цвет клавиш должен контрастировать с цветом панели.

При однообразной умственной работе, требующей значительного нервного напряжения и большого сосредоточения, рекомендуется выбирать неяркие, малоконтрастные цветочные оттенки, которые не рассеивают внимание (малонасыщенные оттенки холодного зеленого или голубого цветов). При работе, требующей интенсивной умственной или физической напряженности, рекомендуются оттенки тёплых тонов, которые возбуждают активность человека.

Экран и системные блоки производят электромагнитное излучение. Основная его часть происходит от системного блока и видеокабеля. Согласно [46] напряженность электромагнитного поля на расстоянии 50 см вокруг экрана по электрической составляющей должна быть не более:

- в диапазоне частот 5 Гц-2 кГц – 25 В/м;

- в диапазоне частот 2 кГц-400 кГц - 2,5 В/м.

Плотность магнитного потока должна быть не более:

- в диапазоне частот 5 Гц - 2 кГц – 250 нТл;
- в диапазоне частот 2 кГц - 400кГц – 25 нТл.

Существуют следующие способы защиты от ЭМП:

- увеличение расстояния от источника (экран должен находиться на расстоянии не менее 50 см от пользователя);

Доза облучения при расстоянии до дисплея 20 см составляет 50мкбэр/час. По нормам [38] конструкция ЭВМ должна обеспечивать мощность экспозиционной дозы рентгеновского излучения в любой точке на расстоянии 0,05 м от экрана не более $7,7 \cdot 10^{-8}$ А/кг, что соответствует эквивалентной дозе, равной 100 мкР/час.

Утомляемость органов зрения может быть связана как с недостаточной освещенностью, так и с чрезмерной освещенностью, а также с неправильным направлением света.

Воздух рабочей зоны (микроклимат) производственных помещений определяют следующие параметры: температура, относительная влажность, скорость движения воздуха. Оптимальные и допустимые значения характеристик микроклимата устанавливаются в соответствии с [49] и приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Оптимальные и допустимые параметры микроклимата

Период года	Температура, °С	Относительная влажность, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный и переходный	23-25	40-60	0,1
Тёплый	23-25	40	0,1

К мероприятиям по оздоровлению воздушной среды в производственном

помещении относятся: правильная организация вентиляции и кондиционирования воздуха, отопление помещений. Вентиляция может осуществляться естественным и механическим путём. В помещение должны подаваться следующие объёмы наружного воздуха: при объёме помещения до 20 м³ на человека – не менее 30 м³ в час на человека; при объёме помещения более 40 м³ на человека и отсутствии выделения вредных веществ допускается естественная вентиляция.

Система отопления должна обеспечивать достаточное, постоянное и равномерное нагревание воздуха. В помещениях с повышенными требованиями к чистоте воздуха должно использоваться водяное отопление. Параметры микроклимата в используемой лаборатории регулируются системой центрального отопления, и имеют следующие значения: влажность – 40 %, скорость движения воздуха – 0,1 м/с, температура летом – 20..25 °С, зимой – 13..15 °С. В лаборатории осуществляется естественная вентиляция. Воздух поступает и удаляется через щели, окна, двери. Основной недостаток такой вентиляции в том, что приточный воздух поступает в помещение без предварительной очистки и нагревания.

5.2 Производственная безопасность

В данном пункте анализируются вредные и опасные факторы, которые могут возникать при проведении исследований в лаборатории, при разработке или эксплуатации проектируемого решения.

5.2.1 Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований и мероприятия по снижению их воздействия

Условия проведения исследований на рабочем месте характеризуются наличием опасных и вредных факторов, которые классифицируются по

группам элементов: физические, химические, психофизиологические (таблица 5.2).

Таблица 5.2 – Основные элементы производственного процесса, формирующие опасные и вредные факторы

Факторы (ГОСТ 12.0.003-2015)	Этапы работ			Нормативные документы
	Разрабо тка	Изготов ление	Эксплуа тация	
1.Отклонение показателей микроклимата	+	+	+	СанПиН 2.2.4.548–96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений [40]. ГОСТ 12.1.029-80 ССБТ. Средства и методы защиты от шума. Классификация [41]. СП 52.13330.2016 <i>Естественное и искусственное освещение</i> . Актуализированная редакция СНиП 23-05-95 [42]. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278–03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещённому освещению жилых и общественных зданий [43].
2. Превышение уровня шума		+	+	
3.Отсутствие или недостаток естественного света	+	+	+	
4.Недостаточная освещенность рабочей зоны		+	+	
5.Повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека	+	+	+	ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ. Электробезопасность. Предельно допустимые уровни напряжений прикосновения и токов [44].
6. Пожаровзрывоопасность	+	+	+	Пожаро- и взрывобезопасность промышленных объектов. ГОСТ Р12.1.004-85 ССБТ. Пожарная безопасность [45].
7. Работа с газовыми баллонами			+	ПБ10-115-96. Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением. - ПИО ОБТ, 1996 [46].

На инженера, который работает с установкой напыления тонких плёнок, воздействуют следующие факторы: температура и влажность воздуха; шум, отсутствие естественного света, повышенное значение напряжения в электрической цепи, пожаровзрывоопасность, работа с газовыми баллонами.

Согласно [40] должны выполняться условия поддержания микроклимата рабочего места, которые не будут оказывать вредного влияния на здоровье работника. Температура в помещении в холодные и тёплый период поддерживается согласно нормам около 22 °С, относительная влажность воздуха 40%.

Источник шумового загрязнения – вращающиеся части механических насосов. При работе механического насоса максимальность шумового загрязнения составляет 52 дБ на расстоянии 1м. Длительность возникновения максимальных шумов составляет не более 5 минут. Рабочее место расположено в 2-2,5 метров от установки. Предельно допустимый уровень шумов и средства защиты должны удовлетворять [41]. Работающих в этих зонах, администрация снабжает средствами индивидуальной защиты, которыми являются специальные наушники, вкладыши в ушную раковину, противозумные каски, защитное действие которых основано на изоляции и поглощения звука.

Согласно [42] естественное освещение составляет 3% ($KE0 e_n$), совместное 1,8 %, искусственное 200 лк (освещенность при комбинированном освещении от общего). Освещение комбинированное.

Источники питания установки мощностью 10 кВт обеспечивают электрические характеристики питания установки и магнетронов с параметрами до 1 кВ и 10 А. Высокое напряжение в сети (380/220 В) может стать причиной поражения электрическим током. Прохождение электрического тока через тело человека оказывает комплексное воздействие: термическое (нагрев), электролитическое и биологическое. Все это может привести к серьезным нарушениям в организме или смерти согласно данным из [44]. В соответствии с этим необходимо предусмотреть:

- защитное заземление всех металлических нетоковедущих частей электрооборудования $R_3 \leq 4 \text{ Ом}$;
- раздельное размещение аппаратуры с напряжением до 1000 В и свыше 1000 В;
- ограждение электронного источника, исключающее возможность прикосновения к токоведущим частям;
- полное ограждение от прикосновения к аппаратуре с напряжением выше 1000 В;
- отключение всех источников питания установки общим рубильником.

Баллоны с газом находятся под высоким давлением (несколько десятков атмосфер), в связи с этим эксплуатация такого оборудования должны производиться с большой осторожностью и выполнением ряда технических требований, манометры должны проходить поверку. Газовый сосуд в случае утечку или разрушения может стать причиной взрыва. Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, находящихся под высоким давлением описаны в [45,46]. В целях безопасности необходимо выполнение общих правил эксплуатации баллонов:

- баллоны должны быть установлены вертикально и надежно закреплены в таком положении металлическим хомутом, цепью, тросом и так далее, а также защищены от падения на них сверху каких либо предметов;
- баллоны с газом, устанавливаемые в помещениях должны находиться от радиаторов отопления и других отопительных приборов на расстоянии не менее 1 метра и от печей и других источников тепла с открытым огнем не менее 5 метров. Установленные баллоны также необходимо предохранять от действия солнечных лучей;
- выпуск газов из баллона должен производиться через редуктор, предназначенный исключительно для данного газа и окрашенный в соответствующий цвет. Камера низкого давления редуктора должна иметь

манометр и пружинный предохранительный клапан, отрегулированный на соответствующее давление в емкости;

- во всех случаях открывать и закрывать вентиль баллона необходимо медленно.

5.3 Экологическая безопасность

5.3.1 Анализ влияния процесса исследования на окружающую среду

Эксплуатация напылительной установки не приводит к загрязнению окружающей атмосферы.

Воздействие на гидросферу - отсутствует, так как вода, используемая для охлаждения, не контактирует с источниками загрязнений.

Работа системы насосов удовлетворяет номер предельно допустимых концентраций содержания химически опасных веществ в воздухе рабочей зоны, определенных в [48].

Твердые отходы, которые бы могли привести к загрязнению литосферы - отсутствуют.

5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

5.4.1 Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований

На рабочем месте могут произойти следующие типы ЧС:

- удар электрическим током;
- пожарной и взрывоопасности.

Наиболее типичная ЧС – поражение электрическим током.

В зависимости от условий в помещении опасность поражения человека электрическим током увеличивается или уменьшается. Не следует работать с

ЭВМ в условиях повышенной влажности (относительная влажность воздуха длительно превышает 75 %), высокой температуры (более 35°C), наличии токопроводящей пыли, токопроводящих полов и возможности одновременного прикосновения к имеющим соединение с землёй металлическим элементам и металлическим корпусом электрооборудования. Оператор ЭВМ работает с электроприборами: компьютером (дисплей, системный блок и т.д.) и периферийными устройствами.

Существует опасность электропоражения в следующих случаях:

- при непосредственном прикосновении к токоведущим частям во время ремонта ЭВМ;
- при прикосновении к нетоковедущим частям, оказавшимся под напряжением (в случае нарушения изоляции токоведущих частей ЭВМ);
- при прикосновении с полом, стенами, оказавшимися под напряжением;
- при коротком замыкании в высоковольтных блоках: блоке питания и блоке дисплейной развёртки.

Для предотвращения чрезвычайной ситуации следует четко следовать технике безопасности (ТБ) на рабочем месте, в связи с этим выделим следующие действия оператора, необходимые для обеспечения безаварийной работы на установке.

В зависимости от характеристики используемых в производстве веществ и их количества, по пожарной и взрывной опасности помещения подразделяются на категории А, Б, В, Г, Д. Так как помещение по степени пожаровзрывоопасности относится к категории В, т.е. к помещениям с твердыми сгорающими веществами, необходимо предусмотреть ряд профилактических мероприятий.

Возможные причины загорания:

- неисправность токоведущих частей установок;
- работа с открытой электроаппаратурой;
- короткие замыкания в блоке питания;

- несоблюдение правил пожарной безопасности;
- наличие горючих компонентов: документы, двери, столы, изоляция кабелей и т.п.

5.4.2 Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС

Техника безопасности при работе на установке:

1. Перед началом работы оператор обязан: проверить у всех приборов и оборудования наличие надежного заземления; проверить состояние соединительных кабелей, проводов, шлангов для подвода воды; проверить наличие и состояние ограждений, предупредительных знаков и клапанов; убедиться в готовности средств пожаротушения и средств оказания первой помощи.

2. Требования ТБ во время работы: включить электропитание установки; открыть воду системы охлаждения; включить механический насос; включить и вывести на рабочий режим турбомолекулярный насосы; произвести загрузку и откачку вакуумной камеры.

3. Требования ТБ после окончания работы: закрыть вакуумную камеру и произвести ее откачку; остудить и выключить турбомолекулярный насосы; выключить механический насос; отключить электропитание установки; перекрыть воду системы охлаждения.

В случае, когда ЧС имеет место необходимо выполнить следующий набор операций (на примере типичной ЧС):

- освободить пострадавшего от действия электрического тока и оценить состояние пострадавшего (выключить общий рубильник);
- вызвать скорую медицинскую помощь или врача, либо принять меры для транспортировки пострадавшего в ближайшее лечебное учреждение;
- если пострадавший находится в сознании, но до этого был в состоянии обморока или продолжительное время находился под действием

тока, ему до прибытия врача необходимо обеспечить полный покой и в дальнейшем медицинское наблюдение в течение 2-3 часов;

- если пострадавший находится в бессознательном состоянии, но с сохранившимся дыханием, его следует ровно и удобно положить, расстегнуть одежду, создать приток свежего воздуха и обеспечить полный покой, дать понюхать нашатырный спирт. Если пострадавший плохо дышит, необходимо сделать искусственное дыхание и непрямой массаж сердца;

- при отсутствии признаков жизни (отсутствие дыхания, пульса, реакции зрачка на свет) нельзя считать пострадавшего мертвым. Ему должна быть оказана первая медицинская помощь в виде искусственного дыхания и непрямой массаж сердца. Искусственное дыхание и непрямой массаж сердца следует делать непрерывно до прибытия врача;

- переносить пострадавшего в другое место следует только в тех случаях, когда ему или лицу, оказывающему помощь, продолжает угрожать опасность или когда оказание помощи на месте невозможно.

Мероприятия по обеспечению электробезопасности электроустановок следующие. Отключение напряжения с токоведущих частей, на которых или вблизи которых будет проводиться работа, и принятие мер по обеспечению невозможности подачи напряжения к месту работы, вывешивание плакатов, указывающих место работы, заземление корпусов всех установок через нулевой провод, покрытие металлических поверхностей инструментов надежной изоляцией, недоступность токоведущих частей аппаратуры (заклучение в корпуса электропоражающих элементов, заклчение в корпус токоведущих частей).

Мероприятия по пожарной профилактике разделяются на: организационные, технические, эксплуатационные и режимные.

Организационные мероприятия предусматривают правильную эксплуатацию оборудования, правильное содержание зданий и территорий, противопожарный инструктаж рабочих и служащих, обучение производственного персонала правилам противопожарной безопасности,

издание инструкций, плакатов, наличие плана эвакуации.

К техническим мероприятиям относятся: соблюдение противопожарных правил, норм при проектировании зданий, при устройстве электропроводов и оборудования, отопления, вентиляции, освещения, правильное размещение оборудования.

К режимным мероприятиям относятся, установление правил организации работ, и соблюдение противопожарных мер. Для предупреждения возникновения пожара от коротких замыканий, перегрузок и т. д. необходимо соблюдение следующих правил пожарной безопасности:

- исключение образования горючей среды (герметизация оборудования, контроль воздушной среды, рабочая и аварийная вентиляция);
- применение при строительстве и отделке зданий негорючих или трудно сгораемых материалов;
- правильная эксплуатация оборудования (правильное включение оборудования в сеть электрического питания, контроль нагрева оборудования);
- правильное содержание зданий и территорий (исключение образования источника воспламенения - предупреждение самовозгорания веществ, ограничение огневых работ);
- обучение производственного персонала правилам противопожарной безопасности;
- издание инструкций, плакатов, наличие плана эвакуации;
- соблюдение противопожарных правил, норм при проектировании зданий, при устройстве электропроводов и оборудования, отопления, вентиляции, освещения;
- правильное размещение оборудования;
- своевременный профилактический осмотр, ремонт и испытание оборудования.

Выводы по 5 главе

В данном разделе была рассмотрена профессиональная деятельность с учётом требований законодательства в сфере социальных, правовых и экологических вопросов, а также вопросов охраны здоровья и безопасности жизнедеятельности, готовность нести социальную ответственность за принимаемые конструкторские и проектные решения, осознавать необходимость устойчивого развития человечества. Было продемонстрировано умение анализировать характер действия разработанных ~~в работе~~ решений с точки зрения социальной ответственности за моральные, общественные, экономические, экологические возможные негативные последствия и ущерб здоровью человека в результате их разработки, производства и внедрения. Так же были рассмотрены мероприятия по снижению опасности для человека. К техническим мероприятиям относятся: соблюдение противопожарных правил, норм при проектировании зданий, при устройстве электропроводов и оборудования, отопления, вентиляции, освещения, правильное размещение оборудования.

Заключение

В результате выполнения магистерской диссертации была получена закономерность влияния температуры отжига на фотокаталитические плёнки оксида титана, полученные при различных режимах магнетронного осаждения. В ходе работы были рассмотрены оптические и фотокаталитические свойства, а так же фазовый состав, морфология поверхности и скорости осаждения тонких плёнок оксида титана.

Осаждение тонких плёнок оксида титана производилось при помощи планарного магнетрона. Время напыления составляло от 60 до 75 минут. Покрyтия наносились на подложки из стекла и кремния. Толщина полученных плёнок (100 ± 2) нм.

Для исследования рабочих режимов осаждения при реактивном магнетронном распылении был измерен гистерезис магнетронного разряда. Определено, что переходные процессы начинаются при потоке кислорода равном $4,5 \text{ см}^3/\text{мин}$ для все исследуемых частот. Поэтому были выбраны два режима напыления TiO_2 близкие к границы оксидного режима, где $Q(\text{O}_2) = 6,5 \text{ см}^3/\text{мин}$ и $Q(\text{Ar}) = 7,0 \text{ см}^3/\text{мин}$.

По результатам работы было установлено, что скорость осаждения оксида титана зависит как от потока скорости кислорода в рабочую камеру, та и от частоты импульсов.

Измерения оптических характеристик на длине волны $\lambda=632,8 \text{ нм}$, проведённых на плёнках толщиной $100 \pm 2 \text{ нм}$ показали, что покрытия, полученные при $Q(\text{O}_2) = 7,5 \text{ см}^3/\text{мин}$, вероятно имеют аморфную структуру или смесь аморфной структуры с небольшим содержанием анатаза, тогда как все покрытия, осажденные при потоке кислорода $6 \text{ см}^3/\text{мин}$, скорее всего полностью аморфные.

Для увеличения содержание кристаллических структур оксида титана используют отжиг плёнок при высоких температурах.

В исследовании выяснилось, что увеличение температуры отжига незначительно увеличивает показатель преломления. Это свидетельствует об изменении структуры плёнок и их фазового состава.

При этом покрытия, полученные при более высоком потоке кислорода, по-видимому, испытывают более интенсивные фазовые превращения с ростом температуры и после отжига содержат более высокое количество анатаза.

Для оценки фазового состава полученных плёнок, был проведён расчёт ширины запрещенной зоны (E_g). Результаты определения показали, что для всех образцов TiO_2 с отжигом и без отжига ширина запрещенной зоны лежит в промежутке от 3,3 до 3,5 эВ. Это говорит о том, что вероятней всего, покрытия представляют собой смесь аморфной структуры и анатаза. Образцов характерного для фазы рутила, выявлено не было.

Получены рамановские спектры, из которых можно сказать, что плёнки без отжига являются аморфными или имеют смеси аморфной структуры с небольшим содержанием анатаза. После отжига, начиная с температуры 300°C, появляется кристаллическая структура анатаза. Пики, характерные фазе рутила обнаружены не были.

Морфология поверхности плёнок, полученных при $Q(\text{O}_2) = 6 \text{ см}^3/\text{мин}$ и $f = 1 \text{ кГц}$ с ростом температуры изменяется. Так исходный образец имеет достаточно равномерную поверхность с мелкими зёрнами. При увеличении температуры отжига происходит укрупнение зёрна и образование достаточно крупных кластеров, а также увеличению расстояния между ними.

Фотографии морфологии поверхности плёнок оксида титана при частоте 20 кГц и 30 кГц демонстрируют более гладкую структуру в исходном состоянии, но при отжиге образуют кластеры гораздо большего размера, по сравнению с плёнками, полученными при частоте 1 кГц. Вероятно, что после отжига плёнки приобретают столбчатую структуру.

Измерения фотокаталитических свойств оксида титана проводились по методике разложения метилена синего раствора. Фотокаталитическая активность увеличивается при температуре отжига от 200 до 400 °C. Это

связано с формированием в покрытиях фазы анатаза. Это подтверждается результатами рамановской спектроскопии. После отжига при температурах 500-600 °С фотокаталитическая активность пленок уменьшается, что связано с разрушением покрытия и деформацией стеклянной подложки.

Самую высокую фотокаталитическую активность показали плёнки, полученные при частоте импульсов 1 кГц.

В данной работе была проанализирована и рассчитана экономическая эффективность научного исследования.

Проанализирован целевой рынок и произведено сегментирование потенциальных покупателей разрабатываемых технологий или готового продукта. Приведен план проекта и рассчитан бюджет научного исследования, затраты на НИР составили 183819,8 рублей.

Таким образом, можно сказать, что предложенный научно-исследовательский проект имеет не только научную новизну, но и заявляет о своей экологичности, энергоэффективности и экономической эффективности.

Приложение А

Раздел 1

Осаждение фотокаталитических плёнок оксида титана с помощью плазмы магнетронного разряда

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ71	Андреева Марина Андреевна		

Консультант НОЦ Б.П. Вейнберга ИЯТШ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор НОЦ Б.П. Вейнберга	Блейхер Г. А.	д.ф.-м.н., доцент		

Консультант – лингвист отделения иностранных языков:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель ОИЯ	Демидова О.М.	Старший преподаватель		

Introduction

Titanium oxide thin films have a wide range of unique properties, including high refractive index in the visible spectrum range, photocatalytic and anti-corrosion properties, chemical resistance etc. This causes a wide range of applications for TiO_2 films as protective layers, antireflection layers, low-emission coatings, and thin film photocatalysts. It makes possible to increase the efficiency of technological processes for cleaning water and air from toxic organic impurities. The operation principle is based on the photocatalytic effect.

The photocatalytic effect is based on the excitation of a chemical reaction on the photocatalyst surface under the ultraviolet (UV) action. As a result, powerful oxidizers, such as O^- and OH^- radicals are formed on the surface of the film. They can decompose virtually any organic compound.

The factors that have the greatest influence on the photocatalytic properties of the resulting films are the integral and partial pressure of oxygen, the total pressure in the processing chamber, the substrate temperature, the effect of plasma on the growing film, etc.

Chapter 1. Properties and receiving thin films of titanium dioxide

1.2 The TiO₂ crystal structure

Three basic crystal structures, such as anatase, rutile and brookite are modifications of titanium oxide. The characteristics of the crystal structures are given in Table 1.1.

Table 1.1 – TiO₂ crystal structure characteristics

Parameter	anatase	rutile	brookite
Crystal structure	tetragonal	tetragonal	rhombic
Elementary lattice parameters, nm	a=0.3784 c=0.9486	a=0.4593 c=0.2959	a=0.9184 b=0.5145 c=0,5145
Number of units in a cell	4	2	8
Density, g/cm ³	4.05	4.23	4.10
Ti-O bond distance, nm	0.1937(4) 0.1965(2)	0.1949(4) 0.1980(2)	0.187-0,204
O-Ti-O bond angle	77.7° 92.6°	81.2° 90.0°	77.0°-105°

The basic crystal structure of these modifications is TiO₆ octahedra. The octahedra are arranged in such a way that they can have common vertices or edges. In anatase, there are 4 common edges per octahedron; in rutile are 2, respectively. This is the reason for the difference in their characteristics.

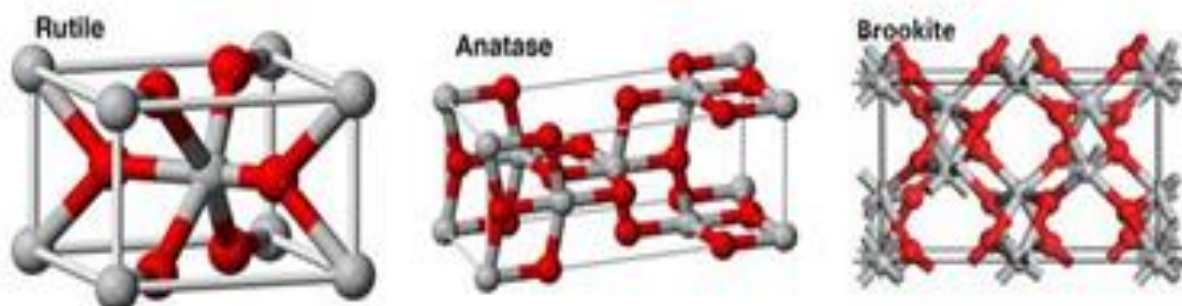


Figure 1.1 – TiO₂ crystal structure

Anatase and brookite pass into rutile during heat treatment at temperatures of 400–1000 °C and ~ 750 °C, respectively.

The phase transformation of the anatase to rutile involves the transformation and breaking of bonds. Such a transformation implies a reduction in the parameters of the elementary lattice and a general decrease in volume by 8% [6]. A volume reduction explains the higher density of rutile compared with anatase structure. During the transition to rutile, the crystal planes (112) of anatase are stored as planes (100) in rutile.

1.2 The operation principle of the photocatalyst based on titanium oxide

Interest in photocatalytic processes is growing rapidly in recent times. Photocatalytic reactions can take place at different temperatures under the influence of visible radiation, which allows the use of solar energy to conduct useful processes.

According to the literature data, TiO₂ is a wide-gap semiconductor with a band gap in the modification of anatase structure of 3.2 – 3.4 eV and rutile 3.0 – 3.2 eV [8-11]. Figure 1.2 shows the transmission spectrum of titanium oxide with anatase structure [12]. It is seen that anatase has high transparency in the visible spectral range and the IR region. The absorption edge is in the range from 300 to 340 nm.

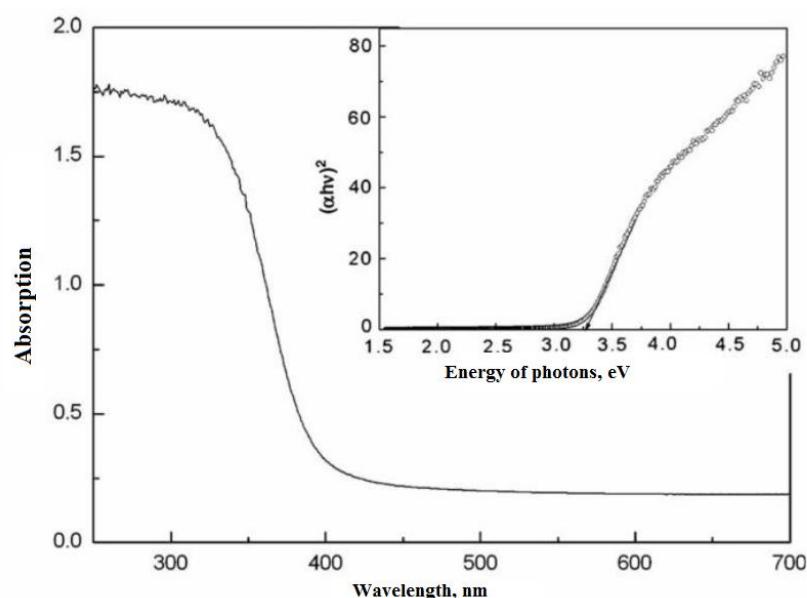


Figure 1.2 – Absorption spectrum of TiO_2 with anatase structure

As can be seen from Figure 1.2, the absorption spectrum of titanium oxide is limited to the ultraviolet region of solar radiation. Therefore, “pure” TiO_2 exhibits photocatalytic activity only when irradiated with UV light, the wavelength of which is less than 400 nm. In the solar spectrum, the proportion of UV light does not exceed 7% [9]. It is necessary to expand the absorption spectrum of TiO_2 to use the energy of visible radiation. This would allow the use of solar radiation for photocatalytic processes.

However, the photocatalysis using titanium oxide has several significant drawbacks. For example, the band gap of titanium oxide is 3.0 – 3.2 eV and light absorption by titanium oxide lies in the UV spectral region, as a result of which photocatalyst based titanium oxide is less than 10% effective.

Titanium oxide is a semiconductor compound. In such compounds, electrons can be in free and bound states. The principle of the photocatalyst is shown in Figure 1.3.

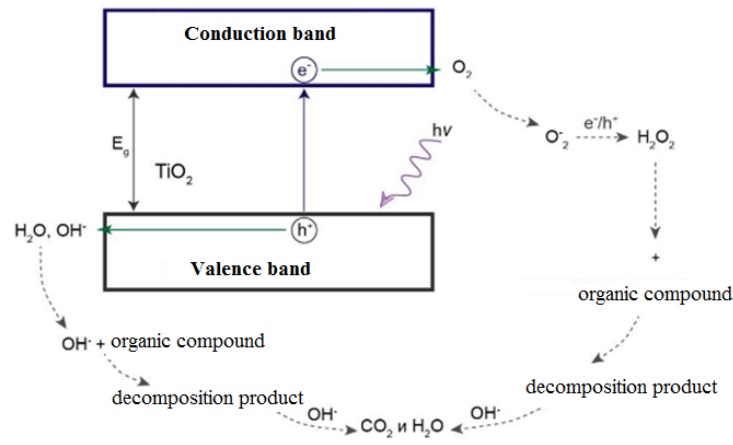


Figure 1.3 – Schematic representation of the main reactions of titanium oxide photocatalysis

In the free state electrons move along a crystal lattice formed by titanium Ti^{4+} cations and oxygen anions O^{2-} . In the bound state the electrons interact with ions of the crystal lattice and can form a chemical bond.

An electron from a bound state can switch to a free state; for this, it needs to expend the energy of at least 3.2 eV. This energy can be delivered by light quanta with a wavelength of less than 390 nm ($\lambda < 390 \text{ nm}$). When light is absorbed in TiO_2 , a free electron and an electron vacancy (a hole h) are created [9].

The initiation of photocatalytic oxidation can be represented as follows [7]:



An electron and a hole are quite mobile formations. They move along a semiconductor. Some of them recombine, and the other part comes to the surface and is retained by it. The electron and hole trapped by the surface are quite specific chemical particles. For example, the electron is probably Ti^{3+} on the surface, and the hole is localized on the lattice surface oxygen, forming O^- . The electron reacts with oxygen, forming a sequence of reactions.

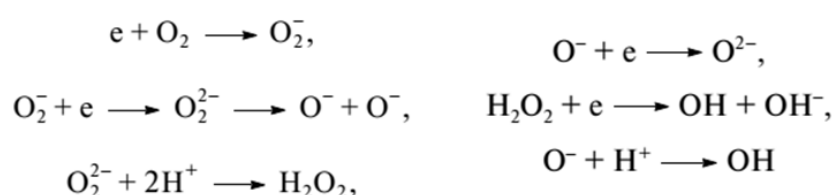


Figure 1.4 – The sequence of reactions of an electron with oxygen [7]

Thus, powerful O^- and OH^- oxidizers can be formed that can oxidize almost any organic compound. On this basis, the surface of TiO_2 under the action of light becomes the strongest oxidizing agent [7].

1.3 Factors affecting the photocatalytic properties of films

The phase composition is an important parameter which defines the quality of photocatalytic films of titanium oxide.

According to literature data, it can be said that some researchers consider the anatase phase to be the most suitable for high photocatalytic activity [8, 9]. Others claim that a rutile mixture (30-25%) and anatase (70-75%) is a more active photocatalyst than “pure” anatase [10].

In [11], the effect of the integral and partial pressure of oxygen on the phase composition of films was studied in detail (Fig. 1.5).

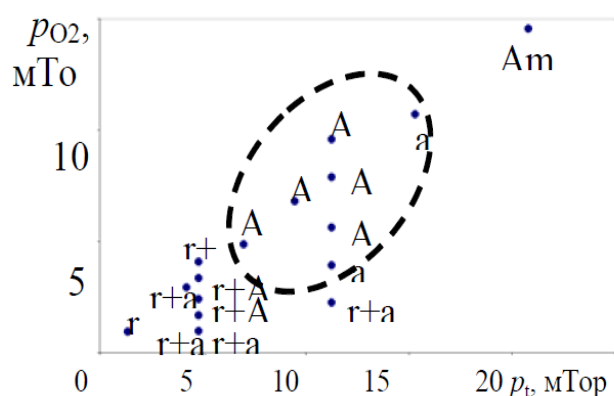


Figure 1.5 – Dependence of the phase composition of titanium oxide films on the partial pressure of oxygen and integral pressure: Am - amorphous phase, A and a - anatase (high and low degree of crystallinity), r - rutile

The authors of the present work revealed that if the integral pressure and the partial pressure of oxygen are not high, a mixture of the phases of rutile and anatase predominantly forms. Whereas both pressure increase (more than 1×10^{-2} Torr) and an increase in the oxygen content, predominantly anatase is formed. The phase

transformation in the TiO_2 film from rutile to anatase leads to an increase in photocatalytic activity. Rutile films manufactured at lower pressures are characterized by very low degradation efficiency. At the same time, the highest photocatalytic activity rates were obtained in the films denoted in figure 1.5 with a dashed line [11].

The authors of [12] found that the ratio between the phases depends on the partial pressure of oxygen and on the substrate temperature.

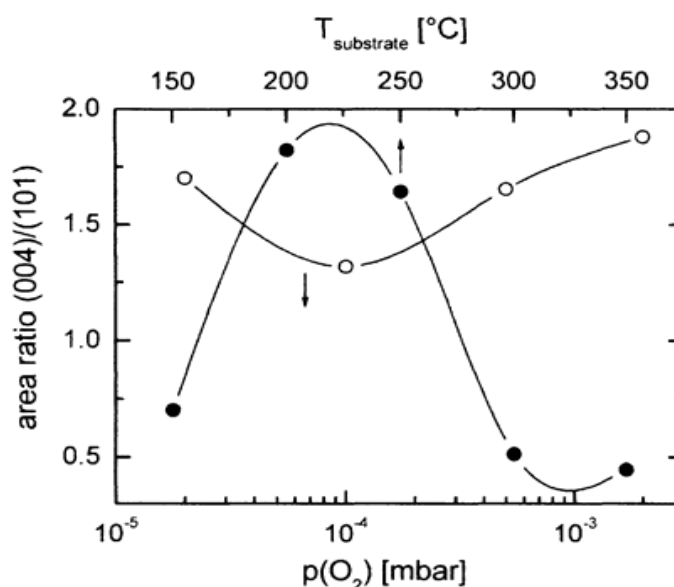


Figure 1.6 – Dependence of the crystal structure of TiO_2 films on oxygen pressure and substrate temperature [12]

From Figure 1.6, it can be seen that the relative fraction of anatase crystallites with (004) planes increases with increasing oxygen pressure, and at a substrate temperature of 200 – 250 °C has a maximum of anatase crystallites with (004) planes. Anatase content in TiO_2 films can be increased by annealing the films. Annealing is carried out at high temperatures during the synthesis of the coating and after it. However, the maximum degree of anatase content was achieved at 700 °C. Such a deposition regime is not suitable for substrates with a low melting point [13].

Methods for producing photocatalytic films can be divided into two groups: chemical and physical.

1.4 Chemical vapor deposition

Chemical vapor deposition (CVD) is a method of producing thin films using high-temperature chemical decomposition reactions or the interaction of gaseous precursors on a substrate.

During the CVD process, a mixture of gases is introduced into the chamber. The temperature up to 1100 °C is required for chemical reactions behavior. This necessary condition significantly limits the number of materials that can be coated using the CVD method.

CVD processes occur in vacuum at pressures between 50 and 1000 Pa. The result is a coating on the entire surface of the object. The same properties could be obtained in the entire volume of the coating chamber, a gas shower is used.

Different types of gas-phase methods are used to produce photocatalytic films of titanium oxide. Comparative analysis of different techniques for TiO₂ films obtaining is given in table 1.2.

Table 1.2 - Results of chemical gas-phase methods for obtaining TiO₂ films.

Deposition method	P _{gen} , Pa	T _{substrate} , K	Thickness, nm	Structure	Note
Chemical vapor deposition (CVD) [16]	31	600	160	A	Deposition rate, not higher than 11 nm / min
Plasma Enhanced CVD (PECVD) [17]	50	-	50 – 200	Am+a	After annealing at 900 ° C, the R phase is observed.

Metalorganic chemical vapour deposition (MOCVD) [18]	600	573	100	a	After annealing at 1373 ° C, phase <i>R</i> is observed
--	-----	-----	-----	---	---

Note: *Am* is the amorphous phase, *A* and *a* are anatase with high and low crystallinity, *R* is rutile.

The results from table 1.2 indicate that the substrate temperature and the total pressure in the chamber have a significant impact on the phase composition of titanium oxide films.

These methods have several advantages:

- the ability to obtain high-density and chemically “pure” materials;
- practically has no restrictions on the chemical composition of the coatings;
- film deposition is carried out in relatively cheap equipment;
- allows applying coatings on parts of any shape.

The lack of these methods is chemical and fire hazard, caused by toxicity, corrosive aggression, flammability, and explosive gas precursor.

A relative difficulty is also the deposition of multicomponent materials with strictly controlled stoichiometry, which is associated with the difference in the evaporation rates of the precursors used.

In this regard, the special attention of researchers is focused on the study of physical methods of titanium oxide films deposition.

1.5 Method of magnetron sputtering

Currently, the most common physical method for producing titanium oxide coatings is magnetron deposition. This method is based on sputtering the cathode

material when it is bombarded with working gas ions formed in the plasma of an anomalous glow discharge [19].

The operation principle of the MSS is as follows. The magnetic field created by the magnetic system captures and holds electrons that are in the residual atmosphere of the vacuum chamber at pressures of $10^{-3} - 10^{-5}$ Pa. A trap is created from the fields after filing an electrical bias near the target surface.

In the area of the trap, electrons are delayed and, moving in it along complex trajectories. They manage to carry out several ionization events of the particles of the working gas.

At the same time, the number of ions in the magnetic trap increases, creating a positive charge above the target surface. As a result of which the intensity of bombardment of the target erosion zone increases. This positive charge is a virtual anode, and almost all the potential applied to the cathode falls in the space between it and the target.

In this region, under the action of an electric field, ions are accelerated. A short distance and a large mass ensure the movement of ions to the target along straight paths. Colliding with the surface, they knock out atoms from it and initiate the release of secondary electrons.

There is a large specific power dissipated on the target, as well as the ion current density due to the localization of the plasma at the cathode surface. This makes it possible to attain sufficiently significant deposition rates and low working pressures, which provides cleaner films [22]. For cooling the target, water is fed into the MSS case.

The advantages of MSS are the following:

- high coating speeds;
- low thermal loads on the substrate, which is important when applying coatings on polymer substrates;
- the possibility of applying coatings of a complex composition of alloys;
- the possibility of applying coatings in a reactive gas medium (oxides, nitrides, carbides);

- the possibility of applying a coating on large substrates;

The disadvantages of magnetron sputtering systems include:

- instability of reactive processes when applying oxides of nitrides and metal carbides. The complex control systems and discharge control is needed.

1.6 The MSS operation with the reactive gas

The MSS method with a reactive gas involves the use of chemically active gases. The gas can interact with the material of the sputtered target for the established change in the composition of the formed films.

The process of reactive magnetron sputtering can be divided into three components: metallic mode, transition region, oxide mode.

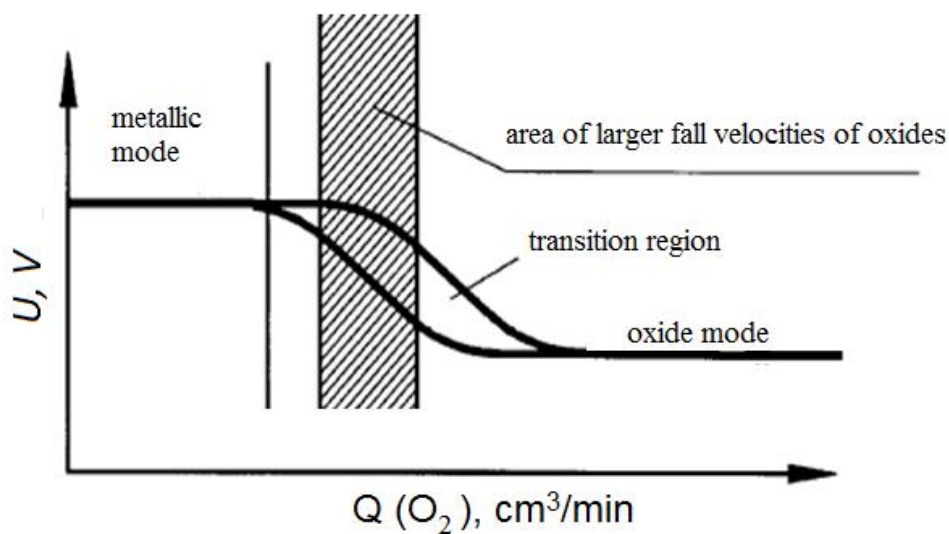


Figure 1.7 – Dependence of the voltage at the cathode on the oxygen inlet into the chamber at a constant discharge power

Of great interest is the transitional regime. In this mode, the process of metal oxide sputtering at high speed is realized. But sputtering in this area leads to a number of problems that make the deposition process unstable.

This leads to a significant deterioration in the quality of the films produced. One of these effects is the hysteresis of the parameters of the magnetron discharge. Hysteresis characteristics in a reactive magnetron discharge arise due to the

difference in the properties of the source material of the target and its connection with the reactive gas. In particular, it is due to differences in the sputtering coefficient of the pure metal and its oxide. Therefore, data on the sputtering coefficients of oxides on the target surface and their correlation with the sputtering coefficients of the source material of the target are so important. The discharge hysteresis depends on both the amount of oxygen in the chamber and the parameters of the power source.

The deposition process is possible only when stabilization of the magnetron at the operating point is realized. Fig. 1.8 presents the hysteresis of the oxygen partial pressure when sputtering titanium in an Ar/O₂ atmosphere while controlling the gas flow rate.

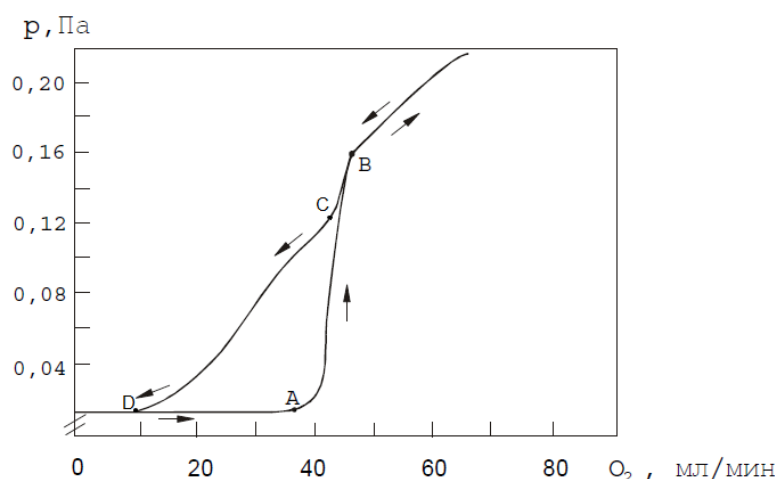


Figure 1.8 – Hysteresis of oxygen partial pressure when spraying Ti in an Ar/O₂ atmosphere while controlling gas flow

The partial pressure of oxygen remains almost unchanged up to point A. All the incoming O₂ is spent on the formation of an oxide film on the target, on the walls of the chamber. It is pumped out by a vacuum system. At the same time, in the initial segment (up to point A) the target remains clear of oxides. Section AB describes sharp oxidation of the target, which leads to a decrease in the rate of its sputtering. The rate of oxygen absorption by a growing film decreases. Therefore, at given oxygen flow rate into the chamber, there is an abrupt change in the value of its partial pressure to a value at point B. A further increase in the partial pressure of O₂ in the chamber is mainly determined by the pumping rate, the target is completely oxidized.

When the oxygen flow decreases to the value at point B, the partial pressure in the chamber remains the same as with increasing oxygen flow. The cleaning of the target from the oxide occurs with some delay. It can be seen from the value of the O_2 fluxes into the chamber at the CD section, at which the magnetron operates in the metal mode. The discrepancy between the O_2 flow rates into the chamber while reducing its flow (CD) with the flow rate at which the target is oxidized (AB) reflects the inertial nature of the target cleaning process.

As noted earlier, the deposition of an oxide film in a transient mode is most advantageous, since high deposition rates of chemical compounds films are achieved. However, such a sharp transition of the target state during the control over the flow of reactive gas does not allow the use of a transition region for the deposition of an oxide film. Thus, the stability of the magnetron is achieved only in the case of the metal and oxide modes while controlling the amount of oxygen in the processing chamber and its flow rate. Point B is the optimal operating point from the technological process point of view. The oxide film is deposited at the minimum partial pressure of O^2 gas. The parameters of titanium oxide coatings largely depend on in which point on the hysteresis curve the magnetron operates.

Список публикаций

1. Андреева М.А., Юрьев Ю.Н., Зависимость режимов осаждения оксида титана от параметров источника питания МРС // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных. – Томск, 26-29 апрель 2016 г. – с. 43-45.

2. Lazarev A.V., Andreeva M.A. Magnetron sputtering system // VIII International Scientific Conference «Issues of Physics and Technology in Science, Industry and Medicine». – Tomsk, 3–6 June 2015 – P. 209-210.

Список используемой литературы

1. Савинов Е.Н. Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. – № 11. – 52 – 56.
2. Воронцов А. В. Гетерогенная фотокаталитическая окислительная деструкция углеродсодержащих соединений на чистом и платинированном диоксиде титана: автореф. дис. д-ра хим. наук. – Новосибирск, 2009. – 35 с.
3. Нарцев В.М., Прохоренков Д.С., Осипенко Н.В., Зайцев С.В., Евтушенко Е.И. Исследование свойств TiO_x покрытий, формируемых с использованием вакуум – плазменных технологий // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 11. – 1195 – 1200.
4. Mo S, Ching W. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase and brookite // Physical Review B. 1995 V.51. №19. P. 13023-13032.
5. Yang T.-S., Shiu C.-B., Wong M.-S. Structure and hydrophobicity of titanium oxide films prepared by electron beam evaporation // Surf. Sci. 2004. – V. 548. – № 1-3. – P. 75-82.
6. ТОО «Тенре-Аэролайф». [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.tenre-airlife.kz/ru/428-tehnologija_fotokataliza.html (дата обращения: 10.04.2017).
7. Tanaka K., Mario F.V. Capule, Hisanaga T. Effect of crystallinity of TiO_2 on its photocatalytic action // Chemical Physics Letters. – 1991. – V.187. – №1. – P. 73-76.
8. Ohno T., Sarukawa K., Tokieda K., Matsumura M. Morphology of a TiO_2 Photocatalyst Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases // Journal of Catalysis. – 2001. – V.203. – №1. – P. 82-86.
9. Sclafani A., Herrmann J. M. Comparison of the Photoelectronic and Photocatalytic action // J. Phys. Chem. – 1996. – V. 100. – P. 13655-13661.

10. Heintz O., Robert D., Weber J.V. Comparison of the degradation of benzamine and aceticacid on different TiO₂ photocatalysts // J. Photochem. Photobiol. A Chem. – 2000. – V. 135. – P. 77-80.
11. Шаповалов В.И. Плёнки оксида титана в задачах экологии: технология, состав, структура, свойства // Вакуумная техника и технология – 2007. –Т.17. – №3. – С. 233-256.
12. 12 Van de Krol R., Goossens A. Structure and properties of anatase TiO₂ thin films made by reactive electron beam evaporation // J. Vac. Sci. Technol. – 2003. – V. 21. – P. 76.
13. Chen S.F., Wang C.W. Effects of deposition temperature on the conduction mechanisms and reliability of radio frequency sputtered TiO₂ thin films // J. Vac. Sci. Technol. B. – 2002. –V. 20. – № 1. – P. 263-270.
14. Морозов А.Н. Синтез и каталитические свойства наноструктурированных покрытий диоксида титана: дис. к.т.н. – Москва, 2014. – 144 с.
15. Национальный открытый университет «Интуин». [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.intuit.ru/studies/courses/12180/1173/lecture/19620> (дата обращения: 10.04.2017)
16. Bessergenev V.G., Khmelinskii I.V., Pereira R.J.F., Krisuk V.V., Turgambaeva A.E., Igumenov I.K., Preparation of TiO₂ films by CVD method and its electrical, structural and optical properties // Vacuum. – 2002. – V.64. – P. 275-279.
17. Masahiko M., Teruyoshi W. Evaluation of photocatalytic properties of titanium oxide films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition// Thin Solid Films. – 2005. – V. 489. – P.320.
18. Rong Tu, Takashi Goto. High Temperature Stability of Anatase Films Prepared by MOCVD// Materials Transactions. – 2008. – V.49. – P. 2040-2046.
19. Кузьмичев А.И., Лобанов В.И. Устройство для распыления магнитных материалов в вакууме. Авт. свид. СССР. 1 707 994; заявл. 14.02.1990; опубл. 22.09.1991.

20. Данилин Б.С., Сырчин В.К. Магнетронные распылительные системы. – М.: Радио и связь, 1982. – 70 с.
21. Электронный научно-практический журнал «Современная техника и технологии». [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://technology.snauka.ru/2014/10/4595> (дата обращения: 10.04.2017)
22. Кузьмичев А.И. Магнетронные распылительные системы. Книга 1: Введение в физику и технику магнетронного распыления. – К.: Аверс, 2008. – 244 с.
23. Takahashi T., Nakabayashi H., Terasawa T., Masugata K. Atomic force microscopy observation of TiO₂ films deposited by dc reactive sputtering // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2002. – V. 20. – № 4. – P. 1205-1209.
24. Mikula M., Ceppan M., Kindernay J., Buc D. Photoelectrochemical properties of TiO_x layers prepared by DC pulsed unbalanced reactive magnetron sputtering // Czechoslovak Journal of Physics A. – 1999. – V. 49. – № 3. – P. 393-403.
25. Sirghi L., Hatanaka Y. Hydrophilicity of amorphous TiO₂ ultra - thin films // Surf. Sci. – 2003. – V. 530. – P. 323-327.
26. Достанко А.П., Залесский В.Г. Технологические процессы и системы в микроэлектронике: плазменные, электронно-ионно-лучевые, ультразвуковые. – Минск: Бестпринт, 2009.
27. Delpha D., Haemers J., De Gryse R. Discharge Voltage Measurements During Reactive Sputtering of Oxides // Thin Solid Films, 2006. - № 515. - p. 468-471.
28. ООО «Интеллектуальные промышленные системы»: блоки питания магнетронов DC magnetron power supplies. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ips.tomsk.ru/archives/124> (дата обращения: 10.04.2017)
29. Швец В.А., Спесивцев Е.В., Рыхлицкий С.В. Анализ статической схемы эллипсометрических измерений // Оптика и спектр. – 2004. – Т.97. – № 3. – С. 514-525.

30. Российская национальная нанотехнологическая сеть: [сайт]. URL: <http://www.rusnanonet.ru/nns/39674/equip/?page=40663>.
31. Спектрофотометр СФ-2000 // Руководство пользователя. – Санкт-Петербург. – 2000. – 35 с.
32. Martinez A.I., Acosta D.R., Lopez A.A., Magana C.R. Titanium dioxide thin films: the effect of the preparation method in their photocatalytic properties // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2005. – V. 228. – № 1-2. – P.183-188.
33. Zeman P., Takabayashi S. Effect of total and oxygen partial pressures on structure of photocatalytic TiO₂ films sputtered on unheated substrate// Surface and Coatings Technology. – 2002. – V.153. – P. 93-99.
34. Witit-anun N., Kasemanankul P., Chaityakun S., Limsuwan P. Structures and Optical Properties of TiO₂ Thin Films Deposited on Unheated Substrate by DC Reactive Magnetron Sputtering // Kasetsart J. (Nat. Sci.). – 2009. – №43. – p. 340-346.
35. Asanuma, T., Matsutani T., Liu C., Mihara T., Kiuchi M. Structural and optical properties of titanium dioxide films deposited by reactive magnetron sputtering in pure oxygen plasma // J. Appl. Phys. – 2004. – 95. – p.6011-6016.
36. Baoxing Z., Jicheng Z., Linyan R. Microstructure and optical properties of TiO₂ thin films deposited at different oxygen flow rates // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2010. – №20. – p. 1429-1433.
37. Компания «NanoScanTechnology»: [сайт] URL: <http://www.nanoscantech.ru>.
38. Takamura K., Abe Y., Sasaki K. Influence of oxygen flow ratio on the oxidation of Ti target and the formation process of TiO₂ films by reactive sputtering // Vacuum. – 2004. – V. 74. – P. 397-401.
39. Cheol Ho Heo, Soon-Bo Lee, Jin-Hyo Boo. Deposition of TiO₂ thin films using RF magnetron sputtering method and study of their surface characteristics // Thin Solid Films. –2005. –V. 475. №1-2. – P. 183-188.
40. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы «Гигиенические требования к ПЭВМ и организации работы».

41. СанПиН 2.2.4.548–96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.
42. ГОСТ 12.1.029-80 ССБТ. Средства и методы защиты от шума. Классификация.
43. СП 52.13330.2016 *Естественное и искусственное освещение*. Актуализированная редакция СНиП 23-05-95.
44. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278–03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещённому освещению жилых и общественных зданий.
45. ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ. Электробезопасность. Предельно допустимые уровни напряжений прикосновения и токов.
46. Пожаро- и взрывобезопасность промышленных объектов. ГОСТ Р12.1.004-85 ССБТ. Пожарная безопасность.
47. ПБ10-115-96. Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением. - ПИО ОБТ, 1996.
48. ГОСТ 12.1.005-88. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. - М.: Стандартинформ, 2005. - 10 с.