

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

Институт неразрушающего контроля  
Направление подготовки: 12.03.01 Приборостроение  
Кафедра физических методов и приборов контроля качества

**БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

Тема работы
<b>Рентгенофазовый анализ литиевых ферритов</b>

УДК 620.179.152.1:621.318.13:669.884

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
1Б3А	Кузнецова Татьяна Алексеевна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший научный сотрудник ПНИЛ ЭДиП	Власов Виталий Анатольевич	к. ф.-м. н.		

**КОНСУЛЬТАНТЫ:**

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент кафедры менеджмента ИСГТ ТПУ	Грахова Елена Александровна			

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры ЭБЖ ТПУ	Анищенко Юлия Владимировна	к. т. н.		

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:**

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ФМПК	Суржиков Анатолий Петрович	д. ф.-м. н.		

## ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
	<b><i>Профессиональные компетенции</i></b>
P1	Применять современные базовые и специальные естественнонаучные, математические и инженерные знания для разработки, производства, отладки, настройки и аттестации средств приборостроения с использованием существующих и новых технологий, и учитывать в своей деятельности экономические, экологические аспекты и вопросы энергосбережения
P2	Участвовать в технологической подготовке производства, подбирать и внедрять необходимые средства приборостроения в производство, предварительно оценив экономическую эффективность техпроцессов; принимать организационно-управленческие решения на основе экономического анализа
P3	Эксплуатировать и обслуживать современные средства измерения и контроля на производстве, обеспечивать поверку приборов и прочее метрологическое сопровождение всех процессов производства и эксплуатации средств измерения и контроля; осуществлять технический контроль производства, включая внедрение систем менеджмента качества
P4	Использовать творческий подход для разработки новых оригинальных идей проектирования и производства при решении конкретных задач приборостроительного производства, с использованием передовых технологий; критически оценивать полученные теоретические и экспериментальные данные и делать выводы; использовать основы изобретательства, правовые основы в области интеллектуальной собственности
P5	Планировать и проводить аналитические, имитационные и экспериментальные исследования по своему профилю с использованием новейших достижений науки и техники, передового отечественного и зарубежного опыта в области знаний, соответствующей выполняемой работе
P6	Использовать базовые знания в области проектного менеджмента и практики ведения бизнеса, в том числе менеджмента рисков и изменений, для ведения комплексной инженерной деятельности; уметь делать экономическую оценку разрабатываемым приборам, консультировать по вопросам проектирования конкурентоспособной продукции
	<b><i>Универсальные компетенции</i></b>
P7	Понимать необходимость и уметь самостоятельно учиться и повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности
P8	Эффективно работать индивидуально, в качестве члена команды по междисциплинарной тематике, а также руководить командой, демонстрировать ответственность за результаты работы
P9	Владеть иностранным языком на уровне, позволяющем работать в интернациональной среде, разрабатывать документацию, презентовать и защищать результаты инженерной деятельности
P10	Ориентироваться в вопросах безопасности и здравоохранения, юридических и исторических аспектах, а так же различных влияниях инженерных решений на социальную и окружающую среду
P11	Следовать кодексу профессиональной этики, ответственности и нормам инженерной деятельности

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
 федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
 высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт неразрушающего контроля  
 Направление подготовки 12.03.01 Приборостроение  
 Кафедра физических методов и приборов контроля качества

УТВЕРЖДАЮ:  
 Зав. кафедрой  
 \_\_\_\_\_ Суржиков А. П.  
 (Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

**ЗАДАНИЕ**  
**на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

бакалаврской работы
---------------------

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

Студенту:

Группа	ФИО
1Б3А	Кузнецовой Татьяне Алексеевне

Тема работы:

Рентгенофазовый анализ литиевых ферритов
Утверждена приказом директора (дата, номер)

Срок сдачи студентом выполненной работы:
--

**ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:**

<b>Исходные данные к работе</b>	литий-цинковые $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ и литий-титановые ферриты $\text{Li}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Fe}_{2.2}\text{O}_4$ , получаемые из механической смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ соответственно. Исходные реагенты: промышленные порошки $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (ч.д.а.), $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (х.ч.), $\text{ZnO}$ (ч.д.а.), $\text{TiO}_2$ (ч.д.а).
<b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b>	аналитический обзор по литературным источникам с целью рассмотрения существующих методик определения величин ОКР и микронапряжений; постановка задачи исследования; экспериментальное оборудование; расчёт по существующим методикам определения величин ОКР и микронапряжений для двух типов синтезированных литиевых ферритов: литий-цинковых и литий-титановых; обсуждение результатов выполненной работы; заключение по работе.
<b>Перечень графического материала</b>	Дифрактограммы
<b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b>	
<b>Раздел</b>	<b>Консультант</b>
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Грахова Елена Александровна
Социальная ответственность	Анищенко Юлия Владимировна

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

**Задание выдал руководитель:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший научный сотрудник ПНИЛ ЭДиП	Власов Виталий Анатольевич	к. ф.-м. н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
1Б3А	Кузнецова Татьяна Алексеевна		

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

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
1Б3А	Кузнецовой Татьяне Алексеевне

<b>Институт</b>	<b>ИНК</b>	<b>Кафедра</b>	<b>ФМПК</b>
Уровень образования	Бакалавриат	Направление/специальность	Приборостроение

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

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	При проведении исследований используется база ПНИЛ ЭДиП. В исследовании задействованы 2 человека: студент-исполнитель и научный руководитель. Приблизительная сумма проекта составляет 900 000 руб.
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	Данная НИР новая, следовательно, норма и нормативы расходования ресурсов отсутствуют.
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	Согласно п.3 п.п. 16 ст. 149 НК РФ данная НИР не подлежит налогообложению. Отчисления во внебюджетные фонды – 27,1 % от фонда оплаты труда.

**Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:**

1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения исследовательской работы	Технико-экономическое обоснование НИР.
2. Планирование процесса управления НИР: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	Разработка графика проведения научного исследования.
3. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	1. Бюджет научно-технического исследования. 2. Расчет материальных затрат НИИ. 3. Расчет затрат на специальное оборудование для научных работ. 4. Основная заработная плата исполнителей. 5. Отчисления во внебюджетные фонды. 6. Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта 7. Определение научно-технического уровня, оценка рисков.

**Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):**

- График проведения и бюджет НИР (диаграмма Ганта);
- Оценка ресурсной и финансовой эффективности НИР;

<b>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</b>	27.03.2017
---	------------

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент кафедры менеджмента	Грахова Елена Александровна			

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
1Б3А	Кузнецова Татьяна Алексеевна		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА  
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
1Б3А	Кузнецовой Татьяне Алексеевне

<b>Институт</b>	<b>ИНК</b>	<b>Кафедра</b>	<b>ФМПК</b>
<b>Уровень образования</b>	Бакалавриат	<b>Направление/специальность</b>	Приборостроение

**Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:**

1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения.	Объект исследования: литий-цинковые и литий-титановые ферриты. Области применения: техника СВЧ.
---	---

**Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:**

1. Производственная безопасность 1.1. Анализ выявленных вредных факторов	Вредные факторы: – ионизирующее излучение; – некомфортные метеоусловия; – недостаточная освещенность. К опасным факторам относится: – электрический ток.
1.2. Анализ выявленных опасных факторов	
2. Экологическая безопасность	Объект не оказывает опасное влияние на окружающую среду.
3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях	Возможны ЧС техногенного характера.
4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.	– Специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.

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

**Задание выдал консультант:**

<b>Должность</b>	<b>ФИО</b>	<b>Ученая степень, звание</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
Доцент кафедры ЭБЖ ТПУ	Анищенко Юлия Владимировна	к. т. н.		27.03.2017

**Задание принял к исполнению студент:**

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
1Б3А	Кузнецова Татьяна Алексеевна		27.03.2017

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
 федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
 высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт неразрушающего контроля  
 Направление подготовки 12.03.01 Приборостроение  
 Уровень образования: бакалавриат  
 Кафедра физических методов и приборов контроля качества  
 Период выполнения: осенний / весенний семестр 2016/ 2017 учебного года  
 Форма представления работы:

бакалаврская работа
---------------------

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН  
 выполнения выпускной квалификационной работы**

Срок сдачи студентом выполненной работы:	13.06.2017
--	------------

Дата контроля	Название раздела / вид работы	Максимальный балл раздела
20.12. 2016	Обзор литературы	20
01.02.2017	Экспериментальная часть	10
01.04.2017	Расчетная часть	20
29.04.2017	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	20
16.05.2017	Социальная ответственность	20
01.06.2017	Заключение	10

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший научный сотрудник ПНИЛ ЭДиП	Власов Виталий Анатольевич	к. ф.-м. н.		

**СОГЛАСОВАНО:**

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ФМПК	Суржиков Анатолий Петрович	д. ф.-м. н., профессор		

## Реферат

Выпускная квалификационная работа 98 с., 10 рис., 24 табл., 25 источников.

Ключевые слова: литиевые ферриты, область когерентного рассеяния, микронапряжение, рентгеновская дифракция, рентгенофазовый анализ.

Объектом исследований являются литий-цинковые  $Li_{0.5(1-x)}Fe_{2.5-0.5x}Zn_xO_4$  и литий-титановые ферриты  $Li_{0.5(1+x)}Ti_xFe_{2.5-1.5x}O_4$ , где  $x=0.2$ , изготовленные по традиционной керамической технологии.

Цель работы – оценить качество применяемых методов вычисления ОКР и микронапряжений, разработать рекомендации по определению данных величин применительно к литиевым ферритам.

Методология проведения исследования и аппаратура: для механоактивации образцов применялась планетарная мельница АГО-2С, взвешивание образцов производилось на лабораторных весах Shimadzu AUW 220D, синтез ферритов осуществлялся в лабораторной печи сопротивления. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ARL X`TRA.

В процессе исследования проводился синтез литиевых ферритов, рентгенофазовый анализ, расчет размеров ОКР и микронапряжений различными методами.

В результате исследования получено 22 дифрактограммы для литий-цинковых и литий-титановых ферритов, рассчитаны размеры ОКР и микронапряжения различными способами.

Степень внедрения: результаты исследований использовались для обработки полученных дифрактограмм.

Область применения: для усовершенствования ферритов СВЧ техники.

В данной работе использованы следующие сокращения:

ОКР – область когерентного рассеяния;

РФА – рентгенофазовый анализ;

СВЧ – сверхвысокочастотное излучение;

МНК – метод наименьших квадратов;

ПО – программное обеспечение.

## Оглавление

1 Обзор литературы.....	15
1.1 Области когерентного рассеяния и микронапряжения.....	15
2 Объект и методы исследования .....	33
2.2 Методы исследования .....	33
3.2 Вычисление размеров ОКР и микронапряжений для литий-цинкового феррита .....	39
3.3 Вычисление размеров ОКР и микронапряжений для литий-титанового феррита .....	52
3.4 Обсуждение результатов .....	61
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	65
4.1 Планирование научно-исследовательской работы .....	66
4.2 Определение трудоемкости выполнения работ .....	67
4.3 Разработка графика проведения научного исследования .....	68
4.4 Бюджет научного исследования.....	71
5 Социальная ответственность .....	82
5.1 Профессиональная ответственность .....	82
5.2 Экологическая безопасность.....	87
5.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях .....	87
5.3.1 Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследований .....	87
5.3.2 Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований.....	87
5.4 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности .....	88
5.4.1 Специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства .....	88
5.4.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.....	89
Заключение .....	91
Список используемых источников .....	94
Приложение А .....	98

## **Введение**

Литиевые ферриты – важные материалы для различных областей СВЧ-техники. Характерной особенностью ферритов является сочетание высокой намагниченности с полупроводниковыми или диэлектрическими свойствами, что делает их незаменимыми в радиоэлектронике и вычислительной технике. Литиевым ферритам свойственны высокая термостабильность, низкие СВЧ-потери, прямоугольная петля гистерезиса. Добавки в основу феррошпинели улучшают её свойства, в частности, цинк повышает намагниченность, а титан – электрическое сопротивление порошка [1, 2]. Литий-титановые ферриты характеризуются малыми значениями диэлектрических потерь и являются перспективными с точки зрения температурной стабильности.

Применение ферритов в СВЧ-технике выдвигает высокие требования не только к их электромагнитным параметрам, но и к микроструктуре материала, которая должна быть однородной в объеме одного изделия и одинаковой в партии. Свойства любого поликристаллического материала существенно зависят от размера областей когерентного рассеяния (ОКР) и от напряжений, возникающих в них. На размеры ОКР и напряжения влияют условия получения материала, а также воздействия, которым материал подвергался (например, температура или механические воздействия). Для оценки размера ОКР и напряжений широко применяют методы рентгеновской дифракции.

Несмотря на множество существующих методов оценки размеров ОКР и микронапряжений по результатам рентгенофазового анализа, существует проблема корректного определения данных величин. Являются **актуальными** задачи, связанные с определением наиболее эффективных методов вычисления размеров областей ОКР и микронапряжений для литиевых ферритов.

***Предмет исследований*** – методы определения величин ОКР и микронапряжений.

**Объект исследований** – литий-цинковые  $\text{Li}_{0,5(1-x)}\text{Fe}_{2,5-0,5x}\text{Zn}_x\text{O}_4$  и литий-титановые ферриты  $\text{Li}_{0,5(1+x)}\text{Ti}_x\text{Fe}_{2,5-1,5x}\text{O}_4$ , где  $x=0,2$ , изготовленные по традиционной керамической технологии.

**Цель исследований** – оценить качество применяемых методов вычисления ОКР и микронапряжений и разработать новые рекомендации по определению данных величин применительно к литиевым ферритам.

**Для достижения поставленной цели предполагается решение следующих задач:**

- изучить существующие методики оценки размеров ОКР и микронапряжений;
- изготовить образцы литий-цинковых и литий-титановых ферритов;
- провести рентгенофазовый анализ литиевых ферритов;
- вычислить размеры ОКР и микронапряжения различными способами;
- сформулировать предложения по применению методов вычисления величин ОКР и микронапряжений для литиевых ферритов.

**Методы исследования.** Для решения поставленных задач использовались методы рентгенофазового, рентгеноструктурного анализов, различные методики определения ОКР и микронапряжений, в том числе компьютерное программное обеспечение.

**Научная новизна:**

- Оценены методы вычисления ОКР и микронапряжений.
- Проанализировано использование методик определения ОКР и микронапряжений применительно к существующим литиевым ферритам.
- Сформулированы предложения по применению методов вычисления величин ОКР и микронапряжений для литиевых ферритов.

**Практическая значимость работы** состоит в том, что полученные в результате исследований рекомендации по использованию тех или иных

методов определения ОКР и микронапряжений позволяют повысить качество РФА и методик определения данных величин применительно к литиевым ферритам.

**Реализация результатов работы.** Результаты выполненных исследований реализованы в рекомендациях по вычислению ОКР и микронапряжений.

**Апробация работы.** Основные положения выпускной квалификационной работы обсуждались на отчетах по НИР кафедры ФМПК в 2016 – 2017 годах.

**На защиту выносятся:**

- Результаты рентгенофазового анализа синтезированных литий-цинковых и литий-титановых ферритов.
- Экспериментальная оценка величин ОКР и микронапряжений синтезированных литиевых образцов.
- Предложения по применению методов вычисления величин ОКР и микронапряжений для литиевых ферритов.

## 1 Обзор литературы

### 1.1 Области когерентного рассеяния и микронапряжения

На свойства поликристаллических материалов значительно влияют размер кристалликов и напряжения, которые в нём возникают. В свою очередь размер кристалликов и напряжения зависят от условий получения материала и от тех воздействий, которым он подвергался. Для оценки размера кристалликов и микронапряжений применяются методы рентгеновской дифракции [3].

Оценить размеры кристалликов можно с помощью нескольких разновидностей метода рентгеновской дифракции, каждая из которых используется для определенного интервала размеров. Если размер кристалликов лежит в пределах от  $10^{-2}$  до  $10^{-3}$  см, то используется метод подсчета числа дифракционных пятен на дифракционном кольце, полученном методом съемки на плоскую фотопленку. Если же размер кристалликов лежит в интервале от 100 до 1500 Å, то применяется метод его оценки по уширению дифракционных линий. Поскольку рентгеновский метод основан на явлении дифракции рентгеновских лучей, то правильнее в этом случае говорить о размерах областей когерентного рассеяния (ОКР).

Область когерентного рассеяния (ОКР), *coherent scattering region (CSR)* – это участок зерен, который имеет правильное строение, периодическое расположение атомов и рассеивает рентгеновское излучение когерентно и независимо от других областей. Размер ОКР измеряется экспериментально на основании данных об уширении дифракционных отражений и используется для оценки размеров кристаллитов в поликристаллах или в нанокристаллических порошках. В этих случаях размер ОКР, как правило, отождествляют со средним размером кристаллитов. Размер ОКР обычно на 10-15 % ниже результатов определения размера малых частиц (зерен) с помощью электронной микроскопии, поскольку ОКР соответствует внутренней (упорядоченной) области зерна и не включает сильно искаженные границы.

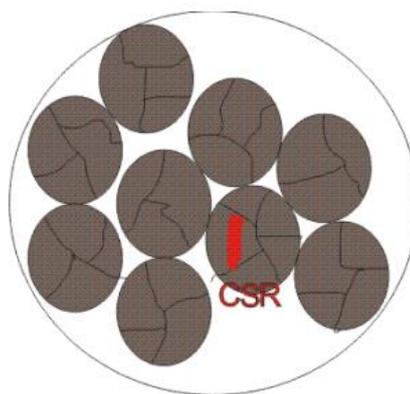


Рисунок 1 – Области когерентного рассеяния

Микронапряжения (напряжения II рода) – это такие напряжения, которые уравниваются в пределах группы зерен. Их источниками являются несовершенства кристаллического строения: точечные дефекты и их скопления, дислокации и т.д. Микронапряжения возникают как результат неоднородности свойств материала, даже при однородном внешнем воздействии, чаще всего они связаны с различным протеканием структурообразующих процессов вдоль одного и того же направления во взаимно разориентированных соседних зернах [4, 5].

Микронапряжения возникают по ряду различных причин, например, из-за пластической деформации поликристаллического образца, при неоднородном нагреве или охлаждении тела (особенно в многофазных образцах, когда фазы имеют различные коэффициенты теплового расширения). В процессе распада пересыщенного твердого раствора на границах областей выделившейся фазы и матрицы создаются микронапряжения, связанные с сопряжением решеток. Локальные структурные или химические превращения также приводят к появлению микронапряжений [6, 7].

Под действием этих напряжений происходит неоднородная упругая деформация зерен и вследствие этого неоднородное изменение межплоскостных расстояний. Межплоскостные расстояния для плоскостей с индексами интерференции ( $HKL$ ) вместо фиксированного значения принимают

значения в интервале от  $d-\Delta d$  до  $d+\Delta d$ , где  $\Delta d$  – максимальное отклонение значения межплоскостного расстояния от среднего его значения  $d$ . Относительная деформация (микродоформация)  $\Delta d/d$  определяет величину микронапряжений. Зная  $\Delta d/d$ , можно определить величину микронапряжений  $\sigma$ :

$$\sigma = E \frac{\Delta d}{d}, \quad (1)$$

где  $E$  – модуль упругости.

Размеры ОКР от 10 до 150 нм и микронапряжения II рода приводят к уширению дифракционных линий. Шириной линии  $\beta$  называется ширина линии прямоугольного профиля, у которой максимальная и интегральная величина интенсивности равны максимальной и интегральной интенсивности экспериментальной линии. Для упрощения расчетов за  $\beta$  принимают ширину рефлекса, которая измеряется на половине высоты пика – так называемую полуширину пика  $\beta_{1/2}$  (Full Width at Half Maximum, FWHM).

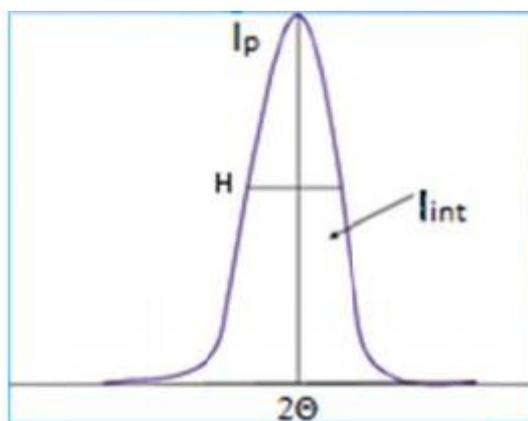


Рисунок 2 – Основные параметры дифракционного максимума:  $I_p$  – интенсивность в максимальной точке пика,  $I_{int}$  – интегральная интенсивность,  $H$  – ширина пика на половине высоты (FWHM),  $2\theta$  – угол Брэгга-Вульфа.

## 1.2 Методы, применяемые для расчета размеров ОКР и микронапряжений

Известно, что малые размеры ОКР и микронапряжения II рода одинаково влияют на дифракционную картину, а именно приводят к уширению пиков. На этой зависимости основано большинство методов расчета данных величин. Весьма важной является возможность разделить вклад размеров ОКР и микронапряжений в общее уширение, однако не все методы позволяют это сделать. Также существует различное ПО, предназначенное для обработки дифрактограмм и определения структурных параметров образца.

### Формула Шеррера

В 1918 году Шеррером, а в 1923 независимо от Шеррера Селяковым было показано, что кристаллиты малого размера вызывают уширение дифракционных линий и что интегральная ширина профиля дифракционной линии обратно пропорциональна размеру кристаллитов в образце:

$$\beta_s = \frac{k\lambda}{D \cos \theta}, \quad (2)$$

где  $D$  – эффективный размер кристаллита, который зависит от его формы и направления  $[hkl]$ ,

$\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,

$\theta$  – угол Вульфа-Брэгга,

$\beta_s$  – интегральная ширина линии, если считать, что всё уширение пика обусловлено размерами ОКР,

$k$  – коэффициент, зависящий от формы кристаллита. Коэффициент  $k$  в зависимости от формы частиц может принимать различные значения. Например, для сферических частиц  $k$  обычно принимают равным 0,9 [6, 8, 9].

Формула Шеррера может быть использована для расчета величины ОКР. В этом случае  $D$  в формуле (2) – величина ОКР:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_s \cos \theta}. \quad (3)$$

### Уравнение Стокса-Вильсона

В 1944 году Стокс и Вильсон сформулировали теорию, которая рассматривает микронапряжения II рода как другой источник, приводящий к уширению дифракционных пиков. Если в результате пластической деформации в кристалле появились зоны сжатия и растяжения, можно условно считать, что образец разбит на блоки, каждый из которых характеризуется в выбранном направлении  $[hkl]$  своим значением межплоскостного расстояния, лежащим в пределах от  $d-\Delta d$  до  $d+\Delta d$ . В этом приближении каждый “блок” рассеивает рентгеновские лучи независимо от других “блоков” и дает дифракционный максимум в положении, соответствующем своему значению межплоскостного расстояния. В итоге суммарный максимум от всего образца оказывается размытым [10].

Дифференцируя уравнение Брэгга

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (4)$$

можно получить соотношение, устанавливающее связь между шириной интерференционной линии и величиной микронапряжений:

$$\beta_D = 4 \frac{\Delta d}{d} \operatorname{tg} \theta, \quad (5)$$

где  $\frac{\Delta d}{d} = \varepsilon$  – средняя относительная деформация.

Соответственно, средняя относительная деформация находится по формуле

$$\left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle = \frac{\beta_D}{4 \operatorname{tg} \theta}. \quad (6)$$

### Метод Вильямсона-Холла

Формулы (3) и (6) позволяют определять размер ОКР или величину микронапряжений в том случае, если уширение дифракционных линий вызвано только одним из этих эффектов. Однако для отдельно взятого пика заведомо неизвестно, чем обусловлено его уширение. Разделять эти эффекты можно, основываясь на различной зависимости интегральной ширины пиков (или полуширины) от угла отражения.

Действительно, интегральные ширины дифракционных пиков при малых размерах частиц (ОКР) увеличиваются с ростом угла отражения обратно пропорционально  $\cos \theta$ , в то время как при наличии микронапряжений уширение растет прямо пропорционально  $\operatorname{tg} \theta$ .

При наличии двух факторов в первом приближении можно считать, что интегральная ширина результирующего пика определяется как

$$\beta = \beta_s + \beta_D. \quad (7)$$

Выражение (7) строго выполняется, если и функции уширения за счет размеров, и функция уширения за счет микроискажений являются функциями Лоренца (или Коши):

$$L = \frac{2A}{\pi} \cdot \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2}. \quad (8)$$

В случае, если обе функции являются функциями Гаусса:

$$G = \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-2\frac{(x-x_c)^2}{w^2}}, \quad (9)$$

выполняются соотношения:

$$\beta^2 = \beta_s^2 + \beta_D^2. \quad (10)$$

Вильямсон и Холл предложили графический метод определения размера ОКР и величины микродеформаций, используя график зависимости либо  $\beta \cos \theta$  от  $\sin \theta$  в приближении, что функции вклада размера и микроискажений описываются функциями Лоренца (или Коши), либо  $\beta^2 \cos^2 \theta$  от  $\sin^2 \theta$  в приближении, что функции вклада размера и микроискажений описываются функциями Гаусса. Действительно, выражения

$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta, \quad (11)$$

$$\beta^2 \cos^2 \theta = \left( \frac{\lambda}{D} \right)^2 + (4\varepsilon \sin \theta)^2 \quad (12)$$

являются уравнениями прямых  $y=a+bx$  от аргумента  $\sin \theta$  и  $\sin^2 \theta$  соответственно. Если провести прямую через серию экспериментально определенных значений  $\beta \cos \theta$  или  $(\beta \cos \theta)^2$ , то угол наклона прямой будет пропорционален величине  $\varepsilon$  или  $\varepsilon^2$ , а пересечение графика с осью ординат даст величину, обратно пропорциональную  $D$  или  $D^2$  [11, 12, 13].

Ширина и форма дифракционных максимумов зависит также от геометрических условий съемки рентгенограммы, а также от собственной ширины спектральной линии характеристического излучения, поглощением образца и другими факторами. Уширение, обусловленное этими причинами, называется геометрическим или инструментальным уширением  $b$ . Мерой оценки ширины дифракционного рефлекса является его интегральная ширина  $B$ , которая включает в себя  $\beta_s$ ,  $\beta_D$  и  $b$ . Интегральная ширина определяется как ширина кривой распределения интенсивности на половине высоты максимума – полуширина.

Истинное физическое уширение  $\beta$  при принятом виде аппроксимирующей функции находится по формуле (13):

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}. \quad (13)$$

Допускается определение истинной ширины интерференционной линии  $\beta$  как разность между шириной линии исследуемого образца  $B$  и эталона  $b$  [9]:

$$\beta = B - b. \quad (14)$$

### **Метод Ритвельда**

Метод Ритвельда (метод полнопрофильного анализа) впервые был использован в 1967 году в работах Ритвельда для уточнения структуры по порошковым данным, полученным с помощью нейтронного излучения. Суть метода заключается в нахождении таких значений атомных параметров и параметров профиля, которые приводят к оптимальному согласию экспериментальных и расчетных значений интенсивностей в каждой точке дифракционного профиля.

Преимущества этого метода состоят в том, что разделение отражений и поиск значений уточняемых параметров производятся одновременно. Если предварительное разделение и последующее уточнение структуры не учитывает все возможные ошибки на этапе разделения отражений, и единственным критерием надежности результатов уточнения является фактор недостоверности, то в полнопрофильном методе ошибки разделения в одной или нескольких группах отражений автоматически проявляются во всех точках профиля [10, 14].

Критерием правильности созданной, или модифицируемой, модели кристалла является соответствие вычисленной дифрактограммы результатам экспериментального исследования. Отклонение экспериментальной дифрактограммы от теоретической – веская причина неприемлемости предлагаемой модели реальной структуры.

Однако при использовании метода полнопрофильного анализа для расшифровки структуры нанокристаллических объектов существуют трудности. Дело в том, что нанокристаллические материалы представляют собой системы, где кристаллические блоки нанометровых размеров тем или иным способом состыкованы друг с другом. Часто эта стыковка происходит когерентным образом при сохранении единой кристаллографической ориентации блоков, и сопровождается образованием межблочных границ, аналогичных дефектам смещения слоев. В то же время, в основе метода Ритвельда лежит кинематическое приближение теории рассеяния рентгеновских лучей, согласно которому поликристалл рассматривается как совокупность хаотически разориентированных кристаллитов с размерами ОКР много меньшими экстинкционной длины. Поэтому дифрактограммы нанокристаллических объектов с размерами блоков менее 50 ангстрем и когерентными межблочными границами не могут быть описаны с достаточной точностью моделью трехмерной периодической структуры. Вместе с брэгговской дифракцией необходимо учитывать эффекты, обусловленные частичной когерентностью в рассеянии рентгеновских лучей атомными плоскостями, принадлежащими различным блокам. Метод Ритвельда не позволяет выяснить реальное физическое состояние отдельных кристаллитов, а лишь дает возможность определить параметры, в которых содержится структурная информация, усредненная по всему объему исследуемого образца.

Для уточнения методом Ритвельда используется цифровая рентгенограмма, содержащая значения интенсивности дифракционной картины в зависимости от угла  $2\theta$  по точкам. С практической точки зрения удобно пользоваться индексом  $i$  для обозначения  $i$ -той точки дифрактограммы вместо значения угла  $2\theta$ . Тогда можно ввести уравнение

$$2\theta_i = 2\theta_0 + i \cdot \Delta 2\theta, i \in [0, \dots, N - 1], \quad (15)$$

где  $2\theta_0$  – шаг съемки,

$\Delta 2\theta$  – начальный угол съемки

$i$  – номер данной точки дифрактограммы,

$N$  – общее число точек.

Тогда измеренная в точке  $i$  интенсивность  $y$  состоит из двух составляющих:

$$y_i(\text{эксн}) = y_{s_i}(\text{эксн}) + y_{b_i}(\text{эксн}), \quad (16)$$

где  $y_i(\text{эксн})$  – наблюдаемая интенсивность в точке  $i$ ,

$y_{s_i}(\text{эксн})$  – интенсивность, определяемая структурой в точке  $i$ ,

$y_{b_i}(\text{эксн})$  – интенсивность фона в точке  $i$ .

Тогда  $N$  дискретных значений интенсивности описываются с помощью некой модельной функции с количеством уточняемых параметров  $M$  ( $M \ll N$ ). Она определяется из модели прибора и модели кристаллической структуры:

$$y_i(\text{выч}) = y_i(\text{прибор} + \text{структура}).$$

Компоненты этой модельной функции, делающие вклад в расчетную интенсивность  $y_{ci}$  в точке  $i$  дифрактограммы, собственно и составляют базовое уравнения для уточнения структуры методом Ритвельда:

$$y_{ci} = s \sum_{hkl} LP(2\theta_{hkl}) M_{hkl} |F_{hkl}|^2 F_{prof}(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} A + y_{bi}, \quad (17)$$

где  $s$  – фактор шкалы, служит для учета влияния интенсивности первичного пучка на аналитический сигнал,

$LP(2\theta_{hkl})$  – фактор Лоренца и поляризации в позиции рефлекса  $hkl$ ,

$M_{hkl}$  – фактор повторяемости плоскости  $hkl$ ,

$F_{prof}$  – профильная функция рефлекса  $hkl$  в точке  $i$ ,

$|F_{hkl}|^2$  – структурный фактор рефлекса  $hkl$ ,

$P_{hkl}$  – текстурный параметр плоскости  $hkl$ ,

$A$  – фактор поглощения,

$y_{bi}$  – интенсивность фона в точке  $i$ .

Для оптимальной сходимости разность экспериментальной и вычисленной интенсивности необходимо минимизировать нелинейным методом наименьших квадратов:

$$\sum w_i (y_i - y_{ci})^2 \rightarrow \min, \quad (18)$$

где  $w_i$  – весовой фактор в точке  $i$ .

Весовой фактор  $w_i$  можно представить как обратную дисперсию (среднеквадратичное отклонение) измеренной интенсивности в точке  $i$ , где статистическая ошибка отдельного измерения  $y_i$  (*эксп*) считается подчиняющейся распределению Пуассона:

$$w_i = \frac{1}{\sigma_i^2} = \frac{1}{y_i(\text{obs})}; \quad (19)$$

$$\sigma_i = \sqrt{y_i(\text{obs})} = \sqrt{Z \cdot t}, \quad (20)$$

где  $Z$  – число импульсов в секунду,

$t$  – время в точке  $i$  [15].

Качество подгонки полнопрофильного анализа контролируется при помощи ряда так называемых R-факторов. Самыми важными из них являются следующие [11]:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i y_i^2}}, \quad (21)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - M}{\sum w_i y_i^2}}, \quad (22)$$

$$GOF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}, \quad (23)$$

где  $y_i$ ,  $y_{ci}$  – экспериментальная и расчетная интенсивность в точке соответственно;

$N$  – число точек;

$M$  – число параметров;

$w_i$  – статистический вес точки.

Подгонку считают хорошей, когда коэффициент GOF (Goodness of fitting) близок к единице. Однако более наглядным методом оценки подгонки является графическое сравнение экспериментальной и расчетной дифрактограмм, а также адекватность использованной модели.

Важным моментом для успешного уточнения структуры является четкое разделение интенсивности рефлекса и интенсивности фона. В некоторых случаях рассеивание фона, как нежелательная компонента дифрактограммы, может быть проигнорировано или удалено. Это может быть справедливо тогда, когда фон не является свойством исследуемого вещества. Но в обычном случае аккуратное описание фона является важным пунктом при описании профиля. Для описания фона в точке  $i$  дифрактограммы существует множество подходов, основными являются интерполяция между заданными точками и аналитическая функция с уточняемыми параметрами.

### **Метод Уоррена-Авербаха**

В отличие от предыдущих методов, в данном методе основной характеристикой уширения дифракционной линии является ее форма, а не ширина. Из анализа формы дифракционного профиля  $h(x)$  можно получить сведения не только о средних размерах ОКР и микронапряжениях, но и об их параметрах распределения. Дифракционный профиль  $h(x)$  представляется в виде свёртки профилей  $f(x)$  – «физического» уширения, связанного с

неидеальностью структуры образца, и  $g(x)$  – инструментального уширения. Функция «физического» уширения также является свёрткой функций  $f_s(x)$  и  $f_D(x)$ , которые обусловлены конечным размером ОКР и микронапряжениями соответственно. Операция деконволюции, которая необходима для извлечения компонент профиля, осуществляется с использованием преобразования Фурье. Для коэффициентов Фурье двух сворачиваемых функций справедливы соотношения:

$$H(n) = F(n)G(n), \quad (24)$$

$$F(n) = F_s(n)F_D(n), \quad (25)$$

где  $n$  – номер гармоники,

$F_s(n)$ ,  $F_D(n)$ ,  $F(n)$ ,  $G(n)$ ,  $H(n)$  – комплексные в общем случае коэффициенты Фурье профилей  $f_s(n)$ ,  $f_D(n)$ ,  $f(n)$ ,  $g(n)$ ,  $h(n)$  соответственно.

Это свойство коэффициентов Фурье лежит в основе метода Уоррена-Авербаха (метода гармонического анализа) [9, 16].

Коэффициенты  $F_s(n)$  всегда вещественны, а коэффициенты  $F_D(n)$  вещественны в том случае, если положительные и отрицательные микродеформации равновероятны. Эти коэффициенты по-разному зависят от порядка отражения  $l$ :

$$\ln F_n = \ln F_n^s - 2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle, \quad (26)$$

где  $\langle Z_n^2 \rangle$  – квадрат среднеквадратичного относительного изменения расстояния между плоскостями, находящимися друг от друга на расстоянии  $n$  плоскостей.

В общем случае эта зависимость справедлива для малых значений  $n$  и  $l$  и верна для всех значений  $l$ , если отклонения  $Z_n$  распределены по Гауссу.

Построив график зависимости  $\ln F_n(l)$  от  $l^2$  при постоянном  $n$  и линейно экстраполируя его к  $l=0$ , можно определить  $\langle Z_n^2 \rangle$  по наклону касательной и  $\ln F_n^s$  по отрезку, отсекаемому этой касательной на оси ординат. Средний размер ОКР можно найти по формуле

$$-\left(\frac{dF_n^s}{dn}\right)_{n=0} = \frac{1}{\langle N \rangle}, \quad (27)$$

где  $\langle N \rangle$  – среднее число ячеек в колонне, перпендикулярной дифрагирующим плоскостям [11].

Исследование кривизны кривой  $F_n^s$  при разных  $n$  дает возможность определить  $P(n)$  – функцию распределения колонн вдоль выбранного направления по числу ячеек, так как вторая производная по  $n$  выражается непосредственно через  $p_n$ :

$$\frac{d^2 F_n^s}{dn^2} = \frac{p_n}{\langle N \rangle}. \quad (28)$$

Характер этого распределения определяется как формой отдельных кристаллитов, так и распределением кристаллитов по размерам. Функция распределения колонн ячеек может быть получена прямым дифференцированием коэффициентов Фурье  $F_n^s$  или определением нескольких моментов этой кривой.

Таким образом, для разделения влияния размеров ОКР и микронапряжений по методу гармонического анализа необходимо более одного порядка отражения от каждой системы дифрагирующих плоскостей. Неточность в определении линии фона и неизбежный обрыв профиля на конечном диапазоне может приводить к большим систематическим ошибкам в анализе профиля линий методом Уоррена-Авербаха.

## Метод Whole Powder Pattern Modeling (WPPM)

Данный метод основан на описании дифракционных профилей непосредственно в терминах физических моделей микроструктурных и решеточных дефектов, присутствующих в изучаемом материале. В отличие от описанных выше методов (в особенности методов полнопрофильного анализа) рентгенограмма не аппроксимируется аналитической профильной функцией, а синтезируется, при этом используются значения параметров моделей, имеющих четко определенный физический смысл.

Интенсивность пика в методе WPPM записывается как [17]

$$I_{\{hkl\}}(s_{hkl}) = k(s_{hkl}) \sum_{hkl} w_{hkl} \int_{-\infty}^{+\infty} C_{hkl}(L) e^{2\pi i L (s_{hkl} - \delta_{hkl})} dL, \quad (29)$$

где  $w_{hkl}$  и  $\delta_{hkl}$  – вес и смещение из Брэгговского условия (связанное с наличием дефектов упаковки) для компоненты  $(hkl)$ ,

$C_{hkl}(L)$  – Фурье-трансформанта всех типов искажений профиля, которые вносят вклад в рентгенограмму.

$C_{hkl}(L)$  представляет собой произведение Фурье-трансформант, связанных с каждым вкладом:

$$C_{hkl}(L) = T_{pV}^{IP} \cdot A_{\{hkl\}}^S \cdot A_{\{hkl\}}^D \cdot (A_{hkl}^F + iB_{hkl}^F) \cdot A_{\{hkl\}}^{APB} \cdot \dots \quad (30)$$

Члены, включенные в формулу (30), являются инструментальным профилем, определенным с использованием стандарта и описанным с помощью функции псевдо-Войта  $T_{pV}^{IP}$ , вкладом размерного эффекта  $A_{\{hkl\}}^S$ , дислокаций  $A_{\{hkl\}}^D$ , дефектов упаковки  $A_{hkl}^F + iB_{hkl}^F$  и антифазных границ  $A_{\{hkl\}}^{APB}$ . В принципе возможно включение любого источника уширений, если известен вид его Фурье-трансформанты (в т.ч. инструментальной функции в явном виде).

В этом методе, также как и в методе Ритвельда, минимизация разности между экспериментальной и расчетной рентгенограммой производится с

помощью нелинейного МНК. Существенным различием является то, что минимизируемыми параметрами в данном случае являются параметры микроструктурных моделей. Например, медиана и дисперсия размерного распределения, концентрация дислокаций и их эффективный радиус отсечки, концентрация двойниковых и деформационных дефектов упаковки, вероятность возникновения антифазной границы.

В методе WPPM предполагается, что дефекты образуют периодическую структуру, поэтому, несмотря на то, что некоторые типы дефектов вносят значительные искажения в симметрию решетки (такие как дефекты упаковки), возможно использование данных о типе решетки и ее параметре. Также метод WPPM не использует аналитических функций для описания формы дифракционных профилей, поэтому каждая точка профиля пика может считаться независимым измерением, в отличие от метода Ритвельда.

### **Программное обеспечение для определения размеров областей когерентного рассеяния и микронапряжений**

Среди обширного списка компьютерных программ для кристаллографии можно выделить класс программ, предназначенных для моделирования структур и расчета соответствующих интенсивностей рассеяния, а также сравнения теоретической и экспериментальной рентгенограмм с последующим уточнением структуры. Среди таких программ важное место занимают программы FullProf [8], PowderCell [14] и WinXRD.

#### **Программа «FullProf»**

Для обработки дифрактограмм широко применяется программа «FullProf». В ней используется метод Ритвельда (метод полнопрофильного анализа), в котором описывается профиль всей экспериментальной картины

рассеяния и проводится сравнительный анализ с теоретической рентгенограммой.

Программа «FullProf» позволяет рассчитывать дифракционные и нейтронографические данные, рассчитывать многофазные (до 16 фаз) системы, вводить поправку на поглощение падающего излучения для различной геометрии съемки. В данной программе существует несколько режимов выбора фона на дифракционной картине (фиксированный, уточняемый, приспособляемый, уточняемый рядом Фурье), а также возможность выбора профильной функции для описания формы рефлексов каждой фазы (Гаусс, Лоренц, модифицированный Лоренц, псевдо-Войт и другие) [15].

### **Программа «PowderCell»**

Программа PowderCell предназначена для моделирования дифракционных профилей от поликристаллических образцов. Она основана на методе полнопрофильного уточнения структуры, предложенном Ритвельдом. Микронапряжения и размеры ОКР в данной программе вычисляются по методу Вильямсона-Холла.

Программа PowderCell 2.4 позволяет сравнивать экспериментальные и расчетные дифрактограммы графически, используя опцию «невязка» или с помощью факторов достоверности (R-факторов), рассчитывать параметры ячейки, профильные параметры, параметры атомов (позиционные, тепловые, заселенность позиций), сдвиг нуля детектора. С помощью данной программы можно определять длины межатомных связей, координаты всех атомов в ячейке и углы между ними, имитировать различные условия дифракции (изменять длину волны излучения, расщепление дублета, геометрию эксперимента, предпочтительную ориентацию и т.д.), видеть взаимосвязь между манипуляцией со структурой и соответствующей дифрактограммой [14].

## **Программа «WinXRD»**

Программа WinXRD поставляется вместе с дифрактометром ARL X'TRA. Эта программа вычисляет размеры кристаллитов и микронапряжений по данным рентгеновской дифракции. Используются методы Шеррера, Вильямсона-Холла, Уоррена-Авербаха. Более подробная информация о данной программе приведена в расчётной части работы.

## **2 Объект и методы исследования**

### **2.1 Объект исследования**

Объектом исследования являются литий-цинковые  $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{Zn}_x\text{O}_4$  и литий-титановые ферриты  $\text{Li}_{0.5(1+x)}\text{Ti}_x\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{O}_4$ , где  $x=0.2$ , изготовленные согласно традиционной керамической технологии [18].

Исходными реагентами служили промышленные порошки  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ч.д.а.),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (х.ч.),  $\text{ZnO}$  (ч.д.а.) и  $\text{TiO}_2$  (ч.д.а.). Порошки были смешаны методом постепенного разбавления при помощи сита с диаметром отверстия 100 мкм, это обеспечило достаточную однородность смеси. Затем была проведена механоактивация в течение 60 минут при 2220 об/мин. После этого образцы были спрессованы в виде таблеток весом 1 г диаметром 15 мм. Давление прессования 200 МПа, время 3 минуты. Образцы были просинтезированы в лабораторной печи сопротивления при температуре 600 и 750 °С и времени выдержки 0, 10, 20, 30, 60 минут (для сравнительного анализа). В результате были получены литиевые ферриты  $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$  и  $\text{Li}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Fe}_{2.2}\text{O}_4$ .

Для вычисления ОКР и микронапряжений разными способами были взяты образцы, синтезированные при 750 °С и времени выдержки 60 минут. При таком режиме синтеза получают достаточно однородные, однофазные образцы, имеющие почти 100 % содержание конечного продукта. Для образцов, полученных при других режимах синтеза, вычисления ОКР и микронапряжений различными методами не проводились.

### **2.2 Методы исследования**

#### **Рентгенографический анализ**

Рентгенографический анализ – это совокупность методов исследования кристаллических веществ, основанных на отражении ими рентгеновских лучей.

Известно, что веществу в любом агрегатном состоянии свойственна та или иная степень упорядоченности. Наибольшей упорядоченностью обладают твердые кристаллические тела: они характеризуются периодическим повторением в пространстве некоторой элементарной ячейки, узлами которой являются атомы, ионы или молекулы. Расстояния между узлами в элементарной ячейке (межатомные расстояния) составляют несколько ангстрем, т.е. имеют тот же порядок, что и длины волн рентгеновских лучей. Благодаря этому при взаимодействии рентгеновских лучей с твердым телом возникает интерференция, а поскольку в кристалле атомы располагаются регулярно, возникает четкая дифракционная картина. По виду дифракционной картины можно дать характеристику кристалла. Теорию дифракции рентгеновских лучей развил Л. Брэгг в 1913 году.

В рентгенографическом анализе, использующем явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке, применяется излучение с длиной волны  $\lambda$  порядка величины межатомных расстояний в кристалле. Если любая точка (узел) кристаллической решетки способна рассеивать падающее рентгеновское излучение, то при определенных условиях между волнами, рассеянными отдельными электронами за счет разности фаз, возникает суммарная амплитуда рассеяния атомами [19]. Для нахождения условий возникновения дифракционных максимумов кристалл можно представить совокупностью параллельных, равноотстоящих друг от друга атомных плоскостей, ориентация которых в кристалле задается индексами  $(hkl)$ . В кристаллической решетке систему параллельных плоскостей можно проводить различным образом. Системам таких плоскостей будут соответствовать определенные расстояния между соседними плоскостями  $d_{hkl}$  – межплоскостные расстояния. Пусть на одну из таких систем падает под углом  $\theta$  рентгеновский луч. Он будет свободно проходить через одноатомный слой и частично отразится под тем же углом  $\theta$ . Волны, «отраженные» разными плоскостями, взаимодействуют между собой – интерферируют. Результирующая интерференции когерентных волн определяется их амплитудами и

относительными фазами. Амплитуды волн, «отраженных» плоскостями одной серии, можно считать одинаковыми, если пренебречь ослаблением рентгеновского излучения при его проникновении в глубь кристалла. Относительные фазы волн зависят от величины межплоскостного расстояния  $d_{hkl}$  и угла падения-«отражения» луча  $\theta$ . Так, разность хода лучей 1 и 2  $\Delta = AB + BC = 2d \sin \theta$ , а их относительная фаза  $\varphi = \frac{\Delta}{\lambda}$  периодична с периодом  $\lambda$ .

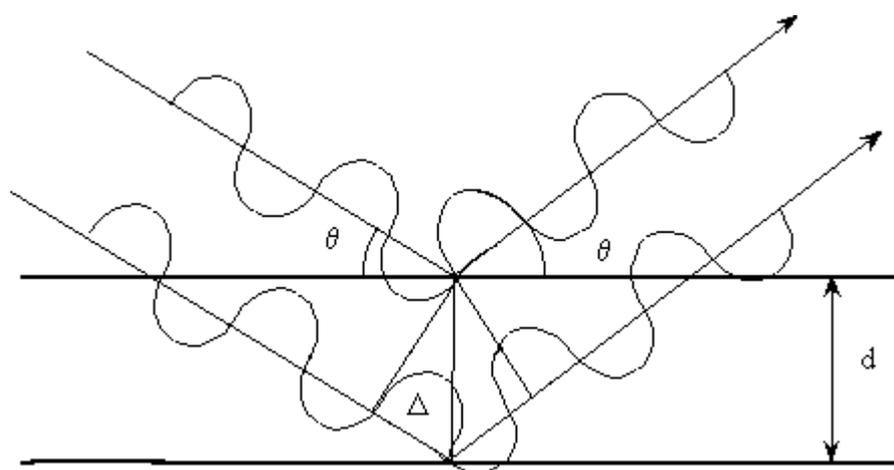


Рисунок 3 – Отражение рентгеновской волны атомными плоскостями

В общем случае соседние плоскости «отражают» в разных фазах. Для лучей 1 и 3 разность хода удваивается, для 1 и 4 - утраивается и т. д. В случае множества «отражающих» плоскостей можно подобрать такую удаленную от поверхности плоскость  $k$ , для которой  $\Delta = \lambda/2$ , т. е. она «отражает» в противоположной фазе относительно первой плоскости: лучи 1 и  $k$  гасят друг друга. Аналогично гасятся лучи 2 и  $k+1$ , 3 и  $k-2$  и т. д., т. е. интенсивность результирующей волны равна нулю. И лишь когда все плоскости «отражают» в одной фазе, т. е. разность хода составляет целое число длин волн  $\Delta = n\lambda$ , отраженные лучи будут усиливать друг друга максимальным образом. Раскрыв величину  $\Delta$ , получим уравнение Брэгга - Вульфа:

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin\theta. \quad (31)$$

При «отражении» рентгеновского излучения с длиной волны  $\lambda$  от плоскостей с межплоскостным расстоянием  $d_{hkl}$  дифракционные лучи возникают лишь под углами  $\theta = \arcsin(n\lambda / 2d_{(hkl)})$ . Целые числа  $n=1, 2, 3 \dots$ , показывающие, сколько длин волн укладывается в разности хода лучей, «отраженных» соседними плоскостями, называют порядком отражения. Из эксперимента определить порядок отражения  $n$  не всегда возможно. Поэтому обычно рассчитывается отношение  $d_{(hkl)} / n$ . В этом случае символ рентгеновского отражения будет включать и порядок отражения, т. е.  $hkl$  есть  $n(hkl)=nhknkl$ , то  $d_{(hkl)}/n=d_{(hkl)}$ , и уравнение Брэгга - Вульфа принимает вид  $\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$  [20].

Основные преимущества рентгенографического анализа заключается в том, что исследуется само твердое тело в неизменном состоянии и результатом анализа является непосредственно определение вещества или его составляющих. Рентгеновские лучи исследуют кристалл, т.е. само соединение; более того, в случае полиморфных тел рентгеновские лучи дают возможность различить отдельные модификации, свойственные данному веществу. Для исследования вещества требуется очень небольшое количество вещества, которое в процессе проведения аналитической операции не разрушается. Тело определенного химического состава в результате какого-либо физического воздействия (механического, термического) может в сильной степени изменять свои свойства. Большей частью это обуславливается изменением кристаллической структуры (фазовое превращение) или искажением этой структуры под действием внешних сил или внутренних напряжений. Дифракционные методы позволяют замечать такие изменения в состоянии атомной решетки кристалла, которые невозможно обнаружить другими методами. Определение связи между атомной структурой и свойствами вещества позволяет устанавливать рациональный контроль технологических процессов, раскрывать причины изменения этих свойств под действием того

или иного фактора, дает возможность более сознательно управлять технологическим процессом и изменять его в нужном направлении.

Рентгенографический анализ имеет несколько самостоятельных направлений:

1. Рентгеноструктурный анализ (РСА), задача которого состоит в определении параметров и качественных характеристик кристаллической решетки анализируемого вещества;

2. Рентгенофазовый анализ (РФА), задача которого состоит в определении существования фаз (качественный анализ) и их относительного содержания в анализируемом веществе (количественный анализ) [19, 21].

### **3 Экспериментальная часть**

#### **3.1 Описание установки**

Для снятия дифрактограмм применялся рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA, представляющий собой стационарный автоматизированный напольный лабораторный прибор. Принцип действия прибора основан на регистрации рентгеновского излучения, дифрагированного элементами кристаллической решетки исследуемого образца. Угловое положение линии дифракционного спектра (интерференционного максимума) подчиняется закону Вульфа-Брегга и определяется с помощью гониометра. Дифрактометры построены по оптической схеме Брэгга-Брентано.

В состав дифрактометра входят: гониометр, полупроводниковый детектор (детектор Пельтье), рентгеновская трубка, блок электроники и система управления и обработки данных. При съемке на дифрактометре образец закрепляется в центре гониометра. На образец направляется пучок лучей из источника, находящегося на окружности гониометра. Регистрация дифракционной картины осуществляется при синхронном повороте блока

детектирования и образца вокруг общей оси гониометра с требуемыми угловыми скоростями. Для поворота блоков гониометра используются сервомоторы с цифровым приводом, а для отсчета углов – оптические кодовые датчики. База гониометра выполнена из алюминиевого моноблока для обеспечения максимальной жесткости. Регулируемый радиус гониометра позволяет пользователю, в зависимости от решаемой задачи, выбрать оптимальное соотношение интенсивность/разрешение. Конструктивно дифрактометр выполнен в виде отдельных модулей, связанных между собой внутри общего корпуса и управляемых от персонального компьютера.



Рисунок 4 – Рентгеновский дифрактометр ARL X`TRA

### **Режим съемки дифрактограмм**

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился с использованием рентгеновского дифрактометра ARL X`TRA с полупроводниковым Si (Li)

Пельтье детектором на  $\text{Cu}$  излучении. Снятие дифрактограмм происходило по схеме Брэгга-Брентано в диапазоне углов  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $80^\circ$  при скорости сканирования  $0.02$  град/с. Напряжение на рентгеновской трубке (материал анода – медь) –  $37$  кВ, ток –  $35$  мА. Скорость сканирования  $1,2$  град/мин, шаг сканирования  $0,02^\circ$ . Температура окружающей среды  $25^\circ\text{C}$ .

### Расчетная часть

В ходе работы были вычислены размеры ОКР и микронапряжений различными способами: с помощью программ PowderCell и WinXRD; по методу Шеррера, по формуле Стокса-Вильсона, по формуле Вильямсона-Холла, с помощью метода Уоррена-Авербаха.

### 3.2 Вычисление размеров ОКР и микронапряжений для литий-цинкового феррита

Из базы ICDD была взята дифрактограмма литий-цинкового феррита  $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ . С помощью программы PowderCell были определены следующие параметры этого феррита:

- ширина пика на полувысоте  $FWHM=0,079$ ;
- брэгговский угол  $2\theta=35,571^\circ$ .

За стандартный образец был взят полученный в ПНИЛ ЭДИП путем традиционной керамической технологии (с многократными перемешиваниями) литий-цинковый феррит  $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ . Режим термического синтеза: температура  $800^\circ\text{C}$ , выдержка при данной температуре  $120$  мин. Данную операцию повторили  $3$  раза. В результате получен однофазный продукт с конечной формулой  $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$  с ОКР  $>100$  нм. На рентгеновском

дифрактометре ARL X`TRA были сняты дифрактограммы данного феррита. После обработки его дифрактограммы в программе PowderCell были получены значения, представленные в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры стандартного образца литий-цинкового феррита  $\text{Li}_{0,4}\text{Fe}_{2,4}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_4$ .

Пик	311 (основной)	220	440
Ширина пика на полувысоте $b$ , °	0,114	0,110	0,138
Брэгговский угол $2\theta$ , °	35,601	30,224	62,854
ОКР $D$ , нм	105		
Микронапряжения $\frac{\Delta d}{d}$	$0,4 \cdot 10^{-3}$		

Далее был исследован литий-цинковый феррит  $\text{Li}_{0,4}\text{Fe}_{2,4}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_4$ , подвергнутый механоактивации в течение 60 минут при 2220 об/мин и термическому обжигу в печи сопротивления при температуре 750 °С в течение 60 минут. На рентгеновском дифрактометре ARL X`TRA были сняты дифрактограммы данного феррита (рисунок 5). После обработки его дифрактограммы в программе PowderCell были получены значения, представленные в таблице 2.

Таблица 2 – Параметры исследуемого образца литий-цинкового феррита  $\text{Li}_{0,4}\text{Fe}_{2,4}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_4$ .

Пик	311 (основной)	220	440
Ширина пика на полувысоте $B$ , °	0,167	0,166	0,182

Продолжение таблицы 2

Пик	311 (основной)	220	440
Брэгговский угол $2\theta$ , °	35,601	30,224	62,854
ОКР $D$ , нм	63,5		
Микронапряжения $\frac{\Delta d}{d}$	$0,3 \cdot 10^{-3}$		

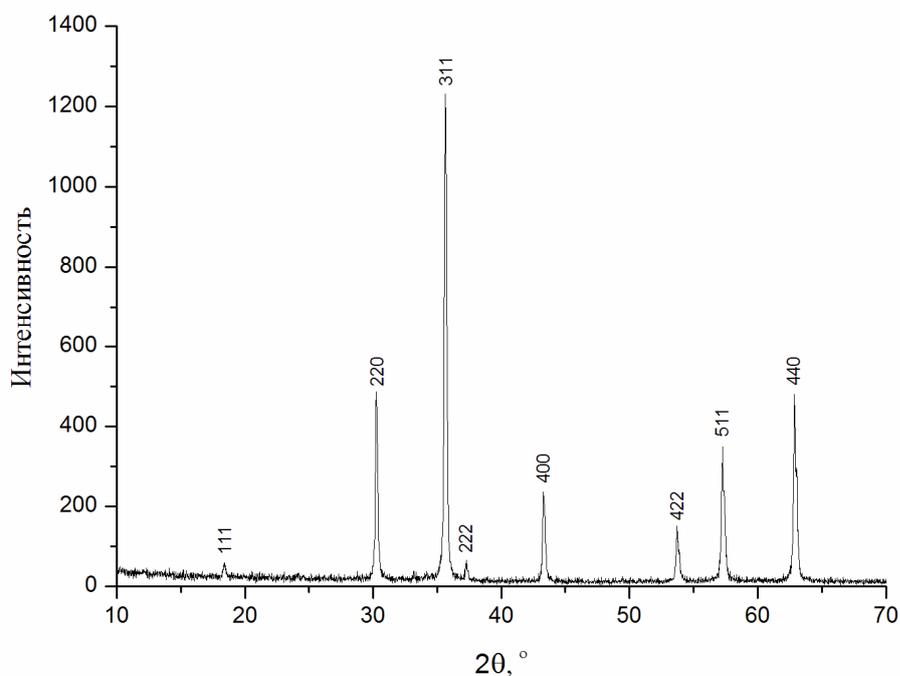


Рисунок 5 – Дифрактограмма литий-цинкового феррита, подвергнутого термическому обжигу при температуре 750 °С в течение 60 минут

**Вычисление размеров ОКР литий-цинкового феррита по методу Шеррера**

Необходимо вычислить ширину линии  $\beta$ , обусловленную размерами ОКР, для основного пика 311 [22]:

$$\beta = \frac{1}{2}(B - b + \sqrt{B(B - b)}), \quad (32)$$

где  $B$  – истинное физическое уширение линии исследуемого образца,

$b$  – истинное физическое уширение линии стандартного образца.

$$\beta = \frac{1}{2}(B - b + \sqrt{B(B - b)}) = \frac{1}{2}(0,167 - 0,114 + \sqrt{0,167(0,167 - 0,114)}) = 0,0735$$

Переведем  $\beta$  в радианы:

$$\beta_{рад.} = \frac{\beta \cdot \pi}{180}. \quad (33)$$

$$\beta_{рад.} = \frac{\beta \cdot \pi}{180} = \frac{0,0735 \cdot \pi}{180} = 0,00182$$

По формуле (3) вычислен размер ОКР:

$$D = \frac{0,97\lambda}{\beta \cos \theta} = \frac{0,97 \cdot 1,5405981 \cdot 10^{-10}}{0,00182 \cdot \cos 17,8005^\circ} = 86,38 \text{ нм.}$$

### **Вычисление микронапряжений по методу Стокса-Вильсона**

Микронапряжения были вычислены по формуле (6):

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\beta_{рад.}}{4 \operatorname{tg} \theta_{HKL}} = \frac{0,0735 \cdot \frac{\pi}{180}}{4 \operatorname{tg} 17,8005^\circ} = 2,268 \cdot 10^{-3}.$$

### **Вычисление размеров ОКР и микронапряжений литий-цинкового феррита по методу Вильямсона-Холла**

По формуле (35) [23]

$$\cos \theta_{220} / \cos \theta_{440} < \beta_{440} / \beta_{220} < \operatorname{tg} \theta_{440} / \operatorname{tg} \theta_{220}, \quad (34)$$

где  $\beta_{220}$ ,  $\beta_{440}$  – полуширины рентгеновских линий, представляющих собой разные порядки отражений от одной плоскости, получили:

$$\frac{\cos \theta_{220}}{\cos \theta_{440}} = \frac{\cos 15,112^\circ}{\cos 31,427^\circ} = \frac{0,9654}{0,8533} = 1,1314,$$

$$\frac{\beta_{440}}{\beta_{220}} = \frac{0,182}{0,166} = 1,096,$$

$$\frac{\operatorname{tg} \theta_{440}}{\operatorname{tg} \theta_{220}} = \frac{\operatorname{tg} 31,427^\circ}{\operatorname{tg} 15,112^\circ} = \frac{0,611}{0,27} = 2,263.$$

Видно, что значение отношения  $\beta_{440} / \beta_{220}$  ближе к значению отношения косинусов, по методу Вильямсона-Холла это значит, что больший вклад в уширение линий вносит измельчение блоков мозаики. ОКР в таком случае вычисляется по формуле:

$$D = \frac{\lambda}{\beta_{\text{рад}220} \cos \theta_{220}} \quad (35)$$

где  $\beta$  – физическое уширение линии 220,

$\theta$  – угол дифракции, соответствующий этой линии.

Вычислим размер ОКР по формуле (35)

$$D = \frac{\lambda}{\beta_{\text{рад}220} \cos \theta_{220}} = \frac{1,5405981 \cdot 10^{-10}}{0,166 \cdot \frac{\pi}{180} \cos 15,112^\circ} = 55,02 \text{ нм.}$$

**Методика вычисления размеров ОКР и микронапряжений согласно учебному пособию П. Г. Гринь «Рентгеноструктурные исследования синтезированных порошков и керамики сегнето-пьезоматериалов на основе системы твердых растворов  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ » [23]**

С помощью программы PowderCell были вычислены полуширины  $\beta$  и дифракционные отражения 220 и 440 исследуемого и стандартного образцов, результаты представлены в таблицах 1 и 2.

Необходимо ввести поправку на междублетное расстояние  $\theta_{\alpha_2} - \theta_{\alpha_1}$ . Для этого в «Справочнике по рентгеноструктурному анализу» [24] были найдены значения  $\delta = \theta_{\alpha_2} - \theta_{\alpha_1}$ , соответствующие углам  $\theta_{220}$  и  $\theta_{440}$  при использовании рентгеновской трубки с медным анодом.

Для исследуемого образца для пика  $\theta_{220}=15,112^\circ$  согласно справочнику междублетное расстояние  $\delta=2,4'=0,0375^\circ$ , для пика  $\theta_{440}=31,427^\circ$   $\delta=5,4'=0,0875^\circ$ .

Далее необходимо разделить междублетное расстояние на значение ширины пика на полувысоте (таблица 2):

$$\frac{\delta_{220}}{B_{220}} = \frac{0,0375}{0,166} = 0,226;$$

$$\frac{\delta_{440}}{B_{440}} = \frac{0,0875}{0,182} = 0,481.$$

На рисунке 6 отметить точки  $\frac{\delta_{220}}{B_{220}}$  и  $\frac{\delta_{440}}{B_{440}}$  на шкале абсцисс и провести вертикальную линию до пересечения с графиком, построенным для функции Коши вида  $1/(1 + \gamma x^2)^2$ .

Прочитать на оси ординат значение величины  $B_0 / B$ , соответствующее точке пересечения вертикальной линии с графиком и найти значение  $B_0$  – полуширину рентгеновской линии  $\alpha_1$ .

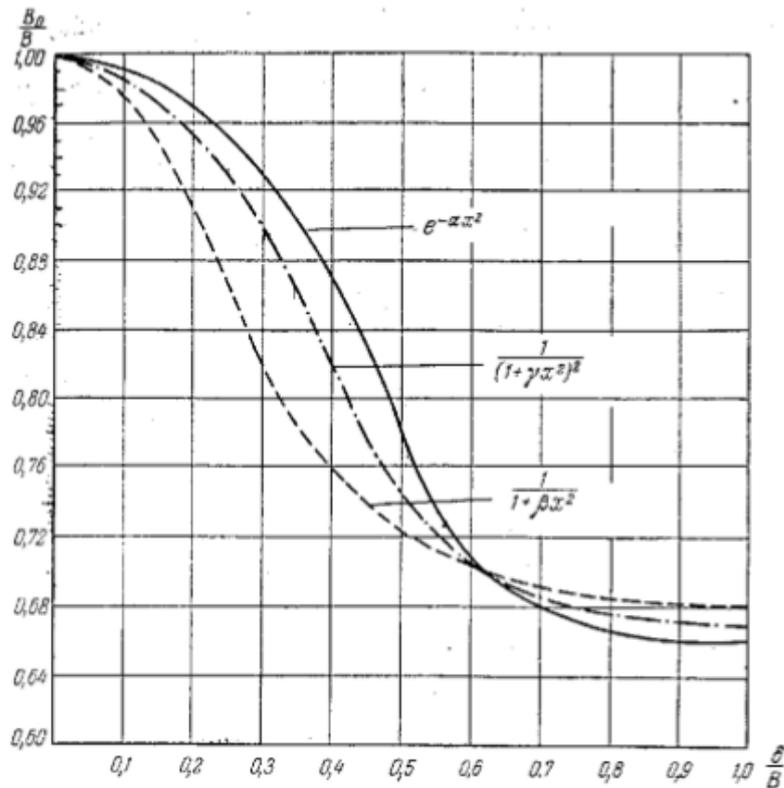


Рисунок 6 – Кривые для нахождения поправки на немонохроматичность рентгеновского излучения

Для пика 220 по графику определили значение  $B_0 / B_{220} = 0,93$ .  
Соответственно  $B_{0(220)} = B_{220} \cdot 0,93 = 0,166 \cdot 0,93 = 0,1544$ .

Для пика 440 по графику определили значение  $B_0 / B_{440} = 0,75$ .  
Соответственно  $B_{0(440)} = B_{440} \cdot 0,75 = 0,182 \cdot 0,75 = 0,1365$ .

Далее необходимо найти поправку на междублетное расстояние для стандартного образца. Для стандартного образца литий-цинкового феррита для пика  $\theta_{220} = 15,112^\circ$  согласно справочнику междублетное расстояние  $\delta = 2,4' = 0,0375^\circ$ , для пика  $\theta_{440} = 31,427^\circ$   $\delta = 5,4' = 0,0875^\circ$ .

Необходимо разделить междублетное расстояние на значение ширины пика на полувысоте (таблица 1):

$$\frac{\delta_{220}}{b_{220}} = \frac{0,0375}{0,110} = 0,341;$$

$$\frac{\delta_{440}}{b_{440}} = \frac{0,0875}{0,138} = 0,634.$$

На рисунке 6 отметить точки  $\frac{\delta_{220}}{b_{220}}$  и  $\frac{\delta_{440}}{b_{440}}$  на шкале абсцисс и провести вертикальную линию до пересечения с графиком, построенным для функции Коши вида  $1/(1 + \gamma x^2)^2$ . Прочитать на оси ординат значение величины  $b_0/b$ , соответствующее точке пересечения вертикальной линии с графиком и найти значение  $b_0$  – полуширину рентгеновской линии  $\alpha_1$ .

Для пика 220 по графику определили значение  $b_0/b_{220} = 0,875$ . Соответственно  $b_{0(220)} = b_{220} \cdot 0,875 = 0,110 \cdot 0,875 = 0,0963$ .

Для пика 440 по графику определили значение  $b_0/b_{440} = 0,695$ . Соответственно  $b_{0(440)} = b_{440} \cdot 0,695 = 0,138 \cdot 0,695 = 0,0959$ .

Рассчитываем величину физического уширения дифракционных линий 220 и 440 образца по формуле

$$\beta = 1/2 \left[ B_0 - b_0 + (B_0(B_0 - b_0))^{1/2} \right], \quad (36)$$

где  $\beta$  – физическое уширение дифракционной линии, град;

$B_0$  – полуширина дифракционной линии исследуемого образца, град;

$b_0$  – полуширина соответствующей дифракционной линии стандартного образца, град.

$$\beta_{220} = \frac{1}{2} \left[ B_0 - b_0 + (B_0 (B_0 - b_0))^{\frac{1}{2}} \right] = \frac{1}{2} \left[ 0,1544 - 0,0963 + (0,1544 \cdot (0,1544 - 0,0963))^{\frac{1}{2}} \right] = 0,0764$$

$$\beta_{440} = \frac{1}{2} \left[ B_0 - b_0 + (B_0 (B_0 - b_0))^{\frac{1}{2}} \right] = \frac{1}{2} \left[ 0,1365 - 0,0959 + (0,1365 \cdot (0,1365 - 0,0959))^{\frac{1}{2}} \right] = 0,0575$$

Нужно перевести полученные значения физических уширений  $\beta$  дифракционных линий 220 и 440 в радианы по формуле (33):

$$\beta_{рад.220} = \frac{\beta_{220} \cdot \pi}{180} = \frac{0,0764 \cdot \pi}{180} = 0,00133$$

$$\beta_{рад.440} = \frac{\beta_{440} \cdot \pi}{180} = \frac{0,0575 \cdot \pi}{180} = 0,001.$$

Рассчитали величину  $m_1 / n_1$  по формуле

$$\frac{m_1}{n_1} = 4 \left[ \left( \frac{1}{1-E} + 1 \right)^{\frac{1}{2}} \cos \left( \frac{\pi}{3} - \frac{\varphi_0}{3} \right) - 1 \right], \quad (37)$$

где  $m_1$  – часть физического уширения дифракционной линии 220 исследуемого образца, вызванная дисперсностью блоков мозаики;

$n_1$  – часть физического уширения дифракционной линии 220 исследуемого образца, вызванная микронапряжениями;

$$E = \frac{\beta_{рад440} \cos \theta_{440}}{\beta_{рад220} \cos \theta_{220}};$$

$$\varphi_0 = \arccos \left( \frac{1-E}{E} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

$$E = \frac{\beta_{pad440} \cos \theta_{440}}{\beta_{pad220} \cos \theta_{220}} = \frac{0,001 \cdot \cos 31,427^\circ}{0,00133 \cdot \cos 15,112^\circ} = 0,664$$

$$\varphi_0 = \arccos\left(\frac{1-E}{E}\right)^{\frac{1}{2}} = \arccos\left(\frac{1-0,664}{0,664}\right)^{\frac{1}{2}} = 0,78.$$

$$\frac{m_1}{n_1} = 4 \left[ \left( \frac{1}{1-E} + 1 \right)^{\frac{1}{2}} \cos\left(\frac{\pi}{3} - \frac{\varphi_0}{3}\right) - 1 \right] = 4 \left[ \left( \frac{1}{1-0,664} + 1 \right)^{\frac{1}{2}} \cos\left(\frac{\pi}{3} - \frac{0,78}{3}\right) - 1 \right] = 1,63$$

Рассчитали величину микронапряжений по формуле:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\beta_{pad220} (m_1 / n_1 + 4)}{4 \operatorname{tg} \theta_{220} (m_1 / n_1 + 2)^2}. \quad (38)$$

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\beta_{pad220} (m_1 / n_1 + 4)}{4 \operatorname{tg} \theta_{220} (m_1 / n_1 + 2)^2} = \frac{0,00133 \cdot (1,63 + 4)}{4 \operatorname{tg} 15,112^\circ (1,63 + 2)^2} = 5,26 \cdot 10^{-4}$$

Рассчитан размер ОКР по формуле:

$$D = \frac{\lambda (m_1 / n_1 - 2)}{\beta_{pad220} \cos \theta_{220} (m_1 / n_1) (m_1 / n_1 + 4)}. \quad (39)$$

$$D = \frac{\lambda (m_1 / n_1 - 2)}{\beta_{pad220} \cos \theta_{220} (m_1 / n_1) (m_1 / n_1 + 4)} = \frac{1,5405981 \cdot 10^{-10} (1,63 + 2)}{0,00133 \cdot \cos 15,112^\circ \cdot 1,63 \cdot (1,63 + 4)} = 47,39 \text{ нм.}$$

### **Вычисление размеров ОКР и микронапряжений с помощью программы WinXRD**

Размеры ОКР и микронапряжения были вычислены с помощью приложения CrystalliteSize к программе WinXRD дифрактометра ARL X'TRA.

В данной программе расчет размеров ОКР и микронапряжений можно производить по трём методам: по методу Шеррера, по методу Вильямсона-Холла и по методу Уоррена-Авербаха. Для произведения вычислений необходимо загрузить две дифрактограммы: для стандартного и для исследуемого образца. Дифрактограмма стандартного образца отображается синим цветом, дифрактограмма исследуемого образца – красным.

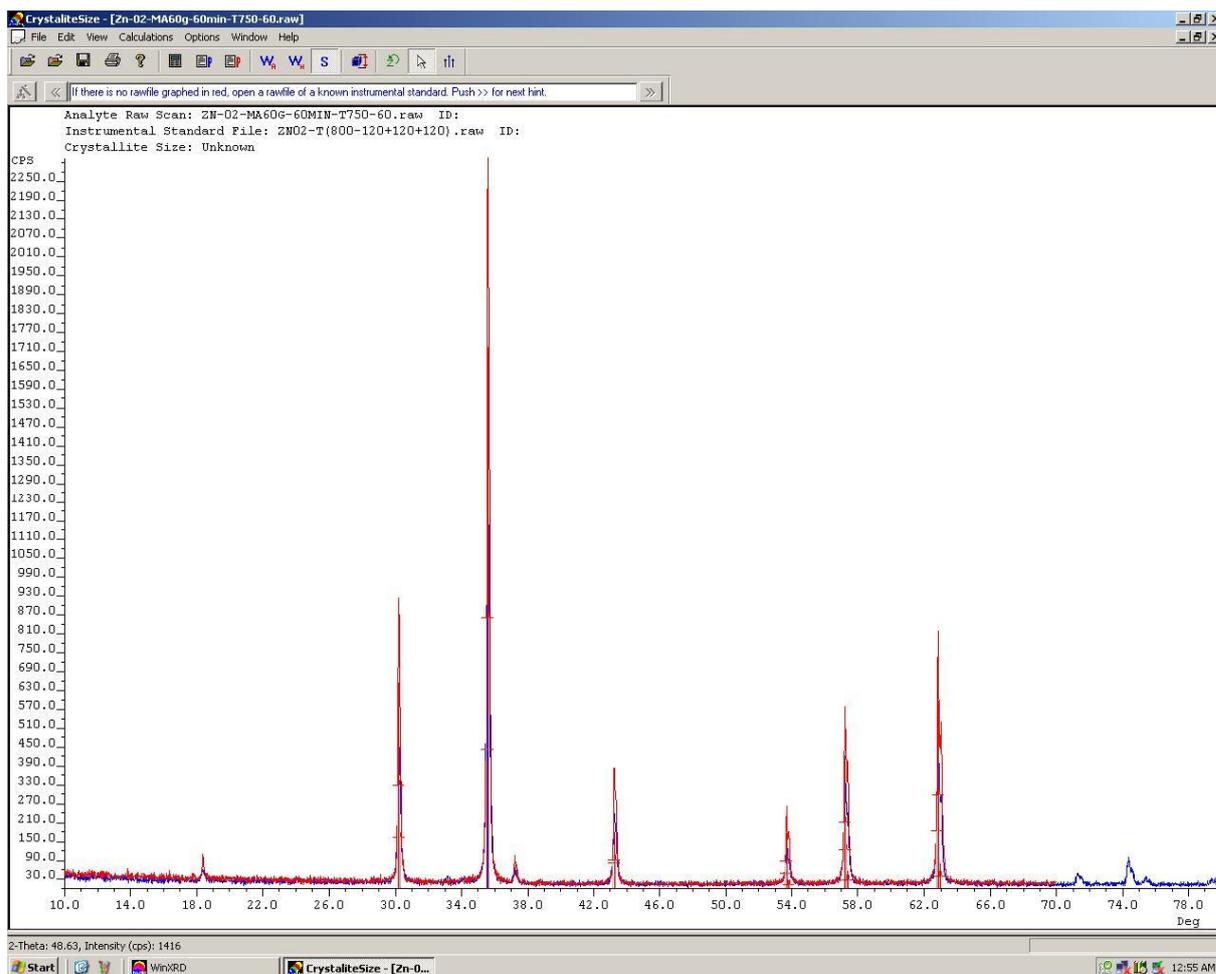


Рисунок 7 – Дифрактограммы стандартного и исследуемого образцов литий-цинкового феррита в программе WinXRD

Были вычислены размеры ОКР по методу Шеррера для некоторых пиков. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Размеры ОКР и микронапряжения, вычисленные по методу Шеррера в программе WinXRD

Пик	Размер ОКР, нм
220	200,77
311	203,2
440	302,67

По методу Вильямсона-Холла был вычислен размер ОКР, он составил 34,63 нм, а также величина микронапряжений, равная  $2,6 \cdot 10^{-3}$ .

По методу Уоррена-Авербаха для пика 220 было получено распределение размеров ОКР, получился диапазон от 16,0 до 32,0 нм с максимумом около 22,3 нм (рисунок 8).

Таким образом, были посчитаны размеры ОКР и микронапряжения различными методами, результаты представлены в таблице 4.

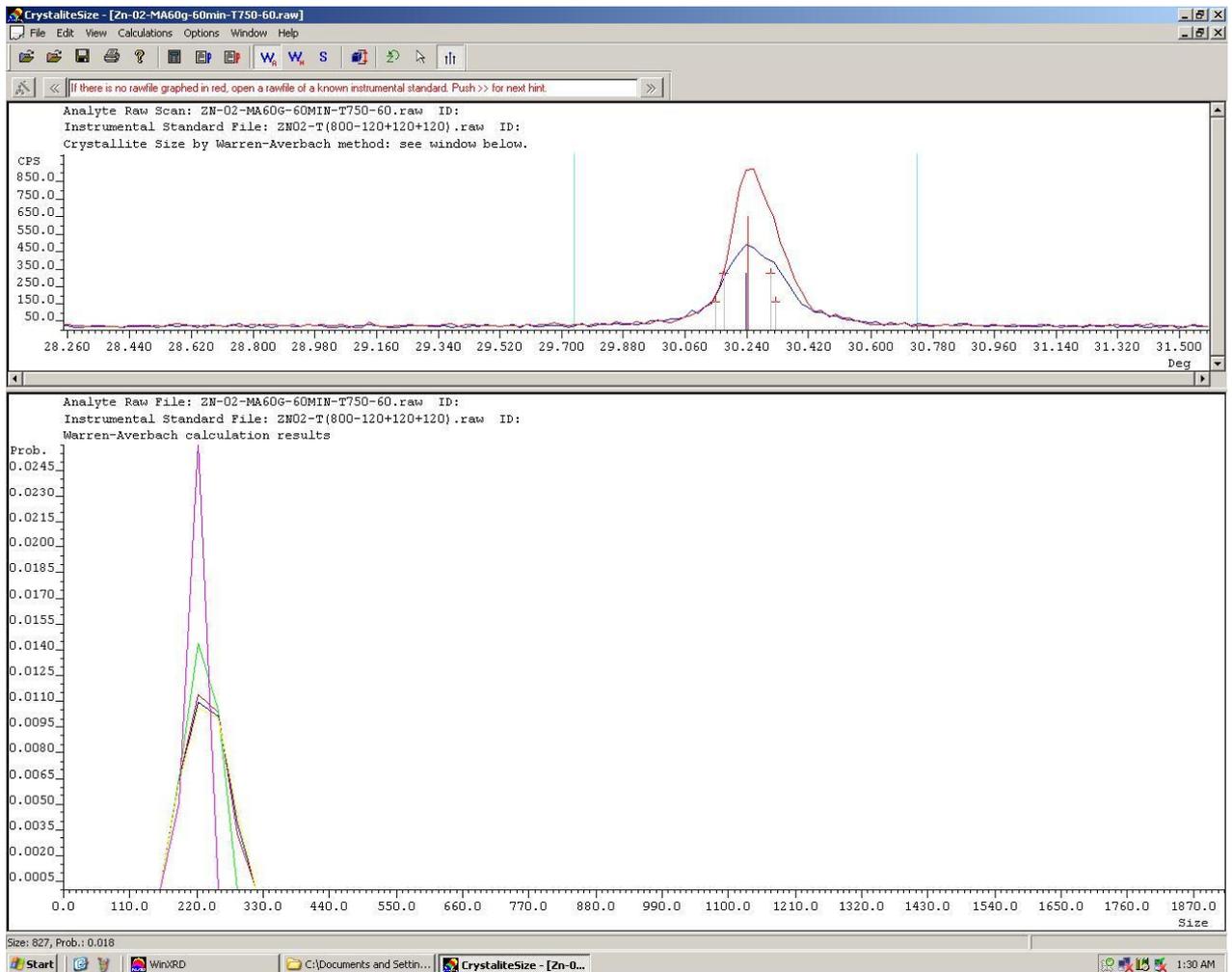


Рисунок 8 – Распределение размеров ОКР для литий-цинкового феррита, полученное по методу Уоррена-Авербаха в программе WinXRD

Таблица 4 – Значения размеров ОКР и микронапряжений литий-цинкового феррита, вычисленные различными способами

Метод вычислений	ОКР, нм	$\frac{\Delta d}{d} \cdot 10^{-3}$
Метод Вильямсона-Холла (PowderCell)	64	0,3
Метод Шеррера	86	—
Метод Вильямсона-Холла	55	—

Продолжение таблицы 4

Метод вычислений	ОКР, нм	$\frac{\Delta d}{d} \cdot 10^{-3}$	
Метод Стокса-Вильсона	–	2,3	
Методика согласно [23]	47	0,5	
Метод Вильямсона-Холла (WinXRD)	35	2,6	
Метод Уоррена-Авербаха (WinXRD)	16,0 – 32,0	–	
Метод Шеррера (WinXRD)	220	201	–
	311	203	–
	440	303	–

### 3.3 Вычисление размеров ОКР и микронапряжений для литий-титанового феррита

За стандартный образец взят полученный в ПНИЛ ЭДиП путем традиционной керамической технологии (с многократными перемешиваниями) литий-титановый феррит  $\text{Li}_{0,6}\text{Ti}_{0,2}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$ . Режим термического синтеза: температура 1000 °С, выдержка при данной температуре 120 мин. Данную операцию повторили 4 раза. В результате получен однофазный продукт с конечной формулой  $\text{Li}_{0,6}\text{Ti}_{0,2}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$  с ОКР >100 нм. На рентгеновском дифрактометре ARL X`TRA были сняты дифрактограммы данного феррита. После обработки его дифрактограммы в программе PowderCell были получены значения, представленные в таблице 5.

Таблица 5 – Параметры стандартного образца литий-титанового феррита  $\text{Li}_{0,6}\text{Ti}_{0,2}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$ .

Пик	311 (основной)	220	440
Ширина пика на полувысоте $b$ , °	0,083	0,082	0,091
Брэгговский угол $2\theta$ , °	35,699	30,306	63,04
ОКР $D$ , нм	131,04		
Микронапряжения $\frac{\Delta d}{d}$	$0,12 \cdot 10^{-3}$		

Далее был исследован литий-титановый феррит  $\text{Li}_{0,6}\text{Ti}_{0,2}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$ , подвергнутый механоактивации в течение 60 минут при 2220 об/мин и термическому обжигу в печи сопротивления при температуре 750 °С в течение 60 минут. На рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA были сняты дифрактограммы данного феррита (рисунок 9).

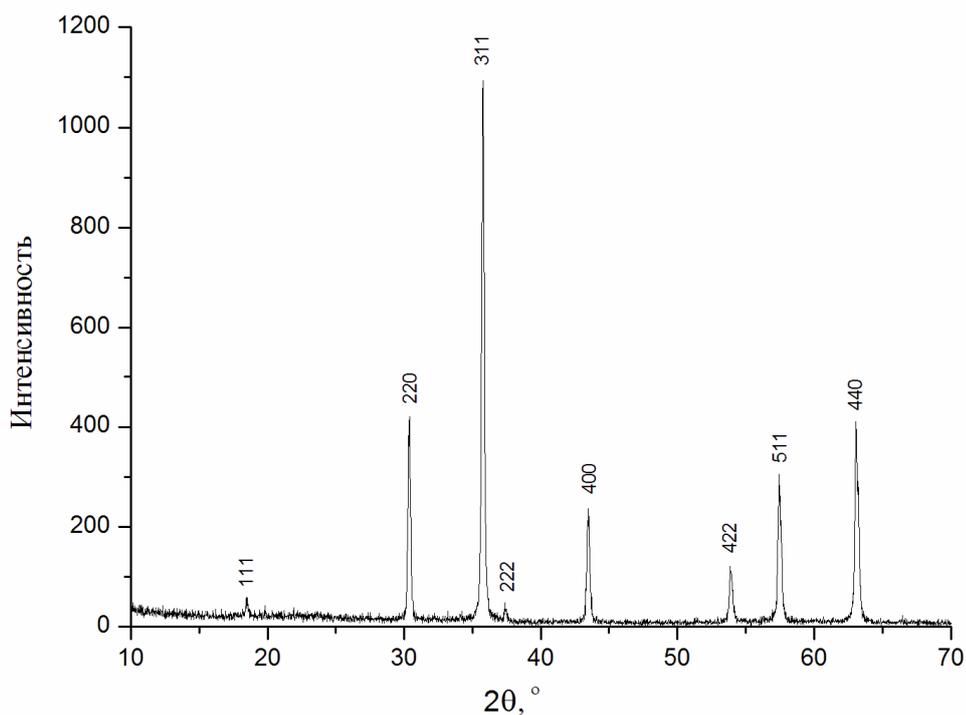


Рисунок 9 – Дифрактограмма литий-титанового феррита, подвергнутого и термическому обжигу при температуре 750 °С в течение 60 минут

После обработки его дифрактограммы в программе PowderCell были получены значения, представленные в таблице 6.

Таблица 6 – Параметры исследуемого образца литиевого феррита  $\text{Li}_{0,6}\text{Ti}_{0,2}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$ .

Пик	311 (основной)	220	440
Ширина пика на полувысоте $B, ^\circ$	0,183	0,182	0,191
Брэгговский угол $2\theta, ^\circ$	35,688	30,297	63,019
ОКР $D, \text{нм}$	67		
Микронапряжения $\frac{\Delta d}{d}$	$0,2 \cdot 10^{-3}$		

## Вычисление размеров ОКР литий-титанового феррита по методу Шеррера

Необходимо вычислить ширину линии  $\beta$ , обусловленную размерами ОКР, для основного пика 311 по формуле (32):

$$\beta = \frac{1}{2}(B - b + \sqrt{B(B - b)}) = \frac{1}{2}(0,183 - 0,083 + \sqrt{0,183(0,183 - 0,083)}) = 0,11765$$

Переведем  $\beta$  в радианы по формуле (33):

$$\beta_{\text{рад.}} = \frac{\beta \cdot \pi}{180} = \frac{0,11765 \cdot \pi}{180} = 0,00205$$

По формуле (3) вычислили размер ОКР:

$$D = \frac{0,97\lambda}{\beta \cos \theta} = \frac{0,97 \cdot 1,5405981 \cdot 10^{-10}}{0,00205 \cdot \cos 17,844^\circ} = 76,63 \text{ нм.}$$

## Вычисление размеров ОКР и микронапряжений литий-титанового феррита по методу Вильямсона-Холла

По формуле (34) получено:

$$\frac{\cos \theta_{220}}{\cos \theta_{440}} = \frac{\cos 15,1485^\circ}{\cos 31,5095^\circ} = \frac{0,9653}{0,8525} = 1,1323,$$

$$\frac{\beta_{440}}{\beta_{220}} = \frac{0,191}{0,182} = 1,049,$$

$$\frac{\text{tg} \theta_{440}}{\text{tg} \theta_{220}} = \frac{\text{tg} 31,5095^\circ}{\text{tg} 15,1485^\circ} = \frac{0,613}{0,2707} = 2,2645.$$

Видно, что значение отношения  $\beta_{440} / \beta_{220}$  ближе к значению отношения косинусов, по методу Вильямсона-Холла это значит, что больший вклад в уширение линий вносит измельчение блоков мозаики. ОКР в таком случае вычисляется по формуле (35):

$$D = \frac{\lambda}{\beta_{pad\ 220} \cos \theta_{220}} = \frac{1,5405981 \cdot 10^{-10}}{0,182 \cdot \frac{\pi}{180} \cos 15,1485^\circ} = 50,35 \text{ нм.}$$

### Вычисление микронапряжений по методу Стокса-Вильсона

Микронапряжения были вычислены по формуле (6):

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\beta_{pad}}{4 \operatorname{tg} \theta_{HKL}} = \frac{0,183 \cdot \frac{\pi}{180}}{4 \operatorname{tg} 17,844^\circ} = 2,479 \cdot 10^{-3}.$$

**Методика вычисления размеров ОКР и микронапряжений согласно учебному пособию П. Г. Гринь «Рентгеноструктурные исследования синтезированных порошков и керамики сегнето-пьезоматериалов на основе системы твердых растворов  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ » [23]**

С помощью программы PowderCell были вычислены полуширины  $\beta$  и дифракционные отражения 220 и 440 исследуемого и стандартного образцов, результаты представлены в таблицах 5 и 6.

Необходимо ввести поправку на междублетное расстояние  $\theta_{\alpha_2} - \theta_{\alpha_1}$ . Для этого в «Справочнике по рентгеноструктурному анализу» [24] были найдены значения  $\delta = \theta_{\alpha_2} - \theta_{\alpha_1}$ , соответствующие углам  $\theta_{220}$  и  $\theta_{440}$  при использовании рентгеновской трубки с медным анодом.

Для исследуемого образца для пика  $\theta_{220}=15,1485^\circ$  согласно справочнику междублетное расстояние  $\delta=2,4'=0,0375^\circ$ , для пика  $\theta_{440}=31,5095^\circ$   $\delta=5,4'=0,0875^\circ$ .

Далее необходимо разделить междублетное расстояние на значение ширины пика на полувысоте (таблица 6):

$$\frac{\delta_{220}}{B_{220}} = \frac{0,0375}{0,182} = 0,206;$$

$$\frac{\delta_{440}}{B_{440}} = \frac{0,0875}{0,191} = 0,458.$$

На рисунке 6 отметить точки  $\frac{\delta_{220}}{B_{220}}$  и  $\frac{\delta_{440}}{B_{440}}$  на шкале абсцисс и провести вертикальную линию до пересечения с графиком, построенным для функции Коши вида  $1/(1 + \gamma x^2)^2$ .

Прочитать на оси ординат значение величины  $B_0 / B$ , соответствующее точке пересечения вертикальной линии с графиком и найти значение  $B_0$  – полуширину рентгеновской линии  $\alpha_1$ .

Для пика 220 по графику определили значение  $B_0 / B_{220} = 0,95$ . Соответственно  $B_{0(220)} = B_{220} \cdot 0,95 = 0,182 \cdot 0,95 = 0,1729$ .

Для пика 440 по графику определили значение  $B_0 / B_{440} = 0,78$ . Соответственно  $B_{0(440)} = B_{440} \cdot 0,78 = 0,191 \cdot 0,78 = 0,14898$ .

Далее необходимо найти поправку на междублетное расстояние для стандартного образца. Для стандартного образца литий-титанового феррита для пика  $\theta_{220} = 15,153^\circ$  согласно справочнику междублетное расстояние  $\delta = 2,4' = 0,0375^\circ$ , для пика  $\theta_{440} = 31,52^\circ$   $\delta = 5,4' = 0,0875^\circ$ .

Необходимо разделить междублетное расстояние на значение ширины пика на полувысоте (таблица 5):

$$\frac{\delta_{220}}{b_{220}} = \frac{0,0375}{0,082} = 0,4573;$$

$$\frac{\delta_{440}}{b_{440}} = \frac{0,0875}{0,091} = 0,9615.$$

На рисунке 6 отметить точки  $\frac{\delta_{220}}{b_{220}}$  и  $\frac{\delta_{440}}{b_{440}}$  на шкале абсцисс и провести вертикальную линию до пересечения с графиком, построенным для функции Коши вида  $1/(1 + \gamma x^2)^2$ . Прочитать на оси ординат значение величины  $b_0/b$ , соответствующее точке пересечения вертикальной линии с графиком и найти значение  $b_0$  – полуширину рентгеновской линии  $\alpha_1$ .

Для пика 220 по графику определили значение  $b_0/b_{220} = 0,77$ . Соответственно  $b_{0(220)} = b_{220} \cdot 0,77 = 0,082 \cdot 0,77 = 0,06314$ .

Для пика 440 по графику определили значение  $b_0/b_{440} = 0,67$ . Соответственно  $b_{0(440)} = b_{440} \cdot 0,67 = 0,091 \cdot 0,67 = 0,06097$ .

Рассчитываем величину физического уширения дифракционных линий 220 и 440 образца по формуле (36):

$$\begin{aligned} \beta_{220} &= \frac{1}{2} \left[ B_0 - b_0 + (B_0(B_0 - b_0))^{1/2} \right] = \frac{1}{2} \left[ 0,1729 - 0,0631 + (0,1729 \cdot (0,1729 - 0,06314))^{1/2} \right] = \\ &= 0,1238 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \beta_{440} &= \frac{1}{2} \left[ B_0 - b_0 + (B_0(B_0 - b_0))^{1/2} \right] = \frac{1}{2} \left[ 0,149 - 0,06097 + (0,149 \cdot (0,149 - 0,06097))^{1/2} \right] = \\ &= 0,1013 \end{aligned}$$

Нужно перевести полученные значения физических уширений  $\beta$  дифракционных линий 220 и 440 в радианы по формуле (33):

$$\beta_{рад.220} = \frac{\beta_{220} \cdot \pi}{180} = \frac{0,1238 \cdot \pi}{180} = 0,00216$$

$$\beta_{\text{pad.440}} = \frac{\beta_{440} \cdot \pi}{180} = \frac{0,1013 \cdot \pi}{180} = 0,00177.$$

Рассчитана величина  $m_1 / n_1$  по формуле (37):

$$E = \frac{\beta_{\text{pad440}} \cos \theta_{440}}{\beta_{\text{pad220}} \cos \theta_{220}} = \frac{0,00177 \cdot \cos 31,52^\circ}{0,00216 \cdot \cos 15,153^\circ} = 0,724$$

$$\varphi_0 = \arccos\left(\frac{1-E}{E}\right)^{\frac{1}{2}} = \arccos\left(\frac{1-0,724}{0,724}\right)^{\frac{1}{2}} = 0,906.$$

$$\frac{m_1}{n_1} = 4 \left[ \left( \frac{1}{1-E} + 1 \right)^{\frac{1}{2}} \cos\left(\frac{\pi}{3} - \frac{\varphi_0}{3}\right) - 1 \right] = 4 \left[ \left( \frac{1}{1-0,724} + 1 \right)^{\frac{1}{2}} \cos\left(\frac{\pi}{3} - \frac{0,906}{3}\right) - 1 \right] = 2,32$$

Величина микронапряжения рассчитана по формуле (38)

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\beta_{\text{pad220}} (m_1 / n_1 + 4)}{4 \operatorname{tg} \theta_{220} (m_1 / n_1 + 2)^2} = \frac{0,00216 \cdot (2,32 + 4)}{4 \operatorname{tg} 15,153^\circ (2,32 + 2)^2} = 6,75 \cdot 10^{-4}$$

Размер ОКР рассчитан по формуле (39):

$$D = \frac{\lambda (m_1 / n_1 - 2)}{\beta_{\text{pad220}} \cos \theta_{220} (m_1 / n_1) (m_1 / n_1 + 4)} = \frac{1,5405981 \cdot 10^{-10} (2,32 + 2)}{0,00216 \cdot \cos 15,153^\circ \cdot 2,32 \cdot (2,32 + 4)} = 21,78 \text{ нм.}$$

### **Вычисление размеров ОКР и микронапряжений с помощью программы WinXRD**

Были вычислены размеры ОКР по методу Шеррера для некоторых пиков. Результаты представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Размеры ОКР и микронапряжения, вычисленные по методу Шеррера в программе WinXRD

Пик	Размер ОКР, нм
220	127,7
311	150,1
440	166,9

По методу Уоррена-Авербаха для пика 220 было получено распределение размеров ОКР, получился диапазон от 20,0 до 51,0 нм с максимумом около 44 нм. Для пика 311 размеры ОКР распределены от 19,0 до 51,0 нм с максимумом около 45 нм.

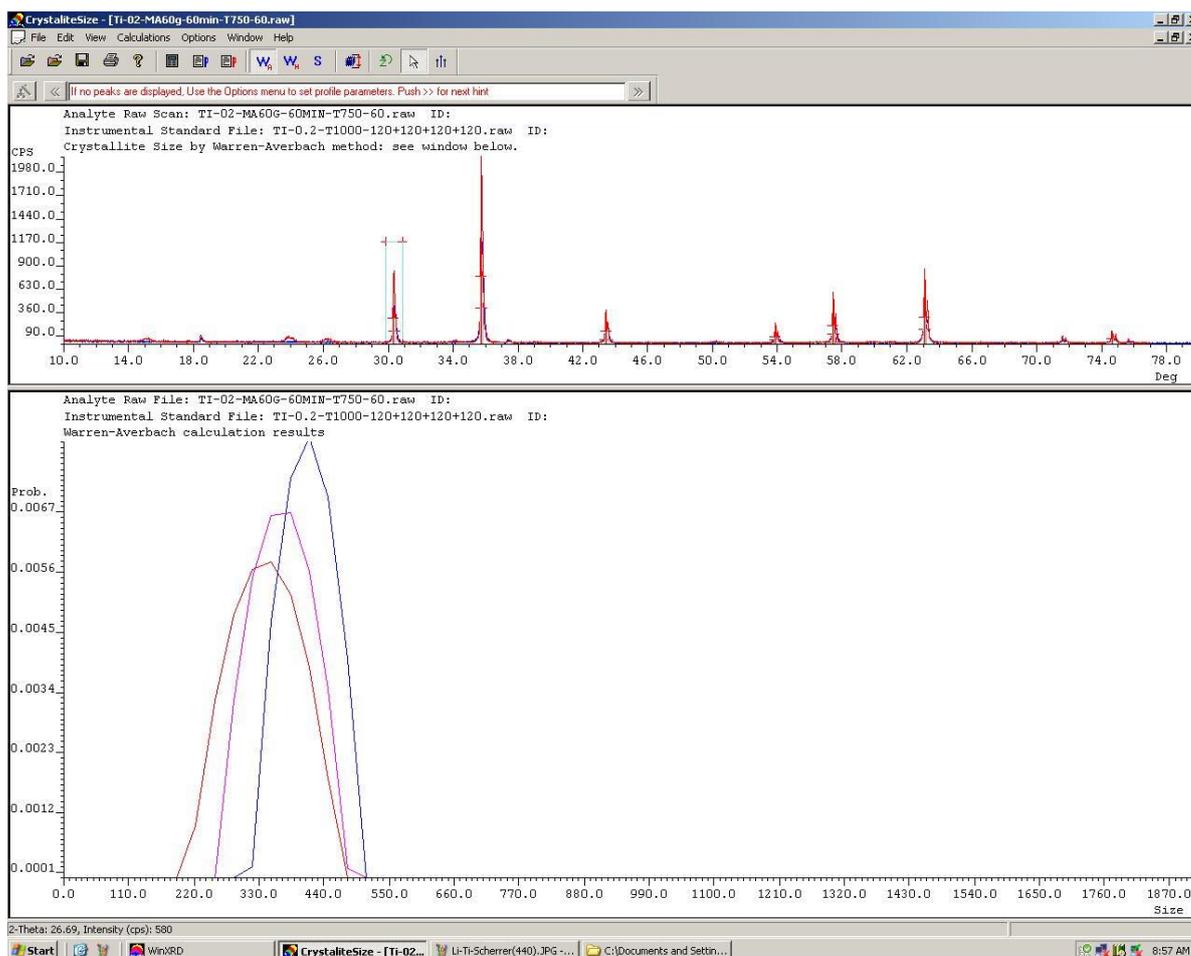


Рисунок 10 – Распределение размеров ОКР для литий-цинкового феррита (пик 220), полученное по методу Уоррена-Авербаха в программе WinXRD

Таким образом, были посчитаны размеры ОКР и микронапряжения различными методами, результаты представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Значения размеров ОКР и микронапряжений литий-титанового феррита, вычисленные различными способами

Метод вычислений		ОКР, нм	$\frac{\Delta d}{d} \cdot 10^{-3}$
PowderCell		67	0,2
Метод Шеррера		77	–
Метод Вильямсона-Холла		50	–
Метод Стокса-Вильсона		–	2,5
Методика согласно [23]		22	0,7
Метод Вильямсона-Холла (WinXRD)		–	–
Метод Уоррена-Авербаха (WinXRD)	220	20,0 – 51,0	–
	311	19,0 – 51,0	–
Метод Шеррера (WinXRD)	220	128	–
	311	150	–
	440	167	–

### 3.4 Обсуждение результатов

Значения величин ОКР и микронапряжений, вычисленных разными методами, значительно отличаются друг от друга. Это может быть объяснено особенностями метода, выбором пика и условиями съемки.

Каждый из использованных методов имеет свои преимущества и недостатки. Так, метод Шеррера очень прост и не требует использования

специального ПО. Однако этот метод учитывает только вклад ОКР в уширение пика и не учитывает влияние микронапряжений, инструментальных уширений и фона. Следует учитывать этот факт, поскольку при механоактивации влияние напряжений неизбежно. С помощью метода Шеррера можно определять размеры ОКР в широких пределах (от 1,5-2 до 150-200 нм), этот диапазон подходит для измерения размеров ОКР литиевых ферритов. На практике было выявлено, что метод Шеррера работает при измерении размеров ОКР не менее 30 нм. Также этот метод достаточно приближенный с точностью до аппроксимационных функций, а результаты вычислений получаются завышенными. Для метода Шеррера нужно знать примерную форму кристаллитов, так как это влияет на выбор константы Шеррера. Из результатов вычислений (таблицы 4 и 8) видно, что вычисленные значения ОКР по методу Шеррера, значительно выше величин, полученных другими методами.

Метод Стокса-Вильсона для вычисления микронапряжений также прост и не требует применения ПО, однако в его основу положено допущение, что уширение дифракционной линии обусловлено только наличием микронапряжений, но на практике на уширение влияет множество факторов.

Метод Вильямсона-Холла отличается тем, что позволяет оценить вклад размеров ОКР и микронапряжений в уширение, поэтому результаты вычислений получаются точнее, чем вычисления по методам Шеррера и Стокса-Вильсона. Преимуществом данного метода также является возможность учета вклада инструментального уширения в общее уширение дифракционной линии путем съёмки стандартного образца при тех же условиях съёмки, что и у исследуемого образца. Стандартный образец при этом должен иметь размеры ОКР не менее 100 нм, микронапряжения при этом должны отсутствовать или не превышать  $10^{-4}$ . Также стандартный образец должен иметь такой же коэффициент поглощения, что и исследуемый.

Существует диапазон значений размеров ОКР и микронапряжений, в котором эти значения можно определить с высокой точностью. Так, величина ОКР  $D$  должна быть не настолько большой, а значение  $\varepsilon$  не настолько малым, чтобы обусловленное ими уширение  $\beta$  стало слишком малым и практически неизмеримым. При съемке на обычном дифрактометре такая ситуация возникает при  $\beta \leq 0,1$  град  $\approx 0,002$  рад. Поэтому наибольшее значение  $D$  и наименьшее значение  $\varepsilon$  в соответствии с приведенными выше формулами составляют 150 – 200 нм и 0,02 – 0,01 %. Однако если размер ОКР очень мал (2–3 нм), то вызванное дисперсностью нанокристаллов уширение будет настолько большим, что их отделить от фона и корректно измерить уширение практически нельзя. Размеры ОКР и микронапряжения литиевых ферритов входят в данный диапазон размеров, значит, их можно корректно измерить методом Вильямсона-Холла.

В данной работе размеры ОКР и микронапряжений вычислялись по методу Вильямсона-Холла различными способами: как непосредственно по формуле, так и при помощи программ PowderCell и WinXRD. Результаты вычислений разнятся. При вычислении по формуле размер ОКР литий-цинкового феррита составил 55,02 нм, литий-титанового – 50,35 нм. При вычислении по формуле не учитывалось влияние фона и инструментальное уширение. При вычислении использовались разные порядки отражения от одной плоскости (пик 220 и 440), что позволило уменьшить погрешность.

При вычислениях по методу Вильямсона-Холла с помощью программы PowderCell размер ОКР составил 63,5 нм для литий-цинкового феррита и 67 нм для литий-титанового. При расчетах в программе PowderCell учитываются интенсивности всех пиков. Учёт интенсивностей слабых пиков зачастую приводит к большим погрешностям. Использование интенсивностей всех пиков применимо только в случаях, если частицы имеют изотропную форму, а величины микроискажений в различных кристаллографических направлениях близки.

При вычислениях по методу Вильямсона-Холла с помощью программы WinXRD размер ОКР составил 34,63 нм. При вычислениях использовались разные порядки отражения от одной плоскости (пик 220 и 440) с большой разницей в углах  $2\theta$  ( $2\theta_{220}=30,224^\circ$ ,  $2\theta_{440}=62,854^\circ$ ). Это позволяет избежать эффектов, связанных с анизотропией размеров ОКР или анизотропией микродеформаций. Недостатком программного пакета WinXRD является то, что в нём не уточняется функция фона, и фон необходимо вычитать вручную [25].

При вычислениях по методу Уоррена-Авербаха диапазон размеров ОКР для литий-цинкового феррита – от 16,0 до 32,0 нм; для литий-титанового феррита – от 19,0 до 51,0 нм. Измерения проводились только для одного пика, однако для разделения влияния размеров ОКР и микронапряжений по методу гармонического анализа необходимо более одного порядка отражения от каждой системы дифрагирующих плоскостей. Неточность в определении линии фона и неизбежный обрыв профиля на конечном диапазоне может также приводить к большим систематическим ошибкам в анализе профиля линий методом Уоррена-Авербаха. Преимуществом метода Уоррена-Авербаха является то, что с его помощью производится распределение размеров ОКР. Метод Уоррена-Авербаха не подходит для анализа литиевых ферритов в том случае, если они еще не полностью просинтезированы (наблюдаются промежуточные фазы), потому что тогда пики исходных оксидов и промежуточные фазы литиевых ферритов перекрываются, а в таком случае данный метод более склонен к ошибке.

#### 4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

Разработка НИР производится группой квалифицированных работников, состоящей из двух человек – руководителя и студента.

Целью данной выпускной квалификационной работы является оценка качества применяемых методов вычисления ОКР и микронапряжений и разработка новых рекомендаций по определению данных величин применительно к литиевым ферритам. Объектами исследования являются литий-цинковые  $\text{Li}_{0,5(1-x)}\text{Fe}_{2,5-0,5x}\text{Zn}_x\text{O}_4$  и литий-титановые ферриты  $\text{Li}_{0,5(1+x)}\text{Ti}_x\text{Fe}_{2,5-1,5x}\text{O}_4$ , где  $x=0.2$ , изготовленные по традиционной керамической технологии.

Целью раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» является определение перспективности и успешности НИИ, оценка его эффективности, уровня возможных рисков, разработка механизма управления и сопровождения конкретных проектных решений на этапе реализации.

Для достижения обозначенной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Оценить коммерческий потенциал и перспективность разработки НИИ;
2. Осуществить планирование этапов выполнения исследования;
3. Рассчитать бюджет затрат на исследования;
4. Произвести оценку научно-технического уровня исследования и оценку рисков.

К научно-исследовательским работам относятся работы поискового, теоретического и экспериментального характера, которые выполняются с целью

расширения, углубления и систематизации знаний по определенной научной проблеме и создания научного задела.

### **Технико-экономическое обоснование НИР**

Литиевые ферриты – важные материалы для различных областей СВЧ-техники. Они сочетают в себе высокую намагниченность и полупроводниковые или диэлектрические свойства, что делает их незаменимыми в радиоэлектронике и вычислительной технике.

Применение ферритов в СВЧ-технике выдвигает высокие требования не только к их электромагнитным параметрам, но и к микроструктуре материала, которая должна быть однородной в объеме одного изделия и одинаковой в партии. Свойства любого поликристаллического материала существенно зависят от размера областей когерентного рассеяния (ОКР) и от напряжений, возникающих в них. Поэтому решение задач, связанных с определением наиболее эффективных методов вычисления размеров областей ОКР и микронапряжений для литиевых ферритов, позволяет повысить экономическую и техническую эффективность производства.

#### **4.1 Планирование научно-исследовательской работы**

Планирование комплекса предполагаемых работ осуществляется в следующем порядке:

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

Перечень этапов и работ и распределение исполнителей по данным видам работ приведены в таблице 9.

Таблица 9 - Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

<b>Основные этапы</b>	<b>№ раб</b>	<b>Содержание работ</b>	<b>Должность исполнителя</b>
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель
Выбор направления Исследований	2	Выбор направления исследований	Руководитель
	3	Подбор и изучение материалов по теме	Студент
	4	Календарное планирование работ по теме	Руководитель, Студент
Теоретические и экспериментальные исследования	5	Подготовка образцов для экспериментов	Руководитель, студент
	6	Проведение экспериментов	Руководитель, студент
Обобщение и оценка результатов	7	Расшифровка данных и сравнение с имеющимися показателями	Руководитель, студент
Оформления отчета по НИР	8	Составление пояснительной записки	Студент

#### **4.2 Определение трудоемкости выполнения работ**

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  $t_{ожі}$  используется следующая формула:

$$t_{ожі} = \frac{3t_{mini} + 2t_{maxi}}{5}, \quad (40)$$

где  $t_{ожі}$  – ожидаемая трудоемкость выполнения  $i$ -ой работы человеко-дни;

$t_{mini}$  – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной  $i$ -ой работы, человеко-дни;

$t_{maxi}$  – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной  $i$ -ой работы, человеко-дни.

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

$$T_{pi} = \frac{t_{ожі}}{Ч_i}, \quad (41)$$

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

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

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

### 4.3 Разработка графика проведения научного исследования

Наиболее удобным и наглядным представлением проведения научных работ является построение ленточного графика в форме диаграммы Ганта.

Диаграмма Ганта – горизонтальный ленточный график, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ.

Для удобства построения графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни. Для этого необходимо воспользоваться следующей формулой:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{кал} \quad (42)$$

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.

Коэффициент календарности определяется по формуле:

$$k_{кал} = \frac{T_{кал}}{T_{кал} - (T_{вых} + T_{пр})}, \quad (43)$$

где  $T_{кал} = 365$  – количество календарных дней в году;

$T_{вых} = 104$  – количество выходных дней в году;

$T_{пр} = 14$  – количество праздничных дней в году.

Вычисление коэффициента календарности по формуле (43):

$$k_{кал} = \frac{T_{кал}}{T_{кал} - (T_{вых} + T_{пр})} = \frac{365}{365 - (104 + 14)} = 1,48.$$

Рассчитанные значения в календарных днях по каждой работе необходимо округлить до целого числа. Результаты расчетов представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Временные показатели проведения научного исследования

№ раб.	Исполнители	Продолжительность работ				
		$t_{min}$ , чел-дни	$t_{max}$ , чел-дни	$t_{ожг}$ , чел-дни	$T_{pi}$ , раб.дн	$T_{ки}$ , кал.дн
1	Власов В. А.	2	2	2	2	3
2	Власов В. А.	3	5	4	4	6
3	Кузнецова Т. А.	22	30	25	25	37
4	Власов В. А. Кузнецова Т. А.	4	7	5	3	4
5	Власов В. А. Кузнецова Т. А.	25	35	29	15	22
6	Власов В. А. Кузнецова Т. А.	15	22	18	9	13
7	Власов В. А. Кузнецова Т. А.	42	48	44	22	33
8	Кузнецова Т. А.	20	27	23	23	34
ИТОГО						152

На основе таблицы 10 построен календарный план-график в виде диаграммы Ганта, представленный в приложении А в таблице А.1.

#### 4.4 Бюджет научного исследования

Затраты представляют собой все производственные формы потребления денег и измеримых в денежном измерении материальных ценностей, которые служат непосредственной производственной целью.

Рассчитываем смету расходов, включая затраты на приобретение необходимого оборудования для разработки проекта и текущие расходы. Затраты, образующие себестоимость продукции (работ, услуг), группируются в соответствии с их экономическим содержанием по следующим элементам:

$$K_{\text{проекта}} = I_{\text{мат}} + I_{\text{ам.техн.}} + I_{\text{зн}} + I_{\text{соц.отч.}} + I_{\text{накл.расх}} + I_{\text{прочие}} \quad (44)$$

Материальные затраты отражают стоимость приобретенных материалов и сырья, которые входят в состав вырабатываемой продукции, образуя ее основу, или являются необходимыми компонентами при изготовлении продукции.

Расчет материальных затрат осуществляется по следующей формуле:

$$Z_m = (1 + k_T) \cdot \sum_{i=1}^m C_i \cdot N_{\text{расх.}i} \quad (45)$$

где  $k_T$  – коэффициент, учитывающий транспортно-заготовительные расходы (принимается в пределах 15 – 25% от стоимости материалов);

$m$  – количество видов материальных ресурсов, потребляемых при выполнении научного исследования;

$C_i$  – цена приобретения единицы  $i$ -го вида потребляемых материальных ресурсов (руб./шт., руб./кг, руб./м, руб./м<sup>2</sup> и т.д.);

$N_{\text{расх.}i}$  – количество материальных ресурсов  $i$ -го вида, планируемых к использованию при выполнении научного исследования (шт., кг, м, м<sup>2</sup> и т.д.).

Таблица 11 – Материальные затраты

Наименование	Единица измерения	Количество $N_{расч.i}$	Цена за ед. $C_i$ , руб.	Затраты на материалы $Z_m$ , руб.
Оксид железа	Кг	0,1	64	7
Оксид цинка	Кг	0,1	232	27
Оксид титана	Кг	0,1	143	17
Карбонат лития	Кг	0,1	1460	168
Бумага	Пачка	1	150	173
Итого				392

Для проведения научно-исследовательской работы требуются следующие виды оборудования: рентгеновский дифрактометр ARL X`TRA, планетарная мельница АГО-2С, высокоточные лабораторные весы Shimadzu AUW 220D, лабораторная печь сопротивления, персональный компьютер. Все оборудование принадлежит ПНИЛ ЭДиП, поэтому личных материальных затрат нет.

Таблица 12 – Расчет бюджета затрат на приобретение спецоборудования для научных работ

Наименование	Единицы измерения	Количество	Цена за ед., тыс. руб.	Общая стоимость, тыс. руб.
Рентгеновский дифрактометр ARL X`TRA	Шт	1	7000	7000
Планетарная мельница АГО-2С	Шт	1	400	400
Весы Shimadzu AUW 220D	Шт	1	143	143

Продолжение таблицы 12

Наименование	Единицы измерения	Количество	Цена за ед., тыс. руб.	Общая стоимость, тыс. руб.
Печь сопротивления	Шт	1	1300	1300
Компьютер	Шт	1	30	30
Итого				8873

Срок полезного использования каждого вида оборудования:

Рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA – по пятой группе срок полезного использования свыше 7 до 10 лет.

Планетарная мельница АГО-2С – по пятой группе срок полезного использования свыше 7 до 10 лет.

Лабораторные весы Shimadzu AUW 220D – по третьей группе срок полезного использования от 3 до 5 лет.

Печь сопротивления – по пятой группе срок полезного использования свыше 7 до 10 лет включительно.

Компьютер – по второй группе (машины офисные прочие) свыше 2 лет до 3 лет включительно.

Амортизация основных фондов – сумма амортизационных отчислений на полное восстановление основных производственных фондов, вычисленная исходя из их балансовой стоимости и утвержденных норм амортизации. Корректно при расчете затрат учитывать в году приобретения и в последующие годы только ту часть затрат, которая происходит от старения основных фондов в каждом году.

Необходимо рассчитать амортизацию оборудования  $I_{ам.обор}$  по следующей формуле:

$$I_{ам.обор.} = \left( \frac{T_{исп.обор.}}{365} \right) K_{обор.} \cdot H_a, \quad (46)$$

где  $T_{исп.обор.}$  – время использования оборудования;

365 дней – количество дней в году;

$K_{обор.}$  – стоимость оборудования;

$H_a$  – норма амортизации,

$$H_a = \frac{1}{T_{с.с.обор.}} \quad (47)$$

где  $T_{с.с.обор.}$  – срок службы оборудования.

Рассчитаем амортизацию для каждого вида оборудования по формулам (46) и (47):

$$I_{ам.дифрактометра} = \left(\frac{T_{исп.}}{365}\right) K_{дифрактометра} \cdot H_a = \left(\frac{1}{365}\right) \cdot 7000000 \cdot \frac{1}{10} = 1918 \text{ руб.}$$

$$I_{ам.мельница} = \left(\frac{T_{исп.}}{365}\right) K_{мельница} \cdot H_a = \left(\frac{1}{365}\right) \cdot 400000 \cdot \frac{1}{10} = 110 \text{ руб.}$$

$$I_{ам.весы} = \left(\frac{T_{исп.}}{365}\right) K_{весы} \cdot H_a = \left(\frac{1}{365}\right) \cdot 143000 \cdot \frac{1}{5} = 78 \text{ руб.}$$

$$I_{ам.печь} = \left(\frac{T_{исп.}}{365}\right) K_{печь} \cdot H_a = \left(\frac{1}{365}\right) \cdot 1300000 \cdot \frac{1}{10} = 356 \text{ руб.}$$

$$I_{ам.компьютер} = \left(\frac{T_{исп.}}{365}\right) K_{компьютер} \cdot H_a = \left(\frac{1}{365}\right) \cdot 30000 \cdot \frac{1}{3} = 27 \text{ руб.}$$

$$\sum I_{ам.обор.} = I_{ам.дифрактометра} + I_{ам.мельница} + I_{ам.весы} + I_{ам.печь} + I_{ам.компьютер} = 1918 + 110 + 78 + 356 + 27 = 2489 \text{ руб.}$$

### **Расчет заработной платы и отчислений во внебюджетные фонды**

Заработная плата рассчитывается в соответствии с занятостью исполнителей, с учетом районного и тарифного коэффициентов исполнителей. Величина расходов по заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы окладов и тарифных ставок. В

состав основной заработной платы включается премия, выплачиваемая ежемесячно и составляющая 20-30% от тарифа или оклада.

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

$$Z_{\text{ЗП}} = Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}, \quad (48)$$

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

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

Согласно «Положению об оплате труда» ТПУ оклад старшего научного сотрудника (кандидат наук) составляет 23713,51 руб. (без учета районного коэффициента).

Месячный должностной оклад работника (основная заработная плата):

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{мс}} (1 + k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) \cdot k_{\text{р}}, \quad (49)$$

где  $Z_{\text{мс}}$  – заработная плата по тарифной ставке;

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

$k_{\text{д}}$  – коэффициент доплат и надбавок, 15 – 20%;

$k_{\text{р}}$  – районный коэффициент (для Томска равен 1,3).

Таким образом, основная заработная плата по формуле (49) составляет

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{мс}} (1 + k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) \cdot k_{\text{р}} = 23713,51(1 + 0,3 + 0,2) \cdot 1,3 = 46241,35 \text{ руб.}$$

Дополнительная заработная плата вычисляется по формуле:

$$Z_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}}, \quad (50)$$

где  $k_{\text{доп}}$  – коэффициент дополнительной заработной платы, равный 0,15 – 0,2.

По формуле (50) дополнительная заработная плата составляет

$$Z_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}} = 0,15 \cdot 46241,35 = 6936,2 \text{ руб.}$$

По формуле (48) заработная плата составляет

$$Z_{\text{ЗП}} = Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}} = 46241,35 + 6936,2 = 53177,55 \text{ руб.}$$

Срок исполнения проекта составляет 9 месяцев. Тогда фонд заработной платы за данный срок составит

$$\Phi_{ЗП} = 9 \cdot З_{ЗП} = 9 \cdot 53177,55 = 478597,95 \text{ руб.}$$

Отчисления на социальные нужды выражаются в виде единого социального налога, который включает в себя обязательные отчисления по установленным законодательством нормам органам государственного социального страхования, пенсионного фонда, государственного фонда занятости и медицинского страхования.

Единый социальный налог – 30%. Для учреждений, ведущих образовательную и научную деятельность, введена пониженная ставка – 27,1%

Рассчитываем отчисления на социальные нужды ( $I_{\text{соц.отч.}}$ ):

$$I_{\text{соц.отч.}} = ECH = 0,271 \cdot \Phi_{ЗП} = 0,271 \cdot 478597,95 = 129700 \text{ руб.}$$

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не входящие в предыдущие статьи расходов.

Примем величину коэффициента накладных расходов в размере 16%. Тогда

$$З_{\text{накл}} = (392 + 2489 + 478597,95 + 129700) \cdot 0,16 = 97788,632 \text{ руб.}$$

Рассчитываем себестоимость проекта ( $K_{\text{проекта}}$ ):

$$K_{\text{проекта}} = З_{\text{м}} + I_{\text{ам.обор.}} + \Phi_{ЗП} + I_{\text{соц.отч.}} + З_{\text{накл.}} \quad (51)$$

$$K_{\text{проекта}} = З_{\text{м}} + I_{\text{ам.обор.}} + \Phi_{ЗП} + I_{\text{соц.отч.}} + З_{\text{накл.}} = 392 + 2489 + 478597,95 + 129700 + 97789 = 708968 \text{ руб.}$$

Рассчитываем плановые накопления (ПР). Стоимость проекта включает в себя 30% прибыли, таким образом:

$$ПР = 0,3 \cdot K_{\text{проекта}} = 0,3 \cdot 708968 = 212690,4 \text{ руб.}$$

Рассчитываем стоимость проекта (Ц):

$$Ц = K_{\text{проекта}} + ПР = 708968 + 212690,4 = 921658,4 \text{ руб.}$$

Таблица 13 – Смета затрат на научно-исследовательскую работу

Виды затрат	Обозначение	Сумма затрат, руб.
Материальные затраты	$Z_m$	392
Амортизация оборудования	$I_{ам,обор}$	2489
Затраты на оплату труда	$\Phi_{зп}$	478598
Отчисления на социальные нужды	$I_{соц.отч}$	129700
Накладные расходы	$I_{накл.расх}$	97789
Себестоимость проекта	$K_{проекта}$	708968
Плановые накопления (прибыль)	$ПР$	212690,4
Стоимость проекта (цена)	$Ц$	921658,4

#### 4.5 Оценка целесообразности исследования

##### Оценка научно-технического уровня следования

Для определения научно-технического уровня проекта, его научной ценности, технической значимости и эффективности необходимо, рассчитать коэффициент научно-технического уровня (НТУ).

Коэффициент НТУ рассчитывается при помощи метода балльных оценок. Суть метода состоит в присвоении каждому из признаков НТУ определенного числа баллов по принятой шкале. Общую оценку приводят по сумме баллов по всем показателям с учетом весовых характеристик.

Формула для определения общей оценки:

$$НТУ = \sum_{i=1}^n k_i \cdot P_i \quad (52)$$

где  $k_i$  – весовой коэффициент  $i$  – го признака;

$P_i$  – количественная оценка  $i$  – го признака.

Таблица 14 – Весовые коэффициенты НТУ

<b>Признаки НТУ</b>	<b>Весовой коэффициент</b>
Уровень новизны	0,8
Теоретический уровень	0,7
Возможность реализации	0,6

Таблица 15 – Шкала оценки новизны

<b>Баллы</b>	<b>Уровень</b>
1-4	Низкий НТУ
5-7	Средний НТУ
8-10	Сравнительно высокий НТУ
11-14	Высокий НТУ

Таблица 16 – Значимость теоретических уровней

<b>Характеристика значимости теоретических уровней</b>	<b>Баллы</b>
Разработка нового метода	10
Глубокая разработка проблем, многосторонний анализ	8
Разработка численных экспериментов	6
Элементарный анализ результатов исследования	3

Таблица 17 – Возможность реализации по времени и масштабам

<b>Время реализации</b>	<b>Баллы</b>
В течение первых лет	10
От 5 до 10 лет	4
Свыше 10 лет	2

$$НТУ = \sum_{i=1}^n k_i \cdot P_i = (0,8 \cdot 9) + (0,7 \cdot 8) + (0,6 \cdot 10) = 18,8$$

По полученным значениям коэффициента научно-технического уровня (НТУ) можно сказать о достаточно высоком научно-техническом уровне исследования, его научной ценности, технической значимости и эффективности.

### Оценка возможных рисков

Определение рисков является одним из важнейших моментов при создании проекта. Учет рисков даст возможность избежать опасных факторов, которые негативно отражаются на внедрении в жизнь проекта.

При оценке важности рисков оценивается вероятность их наступления ( $P_i$ ) по шкале от 0 до 100 процентов, где 100 – наступит точно, 75 – скорее всего наступит, 50 – ситуация неопределенности, 25 – риск скорее всего не наступит, 0 – риск не наступит. Оценка важности риска оценивается весовым коэффициентом ( $w_i$ ). Важность оценивается по 10-балльной шкале  $b_i$ . Сумма весовых коэффициентов должна равняться единице. Оценка важности рисков приведена в таблицах 18 – 22.

Таблица 18 – Социальные риски

№	Риски	$P_i$	$b_i$	$w_i$	$P_i \cdot w_i$
1	Низкая квалификация персонала	0	2	0,061	0
2	Непросвещенность предприятий о данном методе	50	4	0,168	8,928
3	Несоблюдение техники безопасности	25	6	0,23	6,25
4	Увеличение нагрузки на персонал	50	4	0,168	8,928
	Сумма		16	0,627	24,1

Таблица 19 – Экономические риски

№	Риски	$P_i$	$b_i$	$w_i$	$P_i \cdot w_i$
1	Инфляция	100	2	0,029	1,960
2	Экономический кризис	25	3	0,049	0,980
3	Непредвиденные расходы в плане работ	25	5	0,126	5,862
4	Сложность выхода на мировой рынок	75	6	0,136	10,29
	Сумма		16	0,34	19,92

Таблица 20 – Технологические риски

№	Риски	$P_i$	$b_i$	$w_i$	$P_i \cdot w_i$
1	Возможность поломки оборудования	25	6	0,24	5,25
2	Низкое качество поставленного оборудования	25	8	0,313	7,0357
	Сумма		14	0,553	12,286

Таблица 21 – Научно-технические риски

№	Риски	$P_i$	$b_i$	$w_i$	$P_i \cdot w_i$
1	Развитие конкурентных методов	50	5	0,135	8,936
2	Отсутствие результата в установленные сроки	25	6	0,123	6,25
3	Несвоевременное патентование	25	8	0,176	3,657
	Сумма		19	0,434	18,843

Таблица 22 – Общие риски

№ п/п	Риски	$b_i$	$w_i$	$b_i \cdot w_i$
1	Социальные	16	0,627	10,03
2	Экономические	16	0,34	5,44
3	Технологические	14	0,553	7,742
4	Научно-технические	19	0,434	8,246
	Итого			31,458

Расчет рисков дает общую оценку в 31,458. Эта цифра говорит о том, что проект имеет право на жизнь, хотя и не лишен вероятных препятствий.

В экономическом разделе выпускной квалификационной работы было проведено планирование и составлены графики научно технического исследования. Всего требуется 152 рабочих дней на реализацию научно технического исследования. Составлена смета затрат на научно техническое исследование. Проведен расчет амортизационных вложений, расчет заработной платы, эксплуатационные и накладные расходы. Величина затрат на реализацию НТИ составила 921658,4 рублей

## 5 Социальная ответственность

### 5.1 Профессиональная ответственность

Объектами исследования являются литий-цинковые и литий-титановые ферриты, изготовленные по традиционной керамической технологии. Литиевые ферриты исследовались методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа. В данном исследовании определяется метод, наиболее подходящий для вычисления размеров ОКР и микронапряжений литиевых ферритов. Применение результатов данного исследования позволит повысить качество синтезированных ферритов.

Для проведения рентгенофазового анализа необходимо исследуемое вещество (феррит), рентгеновский дифрактометр, а также персональный компьютер.

Для выявления опасных и вредных производственных факторов использовался ГОСТ 12.0.03-2015 «Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Опасные и вредные производственные факторы. Классификация».

В таблице 23 представлены опасные и вредные факторы, возникающие при проведении рентгенофазового анализа.

Таблица 23 – Опасные и вредные факторы, возникающие при проведении рентгенофазового анализа

Источник фактора, наименование видов работ	Факторы (по ГОСТ 12.0.03-2015)		Нормативные документы
	Вредные	Опасные	
1. Проведение РФА с помощью рентгеновского дифрактометра	1. Повышенный уровень ионизирующего излучения	Электрический ток	СанПиН 2.6.1.2523-09. Нормы радиационной безопасности НРБ-99/2009

Продолжение таблицы 23

Источник фактора, наименование видов работ	Факторы (по ГОСТ 12.0.03-2015)		Нормативные документы
	Вредные	Опасные	
1. Проведение РФА с помощью рентгеновского дифрактометра	2. Отклонение параметров микроклимата от нормативных		СанПиН 2.6.1.3289-15 ГОСТ Р 12.1.019-2009 ССБТ ГОСТ Р МЭК 61140-2000. СН 2.2.4/2.1.8.562-96. 2.2.4.
2. Обработка дифрактограмм при помощи персонального компьютера	Повышенный уровень электромагнитного излучения	Электрический ток	СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 СанПиН 2.2.4.1191-03

Рентгенофазовый анализ проводится для идентификации различных кристаллических фаз и определение их относительных концентраций в смесях на основе анализа дифракционной картины, регистрируемой от исследуемых порошковых образцов. РФА проводится при помощи специального рентгеновского дифрактометра. В данной работе использовался дифрактометр ARL X`TRA. Дифрактометр рентгеновский ARL X`TRA предназначен для проведения рентгеноструктурных и рентгенофазовых исследований кристаллических материалов. Физической основой дифрактометра является рентгеновская трубка, напряжение на которую подается от источника питания ARL GenX. Аппарат обеспечивает работу с рентгеновскими трубками типа MC61-04x12.

В состав дифрактометрической установки также входят источник бесперебойного питания (ИБП) Powerware 9155 и система водяного охлаждения Cosmotec. Электрическое питание рентгеновского дифрактометра осуществляется через источник бесперебойного питания от однофазной сети переменного тока напряжением  $(220 + 40)$  В и частотой  $(50 + 1)$  Гц. Сам источник бесперебойного питания Powerware 9155 и рефрижератор Cosmotec питаются от трёхфазной сети переменного тока напряжением 380 В и частотой 50 Гц.

Дифрактометр ARL X'TRA по степени радиационной опасности, согласно СанПиН 2.6.1.3289-15, относится ко второй группе. Рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA относится к аппаратам типа А и должен быть установлен в специальном помещении. Пол в помещении должен быть покрыт непроводящим электрический ток материалом на непроводящем настиле. Влажность в помещении должна составлять 70%. Помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией, обеспечивающей удаление озона, оксида азота и избытка тепла; водопроводом и сливом, обеспечивающим расход воды на рентгеновскую трубку не менее 4 л/мин при давлении не менее 4 атм.; электроснабжением, обеспечивающим требуемую потребляемую мощность, аварийным отключением с током срабатывания 35А и надежным заземлением.

Для предотвращения облучения рентгеновским излучением запрещается включение высокого напряжения при снятых щитах высоковольтного источника питания (ВИП) и искусственно заблокированных кнопках. Для предотвращения поступления свинца в организм персонала необходимо не использовать защитные устройства из свинцовой резины после истечения срока эксплуатации, указанного в технических условиях; поверхность защитных экранов из свинца покрыть двойным слоем масляной краски; после окончания работы, требующей контакта кожи рук с изделиями из свинца или свинцовой

резины, мыть руки теплой водой с мылом. Необходимо ежедневно проводить влажную уборку помещения и вытирать пыль с приборов и оборудования.

Проведение работ на электроустановках осуществляется в строгом соответствии с «Правилами технической эксплуатации электроустановок потребителей», «Правилами техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей» и «Правилами техники безопасности и производственной санитарии в электронной промышленности». Последние учитывают особенности отрасли и специфику радиоэлектронного оборудования.

По нормативным документам ГОСТ Р 12.1.019-2009 ССБТ. «Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты» вредное и опасное влияния на людей электромагнитных полей, электрического тока и электрической дуги выявляются в виде профессиональных заболеваний и электротравм. Степень вредного и опасного влияния на организм человека электромагнитного поля, электрического тока и электрической дуги зависит от величины и рода тока и напряжений, частоты электрического тока, пути тока через тело человека, продолжительности воздействия электромагнитного поля или электрического тока на организм человека и условий внешней среды. Для защиты от прикосновения к токоведущим частям применимо соблюдать следующие действия и предметы: защитные оболочки, безопасное расположение токоведущих частей, изоляцию токоведущих частей (основная, дополнительная, усиленная, двойная), изоляцию рабочего места, малое напряжение, защитное отключение, электрическое разделение, предупредительную сигнализацию, блокировки, знаки безопасности. Источниками поражения током являются состояние электропроводки, выключателей, штепсельных розеток, при помощи которых оборудование включается в сеть, и заземления. В лаборатории должны применяться следующие меры защиты от поражения электрическим током: недоступность токоведущих частей для случайного прикосновения, все токоведущие части

изолированы и ограждены, а ограждение имеет блокировку, отключающую подачу электроэнергии в случае снятия ограждения. Токоведущие части должны быть надежно изолированы, применены защитные ограждения (кожухи, крышки, сетки и т.д.), токоведущие части должны быть расположены на недоступной высоте. В установках напряжением до 1000 В достаточную защиту обеспечивает применение изолированных проводов.

Основная часть исследовательской работы будет проводиться за персональным компьютером. Помещения, в которых будет проводиться работа за компьютером, должны иметь естественное и искусственное освещение. Освещенность на поверхности стола в зоне работы должна быть 300 - 500 лк. Освещение не должно создавать бликов на поверхности экрана. Освещенность поверхности экрана не должна быть более 300 лк. Коэффициент пульсации не должен превышать 5%. [СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03].

Микроклимат производственного помещения измеряется при помощи заранее установленных показателей. К их числу относятся температура воздуха и поверхностей, относительная влажность воздуха, скорость движения воздуха, интенсивность теплового облучения.

Работы выполняются в лаборатории. Согласно СанПиН 2.2.4.548-96, оптимальными показателями микроклимата для категории работы по уровню энергозатрат (до 139 Вт) будут следующие:

- температура воздуха – от 22 до 25 °С (в холодное время – от 22 до 24 °С);
- температура поверхностей – от 22 до 26 °С (в холодное время – от 21 до 25 °С);
- относительная влажность воздуха – от 40 до 60 %;
- скорость движения воздуха – 0,1 м/с.

## **5.2 Экологическая безопасность**

Литий-цинковые и литий-титановые ферриты, просинтезированные в ходе работы, не оказывают неблагоприятное воздействие на окружающую среду, так как являются сырьем для дальнейшего производства СВЧ техники.

## **5.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях**

### **5.3.1 Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследований**

Объект исследования никаким образом не может инициировать ЧС, так как объектом исследования являются литиевые ферриты.

### **5.3.2 Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований**

Пожарная безопасность в ПНИЛ ЭДиП обеспечивается в соответствии с требованиями Федерального Закона о пожарной безопасности № 69-ФЗ от 21.12.1994 г., правилами противопожарного режима в Российской Федерации (утв. Постановлением Правительства РФ от 25 апреля 2012 г. № 390) и другими нормативно-правовыми актами по организации и обеспечению ПБ.

Для работы оборудования необходимо электричество. В ходе эксплуатации электрооборудования необходимо соблюдать правила электропожаробезопасности: пользоваться исправным электрооборудованием, питать электрооборудование регламентированным напряжением питания, избегать перегрузок сети.

При возникновении пожара руководитель работ (зав. лабораторией) обязан:

–немедленно сообщить о пожаре по телефону 101, 112, 01, назвав адрес, место возникновения пожара, фамилию;

– принять меры по эвакуации сотрудников, отключению электроэнергии, в помещениях (здании), где произошел пожар;

– приступить к тушению пожара имеющимися на рабочих местах средствами пожаротушения;

– организовать встречу подразделений пожарной охраны и по прибытию доложить старшему должностному лицу пожарной охраны (руководителю тушения пожара) о наличии людей в опасной зоне, сведения об очаге пожара, принятых мерах.

## **5.4 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности**

### **5.4.1 Специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства**

К самостоятельной работе на дифрактометре допускаются лица не моложе 18 лет, прошедшие ежегодное медицинское обследование (в соответствии с приказом Минздравсоцразвития России от 12.04.2011 г № 302Н «Об утверждении перечня вредных...») и не имеющие противопоказаний к работе с ионизирующим излучением, прошедшие специальный курс обучения работе на установке, имеющие квалификационную группу по электробезопасности не ниже IV и ознакомленные с правилами радиационной безопасности при работе с источниками ионизирующих излучений (ИИИ). Продолжительность рабочего дня на установке не должна превышать 6 часов при 36-часовой рабочей неделе.

Работающие на рентгеновской установке ARL X'TRA обязаны знать следующие основополагающие документы по радиационной безопасности:

- 1) Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009)
- 2) «Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-99/2010);

3) Закон РФ "О радиационной безопасности населения" от 9 января 1996 г. N 3-ФЗ

4) Закон РФ "О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения" от 30 марта 1999 г. N 52-ФЗ.

#### **5.4.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.**

Расположение ARL X'TRA должно удовлетворять техническим условиям и правилам охраны труда:

- установка не занимает более половины всей площади помещения;
- расстояние между отдельными функционально законченными блоками, у которых может работать оператор, не менее 1,2 м.

При включенной установке запрещается отсоединять высоковольтный кабель и разбирать защитный кожух. Работа разрешается только при полностью собранной установке и при всех закрытых кожухах, предусмотренных конструкцией. Все токоведущие части должны быть закрытыми и недоступными для прикосновения. Контур заземления сопротивлением 0,5 Ом должен быть исправен круглогодично.

Заземлению подлежит источник рентгеновского излучения ARL GenX; стойка дифрактометрическая; автоматическое рабочее место оператора; источник бесперебойного питания Powerware 9155; установка водяного охлаждения Cosmotec. Сопротивление заземления каждого блока не должно превышать 4 Ом.

При проверке установки, после замены рентгеновской трубки и после замены рентгеновской камеры необходим дозиметрический контроль микроизмерителем рентгеновского излучения типа ДРГЗ-02 или аналогичным.

Любое отклонение от штатных режимов работы фиксируется в эксплуатационном журнале. К аварийным ситуациям относится повреждение радиационной защиты аппарата; локальное или общее облучение дозой, превышающей ПД; короткое замыкание и обрыв в системах электропитания; замыкание электрической цепи через тело человека (поражение электрическим током); механические поломки элементов рентгеновского аппарата; поломки коммуникационных систем водоснабжения, канализации, отопления и вентиляции; аварийное состояние стен, пола, потолка; пожар.

## **Заключение**

Применение литий-цинковых и литий-титановых ферритов в СВЧ-технике выдвигает высокие требования не только к их электромагнитным параметрам, но и к микроструктуре. На свойства литиевых ферритов очень влияют размеры ОКР и микронапряжения. В данной работе были предложены рекомендации, позволяющие корректно измерять данные величины по результатам РФА.

В ходе исследований были проанализированы литературные источники, осуществлен термический синтез литий-цинковых и литий-титановых ферритов, произведен рентгенофазовый анализ, по результатам рентгенофазового анализа вычислены размеры ОКР и микронапряжения различными способами. Были выявлены достоинства и недостатки существующих методик оценки размеров ОКР и микронапряжений, а также возможность их применения при вычислении данных величин для литиевых ферритов:

1. Метод Шеррера очень прост и не требует использования специального ПО. Однако этот метод учитывает только вклад ОКР в уширение пика и не учитывает влияние микронапряжений, инструментальных уширений и фона. В результате вычисленные значения ОКР по методу Шеррера, значительно выше величин, полученных другими методами. Следовательно, данный метод не подходит для точного вычисления ОКР литиевых ферритов, но его можно использовать для приближенной оценки ОКР.

2. При расчёте микронапряжений методом Стокса-Вильсона нужно учитывать то, что в его основу положено допущение, что уширение дифракционной линии обусловлено только наличием микронапряжений, но на практике на уширение влияет множество факторов. Следовательно, данную методику следует применять для приближенной оценки микронапряжений, как и в случае с методом Шеррера,

3. Метод Вильямсона-Холла позволяет оценить вклад размеров ОКР и микронапряжений в уширение, поэтому результаты вычислений получаются точнее, чем вычисления по методам Шеррера и Стокса-Вильсона. Преимуществом данного метода также является учет вклада инструментального уширения в общее уширение дифракционной линии путем съёмки стандартного образца при тех же условиях съёмки, что и у исследуемого образца. Но при вычислении по формуле не учитываются влияние фона и инструментальное уширение; а также при расчетах в программе PowderCell учитываются интенсивности всех пиков. Учёт интенсивностей слабых пиков зачастую приводит к большим погрешностям. Использование интенсивностей всех пиков применимо только в случаях, если частицы имеют изотропную форму, а величины микроискажений в различных кристаллографических направлениях близки.

4. При вычислениях размера ОКР по методу Вильямсона-Холла с помощью программы WinXRD использовались разные порядки отражения от одной плоскости с большой разницей в углах  $2\theta$ . Это позволяет избежать эффектов, связанных с анизотропией размеров ОКР или анизотропией микродеформаций. Следовательно, данный способ определения ОКР и микронапряжений, безусловно, применим для литиевых ферритов.

5. Метод Уоррена-Авербаха является сложным методом и требует специального ПО. Также недостатком метода Уоррена-Авербаха является то, что определенные с помощью данного метода величины более склонны к ошибке, когда перекрытие пиков значительно. Этот недостаток метода нужно учитывать при использовании его для литиевых ферритов, т.к. в случае неполностью просинтезированного феррита, пики исходных оксидов и промежуточные фазы литиевых ферритов перекрываются.

Следовательно, по результатам работы, делаем вывод, что при вычислении ОКР и микронапряжений нужно использовать программу WinXRD

и метод Вильямсона-Холла. Наряду с этим, рекомендуем использовать метод, описанный в [23], а также программу PowderCell. Сочетание данных методик исключает недостатки, которые возможны при использовании какого-то одного способа.

В разделе «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» была вычислена стоимость научно-технического исследования, произведено планирование работы, по результатам планирования был составлен календарный план-график проведения НИР в виде диаграммы Ганта. Выявлено, что научно-технический уровень исследования довольно высок. Анализ рисков показал, что при реализации данного проекта возможны некоторые препятствия.

В разделе «Социальная ответственность» проведен анализ опасных и вредных факторов, возникающих при проведении рентгенофазового анализа, определено влияние объекта исследования на окружающую среду, проанализированы различные ЧС, которые могут возникнуть при проведении данного исследования. Даны рекомендации по компоновке рабочей зоны, рассмотрены правовые нормы трудового законодательства, характерные для данной рабочей зоны.

В результате можно сделать вывод, что поставленные задачи были достигнуты, работа выполнена в полном объеме.

## Список используемых источников

1. Устинов А. Ферритовые материалы для устройств СВЧ-электроники. Основные критерии выбора / А. Устинов, В. Кочемасов, Е. Хасьянова // Электроника НТБ, 2015. – №8. – С. 86-92.
2. Харинская М. Микроволновые ферритовые материалы. Ну, как без них СВЧ-приборам обойтись! / М. Харинская // Электроника НТБ, 2000. – №1. – С. 24-27.
3. Штольц А. К. Рентгеновский анализ микронапряжений и размера областей когерентного рассеяния в поликристаллических материалах: учебное электронное текстовое издание / А. К. Штольц, А. И. Медведев, Л. В. Курбатов – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. – 23 с.
4. Рентгенографическое определение макронапряжений: учебное пособие / М. Г. Исаенкова, Ю. А. Перлович, В. И. Скрытный, В. Н. Яльцев – М.: Изд-во МИФИ, 2007. – 48 с.
5. Арисова В. Н. Структура и свойства КМ: учебное пособие / В. Н. Арисова – Волгоград: ВолГТУ, 2008. – 94 с.
6. Современные проблемы металлургии и материаловедения. [Электронный ресурс] : электрон. метод. указания к лаб. работам / Самар. гос. аэрокосм. ун-т им. С. П. Королева (нац. исслед. ун-т); сост. Е. А. Носова. Электрон. текстовые и граф. дан. (679 кбайт). – Самара, 2012. – 1 эл. опт. диск (CD-ROM).
7. Панова Т.В. Определение внутренних напряжений в металлах: учебно-методические указания к выполнению лабораторной работы по курсу “Рентгеноструктурный анализ” / Т. В. Панова, В. И. Блинов, В. С. Ковивчак – Омск: Омск. гос. ун-т, 2004. – 20 с.

8. Горбунов В. А. Рентгеновские и нейтронные методы исследования наноматериалов: учебно-методический комплекс / В. А. Горбунов, Н. В. Селезнева, А. Ф. Губкин – Екатеринбург: Изд-во УрГУ, 2007. – 104 с.

9. Цыбуля С. В. Введение в структурный анализ нанокристаллов: учебное пособие / С. В. Цыбуля, С. В. Черепанова. – Новосибирск: НГУ, 2008. – 92 с.

10. Ягодкин Ю. Д. Применение электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа для определения размеров структурных элементов в нанокристаллических материалах / Ю. Д. Ягодкин, С. В. Добаткин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2007. – № 1. – Т. 73. – С. 38-49.

11. Лубнин А. Н. Кинетика и механизмы механоактивированного твердожидкостного и твердофазного синтеза фаз внедрения на основе титана: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / А. Н. Лубнин; Физико-технический институт уральского отделения Российской академии наук. – Ижевск, 2015. – 119 с.

12. Фалкова А. Н. Структурные превращения при механосинтезе и химическом синтезе нанокомпозитов Fe-Al(Ga)-O: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / А. Н. Фалкова; МГУ. – М., 2014. – 129 с.

13. Результаты применения методики Вильямсона-Холла к анализу уширения дифракционных максимумов нелегированного обеднённого крупнокристаллического урана после ударноволнового нагружения в диапазоне 20-50 ГПа / А. Е. Шестаков и др. // Девятый международный уральский семинар Радиационная физика металлов и сплавов, 2011. – С. 52.

14. Пруцакова Н. В. Применение программы PowderCell для расшифровки структуры поликристаллических объектов: методические указания / Н. В. Пруцакова – Ростов-на-Дону: ЮФУ, 2007. – 49 с.

15. Кржижановская М. Г. Применение метода Ритвельда для решения задач порошковой дифрактометрии: учебное пособие / М. Г. Кржижановская, В. А. Фирсова, Р. С. Бубнова – СПб: СПбГУ, 2016. – 67 с.

16. Цыбуля С. В. Рентгеноструктурный анализ наноматериалов: развитие метода и структура метастабильных состояний в оксидах металлов нестехиометрического состава: автореф. дис. ... д. физ.-мат. наук: 02.00.04 / С. В. Цыбуля; Российская академия наук. Сибирское отделение. Институт катализа им. Г. К. Борескова. – Новосибирск, 2004. – 37 с.

17. Чижов П. Исследование нанообъектов методами рентгеновской дифракции, рентгеновской рефлектометрии, малоуглового рассеяния рентгеновских лучей: учебно-методическое руководство / П. Чижов, Э. Левин, А. Митяев – Долгопрудный: МФТИ, 2011. – 93 с.

18. Летюк Л. М. Химия и технология ферритов: учебное пособие для вузов / Л. М. Летюк, Г. И. Журавлев – Л.: Химия, 1983. – 256 с.

19. Ескина Г. М. Рентгенографический фазовый анализ: учебно-методическое пособие / Г. М. Ескина, В. П. Морозов – Казань: Изд-во Казанского государственного университета, 2010. – 31 с.

20. Кузнецова Г. А. Качественный рентгенофазовый анализ: методические указания / Г. А. Кузнецова – Иркутск: ГОУ ВПО ИГУ, 2005. – 28 с.

21. Шабанова Н. А. Химия и технология нанодисперсных оксидов: учебное пособие / Н. А. Шабанова, В. В. Попов, П. Д. Саркисов – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 309 с.: ил.

22. Гареев К. Г. Магнитные композиты на основе наноразмерных частиц  $\text{MeO}_n\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , интегрированных в диэлектрическую матрицу диоксида кремния: дис. ... канд. тех. наук: 05.27.06 / К. Г. Гареев; СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – СПб, 2014. – 151 с.

23. Гринь П. Г. Рентгеноструктурные исследования синтезированных порошков и керамики сегнето-пьезоматериалов на основе системы твердых растворов  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ : учебное пособие / П. Г. Гринь – Ростов-на-Дону, 2015. – 21 с.

24. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу / Л. И. Миркин – М.: Физмат, 1961. – 341 с.

25. Приборы и методы рентгеновской и электронной дифракции: учебное пособие / П. Чижов, Э. Левин, А. Митяев, А. Тимофеев – М.: МФТИ, 2011. – 152 с.

## Приложение А

Таблица А.1 – Календарный план-график проведения НИР

№ работ	Вид работ	Исполнитель	$T_{ki}$ , кал. дн.	Продолжительность выполнения работ																													
				12.16			1.17			2.17			3.17			4.17			5.17														
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3												
1	Составление и утверждение технического задания	Власов В. А.	3	▨																													
2	Выбор направления исследований	Власов В. А.	6	▨																													
3	Подбор и изучение материалов по теме	Кузнецова Т. А.	37				■																										
4	Календарное планирование работ по теме	Власов В. А. Кузнецова Т. А.	4							▨																							
5	Подготовка образцов для экспериментов	Власов В. А. Кузнецова Т. А.	22							▨																							
6	Проведение экспериментов	Власов В. А. Кузнецова Т. А.	13										▨																				
7	Расшифровка данных и сравнение с имеющимися показателями	Власов В. А. Кузнецова Т. А.	33													▨																	
8	Составление пояснительной записки	Кузнецова Т. А.	34																▨														



– Руководитель,



– студент.