

Инженерная школа новых производственных технологий
 Направление подготовки 12.04.02 Опотехника
 Отделение материаловедения

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Повышение эффективности люминесценции YSZ:Eu керамики.

УДК 666.3.017:535.37

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4ВМ01	Жвакина Полина Дмитриевна		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОМ	Степанов С.А.	к.ф.-м.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Гасанов М.А.	д. э. н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Антоневич О. А.	к. б. н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОМ	Полисадова Е.Ф.	д.ф.-м.н.		

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

Код	Результат освоения ООП
Универсальные 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 определить и реализовать приоритеты собственной деятельности и способы ее совершенствования на основе самооценки
Общепрофессиональные компетенции	
ОПК(У)-1	Способен представлять современную картину мира научную картину мира, выявлять естественнонаучную сущность проблемы, формулировать задачи, определять пути их решения и оценивать эффективность выбора и методов правовой защиты результатов интеллектуальной деятельности с учетом специфики исследований для разработки оптической техники, оптических материалов и технологий оптического производства
ОПК(У)-2	Способен организовать проведение научного исследования и разработку, представлять и аргументированно защищать полученные результаты интеллектуальной деятельности, связанные с научными исследованиями в области оптической техники, оптико-электронных приборов и систем
ОПК(У)-3	Способен приобретать и использовать новые знания в своей предметной области на основе информационных систем и технологий, предлагать новые идеи и подходы к решению инженерных задач
Профессиональные компетенции	
ПК(У)-1	Способность к анализу состояния научно-технической проблемы, формированию технического задания и постановке цели и задач в сфере проектирования оптических и оптико-электронных приборов, систем и

	комплексов, в области исследования оптических материалов и технологий на основе подбора и изучения литературных и патентных источников
ПК(У)-2	Способность к моделированию работы оптико-электронных приборов и светотехнических устройств на основе физических процессов и явлений, выбору численного метода их моделирования, разработке нового или выбор готового алгоритма решения задачи
ПК(У)-3	Способность к выбору оптимального метода и разработке программ экспериментальных исследований, проведению оптических, фотометрических и электрических измерений с выбором технических средств и обработкой экспериментальных данных
ПК(У)-4	Способность к разработке и внедрению фотонных и оптических технологий, к разработке методов контроля качества материалов и изделий, составлению программ испытаний современных светотехнических и оптических приборов и устройств, фотонных материалов.
ПК(У)-5	Способность конструировать и проектировать отдельные узлы и блоки для осветительной, облучательной, оптико-электронной, лазерной техники, оптоволоконных, оптических, оптико-электронных, лазерных систем и комплексов, осветительных и облучательных установок различного назначения.
ПК(У)-6	Способность применять современную элементную базу электротехники, электроники и микропроцессорной техники при разработке и проектировании оптических и светотехнических систем, приборов деталей и узлов оплотехники;
ПК(У)-7	Способность проводить научные исследования и опытно-конструкторские работы в области оптического приборостроения, оптических материалов и технологий
Профессиональные компетенции университета	
ДПК (У)-1	Способен проектировать и организовывать учебный процесс по образовательным программам с использованием современных образовательных технологий

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

Инженерная школа новых производственных технологий
 Направление подготовки 12.04.02 «Оптотехника»
 Отделение материаловедения

УТВЕРЖДАЮ:
 Руководитель ООП
 _____ Полисадова Е.Ф.
 (Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

магистерской диссертации

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
4ВМ01	Жвакиной Полине Дмитриевне

Тема работы:

Повышение эффективности люминесценции YSZ:Eu керамики	
---	--

Утверждена приказом директора (дата, номер)	27-36/с от 27 января 2022
---	---------------------------

Срок сдачи студентом выполненной работы:	15.05.22
--	----------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Литература по теме ВКР. Объект исследования - керамика на основе иттрий стабилизированного диоксида циркония активированного европием
(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.).	

<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p> <p><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>	<p>1. Обзор литературы: люминесцентные свойства активированного диоксида циркония, метод измерения фотолюминесцентных характеристик, метод измерения энергетической эффективности.</p> <p>2. Спектрально-кинетические характеристики керамик на основе иттрий стабилизированного диоксида циркония активированного различной концентрацией иона европия при фотовозбуждении;</p> <p>3. Исследование процессов термотушения люминесценции керамик на основе иттрий стабилизированного диоксида циркония активированного различной концентрацией иона европия.</p> <p>4. Анализ полученных результатов.</p>
<p>Перечень графического материала</p> <p><i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<p>1. Спектрально-кинетические характеристики фотолюминесценции керамик на основе иттрий стабилизированного диоксида циркония активированного различной концентрацией иона европия;</p> <p>2. Зависимости интенсивности фотолюминесценции от температуры нагрева керамик</p>
<p>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</p>	
<p>Раздел</p>	<p>Консультант</p>
<p>Социальная ответственность</p>	<p>к. б. н., доцент Антоневиц Ольга Алексеевна</p>
<p>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</p>	<p>д. э. н., профессор Гасанов Магеррам Али оглы</p>
<p>Названия разделов, которые должны быть написаны на иностранном языке:</p>	
<p>Методы синтеза керамики</p>	

<p>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</p>	<p>10.09.2021</p>
--	-------------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент ОМ	Степанов С.А.	к.ф.-м.н.		10.09.2021

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4ВМ01	Жвакина Полина Дмитриевна		10.09.2021

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

Студенту:

Группа	ФИО		
4ВМ01	Жвакина Полина Дмитриевна		
Школа	Отделение Школа		
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	12.04.02.Оптехника

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

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Стоимость материальных ресурсов и специального оборудования определены в соответствии с рыночными ценами г. Томска Тарифные ставки исполнителей определены штатным расписанием 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)	Расчет конкурентоспособности SWOT-анализ
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)	Интегральный финансовый показатель. Интегральный показатель ресурсоэффективности. Интегральный показатель эффективности.

Перечень графического материала

1. Оценка конкурентоспособности НИР
2. Матрица SWOT
3. Диаграмма Ганта
4. Бюджет НИ
5. Основные показатели эффективности НИР

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Гасанов Магеррам Али оглы	д. э. н.		22.02.22

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4ВМ01	Жвакина Полина Дмитриевна		22.02.22

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа		ФИО	
4ВМ01		Жвакина Полина Дмитриевна	
Школа		Отделение (НОЦ)	
Уровень образования	магистратура	Направление/специальность	12.04.02 Опототехника

Тема ВКР:

Повышение эффективности люминесценции YSZ:Eu керамики	
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> керамика на основе иттрий стабилизированного диоксида циркония активированного европием</p> <p><i>Область применения:</i> оптические материалы.</p> <p><i>Рабочая зона:</i> лаборатория</p> <p><i>Количество и наименование оборудования рабочей зоны:</i> осциллограф Tektronix DPO 3034, монохроматор MDR-12, оптоволоконный спектрометр AvaSpec-2048</p> <p><i>Рабочие процессы, связанные с объектом исследования, осуществляющиеся в рабочей зоне:</i> измерение спектров люминесценции</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>Специальные:</p> <ul style="list-style-type: none"> – Трудовой кодекс Российской Федерации (с изменениями на 25 февраля 2022 года) (редакция, действующая с 1 марта 2022 года); – ГОСТ 12.2.049-80 ССБТ. Оборудование производственное. Общие эргономические требования. <p>Организационные:</p> <ul style="list-style-type: none"> – ПНД Ф 12.13.1-03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения);
<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> <ol style="list-style-type: none"> 1. Производственные факторы, связанные с аномальными микроклиматическими параметрами воздушной среды на местонахождении работающего: температурой и относительной влажностью воздуха, скоростью движения (подвижностью) воздуха относительно тела работающего; 2. Производственные факторы, связанные со световой средой: недостаток необходимого естественного и искусственного освещения. <p>Вредные факторы:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Производственные факторы, связанные с электрическим током, вызываемым разницей электрических потенциалов, под действие которого попадает работающий;

	<p>Требуемые средства коллективной и индивидуальной защиты от выявленных факторов: устройства отопления, источники света, световые приборы, перчатки.</p> <p>Расчет: расчет системы искусственного освещения</p>
3. Экологическая безопасность при разработке проектного решения	<p>Воздействие на литосферу: утилизация твердых бытовых отходов, образовавшихся на этапе проведения исследований (бумага, ватные диски, отходы от образцов керамики)</p>
4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях при разработке проектного решения	<p>Возможные ЧС: Техногенные аварии (пожар). Наиболее типичная ЧС: пожар</p>
Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Антоневич Ольга Алексеевна	К. б. н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4ВМ01	Жвакина Полина Дмитриевна		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 114 с., 41 рис., 24 табл., 74 источников, 1 приложение.

Ключевые слова: фотолюминесценция, спектрально-кинетические характеристики, керамика, иттрий стабилизированный диоксид циркония, европий.

Объектом исследования являются образцы керамики на основе иттрий стабилизированного диоксида циркония активированного европием.

Цель работы – исследование оптических и спектрально-кинетических характеристик керамик на основе иттрий стабилизированного диоксида циркония активированного европием, а также возможность повышение эффективности люминесценции путем увеличения концентрации активатора и изменения температуры атмосферного отжига.

В процессе исследования проводились сбор, обработка и систематизация литературных данных оптических и спектрально-кинетических характеристиках исследуемых керамических образцов, проведен экономический анализ работ, определены мероприятия по технике безопасности.

Степень внедрения: результаты работы внедрены в лаборатории физэлектроники быстропротекающих процессов отделения материаловедения.

Область применения: светодиодные источники света, люминофоры, сцинтилляторы.

Экономическая значимость работы обусловлена созданием новых высокоэффективных материалов фотоники для нужд оптического приборостроения, что относится к стратегическому направлению развития экономики РФ в области энергоэффективности.

В будущем планируется дальнейшее изучение стимулированных процессов передачи энергии в керамических материалах, активированных редкоземельными элементами.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ, СОКРАЩЕНИЯ, НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

Люминесценция – нетепловое свечение вещества, происходящее после поглощения им энергии возбуждения

Спектр – распределение интенсивности электромагнитного излучения по частотам или по длинам волн

Запрещенная зона – область значений энергии, которыми не может обладать электрон в идеальном бездефектном кристалле

РЗЭ – редкоземельные элементы

YSZ (Yttria-stabilized zirconium dioxide)–иттрий-стабилизированный диоксид циркония

PL–фотолюминесценция

PLE – возбуждение фотолюминесценции

Оглавление

Введение	13
1. Обзор литературы	15
1.1 Прозрачный диоксид циркония	15
1.2 Кристаллическая структура	17
1.3 Люминесцентные свойства диоксид циркония.....	19
1.4 Люминесцентные свойства активированного диоксида циркония.....	23
2. Объекты и методы экспериментального исследования	42
2.1. Методы исследования.....	42
2.2 YSZ керамические образцы с допантами P3Э	44
3. Экспериментальные исследования YSZ керамических образцов	48
3.1 Оптические характеристики иттрий-стабилизированного диоксида циркония активированного европием (10YSZ: Eu)	48
3.2 Спектрально-кинетические характеристики иттрий-стабилизированного диоксида циркония активированного европием (10YSZ: Eu)	49
3.3 Исследование температурных зависимостей (деградационных характеристик) интенсивности люминесценции синтезированных керамик. 54	
4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	57
4.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	57
4.2 Планирование научно-исследовательских работ.....	62
4.3 Бюджет научно-технического исследования.	66
4.4 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.....	72
5. Социальная ответственность	77
5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	77
5.2 Производственная безопасность.....	79
5.3 Экологическая безопасность.....	84
5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	85
5.5 Выводы по разделу.....	86
Заключение	87

Список публикаций	88
Списокиспользуемыхисточников	89
Приложение А	95

Введение

Керамика на основе кубического диоксида циркония, стабилизированного иттрием (YSZ) [1–4] является перспективным материалом для применения в области фотоники [5]. Ряд ценных свойств таких как химическая и фотохимическая стабильность, отличные механические, электрические и термические свойства, высокий коэффициент преломления, низкие оптические потери выделяют данный материал среди прочих [6]. В связи с этим расширяется область применения светопропускающих керамик. Открываются возможности использования прозрачной керамики в качестве светочувствительных датчиков, сцинтилляторов и люминофоров.

Оптические и люминесцентные свойства напрямую определяются собственными и примесными дефектами. Собственные дефекты YSZ были рассмотрены в работе [7], результаты хорошо согласуются с данными работы [8]. Было показано, что образуются три эмиссионных центра (2.8 eV - F^+ -центр, 2.28 eV - F_A^+ -центры и 2.04 eV - F_{AA}^+ -центры) обусловленные анионными вакансиями. С увеличением концентрации оксида иттрия показано увеличение интенсивности люминесценции обусловленное F^+ center.

Актуальность использования ионов Eu^{3+} в качестве примесных дефектов обусловлена высоким квантовым выходом и интенсивностью люминесценции в красной области спектра, а также возможность легирования высокими концентрациями - так как люминесценция в средах, активированных европием, в меньшей степени подвержена концентрационному тушению в отличие от других РЗЭ [9–11].

Ранее в работе [12] были изготовлены методом SPS [13, 14] и исследованы керамики на основе YSZ активированные европием в концентрации до 3 масс.%. Было показано, что увеличение концентрации европия до 3 масс.% не приводит к существенным изменениям спектров пропускания и приводит к линейному росту интенсивности люминесценции. Вместе с тем, увеличение температуры атмосферного отжига

от 700 до 1300 °С значительно влияет как на спектр пропускания, так и приводит к сверхлинейному росту люминесценции, что связывается с образованием кислородных вакансионных дефектов. Однако насыщения люминесценции не было обнаружено, и однородность образцов нуждалась в улучшении. Поэтому для дальнейшего изучения было выбрано применение шаровой мельницы, которое, в отличие от смешивания под действием мощного ультразвукового воздействия[12], позволит диспергировать порошок допанта и добиться его более равномерного распределения в объеме смеси. Также актуально стало значительное увеличение концентрации европия вплоть до 15 масс.% и изучение влияния атмосферного отжига при температурах 1300 - 1600 °С.

Таким образом, **целью работы** является исследование оптических и спектрально-кинетических характеристик керамик на основе иттрий стабилизированного диоксида циркония активированного европием, а также возможность повышение эффективности люминесценции путем увеличения концентрации активатора и изменения температуры атмосферного отжига.

1. Обзор литературы

1.1 Прозрачный диоксид циркония

Поликристаллическая прозрачная керамика все чаще становится предметом исследований. Это происходит, прежде всего, из-за ее уникального сочетания свойств. Ее устойчивость к износу, химическая инертность, высокая термическая и коррозионная стойкость, а также оптические свойства, такие как высокий показатель преломления и число Аббе, делают прозрачную керамику важным целевым материалом для различных применений.

Люминесцентные свойства ZrO_2 неоднократно исследовались. В ранних исследованиях впервые предполагалось, что его люминесцентный центр состоит из асимметричного иона Zr^{4+} , окруженного ионами кислорода [15]. Позднее генерация искаженной симметрии люминесценции противоречила механизмам с участием примесных центров и кислородно-вакансионных дефектов. Люминесцентные исследования предоставляют информацию о дефектных состояниях в образцах, которые обычно варьируются в зависимости от кристаллического масштаба.

На рис. 1.1 приведены спектры PLE и PL из работы [16] образцов ZrO_2 до и после отжига при 1100 или 1500 °C. Спектры PLE были получены при фиксированной длине волны детектирования 482 нм, а длина волны возбуждения сканировалась в диапазоне 240–370 нм. Спектры PLE нано- и субмикронных образцов ZrO_2 перед отжигом показали широкую полосу при 300 нм, ниже ширины запрещенной зоны 5.0–5.5 эВ. За этим последовало синее смещение до 280 нм после отжига. Известно, что возбуждение приводит к переносу электрона из валентной зоны в локальные срединные промежутки, которые связаны с анионными вакансиями (называемые F^+ -центрами). В связи с этим синее смещение предполагает, что срединные промежутки могут смещаться ближе к зоне проводимости после отжига. Спектр излучения PL показал широкую полосу с центром в 482 нм, которая была приписана электронному переходу из возбужденных состояний в

основное состояние F^+ -центров, расположенных над валентной зоной. Захваченные состояния F^+ -центров создали дополнительные F-центры и дыры. Более высокое энергетическое плечо на стороне 422 нм наблюдалось только в спектре PL наноразмерного ZrO_2 до отжига и отсутствовало после отжига. В работе [17] предполагают, что это плечо PL с более высокой энергией происходит от перехода к одноионизированным связанным дефектам кислородных вакансий (называемых AOD^+ -центрами).

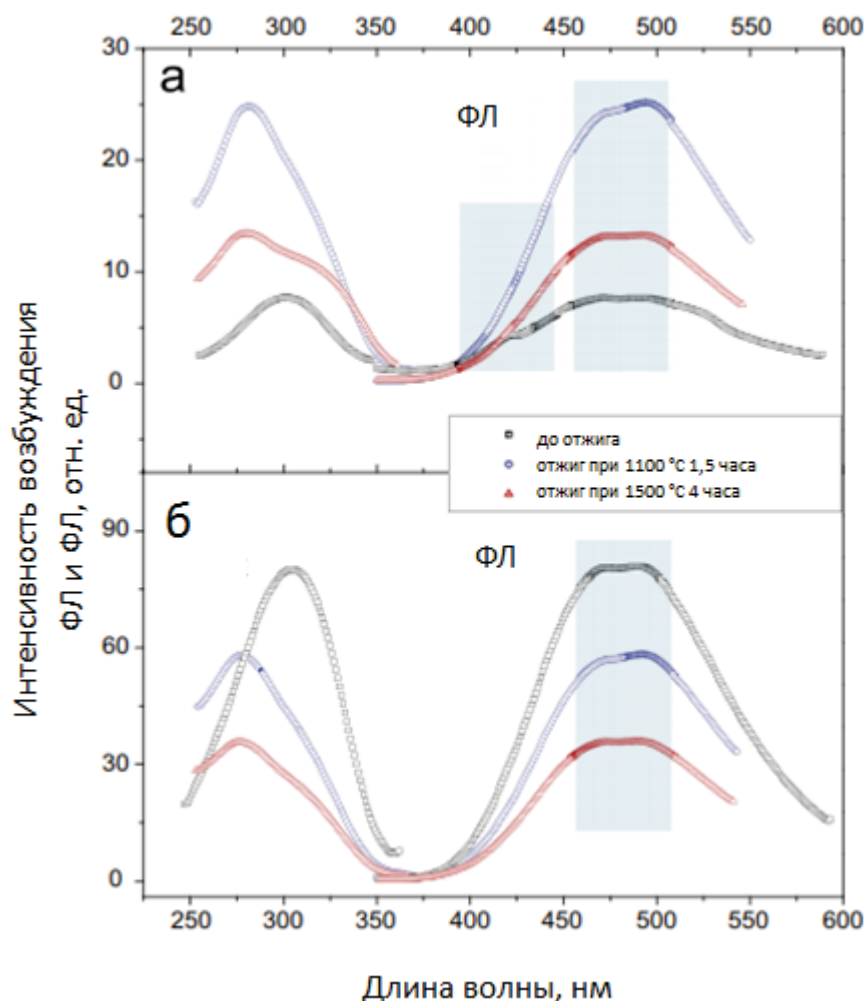


Рисунок 1.1—Спектры PLE и PL, измеренные в (а) nano- и (б) субмикронном масштабе ZrO_2 . Заштрихованные области указывают локальные максимальные точки в интенсивности PL [16].

PL показала интересные особенности зависимости от температуры отжига, и была тесно связана с размером кристаллитов. Интенсивность PLE наноразмерного ZrO_2 вначале увеличивалась при отжиге при 1100 °C, что

соответствовало подавлению полосы PL 422 нм. Полоса 422 нм, возможно, исчезла из-за диссоциации центров AOD^+ в центры F^+ из-за диффузии кислорода в атмосфере в частицы ZrO_2 , что привело к увеличению интенсивности PL при отжиге при 1100 °С. Дальнейший отжиг при 1500 °С (теперь без центров AOD^+) усилил эффекты диффузии кислорода в частицы ZrO_2 , что привело к уменьшению интенсивности полосы излучения 482 нм, как показано на рис. 1.1 (а). В случае ZrO_2 субмикронного масштаба, как показано на рис. 1.1 (б), интенсивности PL и PLE монотонно уменьшались с ростом температуры отжига. Во время отжига при 1100 и 1500 °С концентрация центров F^+ непрерывно снижалась из-за диффузии кислорода в атмосфере в частицы ZrO_2 , что приводило к уменьшению энергетических состояний для состояний поглощения и излучения. Пониженная плотность F^+ -центра также коррелировала с меньшими размерами кристаллитов, что указывает на то, что отношение площади поверхности к объему обратно пропорционально плотности F^+ -центров. Таким образом, корреляция интенсивностей PL и PLE с размером кристаллитов в образцах ZrO_2 означала, что плотность центра F^+ особенно снижалась вокруг поверхностных областей.

1.2 Кристаллическая структура

Циркониевая керамика используется для различных применений в качестве катализаторов, конструкционных материалов и электролитов для твердооксидных топливных элементов. Согласно работе [18] цирконий (диоксид циркония ZrO_2) имеет последовательность фазовых переходов:

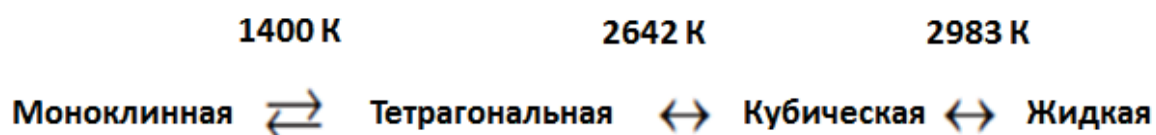


Рисунок 1.2– Последовательность фазовых переходов ZrO_2

Моноклинно-тетрагональный фазовый переход имеет первый порядок и имеет мартенситную природу. Существует большой гистерезис между

температурами перехода при нагреве и при охлаждении. Фазовый переход из тетрагональной фазы в моноклинную вызван напряжениями вокруг трещин, которые улучшают ударную вязкость циркониевых керамических материалов. Фазовый переход тетрагонально-кубический не имеет большого гистерезиса. Кубический тетрагональный фазовый переход важен для образования тетрагональной фазы.

На рисунках 1.3 (а) и 1.3 (б) показаны части структуры диоксида циркония ZrO_2 бадделеитового типа. Эта структура относится к моноклинной пространственной группе и имеет искаженную структуру типа флюорита. Координационное число (CN) катионов Zr равно семи, что меньше, чем у оксида флюоритового типа (CN = 8). Это меньшее значение (CN = 7) связано с меньшим размером катионов Zr.

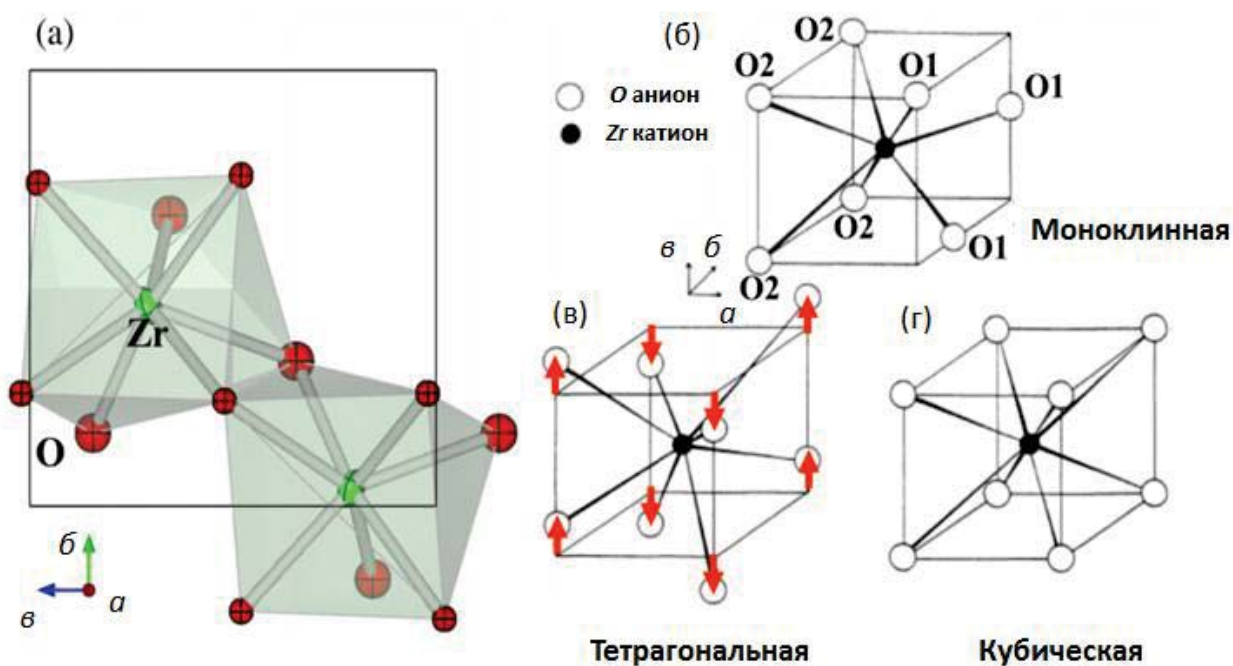


Рисунок 1.3–(а) Кристаллическая структура моноклинного ZrO_2 , спроецированного на плоскость. Многогранники ZrO_7 взяты из кристаллографических данных. Схематические катионные координационные полиэдры (б) моноклинной, (в) тетрагональной и (г) кубической фаз [18].

Высокотемпературная тетрагональная фаза также имеет искаженную структуру типа флюорита (рис. 1.3 (в) и 1.4). Переход от кубической к

тетрагональной фазе сопровождается смещением кислорода (стрелки на рис. 1.3 (в) и 1.4) и удлинением оси с. Координационное число катиона Zr в тетрагональном ZrO_2 равно восьми, также как и в кубическом ZrO_2 флюоритового типа (рис. 1.3 (в) и 1.3 (г)).

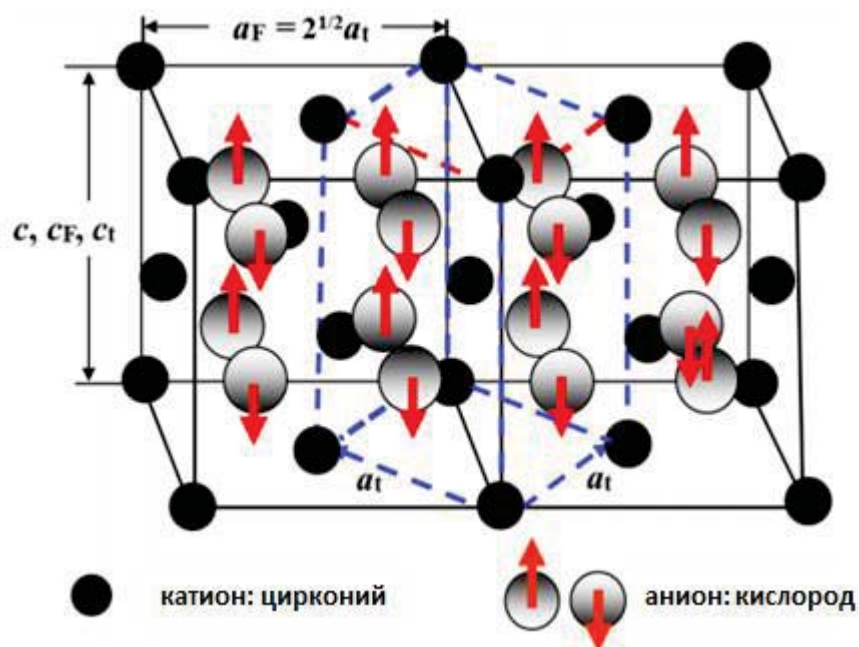


Рисунок 1.4– Кристаллическая структура тетрагонального диоксида циркония и связь между тетрагональной (t) и псевдокубической флюоритовой (F) ячейкой. Замкнутые и заштрихованные кружки обозначают соответственно катионы и анионы. Стрелка в открытом круге указывает на смещение атомов кислорода вдоль оси с. Толстые синие пунктирные линии указывают на примитивную тетрагональную ячейку, а тонкие сплошные линии обозначают две псевдофлюоритовые ячейки [18].

1.3 Люминесцентные свойства диоксид циркония

Люминесцентные свойства диоксида циркония могут зависеть от наличия и состава стабилизатора, а также от метода изготовления образцов. Это можно увидеть в работе [19]. В данном исследовании в качестве исходного порошка использовали порошок ZrO_2 , легированного 3 мол.% Y_2O_3 (3YSZ). Образцы готовили стандартными методами прессования, включая холодное изостатическое прессование при 100 МПа. Быстрое

спекание проводилось с помощью высокотемпературного дилатометра, который был модифицирован для приложения электрического поля к изготавливаемым образцам. В качестве электродов использовались платиновые листы, прикрепленные к торцам образцов. В работе метод изотермического мгновенного спекания использовался для исследования влияния температуры вспышки на свойства PL поликристаллов 3YSZ.

На рис. 1.5 показаны (а) PL и (б) спектры возбуждения PL изотермической вспышки поликристалла 3YSZ, спеченной при 1200 °С в течение 3 ч. Спектр PL (а) измерялся при возбуждении в 5,06 эВ (245 нм). В спектре PL появилась широкая полоса на центральном пике приблизительно в 2,82 эВ (440 нм). Спектр возбуждения, измеренный на пике полосы, содержал две четкие широкие полосы 5 эВ (248 нм) и 3,87 эВ (320 нм). Более высокий энергетический пик, по мнению автора, соответствует возбуждению в ближней полосе, учитывая, что ширина запрещенной зоны ZrO_2 составляет 5,0–5,5 эВ, что связано с самозахваченными экситонами, а более низкий энергетический пик - с внутриполосным возбуждением.

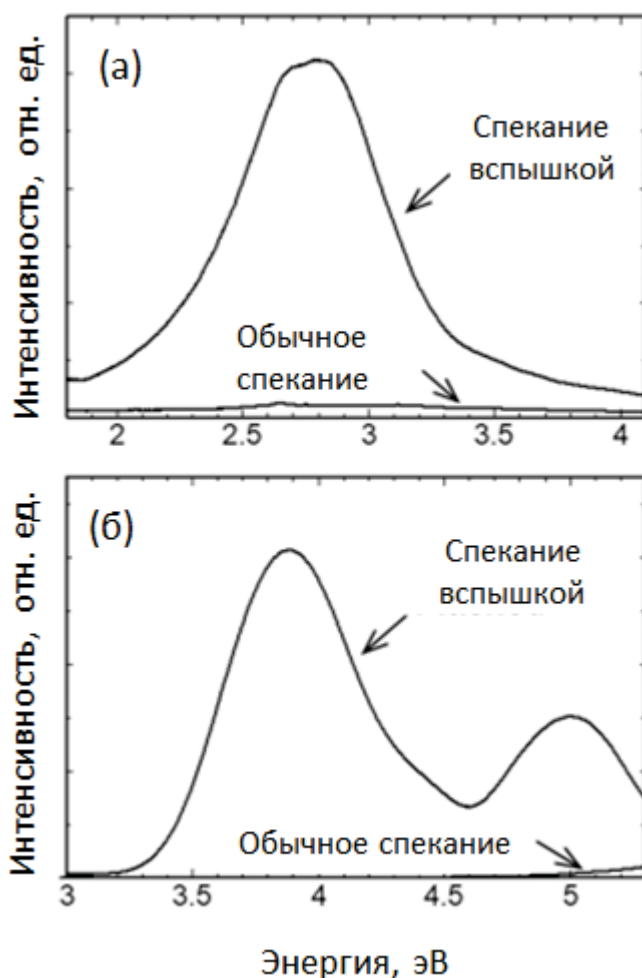


Рисунок 1.5– (а) спектр PL, возбужденный при 5,06 эВ (245 нм), и (б) спектр возбуждения PL, измеренный при 2,82 эВ (440 нм) [19].

Полученная полоса PL, как показано на рис. 1.5 (а), примерно соответствует полосам PL, наблюдаемым в стабилизированном диоксиде циркония без каких-либо примесных центров, то есть только ионизованными кислородно-вакансионными дефектами (F-центрами). Если эта полоса PL связана с кислородно-вакансионными дефектами, ее интенсивность должна быть чувствительной к их содержанию.

Также были отожжены поликристаллы при 1400 °С в течение 1 ч на воздухе после изотермического спекания при 1200 °С. Поликристалл, используемый для отжига, был приготовлен после разрезания изотермической вспышкой поликристалла, спеченного при 1200 °С, пополам. PL сохранялась даже после отжига образца при высокой температуре на

воздухе. На рис. 1.6 показаны (а) спектры PL и (б) возбуждения PL поликристалла 3YSZ после отжига при 1400 °С в течение 1 часа на воздухе.

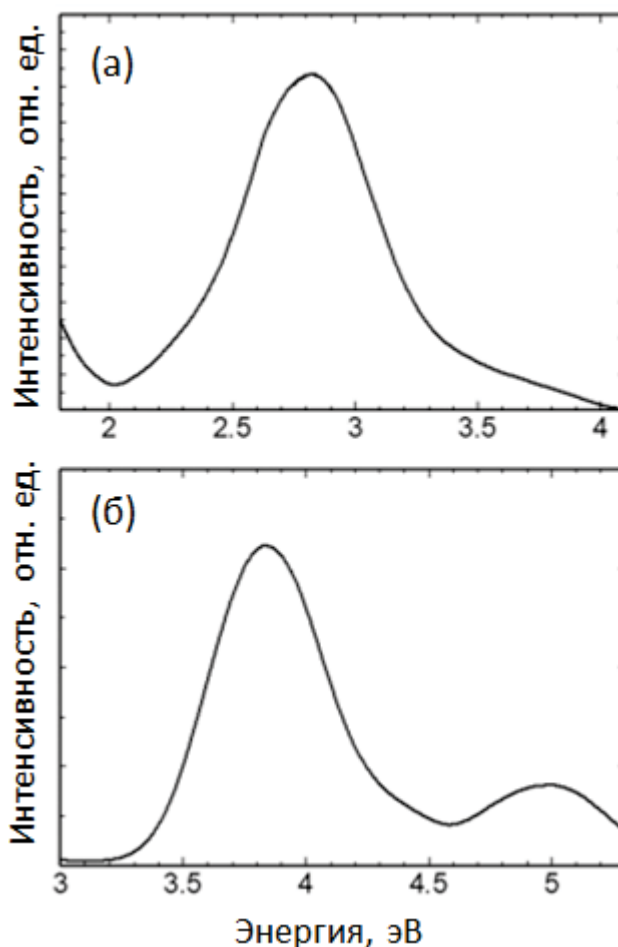


Рисунок 1.6– (а) Спектр PL, возбужденной при 5,06 эВ (245 нм), и (б) спектр возбуждения PL, измеренный при 2,82 эВ (440 нм), полученный из поликристалла 3YSZ, отожженного при 1400 °С в течение 1 часа на воздухе, после изотермической вспышки, спеченной при 1200 °С в течение 3 часов [19].

Соответствующие спектры почти такие же, как и до пост-отжига. Эти результаты показывают, что центр PL для данного образца в основном не изменяются от высокотемпературного отжига на воздухе. В работе [20] также PL порошков диоксида циркония после отжига при 1400 °С приводит к увеличению кислородных вакансий, что соответствует полученным в исследовании [19] результатам.

В исследованиях о свойствах PL наноразмерного чистого диоксида циркония, имеющего моноклинную структуру и размер кристаллов около 18 нм [21]; две собственные полосы PL существовали при 2,57 эВ (482 нм) и 2,94 эВ (422 нм). Полосы PL при 2,57 эВ (482 нм) и 2,94 эВ (422 нм) в наночастицах были объяснены однократно ионизованными кислородно-вакансионными дефектами (F^+ - центрами) и однократно ионизованными ассоциированными кислородно-вакансионными дефектами (AOD^+ - центрами) соответственно. Последняя полоса PL была отнесена к полосе возбуждения вблизи 4.1 эВ (302 нм). AOD^+ центры были нестабильны при высокой температуре (выше 1000 °С) из-за диффузии анионов кислорода. В работе [19] основное возбуждение при 3,88 эВ (320 нм) на рис. 1.5 (б) близко к возбуждению от центров AOD^+ , хотя PL в настоящем материале была очень стабильной даже при 1400 °С. Одной из возможных причин этого различия является то, что центры AOD^+ стабилизируются после приложения электрического поля.

1.4 Люминесцентные свойства активированного диоксида циркония

Цирконий нашел применение во многих областях. Он может существовать в ряде полиморфов, однако только моноклинная форма стабильна при комнатной температуре. Другие полиморфы могут быть получены путем нагревания диоксида циркония: тетрагональная фаза образуется при температуре выше 1175 °С, а кубическая фаза образуется при температуре выше 2370 °С, но оба возвращаются к моноклинной при охлаждении. Эти фазовые превращения ограничивают использование чистого диоксида циркония из-за связанных с этим больших изменений объема; однако диоксид циркония можно стабилизировать в полиморфах с более высокой температурой путем легирования небольшим количеством других материалов, таких как иттрий, что устраняет фазовые изменения во время нагревания. В последнее время диоксид циркония привлекает

значительное внимание исследователей как потенциальная решетка для неорганических люминофоров в фотонике.

Редкоземельные элементы - широко используемая легирующая добавка в люминофорной промышленности. Люминофорные материалы обычно проявляют свои люминесцентные свойства, когда они являются высококристаллическими, и по этой причине их часто производят в виде кальцинированных керамических порошков [22]. Основной причиной такого интереса является возможность сочетания выгодных оптических свойств РЗ ионов.

Одним из основных ограничений, препятствующих более широкому использованию материалов, легированных редкоземельными элементами, является сложность возбуждения $4f - 4f$ перехода при возбуждении хозяина. Поэтому $4f - 5d$ возбуждение с переносом заряда используются в большинстве люминофорных материалов, что ограничивает возможности выбора. Эта проблема может быть решена с помощью наночастиц оксида редкоземельных элементов, стабилизированных Y_2O_3 [23].

В работе [23] были взяты нанопорошки диоксида циркония, легированные 0,5 мол.% тербия, которые были синтезированы с помощью микроволнового сольватермического процесса. Стабилизатор вводился в материал с помощью иттрия с концентрациями 2, 4, 6, 8 и 10% моль с образованием шести типов порошка.

Четыре характерных пика, наблюдаемые в спектре PL на рис. 1.7, были идентифицированы как переходы $4f - 4f$ ионов Tb^{3+} из состояния 5D_4 в состояния 7F_3 , 7F_4 , 7F_5 и 7F_6 . Измерения PLE проводились для переходов $4f - 4f$.

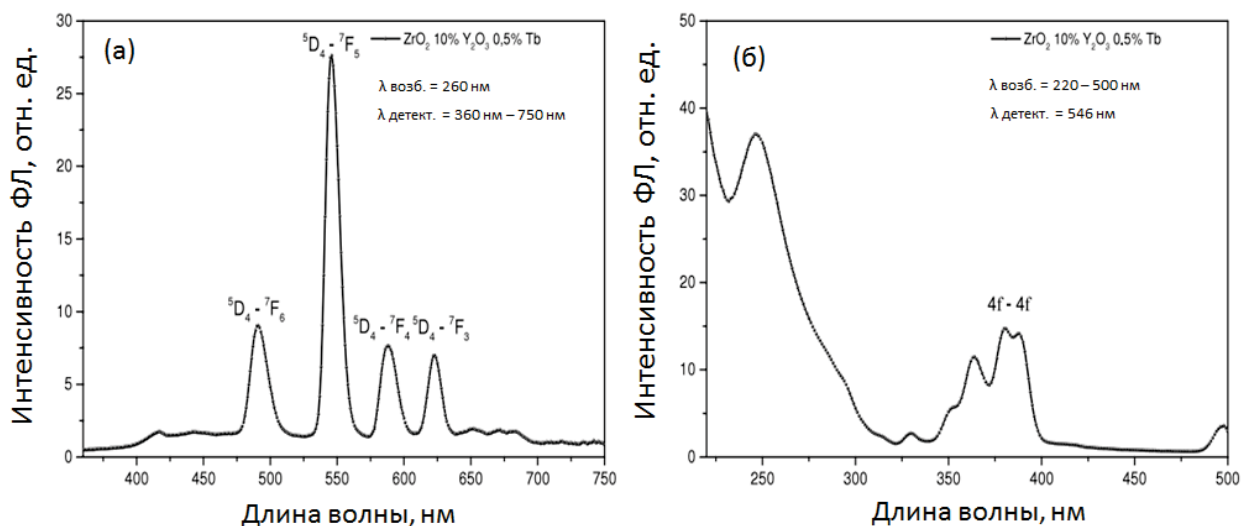


Рисунок 1.7– (а) Спектр PL и (б) спектр PLE для нанопорошка ZrO₂, стабилизированного 10 мол.% Y₂O₃ и легированного 0,5% Tb [23].

В спектре PLE, показанном на рисунке 1.7 (б), пики, связанные с возбуждением Tb³⁺ 4f – 4f, видны в спектральном диапазоне от 325 до 425 нм. Полосы возбуждения высоких энергий регистрируются в диапазоне от 225 до 300 нм. Эти полосы, связанные с 4f – 5d или возбуждениями с переносом заряда, эффективны.

Для оценки зависимости поведения спектров PLE и PL Tb³⁺ от количества стабилизатора Y₂O₃ для ряда образцов был рассчитан интеграл по кривым PL (рис. 1.8). Для подбора данных использовалась стандартная параболическая функция с тем же параметром подгонки, которая позволяла найти зависимость между возбуждением и излучением.

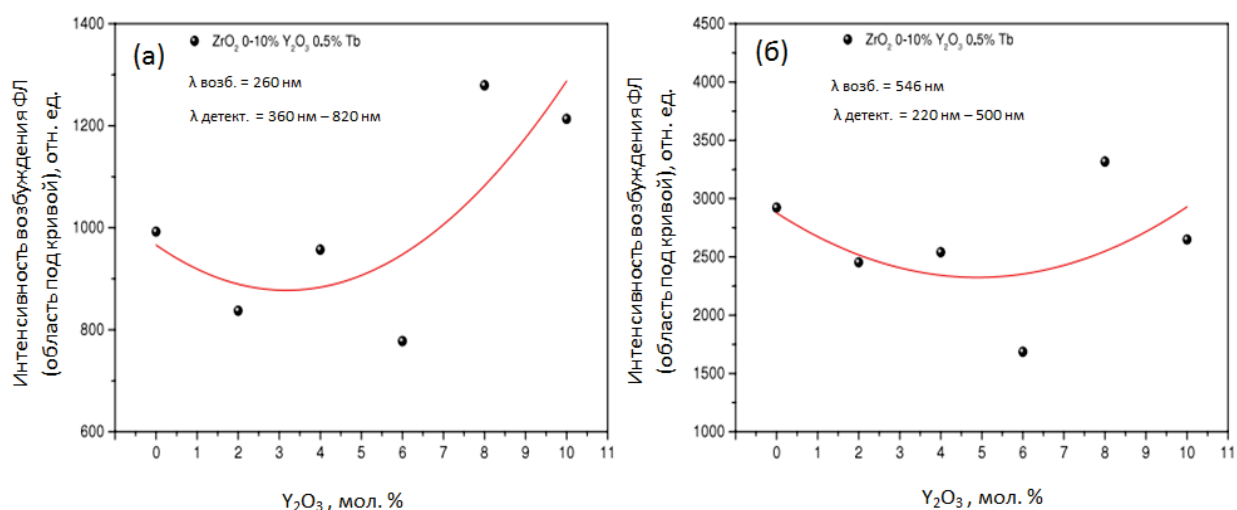


Рисунок 1.8– (а) Спектры PL (расчет площади под кривой) при возбуждении 260 нм и (б) спектры PLE (расчет площади под кривой) для нанопорошка ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 и легированного 0,5% Tb [23].

Сравнение спектров PL и PLE показывает, что, как правило, интенсивность PL Tb^{3+} сначала уменьшается, а затем лишь незначительно увеличивается с увеличением количества стабилизирующего материала. Это сильно отличается от того, что наблюдается для отожженных образцов, а именно увеличение интенсивности PL в порошках, стабилизированных иттрием, для образцов с содержанием Y_2O_3 до 10%.

Вероятно, отжиг необходим для улучшения кристалличности порошков. Видна корреляция между спектрами возбуждения и излучения. Образцы с 6% Y_2O_3 показывают пониженную интенсивность PL, что также отражается в менее эффективной накачке энергии РЗ ионами. Таким образом, это может быть связано с увеличением количества безызлучательных каналов в этих выборках. Если это так, то следует ожидать более низкую эффективность PL для разных каналов возбуждения. Соответствующие результаты показаны на рисунках 1.8 и 1.9, в которых сравнивается эффективность излучения $4f - 4f$ в УФ-полосах с прямым возбуждением $4f - 4f$.

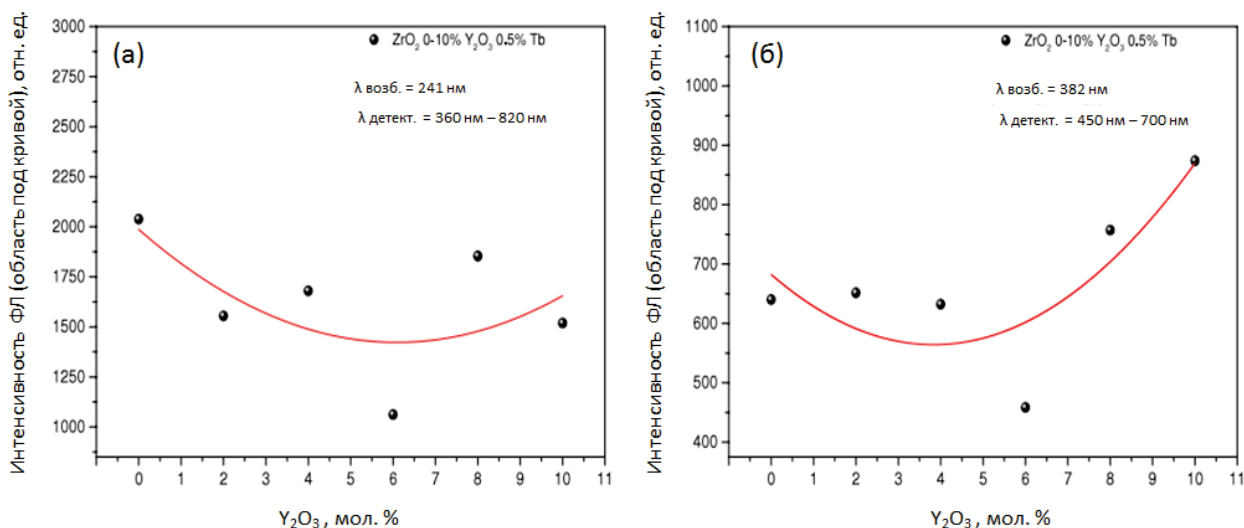


Рисунок 1.9– (а) Спектры PL (расчет площади под кривой) при возбуждении 241 нм (УФ-полоса) и (б) спектры PL (расчет площади под кривой) при возбуждении 382 нм (полоса 4f-4f) для нанопорошка ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 и легированный 0,5% Tb [23].

Эти результаты подтверждают объяснение уменьшения PL - что это может быть связано с возрастающей ролью безызлучательных каналов. Только для отожженных образцов стабилизация иттрия эффективно увеличивает интенсивность PL. Эффект не имеет простого объяснения. Для образцов, выращенных с повышенным содержанием Y_2O_3 , большинство порошков ZrO_2 демонстрируют более высокую симметрию, что фактически должно скорее снизить эффективность излучения 4f – 4f. Наблюдается обратное. Эффект не может быть связан с изменением размеров зерен, которые более или менее одинаковы для образцов, выращенных в разных условиях. Это открывает несколько возможных способов учета изменений PL эмиссии РЗЭ. Во-первых, отжиг улучшает кристалличность зерен и, следовательно, снижает роль безызлучательных переходов. Во-вторых, в нескольких случаях наблюдается такое, что для усиления PL Tb^{3+} должен образовываться комплекс РЗ иона с сильно окисляющимся элементом (кислород, фтор и т.д.).

Также, в качестве добавки в люминофорной промышленности используется такой РЗЭ как диспрозий. Подробный спектроскопический анализ желтой и синей его люминесценции был выполнен в работе [24] путем резонансного возбуждения.

Редкоземельный ион Dy^{3+} имеет множество полос излучения в видимой и инфракрасной областях длин волн, включая хорошо известные синие излучения около 480 нм, и желтое излучение около 570 нм. При использовании порошков Dy_2O_3 , Y_2O_3 и ZrO_2 были приготовлены образцы с составом YSZ и Dy_2O_3 , где x равно 0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 2,0 и 3,0 (YSZ: $x Dy_2O_3$).

Спектры поглощения монокристаллов YSZ: Dy_2O_3 показывают шесть переходов в ультрафиолетовой – видимой области спектра. Самый сильный пик поглощения приходился на 349 нм, а следующий самый сильный пик был на 364 нм. Кроме того, наблюдался интенсивный пик поглощения при 245 нм, который соответствует переходу от валентной зоны к зоне проводимости в матрице ZrO_2 . По мере увеличения концентрации Dy_2O_3 наблюдался синий сдвиг в спектре поглощения.

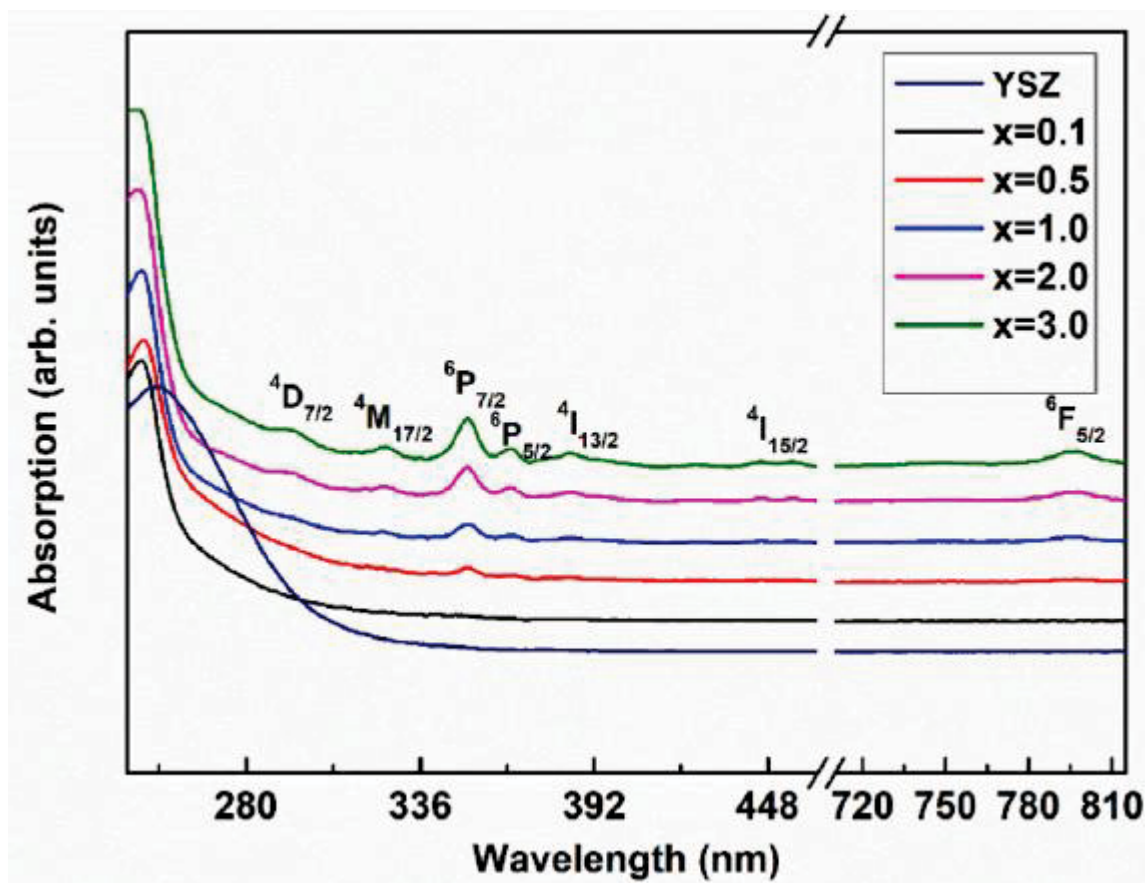


Рисунок 1.10 – Спектры поглощения монокристаллов YSZ: Dy₂O₃[24].

Спектры возбуждения монокристаллов YSZ, легированных Dy₂O₃ для фиксированной длины волны 584 нм, состоят из восьми острых пиков, которые соответствуют переходам из основного состояния в возбужденные энергетические уровни. Таким образом, полученные монокристаллы можно эффективно возбуждать синим, ближним ультрафиолетовым и ультрафиолетовым светом. Пик при 349 нм является самым сильным в диапазоне 200–500 нм и используется в качестве длины волны возбуждения для измерения спектров излучения, которые показаны на рисунке 1.12.

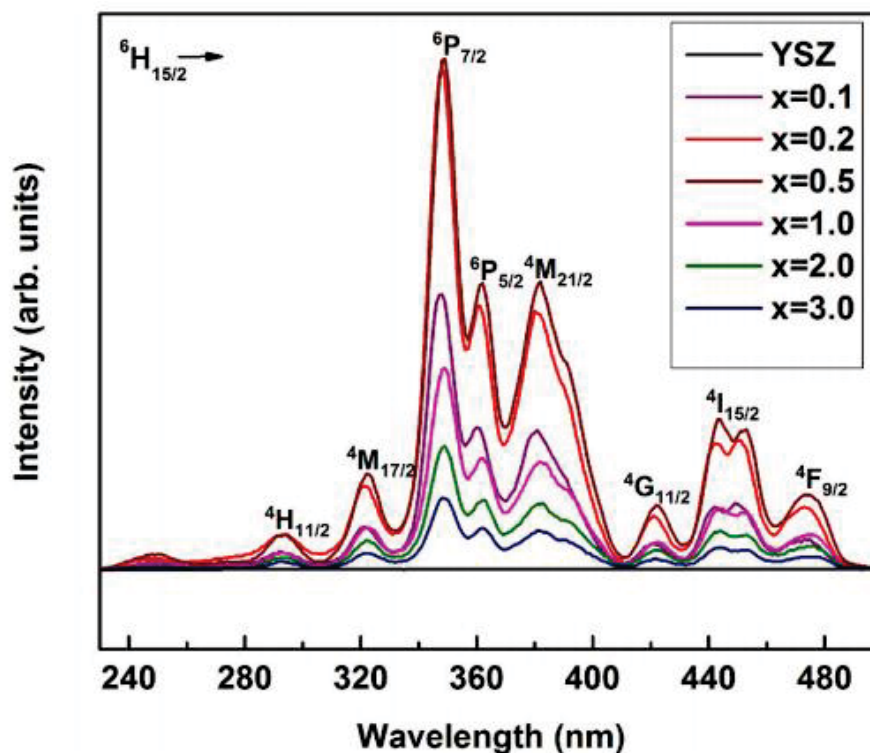


Рисунок 1.11 – Спектры возбуждения монокристаллов YSZ, легированных Dy_2O_3 для фиксированной длины волны 584 нм[24].

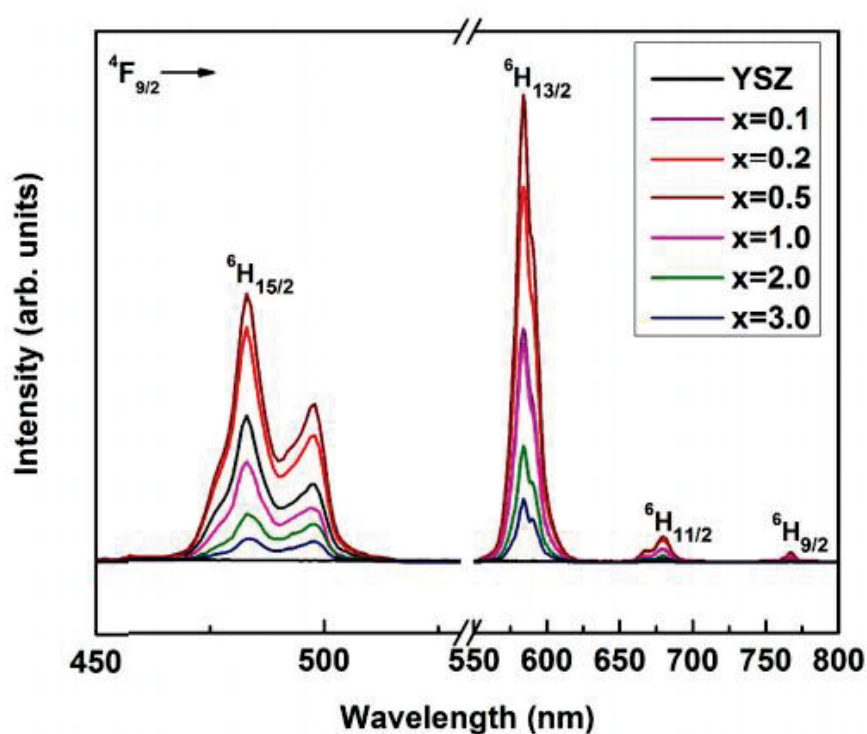


Рисунок 1.12 – Спектры излучения фотолуминесценции монокристаллов YSZ: Dy_2O_3 с различным содержанием Dy_2O_3 при накачке на длине волны 349 нм[24].

При изучении спектров излучения наблюдались четыре пика, которые приписываются переходам ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{J/2}$ ($J = 15, 13, 11, 9$) Dy^{3+} . Таким образом, поглощение фотонов с длиной волны 349 нм возбуждает ионы Dy^{3+} с уровня ${}^6H_{15/2}$ до уровня ${}^6P_{7/2}$, с которого они безызлучательно релаксируют на уровень ${}^4F_{9/2}$, а затем распадаются на более низкие уровни энергии; ${}^6H_{15/2}$ синим излучением при 483 нм и ${}^6H_{13/2}$ желтым излучением при 584 нм. Кроме того, наблюдается расщепление энергетического перехода при 483 нм. Кубический диоксид циркония имеет высокосимметричную структуру, но включение Y_2O_3 приводит к образованию кислородных вакансий для поддержания общего баланса заряда и позволяет ионам Zr^{4+} адаптироваться к их предпочтительной 7-координатной среде. В кристалле YSZ: Dy_2O_3 дублетный переход при 483 нм может быть следствием двух различных окружений для ионов Dy^{3+} .

В работе [25] исследовались монокристаллы кубического диоксида циркония, стабилизированные оксидом иттрия и легированные Gd_2O_3 (0,10–5,00 мол.%). Используя ZrO_2 , Y_2O_3 и Gd_2O_3 с чистотой 99,99% в качестве сырья, были приготовлены образцы со стехиометрическими соотношениями.

Нелегированный ZrO_2 имеет пик поглощения около 240 нм, поэтому сильный пик поглощения на рис. 1.13 с центром при 245 нм в спектрах поглощения монокристаллических дисков $Gd_2O_3:YSZ$ соответствует переходу электрона из валентной полосы в зоне проводимости в матрице ZrO_2 в дополнение к переходам ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6D_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2$) Gd^{3+} .

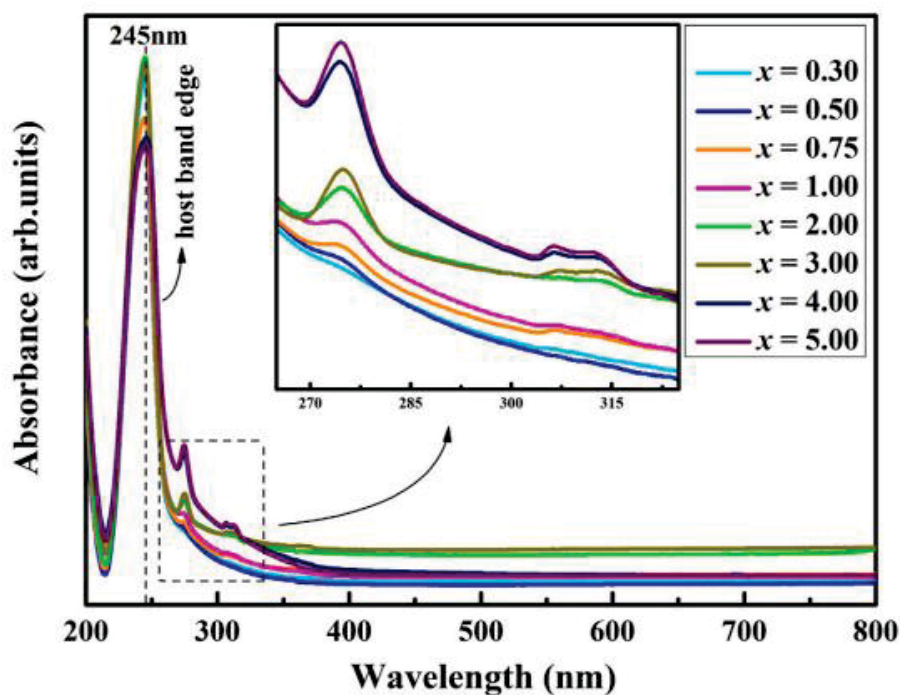


Рисунок 1.13 – УФ – видимые спектры поглощения монокристаллических дисков $Gd_2O_3:YSZ[25]$.

Другие очевидные пики поглощения при 273 нм, 308 нм и 314 нм на рис. 1.13, соответствуют f-f переходам Gd^{3+} , поскольку полосы 4d-электронов Zr^{4+} и Y^{3+} пусты. Образцы показывают переходы на энергетические уровни 6D_J , 6I_J и 6P_J , вероятно, из-за сильного поглощения ультрафиолетового света кристаллом YSZ. Положения и ширина линий пиков поглощения для всех монокристаллов с $x \leq 3,00$ были подобны, что указывает на то, что они имеют схожие зоны проводимости и валентную зону. Однако высоты пиков поглощения образцов с $x = 4,00$ и $5,00$ были относительно низкими, а их полуширина шире, что указывает на то, что связь между зоной проводимости и валентной зоной электронов в этих образцах является относительно сильной. Кроме того, хотя интенсивности пиков поглощения увеличивались с увеличением концентрации Gd^{3+} , как и предсказывалось законом Бера, их положение и форма не изменились.

Спектры возбуждения фотолюминесценции кристаллических дисков $Gd_2O_3:YSZ$ при комнатной температуре показаны на рис. 1.14. При

использовании фиксированной длины волны 314 нм спектры возбуждения состояли из двух широких полос с центрами при 251 нм и 273 нм. Таким образом, наблюдаемые в работе[25] широкие полосы соответствуют ряду неразрешенных переходов. Интенсивная широкополосная полоса на 273 нм интерпретируется как соответствующая переходам ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_J$ ($J = 7/2, 9/2, 11/2, 13/2, 15/2, 17/2$) Gd^{3+} и переносу заряда между Gd^{3+} и O^{2-} , что приводит к широкому непрерывному спектру излучения. Как показано на рис. 1.14, интенсивность пика возбуждения первоначально увеличивалась с увеличением концентрации G^{3+} , но достигла максимума при 2,00 мол.%. А затем уменьшалась с увеличением концентрации Gd^{3+} . Уменьшение интенсивности излучения при высоких концентрациях редкоземельных элементов известно как концентрационное тушение и является результатом кросс-релаксации между соседними ионами Gd^{3+} , когда их расстояние ниже критического расстояния.

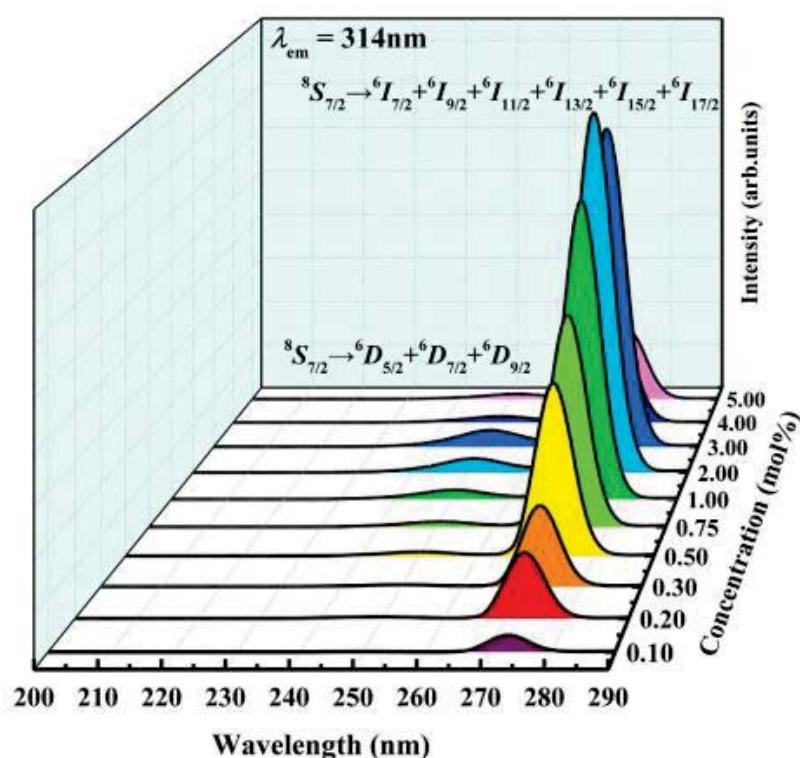


Рисунок 1.14 – Спектры возбуждения фотолюминесценции кристаллических дисков $Gd_2O_3:YSZ$ [25].

Спектры фотолюминесценции кристаллических дисков, накачанных на 273 нм при комнатной температуре, показали слабое узкое излучение при 308 нм и более сильное узкое излучение при 314 нм (рис. 1.15); изменение интенсивности фотолюминесценции и спектры возбуждения фотолюминесценции с концентрацией Gd^{3+} показаны на рис. 1.16. Поглощение излучения с длиной волны 274 нм приводит к возбуждению электронов основного состояния $^8S_{7/2}$ в $^6I_{7/2}$ уровень энергии. Однако, поскольку разница уровней энергии между 6I_J - 6P_J очень мала, фотон быстро релаксирует с энергетического уровня 6I_J на метастабильные уровни энергии, $^6P_{5/2}$ и $^6P_{7/2}$, которые затем испускают фотоны с длиной волны 308 нм и 314 нм соответственно.

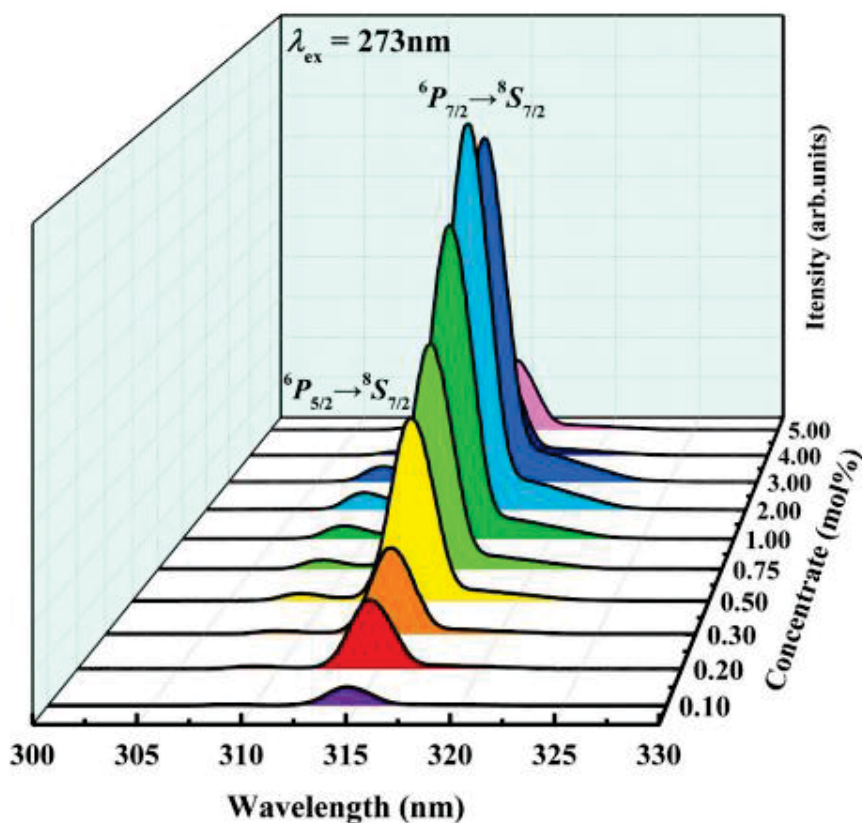


Рисунок 1.15 – Спектры излучения фотолюминесценции кристаллических дисков $Gd_2O_3: YSZ$ x моль.% при накачке на 273 нм[25].

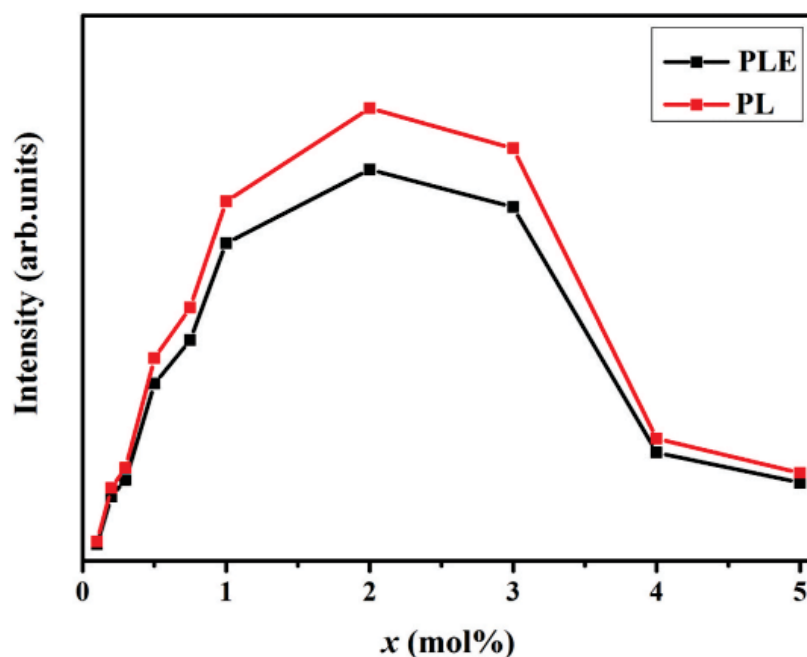


Рисунок 1.16 – Сравнение интенсивностей спектров возбуждения фотолюминесценции (273 нм) и излучения фотолюминесценции (314 нм) с концентрацией Gd^{3+} [25].

Первоначальное расширение оптической запрещенной зоны с последующим сокращением с увеличением концентрации Gd^{3+} для $x \leq 3.00$ может быть связано с комбинацией эффекта Мосса-Бурштейна и изменением окружения Zr^{4+} с увеличением концентрации Gd^{3+} .

Изменение интенсивности излучения образцов аналогично изменению интенсивности спектра возбуждения, а тушение фотолюминесценции образцов с высокой концентрацией Gd^{3+} обусловлено безызлучательными переходами между энергетическими состояниями активированных ионов в результате энергообмена или электрических мультиполярных взаимодействий. Когда концентрация Gd^{3+} мала, взаимодействие между соседними ионами невелико, и люминесценция увеличивается с увеличением концентрации Gd^{3+} . Однако взаимодействия между ионами Gd^{3+} в конечном итоге быстро увеличиваются с увеличением концентрации Gd^{3+} , и преобладают электрические диполь-дипольные взаимодействия. Таким образом, можно сделать вывод, что оптимальная концентрация для Gd^{3+} ,

легированного в кристаллы YSZ, наблюдалась при $x = 2.00$, что значительно выше, чем для многих других редкоземельных ионов, легированных в YSZ.

Другим перспективным РЗЭ для легирования кристаллов YSZ является европий. Люминесценция в оптических материалах, легированных ионами европия, в отличие от других РЗЭ менее подвержена концентрационному тушению. Следовательно, эта особенность дает возможность увеличивать концентрацию ионов Eu^{3+} в материалах. Более того, роль Eu^{3+} как мощного структурного и спектроскопического инструмента в оптических материалах закреплена в огромном количестве научных публикаций.

В работе [26] были изучены покрытия на основе YSZ, легированные Eu_2O_3 . Экспериментальным базовым материалом является суперсплав на основе никеля GH818, который обладает стойкостью к высокотемпературному окислению. Экспериментальный связующий слой представляет собой никелевый порошок. 7~8 мас.% YSZ получали методом распылительной грануляции с использованием порошка YSZ. Покрытия YSZ, легированные Eu_2O_3 , с содержанием 0,5 моль%, 1,0 моль% и 1,5 моль% Eu_2O_3 были получены методом взрывного напыления. Они были помечены как покрытия В1, В2 и В3 соответственно.

На рис. 1.17 представлены спектры излучения покрытий В1, В2 и В3 при комнатной температуре. Спектры излучения покрытий возбуждались ультрафиолетовым светом с длиной волны 394 нм. На изображениях видны пики излучения трех покрытий при 592 и 608 нм. Переходы уровней энергии $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ и $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ являются пиками излучения иона европия Eu^{3+} . Пики с широкой полосой слева связаны с переносом заряда между ионами Eu^{3+} и O^{2-} . Пики излучения при 592 и 608 нм соответствуют магнитным и электрическим дипольным переходам Eu^{3+} соответственно. Интенсивность перехода связана с положением Eu^{3+} в кристаллической решетке. Интенсивность люминесценции при 592 нм выше, чем при 608 нм, т.е. интенсивность магнитодипольного перехода выше, чем интенсивность

электродипольного перехода. Это указывает на то, что Eu^{3+} расположен в симметричном центре кристаллической решетки, то есть в точной инверсии центральной точки решетки, и все еще находится в центральном положении кристалла Eu_2O_3 .

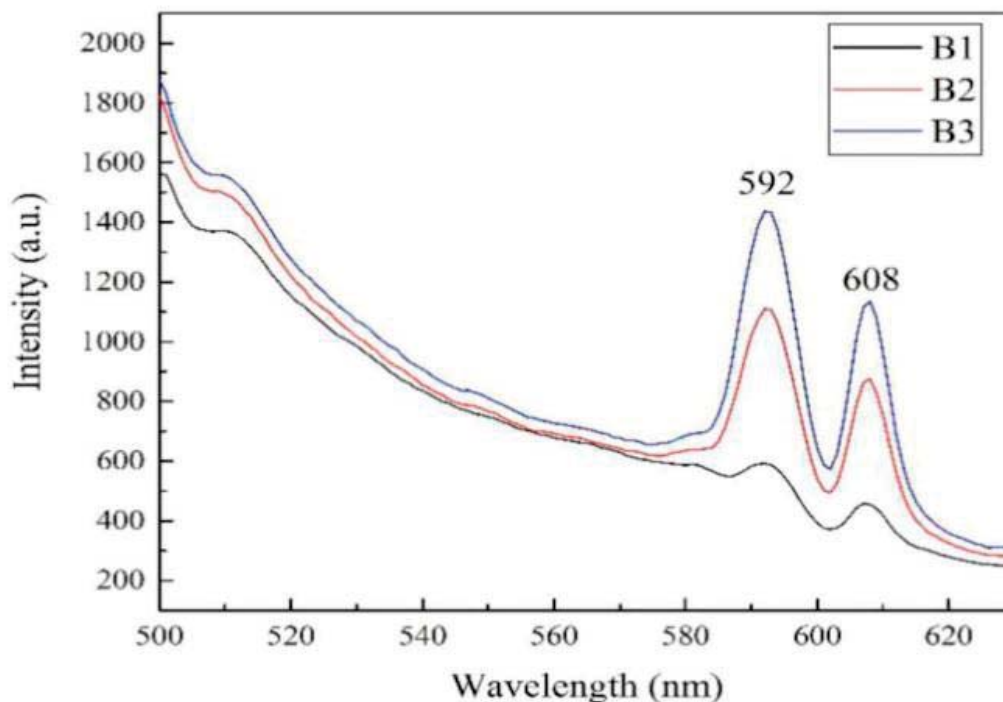


Рисунок 1.17 – Влияние содержания Eu_2O_3 на люминесцентные свойства покрытий[26].

Все это позволяет сделать вывод о том, что с увеличением легирования редкоземельным элементом Eu_2O_3 интенсивность света напыляемого покрытия увеличивается.

Работа [12] изучала влияние концентрации европия и процесса постобжига на структурные, оптические и люминесцентные свойства керамики. Стабилизированная иттрием циркониевая керамика (YSZ), легированная ионами Eu^{3+} , была изготовлена методом искрового плазменного спекания (SPS). Результаты показали, что увеличение концентрации европия с 0,1 до 3 мас.% не приводит к существенным изменениям спектров пропускания. Однако отжиг в воздушной атмосфере при температуре от 700°C до 1300°C существенно влияет на спектр

пропускания, как возможное следствие образования кислородных вакансионных дефектов. Анализ спектров фотовозбуждения и фотолюминесценции показал, что основные полосы возбуждения определяются прямым возбуждением основного состояния 7F_0 ионов Eu^{3+} на более высокие энергетические уровни 4f с дальнейшими переходами излучения из этих состояний. Более того, ион европия в полученной керамике занимает низкосимметричные участки без центра инверсии. Спектры люминесценции в наносекундной области времени характерны для стабилизированного иттрием циркония и обусловлены кислородными вакансиями в присутствии тяжелых катионов (Y^{3+} и Eu^{3+}).

Результаты исследования спектров пропускания керамики 10YSZ: Eu показаны на рис. 1.18. Атмосферный отжиг не приводит к сдвигу края пропускания. Наряду с этим происходят значительные изменения в спектрах пропускания керамики (рис. 1.18a). В видимой области спектра наилучшие результаты по пропусканию были получены для керамики, отожженной при 1100 °C. Также можно заметить общую тенденцию к ухудшению пропускания в инфракрасной области спектра с повышением температуры отжига в атмосфере. Эти эффекты связаны с образованием и перераспределением поглощающих центров за счет анионных вакансий кислорода. Увеличение концентрации иона европия не приводит к значительным изменениям спектров пропускания керамики (рис. 1.18b).

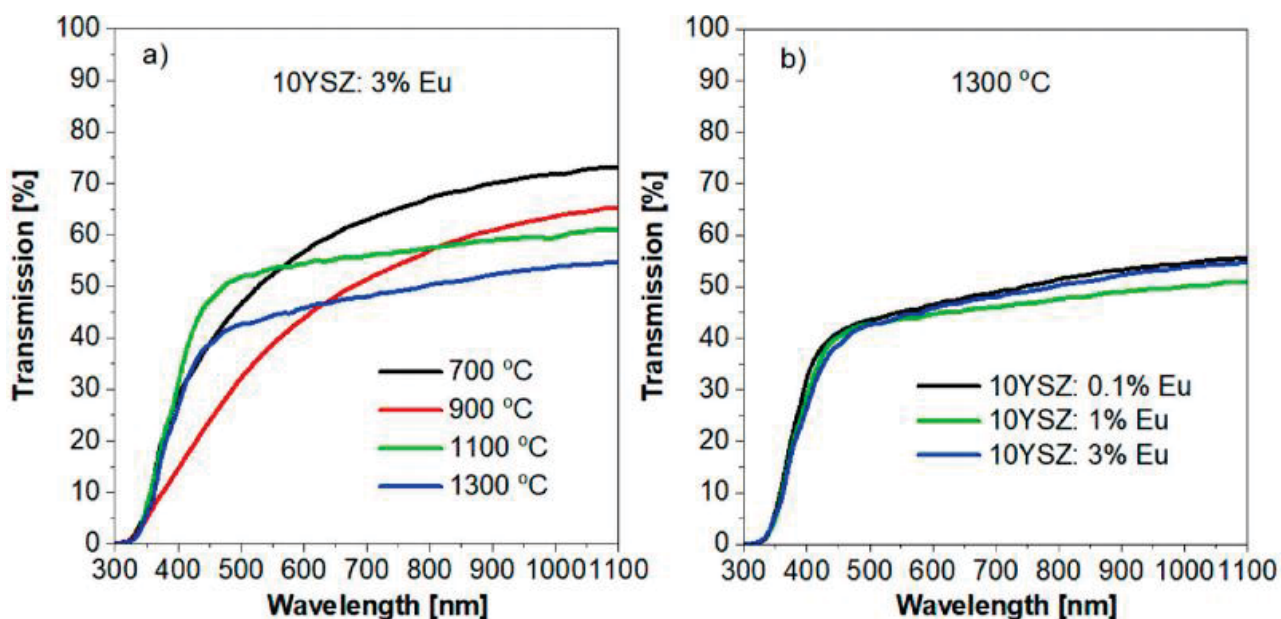


Рисунок 1.18 – Спектры диффузного пропускания керамики 10YSZ: Eu при различной температуре отжига и концентрации Eu_2O_3 [12].

Спектры фотовозбуждения и фотолюминесценции керамики YSZ, легированной ионами европия, показаны на рис. 1.19. Спектры возбуждения были получены путем мониторинга при длине волны 605 нм, соответствующей переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ионов Eu^{3+} в спектральном диапазоне 200–500 нм. Наблюдалось увеличение интенсивности полос излучения иона Eu^{3+} как при повышении температуры отжига в атмосфере, так и при увеличении концентрации европия (рис. 1.19 b,d). Спектры фотовозбуждения и фотолюминесценции принципиально не меняются с повышением как температуры отжига, так и концентрации европия. В спектрах фотовозбуждения, записанных для длины волны 605 нм, имеется малоинтенсивная широкая полоса возбуждения от 200 до 300 нм, связанная с состоянием переноса заряда. Наблюдаемые серии сильных узких линий (300–550 нм) в спектрах возбуждения соответствуют прямым переходам из основного состояния $^7\text{F}_0$ на более высокие 4f-уровни ионов Eu^{3+} . Пики возбуждения при 363, 385, 396, 417 и 466 нм относятся к переходам $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_7$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ соответственно. Пики возбуждения при 527 и 536 нм относятся к переходам $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$ и $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_1$. В то же время, в

отличие от работ, посвященных порошкам, в керамике 10YSZ:Eu, изготовленной методом SPS, широкая полоса возбуждения, связанная с состоянием с переносом заряда, намного слабее по интенсивности, чем полосы возбуждения, связанные с ионом европия.

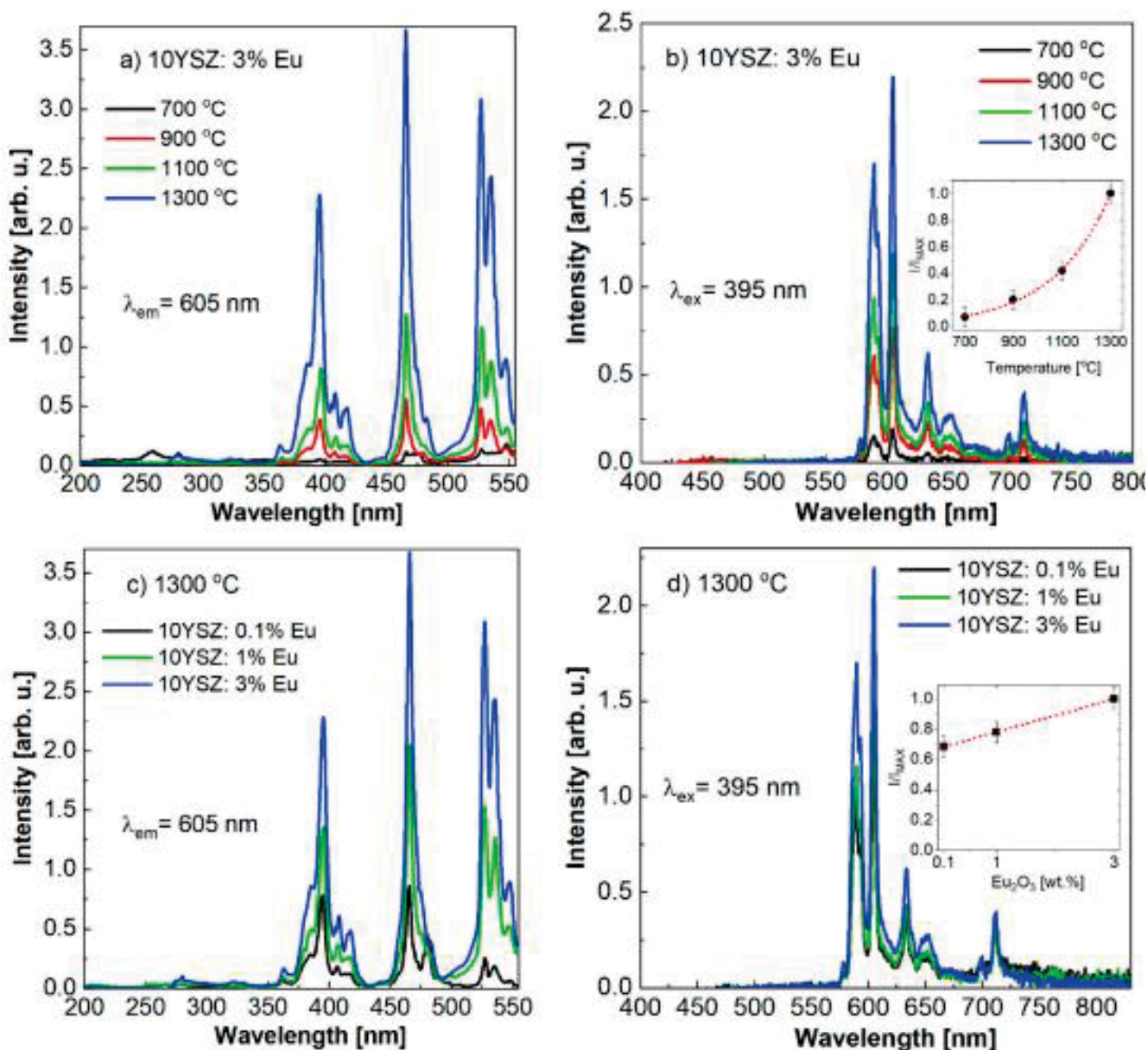


Рисунок 1.19 – Спектры фотовозбуждения (а, с) и фотолюминесценции (b, d) керамики 10YSZ: Eu^{3+} . На вставке показана зависимость отношения I / I_{max} как от температуры отжига, так и от концентрации Eu_2O_3 соответственно [12].

Спектр фотолюминесценции содержит несколько характерных пиков эмиссии ионов европия. Наиболее интересным является более подробное рассмотрение двух пиков люминесценции, а именно при 605 нм,

соответствующий электрическому дипольному переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, и 595 нм, соответствующий магнитному дипольному переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Можно отметить, что с повышением температуры атмосферного отжига происходит сверхлинейное увеличение интенсивности излучения иона европия (рис. 1.19 b, вставка), а с увеличением концентрации значительного увеличения интенсивности излучения не происходит (рис. 1.19 d, вставка). Было сделано важное уточнение, что если интенсивность излучения электрического дипольного перехода ионов Eu^{3+} больше, чем магнитодипольного перехода, ионы Eu^{3+} занимают низкосимметричные узлы без центра инверсии. Если интенсивность излучения магнитодипольного перехода ионов Eu^{3+} выше, чем электродипольного перехода, то ионы Eu^{3+} занимают высокосимметричные узлы с центром инверсии. Таким образом доминирующий пик в спектрах излучения приходится на 605 нм. В окружении иона европия происходит локальное искажение решетки, которое переводит узел европия в состояние низкосимметричных узлов без центра инверсии (рис. 1.19b, d).

2. Объекты и методы экспериментального исследования

2.1. Методы исследования

Исследование оптических свойств образцов в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной области проводилось с использованием двухлучевого сканирующего спектрофотометра СФ-256УВИ (190-1100 нм).

Для возбуждения импульсной катодolumинесценции использовался ускоритель электронов типа GIN-600. Длительность электронного импульса на полуширине составляла 12 нс, средняя энергия ускоренных электронов составляла 240 кэВ. Образец помещали в вакуумную камеру. Плотность энергии возбуждения варьировалась от 1 до 50 мДж/см². Кинетику затухания катодolumинесценции регистрировали с помощью фотоумножителя ФЭУ-97 с использованием монохроматора МДР-3/23 (спектральный диапазон 200-2000 нм, линейная дисперсия 1,3 нм/мм) и цифровых осциллографов Tektronix DPO3034 (300 МГц), LECROY 6030A (350 МГц). Регистрация интегральных спектров свечения ИКЛ “за импульс” осуществлялась оптоволоконным спектрометром AvaSpec-2048 (200 – 1100 нм). Спектры излучения были исправлены на спектральную чувствительность оптического тракта.

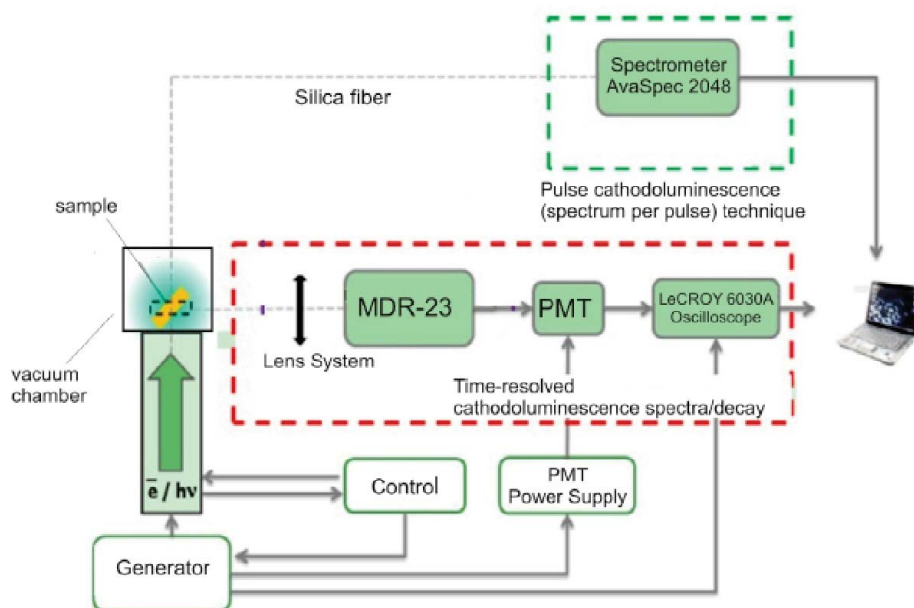


Рисунок 2.1 – Блок схема импульсного оптического спектрометра.

Для измерения кинетических характеристик затухания фотолюминесценции керамики использовалось возбуждение светодиодным чипом ($\lambda_{ex} = 395$ нм, $t_{1/2} \sim 15$ нс). Свечение регистрировали через монохроматор МДР-204 ФЭУ фотоприемником Hamamatsu 10720-20 с осциллографом Tektronix DPO-3033 (300 МГц). Временное разрешение составляло 2 нс.

Интегральную спектральную эффективность измеряли с использованием интегрирующей сферы и калиброванного спектрофотометра AvaSpec-ULS3648. Источником возбуждения служило излучение чипа с $\lambda_{возб} = 395, 447$ нм. Возбуждение образца также осуществлялось потоком проинтегрированным сферой. Первоначально был измерен спектр и поток излучения диода, попадающий на геометрическое место установки исследуемого образца. Также был измерен рассеянный поток излучения диода (поток, не попадающий на поверхность образца). Далее измерялся спектр излучения с исследуемым образцом (рис. 2.2).

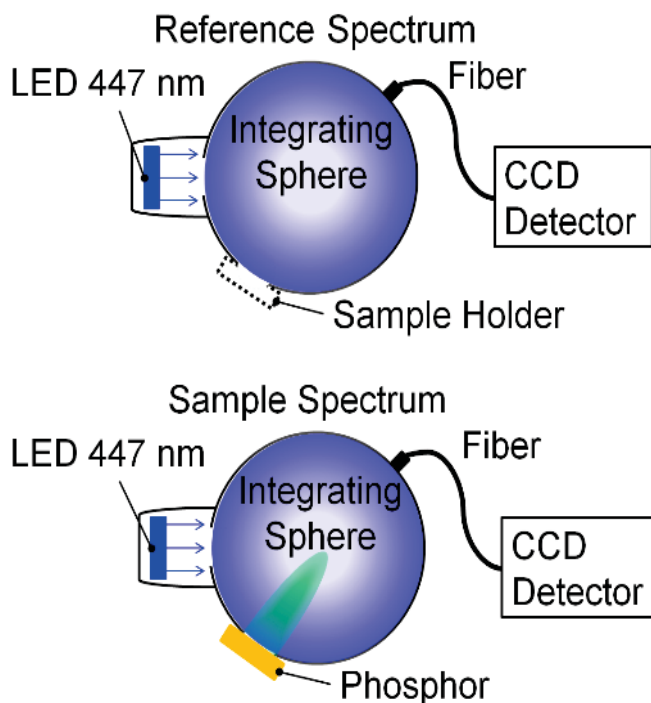


Рисунок 2.2 – Схема измерения энергетической эффективности.

Использование данного подхода позволило с достаточной точностью (не влияющей на форму спектральных линий) вычитать измеренный спектр диода из полученных спектров люминесценции керамики и определить отраженный поток, поглощенный поток и поток излучения керамического образца. Интегральную спектральную эффективность определяли как отношение интегрального потока излученного образцом к интегральному потоку поглощенному образцом.

2.2 YSZ керамические образцы сдопантами РЗЭ

В качестве матрицы для изготовления люминесцентной керамики, был использован коммерческий нанопорошок кубического диоксида циркония, стабилизированный 10 мол. % оксида иттрия (TZ-10YS, TOSOH, Япония). В качестве материала-активатора использовали коммерческий порошок оксида европия (НеваТорг, Россия).

Смешивание порошковых компонентов для получения люминесцентной керамики проводили методом мокрого смешивания в изопропиловом спирте в течение 48 часов при помощи шаровой мельницы МЛШ-01 (Промстроймаш, Россия). Полученные смеси, перечень которых представлен в таблице 2.1, сушили в вытяжном шкафу при температуре 70 °С до полного испарения влаги. Соотношение мелющих тел к порошку составляло 5:1 соответственно. Измерение массы исходных компонентов для подготовки порошковых смесей и мелющих тел проводили с помощью лабораторных аналитических весов Shinko AJ-420CE (CAS, Россия) с точностью 0,001 г.

Таблица 2.1. – Порошковые смеси для изготовления люминесцентной керамики.

Матрица	Активатор	Концентрация допанта, мас. %
ZrO ₂ (10 мол. % Y ₂ O ₃)	Eu ₂ O ₃	0,1
		0,5
		1
		3
		5
		8
		10
		15

Электроимпульсное плазменное спекание (SPS) проводили на установке SPS-515S (SyntexInc., Япония) в вакууме при остаточном давлении не более 10^{-3} Па, в диапазоне температур от 1300 °С до 1700°С. Давление подпрессовки порошка в графитовой пресс-форме составляло 100 МПа. Продолжительность выдержки при максимальной температуре варьировалась в диапазоне от 10 до 120 минут. Скорость нагрева варьировалась в диапазоне от 10 до 100°С/мин. Измерение температуры в процессе нагрева осуществляли оптическим высокотемпературным пирометром на дне технологического отверстия на боковой поверхности пресс-формы. Выбор параметров консолидации для люминесцентных керамических материалов на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония и алюмомагниевого шпинели по результатам, полученным ранее [27–29].

Полученные образцы последовательно шлифовали и полировали при помощи полуавтоматической шлифовально-полировальной системы EcoMet-300 (Buehler, Германия).

В результате СПС-спекания были получены керамические образцы цилиндрической формы, высотой 1,5 - 2 мм, диаметром 14 мм.

Относительная плотность полученных образцов составила не менее 98,1 %.
 Подробная информация об образцах и режимах их изготовления
 представлена в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Режимы электроимпульсного плазменного спекания
 люминесцентной керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида
 циркония с переменной концентрацией и содержанием активаторов

Серия	Активатор	Концентрация активатора, мас. %	Температура спекания, °С	Давление подпрессовки, МПа	Продолжительность выдержки, мин
(YSZ: Eu)	Eu ₂ O ₃	0	1300	100	10
		0,1			
		0,5			
		1			
		3			
		5			
		8			
		10			
		15			

Термическую обработку люминесцентной керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония, активированного оксидом европия проводили при температурах 1300-1600 °С. Более подробно режимы отжига представлены в таблице 2.3. Выбор температурного режима сделан на основании ранее полученных результатов по термическому отжигу YSZ-керамики [12, 27].

Таблица 2.3 – Режимы термической обработки люминесцентной керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония.

Серия	Активатор	Концентрация активатора, мас. %	Температура отжига, °С	Продолжительность, час
(YSZ:Eu)	Eu ₂ O ₃	0	1300	4
		0,1		
		0,5		
		1		
		3		
		5		
		8		
		10		
(YSZ:Eu)	Eu ₂ O ₃	10	1300	4
			1400	
			1500	
			1600	

Фотографии образцов YSZ-керамики, активированной оксидом европия представлены на рисунке 2.3.

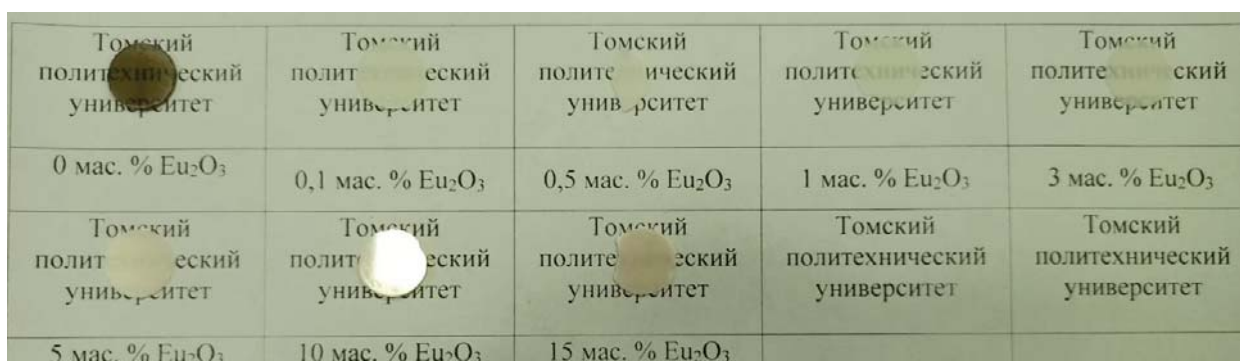


Рисунок 2.3 – Фотографии образцов YSZ-керамики, активированной оксидом европия после термической обработки.

4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

Данная работа посвящена исследованию и улучшению оптических свойств керамик на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония активированного европием. Такая керамика является перспективным материалом для применения в области фотоники, квантовой оптики и оптоэлектронике. Основным направлением исследования было изучение фотолюминесцентных характеристик керамик. Результаты проведенных исследований могут позволить улучшить технологию синтеза материалов с заданными оптическими свойствами.

Цель данного раздела – оценить коммерческий и инновационный потенциал научно-исследовательской работы (НИР), определить план процесса управления НИР, рассчитать ресурсную, финансовую и экономическую эффективности.

Достижение поставленной цели обеспечивается решением следующих задач:

- Оценка коммерческого потенциала разработки.
- Планирование научно-исследовательской работы;
- Расчет бюджета научно-исследовательской работы;
- Определение ресурсной, финансовой, бюджетной эффективности

исследования.

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

4.1.1 Анализ конкурентных технических решений

Одним из применений исследуемой керамики является использование её в качестве люминофора. К наиболее важным люминофорам, используемым в промышленности, относятся халькогениды, фосфаты и

окислы. Исследуемая керамика изготовлена на основе оксидов. Рассмотрим также самые распространенные материалы оставшихся категорий:

- №1 – иттрий-стабилизированный диоксид циркония, активированный европием;
- №2 – ZnS:Cu;
- №3 – CaHPO₄.

Детальный анализ технологических решений необходим, так как каждый из них имеет свои достоинства и недостатки. Анализ производится с применением оценочной карты, приведенной в таблице 1. Экспертная оценка производится по техническим и экономическим характеристикам по 5 бальной шкале, где 1 – наиболее слабая характеристика, а 5 – наиболее сильная. Общий вес всех показателей в сумме должен составлять 1.

Таблица 4.1 – Сравнение конкурентных технических решений (научно - исследовательских работ).

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		№1	№2	№3	№1	№2	№3
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Актуальность исследования	0,1	5	3	3	0,5	0,3	0,3
2. Энергэффективность	0,25	5	4	3	1,25	1	0,75
3. Долговечность	0,15	5	2	3	0,75	0,3	0,45
4. Термоустойчивость	0,05	5	3	3	0,25	0,15	0,15
5. Безопасность	0,2	4	3	3	0,8	0,6	0,6
6. Механическая устойчивость к внешним воздействиям	0,15	5	5	4	0,75	0,75	0,6
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Цена на расходы	0,025	3	5	5	0,075	0,125	0,125
2. Конкурентоспособность исследовательской работы	0,025	5	4	4	0,075	0,1	0,1
3. Финансирование научного исследования	0,05	4	4	3	0,2	0,2	0,15
Итого	1	41	33	31	4,65	3,525	3,225

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum V_i \cdot B_i,$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

V_i – вес показателя (в долях единицы);

B_i – балл i -го показателя.

4.1.2 SWOT-анализ

Для исследования внешней и внутренней среды проекта, в этой работе проведен SWOT-анализ с детальной оценкой сильных и слабых сторон исследовательского проекта, а также его возможностей и угроз.

Первый этап, была составлена матрица SWOT, в которую описаны слабые и сильные стороны проекта и выявленные возможности и угрозы для реализации проекта, которые проявились или могут появиться в его внешней среде, приведены в таблице 4.2:

Таблица 4.2 – Матрица SWOT-анализа

Сильные стороны	Слабые стороны
С1. Механическая прочность образцов с сохранением оптических свойств.	Сл1. Недостаток у потенциальных потребителей квалифицированных кадров по работе с данной разработкой.
С2. Новизна.	Сл2. Длительный процесс обработки полученных результатов.
С3. Широкий диапазон исследуемых вариаций состава образцов.	Сл3. Ограниченность материалов, используемых для проведения научно-исследовательской работы.
Возможности	Угрозы
В1. Дополнительный спрос из-за новизны продукта	У1. Появление новых конкурентных технологических решений.
В2. Снижение цен на материалы для образцов, используемых в научно-исследовательской работе	У2. Отсутствие материалов, необходимых для изготовления образцов и проведения исследования.
В3. Повышение стоимости исследований конкурентных технологических разработок.	У3. Отсутствие спроса на исследования.

На втором этапе на основании матрицы SWOT были построены интерактивные матрицы возможностей и угроз, позволяющие оценить

эффективность проекта, а также надёжность его реализации. Соотношения параметров представлены в таблицах 4.3–4.6:

Таблица 4.3 – Интерактивная матрица проекта «Возможности проекта и сильные стороны».

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

Таблица 4.4 – Интерактивная матрица проекта «Возможности проекта и слабые стороны».

Слабые стороны проекта				
Возможности проекта		Сл1	Сл2	Сл3
	B1	+	-	-
	B2	-	-	+
	B3	-	-	-

Таблица 4.5 – Интерактивная матрица проекта «Угрозы проекта и сильные стороны».

Сильные стороны проекта				
Угрозы проекта		C1	C2	C3
	У1	+	+	+
	У2	-	-	-
	У3	+	+	+

Таблица 4.6 – Интерактивная матрица проекта «Угрозы проекта и слабые стороны».

Слабые стороны проекта				
Угрозы проекта		Сл1	Сл2	Сл3
	У1	+	+	-
	У2	-	-	+
	У3	-	-	-

В рамках третьего этапа была составлена итоговая матрица SWOT-анализа, которая приводится в работе (табл. 5).

Таблица 5 – SWOT-анализ

	<p>Сильные стороны научно-исследовательской работы: С1. Механическая прочность образцов с сохранением оптических свойств С2. Новизна С3. Широкий диапазон исследуемых вариаций состава образцов</p>	<p>Слабые стороны научно-исследовательской работы: Сл1. Недостаток у потенциальных потребителей квалифицированных кадров по работе с данной разработкой Сл2. Длительный процесс обработки полученных результатов Сл3. Ограниченность материалов, используемых для проведения научно-исследовательской работы</p>
<p>Возможности: В1. Дополнительный спрос из-за новизны продукта В2. Снижение цен на материалы для образцов, используемых в научно-исследовательской работе В3. Повышение стоимости исследований конкурентных технологических разработок</p>	<p>Работа с ведущими техническими компаниями, работающими в области инноваций; Возможность создания определенного состава материала керамик с оптимальным, как физически, так и экономически, соотношением веществ.</p>	<p>Появление программ подготовки новых кадров, а также программ повышения квалификации; Увеличение доступности материалов для проведения научно-исследовательской работы.</p>
<p>Угрозы: У1. Появление новых конкурентных технологических решений У2. Отсутствие материалов, необходимых для изготовления образцов и проведения исследования У3. Отсутствие спроса на исследования</p>	<p>Разработка и переход на новые методы исследования; Информирование потенциальных потребителей о преимуществах нашего исследования и, впоследствии, продукта над конкурентами.</p>	<p>Привлечение новых дополнительных кадров для повышения производительности; Использование альтернативных материалов.</p>

Вывод из SWOT-анализа: в ходе анализа были рассмотрены все сильные и слабые стороны научного проекта, а также разъяснены все его последствия. Как позитивные, так и негативные – возможности и угрозы. SWOT-анализ показал что, данная работа может иметь несколько сценариев развития. Как очень хороший вариант, при котором к данной работе появится

интерес у сторонних производителей и исследователей. Что приведет к увеличению финансирования и появлению новых кадров, которые ускорят разработку. Так и вариант, при котором исследование не найдет должного финансирования, и будет двигаться к конечному этапу с сильным промедлением. Носуществует множество возможных путей уменьшения угроз и увеличения надежности проекта, для того, чтобы не допустить второй вариант развития событий.

4.2 Планирование научно-исследовательских работ

4.2.1 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 4.8:

Таблица 4.8 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей.

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Научный руководитель
Выбор направления исследования	2	Подбор и изучение материалов по теме	Инженер
Теоретические и экспериментальные исследования	3	Изучение исходных образцов	Инженер
	4	Подготовка образцов керамики YSZ	Инженер
	5	Проведение экспериментальных работ	Научный руководитель, инженер
	6	Анализ результатов	Инженер, научный руководитель
Обобщение и оценка результатов	7	Оценка эффективности полученных результатов	Научный руководитель, инженер
Оформление отчета по научному исследованию	8	Составление отчета	Инженер

4.2.2 Определение трудоемкости выполнения работ и разработка графика проведения

При проведении научных исследований основную часть стоимости разработки составляют трудовые затраты, поэтому определение трудоемкости проводимых работ является важным этапом составления бюджета.

Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости $t_{ожі}$ используется следующая формула:

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

где $t_{ожі}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения i -ой работы чел.-дн.;

$t_{\min i}$ – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы (оптимистическая оценка: в предположении наиболее благоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.;

$t_{\max i}$ – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы (пессимистическая оценка: в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.

Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях T_{pi} , учитывающая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями по формуле:

$$T_{pi} = \frac{t_{ожi}}{Ч_i},$$

где T_{pi} – продолжительность одной работы, раб.дн.;

$t_{ожi}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, чел.дн.

$Ч_i$ – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

Для удобства построения календарного плана-графика, длительность этапов в рабочих днях была переведена в календарные дни и рассчитана по следующей формуле:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{кал},$$

где T_{ki} – продолжительность выполнения i -й работы в календарных днях;

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

$k_{кал}$ – коэффициент календарности, рассчитываемый по формуле:

$$k_{кал} = \frac{T_{кал}}{T_{кал} - T_{вых} - T_{пр}} = \frac{365}{(365 - 52 - 14)} = 1,22 \text{ кал. дн.},$$

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

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

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

Расчеты временных показателей проведения научного исследования представляются в таблице 4.9:

Таблица 4.9 – Временные показатели проведения научного исследования.

Название работы	Трудоёмкость работ						Длительность работ в рабочих днях, T_p		Длительность работ в календарных днях, T_k	
	t_{min} , чел-дни		t_{max} , чел-дни		$t_{ож}$, чел-дни		Науч. рук-ль	Инженер	Науч. рук-ль	Инженер
	Науч. рук-ль	Инженер	Науч. рук-ль	Инженер	Науч. рук-ль	Инженер				
Составление и утверждение технического задания	1	-	3	-	1,8	-	1,8	-	2	-
Подбор и изучение материалов по теме	-	6	-	10	-	7,6	-	7,6	-	9
Изучение исходных образцов	-	7	-	12	-	9	-	9	-	11
Подготовка образцов керамики YSZ	-	8	-	15	-	10,8	-	10,8	-	13
Проведение экспериментальных работ	17	36	23	45	19,4	39,6	9,7	19,8	12	24
Анализ результатов	9	34	14	42	11	37,2	5,5	18,6	7	23
Оценка эффективности полученных результатов	5	12	10	21	7	15,6	3,5	7,8	4	10
Составление отчета	-	7	-	12	-	9	-	9	-	11

Из составленной диаграммы видно, что продолжительность работ составляет примерно 11 декад, начиная со второй декады октября, заканчивая третьей декадой января. Продолжительность выполнения НИР составила:

101 день – продолжительность выполнения работ инженером;

25 дней – продолжительность выполнения работ руководителем

На основе таблицы составлен календарный план-график выполнения проекта с использованием диаграммы Ганта (таблица 4.10).

Таблица 4.10 – Диаграмма Ганта.

№ работ	Наименование работ	Исполнители	T _i , дн.	Продолжительность выполнения работ, дн												
				фев			март			апр			май			
				2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3		
1	Составление и выдача технического задания	Науч. рук.	2	■												
2	Подбор и изучение материалов по теме	Инженер	9	■	■											
3	Изучение исходных образцов	Инженер	11		■	■										
4	Подготовка образцов керамики YSZ	Инженер	13				■	■								
5	Проведение экспериментальных работ	Науч. рук.	12					■	■							
		Инженер	24					■	■	■						
6	Анализ результатов	Науч. рук.	7								■	■				
		Инженер	23								■	■	■			
7	Оценка эффективности полученных результатов	Науч. рук.	4												■	
		Инженер	10												■	■
8	Составление пояснительной записки	Инженер	11													■
ИТОГО		Науч. рук. ■	25													
		Инженер ■	101													

4.3 Бюджет научно-технического исследования.

При планировании бюджета научно-технического исследования учитывались все виды расходов, связанных с его выполнением. В этой работе использовать следующую группировку затрат по следующим статьям:

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

4.3.1 Расчет материальных затрат научно-технического исследования

Данная часть включает затрат всех материалов, используемых при исследовании. Результаты расчета затрат представлены в таблице 4.11.

Таблица 4.11 – Материальные затраты.

Наименование	Ед.изм.	Количество	Цена за ед., руб.	Затраты на материалы, (З _м), руб.
Образец YSZ	Шт.	16	30000	480000
Спирт	Литр	1	1600	1600
Ватные диски	Шт.	100	86	86
Наждачная бумага	Метр	10	400	4000
Итого				485686

4.3.2 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 оборудовании учитываем только рабочие дни по данной теме.

Расчет амортизации проводится следующим образом:

Норма амортизации: рассчитывается по формуле:

$$H_A = \frac{1}{n} \quad (4.6)$$

Где: n – срок полезного использования в количестве лет.

Амортизация оборудования рассчитывается по формуле:

$$A = \frac{H_A I}{12} \times t \quad (4.7)$$

Где:

I – итоговая сумма, тыс. руб.; t – время использования, мес.

Таблица 4.12 – Затраты на оборудование

№	Наименование	Кол-	Срок полезного	Цены единицы	Общая
---	--------------	------	----------------	--------------	-------

	оборудования	во, шт.	использования, лет	оборудования, тыс. руб.	стоимость оборудования, тыс. руб.
1	Осциллограф TektronixDPO 3034	1	30	586	586
2	Монохроматор MDR-12	1	50	256	256
3	Оптоволоконный спектрометр AvaSpec-2048	1	30	518	518
Итого:		1360 тыс. руб.			

Амортизация для осциллографа, с учётом, что срок полезного использования 30 лет:

$$H_A = \frac{1}{n} = \frac{1}{30} = 0,03$$

Общая сумма амортизационных отчислений:

Осциллограф:

$$A = \frac{H_A I}{12} \cdot n = \frac{0,03 \cdot 586000}{12} \cdot 1 = 1465 \text{ руб.}$$

Монохроматор:

$$A = \frac{H_A I}{12} \cdot n = \frac{0,03 \cdot 256000}{12} \cdot 1 = 640 \text{ руб.}$$

Спектрометр:

$$A = \frac{H_A I}{12} \cdot n = \frac{0,03 \cdot 518000}{12} \cdot 1 = 1295 \text{ руб.}$$

Суммарные затраты амортизационных отчислений:

$$A = 1465 + 640 + 1295 = 3400 \text{ руб.}$$

4.3.3 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:

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \times T_p \quad (4.8)$$

Где:

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

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

(по таблице 4.9 для инженера: $T_{p2} = 101$ дней, для руководителя: $T_{p1} = 25$ дней).

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле 4.9:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_m \times M}{F_d} \quad (4.9)$$

Где:

Z_m – месячный должностной оклад работника, руб.;

F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб.дней (в данном случае $F_d = 111$ дней);

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года (при отпуске в 118 раб.дней, $M = 3,7$ месяца, 6-дневная рабочая неделя);

Должностной оклад работника за месяц определяется по формуле 4.10:

$$Z_m = Z_{mc} \times (1 + k_{\text{пр}} + k_d) \times k_p \quad (4.10)$$

Где:

Z_{mc} – заработная плата, согласно тарифной ставке, руб (для руководителя $Z_{mc1} = 28600$ руб, а для инженера $Z_{mc2} = 6500$ руб);

$k_{\text{пр}}$ – премиальный коэффициент, равен 0,3;

k_d – коэффициент доплат и надбавок, равен 0,2;

k_p – районный коэффициент, равен 1,3 (для г. Томск);

По формуле 4.10 определяется должностной оклад руководителя за месяц:

$$\begin{aligned} Z_{m1} &= Z_{mc1} \times (1 + k_{\text{пр}} + k_d) \times k_p = 28600 \times (1 + 0,3 + 0,2) \times 1,3 \\ &= 55770 \text{ руб} \end{aligned}$$

По формуле 4.10 определяется должностной оклад инженера за месяц:

$$Z_{m2} = Z_{mc2} \times (1 + k_{пр} + k_d) \times k_p = 6500 \times (1 + 0,3 + 0,2) \times 1,3 \\ = 12675 \text{ руб}$$

Среднедневная заработная плата у руководителя рассчитывается по формуле 4.9:

$$Z_{дн1} = \frac{Z_m \times M}{F_d} = \frac{55770 \times 3,7}{111} = 1859 \text{ руб}$$

Среднедневная заработная плата у инженера рассчитывается по формуле 4.9:

$$Z_{дн2} = \frac{Z_m \times M}{F_d} = \frac{12675 \times 3,7}{111} = 422,5 \text{ руб}$$

Основная заработная плата руководителя рассчитывается по формуле 4.8:

$$Z_{осн1} = Z_{дн1} \times T_{p1} = 1859 \times 25 = 46475 \text{ руб}$$

Основная заработная плата инженера рассчитывается по формуле 4,8:

$$Z_{осн2} = Z_{дн2} \times T_{p2} = 422,5 \times 101 = 42672,5 \text{ руб}$$

Таким образом, затраты на общую основную заработную плату составляют:

$$Z_{осн \text{ обще}} = Z_{осн1} + Z_{осн2} = 46475 + 42672,5 = 89147,5 \text{ руб}$$

Перечисленные информации представляются в таблице 4.14:

Таблица 4.14 – Расчеты основной заработной платы исполнителей

Исполнители НИ	Z_{mc} , руб	$k_{пр}$	k_d	k_p	Z_m , руб	$Z_{дн}$, руб	T_p , дн	$Z_{осн}$, руб
Руководитель	28600	0,3	0,2	1,3	55770	1859	25	46475
Инженер	6500	0,3	0,2	1,3	12675	422,5	101	42672,5
Итого:								89147,5

4.3.4 Дополнительная заработная плата исполнителей темы

Дополнительная заработная плата определяется по формуле 4.11:

$$Z_{доп} = k_{доп} \times Z_{осн} \quad (4,11)$$

Где:

$Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата;

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

$k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной заработной платы (на стадии проектирования принимаем равным 0,15);

По формуле 4.11 определяется дополнительная заработная плата для руководителя:

$$Z_{\text{доп1}} = k_{\text{доп}} \times Z_{\text{осн}} = 0,15 \times 46475 = 6971,25 \text{ руб}$$

По формуле 4.11 определяется дополнительная заработная плата для инженера:

$$Z_{\text{доп2}} = k_{\text{доп}} \times Z_{\text{осн}} = 0,15 \times 42672,5 = 6400,875 \text{ руб}$$

Таким образом, общая дополнительная заработная плата составляет:

$$Z_{\text{доп общ}} = Z_{\text{доп1}} + Z_{\text{доп2}} = 6971,25 + 6400,875 = 13372,125 \text{ руб}$$

4.3.5 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

Отчисления во внебюджетные фонды определяются по формуле 4.12:

$$Z_{\text{внеб1}} = k_{\text{внеб}} \times (Z_{\text{осн1}} + Z_{\text{доп1}}) \quad (4,12)$$

Где:

$k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд ОМС и социальное страхование). Общая ставка взносов составляет в 2021 году –30% (ст. 425 НК РФ).

Отчисления во внебюджетные фонды для руководителя определяются по формуле 4.12:

$$Z_{\text{внеб1}} = k_{\text{внеб}} \times (Z_{\text{осн1}} + Z_{\text{доп1}}) = 0,3 \times (46475 + 6971,25) = 16033,88 \text{ руб}$$

Отчисления во внебюджетные фонды для инженера определяются по формуле 4.12:

$$Z_{\text{внеб2}} = k_{\text{внеб}} \times (Z_{\text{осн2}} + Z_{\text{доп2}}) = 0,3 \times (42672,5 + 6400,875) = 14722 \text{ руб}$$

Таким образом, общие затраты на отчисления во внебюджетные фонды:

$$Z_{\text{внеб общ}} = Z_{\text{внеб1}} + Z_{\text{внеб2}} = 16033,88 + 14722 = 30755,88 \text{ руб}$$

4.3.6 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 т.д.

Величина накладных расходов определяется по формуле 4.13:

$$Z_{\text{накл}} = (\text{сумма статей } 1 \div 5)k_{\text{нр}} \quad (4.13)$$

где:

$k_{\text{нр}}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы. Величина коэффициента принимается равной 0,16.

4.3.7 Бюджетная стоимость НИР

Группировка затрат по статьям представляется в таблице 4.15:

Таблица 4.15 – Группировка затрат по статьям.

Статьи							
1	2	3	4	5	6	7	8
Материалы, руб	Амортизация, руб	Основная заработная плата, руб	Дополнительная заработная плата, руб	Отчисления на социальные нужды, руб	Итого без накладных расходов, руб	Накладные расходы, руб	Стоимость бюджета, руб
485686	3400	89147,5	13372,125	30755,88	622361,51	99577,84	721939,35

4.4 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Для определения эффективности исследования рассчитан интегральный показатель эффективности научного исследования путем определения интегральных показателей финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получен в процессе оценки бюджета затрат трех вариантов

исполнения научного исследования. Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принят за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

Интегральный финансовый показатель разработки рассчитывается по формуле 4.14:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{ri}}{\Phi_{\text{max}}} \quad (4.14)$$

Где:

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

Φ_{ri} – стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения из всех вариантов;

По перечисленным вычислениям определяются общие затраты для всех вариантов:

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{текущ.проект}} &= 721939,35 \text{руб}, \Phi_{\text{исп.1}} = 685778,5 \text{руб} \\ \Phi_{\text{исп.2}} &= 705689,3 \text{руб}, \Phi_{\text{max}} = \Phi_{\text{текущ.проект}} = 721939,35 \text{руб} \end{aligned}$$

По формуле 4.14 определяется интегральный финансовый показатель для текущего проекта:

$$\begin{aligned} I_{\text{финр}}^{\text{текущ.проект}} &= \frac{\Phi_{\text{текущ.проект}}}{\Phi_{\text{max}}} = \frac{721939,35}{721939,35} = 1 \\ I_{\text{финр}}^{\text{исп.1}} &= \frac{\Phi_{\text{исп.1}}}{\Phi_{\text{max}}} = \frac{685778,5}{721939,35} = 0,95 \\ I_{\text{финр}}^{\text{исп.2}} &= \frac{\Phi_{\text{исп.2}}}{\Phi_{\text{max}}} = \frac{705689,3}{721939,35} = 0,98 \end{aligned}$$

В результате расчетов интегральных финансовых показателей по трем вариантам разработки проект в первом исполнении с небольшим перевесом считается более приемлемым с точки зрения финансовой эффективности.

Интегральные показатели ресурсоэффективности всех вариантов определяются путем сравнительной оценки их характеристик, распределенных с учетом весового коэффициента каждого параметра (таблица 4.17).

Таблица 4.17 – Сравнительная оценка характеристик всех вариантов.

Объекты исследования Критерии	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Исп.2	Исп.3
1. Безопасность	0,3	4	3	3
2. Стабильность работы	0,15	5	4	4
3. Технические характеристики	0,2	5	4	3
4. Механические свойства	0,2	5	4	4
5. Материалоёмкость	0,15	5	3	3
ИТОГО	1	4,7	3,55	3,35

По данным из таблицы 4.17 был определен интегральный показатели ресурсоэффективности для текущего проекта:

$$I_p^{\text{текущ.проект}} = 0,3 \times 4 + 0,15 \times 5 + 0,2 \times 5 + 0,2 \times 5 + 0,15 \times 5 = 4,7$$

По данным из таблицы 4.17 был определен интегральный показатели ресурсоэффективности для первого конкурентного проекта:

$$I_p^{\text{исп.1}} = 0,3 \times 3 + 0,15 \times 4 + 0,2 \times 4 + 0,2 \times 4 + 0,15 \times 3 = 3,55$$

По данным из таблицы 4.17 был определен интегральный показатели ресурсоэффективности для второго конкурентного проекта:

$$I_p^{\text{исп.2}} = 0,3 \times 3 + 0,15 \times 4 + 0,2 \times 3 + 0,2 \times 4 + 0,15 \times 3 = 3,35$$

В результате расчетов интегральных показателей ресурсоэффективности по трем вариантам разработки текущий проект с большим перевесом признан более приемлемым с точки зрения ресурсной эффективности.

Интегральные показатели эффективности всех вариантов вычисляются на основании показателей ресурсоэффективности и интегральных финансовых показателей по формуле 4.15:

$$I_{\text{эф.}i} = \frac{I_p^{\text{исп.}i}}{I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i}} \quad (4.15)$$

Где:

$I_{\text{эф.}i}$ – интегральный показатель эффективности i -ого варианта разработки;

$I_p^{исп.i}$ – интегральный показатель ресурсной эффективности i-ого варианта разработки;

$I_{финр}^{исп.i}$ – интегральный финансовый показатель i-ого варианта разработки;

По формуле 4.15 определяется интегральный показатель эффективности для текущего проекта:

$$I_{эф.текущ.проект} = \frac{I_p^{текущ.проект}}{I_{финр}^{текущ.проект}} = \frac{4,7}{1} = 4,7$$

По формуле 4.15 определяется интегральный показатель эффективности для первого конкурентного проекта:

$$I_{эф.исп.1} = \frac{I_p^{исп.1}}{I_{финр}^{исп.1}} = \frac{3,55}{0,95} = 3,74$$

По формуле 4.15 определяется интегральный показатель эффективности для второго конкурентного проекта:

$$I_{эф.исп.2} = \frac{I_p^{исп.2}}{I_{финр}^{исп.2}} = \frac{3,35}{0,98} = 3,42$$

Далее среднее значение интегрального показателя эффективности каждого варианта НИР сравнивалось со средним значением интегрального показателя эффективности текущего проекта с целью определения сравнительной эффективности проектов (таблица 4.18).

Таблица 4.18 – Сравнительные эффективности разработок.

№ п/п	Показатели	Текущий проект	Исп.2	Исп.3
1	Интегральный финансовый показатель разработки	1	0,95	0,98
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,7	3,55	3,35
3	Интегральный показатель эффективности	4,7	3,74	3,42
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1	0,796	0,728

Сравнение среднего интегрального показателя сопоставляемых вариантов позволило сделать вывод о том, что наиболее финансово и

ресурсоэффективным вариантом является текущий проект. Проект, выполняемый в рамках данной магистерской диссертации является более эффективным по сравнению с конкурентами.

Вывод:

В ходе работы был проведен экономический анализ проекта, посчитаны разного рода затраты, зарплатные отчисления, составлен SWOT анализ, выявлены сильные и слабые стороны проекта, найдены конкурентные решения и произведено сравнение с похожими разработками, составлен календарный рейтинг план с расчетом трудозатрат, а так же построена диаграмма Ганта на основе этих данных.

Список публикаций

1. Жвакина, П. Д., Степанов, С. А. Импульсная фотолюминесценция YSZ керамики с европием // Современные материалы и технологии новых поколений: сборник научных трудов II Международного молодежного конгресса: г. Томск, 30 сентября – 5 октября 2019 г. — Томск : Изд-во ТПУ, 2019. — С. 270–271.

2. Жвакина П. Д. Фотолюминесцентные свойства YSZ керамики активированной европием // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, г. Томск, 23-26 апреля 2019 г. : в 7 т. — Томск : Изд-во ТПУ, 2019. — Т. 1 : Физика. — С. 142–144.

3. Жвакина П. Д., Шрайбер А. М. Спарк-плазменное спекание и люминесцентные свойства YSZ керамики допированной европием // Высокие технологии в современной науке и технике: сборник научных трудов VII Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, г. Томск, 26–30 ноября 2018 г. — Томск : Изд-во ТПУ, 2018. — С. 117–118.

4. Полисадова Е. Ф. и др. Наведенное поглощение в YSZ-керамике // Известия вузов. Физика: научный журнал / Национальный исследовательский Томский государственный университет (ТГУ). — 2018. — Т. 61, № 9-2 (729). — С. 221–225.

5. Степанов С. А. и др. Люминесцентные свойства люминофора YAG:Ce, BaF₂ и керамики // Известия вузов. Физика: научный журнал Национальный исследовательский / Томский государственный университет (ТГУ). — 2018. — Т. 61, № 9-2 (729). — С. 199–202.