

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

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА МАГИСТРАНТА

Тема работы
Исследование свойств сегнетоэлектрических покрытий системы Ва-Са-Zr-Ti-O, полученных методом высокочастотного магнетронного распыления

УДК 539.216.2:537.226.4:621.385.64

Обучающийся

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ11	Игнатов Александр Алексеевич		

Руководитель ВКР от ТПУ

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ИШХБМТ	Сурменев Р. А.	д.т.н., доцент		

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН	Кащук И.В.	к.т.н		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ООД	Сечин А.А.	к.т.н		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент НОЦ Б.П. Вейнберга	Сиделёв Д.В.	к.т.н.		

Компетенции выпускников ООП «Пучковые и плазменные технологии» по направлению
16.04.01 Техническая физика (2021 года приёма)

Код компетенции	Наименование компетенции
УК(У)-1	Способен осуществлять критический анализ проблемных ситуаций на основе системного подхода, вырабатывать стратегию действий
УК(У)-2	Способен управлять проектом на всех этапах его жизненного цикла
УК(У)-3	Способен организовывать и руководить работой команды, вырабатывая командную стратегию для достижения поставленной цели
УК(У)-4	Способен применять современные коммуникативные технологии, в том числе на иностранном (-ых) языке (-ах), для академического и профессионального взаимодействия
УК(У)-5	Способен анализировать и учитывать разнообразие культур в процессе межкультурного взаимодействия
УК(У)-6	Способен определять и реализовывать приоритеты собственной деятельности и способы ее совершенствования на основе самооценки
ОПК(У)-1	Способен к профессиональной эксплуатации современного научного и технологического оборудования и приборов в своей профессиональной деятельности
ОПК(У)-2	Способен использовать углубленные теоретические и практические знания фундаментальных и прикладных наук, в том числе технической физики
ОПК(У)-3	Способен работать в научном коллективе, готов генерировать, оценивать и использовать новые идеи, способен находить творческие, нестандартные решения профессиональных и социальных задач
ОПК(У)-4	Способен вскрывать физическую, естественнонаучную сущность проблем, возникающих в ходе осуществления профессиональной деятельности, проводить их качественный и количественный анализ
ОПК(У)-5	Способен осуществлять научный поиск и разработку новых перспективных подходов и методов к решению профессиональных задач, участвовать в научной и инновационной деятельности
ОПК(У)-6	Способен осваивать и применять современные физико-математические методы и методы искусственного интеллекта для решения профессиональных задач, составлять практические рекомендации по использованию полученных результатов
ОПК(У)-7	Способен представлять результаты исследования в формах отчетов, рефератов, публикаций и презентаций
ОПК(У)-8	Способен проводить патентные исследования, определять формы и методы правовой охраны и защиты прав на результаты интеллектуальной деятельности.
ПК(У)-1	Способен самостоятельно проводить научные исследования в областях, связанных с применением пучковых и плазменных технологий, с использованием стандартных и специально разработанных инструментальных и программных средств
ПК(У)-2	Способен к организации и выполнению научно-исследовательских разработок в области создания функциональных покрытий и технологий их изготовления методами осаждения в вакууме
ПК(У)-3	Способен к организации и выполнению научно-исследовательских разработок в области создания микро- и наноразмерных систем с использованием плазменных и пучковых технологий
ПК(У)-4	Готов принимать непосредственное участие в учебной и учебно-методической работе по направлению «Техническая физика», участвовать в разработке программ учебных дисциплин и курсов
ПК(У)-5	Способен проводить учебные занятия, лабораторные работы, обеспечивать практическую и научно-исследовательскую работу обучающихся
ПК(У)-6	Способен применять и разрабатывать новые образовательные технологии

Код компетенции	Наименование компетенции
ПК(У)-7	Способен разрабатывать, оптимизировать и реализовывать современные наукоёмкие технологии в областях технической физики, связанных с применением пучковых и плазменных технологий
ПК(У)-8	Способен разрабатывать, проводить наладку и испытания, а также эксплуатировать наукоемкое технологическое и аналитическое оборудование для решения технологических задач в областях, связанных с применением пучковых и плазменных технологий
ПК(У)-9	Готов решать прикладные инженерно-технические и технико-экономические задачи, связанные с применением пучковых и плазменных технологий, с помощью стандартных и специально разработанных инструментальных и программных средств



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

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ООП
_____ 06.02.2023 г. Сиделёв Д.В.
(Подпись) (Дата)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

Обучающийся:

Группа	ФИО
ОДМ11	Игнатов Александр Алексеевич

Тема работы:

Исследование свойств сегнетоэлектрических покрытий системы Ва-Са-Zr-Ti-O, полученных методом высокочастотного магнетронного распыления	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	Приказ №34-110/с от 03.02.2023 г.

Срок сдачи студентом выполненной работы:	15.06.2023 г.
--	---------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе</p> <p><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></p>	<p>Объектом исследования данной работы являются тонкие плёнки сегнетоэлектрической керамики системы Ва-Са-Zr-Ti-O, полученные методом высокочастотного магнетронного распыления</p>
---	---

<p>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></p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Анализ литературы по тематике исследования; 2. Изготовление мишени ВЧ МР; 3. Исследование структуры, элементного и фазового состава материала мишени; 4. Осаждение тонких плёнок BCZT в различных режимах; 5. Исследование структуры, элементного и фазового состава, диэлектрических и сегнетоэлектрических свойств полученных покрытий; 6. Исследование влияния режимов осаждения на состав, структуру и свойства получаемых покрытий; 7. Анализ полученных результатов и выводы по проделанной работе. 8. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение 9. Социальная ответственность 10. Раздел на иностранном языке
<p>Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. XRD-спектры плёнок и материала мишени; 2. Рамановские спектры плёнок и материала мишени; 3. РФЭС-спектры плёнок и материала мишени; 3. ИК-спектр тонких плёнок 4. Зависимость поляризации тонких плёнок от напряженности приложенного электрического поля
<p>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i></p>	
<p style="text-align: center;">Раздел</p>	<p style="text-align: center;">Консультант</p>
<p>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</p>	<p>Кацук И.В., к.т.н, доцент отделения социально-гуманитарных наук</p>
<p>Социальная ответственность</p>	<p>Сечин А.А., к.т.н., доцент отделения общетехнических дисциплин</p>
<p>Раздел ВКР на иностранном языке</p>	<p>Матвеев И.А., д.фил.наук, профессор отделения иностранных языков</p>
<p>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</p>	
<p>Экспериментальная часть</p>	
<p> </p>	

<p>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</p>	<p>06.02.2023 г.</p>
--	----------------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ИШХБМТ	Сурменев Р. А.	д.т.н., доцент		06.02.23 г.

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ11	Игнатов Александр Алексеевич		06.02.23 г.

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Обучающемуся:

Группа	ФИО
ОДМ11	Игнатов Александр Алексеевич

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	Стоимость выполняемых работ, материальных ресурсов, исходя из используемого оборудования и технологии, в соответствии с рыночными ценами. Оклады в соответствии с окладами сотрудников НИ ТПУ.
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	Норма амортизационных отчислений на специальное оборудование
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	Отчисления во внебюджетные фонды – 30 %

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Анализ конкурентных технических решений (НИ)	Анализ потенциальных потребителей результатов исследования, конкурентных технических решений, оценка готовности проекта к коммерциализации, проведение SWOT-анализа.
2. Формирование плана и графика разработки и внедрения (НИ)	Структура работ. Определение трудоемкости. Разработка графика проведения исследования.
3. Составление бюджета инженерного проекта (НИ)	Расчет бюджетной стоимости НИ.
4. Оценка ресурсной, финансовой, бюджетной эффективности (НИ)	Расчет показателей сравнительной эффективности проекта, интегрального показателя ресурсоэффективности.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

<ol style="list-style-type: none"> 1. Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений 2. Матрица SWOT 3. Календарный план 4. Бюджет НИ

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	13.03.2023
---	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН ШБИП	Кашук И.В.	к.т.н, доцент		13.03.2023

Задание принял к исполнению обучающийся:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ11	Игнатов Александр Алексеевич		13.03.2023

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Обучающемуся:

Группа		ФИО	
ОДМ11		Игнатов Александр Алексеевич	
Школа	ИЯТШ	Отделение (НОЦ)	НОЦ Б.П. Вейнберга
Уровень образования	магистратура	Направление/специальность	16.04.01 Техническая физика

Тема ВКР:

Исследование свойств сегнетоэлектрических покрытий системы Ba-Ca-Zr-Ti-O, полученных методом высокочастотного магнетронного распыления	
Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
<p>Введение</p> <ul style="list-style-type: none"> – Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика) и области его применения. – Описание рабочей зоны (рабочего места) при разработке проектного решения/при эксплуатации 	<p><i>Объект исследования:</i> тонкие керамические сегнетоэлектрические плёнки BCZT на различных подложках.</p> <p><i>Область применения:</i> электроника, приборостроение; энергетика.</p> <p><i>Рабочая зона:</i> лаборатория</p> <p><i>Размеры помещения:</i> 6*7 м.</p> <p><i>Количество и наименование оборудования рабочей зоны:</i> вакуумная установка ВЧ-магнетронного распыления, ПК.</p> <p><i>Рабочие процессы, связанные с объектом исследования, осуществляющиеся в рабочей зоне:</i> осаждение тонкоплёночных покрытий, анализ и обработка результатов исследований.</p>
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
<p>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности при разработке проектного решения</p> <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. 	<p>ГОСТ 12.2.049-80 ССБТ Оборудование производственное. Общие эргономические требования.</p> <p>ГОСТ Р ИСО 6385-2016. Эргономика. Применение эргономических принципов при проектировании производственных систем.</p> <p>ПБ 03-576-03. Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением;</p> <p>ГОСТ 12.4.154-85 "ССБТ. Устройства экранирующие для защиты от электрических полей промышленной частоты"</p> <p>СанПиН 2.2.4/2.1.8.055-96 "Электромагнитные излучения радиочастотного диапазона (ЭМИ РЧ)"</p> <p>Федеральный закон от 28 декабря 2013 г. N 426-ФЗ "О специальной оценке условий труда;</p>
<p>2. Производственная безопасность при разработке проектного решения</p> <ul style="list-style-type: none"> – Анализ выявленных вредных и опасных производственных факторов – Расчет уровня опасного или вредного производственного фактора 	<p>Опасные факторы:</p> <p>1 Производственные факторы, связанные с электрическим током.</p> <p>Вредные факторы:</p> <p>Недостаточная освещенность;</p> <p>Нарушения микроклимата, оптимальные и допустимые параметры;</p> <p>Шум;</p> <p>Повышенный уровень электромагнитного излучения.</p> <p>Требуемые средства коллективной и индивидуальной защиты от выявленных факторов: защита временем, беруши, наушники</p>

	Расчет: расчет системы искусственного освещения
3. Экологическая безопасность <u>при разработке проектного решения</u>	Воздействие на литосферу: наличие промышленных отходов (бумага, черновики, вторцвет- и чермет, пластмасса, перегоревшие люминесцентные лампы, оргтехника).
4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях <u>при разработке проектного решения</u>	Возможные ЧС: 1) природная – сильные морозы зимой (аварии на электро-, тепло-коммуникациях, водоканале); 2) техногенная – несанкционированное проникновение посторонних на рабочее место
Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
	13.03.23

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент ООД	Сечин Андрей Александрович	к.т.н		13.03.2023

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ11	Игнатов Александр Алексеевич		13.03.2023

Реферат

Выпускная квалификационная работа содержит 116 страниц, 35 рисунков, 28 таблиц, 57 литературных источников, 1 приложение.

Ключевые слова: титанат-цирконат бария кальция, сегнетоэлектрики, тонкие плёнки, поляризация, накопление энергии, конденсатор, высокочастотное магнетронное распыление.

Объектом исследования являются тонкоплёночные сегнетоэлектрические покрытия системы Ba-Ca-Zr-Ti-O (BCZT), осаждённые методом высокочастотного магнетронного распыления (ВЧ МР) при разных режимах осаждения.

Целью работы является получение тонких плёнок BCZT, осажденных методом ВЧ МР и исследование их свойств, в зависимости от параметров режима осаждения.

В процессе исследования отработана технология изготовления мишени из синтезированного порошка BCZT. Получены данные о структуре, фазовом и элементном составе материала мишени и покрытий. Проанализировано влияние условий осаждения на состав и структуру осажденных покрытий, их диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства.

Область применения: тонкоплёночные конденсаторы большой ёмкости, устройства сегнетоэлектрической памяти, микроэлектромеханические устройства.

Содержание

Введение.....	13
1. Литературный обзор.....	14
1.1. Сегнетоэлектрический эффект.....	14
1.2. Сегнетоэлектрики на основе свинца	16
1.3. Сегнетоэлектрики на основе цирконата гафния	18
1.4. Сегнетоэлектрики на основе титаната бария.....	18
1.5. Области применения и перспективы использования	24
2. Экспериментальная часть.	27
2.1. Материалы и методы.....	27
2.2. Анализ мишени состава BCZT для ВЧ МР.....	28
2.3. Анализ тонких плёнок состава BCZT.....	33
2.3.1. Эллипсометрия.....	33
2.3.2. Рентгоструктурный анализ.....	34
2.3.3. Рамановская спектроскопия.....	39
2.3.4. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	41
2.3.5. ИК-спектроскопия	45
2.3.6. Исследование сегнетоэлектрических характеристик плёнок BCZT	45
2.3.7. Исследование сегнетоэлектрических характеристик плёнок BCZT после отжига	53
3. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	57
3.1. Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	58
3.1.1. Анализ конкурентных технических решений.....	58
3.1.2 SWOT-анализ.....	59
3.2 Планирование научно-исследовательских работ.....	60
3.2.1 Структура работ в рамках научного исследования.....	60
3.2.2 Определение трудоемкости выполнения работ и разработка графика проведения	61
3.3 Бюджет научно-технического исследования (НТИ).....	63

3.3.2	Расчет амортизации специального оборудования	64
3.3.3	Основная заработная плата исполнителей темы	65
3.3.4	Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)	67
3.3.5	Накладные расходы	68
3.3.6	Бюджет НИР	68
3.4	Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	69
3.5	Выводы по разделу	71
4.	Социальная ответственность	73
4.1	Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности....	73
4.1.2	Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя) правовые нормы трудового законодательства	73
4.1.2	Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя	74
4.2	Производственная безопасность.....	75
4.2.1	Недостаточная освещённость	75
4.2.2	Отклонение показателей микроклимата в помещении	78
4.2.3	Превышение уровней шума	80
4.2.5	Поражение электрическим током.....	82
4.2.6	Пожарная безопасность.....	83
4.3	Экологическая безопасность	86
4.4	Защита в чрезвычайных ситуациях	87
4.5	Выводы по разделу «Социальная ответственность»	89
4.6	Перечень нормативных документов.....	89
	Заключение	90
	Список литературы	93
	Приложение 1	99

Введение

Сегнетоэлектрические тонкопленочные материалы широко применяются во многих областях благодаря их высокой спонтанной электрической поляризации и сильной связи с оптическими, электрическими и магнитными полями. В последние годы был достигнут прорыв в оптимизации характеристик и применении этих материалов. Контроль состава и различные типы деформации могут эффективно регулировать характеристики сегнетоэлектрических пленок, включая сегнетоэлектрическую петлю гистерезиса, температуру Кюри, ток утечки и т. д., чтобы удовлетворить требования к применению сегнетоэлектрических устройств в различных областях. Наиболее исследованными и находящими широкое применение являются сегнетоэлектрические материалы на основе титаната-цирконата свинца, однако, ввиду его высокой токсичности для человека и вреда наносимого окружающей среде в последнее время активно ведётся поиск бессвинцовых сегнетоэлектрических материалов, обладающих сравнимыми характеристиками. Наиболее перспективными являются композиции на основе титаната бария, в частности титанат-цирконат бария кальция, являющийся объектом исследования данной работы.

Актуальность данной работы заключается в исследовании ранее малоизученных композиций BCZT в виде тонких плёнок, полученных методом высокочастотного магнетронного распыления.

Цель работы – исследование влияния параметров осаждения и дополнительной обработки, на фазовый состав, микрокристаллическую структуру и сегнетоэлектрические свойства тонких плёнок $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$.

Научная новизна работы:

Методом высокочастотного магнетронного осаждения были получены тонкие плёнки состава $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$. Исследованы их элементный и фазовый состав, а также сегнетоэлектрические характеристики.

1. Литературный обзор

1.1. Сегнетоэлектрический эффект

На рисунке 1 представлен типичный вид петли гистерезиса для сегнетоэлектрических материалов.

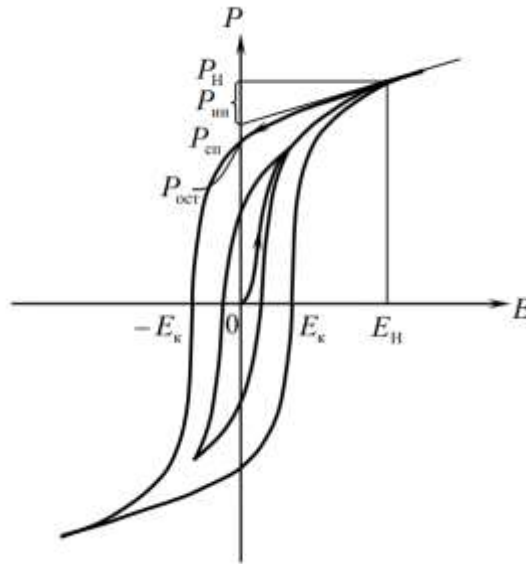


Рисунок 1 – Сегнетоэлектрический гистерезис

Где: P_H – Поляризация насыщения

$P_{сп}$ – Спонтанная поляризация

$P_{ин}$ – Индуцированная поляризация ($P_H - P_{сп}$)

$P_{ост}$ – Остаточная поляризация

E_H – Величина напряженности поля при выходе на насыщение.

E_k – Коэрцитивная сила.

Эффективная диэлектрическая проницаемость может быть рассчитана по формуле:

$$\varepsilon_{эфф} = \frac{P_H}{\varepsilon E_H} \quad (1)$$

Плотность запасенной энергии:

$$W_{зап} = \int_{P_{ост}}^{P_H} E \cdot dP \quad (2)$$

Потери энергии

$$W_{п} = \int_0^{P_{ост}} E \cdot dP \quad (3)$$

Коэффициент эффективности запаса энергии:

$$\eta = \frac{W_{\text{зап}}}{W_{\text{зап}} + W_{\text{п}}} \cdot 100\% \quad (4)$$

Значения $W_{\text{зап}}$ могут быть получены путем численного интегрирования площади области над кривым гистерезисом ограниченной значением $P_{\text{н}}$ по оси ординат, а коэффициент эффективности визуально можно оценить по разности ΔP между $P_{\text{н}}$ и $P_{\text{ост}}$

Из приведенных выше уравнений можно сделать вывод, что большая плотность энергии может быть получена за счет большей относительной диэлектрической проницаемости, максимальной поляризации и пробойной прочности, в то время как низкие диэлектрические потери, малая остаточная поляризация и меньшее значение тангенса угла потерь будут обеспечивать большую эффективность накопления энергии диэлектрических материалов.

Также следует рассмотреть поведение некоторых линейных электрических устройств (рис.2) для понимания зависимости поляризация-напряженность.

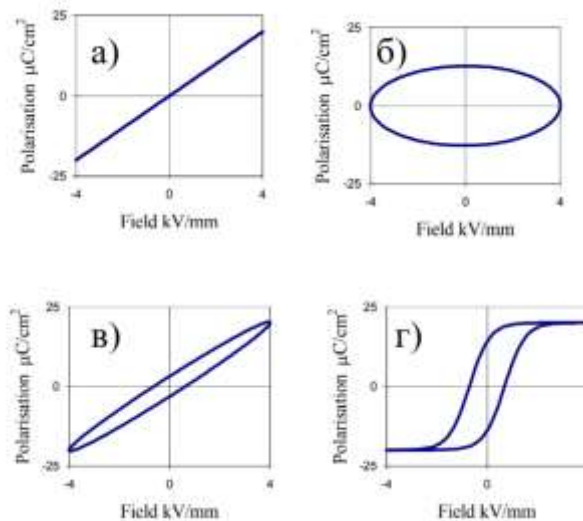


Рисунок 2 – Типичные петли гистерезиса для: (а) идеальной линейной ёмкости; (б) идеального сопротивления; (в) ёмкости с потерями; (г) нелинейной сегнетоэлектрической ёмкости [1]

Петля P-E для идеального линейного конденсатора представляет собой прямую линию, градиент которой пропорционален ёмкости (рис. 2а). Это связано с тем, что для идеального конденсатора ток опережает напряжение на 90 градусов, и поэтому заряд (интеграл тока со временем) находится в фазе с напряжением. Для идеального резистора ток и напряжение совпадают по фазе, поэтому петля P-E представляет собой окружность с центром в начале координат (рис. 2б). При сосуществовании этих двух компонент наблюдается петля P-E (рис. 2в), которая фактически характеризует поведение конденсатора с потерями, где площадь внутри петли пропорциональна тангенсу угла потерь материала, а наклон пропорционален ёмкости. На рис. 2г представлен гистерезис поляризации характерный для нелинейных сегнетоэлектрических материалов [1].

Хотя линейные диэлектрики обычно обладают более высоким полем пробоя и меньшими потерями, их малая величина поляризации и диэлектрическая проницаемость ограничивают их возможность запаса энергии. Сегнетоэлектрики часто имеют большую насыщенную поляризацию и умеренную электрическую выносливость, но их большая остаточная поляризация приводит к меньшим значениям плотности накопленной энергии и более низкой эффективности. Релаксорные сегнетоэлектрики, демонстрирующие более узкие петли гистерезиса, и антисегнетоэлектрики с большей вероятностью будут использоваться для накопления высокой энергии из-за их большей насыщенной поляризации, меньшей остаточной поляризации и умеренного напряжения пробоя [2].

1.2. Сегнетоэлектрики на основе свинца

Наиболее изученным и широко используемым материалом является сегнетоэлектрическая керамика на основе цирконата-титаната свинца, в том числе в виде тонких плёнок, Так в работе по исследованию свойств PZT плёнок, полученных методом ВЧ МР, сообщают, что относительная диэлектрическая проницаемость пленок PZT составила 110, что намного меньше, чем у обычных пленок PZT [3]. Для наблюдения за движением доменов были измерены петли

гистерезиса P–E с использованием схемы Сойера – Тауэра. Она показывает, что пленки PZT, нанесенные на подложки из нержавеющей стали, обладают типичными сегнетоэлектрическими свойствами.

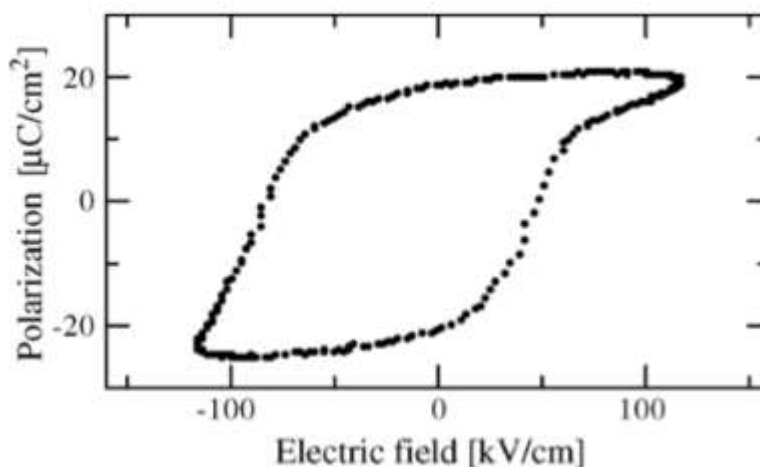


Рисунок 3 – Гистерезис в тонких плёнках PZT [3]

По данным рис. 3 положительные и отрицательные коэрцитивные электрические поля оцениваются в 50 кВ/см и -80 кВ/см соответственно. Петля гистерезиса P – E демонстрирует асимметричное свойство с более высоким отрицательным коэрцитивным электрическим полем, чем у положительного. Остаточная поляризация пленок составляла примерно 20 Кл/см². Характеристики пленки PZT, такие как ее низкая диэлектрическая проницаемость и асимметричная петля, позволяют предположить, что остаточное термическое напряжение в пленке возникло во время охлаждения после процесса напыления [4].

Развитие современных технологий изготовления тонких пленок таких как золь-гель метод, импульсное лазерное напыление, атомно-слоевое осаждение, высокочастотное магнетронное распыление и других методов, позволило получить высокоэффективные антисегнетоэлектрические (АСЭ) тонкие плёнки материалов на основе свинца, обладающих большой плотностью запасенной энергии, что достигается за счет значительно улучшенной диэлектрической прочности на пробой (> 1000 кВ/см), например, тонкие пленки $(\text{Pb}_{0,97}\text{La}_{0,02})(\text{Zr}_{0,55}\text{Sn}_{0,4}\text{Ti}_{0,05})\text{O}_3$ толщиной 1,8 мкм демонстрируют $W_{\text{зап}} = 56$ Дж/см³ при 3500 кВ/см [5], в тонких плёнках $\text{Pb}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{ZrO}_3$ толщиной 320 нм,

значение запасенной энергии составило $40,18 \text{ Дж/см}^3$ при пробивном напряжении 2801 кВ/см [6], и $11,7 \text{ Дж/см}^3$ при 1200 кВ/см в тонких пленках АФЭ $\text{Pb}_{0,97}\text{La}_{0,02}(\text{Zr}_{0,97}\text{Ti}_{0,03})\text{O}_3$ толщиной 400 нм . [7].

Эти прорывы в тонкопленочных АФЭ материалах на основе свинца способствуют тому, чтобы современные мощные системы накопления электроэнергии двигались к высокой степени интеграции, миниатюризации и легкому весу для применения в портативных устройствах. Тем не менее, низкие значения эффективности запасенной энергии (обычно менее 60%), а также высокая токсичность свинца для окружающей среды и человека серьезно ограничивают их применение в качестве накопителей энергии.

1.3. Сегнетоэлектрики на основе цирконата гафния

Наиболее перспективными бессвинцовыми материалами по своим характеристикам сравнимые с PZT керамикой являются материалы на основе титаната бария (ВТО) и цирконата гафния (НЗО). Так тонкие плёнки НЗО толщиной 63 нм демонстрируют значение $W_{\text{зап}} \sim 21,3 \text{ Дж/см}^3$ при эффективности $\sim 75 \%$ и напряжении пробоя 4250 кВ/см [8]. В другой работе по исследованию антисегнетезлектрических тонких плёнок $\text{Hf}_{0,3}\text{Zr}_{0,7}\text{O}_3$ толщиной $9,2 \text{ нм}$, полученных методом атомно-слоевого осаждения, величина запасенной энергии составила 46 Дж/см^3 , а эффективность $\sim 51 \%$, при напряжении пробоя равном 4500 кВ/с , однако увеличение толщины этих плёнок приводило к значительному уменьшению величины запасенной энергии с 46 Дж/см^3 до 21 Дж/см^3 при увеличении толщины с $9,2 \text{ нм}$ до 19 нм , что указывает на то, что развитие их применения в диэлектрических системах накопления энергии может быть сильно ограничено [9].

1.4. Сегнетоэлектрики на основе титаната бария

Известно, что BaTiO_3 - титанат бария (ВТО) является одним из самых универсальных материалов в настоящее время, и поэтому он широко применяется в электронике. В чистом виде ВТО имеет элементарную ячейку

перовскита, где в А позициях стоят атомы бария, а в В позиции занимают атомы титана (рис 4).

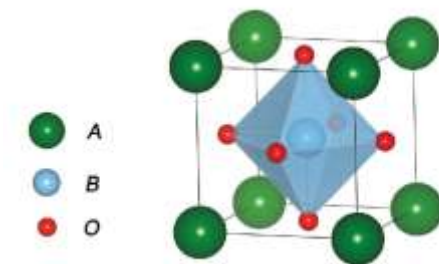


Рисунок 4 – Структура перовскита ABO_3 [10]

Кроме того, ВТО также обладает сегнетоэлектрической петлей с высоким насыщением и остаточной поляризацией, однако чистый ВТО имеет широкую сегнетоэлектрическую петлю и, следовательно, он демонстрирует высокую остаточную поляризацию, что увеличивает потери энергии и приводит к ухудшению общих характеристик накопления энергии.

Для повышения плотности энергии разряда и повышения энергоэффективности материалов на основе ВТО необходимо их преобразование в релаксор или антисегнетоэлектрик путем легирования или замещения различными элементами и соединениями. Изовалентные заместители Ca^{2+} в положении А и Zr^{4+} в положении В решетки ВТО были тщательно исследованы для улучшения диэлектрических и сегнетоэлектрических свойств чистого ВТО [10].

Высокими значениями запасённой энергии, а также эффективности запасаения обладают тонкие плёнки BCZT. Так в работе [11] по исследованию тонких плёнок $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$, полученных методом химического осаждения из растворов на кремниевые подложки с буферными слоями TiO_2/SiO_2 и электродами, выполненными из Pt, отожжённых при температуре 700 и 800 °С, было установлено, что плёнки обладают значениями $P_H \sim$ от 41 мкКл/см² до 58 мкКл/см², в то время как $2P_{ост} \sim$ от 14,8 мкКл/см² до 18,9 мкКл/см² при приложенном электрическом поле 1450 кВ/см и на частоте 1 кГц. Более высокая поляризация пленок объясняется более крупным размером зерен,

хорошо известно, что пленки, закристаллизованные при более низких температурах, состоят из зерен меньшего размера по сравнению с пленками, закристаллизованными при более высоких температурах. Петли гистерезиса P-E пленок BCZT отожженных при 800 °C более тонкие и симметричные по сравнению с петлями гистерезиса пленок BCZT отожженных при 700 °C. Более того тонкие пленки BCZT, отожженные при 800 °C, демонстрируют большие значения плотности запасенной энергии и эффективности запасаения, 27,53 Дж/см³ и 63% против 19,87 Дж/см³ и 62% на частоте 1 кГц, что сравнимо с $W_{\text{зап}}$ тонких пленок PLZT (~20 Дж/см³) [4].

Так плёнки $(\text{Ba}_{0,904}\text{Ca}_{0,096})_{0,9775+x}\text{La}_{0,015}(\text{Zr}_{0,136}\text{Ti}_{0,864})\text{O}_3$ (La:BCZT) полученные золь-гель методом продемонстрировали высокую плотность накопления энергии ($W \sim 15,5$ Дж/см³) и сверхвысокую эффективность ($\eta \sim 93,7$ %) при величине $P_{\text{н}} \sim 10$ мкКл/см². Авторы отмечают, что все тонкие пленки, нанесенные на нижние электроды из композита LaNiO₃/Pt, обладают более высокими значениями поляризации и меньшими потерями на гистерезис (более тонкие петли P-E), чем пленки, нанесенные непосредственно на нижние электроды из Pt, особенно для чистого BCZT и пленки, легированной La при $x = 0,15$. Это явление может быть связано с уменьшением концентрации кислородных вакансий и объемных зарядов в тонких пленках, которые являются основными центрами сегнетоэлектрических доменов, и высокого тока утечки. Другой возможный фактор заключается в том, что уменьшенное несоответствие решеток между тонкими пленками BCZT и LaNiO₃ улучшает кристаллическое качество и снижает механическое напряжение в пленках [12].

Перспективной технологией для увеличения плотности запасенной энергии является использование многослойных структур, на чем и основан принцип многослойных керамических конденсаторов. Уменьшение масштабов слоёв до нанометровых размеров позволяет значительно увеличить электрические характеристики, так многослойные структуры BCZT/BZT_N толщиной в 100 нм и различным количеством слоёв ($N = 2, 4, 8$), полученные на подложках SrTiO₃ методом ВЧ МР, демонстрируют значения запасенной

энергии $\sim 26,4$ Дж/см³, 44 Дж/см³ и $52,4$ Дж/см³. Увеличение количества слоёв также приводит к росту пробивного напряжения от 3 МВ/см, до $4,5$ МВ/см, что вызвано блокирующим эффектом на границах раздела плёнок. При этом значения η возрастают нелинейно, так $\eta \approx 60,0$ % для $N = 2$, $80,1$ % для $N = 4$ и $72,3$ % для $N = 8$. Поскольку одиночная пленка ВЗТ демонстрирует тонкую петлю гистерезиса и, как следствие, малые потери энергии, а петля РЕ одиночного ВСТ является толстой, что означает большие потери энергии и меньшую эффективность, то многослойные структуры обладают петлями Р-Е, которые являются результатом объединения эффектов слоев ВСТ и ВЗТ. В многослойных системах $N = 4$ и $N = 8$ слои ВСТ и ВЗТ становятся намного тоньше, чем в двухслойной пленке $N = 2$. Комбинация этих тонких слоев образует искусственные объединенные сверхрешетки, в которых в основном преобладают граничные заряды [13].

Пули и соавт. исследовали пленки $(\text{Ba}_{0,955}\text{Ca}_{0,045})(\text{Zr}_{0,17}\text{Ti}_{0,83})\text{O}_3$, полученные методом импульсного лазерного напыления, на подложках MgO с буферным слоем $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$, являющимся также нижним электродом и верхними электродами выполненными из Pt. Сегнетоэлектрические петли показали максимальную поляризацию насыщения 148 мкКл/см² с остаточной поляризацией $95,80$ мкКл/см² что намного выше, чем у их объёмных керамических аналогов ВЗТ-ВСТ [14, 15] Повышенная поляризация сегнетоэлектриков по сравнению с объемной керамикой может быть связана с плоскостной деформацией, вызванной несоответствием параметров решетки сегнетоэлектрических пленок и подложки [16]. Плотности энергии заряда и разряда, рассчитанные по петлям сегнетоэлектрического гистерезиса, составили $\sim 117,5$ и $\sim 39,11$ Дж/см³ соответственно, с эффективностью накопления энергии 33 % при поле пробоя $2,08$ МВ/см. [17].

В работе [18] по исследованию гибких тонких плёнок ВТО, легированных оловом, осажденных на подложки из слюды, с электродами, выполненными из

платины сообщается о ферроэлектрической и пьезоэлектрической природе данных плёнок.

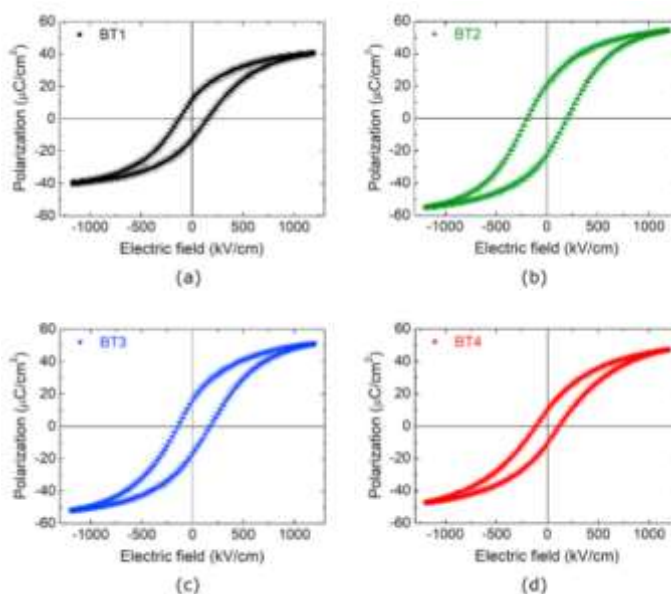


Рисунок 5 – Гистерезис в тонких гибких плёнках Sn:ВТО [18]

На рис. 5 показаны петли сегнетоэлектрического гистерезиса тонких пленок ВТ1, ВТ2, ВТ3 и ВТ4 с содержанием Sn 0%, 5%, 10% и 15% соответственно. $P_{ост}$ тонкой пленки ВТ1 составляет примерно 12,7 мкКл/см², что аналогично $P_{ост}$ объемной керамики ВТО и меньше, чем у эпитаксиальных тонких пленок ВТО. Тонкая пленка ВТ2 имеет значительно более высокое значение $P_{ост}$ ~20,5 мкКл/см². Однако значения $P_{ост}$ тонких пленок ВТ3 и ВТ4 заметно меньше. Таким образом, значение $P_{ост}$ начинает уменьшаться, когда концентрация Sn превышает 10%. Тонкие пленки SBTO, нанесенные на подложки Pt/слюды, были гибкими при внешней деформации. Проанализировано влияние деформации на сегнетоэлектрическую поляризацию конденсатора. Степень деформации конденсатора под действием приложенной силы определялась радиусом изгиба. Тонкие пленки ВТ1 и ВТ4 имеют постоянные значения $P_{ост}$, что означает, что деформация тонкопленочных конденсаторов SBTO не оказывает существенного влияния на сегнетоэлектрическую поляризацию. Напряжение пьезоэлектрической мощности измерялось в зависимости от времени при деформации конденсаторов SBTO на частоте 20 Гц. Тонкопленочный конденсатор ВТ1 имеет напряжение

чуть меньше 1 В, тогда как тонкопленочный конденсатор ВТ4 показывает высокое напряжение ~1,5 В. Таким образом, тонкопленочный конденсатор ВТ4 имеет улучшенный пьезоэлектрический коэффициент по сравнению с тонкой пленкой ВТ1, тем самым демонстрируя значительное увеличение напряжения генерации пьезоэлектрической энергии. Плотность энергии и эффективность конденсаторов для хранения энергии можно проанализировать с помощью их сегнетоэлектрических петель гистерезиса. Как упоминалось ранее, значения $P_{ост}$ тонких пленок SBTO изменяются с увеличением концентрации легирования Sn. Тонкая пленка ВТ1 показывает $W_{зап} \sim 11$ Дж/см³, тогда как тонкая пленка ВТ4 имеет улучшенное $W_{зап} \sim 15$ Дж/см³. Данные значения сравнимы с полученными в гибких тонких плёнках на основе свинца, что позволяет использовать эти плёнки в качестве элементов для генерации и хранения энергии в портативной электронике.

В таблице 1 представлены характеристики различных материалов со структурой перовскита в виде тонких плёнок упомянутые в работах выше и других.

Таблица 1 – Характеристики различных перовскиты плёнок

Материал	Метод	Подложка	d, нм	P_n , мкКл/см ²	$P_{ост}$, мкКл/см ²	$W_{зап}$, Дж/см ³	η , %	E_{max} , кВ/см
Zr:BST [19]	ВЧ МР	LNO/Pt/Ti/Si	300	48,9	2,5	134	87	6300
Mn:STO [20]	ИЛН	Rh (100)	100	43	4,2	32,4	90	2000
Fe:BST [21]	Золь-гель	Pt/Si	200	6	1	7,6	70	2400
BCZT [11]	Хим. раствор	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	750	58	9,4	27,53	63	1450
La:BCZT [12]	Золь-гель	LNO/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	280	10	-	15,5	93,7	3335
Al ₂ O ₃ /BZT [22]	Золь-гель АСО	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	550-615	38	7	11	80	900
PLZST [23]	Золь-гель	LNO/Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	440	61,13	-	31,2	97	1450

Продолжение таблицы 1

Материал	Метод	Подложка	d, нм	P_n , мкКл/см ²	$P_{ост}$, мкКл/см ²	$W_{зап}$, Дж/см ³	η , %	E_{max} , кВ/см
BCZT [24]	Золь-гель	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	120	19	10,08	-	-	300
BFBSTO [25]	ИЛН	Nb:STO	-	90	8	110	78	1500
PLCT [26]	Золь-гель	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	-	86	14	21,9	65,6	800
PLZT [10]	Хим. раствор	LNO/Ni		115	14	85	65	1450
PLZST [5]	Хим. раствор	Pt/Si		80	-	56	44	-
HZO [9]	АСО	TiN/SiO ₂ /Si	100	35	4	46	51	4000
BZT/BCT [13]	-	-	100	38	5	52,4	72,3	900
BFO-STO [27]	ИЛН	Nb:STO		55	-	70	68	1500

1.5. Области применения и перспективы использования

Диэлектрические и сегнетоэлектрические конденсаторы накапливают электрическую энергию за счет движения связанных зарядов, а топливные элементы и батареи накапливают энергию посредством химических реакций; и, следовательно, конденсаторы имеют более высокую скорость зарядки-разрядки по сравнению с топливными элементами и батареями [2]. Благодаря этим превосходным свойствам электростатические конденсаторы широко используются в электронных фильтрах, соединительных устройствах, импульсных силовых устройствах, накопителях возобновляемой энергии, гибридных транспортных средствах, микроволновой связи и т. д.



Рисунок 6 – Возможности применения электростатических конденсаторов

На рис. 6 показан диапазон применения электростатических конденсаторов. Конденсатор должен обладать высокой диэлектрической проницаемостью, чтобы его можно было использовать в цепях связи. С другой стороны, в микроволновых устройствах требуется конденсатор с очень низкими диэлектрическими потерями. Кроме того, высокая скорость заряда-разряда электростатических конденсаторов позволяет использовать их в приложениях с высокой импульсной мощностью.

Улучшение плотности энергии разряда диэлектрических конденсаторов может повысить объемный КПД (т. е. уменьшить объем устройства) и, следовательно, принесет пользу многочисленным приложениям портативной электроники, где желательны низкая стоимость, малый вес и надежная интеграция пассивных компонентов.

Тонкие пленки сегнетоэлектрических оксидов (особенно эпитаксиальные тонкие пленки) обычно требуются для сегнетоэлектрической памяти с произвольным доступом (FRAM), сегнетоэлектрических туннельных переходов, устройств спинтроники и т. д. В последние годы тонкие пленки сегнетоэлектрических оксидов также добились успехов в области гибкости, что делает их перспективными для применения в области носимой портативной электроники, а также в медицине. В 2018 г. Л. Су и соавт. сообщили о гибких тонких сегнетоэлектрических пленках $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ на подложке из фторфлогопита [28]. Гибкие тонкие сегнетоэлектрические пленки $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ обладают насыщенной поляризацией $P_s \sim 20$ мКл/см². Более того, тонкие гибкие сегнетоэлектрические пленки также можно использовать в области накопления энергии. В 2019 в работе [29] по исследованию гибких тонких пленок $\text{BaZr}_{0,35}\text{Ti}_{0,65}\text{O}_3$ были получены результаты плотности запасенной энергии 40,6 Дж/см³ и эффективности 68,9%, в широком диапазоне рабочих температур. Путем выбора подходящих параметров роста удалось повысить значение запасенной энергии до 65,1 Дж/см³ и добиться эффективности более 72,9% [30]. Превосходные свойства накопления энергии в этих работах демонстрируют, что гибкие тонкие пленки сегнетоэлектрических оксидов

(особенно эпитаксиальные тонкие пленки) имеют огромный потенциал для применения в гибких устройствах накопления энергии, работающих при высокой температуре.

В работе [15] были исследованы образцы объемной керамики, а также тонкие плёнки системы ВЗТ-ВСТ, полученные золь гель методом. Плотность запасенной энергии составила 0.6 Дж/см³ для объемных образцов и приблизительно 35 Дж/см³ в тонких пленках. Авторы отмечают что данные значения плотности запасенной энергии сравнимы с параметрами конденсаторов типа Y5V, изготавливаемых в промышленном масштабе, что делает возможным использование композиций BCZT для изготовления конденсаторов типа Y5V.

3. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

Введение

Данная работа посвящена исследованию свойств тонких сегнетоэлектрических плёнок керамики на основе титаната бария, легированного ионами кальция и циркония. Область применения объекта исследования: электроника (многослойные керамические конденсаторы, пиро- и пьезоэлектрические датчики, микроэлектромеханические устройства), энергетика (генераторы для импульсных устройств), автомобильная промышленность (аккумуляторы электромобилей), медицина (приборы для ультразвуковой диагностики).

Цель раздела – проектирование и создание конкурентоспособных разработок, технологий, отвечающих современным требованиям в области ресурсоэффективности и ресурсосбережения. Оценка коммерческой ценности разработки является необходимым условием при поиске источников финансирования для проведения научного исследования и коммерциализации его результатов. Это в свою очередь позволит с помощью традиционных показателей эффективности инвестиций оценить экономическую целесообразность осуществления работы.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

- оценка коммерческого потенциала разработки;
- планирование научно-исследовательской работы;
- расчет стоимости научно-исследовательской работы;
- определение ресурсной, финансовой, бюджетной эффективности исследования.

3.1. Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

3.1.1. Анализ конкурентных технических решений

Анализ конкурентных решений целесообразно проводить при помощи оценочной карты, для этого были определены 2 конкурента на рынке: технология импульсного лазерного осаждения (К1), технология осаждения из химических растворов (К2).

Таблица 14 – Карта для сравнения конкурентных технических решений

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Производительность	0,08	5	2	5	0,4	0,16	0,35
2. Надежность	0,10	5	5	2	0,50	0,50	0,20
3. Сложность технического обслуживания	0,06	4	5	3	0,24	0,30	0,18
4. Стоимость оборудования	0,05	3	5	2	0,15	0,25	0,10
5. Возможность интеграции в технологический процесс	0,08	5	4	2	0,32	0,32	0,16
6. Качество покрытий	0,10	4	5	3	0,40	0,50	0,30
7. Сложность технологии получения покрытий	0,12	3	5	2	0,36	0,60	0,24
8. Безопасность	0,05	4	4	2	0,20	0,20	0,10
Экономические критерии оценки							
1. Конкурентоспособность продукта	0,05	4	4	4	0,20	0,20	0,20
2. Уровень проникновения на рынок	0,06	5	3	3	0,3	0,18	0,18
3. Стоимость технологии	0,10	3	5	3	0,30	0,50	0,30
4. Финансирование научной разработки	0,10	5	4	3	0,40	0,32	0,24
4. Срок выхода на рынок	0,05	2	3	4	0,10	0,15	0,20
Итого:	1	49	55	38	3,95	4,18	2,75

Таким образом, конкурентоспособность научной разработки составила 3,87, в то время как у конкурентов 4,18 и 2,75, соответственно. Результаты показывают, что данная научно-исследовательская разработка является конкурентоспособной и имеет преимущество по таким показателям возможность интеграции в уже существующие технологические процессы по созданию микроэлектронных устройств и уровню проникновения данной технологии на рынок.

3.1.2 SWOT-анализ

SWOT – Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта. Результаты исследования приведены в SWOT-анализ (таблица 15).

Таблица 15 – SWOT-анализ

	Сильные стороны научно-исследовательского проекта:	Слабые стороны научно-исследовательского проекта:
	<p>С1. Заявленная экономичность и энергоэффективность технологии.</p> <p>С2. Экологичность технологии и материала.</p> <p>С3. Более низкая стоимость производства по сравнению с другими технологиями</p> <p>С4. Относительная простота технологии по сравнению с другими</p>	<p>Сл1. Отсутствие прототипа научной разработки.</p> <p>Сл2. Малая исследованность материала в мировой науке</p>
<p>Возможности:</p> <p>В1. Повышение стоимости конкурентных разработок</p> <p>В2. Появление дополнительного спроса на новый продукт.</p> <p>В3. Возможность изменения основных электрофизических характеристик объекта исследования в зависимости от требований рынка</p>	<p>Возможность легкого модифицирования технологии под нужды потребителя</p> <p>Широкий круг коммерческих компаний из-за относительной простоты технологии</p>	<p>Привлечение дополнительных специалистов с производства для отработки технологии по получению керамики, отработка различных технологических параметров.</p>

Продолжение таблицы 15

<p>Угрозы: У1. Появление на рынке аналога с более высокими показателями качества; У2. Рост стоимости и блокировка каналов импортных исходных материалов</p>	<p>Закрытие рынков закупки исходного сырья может привести к уменьшению производительности</p>	<p>Отсутствие спроса на объект исследования может понизить стоимость оплаты научного труда и принести убытки производителю.</p>
---	---	---

3.2 Планирование научно-исследовательских работ

3.2.1 Структура работ в рамках научного исследования

Планирование комплекса научно-исследовательских работ осуществляется в порядке:

- определение структуры работ в рамках научного исследования;
- определение количества исполнителей для каждой из работ;
- установление продолжительности работ;
- построение графика проведения научных исследований.

Для оптимизации работ удобно использовать классический метод линейного планирования и управления.

Результатом такого планирования является составление линейного графика выполнения всех работ. Порядок этапов работ и распределение исполнителей для данной научно-исследовательской работы, приведен в таблице 16.

Таблица 16 – Список производимых задач и работ и их исполнители

Основные этапы	№	Содержание работ	Исполнитель
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель
Выбор направления исследований	2	Выбор направления исследований и способа решения задач	Руководитель
Теоретические и экспериментальные исследования	3	Подбор и изучение материалов по теме	Инженер
	4	Составление литературного обзора	Инженер
	5	Составление плана экспериментов	Руководитель Инженер

Продолжение таблицы 16

	6	Проведение экспериментальных работ	Руководитель Инженер
Обобщение и оценка результатов	7	Анализ и обработка полученных результатов	Инженер
	8	Обсуждение и оценка результатов	Руководитель Инженер
Оформление отчета по НИР	9	Составление пояснительной записки	Инженер

3.2.2 Определение трудоемкости выполнения работ и разработка графика проведения

Трудовые затраты в большинстве случаев образуют основную часть стоимости разработки, поэтому важным моментом является определение трудоемкости работ каждого из участников научного исследования.

Трудоемкость выполнения научного исследования оценивается экспертным путем в человеко-днях и носит вероятностный характер, т.к. зависит от множества трудно учитываемых факторов. Для определения, ожидаемого (среднего) значения трудоемкости используется следующая формула:

$$t_{ожі} = \frac{3t_{\min i} + 2t_{\max i}}{5}, \quad (6)$$

где $t_{\min i}$ – минимально возможное время выполнения поставленной задачи исполнителем (является оптимистичной оценкой: при удачном стечении обстоятельств), чел.-дн.;

$t_{\max i}$ – максимально возможное время выполнения поставленной задачи исполнителем (является пессимистичной оценкой: при неудачном стечении обстоятельств, чел.-дн).

Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях T_p , учитывающая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями.

$$T_{p_i} = \frac{t_{ожі}}{ч_i}, \quad (7)$$

где $Ч_i$ – количество исполнителей, одновременно выполняющих поставленную задачу, чел.

Для удобства построения графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}} \quad (8)$$

где T_{ki} – календарный коэффициент. Для каждого исполнителя расчеты производились индивидуально;

T_{pi} – продолжительность выполнения i -й работы в рабочих днях;

$k_{\text{кал}}$ – календарный коэффициент.

Календарный коэффициент определялся по формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}} = \frac{365}{365 - 118 - 14} = 1,56,$$

где $T_{\text{кал}}$ – общее количество календарных дней в году;

$T_{\text{вых}}$ – общее количество выходных дней в году;

$T_{\text{пр}}$ – общее количество праздничных дней в году.

Расчет календарной продолжительности выполнения работы, на примере задачи «Составление литературного обзора»:

$$1) t_{\text{ож}i} = \frac{3 \cdot 7 + 2 \cdot 14}{5} = 11; T_{pi} = \frac{11}{1} = 11; T_{ki} = 11 \cdot 1,56 = 17,16 \approx 17 \text{ дн.}$$

Все полученные значения в календарных днях округлялись до целого числа.

Расчеты временных показателей проведения научного исследования обобщены в таблице 17.

Таблица 17 – Временные показатели проектирования

Этап работы	Исполнитель	Трудоёмкость			Длит-сть в рабочих днях, T_{pi}	Длит-сть в календарных днях, T_{ki}
		t_{min} , чел.- дн	t_{max} , чел.- дн	$t_{\text{ож}}$, чел.- дн		
1	Руководитель	2	4	2,8	2,8	4
2	Руководитель	2	4	2,8	2,8	4
3	Инженер	7	10	8,2	8,2	13
4	Инженер	7	14	9,8	9,8	15

Продолжение таблицы 17

5	Руководитель Инженер	1	2	1,4	0,7	1
6	Руководитель Инженер	20	30	24	12	19
7	Инженер	20	30	24	24	38
8	Руководитель Инженер	2	4	2,8	1,4	2
9	Инженер	7	14	9,8	9,8	15
Итого		68	112	85,6	71,5	112

На основе таблицы 17 составлен календарный план-график выполнения проекта с использованием диаграммы Ганта (таблица 18).

Таблица 18 – Календарный план-график проведения НИР

Этап работы	Исполнитель	T_{ki}	Продолжительность выполнения работ															
			Февраль				Март				Апрель				Май			
			1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
1	Руководитель	4	■															
2	Руководитель	4	■															
3	Инженер	13		■	■	■												
4	Инженер	15				■	■	■	■									
5	Руководитель Инженер	1							■	■								
6	Руководитель Инженер	19							■	■	■	■						
7	Инженер	38									■	■	■	■	■	■	■	■
8	Руководитель Инженер	2															■	■
9	Инженер	15															■	■

■ – Научный руководитель, ■ – Инженер.

3.3 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

В процессе формирования бюджета НТИ используется следующая группировка затрат по статьям:

- материальные затраты НТИ;

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

3.3.1 Расчет материальных затрат научно-технического исследования

В эту статью включаются затраты на приобретение всех видов материалов, комплектующих изделий и полуфабрикатов, необходимых для выполнения работ по данной теме. Количество потребных материальных ценностей определяется по нормам расхода. Также в стоимость материальных затрат включают транспортно-заготовительные расходы (3-5% от цены).

Таблица 19 – Сырье, материалы и комплектующие изделия

Наименование	Марка, размер	Кол-во	Цена за единицу, руб	Цена за единицу, руб
Баллон Кислород	O ₂ , 99,99%	1	13000	13000
Баллон Аргон	Ar, 99,99%	1	9000	9000
Всего за материалы				22000
Транспортно-заготовительные расходы (3–5%)				1760
Итого по статье				23760

3.3.2 Расчет амортизации специального оборудования

Расчет сводится к определению амортизационных отчислений, так как оборудование было приобретено до начала выполнения данной работы и эксплуатировалось ранее, поэтому при расчете затрат на оборудование учитываем только рабочие дни по данной теме.

Расчет амортизации проводится следующим образом.

Норма амортизации:

$$H_A = \frac{1}{n}, \quad (9)$$

где n – срок полезного использования в количестве лет.

Амортизация:

$$A = \frac{N_A N}{12} m, \quad (10)$$

где N – итоговая сумма, тыс. руб.; m – время использования, мес.

Таблица 20 – Затраты на оборудование

№	Наименование оборудования	Кол-во, шт.	Срок полезного использования, лет	Цены единицы об-я, тыс. руб.	Общая стоимость об-я, тыс. руб.
1	Шаровая мельница	1	5	720	828
2	ВЧ генератор– COMDEL CX – 2500S	1	7	528	607,2
3	Вакуумная установка	1	15	2000	2000
4	d33 тестер	1	7	400	460
Итого, Руб:					3840 тыс. руб.

Таким образом, для шаровой мельницы амортизация будет составлять:

$$A = \frac{828}{5 \cdot 12} \cdot 0,5 = 6,9 \text{ тыс. руб.}$$

Для ВЧ генератора:

$$A = \frac{607,2}{7 \cdot 12} \cdot 1 = 7,22 \text{ тыс. руб.}$$

Для вакуумной установки:

$$A = \frac{2000}{15 \cdot 12} \cdot 2 = 22,22 \text{ тыс. руб.}$$

Для d33 тестера:

$$A = \frac{460}{7 \cdot 12} \cdot 0,5 = 2,73 \text{ тыс. руб.}$$

Суммарные затраты амортизированных отчислений:

$$A = 6,9 + 7,22 + 22,22 + 2,73 = 39,07 \text{ тыс. руб.}$$

3.3.3 Основная заработная плата исполнителей темы

В данном разделе рассчитывается заработная плата инженера и руководителя, помимо этого необходимо рассчитать расходы по заработной плате, определяемые трудоемкостью проекта и действующей системой оклада.

Основная заработная плата одного работника рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_p, \quad (11)$$

где $Z_{\text{дн}}$ – среднедневная заработная плата, руб.;

T_p – продолжительность работ, выполняемых работником, раб. дн.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d}, \quad (12)$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года, при отпуске в 14 раб. дн.; $M = 11,5$ месяца, 5-дневная неделя;

F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн.

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

$$Z_{\text{зп}} = Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}, \quad (13)$$

где $Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата;

$Z_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата.

Расчет дополнительной заработной платы ведется по следующей формуле:

$$Z_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}}, \quad (14)$$

где $k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной заработной платы (на стадии проектирования принимается равным 0,12).

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_{\text{тс}} \cdot (1 + k_{\text{пр}} + k_d) \cdot k_p, \quad (15)$$

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_d – коэффициент доплат и надбавок составляет примерно 0,2 – 0,5;

k_p – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томской области).

Таблица 21 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней:		
- выходные дни;	118	118
- праздничные дни.	14	14
Потери рабочего времени:		
- отпуск;	14	14
- невыходы по болезни.		7
Действительный годовой фонд рабочего времени	223	223

Расчет основной заработной платы представлен в таблице 22.

Таблица 22 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	Оклад	$k_{пр}$	$k_{д}$	$k_{р}$	$Z_{м, руб.}$	$Z_{дн, руб.}$	$T_{р, раб. дн.}$	$Z_{осн, руб.}$	$Z_{доп, руб.}$
Руководитель	38400	0,3	0,3	1,3	79872	4118,95	19,7	81143	9737
Инженер	23400	0,3	0,3	1,3	48672	2509,99	71,5	179464	21535
Итого								260607	31272

3.3.4 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

Отчисления во внебюджетные фонды (таблица 23) определяется по формуле:

$$Z_{внеб} = k_{внеб} \cdot (Z_{осн} + Z_{доп}), \quad (16)$$

где $k_{внеб}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд ОМС и социальное страхование). Общая ставка взносов составляет в 2023 году – 30% (ст. 425, 426 НК РФ).

Таблица 23 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Основная заработная плата, руб.	Дополнительная заработная плата, руб.	Отчисления во внебюджетные фонды
Руководитель проекта	81143	9737	27264
Инженер	179464	21535	60300
Итого	260607	31272	87564

3.3.5 Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование материалов исследования, оплата услуг связи, электроэнергии, почтовые и телеграфные расходы, размножение материалов и т.д. Их величина определяется по следующей формуле:

$$Z_{\text{накл}} = (\text{сумма статей}) \cdot k_{\text{нр}}, \quad (17)$$

где $k_{\text{нр}}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы.

Величину коэффициента накладных расходов можно взять в размере 16%.

$$Z_{\text{накл}} = (263420 + 35740 + 65558) \cdot 0,16 = 58355 \text{ руб.}$$

3.3.6 Бюджет НИР

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы 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.

Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект по каждому варианту исполнения приведен в таблице 24.

Таблица 24 – Рассчитанный бюджет затрат НИИ

Наименование статьи	Сумма, руб.
Материальные затраты НИИ	23760
Амортизация оборудования	39070
Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	260607
Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	31272
Отчисления во внебюджетные фонды	87564
Накладные расходы	58355
Бюджет затрат НИИ	500628

3.4 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической 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.

В качестве вариантов исполнения были выбраны ближайшие аналоги напыления метода магнетронного распыления ($\Phi_{p1}=565000$): импульсное лазерное осаждение ($\Phi_{p2}=845000$) и осаждение из химических растворов ($\Phi_{p3}=326000$).

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}}, \quad (18)$$

где $I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i}$ – интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i -ого варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.1}} = \frac{565000}{845000} = 0,66;$$

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.2}} = \frac{845000}{845000} = 1;$$

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.3}} = \frac{326000}{845000} = 0,38.$$

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в размах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в размах (значение меньше единицы, но больше нуля).

Оценка ресурсоэффективности проекта определялась посредством расчета интегрального критерия по формуле:

$$I_{pi} = \sum a_i b_i, \quad (19)$$

где I_{pi} – интегральный показатель ресурсоэффективности;

a_i – весовой коэффициент проекта;

b_i – бальная оценка проекта, устанавливаемая опытным путем по выбранной шкале оценивания.

Расставляем бальные оценки и весовые коэффициенты в соответствии с приоритетом характеристик проекта, рассчитываем конечный интегральный показатель и сводим полученные результаты в таблицу 25.

Таблица 25 – Сравнительная оценка характеристик проекта

	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
Возможность получения покрытий сложного состава	0,25	5	4	3
Однородность покрытия	0,15	5	5	3
Адгезия покрытия	0,15	3	5	3
Скорость осаждения покрытия	0,2	4	2	4
Низкие температуры подложки	0,13	4	3	2
Управляемость процесса	0,12	4	4	3
Интегральный показатель	1	4,25	3,77	3,07

Текущий проект по интегральному показателю ресурсоэффективности вариантов является выгодным и превосходит аналоги.

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{\text{ИП } 1} = \frac{I_{\text{рискп1}}}{I_{\text{фин.р}}} = \frac{4,25}{0,66} = 6,43. \quad (20)$$

Сравнение интегрального показателя эффективности вариантов исполнения разработки позволит определить сравнительную эффективность проекта и выбрать наиболее целесообразный вариант из предложенных (табл. 26). Сравнительная эффективность проекта ($\mathcal{E}_{\text{ср}}$):

$$\mathcal{E}_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{исп1}}}{I_{\text{исп2}}} = \frac{4,25}{3,77} = 1,12. \quad (21)$$

Таблица 26 – Сводная таблица показателей оценки ресурсоэффективности

№ п/п	Показатели	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,66	1	0,38
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,25	3,77	3,07
3	Интегральный показатель эффективности	6,43	3,77	8,07
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1,12	1	0,81

Сравнение среднего интегрального показателя сопоставляемых вариантов позволило сделать вывод о том, что наиболее финансово- и ресурсоэффективным является вариант 3 (метод химического осаждения)

3.5 Выводы по разделу

В результате выполнения изначально сформулированных целей раздела, можно сделать следующие выводы:

1. Результатом анализа конкурентных технических решений является выбор одного из вариантов реализации НИР как наиболее подходящего и оптимального по сравнению с другими.

2. В ходе планирования для руководителя и инженера был разработан график реализации этапа работ, который позволяет оценивать и планировать рабочее время исполнителей. Определено, что общее количество календарных дней для выполнения работ составляет 112 дней

Составлен бюджет проектирования, позволяющий оценить затраты на реализацию проекта, которые составляют 500628 руб;

3. Результат оценки эффективности ИР показывает следующие выводы:

1) значение интегрального финансового показателя ИР составляет 0,66, что является показателем того, что ИР является выгодной по сравнению с аналогами;

2) значение интегрального показателя ресурсоэффективности ИР составляет 4,25, по сравнению с 3,77 и 3,07;

3) значение интегрального показателя эффективности ИР составляет 6.43, по сравнению является средним значением, что означает, что техническое решение, рассматриваемое в ИР, не является наиболее эффективным вариантом исполнения.

4. Социальная ответственность

Объектом исследования выпускной квалификационной работы являются тонкие сегнетоэлектрические плёнки керамики на основе титаната бария, легированного ионами кальция и циркония. Область применения объекта исследования: электроника (многослойные керамические конденсаторы, пиро- и пьезо-электрические датчики, микроэлектромеханические устройства), энергетика (генераторы для импульсных устройств), автомобильная промышленность (аккумуляторы электромобилей), медицина (приборы для ультразвуковой диагностики). Данный материал является перспективным для замены керамики на основе свинца, ввиду отсутствия токсичности как для человека, так и для окружающей среды.

Основным местом для проведения исследований стала лаборатория №104 МНИЦ ПМЭМ ИШХБМТ ТПУ, расположенная в научном парке ТПУ. Размеры лаборатории 6*7 м, высота потолка 3,5 м. Осаждение тонких плёнок производится на установке высокочастотного магнетронного распыления, для анализа результатов исследований полученных покрытий используется ПК.

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.

4.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

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

К специальным правовым нормам трудового законодательства относятся режим рабочего времени и защита персональных данных. Так как вредные условия труда не наблюдались, то различные виды компенсаций не учитывались.

Рабочее время – время, в течение которого работник в соответствии с правилами внутреннего трудового распорядка и условиями трудового договора должен исполнять трудовые обязанности, а также иные периоды времени,

которые в соответствии с трудовым кодексом и другими федеральными законами относятся к рабочему времени. В соответствии с Трудовым кодексом РФ нормальная продолжительность рабочего времени не может превышать 40 часов в неделю.

В целях обеспечения прав и свобод человека и гражданина работодатель и его представители при обработке персональных данных обязаны соблюдать определенные требования в соответствии с Конституцией и законами РФ. Обработка персональных данных может осуществляться исключительно в целях обеспечения соблюдения законов и иных нормативных правовых актов, получении образования и продвижении по службе, обеспечения личной безопасности, контроля количества и качества выполняемой работы и обеспечения сохранности имущества [1].

4.1.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя

Выполняя планировку рабочего места необходимо учитывать следующее:

1. Рекомендуемый проход слева, справа и спереди от стола 500 мм. Слева от стола допускается проход 300 мм;

2. Рабочие места с ПЭВМ при выполнении творческой работы, требующей значительного умственного напряжения или высокой концентрации внимания, рекомендуется изолировать друг от друга перегородками высотой 1,5-2,0 м. Экран видеомонитора должен находиться от глаз пользователя на расстоянии 600-700 мм, но не ближе 500 мм с учетом размеров алфавитно-цифровых знаков и символов. Дизайн ПЭВМ должен предусматривать окраску корпуса в спокойные мягкие тона с диффузным рассеиванием света. Корпус ПЭВМ, клавиатура и другие блоки и устройства ПЭВМ должны иметь матовую поверхность с коэффициентом отражения 0,4-0,6 и не иметь блестящих деталей, способных создавать блики. Конструкция рабочего стола должна обеспечивать оптимальное размещение на рабочей поверхности используемого оборудования с учетом его количества и конструктивных особенностей, характера

выполняемой работы. При этом допускается использование рабочих столов различных конструкций, отвечающих современным требованиям эргономики;

3. Конструкция рабочего стула (кресла) должна обеспечивать поддержание рациональной рабочей позы при работе на ПЭВМ позволять изменять позу с целью снижения статического напряжения мышц шейно-плечевой области и спины для предупреждения развития утомления. Тип рабочего стула (кресла) следует выбирать с учетом роста пользователя, характера и продолжительности работы с ПЭВМ;

4. Рабочий стул (кресло) должен быть подъемно-поворотным, регулируемым по высоте и углам наклона сиденья и спинки, а также расстоянию спинки от переднего края сиденья, при этом регулировка каждого параметра должна быть независимой, легко осуществляемой и иметь надежную фиксацию;

5. Стул не может располагаться непосредственно на границе площади рабочего места. Рекомендуемое расстояние от спинки стула до границы должно быть не менее 300 мм [2].

4.2 Производственная безопасность

4.2.1 Недостаточная освещённость

Освещенность - важнейший параметр на рабочем месте оператора, обеспечивающий комфортные условия, повышенную эффективность и безопасность труда, снижающий утомление и травматизм, сохраняющий работоспособность. Недостаточная освещённость помещения оказывает негативное воздействие на психическое состояние человека, вызывая чувство подавленности, создавая гнетущее настроение и даже доводя до депрессии.

Согласно СНиП 23-05-95 [3] в лаборатории, где происходит периодическое наблюдение за ходом производственного процесса при постоянном нахождении людей в помещении освещенность при системе общего освещения не должна быть ниже 300 Лк. Правильно спроектированное и выполненное освещение обеспечивает высокий уровень работоспособности, оказывает положительное психологическое действие на человека и способствует повышению производительности труда.

На рабочей поверхности должны отсутствовать резкие тени, которые создают неравномерное распределение поверхностей с различной яркостью в поле зрения, искажает размеры и формы объектов различия, в результате повышается утомляемость и снижается производительность труда.

Для защиты от слепящей яркости видимого излучения (факел плазмы в камере с катализатором) применяют защитные очки, щитки, шлемы. Очки на должны ограничивать поле зрения, должны быть легкими, не раздражать кожу, хорошо прилегать к лицу и не покрываться влагой.

Расчёт общего равномерного искусственного освещения горизонтальной рабочей поверхности выполняется методом коэффициента светового потока, учитывающим световой поток, отражённый от потолка и стен. Длина помещения $A = 7$ м, ширина $B = 6$ м, высота = 3,5 м. Высота рабочей поверхности над полом $h_p = 1,0$ м. Согласно СНиП 23-05-95 необходимо создать освещенность не ниже 150 лк, в соответствии с разрядом зрительной работы.

Площадь помещения:

$$S = A \cdot B = 7 \cdot 6 = 42 \text{ м}^2 \quad (22)$$

Коэффициент запаса, учитывающий загрязнение светильника, для помещений с малым выделением пыли равен $K_3 = 1,5$. Коэффициент неравномерности для люминесцентных ламп $Z = 1,1$.

Для лампы дневного света ЛД-40, световой поток которой равен $\Phi_{\text{ЛД}} = 2600$ Лм.

Двухламповые светильники с люминесцентными лампами типа ОД-2-40. Этот светильник имеет две лампы мощностью 40 Вт каждая, длина светильника равна $x = 1230$ мм, ширина – $y = 266$ мм.

Интегральным критерием оптимальности расположения светильников является величина $\lambda = 1,2$, расстояние светильников от перекрытия (свес) $h_c = 0,7$ м. Высота светильника над рабочей поверхностью определяется по формуле:

$$h = h_{\text{п}} - h_p, \quad (23)$$

где $h_{\text{п}}$ – высота светильника над полом,

h_p – высота рабочей поверхности над полом.

Наименьшая допустимая высота подвеса над полом для двухламповых светильников ОД: $H = 3$ м, тогда высота светильника над рабочей поверхностью:
 $h = 3,5 - 1 - 0,5 = 2$ м

Индекс помещения:

$$i = \frac{S}{h(A+B)} = \frac{42}{2(7+6)} = 1,6 \quad (24)$$

Коэффициент использования светового потока, показывающий какая часть светового потока ламп попадает на рабочую поверхность, для светильников типа ОД с люминесцентными лампами при $\rho_{\text{П}} = 70\%$, $\rho_{\text{С}} = 50\%$ и индексе помещения $i = 1,6$ равен $\eta = 0,47$.

Потребный световой поток:

$$\Phi_{\text{л}} = \frac{E \cdot S \cdot K_3 \cdot Z}{N \cdot \eta} \quad (25)$$

Число ламп:

$$N = \frac{E \cdot S \cdot K_3 \cdot Z}{\Phi_{\text{л}} \cdot \eta} = \frac{300 \cdot 42 \cdot 1,5 \cdot 1,1}{2600 \cdot 0,47} = 17,01 \quad (26)$$

Принимаем количество ламп равным 18, тогда получаем 9 светильников.

Из условий равномерности освещения определяем расстояния L_1 и $L_1/3$ и L_2 и $L_2/3$ по следующим уравнениям:

$$7000 = 2 \cdot L_1 + \frac{2}{3}L_1 + 3 \cdot 265; L_1 = 2327 \text{ мм}; \frac{L_1}{3} = 775 \text{ мм};$$

$$7000 = 2 \cdot L_2 + \frac{2}{3}L_2 + 3 \cdot 1277; L_2 = 870 \text{ мм}; \frac{L_2}{3} = 290 \text{ мм};$$

На рисунке 34 изображен план помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами.

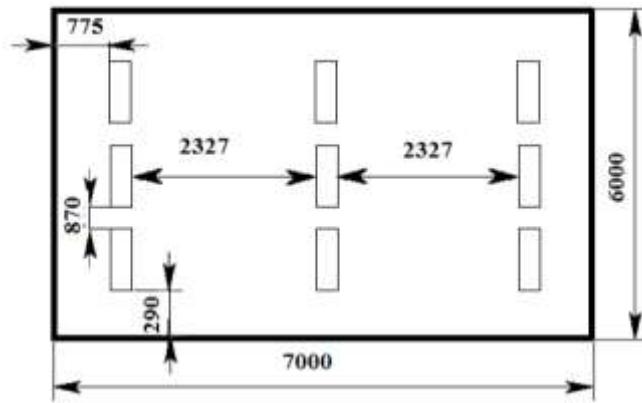


Рисунок 34 – План помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами.

Потребный световой по формуле 1.4:

$$\Phi_{л} = \frac{300 \cdot 42 \cdot 1,5 \cdot 1,1}{18 \cdot 0,47} = 2457 \text{ лм}$$

Проверяем выполнение условия:

$$-10\% \leq \frac{\Phi_{лд} - \Phi_{л}}{\Phi_{лд}} \leq 20\% \Rightarrow \frac{2600 - 2457}{2600} \cdot 100\% = 5,5\%$$

Мощность осветительной установки:

$$P = 18 \cdot 40 = 720 \text{ Вт.}$$

Таким образом, мы получили, что необходимый световой поток не выходит за пределы требуемого диапазона.

4.2.2 Отклонение показателей микроклимата в помещении

Проанализируем микроклимат в помещении, где находится рабочее место. Микроклимат производственных помещений определяют следующие параметры: температура, относительная влажность, скорость движения воздуха. Эти факторы влияют на организм человека, определяя его самочувствие.

Оптимальные и допустимые значения параметров микроклимата по СанПиН 1.2.3685-21 [4] приведены в таблице 27 и 28.

Таблица 27 – Оптимальные нормы микроклимата

Период года	Температура воздуха, С°	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	20	40-60	0,2
Теплый	22,5		0,2

Таблица 28 – Допустимые нормы микроклимата

Период года	Температура воздуха, С°		Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
	Нижняя допустимая граница	Верхняя допустимая граница		
Холодный	15	24	20-80	<0,5
Теплый	22	28	20-80	<0,5

Общая площадь рабочего помещения составляет 42 м², объем составляет 147 м³. По СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 санитарные нормы составляют 6,5 м² и 20 м³ на одного человека. Исходя из приведенных выше данных, можно сказать, что количество рабочих мест соответствует размерам помещения по санитарным нормам.

После анализа габаритных размеров рассмотрим микроклимат в этой комнате. В качестве параметров микроклимата рассмотрим температуру, влажность воздуха, скорость ветра.

В помещении осуществляется естественная вентиляция посредством наличия легко открываемого оконного проема (форточки), а также дверного проема. По зоне действия такая вентиляция является общеобменной. Основным недостатком – приточный воздух поступает в помещение без предварительной очистки и нагревания. Согласно нормам, объем воздуха необходимый на одного человека в помещении без дополнительной вентиляции должен быть более 40 м³. В нашем случае объем воздуха на одного человека составляет 73 м³, из этого следует, что дополнительная вентиляция не требуется. Параметры микроклимата поддерживаются в холодное время года за счет систем водяного отопления с нагревом воды до 100°С, а в теплое время года – за счет кондиционирования, с параметрами согласно [4]. Нормируемые параметры микроклимата, ионного состава воздуха, содержания вредных веществ должны соответствовать требованиям [5].

4.2.3 Превышение уровней шума

Одним из наиболее распространенных в производстве вредных факторов является шум. Он создается рабочим оборудованием, преобразователями напряжения, рабочими лампами дневного света, а также проникает снаружи. Шум вызывает головную боль, усталость, бессонницу или сонливость, ослабляет внимание, память ухудшается, реакция уменьшается. Основным источником шума в помещении является высокочастотный частотный генератор COMDEL CX – 2500S, средний уровень шума от которого составляет 69 дБ. Согласно СанПиН 2.2.2 / 2.4.1340-03, при выполнении основных работ на ПЭВМ уровень шума на рабочем месте не должен превышать 82 дБ.

При значениях выше допустимого уровня необходимо предусмотреть средства индивидуальной защиты (СИЗ) и средства коллективной защиты (СКЗ) от шума.

Средства коллективной защиты:

1. устранение причин шума или существенное его ослабление в источнике образования;
2. изоляция источников шума от окружающей среды (применение глушителей, экранов, звукопоглощающих строительных материалов);
3. применение средств, снижающих шум и вибрацию на пути их распространения;

Средства индивидуальной защиты;

1. применение спецодежды и защитных средств органов слуха: противошумные наушники, беруши, антифоны.

4.2.4 Повышенный уровень электромагнитных излучений

Источником электромагнитных излучений в нашем случае являются дисплеи ЭВМ. Монитор компьютера включает в себя излучения рентгеновской, ультрафиолетовой и инфракрасной области, а также широкий диапазон электромагнитных волн других частот.

При длительном постоянном воздействии электромагнитного поля радиочастотного диапазона при работе на ПЭВМ у человеческого организма

сердечно-сосудистые, респираторные и нервные расстройства, головные боли, усталость, ухудшение состояния здоровья, гипотония, изменения сердечной мышцы проводимости. Тепловой эффект электромагнитного поля характеризуется увеличением температуры тела, локальным селективным нагревом тканей, органов, клеток за счет перехода электромагнитного поля на тепловую энергию.

Предельно допустимые уровни облучения по ОСТ 54 30013-83:

- 1) до 10 мкВт/см² , время работы (8 часов);
- 2) от 10 до 100 мкВт/см² , время работы не более 2 часов;
- 3) от 100 до 1000 мкВт/см² , время работы не более 20 мин. при условии пользования защитными очками;
- 4) для населения в целом ППЭ не должен превышать 1 мкВт/см² .

Согласно СанПиН 2.2.4.3359-16 напряженность электрического и магнитного поля при воздействии в течение всей смены составляет 500 В/м и 50 А/м соответственно для полей частоты 10-30 кГц. В ходе работы использовалась ПЭВМ типа со следующими характеристиками: напряженность электромагнитного поля 2,5 В/м; поверхностный потенциал составляет 450 В (основы противопожарной защиты предприятий ГОСТ 12.1.004 и ГОСТ 12.1.010 – 76) [6,7].

Защита человека от опасного воздействия электромагнитного излучения осуществляется следующими способами:

Средства коллективной защиты: защита временем; защита расстоянием; снижение интенсивности излучения непосредственно в самом источнике излучения; экранирование источника; защита рабочего места от излучения.

Средства индивидуальной защиты: очки и специальная диэлектрическая одежда.

Использование СИЗ возможно при кратковременных работах и является мерой аварийного характера. Ежедневная защита обслуживающего персонала должна обеспечиваться другими средствами [8].

4.2.5 Поражение электрическим током

К опасным факторам можно отнести наличие в помещении большого количества аппаратуры, использующей однофазный электрический ток напряжением 220 В и частотой 50Гц. По опасности электропоражения комната относится к помещениям без повышенной опасности, так как отсутствует повышенная влажность, высокая температура, токопроводящая пыль и возможность одновременного соприкосновения токоведущих элементов с заземленными металлическими корпусами оборудования [6].

Лаборатория относится к помещению с без повышенной опасностью поражения электрическим током. Безопасными номиналами являются: $I < 0,1$ А; $U < (2-36)$ В; $R_{\text{зазем}} < 4$ Ом. В помещении применяются следующие меры защиты от поражения электрическим током: недоступность токоведущих частей для случайного прикосновения, все токоведущие части изолированы и ограждены. Недоступность токоведущих частей достигается путем их надежной изоляции, применения защитных ограждений (кожухов, крышек, сеток и т.д.), расположения токоведущих частей на недоступной высоте.

Поражение электрическим током чаще всего наступает при небрежном обращении с приборами, при неисправности электроустановок или при их повреждении.

Для освобождения пострадавшего от токоведущих частей необходимо использовать непроводящие материалы. Если после освобождения пострадавшего из-под напряжения он не дышит, или дыхание слабое, необходимо вызвать бригаду скорой медицинской помощи и оказать пострадавшему доврачебную медицинскую помощь:

- обеспечить доступ свежего воздуха (снять с пострадавшего стесняющую одежду, расстегнуть ворот);
- очистить дыхательные пути; - приступить к искусственной вентиляции легких (искусственное дыхание);
- в случае необходимости приступить к непрямому массажу сердца.

Любой электроприбор должен быть немедленно обесточен в случае:

- возникновения угрозы жизни или здоровью человека; - появления запаха, характерного для горячей изоляции или пластмассы;
- появления дыма или огня;
- появления искрения;
- обнаружения видимого повреждения силовых кабелей или коммутационных устройств.

Для защиты от поражения электрическим током используют СИЗ и СКЗ.
Средства коллективной защиты:

- Заземление источников электрического тока;
- Использование щитов, барьеров, клеток, ширм, а также заземляющих и шунтирующих штанг, специальных знаков и плакатов.

Средства индивидуальной защиты: использование диэлектрических перчаток, изолирующих клещей и штанг, слесарных инструментов с изолированными рукоятками, указатели величины напряжения, калоши, боты, подставки и коврики.

4.2.6 Пожарная безопасность

В зависимости от характеристики используемых в производстве веществ и их количества, по пожарной и взрывной опасности помещения подразделяются на категории А, Б, В1-В4, Г и Д. Согласно НПБ 105-03 лаборатория относится к категории В– горючие и трудно горючие жидкости, твердые горючие и трудно горючие вещества и материалы, вещества и материалы, способные при взаимодействии с водой, кислородом воздуха или друг с другом только гореть, при условии, что помещения, в которых находится, не относятся к категории наиболее опасных А или Б. По степени огнестойкости данное помещение относится к 1-й степени огнестойкости по СНиП 21-01-97 (выполнено из кирпича, которое относится к трудносгораемым материалам).

Возникновение пожара при работе с электронной аппаратурой может быть по причинам как электрического, так и неэлектрического характера. Причины

возникновения пожара неэлектрического характера: халатное неосторожное обращение с огнем (курение, оставленные без присмотра нагревательные приборы, использование открытого огня). Причины возникновения пожара электрического характера: короткое замыкание, перегрузки по току, искрение и электрические дуги, статическое электричество и т. п.

Для локализации или ликвидации загорания на начальной стадии используются первичные средства пожаротушения. Первичные средства пожаротушения обычно применяют до прибытия пожарной команды.

Огнетушители водо-пенные (ОХВП-10) используют для тушения очагов пожара без наличия электроэнергии. Углекислотные (ОУ-2) и порошковые огнетушители предназначены для тушения электроустановок, находящихся под напряжением до 1000 В. Для тушения токоведущих частей и электроустановок применяется переносной порошковый огнетушитель, например, ОП-5.

В общественных зданиях и сооружениях на каждом этаже должно размещаться не менее двух переносных огнетушителей. Огнетушители следует располагать на видных местах вблизи от выходов из помещений на высоте не более 1,35 м. Размещение первичных средств пожаротушения в коридорах, переходах не должно препятствовать безопасной эвакуации людей.

Для предупреждения пожара и взрыва необходимо предусмотреть:

- специальные изолированные помещения для хранения и разлива легковоспламеняющихся жидкостей (ЛВЖ), оборудованные приточновытяжной вентиляцией во взрывобезопасном исполнении, в соответствии с ГОСТ 12.4.021-75 и СП 60.13330.2016;
- специальные помещения (для хранения в таре пылеобразной канифоли), изолированные от нагревательных приборов и нагретых частей оборудования;
- первичные средства пожаротушения на производственных участках (передвижные углекислые огнетушители ГОСТ Р 51057-2001, пенные

огнетушители ТУ 22-4720-80, ящики с песком, войлок, кошма или асбестовое полотно);

- автоматические сигнализаторы (типа СВК ЗМ-1) для сигнализации о присутствии в воздухе помещений предвзрывных концентраций горючих паров растворителей и их смесей.

Лаборатория полностью соответствует требованиям пожарной безопасности, а именно, наличие охранно-пожарной сигнализации, плана эвакуации (рис. 35), порошковых огнетушителей с поверенным клеймом, табличек с указанием направления к запасному (эвакуационному) выходу.



Рисунок 35 – План эвакуации

В целях безопасности, описаны общие правила эксплуатации баллонов под давлением.

1. Баллоны установлены вертикально и надежно закреплены в таком положении металлическим хомутом, а также защищены от падения на них сверху каких-либо предметов.

2. Баллоны с газом, устанавливаемые в помещении, 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. При невозможности выдержать необходимое расстояние, необходимо применять защитные экраны, предохраняющие баллоны от местного разогрева, располагая баллон не ближе 0.1 м от экрана. Установленные баллоны также необходимо предохранять от действия солнечных лучей.

3. Выпуск газов из баллона производится через редуктор, предназначенный исключительно для данного газа и окрашенный в соответствующий цвет.

4.3 Экологическая безопасность

Большое количество компонентов компьютера содержат в себе токсичные вещества, которые представляют угрозу, как для человека, так и для окружающей среды. К таким веществам относятся:

- свинец (накапливается в организме, поражая почки, нервную систему);
- ртуть (поражает мозг и нервную систему);
- никель и цинк (могут вызывать дерматит);
- щелочи (прожигают слизистые оболочки и кожу).

Поэтому компьютер требует специальных комплексных методов утилизации. В этот комплекс мероприятий входят отделение металлических частей от неметаллических. Металлические части переплавляются для последующего производства; Неметаллические части компьютера подвергаются специальной переработке;

Таким образом утилизацию компьютера можно провести следующим образом:

- отделить металлические детали от неметаллов;
- разделить углеродистые металлы от цветмета;
- пластмассовые изделия (крупногабаритные) измельчить для уменьшения объема;
- копир-порошок упаковать в отдельную упаковку, точно также, как и все проклассифицированные и измельченные компоненты оргтехники, и после накопления на складе транспортных количеств отправить предприятиям и фирмам, специализирующимся по переработке отдельных видов материалов.

Люминесцентные лампы утилизируют следующим образом. Не работающие лампы немедленно после удаления из светильника должны быть упакованы в картонную коробку, бумагу или тонкий мягкий картон, предохраняющий лампы от взаимного соприкосновения и случайного механического повреждения. После накопления ламп объемом в 1 транспортную единицу их сдают на переработку на соответствующее предприятие. Недопустимо выбрасывать отработанные энергосберегающие лампы вместе с обычным мусором, превращая его в ртутьсодержащие отходы, которые загрязняют ртутными парами.

4.4 Защита в чрезвычайных ситуациях

Природная чрезвычайная ситуация – обстановка на определенной территории или акватории, сложившейся в результате возникновения источника природной чрезвычайной ситуации, который может повлечь или повлечет за собой человеческие жертвы, ущерб здоровью людей и (или) окружающей природной среде, значительные материальные потери и нарушение условий жизнедеятельности людей.

Производство находится в городе Томске с континентальноциклоническим климатом. Природные явления (землетрясения, наводнения, засухи, ураганы и т. д.), в данном городе отсутствуют.

Возможными ЧС на объекте в данном случае, могут быть сильные морозы и несанкционированное проникновение.

Для Сибири в зимнее время года характерны морозы. Достижение критически низких температур приводит к авариям систем тепло- и водоснабжения, сантехнических коммуникаций и электроснабжения, приостановке работы. В этом случае при подготовке к зиме следует предусмотреть: а) газобаллонные калориферы (запасные обогреватели), б) дизель или бензоэлектрогенераторы; в) запасы питьевой и технической воды на складе (не менее 30 л на 1 человека); г) теплый транспорт для доставки работников на работу и с работы домой в случае отказа муниципального транспорта. Их количества и мощности должно хватать для того, чтобы работа на производстве не прекратилась.

В лаборатории наиболее вероятно возникновение чрезвычайных ситуаций техногенного характера, такой как несанкционированное проникновение посторонних на рабочее место.

Для недопущения несанкционированного проникновения на рабочее место на предприятии следует применять систему контроля и управления доступом, каждый сотрудник должен иметь ключ – карту для прохода через пропускной пункт. На лицевой стороне такой карты размещается фотография и ФИО сотрудника, на задней стороне ключ – карты должен быть указан номер пропуска. Пропускные пункты следует располагать на входе и внутри предприятия. Контроль на них следует осуществлять, помимо прочего, визуально на соответствие фотографии. Для попадания в искомое помещение нужно преодолеть не менее 2-х пропускных пунктов, что практически исключает несанкционированный доступ.

Для предупреждения вероятности осуществления диверсии предприятие должно быть оборудовано системой видеонаблюдения, круглосуточной охраной, пропускной системой, надежной системой связи. Кроме того, требуется исключить распространение информации о системе 94 охраны объекта, расположении помещений и оборудования в помещениях, системах охраны, сигнализаторах, их местах установки и количестве.

4.5 Выводы по разделу «Социальная ответственность»

В данной главе рассмотрены условия работы с установкой, выделены опасные и вредные производственные факторы, а также существующие средства и методы защиты, описаны организационные и технические мероприятия, проводимые перед началом работы.

4.6 Перечень нормативных документов

- 1 Федеральный закон от 28 декабря 2013 г. N 426-ФЗ "О специальной оценке условий труда;
- 2 СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 «Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы».
- 3 СНиП 23-05-95 «Естественное и искусственное освещение». 10. НПБ 105-03 «Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной безопасности».
- 4 СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания».
- 5 ГН 2.2.5.3532-18 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».
- 6 ГОСТ 12.1.004 «Пожарная безопасность».
- 7 ГОСТ 12.1.010-76 «Взрывобезопасность».
- 8 ОСТ 54 30013-83 «Электромагнитные излучения СВЧ. Предельно допустимые уровни облучения. Требования безопасности».
- 9 СНиП 21-01-97 «Противопожарные нормы».

Заклучение

В результате отжига порошка, используемого для изготовления мишени, при температуре 1100°C в течение 4 часов, получена смесь, состоящая из порошков прекурсоров, и образовавшейся в процессе механохимического синтеза фазы титаната бария, что подтверждается данными рамановской и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Таким образом, мишень после спекания является механической смесью порошков прекурсоров (оксид циркония, оксид титана, карбонат бария и карбонат кальция) и небольшого количества титаната бария, который сформировался в процессе механохимического синтеза.

Были получены ВЧ-магнетронные покрытия толщиной от 412 нм до 1 мкм, при расположении подложек над зоной эрозии и центром мишени. Образцы тонких плёнок, нанесенных на поверхность титана, согласно данным дифрактометрии и рамановской спектроскопии имеют поликристаллическую структуру с преимущественной кристаллографической ориентацией (110) и наличием тетрагональной фазы BCZT и ВТО.

Влияние расположения образцов: скорость роста покрытий и, соответственно, их толщина существенно зависят от расположения образцов на подложке относительно области эрозии мишени. Так, средняя толщина покрытий, полученных над зоной эрозии мишени, составила 412 нм ($\sigma = 6,2$ нм), 420 нм ($\sigma = 21,1$ нм) и 529 нм ($\sigma = 20,6$ нм), в то время как средняя толщина плёнок, осажденных над центром мишени, составила 472 нм ($\sigma = 24,5$ нм), 660 нм ($\sigma = 9$ нм) и 692 нм ($\sigma = 18,1$ нм), при времени осаждения 3, 4 и 6 ч, соответственно.

Расположение подложек титана относительно зоны эрозии мишени влияет на кристаллическую структуру осажденных тонких плёнок, а именно, для образцов, расположенных над центром мишени, рефлексы (110) при $2\theta = 31^\circ$, (111) при $2\theta = 38^\circ$ и (211) при $2\theta = 55^\circ$, характерные для соединений на основе ВТО, обнаружены уже при времени осаждения 3 часа, в то время как на

дифрактограммах плёнок, осажденных над зоной эрозии мишени, данные рефлексы появляются только при времени осаждения 4 часа.

По результатам рамановской спектроскопии в тонких плёнках имеются две фазы ВТО и ВСЗТ, при этом наличие фазы тетрагонального ВСЗТ наблюдается в образцах, расположенных над центром мишени при минимальном времени осаждения 3 часа, при дальнейшем увеличении времени осаждения до 4 и 6 часов содержание фазы ВСЗТ увеличивается, что подтверждается ростом интенсивности пиков колебательных мод при 300 и 750 см⁻¹. В образцах, расположенных над зоной эрозии мишени, фаза тетрагонального ВСЗТ формируется при времени осаждения 4 часа, и далее с увеличением времени осаждения до 6 часов, также наблюдается рост интенсивности пиков колебательных мод при данных волновых числах.

Образцы, осажденные над центром мишени, демонстрируют более высокие значения максимальной поляризации и обладают повышенным значением как прочности на пробой, так и запасённой энергии.

Влияние подложки: использование различных материалов в качестве подложки также влияет на кристаллическую структуру плёнки. На дифрактограммах плёнок, осажденных на кремниевые подложки, пик (110) при $2\theta = 31^\circ$, характерный для соединений на основе ВТО, наблюдается уже при времени осаждения равном 3 часам, в то время как остальные характерные пики ВСЗТ (111) при $2\theta = 38^\circ$ и (211) при $2\theta = 55^\circ$ появляются только при увеличении времени осаждения с 3 до 4 часов. Для тонких плёнок, выращенных на титановых подложках, все указанные рефлексы заметны уже при минимальном использованном времени осаждения – 3 часа, а их интенсивность заметно выше по сравнению с плёнками, осажденными на кремниевых подложках. Плёнки, осажденные на подложки из нержавеющей стали не демонстрируют наличие характерных рефлексов на дифрактограммах.

Влияние времени осаждения: увеличение времени осаждения приводит к увеличению интенсивности характерных рефлексов покрытий (110), (111) и (211), осажденных на титановые подложки, что означает формирование более

совершенной кристаллической структуры в плёнках, соответствующей BCZT. Появление пика (211) на дифрактограммах образцов и образование тетрагональной фазы, наблюдается при увеличении времени осаждения с 3 до 4 часов. Дальнейшее увеличение времени осаждения до 6-ти часов не приводит к появлению новых дифракционных пиков, но согласно данным рамановской спектроскопии приводит к росту интенсивности пиков активных колебательных мод $A_1(\text{TO})$ и $B_1, E(\text{TO}+\text{LO})$ в диапазоне волновых чисел $200\text{-}300\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует об увеличении содержания тетрагональной фазы.

В тонких плёнках, осажденных на кремниевые подложки, увеличение времени осаждения также приводит к росту интенсивности пика (110) при расположении образцов над центром мишени. Образцы, расположенные над зоной эрозии мишени, не демонстрируют рефлексов характерных для соединений на основе ВТО.

Влияние отжига: термический отжиг образцов тонких плёнок BCZT на титановых и стальных подложках, приводит к уменьшению размера кристаллитов, на поверхности образцов образуются трещины в результате несовпадения коэффициентов теплового расширения плёнки и подложки. После отжига плёнки демонстрируют более низкие значения максимальной поляризации и диэлектрической проницаемости, таким образом отжиг не улучшил сегнетоэлектрические свойства тонких плёнок BCZT

Сегнетоэлектрические свойства: при времени осаждения 6 ч тонкие плёнки проявляют себя как сопротивление с потерями, увеличение времени осаждения до 12 часов плёнки демонстрируют поведение свойственное линейному диэлектрику. Осаждение над центром мишени позволяет получить более высокие показатели максимальной поляризации и запасённой энергии. В полях высокой напряжённости плёнки BCZT обладают минимальными диэлектрическими потерями, и величиной запасённой энергии сравнимой с их объёмными и тонкоплёночными аналогами, а также керамики на основе свинца.

Список литературы

1. Ferroelectric Hysteresis Measurement & Analysis / Edited by: M. Stewart, M. G. Cain, D. A. Hall. – Crown copyright, 1999. – 57 p.;
2. Hao X. A review on the dielectric materials for high energy-storage application //Journal of Advanced Dielectrics. – 2013. – V. 3. – №. 01. – P. 1330001.
3. Fukuda S. et al. Composition dependence of energy storage properties of antiferroelectric (Pb, Y)(Sn, Zr) O₃ thin film capacitors //Japanese Journal of Applied Physics. – 2018. – V. 57. – №. 11S. – P. 11UF08.
4. Pan H. et al. Thickness-dependent dielectric and energy storage properties of (Pb_{0.96}La_{0.04})(Zr_{0.98}Ti_{0.02}) O₃ antiferroelectric thin films //Journal of Applied Physics. – 2016. – V. 119. – №. 12. – P. 124106.
5. Hao X. et al. Composition-dependent dielectric and energy-storage properties of (Pb, La)(Zr, Sn, Ti) O₃ antiferroelectric thick films //Applied Physics Letters. – 2013. – V. 102. – №. 16. – P. 163903.
6. Peng B. et al. Large energy storage density and high thermal stability in a highly textured (111)-oriented Pb_{0.8}Ba_{0.2}ZrO₃ relaxor thin film with the coexistence of antiferroelectric and ferroelectric phases //ACS applied materials & interfaces. – 2015. – V. 7. – №. 24. – P. 13512-13517.
7. Hao X., Zhou J., An S. Effects of PbO content on the dielectric properties and energy storage performance of (Pb_{0.97}La_{0.02})(Zr_{0.97}Ti_{0.03}) O₃ antiferroelectric thin films //Journal of the American Ceramic Society. – 2011. – T. 94. – №. 6. – C. 1647-1650.
8. Zhang L. et al. ALD preparation of high-k HfO₂ thin films with enhanced energy density and efficient electrostatic energy storage //RSC advances. – 2017. – V. 7. – №. 14. – P. 8388-8393.
9. Park M. H. et al. Thin Hf_xZr_{1-x}O₂ films: a new lead-free system for electrostatic supercapacitors with large energy storage density and robust thermal stability //Advanced Energy Materials. – 2014. – V. 4. – №. 16. – P. 1400610.

10. Ma B. et al. PLZT film capacitors for power electronics and energy storage applications //Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2015. – №. 26. – P. 9279-9287.
11. Reddy S. R. et al. Ferroelectric and nano-mechanical properties of the chemical solution deposited lead-free BCZT films //Materials Science and Engineering: B. – 2021. – №. 265. – P. 115037.
12. He S. et al. High-performance La-doped BCZT thin film capacitors on LaNiO₃/Pt composite bottom electrodes with ultra-high efficiency and high thermal stability //Ceramics International. – 2019. – V. 45. – №. 9. – P. 11749-11755.
13. Sun Z. et al. Ultrahigh energy storage performance of lead-free oxide multilayer film capacitors via interface engineering //Advanced materials. – 2017. – V. 29. – №. 5. – P. 1604427.
14. Puli V. S. et al. Observation of large enhancement in energy-storage properties of lead-free polycrystalline 0.5 BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃–0.5 Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO₃ ferroelectric thin films //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2019. – V. 52. – №. 25. – P. 255304.
15. Puli V. S. et al. Structure, dielectric, ferroelectric, and energy density properties of (1– x) BZT–x BCT ceramic capacitors for energy storage applications //Journal of Materials Science. – 2013. – №. 48. – P. 2151-2157.
16. Zubko P., Jung D. J., Scott J. F. Space charge effects in ferroelectric thin films //Journal of Applied Physics. – 2006. – V. 100. – №. 11. – P. 114112.
17. Puli V. S. et al. Nanoscale polarisation switching and leakage currents in (Ba_{0.955}Ca_{0.045})(Zr_{0.17}Ti_{0.83})O₃ epitaxial thin films //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2015. – V. 48. – №. 35. – P. 355502.
18. Ahn Y., Son J. Y. Effects of Sn doping on piezoelectric power generation and energy density of flexible BaTiO₃ thin films //Materials Chemistry and Physics. – 2023. – №. 295. – P. 127091.
19. Wang K. et al. Significantly improved energy storage stabilities in nanograined ferroelectric film capacitors with a reduced dielectric nonlinearity //Applied Surface Science. – 2022. – №. 581. – P. 152400.

20. Song H., Son J. Y. Examining imprinted ferroelectric hysteresis loops and improved energy storage properties of Mn-doped epitaxial SrTiO₃ thin films using heat treatment //Materials Science and Engineering: B. – 2022. – №. 285. – P. 115925.
21. Xie J. et al. Energy storage properties of low concentration Fe-doped barium strontium titanate thin films //Ceramics International. – 2018. – V. 44. – №. 6. – P. 5867-5873.
22. Mao N. et al. Enhanced voltage endurance capability of Ba (Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ thin films induced by atomic-layer-deposited Al₂O₃ intercalations and the application in electrostatic energy storage //Ceramics International. – 2021. – V. 47. – №. 6. – P. 7720-7727.
23. Peng B. et al. Low-temperature-poling awakened high dielectric breakdown strength and outstanding improvement of discharge energy density of (Pb, La)(Zr, Sn, Ti)O₃ relaxor thin film //Nano Energy. – 2020. – №. 77. – P. 105132.
24. Shi M. et al. Effect of annealing processes on the structural and electrical properties of the lead-free thin films of (Ba_{0.9}Ca_{0.1})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O₃ //Journal of alloys and compounds. – 2013. – №. 562. – P. 116-122.
25. Pan H. et al. Ultrahigh-energy density lead-free dielectric films via polymorphic nanodomain design //Science. – 2019. – V. 365. – №. 6453. – P. 578-582.
26. Zhu H. et al. Energy Storage and Leakage Current Characteristics of Low-Temperature-Derived Pb_{0.8}La_{0.1}Ca_{0.1}Ti_{0.975}O₃ Thin Films Tailored by an Annealing Atmosphere //The Journal of Physical Chemistry C. – 2021. – V. 125. – №. 5. – P. 2831-2840.
27. Pan H. et al. Giant energy density and high efficiency achieved in bismuth ferrite-based film capacitors via domain engineering //Nature communications. – 2018. – V. 9. – №. 1. – P. 1813.
28. Su L. et al. Flexible, fatigue-free, and large-scale Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ ferroelectric memories //ACS applied materials & interfaces. – 2018. – V. 10. – №. 25. – P. 21428-21433.

29. Liang Z. et al. High-performance BaZr_{0.35}Ti_{0.65}O₃ thin film capacitors with ultrahigh energy storage density and excellent thermal stability //Journal of Materials Chemistry A. – 2018. – V. 6. – №. 26. – P. 12291-12297.
30. Zhai J. et al. Dielectric nonlinear characteristics of Ba (Zr_{0.35}Ti_{0.65})O₃ thin films grown by a sol-gel process //Applied physics letters. – 2004. – V. 84. – №. 16. – P. 3136-3138.
31. Balachandran U., Erer N. G. Raman spectra of titanium dioxide // Journal of Solid State Chemistry. – 1982. – №.3. – P. 276-282.
32. Born R. et al. Surface analysis of titanium based biomaterials // Fresenius' journal of analytical chemistry. – 1998. – №361. – P. 697-700.
33. Kaabar W., Bott S., Devonshire R. Raman spectroscopic study of mixed carbonate materials //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2011. – V. 78. – №. 1. – P. 136-141.
34. Dobal P. S. et al. Micro-Raman scattering and dielectric investigations of phase transition behavior in the BaTiO₃–BaZrO₃ system //Journal of Applied Physics. – 2001. – V. 89. – №. 12. – P. 8085-8091.
35. Puli V. S. et al. Barium zirconate-titanate/barium calcium-titanate ceramics via sol–gel process: novel high-energy-density capacitors //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2011. – V. 44. – №. 39.
36. Ramana E. V. et al. Processing mediated enhancement of ferroelectric and electrocaloric properties in Ba (Ti_{0.8}Zr_{0.2})O₃–(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ lead-free piezoelectrics //Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – V. 41. – №. 13. – P. 6424-6440.
37. Nayak S. et al. Facile preparation of uniform barium titanate (BaTiO₃) multipods with high permittivity: impedance and temperature dependent dielectric behavior //RSC Advances. – 2014. – V. 4. – №. 3. – P. 1212-1224.
38. Jeon T. S., White J. M., Kwong D. L. Thermal stability of ultrathin ZrO₂ films prepared by chemical vapor deposition on Si (100) //Applied Physics Letters. – 2001. – V. 78. – №. 3. – P. 368-370.

39. Miot C. et al. X-ray photoelectron spectroscopy characterization of barium titanate ceramics prepared by the citric route. Residual carbon study //Journal of materials research. – 1997. – V. 12. – №. 9. – P. 2388-2392.
40. Chusuei C. C. et al. Calcium phosphate phase identification using XPS and time-of-flight cluster SIMS //Analytical chemistry. – 1999. – V. 71. – №. 1. – P. 149-153.
41. Boukhvalov D. W. et al. Modification of titanium and titanium dioxide surfaces by ion implantation: Combined XPS and DFT study //physica status solidi (b). – 2015. – V. 252. – №. 4. – P. 748-754.
42. Jou J. L. et al. The higher energy components in Ti2p Xps spectrum of Ga doped barium titanate //Chinese Journal of Physics. – 2012. – V. 50. – №. 6. – P. 926-931.
43. Erdem B. et al. XPS and FTIR surface characterization of TiO₂ particles used in polymer encapsulation //Langmuir. – 2001. – V. 17. – №. 9. – P. 2664-2669.
44. Yu Q. et al. The dielectric and photochromic properties of defect-rich BaTiO₃ microcrystallites synthesized from Ti₂O₃ //Materials Science and Engineering: B. – 2012. – V. 177. – №. 9. – P. 639-644.
45. Kumbhar S. S. et al. Structural and electrical properties of barium titanate (BaTiO) thin films obtained by spray pyrolysis method //Materials Science-Poland. – 2015. – V. 33. – №. 4. – P. 852-861.
46. Kumar S., Raju V. S., Kutty T. R. N. Investigations on the chemical states of sintered barium titanate by X-ray photoelectron spectroscopy //Applied surface science. – 2003. – V. 206. – №. 1-4. – P. 250-261.
47. Li X. L. et al. Characteristics of the low electron density surface layer on Ba Ti O 3 thin films //Applied Physics Letters. – 2008. – V. 92. – №. 1.
48. Ramana E. V. et al. Processing mediated enhancement of ferroelectric and electrocaloric properties in Ba (Ti_{0.8}Zr_{0.2}) O₃–(Ba_{0.7}Ca_{0.3}) TiO₃ lead-free piezoelectrics //Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – V. 41. – №. 13. – P. 6424-6440.

49. Liu W., Ren X. Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics //Physical review letters. – 2009. – V. 103. – №. 25.
50. Ramana E. V. et al. Effect of Fe-doping on the structure and magnetoelectric properties of $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ synthesized by a chemical route //Journal of Materials Chemistry C. – 2016. – V. 4. – №. 5. – P. 1066-1079.
51. Singh M. et al. Synthesis and characterization of perovskite barium titanate thin film and its application as LPG sensor //Sensors and actuators b: chemical. – 2017. – №. 241. – P. 1170-1178.
52. Venkateswaran U. D., Naik V. M., Naik R. High-pressure Raman studies of polycrystalline BaTiO_3 //Physical Review B. – 1998. – V. 58. – №. 21.
53. Kumar S. et al. Raman spectroscopic investigations of tetragonal to cubic transition in BaTiO_3 films grown on LaAlO_3 substrate // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2016. – V. 1731. – №. 1.
54. Coondoo I. et al. Temperature dependent structural, dielectric, Raman, piezoresponse and photoluminescence investigations in sol-gel derived BCZT ceramics //Materials Chemistry and Physics. – 2022. – №. 277.
55. Verma R. et al. Structural, morphological, and optical properties of strontium doped lead-free BCZT ceramics //Ceramics International. – 2021. – V. 47. – №. 11. – P. 15442-15457.
56. Jiang L. L. et al. Dielectric properties of $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3/\text{CaRuO}_3$ heterostructure thin films prepared by pulsed laser deposition //Vacuum. – 2009. – V. 83. – №. 6. – P. 1018-1021.
57. Liao Q. et al. Tunable equivalent dielectric constant and superior energy storage stability in relaxor-like antiferroelectric PLZT ceramic //Journal of the European Ceramic Society. – 2022. – V. 42. – №. 9. – P. 3877-3885.

Приложение 1

Раздел 3

Experimental, results and discussion

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ11	Игнатов Александр Алексеевич		

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
Профессор ОИЯ	Матвеев И.А.	д.фил.наук		

1. Experimental

Solid-phase synthesis of a powder of stoichiometric composition $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ (BCZT) was carried out in a ball mill for 12 hours using powders of barium carbonate (BaCO_3) (99.98% Sigma-Aldrich), titanium dioxide (TiO_2) (99.98% Sigma-Aldrich), zirconia (ZrO_2) (99.9% Sigma-Aldrich), and calcium carbonate (CaCO_3) (99.0% Sigma-Aldrich) as precursors, mixed with ethanol in proportion 1:2.

Further, a target for radio-frequency magnetron sputtering (RF MR) was made from the synthesized powder by uniaxial cold pressing method with a maximum applied force of 100 tons. Polyvinyl alcohol was used as a plasticizer in the amount of 7% of powder volume. Target was sintered in an air atmosphere at a temperature of 1100 °C for 4 hours, with a heating rate of 5 deg/min, after which the target cooled down naturally within 24 hours.

Sputtering of the BCZT target was carried out at a discharge power of 200 W and a pressure of 0.4 Pa in argon atmosphere. Deposition time was 3, 4 and 6 hours. Single-crystal silicon with (100) orientation, titanium plates, and KBr substrates were used as substrates for deposition.

2. Results and discussion

2.1. BCZT powder analysis

Figure 1 shows the X-ray diffraction pattern of BCZT powder.

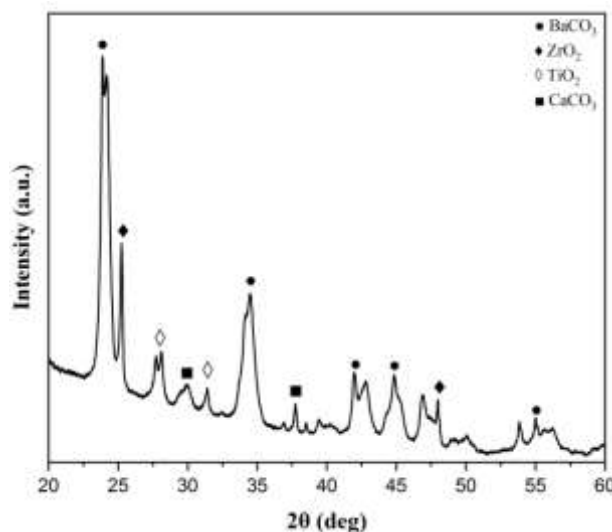


Figure 1 – X-ray diffraction pattern of BCZT powder

The main peaks on X-ray diffraction pattern of the BCZT powder correspond to the substances - precursors for synthesis of BCZT powder: BaCO₃ (COD ID 9010928), TiO₂ (COD ID 9009086), ZrO₂ (COD ID 2300296) and CaCO₃ (COD ID 9013565), while like, characteristic peaks for crystalline BCZT or BTO are absent.

The Raman spectra of BCZT powder presented on the Figure 2.

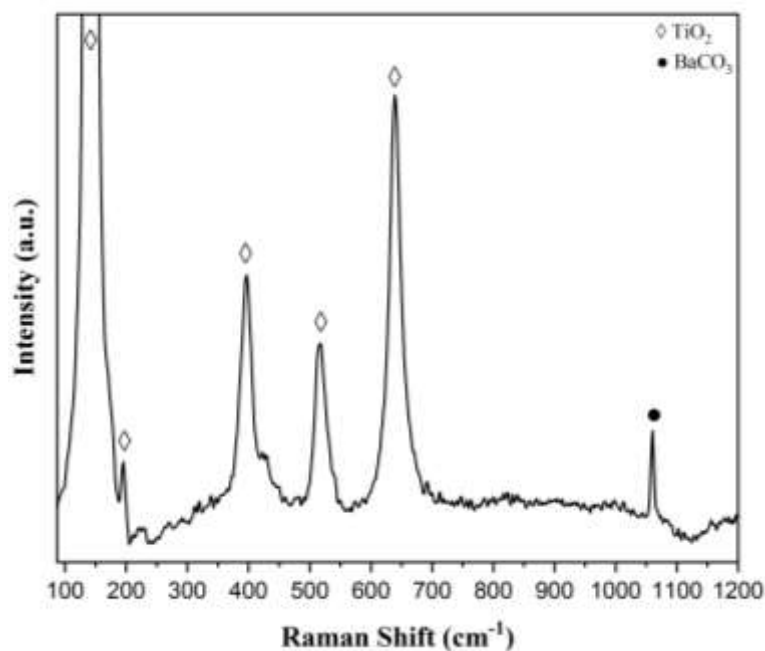


Figure 2 – Raman spectrum of BCZT powder

The Raman spectrum shows characteristic peaks of TiO₂ at 140, 198, 395, 518, 638 cm⁻¹, which is consistent with the data for titanium dioxide powder [1, 2]. The peak at 518 cm⁻¹ may also depict presence of tetragonal BTO phase [3-5]. Peak at 1060 cm⁻¹ belongs to BaCO₃ [6].

The survey XPS spectrum scanning of the surface of the sample (BCZT powder pressed into tablet) is shown in fig. 3.

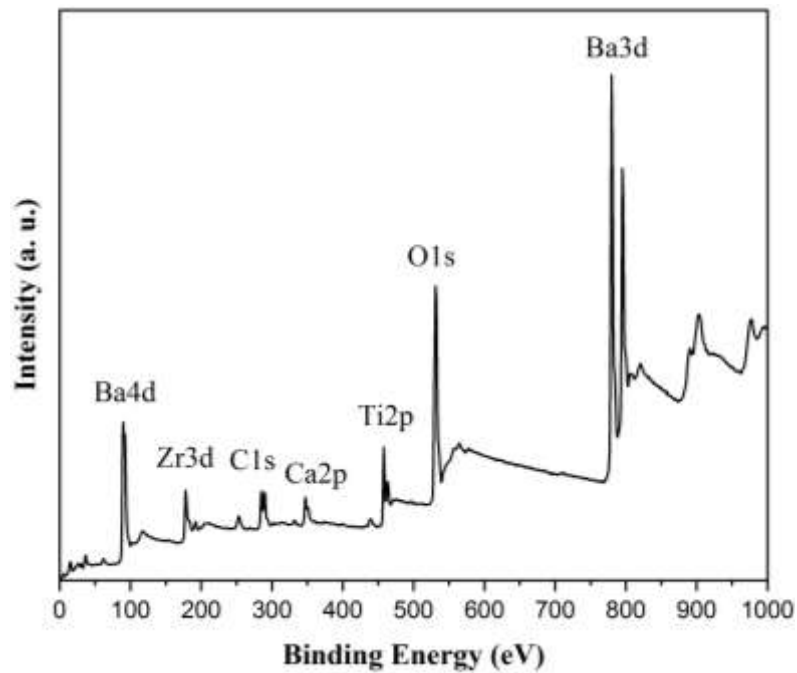


Figure 3 – Survey XPS spectrum of BCZT powder

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) confirms presence of constituent elements in the powder: Ba, Ca, Zr, Ti and O together with C1s line of carbon (at 284.77 eV). No other contaminants were found on the surface of the sample. The patterns obtained are similar to those reported in other works [7]. Spectra of high-resolution photoelectronic peaks for each element are also presented in Fig. 4.

Peaks at the core level from Zr 3d are shown in Figs. 4a, the spectrum contains a Zr 3d_{5/2}–Zr 3d_{3/2} doublet with a spin-orbit splitting of 2.38 eV. Zr 3d_{5/2} with a binding energy of 181.43 eV corresponds to zirconium in the Zr 4+ state [8].

C1s spectrum (Fig. 4b) shows three peaks with binding energies of 284.70, 286.36, and 289.42 eV. Peaks at 284.70 eV and 286.36 eV are characteristic of C-C/C-H and C-O groups, respectively [9]. The peak with a binding energy of 289.42 eV corresponds to carbon in BaCO₃.

Ti 2p peaks are located at 457.84 eV and 463.41 eV, as seen in Figs. 4d corresponds to the main levels Ti 4+ 2p_{3/2} and Ti 4+ 2p_{1/2}. Two subpeaks located at 458.85 eV and 461.28 eV, which can be attributed to Ti 3+ 2p_{3/2} and Ti 3+ 2p_{1/2} peaks, indicate the existence of Ti 3+ particles in the BCZT target [12]. The presence of Ti 3+ ions can be explained by charge compensation of oxygen vacancies. Formation

of oxygen vacancies is accompanied by a change in the degree of oxidation of nearest Ti atoms from Ti⁴⁺ to Ti³⁺ to maintain the local balance of charges.

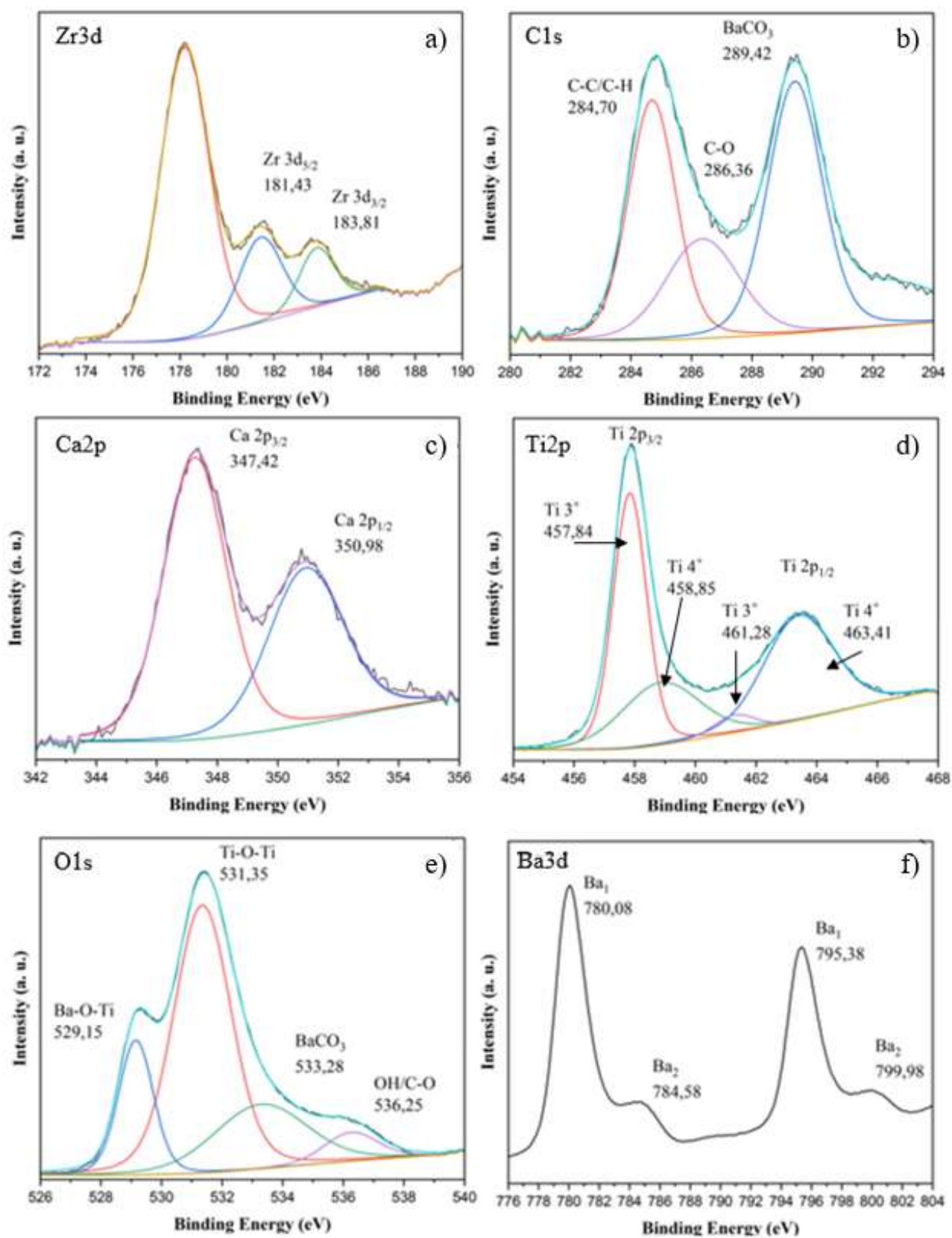


Figure 4 – XPS spectra of elements in high resolution

The peak of the Ca 2p core level (fig 4c) shows the presence of Ca 2p_{1/2} and Ca 2p_{3/2} doublet, with binding energies of 350.98 eV and 347.42 eV, respectively, the difference in binding energy of 3.56 eV indicates the presence of Ca 2+ [10, 11].

High resolution oxygen peak spectrum (Fig. 4e) demonstrates characteristic peaks of oxygen ions in the forming Ba-O and Ti-O bonds in barium titanate, with energies of 529.15 eV and 531.35 eV, respectively [13, 14]. Ppeak with a binding energy of 533.28 eV is characteristic of the oxygen ion in composition of CO₃²⁻ (BaCO₃). Peak with a binding energy of 536.25 eV is characteristic of the bonds of OH and C–O groups [15].

Ba 3d core level peak (Fig. 2f) contains two components: Ba 3d_{5/2} (at 780.08 eV) and Ba 3d_{3/2} (at 795.38 eV). Ba₁ peaks with energies of 780.08 eV and 795.38 eV correspond to the Ba-Ti-O bond in BaTiO₃ [9]. For the Ba 3d electron, energy distance between two peaks is about 15 eV, which is approximately equal to the difference between binding energies of the Ba 2+ ion for electron capture [16]. Additional Ba₂ peaks with binding energies of 784.58 eV and 779.98 eV belong to Ba-C-O in BaCO₃ [17]. Moreover, the survey spectra (Figures 3 and 4a) also showed Ba 4d and Ba 4p peaks at 88.08 eV and 177 eV, respectively, which belong to different barium orbitals.

The content of elements in atomic percent (at. %), calculated from the areas under the peaks of the corresponding elements are given in Table 1.

Table 1 – The content of elements

Element	Content of element, at. %	
	With carbon	Without carbon
Ba	4,83	7,60
Ca	4,24	6,66
Zr	0,27	0,43
Ti	5,96	9,38
O	48,29	75,93
C	36,41	–

Based on the results of X-ray diffraction analysis, Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy, it can be concluded that BCZT powder used to manufacture the target for magnetron sputtering consists of a significant proportion of precursor substances in their initial state and is their mechanical mixture with barium titanate.

2.2. Analysis of BCZT thin films

Figure 5 shows the dependence of film thickness on deposition time for samples located above erosion zone and above center of target. Thickness of BCZT films on silicon substrates was measured by ellipsometry. The measurements were carried out at three points on each sample, measurement results are shown in Table 2.

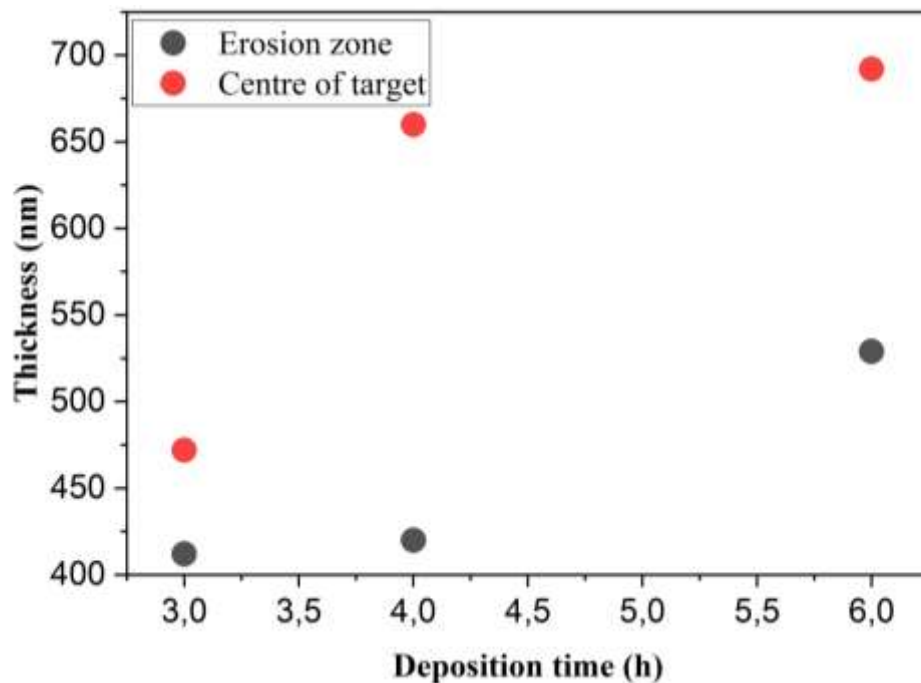


Figure 5 – Dependence of the film thickness on deposition time

Table 2 – Films thickness

t, h	Erosion zone			Centre of the target		
	d, nm	\bar{d} , nm	σ , nm	d, nm	\bar{d} , nm	σ , nm
3	404	412	6,2	495	472	24,5
	413			484		
	419			438		
4	442	420	21,1	647	660	9
	431			667		
	393			665		
6	552	529	20,6	710	692	18,1

Growth rate of thin films, calculated from the average thickness are presented in table 3.

Table 3 – Average growth rate of thin films

t, ч	Growth rate, nm/min	
	Erosion zone	Centre of the target
3	2,28	2,62
4	1,75	2,75
6	1,46	1,92

Films thickness of the samples that were above different zones of target during deposition differs. The spread in thickness is up to 163 nm. Such a difference in the thickness of coatings is explained by the geometric arrangement of samples and the cosine distribution of flow of sprayed particles. Since the target is sputtered only from the erosion zone, flow of sputtered particles falling on the samples located above the center of target is more intense than on samples placed directly above the target erosion zone. The overspray of deposited material can also be significant as a result of exposure to the RF discharge plasma, which can lead to a decrease in thickness of coatings located above the erosion zone.

XRD

The diffraction patterns of thin BCZT films deposited on silicon and titanium substrates for various times are shown in Figure 6. The samples were located above center of the target (left) and above erosion zone (right).

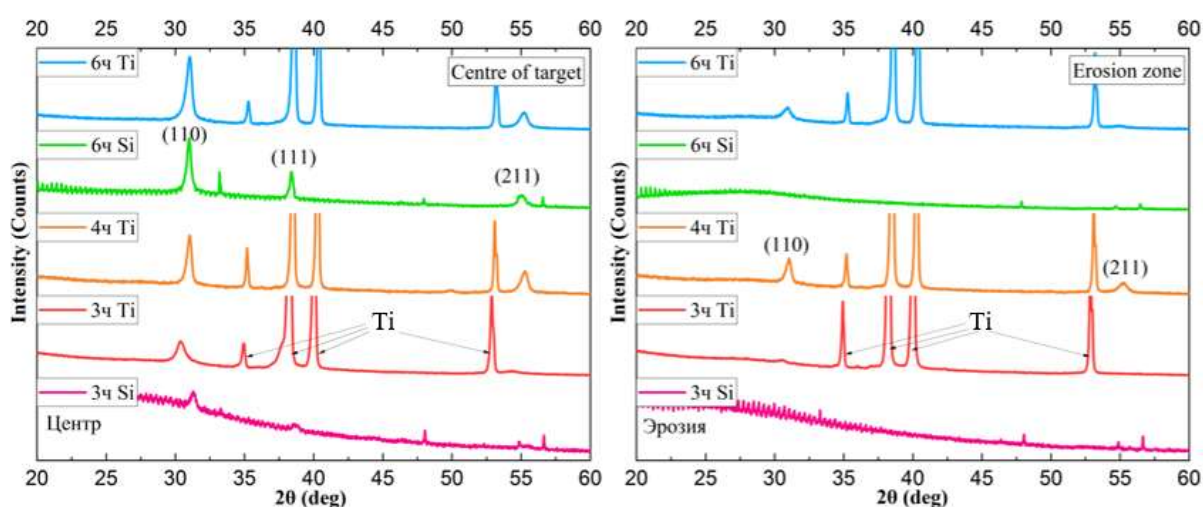


Figure 6 – X-ray diffraction patterns of BCZT thin films

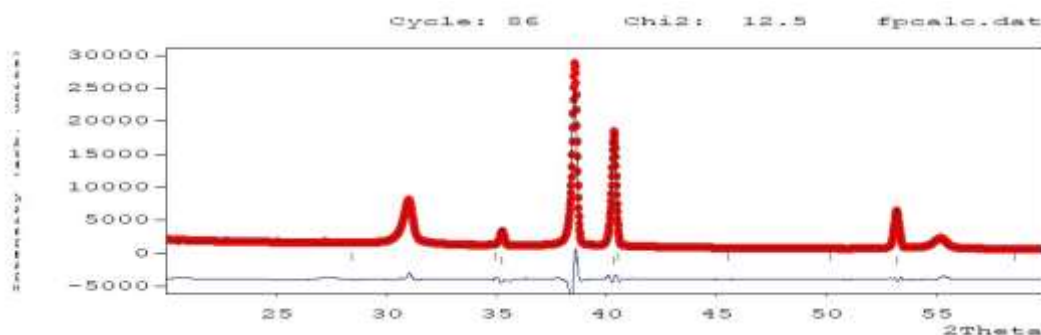


Figure 7 – Rietveld refinement

The Rietveld refinement was performed using standard Match! and Fullprof software.

Peaks in the diffraction patterns of thin films at $2\theta = 31^\circ$ (110), 38.4° (111), and 55.1° (211) are characteristic of materials based on barium titanate, in particular BCZT (187673 - ICSD) [18-21]. The presence of several reflections indicates polycrystalline structure of the films. The remaining reflections belong to titanium (COD ID 9016190) and silicon (COD ID 9013108) substrates. Thin films deposited on titanium substrates are characterized by overlapping of the (111) coating reflection with the (002) titanium reflection. High intensity of the (110) reflex belongs to the thin BCZT film observed in diffraction patterns of all samples allows us to conclude that the film grows predominantly in the direction of given crystallographic orientation.

The size of the crystallites can be approximately estimated using the Debye-Scherrer formula.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

where D is the nanoparticles crystalline size, K represents the Scherrer constant (0.98), λ denotes the wavelength (1.54), β denotes the full width at half maximum (FWHM).

Table 4 – Crystallite size in BCZT thin films.

Deposition time, h	Crystalline size, nm	
	Centre of target	Erosion Zone
3	14,99	-
4	18,06	13,65
6	20,51	21,85

Influence of sample arrangement

The highest intensity of diffraction peaks is observed in the spectra of samples located above the center of target, which corresponds to their greater thickness.

On the diffraction patterns of the samples located above the erosion zone, the absence of reflections (110) (111) and (211) is noticeable at a deposition time of 3 hours, a further increase in the deposition time to 4 hours leads to their appearance. In thin films deposited over the center of target, these peaks are already present at a deposition time of 3 hours, which indicates a different crystal structure of films, which may be due to the unequal thermal effect on the substrates due to the RF discharge plasma.

Influence of substrate

Intensity of diffraction maxima is also affected by the substrate material, since films deposited on titanium substrates exhibit a higher intensity of reflexes in the (110) and (211) directions than on silicon wafer with other identical parameters of the sputtering process, while for samples deposited on silicon wafer a shift of the maxima towards smaller angles is also observed.

Influence of Deposition time

With an increase in the deposition time, new diffraction peaks appear, so the appearance of the (211) peak in the diffraction patterns of the samples is observed when the deposition time is increased from 3 h to 4 h. A further increase in the deposition time does not lead to the appearance of new diffraction peaks. Thus, the results of X-ray diffraction analysis indicate the formation in the films of a polycrystalline structure of barium titanate with a predominant crystallographic orientation (110).

Raman Spectroscopy

Ferroelectric tetragonal BTO is characterized by the presence of $3A_1 + B_1 + 4E$ Raman-active phonons, which are absent in the cubic phase. Active vibrational modes in the range of wave numbers $[180 \text{ cm}^{-1} - 350 \text{ cm}^{-1}]$ refer to asymmetric phonon vibrations of Ti O bonds, vibrational modes observed in the range $[500 \text{ cm}^{-1} - 750 \text{ cm}^{-1}]$ refer to Ba-O bonds in the composition of barium titanate [1, 2].

Raman spectra of BCZT thin film samples deposited on titanium substrates at different times are presented in the fig. 7.

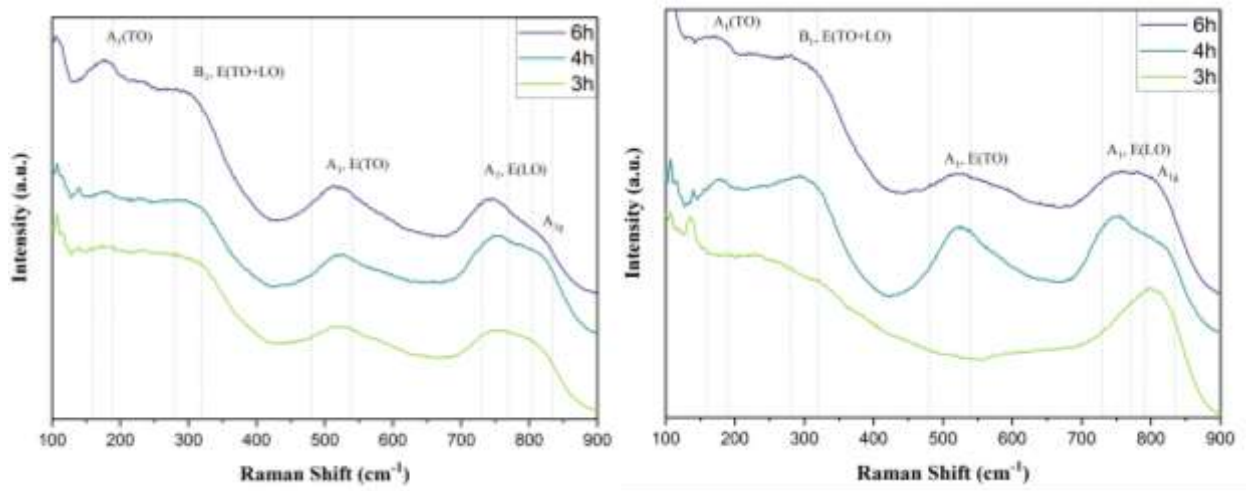


Figure 7 – Raman spectra BCZT of thin films

The spectra of thin films demonstrate the presence of active modes at 115, 180, 300, 520, 750, and 800 cm^{-1} , which are characteristic of compositions based on BTO. Peaks at 300, 520, and 750 cm^{-1} indicate the formation of a tetragonal (ferroelectric) phase of barium titanate [3-5].

The presence of peaks at 300 and 750 cm^{-1} is typical for tetragonal BCZT, characteristic mode B 1 (300 cm^{-1}) confirms the presence of long-range ferroelectric order in the material. Two active modes E(TO)/E(LO) at 180 cm^{-1} and A 1 g at 800 cm^{-1} are characteristic exclusively for BCZT compositions, the appearance of which in spectrum arises due to the replacement of barium and titanium by calcium and zirconium ions in the A and B positions in perovskite structure. A_{1g} mode can appear regardless of the presence or absence of ferroelectric phase [16].

Samples are located above center of the target demonstrate presence of a tetragonal phase, formation process of which is not affected by the deposition time, while the formation of a tetragonal phase in samples located above erosion zone is observed with an increase in the deposition time from 3 to 4 hours. A further increase in the deposition time leads to an increase in the intensity of active vibrational modes in the range of wave numbers 200-300 cm^{-1} , which indicates an increase in tetragonality.

XPS

XPS spectra of BCZT thin films deposited on various substrates (titanium and silicon) are presented below. The deposition time was 4 and 6 hours, the pressure was 0.4 Pa, and the RF discharge power was 200 W.

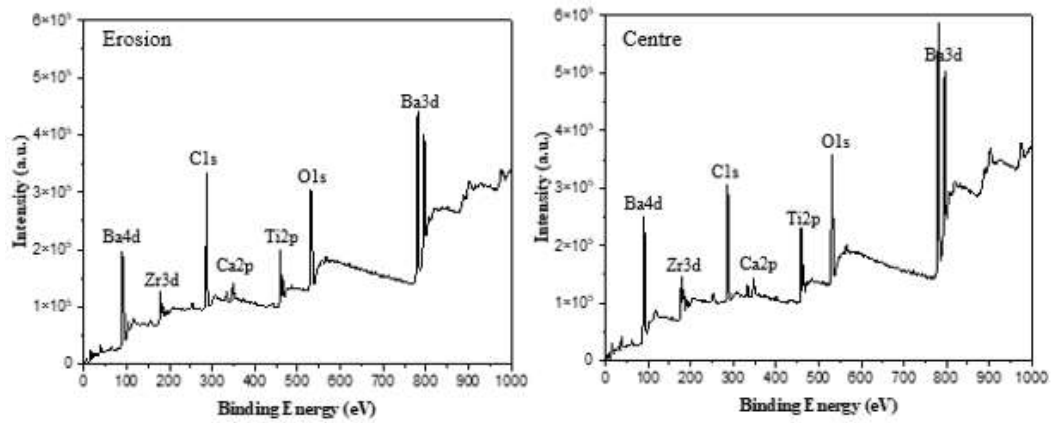


Figure 8 – Survey XPS spectra of BCZT/Ti films – 4h

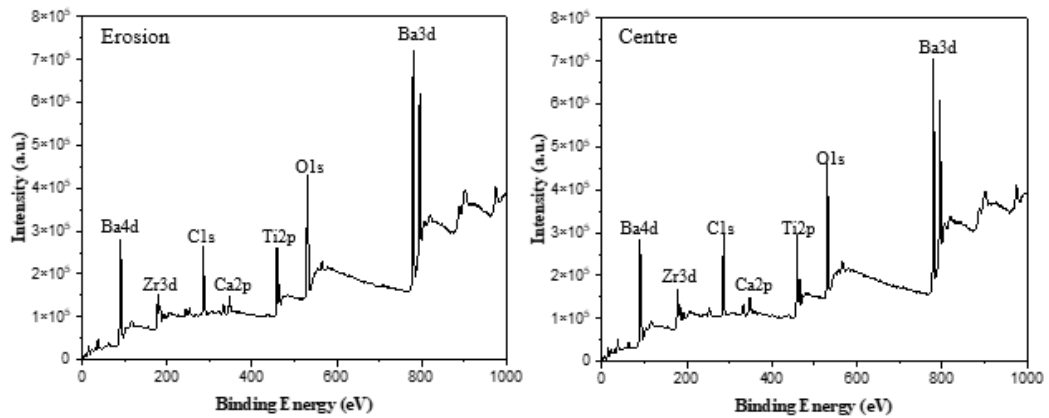


Figure 9 – Survey XPS spectra of BCZT/Si films – 4h

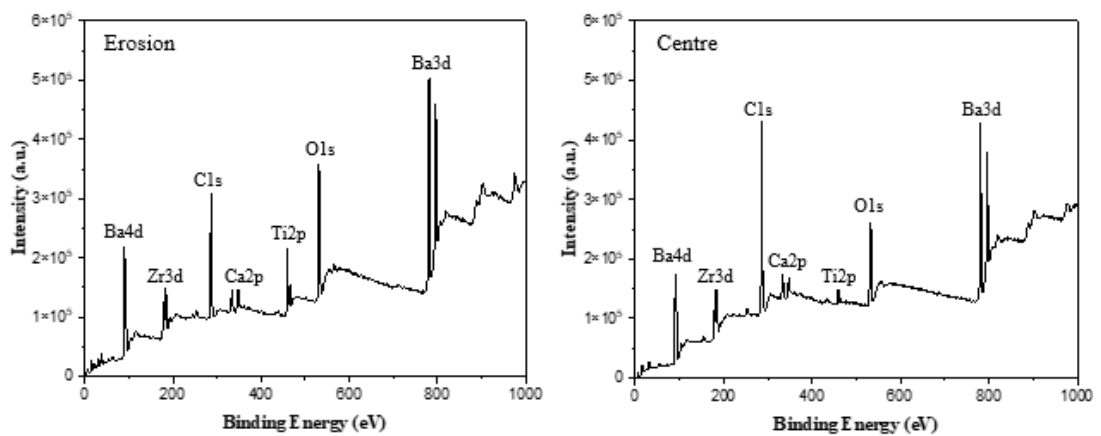


Figure 10 – Survey XPS spectra of BCZT/Ti films – 6h

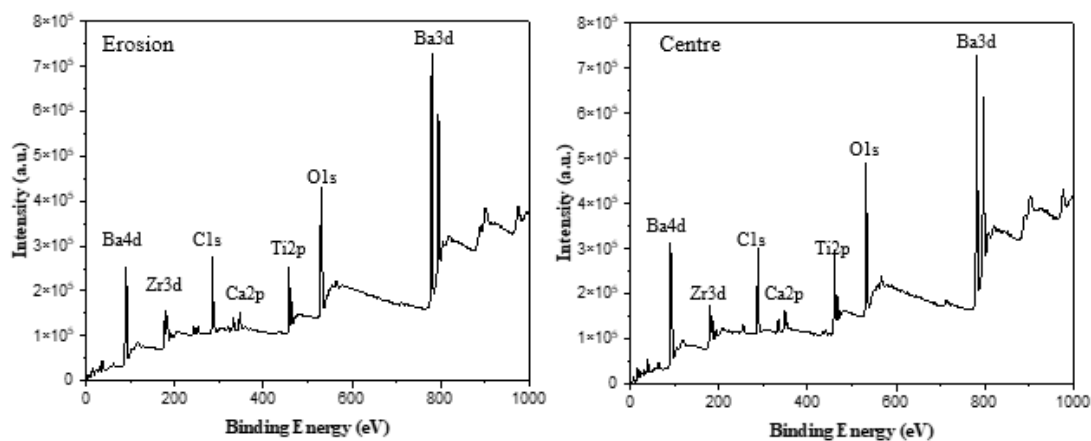


Figure 11 – Survey XPS spectra of BCZT/Ti films – 6h

The spectra of all samples of thin films (Figures 8-11) depict presence of the corresponding peaks of each of the target elements, namely Ba, Ca, Zr, Ti and O, together with the C1s line of carbon (at 284.77 eV), the presence of which is explained by contamination of the films carbon from the atmosphere, presence of other contaminants is absent. The position of lines on spectra and the corresponding values of binding energy are consistent with those presented in previous works [17].

Spectra of high-resolution photoelectronic peaks for each element are also presented in Fig. 12.

The Zr3d spectrum (Figure 12a) contains a Zr3d 5/2 –Zr3d 3/2 doublet with a splitting of 2.33 eV. Zr 3d 5/2 with a binding energy of 182.45 eV corresponds to zirconium in the Zr 4+ state [8].

The C1s spectrum (Fig. 12b) presents two peaks with binding energies of 285.01 eV and 288.14 eV, characteristic of C-C/C-H and C-O groups, respectively [9]. No carbon was found in BaCO₃ configuration.

Figure 12c depicts the presence of a Ca2p 1/2 and Ca2p 3/2 doublet, at 351.87 and 348.48, respectively, with a difference in binding energy of 3.39 eV, which indicates presence of Ca 2+ [10, 11].

The high-resolution spectrum for titanium (Figure 12d) shows characteristic peaks Ti2p 3/2 and Ti2p 1/2. The binding energy of 457.363 eV and 463.40 eV corresponds to Ti 3+ ions, while the energy of 459.30 eV is typical for Ti 4+ ions [12].

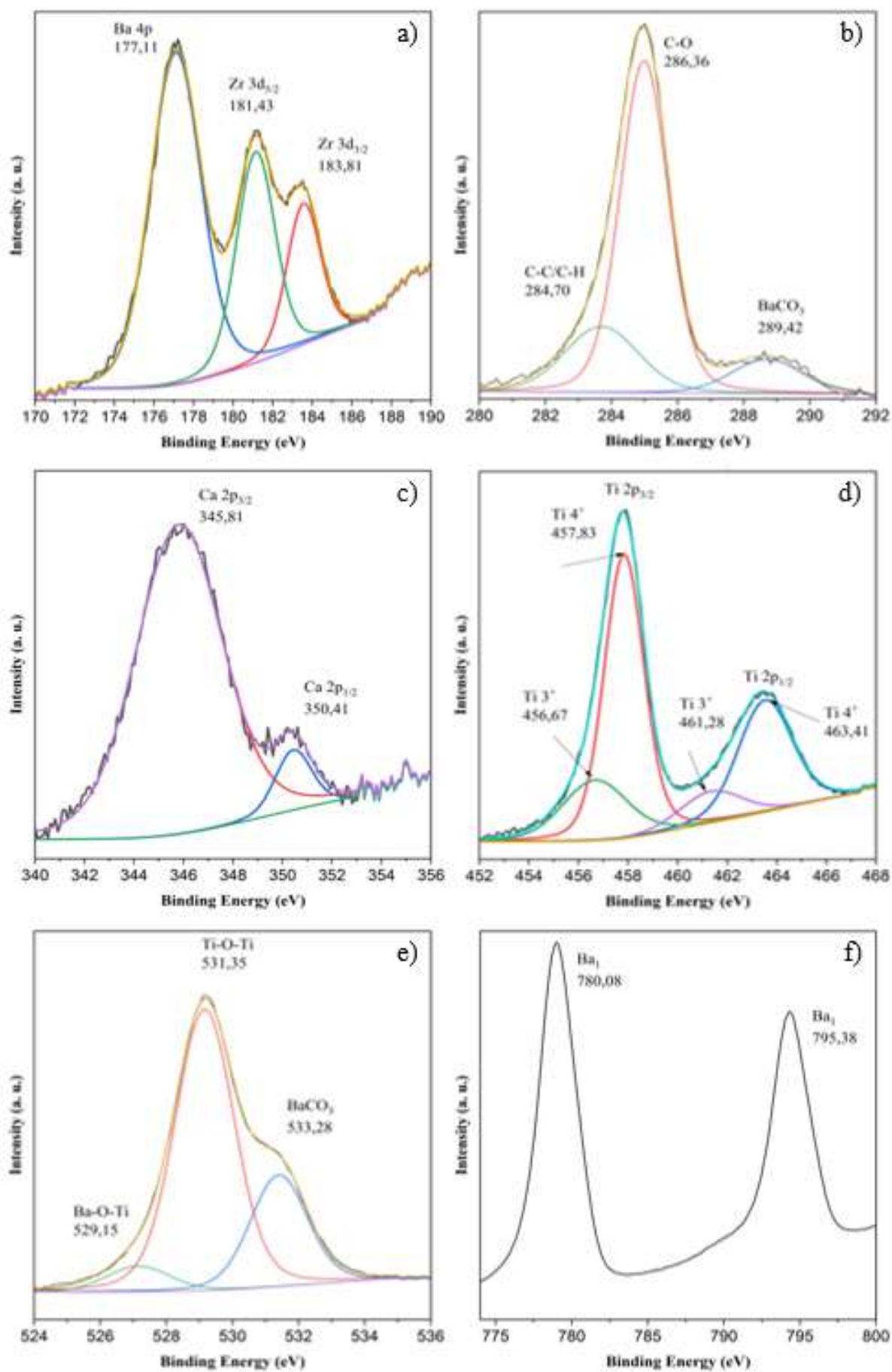


Figure 12 high-resolution XPS spectrums of BCZT thin film

The XPS spectra of O1s (Figure 12e) demonstrate two peaks centered at 530.56 eV and 532.87 eV, which can be attributed to O²⁻ ions in the Ba-O-Ti and Ti-O-Ti bonds, respectively, in the composition of BaTiO₃ [13, 14].

The Ba3d level peak (Figure 12f) contains two components: Ba3d_{5/2} (at 778.41 eV) and Ba3d_{3/2} (at 793.81 eV), which corresponds to the binding energy of Ba in BaTiO₃ [9]. There is also a Ba4p peak at 177 eV (Fig. 12a) due to different orbitals in BaTiO₃. No peaks characteristic of BaCO₃ were found. The atomic percentage (at. %) of the elements Ba(3d), Ca(2p), Zr(3d), Ti(2p) and O(1s), calculated from the area under the peaks of the corresponding elements, was: 7.48; 6.86, 2.30, 14.19 and 69.17, respectively.

IR - Spectra

Figure 13 demonstrates the IR transmission spectra of BCZT coatings on KBr substrates. Transmission spectra were obtained in the range 400-4000 cm⁻¹ relative to the substrate, as well as the spectrum of the coating relative to air.

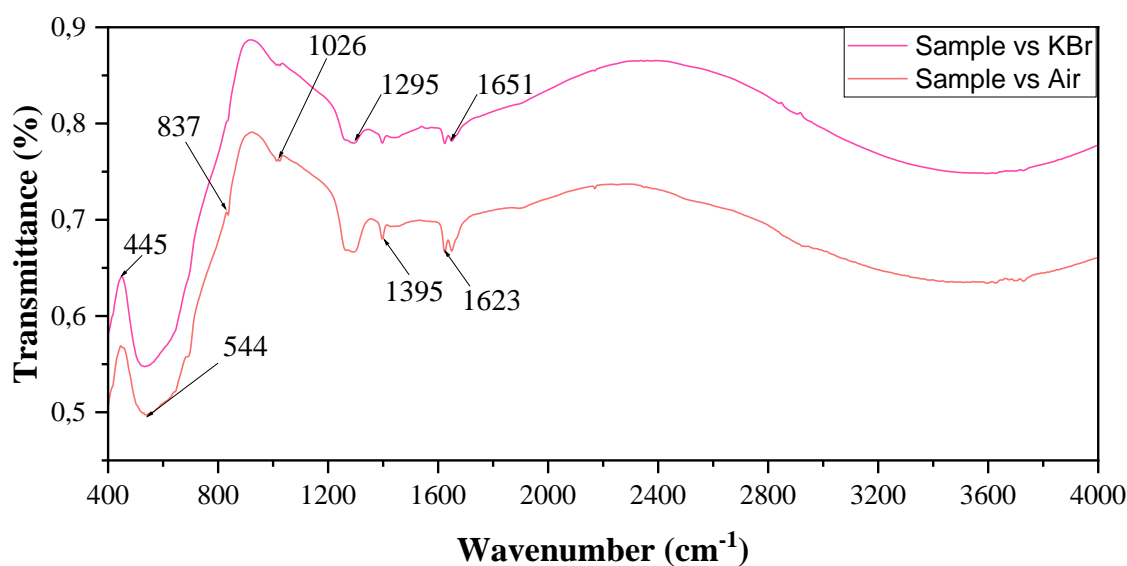


Figure 13 - FTIR spectra of BCZT thin films

Peaks in the range 400–600 cm⁻¹ correspond to metal–oxygen bonds such as Ca–O, Zr–O, Ba–O, and Ti–O [1, 2]. Peaks at 445 cm⁻¹ are due to bending vibrations of Ti–O along the polar axis, and 544 cm⁻¹ are due to tension vibrations, the presence of these peaks indicates the incorporation of Ca²⁺ in Ba positions and Zr⁴⁺ in Ti position [22].

References

1. Balachandran U., Eror N. G. Raman spectra of titanium dioxide // Journal of Solid State Chemistry. – 1982. – №.3. – P. 276-282.
2. Born R. et al. Surface analysis of titanium based biomaterials // Fresenius' journal of analytical chemistry. – 1998. – №361. – P. 697-700.
3. Dobal P. S. et al. Micro-Raman scattering and dielectric investigations of phase transition behavior in the BaTiO₃–BaZrO₃ system //Journal of Applied Physics. – 2001. – V. 89. – №. 12. – P. 8085-8091.
4. Puli V. S. et al. Barium zirconate-titanate/barium calcium-titanate ceramics via sol–gel process: novel high-energy-density capacitors //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2011. – V. 44. – №. 39.
5. Ramana E. V. et al. Processing mediated enhancement of ferroelectric and electrocaloric properties in Ba (Ti_{0.8}Zr_{0.2}) O₃–(Ba_{0.7}Ca_{0.3}) TiO₃ lead-free piezoelectrics //Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – V. 41. – №. 13. – P. 6424-6440.
6. Kaabar W., Bott S., Devonshire R. Raman spectroscopic study of mixed carbonate materials //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2011. – V. 78. – №. 1. – P. 136-141.
7. Nayak S. et al. Facile preparation of uniform barium titanate (BaTiO₃) multipods with high permittivity: impedance and temperature dependent dielectric behavior //RSC Advances. – 2014. – V. 4. – №. 3. – P. 1212-1224.
8. Jeon T. S., White J. M., Kwong D. L. Thermal stability of ultrathin ZrO₂ films prepared by chemical vapor deposition on Si (100) //Applied Physics Letters. – 2001. – V. 78. – №. 3. – P. 368-370.
9. Miot C. et al. X-ray photoelectron spectroscopy characterization of barium titanate ceramics prepared by the citric route. Residual carbon study //Journal of materials research. – 1997. – V. 12. – №. 9. – P. 2388-2392.

10. Chusuei C. C. et al. Calcium phosphate phase identification using XPS and time-of-flight cluster SIMS //Analytical chemistry. – 1999. – V. 71. – №. 1. – P. 149-153.
11. Boukhvalov D. W. et al. Modification of titanium and titanium dioxide surfaces by ion implantation: Combined XPS and DFT study //physica status solidi (b). – 2015. – V. 252. – №. 4. – P. 748-754.
12. Jou J. L. et al. The higher energy components in Ti2p Xps spectrum of Ga doped barium titanate //Chinese Journal of Physics. – 2012. – V. 50. – №. 6. – P. 926-931.
13. Erdem B. et al. XPS and FTIR surface characterization of TiO₂ particles used in polymer encapsulation //Langmuir. – 2001. – V. 17. – №. 9. – P. 2664-2669.
14. Yu Q. et al. The dielectric and photochromic properties of defect-rich BaTiO₃ microcrystallites synthesized from Ti₂O₃ //Materials Science and Engineering: B. – 2012. – V. 177. – №. 9. – P. 639-644.
15. Kumbhar S. S. et al. Structural and electrical properties of barium titanate (BaTiO) thin films obtained by spray pyrolysis method //Materials Science-Poland. – 2015. – V. 33. – №. 4. – P. 852-861.
16. Kumar S., Raju V. S., Kutty T. R. N. Investigations on the chemical states of sintered barium titanate by X-ray photoelectron spectroscopy //Applied surface science. – 2003. – V. 206. – №. 1-4. – P. 250-261.
17. Li X. L. et al. Characteristics of the low electron density surface layer on Ba Ti O 3 thin films //Applied Physics Letters. – 2008. – V. 92. – №. 1.
18. Ramana E. V. et al. Processing mediated enhancement of ferroelectric and electrocaloric properties in Ba (Ti_{0.8}Zr_{0.2}) O₃–(Ba_{0.7}Ca_{0.3}) TiO₃ lead-free piezoelectrics //Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – V. 41. – №. 13. – P. 6424-6440.
19. Liu W., Ren X. Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics //Physical review letters. – 2009. – V. 103. – №. 25.
20. Ramana E. V. et al. Effect of Fe-doping on the structure and magnetoelectric properties of (Ba 0.85 Ca 0.15)(Ti 0.9 Zr 0.1) O 3 synthesized by a

chemical route //Journal of Materials Chemistry C. – 2016. – V. 4. – №. 5. – P. 1066-1079.

21. Singh M. et al. Synthesis and characterization of perovskite barium titanate thin film and its application as LPG sensor //Sensors and actuators b: chemical. – 2017. – №. 241. – P. 1170-1178.

22. Verma R. et al. Structural, morphological, and optical properties of strontium doped lead-free BCZT ceramics //Ceramics International. – 2021. – V. 47. – №. 11. – P. 15442-15457.