

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

Школа Инженерная школа новых производственных технологий  
 Направление подготовки Материаловедение и технологии материалов  
 Отделение школы (НОЦ) Отделение материаловедения

### МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
<b>Структурные и оптико-люминесцентные свойства керамики на основе            алюмомагниево-шпинели, активированной ионами редкоземельных элементов</b> УДК 666.3-026.616

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ01	Линь Чаолу		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Валиев Д. Т.	к.ф.-м.н., доцент		

### КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

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

По разделу «Социальная ответственность»

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

### ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
22.04.01 Материаловедение и технологии материалов	Буякова С.П.	д-р техн. наук, профессор		

## Планируемые результаты обучения ООП

Код компетенции	Наименование компетенции
<b>Универсальные компетенции</b>	
<b>УК(У)-1</b>	Способен осуществлять критический анализ проблемных ситуаций на основе системного подхода, выработать стратегию действий
<b>УК(У)-2</b>	Способен управлять проектом на всех этапах жизненного цикла
<b>УК(У)-3</b>	Способен организовывать и руководить работой команды, вырабатывая командную стратегию для достижения поставленной цели
<b>УК(У)-4</b>	Способен применять современные коммуникативные технологии, в том числе на иностранном языке, для академического и профессионального взаимодействия
<b>УК(У)-5</b>	Способен анализировать и учитывать разнообразие культур в процессе межкультурного взаимодействия
<b>УК(У)-6</b>	Способен определять и реализовывать приоритеты собственной деятельности и способы ее совершенствования на основе самооценки
<b>Общепрофессиональные компетенции</b>	
<b>ОПК(У)-1</b>	Способен решать производственные и/или исследовательские задачи, на основе фундаментальных знаний в области материаловедения и технологии материалов
<b>ОПК(У)-2</b>	Способен разрабатывать научно-техническую, проектную и служебную документацию, оформлять научно-технические отчеты, обзоры, публикации, рецензии
<b>ОПК(У)-3</b>	Способен участвовать в управлении профессиональной деятельностью, используя знания в области системы менеджмента качества
<b>ОПК(У)-4</b>	Способен находить и перерабатывать информацию, требуемую для принятия решений в научных исследованиях и в практической технической деятельности
<b>ОПК(У)-5</b>	Способен оценивать результаты научно-технических разработок, научных исследований и обосновывать собственный выбор, систематизируя и обобщая достижения в области материаловедения и технологии материалов, смежных областях
<b>Профессиональные компетенции</b>	
<b>ПК(У)-1</b>	Способен обоснованно (осмысленно) использовать знания основных типов металлических, неметаллических и композиционных материалов различного назначения, в том числе наноматериалов для решения профессиональных задач.
<b>ПК(У)-2</b>	Способен осуществлять рациональный выбор материалов и оптимизировать их расходование на основе анализа заданных

	условий эксплуатации материалов, оценки их надежности, экономичности и экологических последствий применения
<b>ПК(У)-3</b>	Способен осуществлять анализ новых технологий производства материалов и разрабатывать рекомендации по составу и способам обработки конструкционных, инструментальных, композиционных и иных материалов с целью повышения их конкурентоспособности
<b>ПК(У)-4</b>	Способен планировать и осуществлять экспериментальные исследования, анализировать и обрабатывать их результаты, делать выводы, составлять и оформлять отчеты по проведенным исследованиям
<b>ПК(У)-5</b>	Способен выполнять перевод технической литературы на иностранном языке, связанной с профессиональной деятельностью в области материаловедения
<b>ПК(У)-6</b>	Способен решать задачи, относящиеся к производству, обработке и модификации материалов и покрытий, деталей и изделий
<b>ПК(У)-7</b>	Способен организовать проведение анализа и анализировать структуру новых материалов, адаптировать методики исследования свойств материалов к потребностям производства и разрабатывать специальные методики
<b>ПК(У)-8</b>	Способен проектировать и организовывать учебный процесс по образовательным программам с использованием современных образовательных технологий

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

Школа Инженерная школа новых производственных технологий  
 Направление подготовки (специальность) Материаловедение и технологии материалов  
 Отделение школы (НОЦ) Отделение материаловедения

УТВЕРЖДАЮ:  
 Руководитель ООП  
 \_\_\_\_\_ С.П. Буякова  
 (Подпись)     (Дата)

**ЗАДАНИЕ  
на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

магистерской диссертации
--------------------------

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

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ01	Линь Чаолу

Тема работы:

Структурные и опτικο-люминесцентные свойства керамики на основе алюмомагниево́й шпинели, активированной ионами редкоземельных элементов	
Утверждена приказом директора ИШНПТ	Приказ № 33-30/с от 02.02.2022

Срок сдачи студентом выполненной работы:

Срок сдачи студентом выполненной работы:	14.06.2022
--	------------

**ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:**

<p><b>Исходные данные к работе</b></p> <p><i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<p>Исследование влияние добавки оксида редкоземельных элементов (<math>\text{Eu}_2\text{O}_3</math>, <math>\text{CeO}_2</math>, <math>\text{Dy}_2\text{O}_3</math>) на структуру и опτικο-люминесцентные свойства керамики на основе алюмомагниево́й шпинели, изготовленной методом спарк-плазменного спекания. Работа проводится на специальном оборудовании удовлетворяющим требованиям техники безопасности, с использованием средств индивидуальной защиты.</p>
---	---

<p><b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b></p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<p>Обзор литературы по шпинели, люминесцентным свойствам оксидов редкоземельных элементов, методам спекания шпинельной керамики, люминофорам, легированным ионами редкоземельных элементов;</p> <p>Изучение структурных и люминесцентных свойств полученных материалов методами рентгенофазовой дифракции, оптической спектрофотометрии, импульсной катодолюминесценции с временным разрешением.</p>
<p><b>Перечень графического материала</b> <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	

<p><b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b> <i>(с указанием разделов)</i></p>	
<p><b>Раздел</b></p>	<p><b>Консультант</b></p>
<p>Финансовый менеджмент</p>	<p>М. А. Гасанов, профессор, учебный корпус № 19, офис 303</p>
<p>Социальная ответственность</p>	<p>О. А. Антоневиц, доцент, учебный корпус № 8, офис 136</p>
<p>Приложение раздел на английском языке</p>	<p>Н. В. Демьяненко, старший преподаватель, учебный корпус № 19, офис 104</p>
<p><b>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</b></p>	
<p>1.1 Структура и свойства шпинели;</p> <p>1.2 Свойства оксидов редкоземельных элементов;</p> <p>1.3 Современные методы спекания керамики на основе алюмомагниевого шпинели;</p> <p>1.4 Люминесцентные свойства люминофоров алюмомагниевого шпинели, легированных редкоземельными элементами.</p>	

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

**Задание выдал руководитель:**

<p>Должность</p>	<p>ФИО</p>	<p>Ученая степень, звание</p>	<p>Подпись</p>	<p>Дата</p>
<p>Доцент</p>	<p>Валиев Д. Т.</p>	<p>к.ф.-м.н., доцент</p>		

**Задание принял к исполнению студент:**

<p>Группа</p>	<p>ФИО</p>	<p>Подпись</p>	<p>Дата</p>
<p>4БМ01</p>	<p>Линь Чаолу</p>		

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

Школа Инженерная школа новых производственных технологий  
 Направление подготовки Материаловедение и технологии материалов  
 Уровень образования магистратура  
 Отделение школы (НОЦ) Отделение материаловедения  
 Период выполнения (осенний / весенний семестр 2021 /2022 учебного года)

Форма представления работы:

магистерская диссертация

(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

### КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы:	14.06.2022
--	------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
31.05.2022	Основная часть	70
15.05.2022	Финансовый менеджмент	10
15.05.2022	Социальная ответственность	10
20.05.2022	Приложение раздел на английском языке	10

**СОСТАВИЛ:**

**Руководитель ВКР**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Валиев Д. Т.	к.ф.-м.н., доцент		

**СОГЛАСОВАНО:**

**Руководитель ООП**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Буякова С.П.	д-р техн. наук		

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 155 с., 74 рис., 33 табл., 126 источников, 1 приложение.

Ключевые слова: люминесцентная керамика, алюмомагниева шпинель, оксид европия, оксид церия, оксид диспрозия, спарк-плазменное спекание, оптико-люминесцентные свойства.

Объектом исследования являются порошки  $MgAl_2O_4$ ,  $Eu_2O_3$ ,  $CeO_2$  и  $Dy_2O_3$ . Керамики на основе алюмомагниева шпинели, полученные методом спарк-плазменного спекания, легированные 0,01 – 15 вес. % оксидом европия, 0,1 – 5 вес. % оксидом церия и 0,1 – 2,5 вес. % оксидом диспрозия, соответственно.

Цель работы – изучение влияния концентрации ионов европия, церия, диспрозия на структурные и люминесцентные свойства керамики изготовленной методом спарк-плазменного спекания.

В процессе исследования был проведён аналитический обзор научных публикаций, посвящённых получению керамики на основе алюмомагниева шпинели и структурно-люминесцентные свойства оксида европия, церия и диспрозия. Проведена характеристика керамики на основе алюмомагниева шпинели, активированной ионами редкоземельных элементов ( $Eu^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ).

В результате исследования изучены их морфологические, структурные характеристики. Исследовано влияние концентрации  $Eu_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $Dy_2O_3$  на оптико-люминесцентные свойства полученной керамики.

Основные конструктивные, технологические и технико-эксплуатационные характеристики: керамические образцы изготовлены методом спарк-плазменного спекания. Очень быстрый процесс нагрева и охлаждения, что делает метод спарк-плазменного спекания эффективным по сравнению с другими методами спекания. Метод не требует использования предварительно уплотнённых образцов.

Степень внедрения: приготовлены образцы люминесцентной керамики на основе алюмомагниевого шпинели, активированной ионами редкоземельных элементов ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ).

Область применения: визуализация ионизирующих излучений, промышленности и машиностроение (светящиеся части, датчики и т.д.).

Экономическая эффективность/значимость работы: получена информация о влиянии керамики на основе алюмомагниевого шпинели, активированной ионами редкоземельных элементов ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ), при различных концентрациях легирования.

В будущем планируется изучить влияние большего количества типов редкоземельных ионов и более высоких концентраций легирования на керамику алюмомагниевого шпинели.

## **СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ**

АМШ – Алюмомагниева шпинель

СПС – Спарк-плазменное спекание (с англ. – Spark plasma sintering);

ГП, НР – Горячее прессование (с англ. – Hot Pressed)

ГИП, НИР – Горячее изостатическое прессование (С англ. – Hot isostatic pressing)

СЭМ – Сканирующая электронная микроскопия

РФА – Рентгенофазовый анализ

ИКЛ – Импульсная катодолюминесценция

ИРЭ – Ионы редкоземельных элементов

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	13
1. Литературный обзор .....	15
1.1 Структура и свойства алюмомагниево-шпинели.....	15
1.2 Свойства оксидов редкоземельных элементов.....	18
1.2.1 Свойства люминесценции редкоземельных элементов .....	18
1.2.2 Свойства оксида церии $\text{CeO}_2$ .....	19
1.2.3 Свойства оксида диспрозия $\text{Dy}_2\text{O}_3$ .....	21
1.2.4 Свойства оксида европия $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .....	23
1.3 Современные методы спекания керамики на основе алюмомагниево-шпинели.....	26
1.3.1 Современное метод спекания керамики .....	26
1.3.2 Спарк-плазменное спекание.....	28
1.3.3 Основные факторы, влияющие на процессы спекания керамики методом спарк-плазменного спекания .....	29
1.4 Люминесцентные свойства люминофоров алюмомагниево-шпинели, легированных редкоземельными элементами.....	32
2. Материалы, оборудование и методика эксперимента.....	37
2.1 Материалы исследования и методика спекания керамики .....	37
2.2 Спарк-плазменное спекание.....	39
2.3 Методы анализа микротопографии поверхности .....	41
2.4 Методы рентгенофазового анализа .....	43
2.5 Методы исследования оптических свойств.....	44
2.6 Методы исследования импульсной катодолюминесценции .....	45
3. Результаты проведенного исследования .....	47
3.1 Анализ микротопографии керамики .....	47
3.2 Анализ структуры керамики .....	50
3.2.1 Рентгенофазовый анализ керамики .....	50
3.2.2 Анализ структуры решётки.....	53

3.3	Оптические свойства .....	59
3.4	Излучательные свойства.....	64
3.5	Спектрально-временные характеристики.....	76
4.	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.	84
4.1	Введение по разделу «финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» .....	84
4.1	Оценка коммерческого потенциала исследования.....	85
4.2	Анализ конкурентных технических решений .....	86
4.3	SWOT-анализ.....	89
4.4	Планирование работ по научно-техническому исследованию .....	92
4.4.1	Структура работ в рамках научного исследования .....	92
4.4.2	Определение трудоемкости выполнения работ .....	92
4.4.3	Определение трудоемкости выполнения работ .....	93
4.5	Бюджет научно-технического исследования (НТИ) .....	97
4.5.1	Расчет материальных затрат НТИ .....	97
4.5.2	Расчет амортизации специального оборудования .....	98
4.5.3	Расчет амортизации специального оборудования .....	98
4.5.4	Расчет дополнительной заработной платы.....	100
4.5.5	Отчисления во внебюджетные фонды .....	101
4.5.6	Накладные расходы .....	101
4.5.7	Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта.....	102
4.5.8	Оценка научно-технического уровня НТИ .....	103
4.6	Выводы по разделу «финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» .....	105
5	Социальная ответственность .....	108
5.1	Введение по разделу «Социальная ответственность».....	108
5.2	Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.....	109
5.2.1	Правовые нормы трудового законодательства .....	109
5.2.2	Эргономические требования к правильному расположению и	

компоновке рабочей зоны.....	109
5.3 Производственная безопасность.....	111
5.3.1 Возможные опасные и вредные факторы .....	111
5.3.2 Анализ опасных и вредных производственных факторов .....	112
5.4 Экологическая безопасность.....	120
5.5 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	122
5.6 Выводы по разделу «Социальная ответственность» .....	124
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	125
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ СТУДЕНТОМ .....	127
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	128
ПРИЛОЖЕНИЕ I.....	142

## ВВЕДЕНИЕ

Прозрачная керамика является новым типом передового функционального материала с уникальными механическими и оптическими свойствами. Традиционные прозрачные материалы, такие как стекло, полимеры и др., обладают нестабильными физико-химическими свойствами и низкой механической прочностью, что ограничивает их применение [1]. Прозрачная керамика обладает стабильными физико-химическими свойствами и механической прочностью, что значительно расширяет область применения прозрачных материалов и является актуальным направлением исследований прозрачных материалов [2].

Прозрачный корунд (в виде поликристаллического субмикронного оксида алюминия и монокристаллического сапфира ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )), оксинитрид алюминия (AlON), шпинель ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) и сульфид цинка ( $\text{ZnS}$ ) являются основными прозрачными керамическими системами, которые исследуются в настоящее время [3].

Светоизлучающие материалы, легированные редкоземельными элементами, являются популярным предметом исследований с прошлого века и при возбуждении могут излучать свет в широком диапазоне длин волн от видимой до инфракрасной области спектра и имеют длительный срок службы [4]. Среди них можно получить легированную редкоземельными элементами прозрачную керамику с улучшенными механическими, термическими, электрическими или оптическими свойствами в зависимости от аморфной матрицы и конкретной кристаллографической фазы [5]. Таким образом, находят применение в освещении [6], твердотельных лазерах [7], квантовая обработка информации [8] и других областях имеют важные приложения.

Являясь одной из четырех основных областей исследований прозрачной керамики, керамика  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  обладает хорошими оптическими [9] и механическими свойствами [10], и легко легироваться редкоземельными ионами для люминесцентной керамики, имеет широкое применение в области элементов пассивной и активной оптики, в последние годы является одним из

центральных направлений исследований в области прозрачной люминесцентной керамики [11-14].

Современные методы спекания для синтеза шпинельной керамики включают горячее изостатическое прессование, спарк-плазменного спекания [15], 3D-печать [16] и т. д. Спарк-плазменное спекание характеризуется быстрым спеканием плотных материалов при низких температурах, что позволяет не только экономить энергию, время и повышать эффективность оборудования по сравнению с другими методами спекания. Таким образом, плотная прозрачная керамика может быть спечена за короткое время [17, 18].

Насколько нам известно, текущие исследования  $MgAl_2O_4$  легированная редкоземельными ионами в основном представляют собой нанометровый порошок [19-22], и очень мало исследований по синтезу керамики  $MgAl_2O_4$  легированная редкоземельными ионами, оптимальной концентрации легирования и характеристикам люминесценции.

В данной работе методом спарк-плазменного спекания синтезирована люминесцентная керамика на основе  $MgAl_2O_4$ , легированная редкоземельными ионами. Цель работы заключалась в исследовании влияния концентрации легирования редкоземельными ионами в образцах  $MgAl_2O_4$  на структурные и оптико-люминесцентные свойства прозрачной шпинельной керамики.

## 1. Литературный обзор

Характеристики люминесцентной керамики в значительной степени зависят от химического состава и физической структуры керамической подложки, излучательных свойств легированного люминофора и способа спекания.

В настоящем разделе рассмотрены характеристики исходного материала и свойств люминофоров на основе алюмомагниевого шпинели, используемых для легирования, изучены особенности технологии спекания прозрачных люминесцентных керамических материалов.

### 1.1 Структура и свойства шпинели.

Алюмомагниевого шпинель представляет собой кубическую кристаллическую структуру, в которой ионы  $Mg^{2+}$  занимают 8 тетраэдрических позиций, а ионы  $Al^{3+}$  занимают 16 октаэдрических позиций в кристаллической ячейке [23]. На рисунках 1.1.1, 1.1.2 показаны расположение атомов Mg, Al и O в элементарной ячейке алюмомагниевого шпинели. (Этот график был получен с помощью программы VESTA [24] и файла (.cif) из открытой базы данных «Materials Project» [25].)

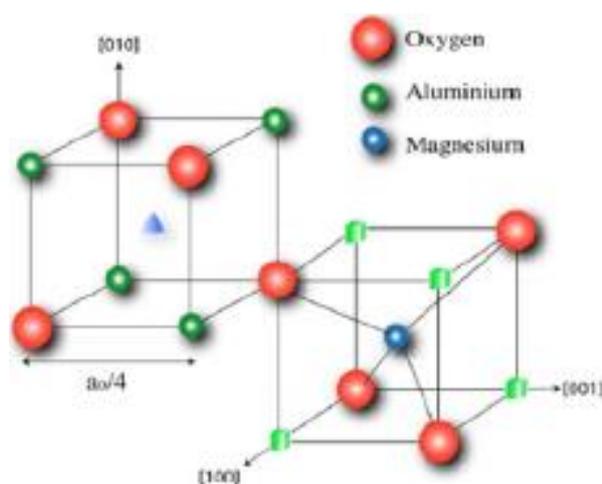


Рисунок 1.1.1 – Кристаллическая структура АМШ: ионы Mg занимают тетраэдрические позиции, а ионы Al занимают октаэдрические позиции; Незанятые тетраэдрические позиции представлены (синими) треугольниками, а октаэдрические позиции показаны (зелеными) кубами [23]

Структура алюмомагниево́й шпинели похожа на кристаллическую структуру алмаза, что объясняет превосходную твердость и стабильные физические и химические свойства шпинельной керамики. Кроме того, шпинель демонстрирует обширную переменную оккупацию двух (тетраэдрических,  $T_d$  и октаэдрических,  $O_h$ ) сайтов различными ионами переходных металлов (например,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ )[26-29] и редкоземельными ионами ( $Tb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ) [30-33].

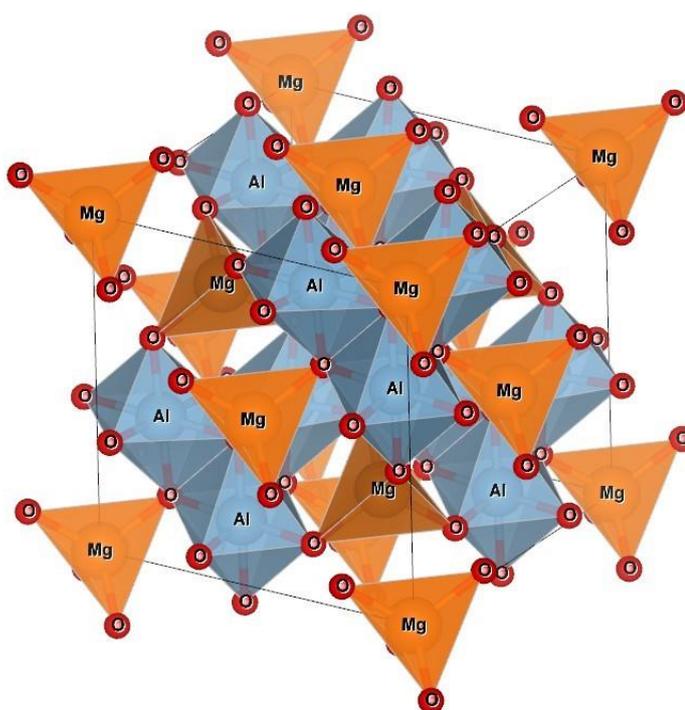


Рисунок 1.1.2 – Кристаллическая структура шпинели  $MgAl_2O_4$  [24, 25]

АМШ имеет высокую температуру плавления ( $2135^{\circ}C$ ), высокую твердость (16 ГПа), относительно низкую плотность ( $3,58 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ), высокие значения механической прочности как при комнатной (135-216 МПа), так и при повышенных температурах (120-205 МПа при  $1300^{\circ}C$ ), высокую стойкость к химическому воздействию, широкая запрещенная зона, высокое электрическое сопротивление, относительно низкий коэффициент теплового расширения ( $9 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}C^{-1}$  между 30 и  $1400^{\circ}C$ ), высокая термостойкость и т. д [34-38].

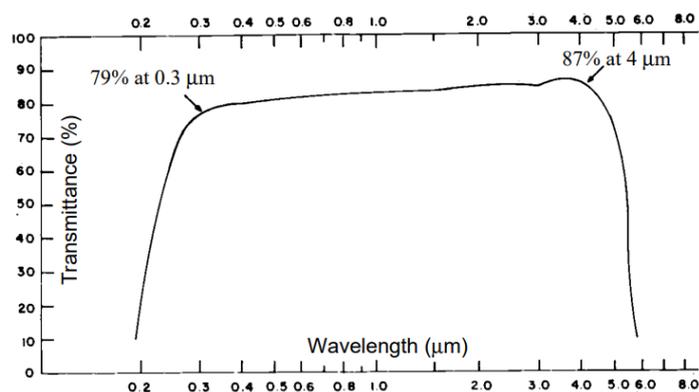


Рисунок 1.1.3 – Оптическое пропускание алюмомагниевого шпинели [39]

Исследования Джентилмана Р. Л. показывают, что шпинель обладает высоким коэффициентом пропускания в широком диапазоне, охватывающем видимую и инфракрасную области света, а самый высокий коэффициент пропускания шпинели достигает 87 % (рис. 1.1.3) [39].

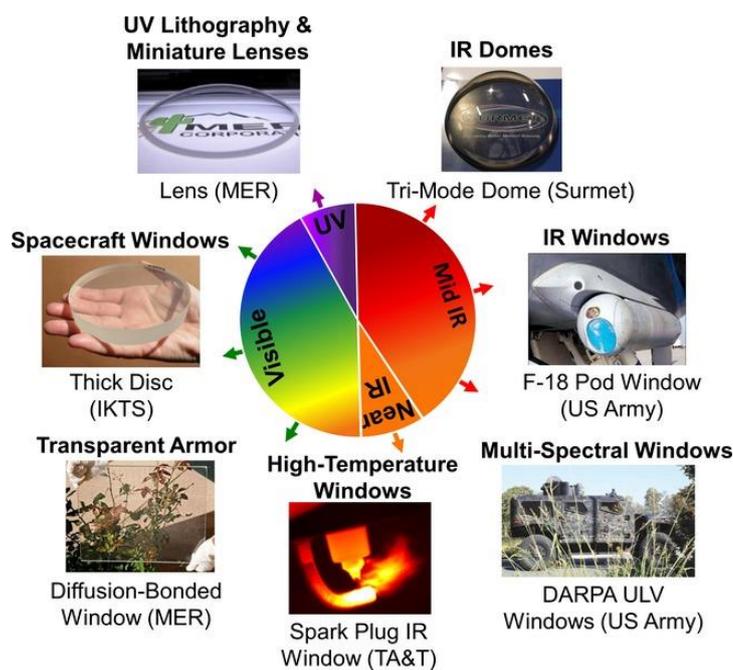


Рисунок 1.1.4 – Области применения прозрачной шпинели [40]

Выдающиеся свойства шпинели позволили использовать ее во многих областях, включая: окна с УФ-литографией, космические аппараты, сканеры штрих-кодов, часы, системы ночного видения, высокотемпературные очки для зрения и детекторы ионизирующих излучений (рис. 1.1.4) [40].

## 1.2 Свойства оксидов редкоземельных элементов

### 1.2.1 Свойства люминесценции редкоземельных элементов

Редкоземельные элементы обладают уникальными и схожими физико-химическими свойствами, особенно спектральными свойствами, которые в основном зависят от электронной конфигурации редкоземельных элементов [41]. Суть люминесценции заключается в преобразовании энергии. Специальная структура электронного слоя редкоземельных элементов наделяет ионы редкоземельных элементов превосходной способностью преобразования энергии, в сочетании с индивидуальными люминесцентными свойствами [42-44].

Спектр люминесценции редкоземельных ионов в кристалле как правило можно разделить на две категории: одна представляет собой спектр с узкими линиями, а другая — спектр с более широкими полосами. Спектр с узкими линиями соответствует переходу между уровнями энергии в конфигурации  $4f^N$ , также известному как переход f-f, а спектр с более широкой полосой в основном соответствует переходу между уровнями энергии конфигурации  $4f^N$  и конфигурации  $5d-4f^{N-1}$  [45]. Длительность оптических f-f переходов обычно регистрируется в диапазоне от микросекунд до миллисекунд. В противоположность медленным компонентам затухания, оптический переход d-f очень быстрый, всего несколько микросекунд или меньше [46]. Примеры спектров излучения f-f и d-f представлены на рисунке 1.2.1 [47] и рисунке 1.2.2 [48].

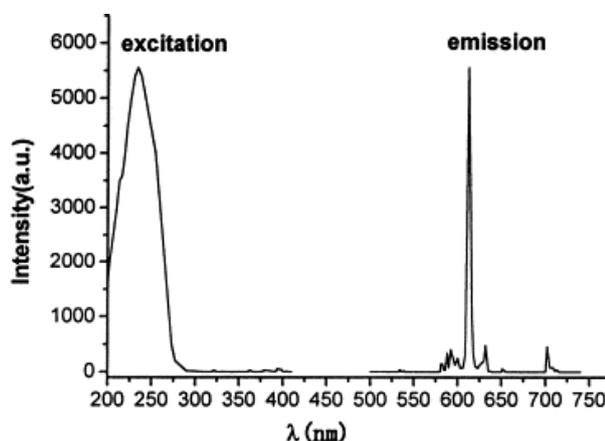


Рисунок 1.2.1 – Спектры излучения люминофора  $Y_2O_3:Eu$  [47]

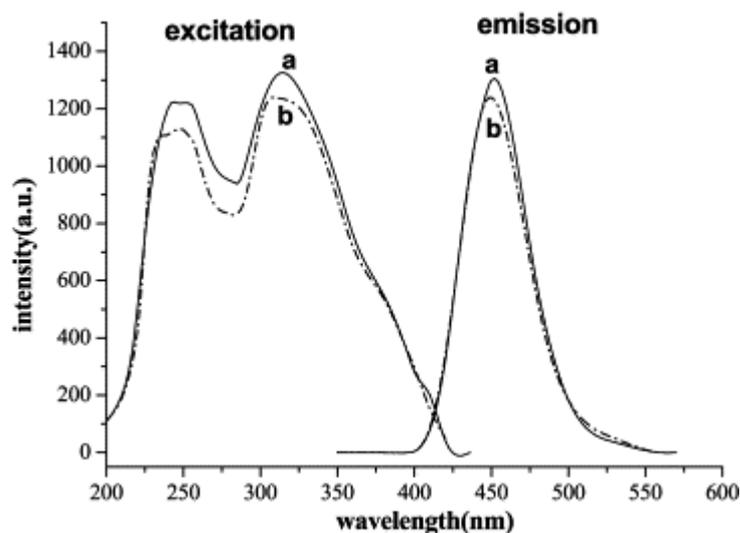


Рисунок 1.2.2 – Спектры излучения люминофора BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu [48]

### 1.2.2 Свойства оксида церия CeO<sub>2</sub>

Оксид церия (CeO<sub>2</sub>) представляет собой оксид редкоземельного элемента с высоким показателем преломления [49]. CeO<sub>2</sub> имеет кубическую кристаллическую структуру флюорита, в которой Ce<sup>4+</sup> окружен восемью эквивалентными ионами O<sup>2-</sup>, образующими угол куба, причем каждый O<sup>2-</sup> координирован с четырьмя ионами Ce<sup>4+</sup> [50], как показано на рисунке 1.2.3.

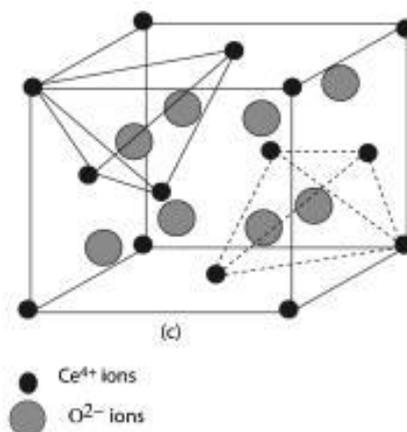
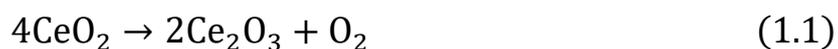


Рисунок 1.2.3 – Структура решетки CeO<sub>2</sub> [50]

CeO<sub>2</sub> проявляет сильную тенденцию к восстановлению при высоких температурах в соответствии с формулой 1.1 [51]. Кислород, образующийся во время этого процесса, будет влиять на уплотнение керамики, поэтому следует уделять внимание контролю температуры при использовании CeO<sub>2</sub> в качестве легирующей примеси.



Кроме того, концентрация кислородных вакансий также влияет на цикл реакции окисления  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ . Электроны, оставшиеся от создания кислородных вакансий в решетке, восстанавливают  $\text{Ce}^{4+}$  с образованием  $\text{Ce}^{3+}$  [52].

Исследования Владислава Семинько и др. [53] показывают, что существование трех люминесцентных центров в кристаллах  $\text{CeO}_2$  ( $\text{Ce}^{3+}$ , F-центры и комплексы  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ ) роль кислородных вакансий имеет решающее значение для электронных и оптических свойств  $\text{CeO}_2$ , а расположение электронов на ионах  $\text{Ce}^{4+}$  и расположение кислородных вакансий является ключом к определению его люминесцентных свойств. На рисунке 1.2.4 показаны уровни энергии перехода каждого люминесцентного центра  $\text{CeO}_2$ . Благодаря большому количеству переходов энергетических уровней  $\text{CeO}_2$  обладает отличной люминесцентной способностью.

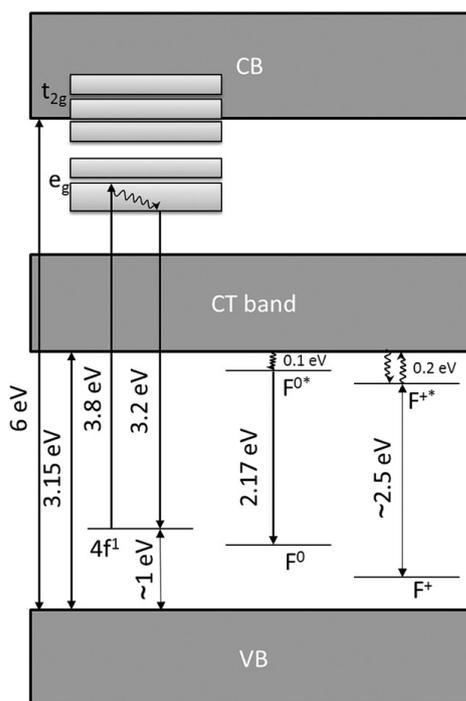


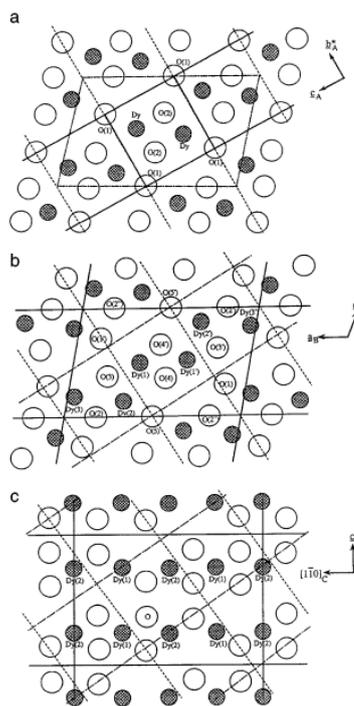
Рисунок 1.2.4 – Энергетическая схема для нестехиометрического  $\text{CeO}_2$ , показывающая положения уровней  $\text{Ce}^{3+}$  4f и 5d в запрещенной зоне церия и уровни энергии, связанные с дефектами [53]

Исследование Монтини Т. и др. [54] показывает, что структура флюорита  $\text{CeO}_2$  может образовывать твердые растворы с различными оксидами, а

максимальное количество легирования, допускаемое структурой флюорита, сильно зависит от температуры. Если температура недостаточна для обеспечения значительной диффузии катионов, может произойти фазовый переход без разделения, что приведет к объемной гомогенной метастабильной кристаллической структуре между кубической структурой типа флюорита  $\text{CeO}_2$  и кристаллической структурой материала в оксидном состоянии легирующей примеси.

### 1.2.3 Свойства оксида диспрозия $\text{Dy}_2\text{O}_3$

Оксид диспрозия ( $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ) представляет собой белый оксид редкоземельного элемента, который образует различные структуры решетки (кубическую, моноклинную или гексагональную) [55] в различных условиях, как показано на рисунке 1.2.5.



(а)  $[2\bar{1}10]_A$ , (б)  $[010]_B$ , (в)  $[110]_C$ .

Рисунок 1.2.5 – Проекция структур  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ . Обозначены элементарная ячейка (сплошные линии), псевдоэлементарная ячейка (штрихпунктирные линии) и плоскости слоев (пунктирная линия)

В элементарной ячейке кубического биксбиита  $\text{A}_2\text{O}_3$  (Рисунок 1.2.6) тетраэдрические пустоты сами по себе образуют простую кубическую решетку,

но биксбииту  $A_2O_3$  не хватает кислорода из-за недостатка кислорода по сравнению с флюоритом  $VO_2$ . Таким образом, катионы становятся шестикратно координированными анионами, кубическая элементарная ячейка  $A_2O_3$  представляет собой суперэлементарную ячейку с вдвое большим количеством повторяющихся элементов, чем катионная подрешетка [56].

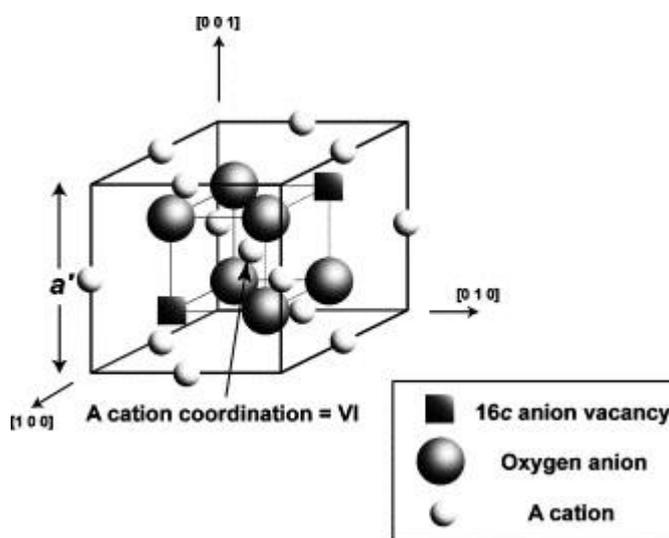


Рисунок 1.2.7 – Один октант идеализированной кубической элементарной ячейки биксбиита  $A_2O_3$ . Катионы образуют ГЦК-расположение с анионами в шести из восьми доступных тетраэдрических междуузлий. Свободные тетраэдрические междуузлия (в равной точке 16c) сами образуют упорядоченное расположение, которое вызывает полную элементарную ячейку иметь удвоенную периодичность этого октанта [56]

Оксид диспрозия ( $Dy_2O_3$ ) кристаллизуется в структуре полупереходного оксида С-редкоземельных элементов (фаза кубического биксбиита) при температуре ниже  $1870\text{ }^\circ\text{C}$  и проявляет моноклинную и/или гексагональную структуру при повышенных температурах [57]. Кубическая структура  $Dy_2O_3$  претерпевает постепенный фазовый переход в моноклинную фазу в диапазоне давлений от 7,7 до 18,8 ГПа, а переход моноклинной фазы в гексагональную начинается при  $\sim 10,9$  ГПа [58].

Исследование фотолюминесценции  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ , проведенное N.Krishna Chandar и др. [59], показывает, что кристалл  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  имеет три эмиссионных полосы при 486 нм (синий), 575 нм (желтый) и 666 нм (красный), они обусловлены переходами  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$  и  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$  соответственно (Рисунок 1.2.7).

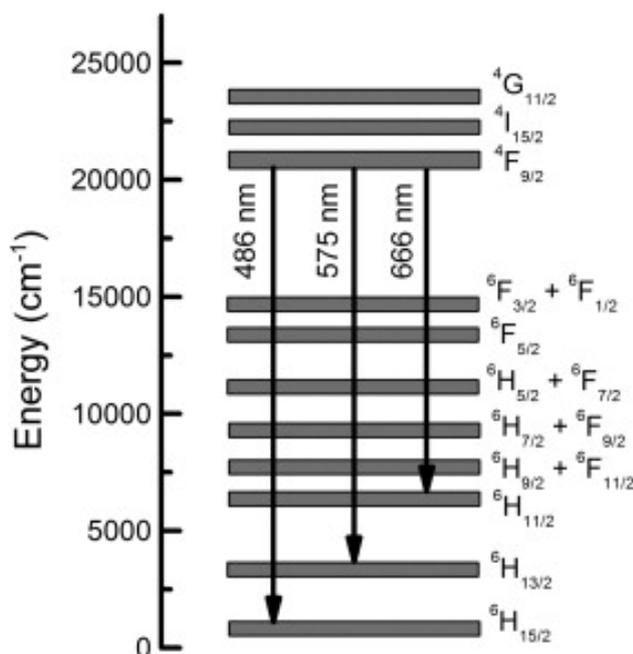


Рисунок 1.2.7 – Энергетические уровни иона  $\text{Dy}^{3+}$  и эмиссионные переходы [59]

$\text{Dy}^{3+}$  обладает богатыми возможностями излучения. С помощью некоторых средств изменяется интенсивность трех полос излучения красного, желтого и синего цветов, и ожидается, что он будет излучать различные цвета света.

#### 1.2.4 Свойства оксида европия $\text{Eu}_2\text{O}_3$

Среди различных оксидов редкоземельных элементов  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  является одним из наиболее известных материалов, который имеет характеристическую полосу излучения около 612 нм, которая в основном связана с электронными и магнитными дипольными переходами в  $\text{Eu}^{3+}$  [60].  $\text{Eu}^{3+}$  излучает интенсивный красный свет при возбуждении, и  $\text{Eu}^{3+}$  был тщательно изучен как активатор люминесценции во многих решетках-хозяевах [61]. Наночастицы  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  могут

использоваться в низковольтных катодолюминесцентных устройствах из-за их повышенной стабильности в условиях высокого вакуума [62].

$\text{Eu}_2\text{O}_3$ , как и  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ , относится к редкоземельным оксидам структуры  $\text{A}_2\text{O}_3$ , которые в зависимости от среды кристаллизуются в треугольной, моноклинной или кубической фазах (традиционно обозначаются буквами А, В и С соответственно) [63].

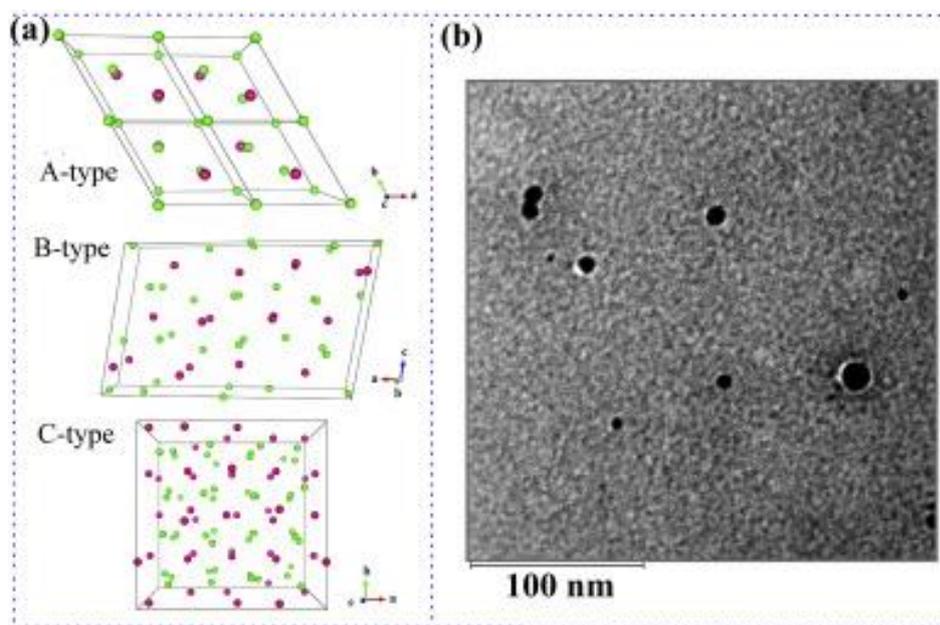


Рисунок 1.2.8 – Схематические кристаллические структуры полиморфизма для  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , (а) С-тип, пространственная группа:  $Ia-3$  (№ 206), А-тип, пространственная группа:  $P-3m$  (№ 164) и В-тип пространственная группа:  $C2/m$  (№ 12) (б) ПЭМ-изображение нано- $\text{Eu}_2\text{O}_3$  [64]

Zhenhai Yu и др. изучили структурный переход нано- $\text{Eu}_2\text{O}_3$  под высоким давлением [64], и результаты показали, что последовательность структурных фазовых переходов  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  под высоким давлением будет следовать порядку  $C \rightarrow B \rightarrow A$ . На рисунке 1.2.8 показаны три типа решеток  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  структуры А, В и С.

Исследование А. Diallo и др. [65] показывает, что в фотолюминесценции  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  наиболее очевиден полосы перехода  ${}^5D_0-{}^7F_2$ , поскольку он связан со сверхчувствительным вынужденным электродипольным переходом. Помимо

этого существуют и другие излучения от переходов различных энергетических уровней (Рисунок 1.2.9).

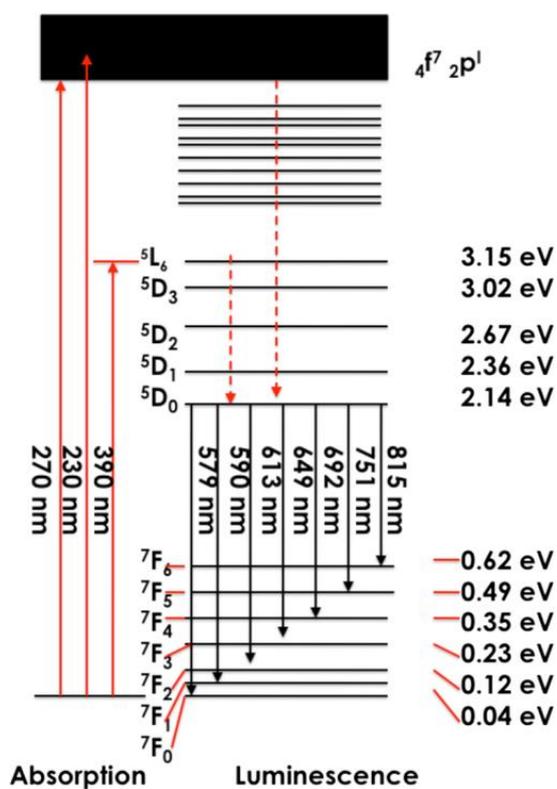


Рисунок 1.2.9 – Диаграмма энергетических уровней оптических переходов внутри ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и различных эмиссий [65]

Таким образом,  $\text{Eu}^{3+}$  обладает богатыми возможностями перехода на энергетический уровень и излучения,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  является отличным выбором в качестве светящейся легирующей добавки.

## 1.3 Современные методы спекания керамики на основе алюмомагниево-шпинели

### 1.3.1 Современное метод спекания керамики

Для получения оптически прозрачной люминесцентной керамики необходимы высокочистые порошки, сохраняющие исходный фазовый состав и наноструктуры керамики в процессе консолидации. Снижение остаточной пористости до менее 0,01% считается одним из ключевых моментов, поскольку поры действуют как основной источник светорассеяния [66]. Для получения высокоплотной керамики обычно используются методы спекания под давлением, такие как горячее прессование (ГП) и/или горячее изостатическое прессование (ГИП) [67-69]. На рисунок 1.3.1 показан спектр пропускания АМШ, спеченной с использованием горячего изостатического прессования.

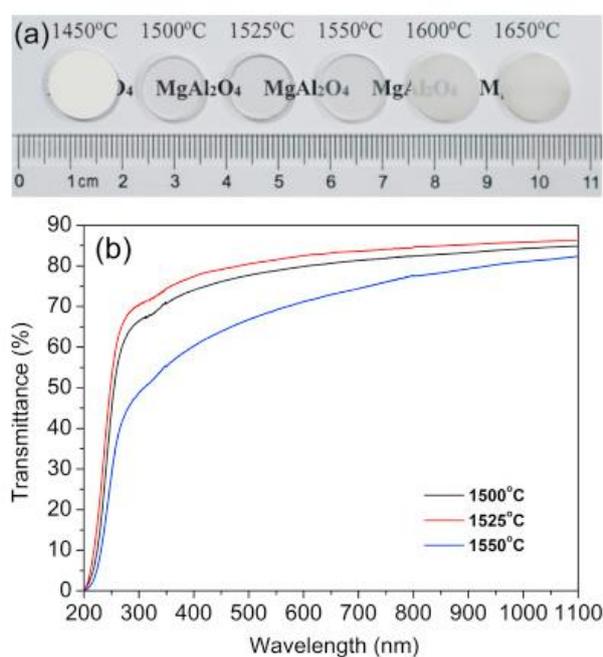


Рисунок 1.3.1 – Фотография (а) и линейное пропускание (b) керамики MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, предварительно спеченной при различных температурах в течение 3 часов и обработанной ГИП при 1600 ° С в течение 3 часов [69]

В последнее время вместо методов ГП или ГИП для изготовления различных типов прозрачной шпинелевой керамики широко применяется метод

СПС [70-72]. На рисунок 1.3.2 показан спектр пропускания керамики АМШ, спеченной методом СПС. Основная причина заключается в том, что, по сравнению с известными технологиями ГП и ГИП, технология СПС может использовать скорость нагрева более 100°С/мин, и, следовательно, может сэкономить общее время обработки для уплотнения порошка [73, 74].

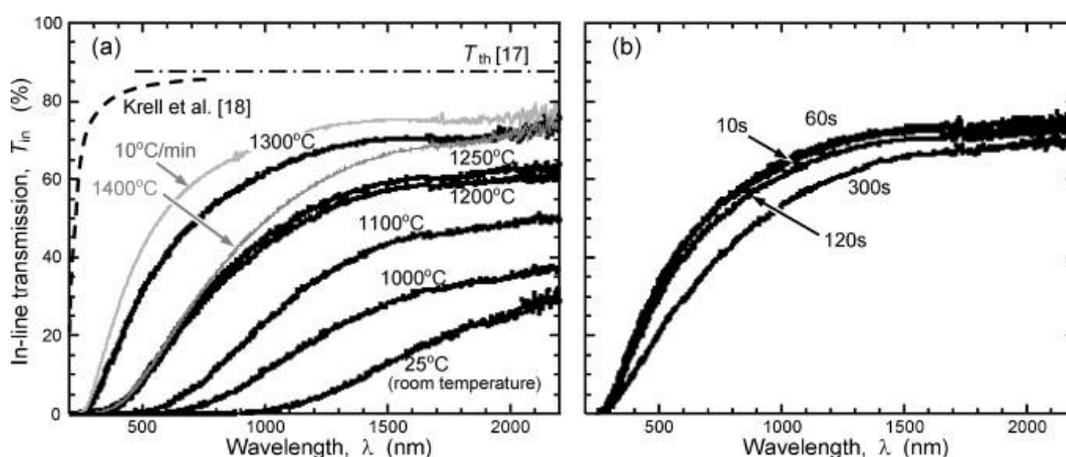


Рисунок 1.3.2 – Спектр пропускания керамики АМШ зависящая от (а) Температуры инициирования нагрузки и (б) скорости нагружения (СПС) [71]

Проблема СПС заключается в обесцвечивании после обработки СПС. В дополнение к рассеянию света порами, поскольку керамики АМШ имеют слегка темный цвет, обесцвечивание можно рассматривать как один возможный источник ограниченного пропускания света [75].

Таблица 1.1 – Различные методы спекания [66-72]

Параметры	ГП/ГИП	СПС
Давление	100-500 МПа <sup>5</sup>	30-200 МПа <sup>2</sup>
Степень нагрева	1-50 °С/мин	5-100 °С/мин
Продолжительность процесса	Несколько часов	От десяти мин. до 1-3 часов
Возможность точного управления процессом	середина	высокая

Таким образом, по сравнению с другими методами спекания метод спарк-плазменного спекания имеет характеристики быстрого нагрева и короткого времени процесса. Параметры каждого метода спекания приведены в таблице 1.1.

### 1.3.2 Спарк-плазменное спекание

Спарк-плазменное спекание является технологией спекания порошков, в которой для спекания используется искровая плазма. Очень быстрый процесс нагрева и охлаждения, что делает СПС очень быстрым по сравнению с другими методами спекания. СПС не требует использования предварительно уплотнённых образцов [76].

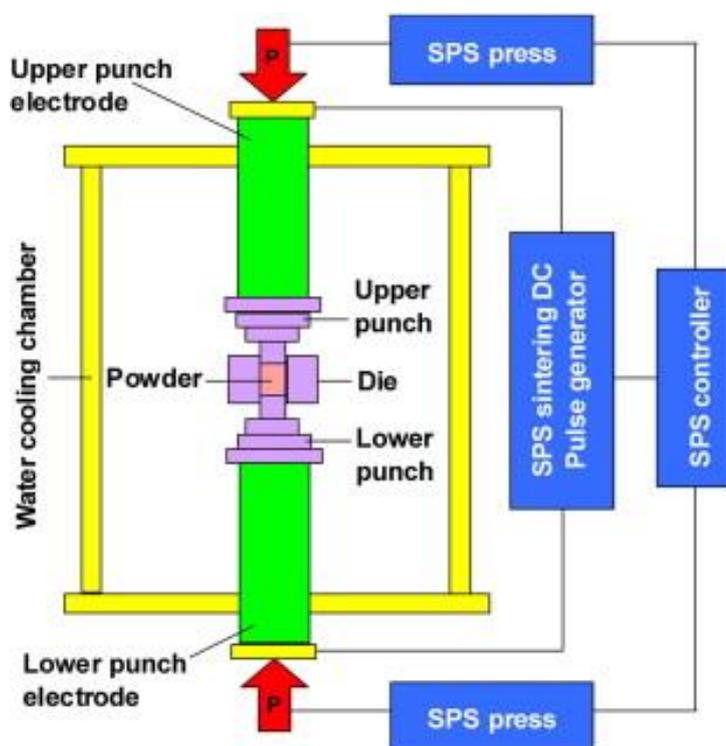


Рисунок 1.3.3 – Схема процесса СПС [77]

Устройство СПС в основном состоит из следующих частей [77]: устройство осевого давления; пробивной электрод с водяным охлаждением; вакуумная камера; система контроля атмосферы (вакуум, аргон); импульс постоянного тока и охлаждающая вода, измерение смещения, измерение

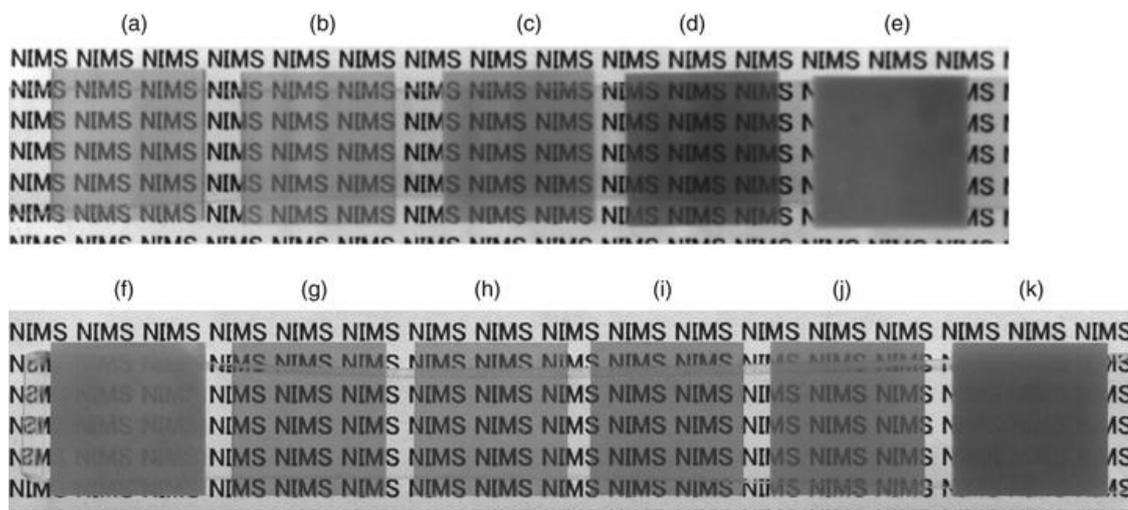
температуры и блоки управления безопасностью. Базовая структура СПС показана на рисунок 1.3.3.

СПС имеет сходство с горячим прессованием, но метод нагрева полностью отличается: это метод спекания под давлением, в котором используется импульсный постоянный ток включения-выключения для непосредственного возбуждения и спекания. Основная функция двухпозиционного импульсного тока постоянного тока заключается в создании плазмы разряда, ударного давления разряда, джоулева тепла и диффузии электрического поля. В процессе спекания СПС искровая плазма, генерируемая мгновенно, когда на электрод подается импульсный ток постоянного тока, заставляет каждую частицу в спеченном теле равномерно генерировать джоулево тепло и активировать поверхность частицы. Подобно методу самонагревающегося реакционного синтеза и методу микроволнового спекания, СПС эффективно использует эффект самонагрева внутри порошка для спекания. Процесс спекания СПС можно рассматривать как результат комбинированного воздействия разряда частиц, кондуктивного нагрева и давления. В дополнение к нагреву и сжатию двух факторов, которые способствуют спеканию, в технологии СПС эффективный разряд между частицами может генерировать локальную высокую температуру, которая может заставить поверхность плавиться локально и отслаиваться от материала поверхности; высокотемпературное плазменное распыление и разрядный удар. Удалите порошок с поверхности частиц примесей (например, поверхностных оксидов и т. д.) и адсорбированного газа. Роль электрического поля заключается в ускорении процесса диффузии [78].

### **1.3.3 Основные факторы, влияющие на процессы спекания керамики методом спарк-плазменного спекания**

Исследование Morita K. и др. [79] показывает, что при спекании керамики алюмомагниево-шпинели методом СПС прозрачность керамики

зависит от скорости нагрева и температуры спекания. Спеченная керамика шпинели непрозрачна при  $\alpha = 100^\circ\text{C}/\text{мин}$ , но становится прозрачной по мере уменьшения скорости нагрева (Рисунок 1.3.4 а-е). Спеченная шпинелевая керамика демонстрирует хорошую прозрачность в диапазоне температур  $1300^\circ\text{C}$ - $1400^\circ\text{C}$ , но почти непрозрачна при  $1275^\circ\text{C}$  и  $1500^\circ\text{C}$  (Рисунок 1.3.4 f-k).



Пропаренные для 20-мин впитают на (а) - (е)  $1300^\circ\text{C}$  с  $\alpha = 2^\circ\text{C}-100^\circ\text{C} / \text{мин}$  и (f) - (k)  $1275^\circ\text{C}-1500^\circ\text{C}$  с  $\alpha = 10^\circ\text{C}/ \text{мин}$ .  $10 \text{ мм} \times 12 \text{ мм} \times 1,8 \text{ мм}$  квадратных образцов размещены на 10 мм над текстом. Топ: скорости нагрева (а)  $2^\circ\text{C}/ \text{мин}$ , (b)  $5^\circ\text{C}/ \text{мин}$ , (c)  $10^\circ\text{C}/ \text{мин}$ , (d)  $50^\circ\text{C}/ \text{мин}$ , и (е)  $100^\circ\text{C}/ \text{мин}$ . Отказ нижние: температуры (f)  $1275^\circ\text{C}$ , (g)  $1300^\circ\text{C}$ , (h)  $1325^\circ\text{C}$ , (i)  $1350^\circ\text{C}$ , (j)  $1400^\circ\text{C}$  и (k)  $1500^\circ\text{C}$

Рисунок 1.3.4 – фотографии, демонстрирующие появление шпинельных пластин [79]

Morita К. и др исследовали влияние времени замачивания  $t_s$  и температуры  $T$  [80]. Результаты показаны, что коэффициент пропускания  $T_{in}$  чувствительно изменяется в зависимости от  $t_s$  и  $T$ . При высокой скорости нагрева ( $100^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) увеличению пропускания способствуют более длинные  $t_s$ , в то время как при низкой скорости нагрева ( $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) результат противоположный: более высокое пропускание достигается при более низких  $t_s$  (Рисунок 1.3.5).

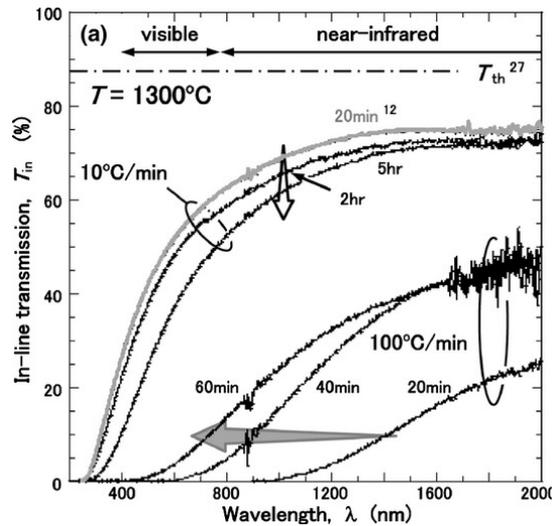


Рисунок 1.3.5 – Скорость нагрева  $\alpha$  и замочите время  $T_s$  зависимые встроенные олова передачи шпинеров, нанесенные в зависимости от длины волны  $\lambda$  [80]

Исследование С Wang и др. [81] изменения давления во время спекания керамики шпинели методом СПС показало, что керамика начинает плохо обесцвечиваться и терять прозрачность при увеличении давления (Рисунок 1.3.6). Это показывает, что низкое давление способствует прозрачности керамики.



Рисунок 1.3.6 – Оптическая прозрачность  $MgAl_2O_4$ , спеченного при  $1300^\circ C$  в течение 3 мин при различных  $P_1$ : 5 МПа, 10 МПа, 20 МПа, 30 МПа, 50 МПа and 100 МПа ( $\alpha=100^\circ C \cdot min^{-1}$ ) [81]

#### 1.4 Люминесцентные свойства люминофоров алюмомагниевого шпинели, легированных редкоземельными элементами

Zisheng Wang и др. синтезировали керамику  $MgAl_2O_4$ , легированную  $Eu^{3+}$ , реакцией горения твердого раствора и изучили ее люминесцентные свойства [82]. Их результаты показывают, что интенсивность люминесценции  $MgAl_2O_4:Eu^{3+}$  меняется с повышением температуры прокаливания (Рисунок 1.4.1), а наибольшая интенсивность излучения зависит от оптимальной температуры прокаливания, на которую влияет концентрация легирующей примеси.

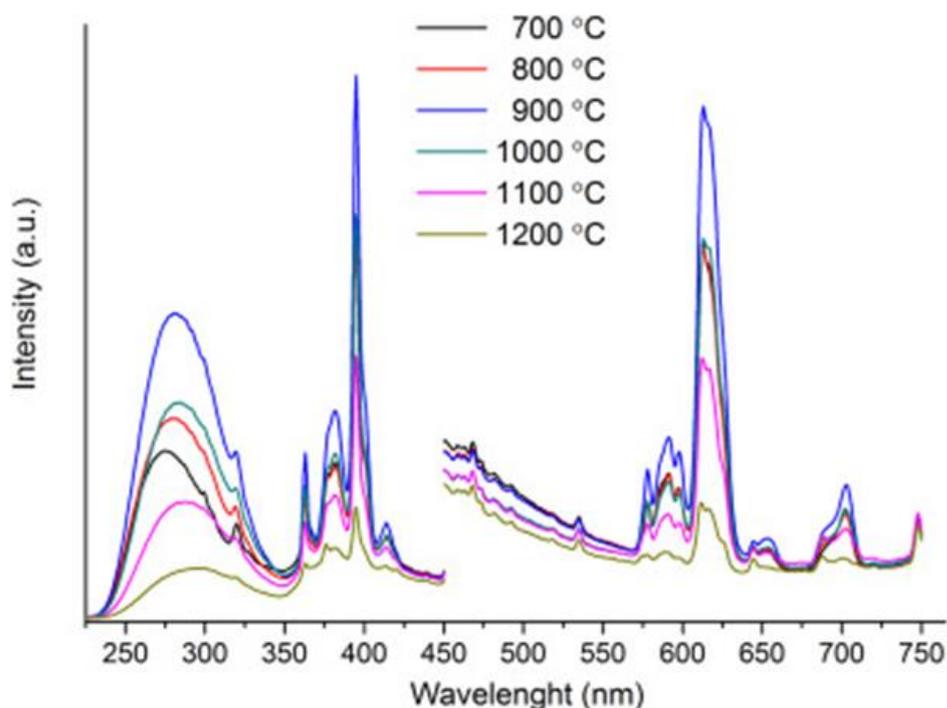


Рисунок 1.4.1 – Спектры возбуждения и излучения образцов  $MgAl_2O_4:Eu^{3+}$  при возбуждении на 394 нм [82]

Pushpa Kumari и др. изучили спектральные свойства гидротермально синтезированного  $MgAl_2O_4:Eu$  [83] и показали, что важной особенностью этого спектра являются острые пики излучения от возбужденных уровней  ${}^5D_{0,1,2,3}$  до состояний  ${}^7F_J$  иона  $Eu^{3+}$  (Рисунок 1.4.2). Основные наблюдаемые пики и переходы следующие:  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  (581 нм),  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (590, 597 нм),  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (614 нм),  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  (654 нм) и  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  (690, 704 нм).

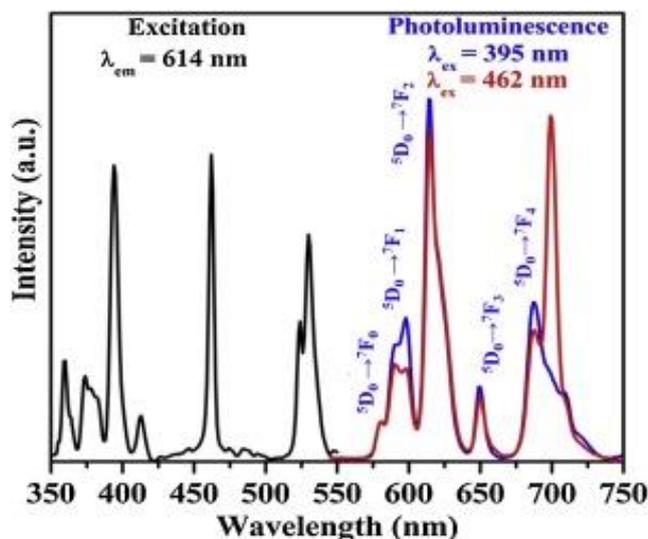


Рисунок 1.4.2 – Спектры фотовозбуждения и фотолюминесценции нанолуминофоров  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , легированных 1 мол.% Eu [83]

I. Omkaramdengr и др. изучали фотолюминесценцию  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  [84], и результаты показали, что пик излучения при 592 нм соответствует магнитодипольному переходу ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ), который практически не изменяет напряженность кристаллического поля вокруг ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , и этот переход не зависит от симметрии и положения, занимаемого  $\text{Eu}^{3+}$ . Пик излучения при 615 нм соответствует вынужденному электродипольному переходу ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ), интенсивность которого очень чувствительна к позиционной симметрии иона  $\text{Eu}^{3+}$ . Когда ионы  $\text{Eu}^{3+}$  занимают позицию без инверсионной симметрии, из-за этого сверхчувствительного перехода возникает сильное излучение.

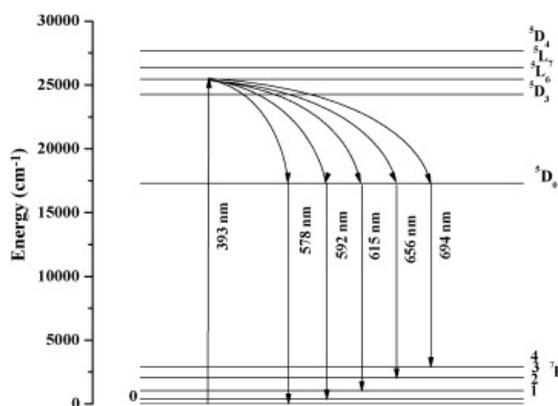


Рисунок 1.4.3 – Механизм эмиссии в порошковом люминофоре  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  [84]

Е.В.Голыева и др. изучили влияние температуры прокаливания на возможные применения люминофора, оценили координаты цветности CIE образцов  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  (Рисунок 1.4.4) и обнаружили, что с повышением температуры прокаливания координаты CIE немного измененный [85].

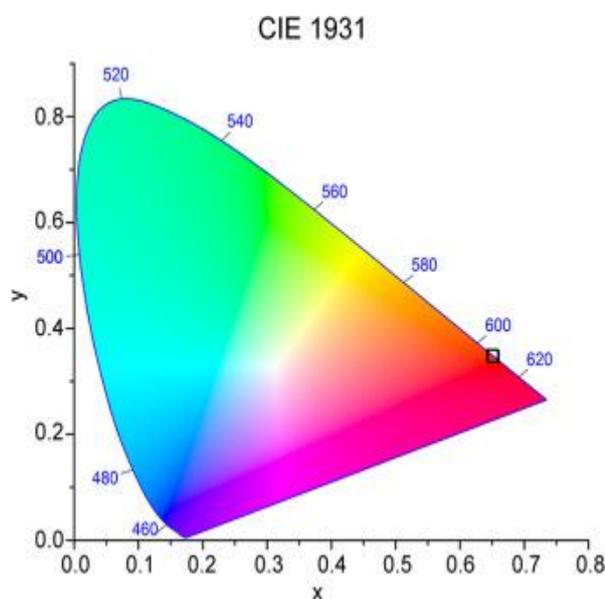


Рисунок 1.4.4 – Координаты цветности CIE нанопорошков  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  2 ат.% [85]

W.A.I.Tabaza и др. использовали простой метод сжигания для производства нанокристаллов  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , легированных церием, с использованием нитратов металлов в качестве прекурсоров и мочевины в качестве топлива [86]. Результаты показывают, что зеленая люминесценция в широкой полосе с центром при 490 нм достигается в восстановленном образце (Рисунок 1.4.5). Возбуждение и испускание ионов  $\text{Ce}^{3+}$  происходят через допустимые f-d-переходы, энергия (и, следовательно, длина волны) которых зависит от хозяина. Люминесценция при 490 нм объясняется электронным переходом, возбужденным на уровень 5d, обратно в состояния  $^2\text{F}_{7/2}$  и  $^2\text{F}_{5/2}$  на уровне 4f.

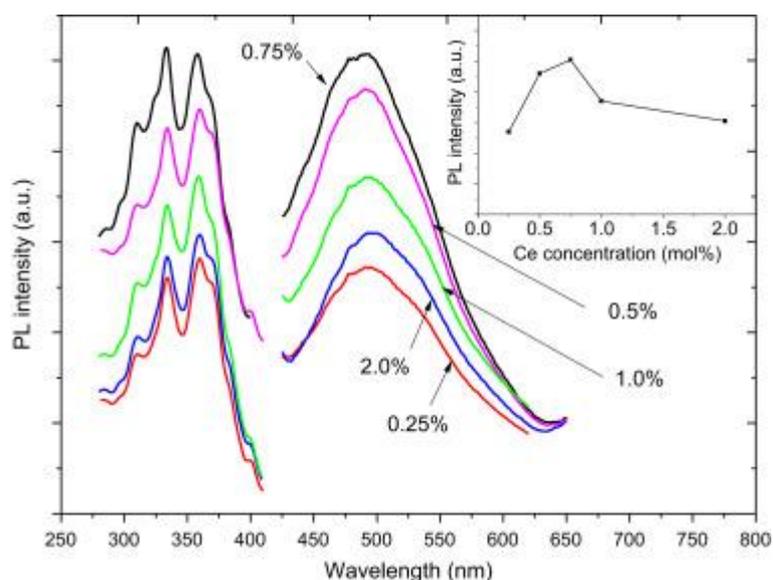


Рисунок 1.4.5 – Спектры люминесценции  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ , восстановленные при комнатной температуре в течение 5 ч при  $1400^\circ\text{C}$ , измерены на люминесцентном спектрофотометре Cary-Eclipse [86]

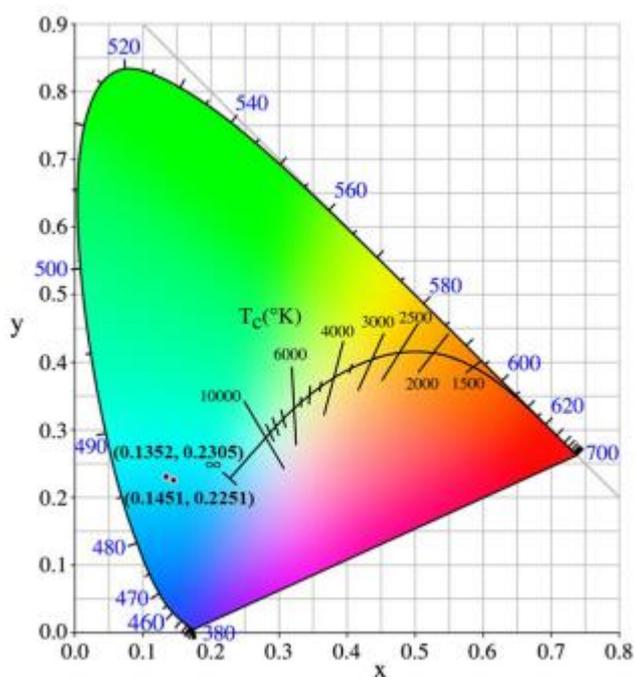


Рисунок 1.4.6 – Диаграмма CIE образцов  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}$  и  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}:\text{Mn}$  [87]

На рисунке 1.4.6 показана диаграмма CIE для образцов  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}$  и  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}:\text{Mn}$  [87]. Из рисунка видно, что его световое излучение находится в основном в области синего света.

I. Omkaramd др. изучали фотолюминесцентные свойства  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Dy}^{3+}$  [88], и результаты показали, что его спектр излучения имеет пики излучения при 483 нм и 575 нм (Рисунок 1.4.7), которые соответствуют переходам  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$  и  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$  ионов  $\text{Dy}^{3+}$  соответственно (Рисунок 1.4.8).

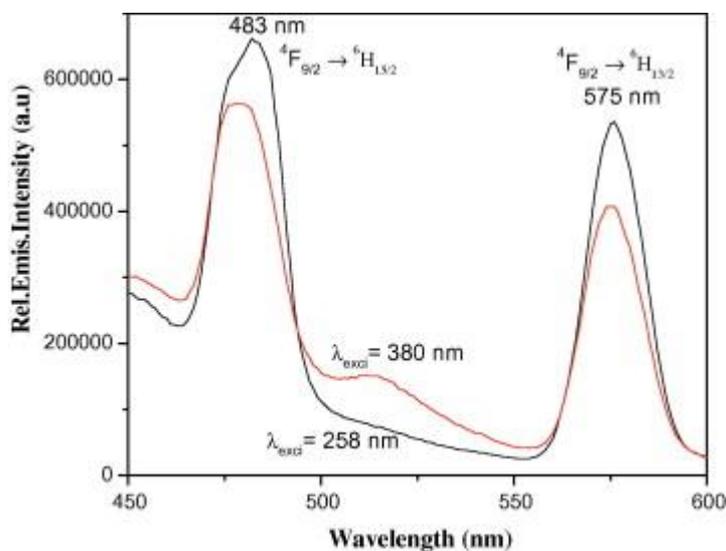


Рисунок 1.4.7 – Спектры излучения порошкового люминофора  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:0.01\text{Dy}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{exci}} = 258$  нм,  $\lambda_{\text{exci}} = 380$  нм) [88]

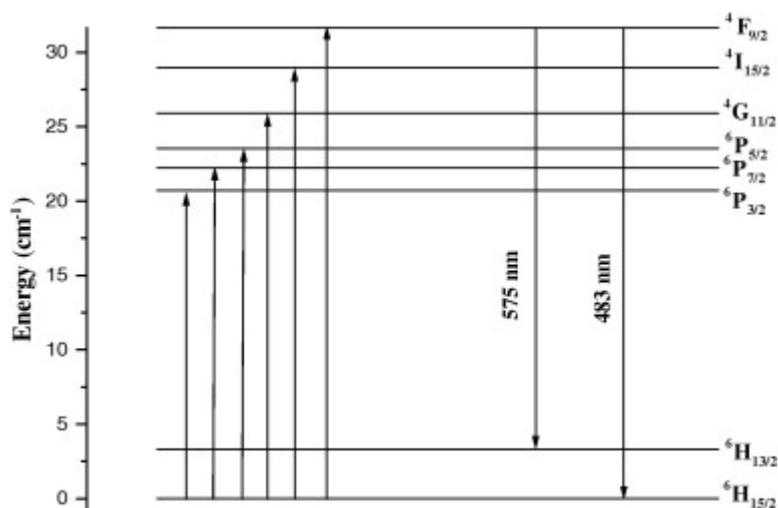


Рисунок 1.4.8 – Механизм эмиссии в порошковом люминофоре  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Dy}^{3+}$  [88]

## 2. Материалы, оборудование и методика эксперимента

### 2.1 Материалы исследования и методика спекания керамики

Материалом исследования является люминесцентной  $MgAl_2O_4$ -керамики активированной ионами  $Eu^{3+}$ , активированной ионами  $Ce^{3+}$  и активированной ионами  $Dy^{3+}$ . Все они спечены с порошком шпинели и соответствующим порошком оксида редкоземельных элементов с использованием метода СПС.

Исходным материалом для люминесцентной  $MgAl_2O_4$ -керамики служил коммерчески доступный нанопорошок шпинели  $MgAl_2O_4$  (Baikowski Malakoff Inc., США, чистота выше 99,999%, средний размер частиц 200 нм). Для изготовления керамики  $MgAl_2O_4: Eu^{3+}$  использовали порошки редкоземельных элементов  $Eu_2O_3$  (чистота 99,999 %, средний размер частиц 50 нм, Неваторг, Россия). Для изготовления керамики  $MgAl_2O_4: Ce^{3+}$  использовали порошки оксида церия  $CeO_2$  (чистота 99,95%, средний размер частиц 100 нм, Неваторг, Россия). Для изготовления керамики  $MgAl_2O_4: Dy^{3+}$  использовали порошки оксида церия  $Dy_2O_3$  (чистота 99,95%, средний размер частиц 50-100 нм, Неваторг, Россия).

Таблица 2.1 – количество состав смеси  $MgAl_2O_4 - xEu_2O_3$

Концентрация/ вес. %	0,01	0,1	0,5	1	3	5	8	10	15
$MgAl_2O_4/g$	9,999	9,99	9,95	9,9	9,7	9,5	9,2	9	8,5
$Eu_2O_3/ g$	0,001	0,01	0,05	0,1	0,3	0,5	0,8	1	1,5
<b>Общие</b>	10	10	10	10	10	10	10	10	10

Таблица 2.2 – количество состав смеси  $MgAl_2O_4 - xCeO_2$

Концентрация/ вес. %	0,1	0,5	1	3	5
$MgAl_2O_4/g$	9,99	9,95	9,9	9,7	9,5
$CeO_2/ g$	0,01	0,05	0,1	0,3	0,5
<b>Общие</b>	10	10	10	10	10

Таблица 2.3 – количество состав смеси  $MgAl_2O_4 - x Dy_2O_3$

Концентрация/ вес. %	0,1	0,5	1	2,5	7,5	10
$MgAl_2O_4/g$	9,99	9,95	9,9	9,75	9,25	9
$Dy_2O_3/ g$	0,01	0,05	0,1	0,25	0,75	1
<b>Общие</b>	10	10	10	10	10	10

Из указанных порошков были подготовлены порошковые смеси  $MgAl_2O_4 - xEu_2O_3$ , где  $x = 0,01, 0,1, 0,5, 1, 3, 5, 8, 10, 15$  вес. %, смеси  $MgAl_2O_4 - xCeO_2$ , где  $x = 0,1, 0,5, 1, 3, 5$  вес. %, смеси  $MgAl_2O_4 - xDy_2O_3$ , где  $x = 0,1, 0,5, 1, 2,5, 7,5, 10$  вес. % (Подробная информация приведена в таблице 2.1, 2.2, 2.3). После приготовления порошковых смесей их смешивают с изопропанолом и перемешивают суспензию в шаровой мельнице в течение 2 суток. Затем сферы отделяли от порошка, суспензию помещали в термостат и после сушки при температуре  $38^{\circ}C$  в течение 1 сут получали порошок для спекания.

Консолидацию порошка проводили на установке искрового плазменного спекания SPS 515S (Syntex Inc., Япония) с получением плотной керамики. Желаемое количество порошка (2,8 г) помещали в графитовую фильеру с внутренним диаметром 20 мм. Условия СПС были следующими: температура спекания  $T=1400^{\circ}C$ , вакуум  $P=10^{-3}$  Па, давление 72 МПа, скорость нагрева  $5^{\circ}C/мин$ . Продолжительность нагрева составляла 10 мин. Приготовленные керамические образцы представляли собой цилиндрические пластины толщиной 2,5 мм и диаметром 20 мм. Перед характеристикой образцы полировали на полировальной машине (300 Pro Buehler, Германия) с алмазной суспензией MetaDi (Buehler, Германия).

## 2.2 Спарк-плазменное спекание

В данной работе для СПС спекания использовалось устройство SPS-515S для электроимпульсного плазменного спекания японской компании Syntex пс., как показано на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Установка спекания SPS-515S

Изготовление керамических образцов методом спарк-плазменного спекания происходит следующим образом:

1) Приготовление графитовую пресс-форму к спеканию: проложат внутренние стенки пресс-формы и рабочие поверхности пуансонов графитовой бумагой, засыпается необходимое количество порошка, обернется пресс-формы и торцевые поверхности графитовым войлоком.

2) Установится подготовленную графитовую пресс-формы в установке спарк- плазменного спекания. Ориентируется смотровое отверстие на пресс-форме в положение смотрового окна вакуумной камеры. Вакуумная камера закрывается. Включится водяное охлаждение и пирометр. Воздух откачивается.

3) Задается температурный режим и давление (кН) подпрессовки.

производится запуск установки. Преобразование давления (МПа) в давление (кН) определяется уравнением 2.1.

$$F = \frac{P}{S_{об}} \quad (2.1)$$

Где:

F - Сила, действующая на поверхность образца;

P - Давление спекания;

S<sub>об</sub> - Площадь поперечного сечения образца.

4) После спекания вакуумная камера вскрывается, отключится водяное охлаждение и пирометр, воздух вкачивают. Керамика извлекается из пресс-формы. Производится очистка керамики от графитовой бумаги при помощи ультразвуковой ванны.

### 2.3 Методы анализа микротопографии поверхности

В данной работе сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) использовалась для наблюдения за микроскопической структурой поверхности и зерновым составом образца керамики. В этом методе используется взаимодействие между падающими электронами и образцом для получения различной информации для визуализации и может быть получено микроскопическое топографическое изображение образца посредством обработки сигнала [89].

Сканирующий электронный микроскоп JSM-7500FA (JEOL, Япония) используемый в данной работе представлен на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 – Сканирующий электронный микроскоп JSM-7500FA (JEOL, Япония)

При наличии второй фазы на СЭМ-изображении образца точечный метод А.А. [90] Глаголева используется для определения объемной доли зерен второй фазы. В основу метода положен принцип, вытекающий из теории вероятности. Если на какой-либо плоскости имеется определенное количество равномерно и беспорядочно расположенных точек, то число точек, находящихся на отдельных участках, будет пропорционально площади этих участков.

Определение величины объемной доли зерен второй фазы этим методом проводят следующим образом:

1) На изображении исследуемой поверхностной структуры создается решетка точек, равномерно распределенных по выбранной области.

2) Подсчитывает количество точек, попадающих на фазу. При этом количество точек ( $n_{\phi}$ ), попадающих в зерна этой фазы, принимают за 1 единицу, а количество точек ( $n_{гр}$ ), попадающих на границу между структурными компонентами, принимают за 1/2. Для подсчета выбирается несколько областей, и общее количество решетки точек должно быть больше 200.

3) Общее число точек ( $n$ ), попавших на фазу рассчитывается по формуле 2.2:

$$n = n_{\phi} + \frac{n_{гр}}{2} \quad (2.2)$$

4) Относительный объем ( $W_v$ ), занимаемый фазой, определяется по формуле 2.3:

$$W_v = \frac{n}{n_{общ}} \times 100\% \quad (2.3)$$

Где:

$n_{общ}$  – это общее число решетки точек, нанесенных на данное изображение.

5) Среднее значение относительных объемов нескольких статистических расчетов  $W_{ср}$  рассчитывается как приближение объемной доли фазы.

Просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) позволяет увидеть тонкую структуру размером менее 0,2 мкм, которую нельзя увидеть под оптическим микроскопом. Эти структуры называются субмикроструктурой или ультраструктурой. Сканирующий электронный микроскоп JEM-2100F (JEOL, Япония) используемый в данной работе.

## 2.4 Методы рентгенофазового анализа

Для определения фазового состава, типа решетки образцов керамики использовали рентгенофазовый анализ. Для кристаллических веществ каждое вещество имеет свои определенные структурные параметры. Когда несколько веществ преломляются одновременно, картина дифракции также представляет собой механическое наложение картин дифракции различных веществ. Таким образом, сравнивая одну за другой, можно отделить соответствующие дифрактограммы от перекрывающихся дифрактограмм и после анализа и калибровки определить фазовый состав веществ [91].

Рентгенофазовый анализ всех образцов керамики в данной работе проводился на рентгеновском дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония), показанном на рисунке 2.3.



Рисунок 2.3 – Рентгеновский дифрактометр XRD-7000S (Shimadzu, Япония)

## 2.5 Методы исследования оптических свойств

Когда свет облучает твердое тело, он может отражаться, поглощаться или передаваться. Связь между ними обычно выражается коэффициентами поглощения  $A$ , коэффициентами отражения  $R$  и коэффициентами пропускания  $T$ :

$$A + R + T = 1 \quad (2.4)$$

При измерении полупроводников и диэлектриков коэффициент пропускания обычно удовлетворяет уравнению 2.5 [92].

$$T = (1 - R)^2 \cdot \exp(-Ad) \quad (2.5)$$

Где:

$d$  - Толщина образца.

В данной работе оценивается оптическая прозрачность керамики путем определения спектра пропускания образца керамики с использованием спектрофотометра. В эксперименте используется спектрофотометр СФ 256 УВИ (ЛОМО, Россия) в спектральном диапазоне 200–1100 нм, показанный на рис. 2.4.

Принцип работы спектрофотометра заключается в регистрации интерференционных полос стоячих световых волн путем проецирования изображения системы интерференционных полос на светочувствительную линейку [93].



Рисунок 2.4 – Спектрофотометр СФ 256 УВИ (ЛОМО, Россия)

## 2.6 Методы исследования импульсной катодолюминесценции

Катодолюминесценция является оптическим и электромагнитным явлением, при котором воздействие электронов на люминесцирующий материал, например, фосфоресцирующее тело, приводит к испусканию фотонов, которые могут иметь длину волны в видимом спектре, и при котором возбуждение электронного пучка обычно приводит к испусканию всех люминесцентных механизмов, присутствующих в материале [94]. Таким образом, регистрация спектра катодолюминесценции образца керамики является большим подспорьем в изучении ее люминесцентной способности.

Для возбуждения импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) использовали сильноточный ускоритель электронов ГИН-600 ( $t_{1/2-10}$  нс, средняя энергия электронов 250 кэВ, плотность энергии возбуждения  $\sim 23$  мДж/см<sup>2</sup>).

Кинетика затухания, как правило, имеет комплексный характер и может быть аппроксимирована суммой двух (уравнение 2.6) или трех (уравнение 2.7) экспоненциальных функций: быстрой ( $\tau_1$ ), медленной компоненты ( $\tau_2$ ) или быстрой ( $\tau_1, \tau_2$ ), медленной компоненты ( $\tau_3$ ) [95-97].

$$I(t) = A_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) \quad (2.6)$$

$$I(t) = A_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) + A_3 \exp\left(\frac{-t}{\tau_3}\right) \quad (2.7)$$

Где:

$I(t)$  - интенсивность люминесценции в момент времени  $t$ ;

$\tau_i$  – экспоненциальные составляющие времени жизни люминесценции;

$A_i$  – амплитудные значения временны компонент.

Диаграмма цветовых координат цветности была построена с использованием программного обеспечения CIE1931. Координаты CIE были рассчитаны с помощью программного обеспечения GoCIE с использованием данных спектра излучения.

Кинетика затухания люминесценции регистрировалась фотоумножителем ФЭУ-84-6 с использованием монохроматора МДР-23 и цифрового

осциллографа LeCROY (350 МГц) с временным разрешением 7 нс. Спектры люминесценции корректировались на спектральную чувствительность оптического тракта. Все измерения проводились при комнатной температуре.

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

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
4БМ01	Линь Чаолу

<b>Школа</b>	Инженерная школа новых производственных технологий	<b>Отделение школы (НОЦ)</b>	Материаловедения
<b>Уровень образования</b>	Магистратура	<b>Направление/специальность</b>	22.04.01 Материаловедение и технологии материалов

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

1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	<i>НИ проводится в лаборатории 10-го и 166-го корпуса НИ ТПУ. В исследование задействованы 2 человека: студент-исполнитель и научный руководитель.</i>
2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	<i>В соответствии с ГОСТ 14.322-83 «Нормирование расхода материалов» и ГОСТ Р 51541-99 «Энергосбережение. Энергетическая эффективность».</i>
3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	<i>Отчисления по страховым взносам – 30% от ФОТ.</i>

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

1. <i>Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ</i>	<i>- Организация и планирование работ по работе с технологией спарк-плазменного спекания материалов; - Расчет затрат на материалы</i>
2. <i>Разработка устава научно-технического проекта</i>	<i>Расчет общей себестоимости разработки</i>
3. <i>Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок</i>	<i>Определение трудоемкости выполнения работ, разработка графика проведения НТИ, формирование бюджета НТИ</i>
4. <i>Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности</i>	<i>Оценка научно-технического уровня исследования</i>

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

1. <i>Таблица трудозатрат на проведение НИР;</i>
2. <i>Линейный график;</i>
3. <i>Смета затрат на разработку материала;</i>
4. <i>Оценка уровня научно-технического эффекта;</i>
5. <i>Сводная таблица оценки научно-технического уровня НИР;</i>
6. <i>Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НТИ.</i>

**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>
Профессор	Гасанов М.А.	д-р экон. наук		

**Задание принял к исполнению студент:**

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
4БМ01	Линь Чаолу		

## **4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение**

### **4.1 Введение по разделу**

Основной целью данного раздела является оценка перспектив развития и планирование финансовой и коммерческой ценности конечного продукта, представленного в рамках исследовательской работы. Коммерческая ценность зависит не только от более высоких технических характеристик в конкурентной разработке, но и от того, есть ли спрос на продукт на рынке, каков бюджет на научные исследования и сколько времени потребуется для вывода разработанного продукта на рынок.

В данной исследовательской работе исследовался процесс спарк-плазменного спекания керамики на основе алюмомагниево-шпинели, активированной ионами редкоземельных элементов ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ) с различной концентрацией и его влияние на структурные и оптико-люминесцентные свойства.

Целью данного раздела является оценка коммерческой ценности разработки. Это необходимое условие для поиска источников финансирования научных исследований и коммерциализации результатов.

Для достижения обозначенной цели необходимо решить следующие задачи:

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

#### **4.1 Оценка коммерческого потенциала исследования**

В качестве потенциальных потребителей результатов исследований может выступать как гражданская, так и военная промышленность. Результаты этого исследования помогут произвести следующие продукты:

1. В изготовлении прозрачных линз из алюминиево-магниевой шпинели для мощных лазеров

2. Мощные светодиодные лампы. Применяется при слабом освещении, аварийной индикации, в архитектурном декоре и декоративно-прикладном искусстве.

3. Светообразователи для сельского хозяйства. В качестве преобразователя солнечного света для добавления в купольные окна сельскохозяйственных сараев для преобразования солнечного света в определенные длины волн света, тем самым улучшая качество света для фотосинтеза, увеличивая использование световой энергии и способствуя раннему созреванию и повышению урожайности культур.

4. Экраны рентгеновской сенсibilизации. Он может заставить рентгеновские лучи, проникающие в организм, превратиться в видимый свет, который делает пленку чувствительной, что играет важную роль в диагностике заболеваний человека и защите его медицинского здоровья.

## 4.2 Анализ конкурентных технических решений

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

В настоящее время конкурентные схемы люминесцентных материалов на рынке включают: люминесцентную керамику, активированную ионами редкоземельных элементов; люминесцентную керамику, активированную ионами металлов; органические люминесцентные материалы.

Люминесцентная керамика, активированная ионами редкоземельных элементов обладает характеристиками нетоксичности, нерадиоактивности и стабильных химических свойств, а его сила света и время послесвечения в десятки раз больше, чем у люминесцентных материалов на основе сульфидов металлов. Использование редкоземельных ионов в качестве активаторов, таких как  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  и т. д., может учитывать как светоотдачу, так и цвет света, и может выдерживать высокие нагрузки, высокую температуру, высокую эффективность, хорошую чистоту цвета и стабильные характеристики затухания света.

Люминесцентная керамика, активированная ионами металлов обладает хорошей светящейся производительностью и стабильной, а эффективность освещения высока. Однако из-за характеристик металлов вулканизации, которые подвержены окислению, производство затруднено, а срок службы светящихся керамических продуктов этого типа является коротким, а полезные сценарии также ограничены. Если в течение длительного времени в сильной светлой или влажной среде, сульфид металла в светящейся глазурке постепенно разлагается, а светящаяся производительность значительно снижается. Кроме того, активированные агенты, используемые в этом типе светящейся керамики, такие как Pb и Co, очень вредны для организма человека и окружающей среды и в конечном итоге образуют токсичные и вредные отходы.

Органические люминесцентные материалы обладают хорошей регулируемостью, насыщенными цветами, высокой чистотой цвета и широким разнообразием. Однако к нему предъявляются высокие экологические требования, и как высокотемпературная среда, так и низкотемпературная среда оказывают большое влияние на его свечение. Интенсивность свечения органических люминесцентных материалов низкая, а срок службы флуоресценции различных органических люминесцентных материалов сильно различается.

Таблица 4.1 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений

№	Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
			Б <sub>Р</sub>	Б <sub>М</sub>	Б <sub>О</sub>	К <sub>Р</sub>	К <sub>М</sub>	К <sub>О</sub>
	1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Технические критерии оценки ресурсоэффективности</b>								
1	Скорость преобразования люминесценции	0,1	4	3	4	0,5	0,3	0,4
2	Интенсивность люминесценции материала	0,2	5	4	2	1	0,8	0,4
3	Время затухания люминесценции	0,2	5	2	3	1	0,4	0,6
4	Стабильность в суровых условиях	0,1	4	2	2	0,4	0,2	0,2
5	Безопасность для людей и окружающей среды	0,1	4	2	4	0,4	0,2	0,4
6	Простота производства	0,1	4	3	3	0,4	0,3	0,3
<b>Экономические критерии оценки эффективности</b>								
1	Цена	0,1	3	5	3	0,3	0,5	0,3
2	Конкурентоспособность	0,1	4	3	4	0,4	0,3	0,4
	<b>Итого</b>	<b>1</b>	<b>33</b>	<b>24</b>	<b>25</b>	<b>4,4</b>	<b>3</b>	<b>3</b>

Где:

Б<sub>Р</sub> – люминесцентная керамика, активированная ионами редкоземельных элементов;

$B_M$  – люминесцентная керамика, активированная ионами металлов;

$B_O$  – органический люминесцентный материал.

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum V_i \times B_i \quad (4.1)$$

Где:

$K$  – конкурентоспособность вида;

$V_i$  – вес критерия (в долях единицы);

$B_i$  – балл  $i$ -го показателя.

Эти материалы имеют свои характеристики, и подготовленные процессы не одинаковы. По сравнению с двумя другими, люминесцентная керамика с активированной ионами редкоземельных элементов имеет уникальные преимущества. В данном разделе проводится анализ их технических критериев и экономических показателей с использованием оценочной карточки. Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений представлена в таблице 4.1.

По данным оценочной карты можно увидеть, что люминесцентная керамика, активированная ионами редкоземельных элементов, является наиболее конкурентоспособной.

### 4.3 SWOT-анализ

SWOT-анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта. Матрица составляется на основе анализа рынка и конкурентных технических решений, и показывает сильные и слабые стороны проекта, возможности и угрозы для разработки.

Далее анализируется способ приготовления керамики (метод спарк-плазменного спекания) в данном исследовании. Сильные и слабые стороны исследования представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Матрица SWOT анализа

Сильные стороны	Возможности во внешней среде
С1. Уникальность метода С2. Получение высококачественных изделий С3. Данная методика является экономически выгодной, ресурсоэффективной; С4. Методика является перспективной; С5. Меньшее время изготовления детали по сравнению с аналогами.	В1. Возможность получения патента; В2. Использование во многих отраслях; В3. Появление большого спроса на продукцию.
Слабые стороны	Угрозы внешней среды
Сл1. Дороговизна и сложность оборудования для проведения экспериментов; Сл2. Сложность подбора режима; Сл3. Нет возможности поставить обеспечить крупносерийное производство.	У1. Неправильный выбор режима У2. Рост стоимости сырья; У3. Не обеспечение нужного количества выпускаемых деталей. У4. Нехватка финансирования.

На втором этапе на основании матрицы SWOT строятся интерактивные матрицы возможностей и угроз, позволяющие оценить эффективность проекта, а также надежность его реализации. Возможно использование этой матрицы в качестве одной из основ для оценки вариантов стратегического выбора. Каждый фактор помечается либо знаком «+» (означает сильное соответствие сильных сторон возможностям), либо знаком «-» (что означает слабое

соответствие); «0» – если есть сомнения в том, что поставить «+» или «-». Соотношения параметров представлены в таблицах 4.3-4.4.

Таблица 4.3 – Интерактивная матрица сильных и слабых сторон и возможностей

	Сильные стороны					Слабые стороны			
		C1	C2	C3	C4	C5	Сл1	Сл2	Сл3
Возможности проекта	B1	+	+	0	+	-	-	-	-
	B2	-	-	+	+	+	-	0	+
	B3	0	+	+	-	+	-	-	+

Таблица 4.4 – Интерактивная матрица сильных сторон и слабых сторон и угроз

	Сильные стороны				Слабые стороны			
		C1	C2	C3	C4	Сл1	Сл2	Сл3
Угрозы проекта	У1	+	+	+	-	+	+	-
	У2	+	+	+	-	-	-	+
	У3	-	+	+	-	-	+	+
	У4	+	+	0	-	+	-	+

На основании полученных данных можно сделать вывод, что возможности и преимущества метода способствуют развитию требований. Проведен комплексный анализ научных исследований. Самое большое негативное влияние заключается в том, что может быть выбран не лучший режим обработки детали, в результате чего деталь не будет соответствовать техническим требованиям заказчика. Непременным преимуществом является экологичность технологии, которая не оказывает вредного воздействия на окружающую среду.

Что касается слабых сторон, то установка спарк-плазменного спекания имеет меньше потенциальных потребителей из-за дороговизны и сложности способа, но этот недостаток саморегулируется по мере развития технологии.

В рамках третьего этапа составляется итоговая матрица SWOT-анализа, представленная в таблице 4.5. В результате SWOT-анализа показано, что на преимущества разрабатываемой технологии преобладают над ее недостатками.

Данные недостатки, которые на данный момент на практике не устранены, но в теории уже есть возможности для их устранения. Результаты анализа учтены в дальнейшей научно-исследовательской разработке.

Таблица 4.5 – Итоговая матрица SWOT-анализа

	<p>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>С1. Уникальность метода</p> <p>С2. Получение высококачественных изделий</p> <p>С3. Данная методика является экономически выгодной, ресурсоэффективной;</p> <p>С4. Методика является перспективной;</p> <p>С5. Меньшее время изготовления детали по сравнению с аналогами.</p>	<p>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>Сл1. Дороговизна и сложность оборудования для проведения экспериментов;</p> <p>Сл2. Сложность подбора режима;</p> <p>Сл3. Нет возможности поставить обеспечить крупносерийное производство.</p>
<p>Возможности:</p> <p>В1. Возможность получения патента;</p> <p>В2. Использование во многих отраслях;</p> <p>В3. Появление большого спроса на продукцию.</p>	<p>Большой потенциал применения метода в России и других странах способствует развитию.</p>	<p>Данным методам требуется передовое оборудование и опытные квалифицированные специалисты, а также обеспечить оперативное обучение нового персонала.</p>
<p>Угрозы:</p> <p>У1. Неправильный выбор режима</p> <p>У2. Рост стоимости сырья;</p> <p>У3. Не обеспечение нужного количества выпускаемых деталей.</p> <p>У4. Нехватка финансирования.</p>	<p>Недостаток финансирования повлияет на актуальность и технологичность метода.</p>	<p>Самое большое негативное влияние заключается в том, что отсутствие финансовой поддержки из-за дороговизны и сложности оборудования для проведения экспериментов, и может быть выбран не лучший режим обработки детали, в результате чего деталь не будет соответствовать техническим требованиям заказчика.</p>

## 4.4 Планирование работ по научно-техническому исследованию

### 4.4.1 Структура работ в рамках научного исследования

Для оптимизации работ удобно использовать классический метод линейного планирования и управления. Результатом такого планирования является составление линейного графика выполнения всех работ. Порядок этапов работ и распределение исполнителей для научно-исследовательской работы, приведен в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель
Выбор направления исследований	2	Выбор направления исследований	Руководитель, Студент
	3	Подбор и изучение материалов по теме	Руководитель, Студент
	4	Календарное планирование работ	Руководитель, Студент
Теоретические и экспериментальные исследования	5	Поиск методов решения	Руководитель, Студент
	6	Разработка методики	Студент
Обобщение и оценка результатов	7	Оценка эффективности полученных результатов	Студент
Оформление отчета по НИР	8	Составление пояснительной записки	Студент

### 4.4.2 Определение трудоемкости выполнения работ

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

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

$$t_{ожi} = \frac{3t_{\min i} + 2t_{\max i}}{5} \quad (4.2)$$

Где:

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

$t_{\min i}$  – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной  $i$ -ой работы, чел.-дн.;

$t_{\max i}$  – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной  $i$ -ой работы, чел.-дн.;

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

$$T_{pi} = \frac{t_{ожi}}{\Psi_i} \quad (4.3)$$

Где:

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

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

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

#### **4.4.3 Определение трудоемкости выполнения работ**

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

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}} \quad (4.4)$$

Где:

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

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

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

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - (T_{\text{вых}} + T_{\text{пр}})} = \frac{365}{365 - 118} = 1,48 \quad (4.5)$$

Где:

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

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

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

С помощью показателей в таблице 4.7 был разработан календарный план-график проведения НИ по теме. Для иллюстрации календарного плана была использована диаграмма Ганта, указывающая на целесообразность проведения данного исследования.

Таблица 4.7 – Временные показатели проведения научного исследования

Название работы	Трудоёмкость работ						Исполнители	Длительность работ в рабочих днях $T_{pi}$	Длительность работ в календарных днях $T_{ki}$
	$T_{min}$ , чел–дни		$T_{max}$ , чел–дни		$T_{ожі}$ , чел–дни				
	Исп.1	Исп.2	Исп.1	Исп.2	Исп.1	Исп.2			
Выбор темы ВКР	2	-	4	-	2,8	-	Руководитель, Студент	2,8	4
Составление и утверждение плана работ	1	3	3	4	1,8	3,4	Руководитель, Студент	2,6	4
Обзор научной литературы	-	6	-	10	-	7,6	Студент	7,6	11
Выбор методов исследования	1	1	3	7	1,8	3,4	Руководитель, Студент	2,6	4
Планирование эксперимента	2	6	4	8	2,8	6,8	Руководитель, Студент	4,8	7
Подготовка образцов для эксперимента	-	5	-	7	-	5,8	Студент	5,8	9
Проведение эксперимента	-	15	-	20	-	17	Студент	17	25
Обработка полученных данных	-	10	-	15	-	12	Студент	12	18
Оценка правильности полученных результатов	2	3	4	5	2,8	3,8	Руководитель, Студент	3,3	5
Составление пояснительной записки	-	8	-	10	-	8,8	Студент	8,8	13
Итого:	8	59	18	84	12	69		67,3	100

Примечание: Исп. 1 – научный руководитель, Исп. 2 – Студент.

Таблица 4.8 – Календарный план-график проведения научного исследования

№ работ	Вид работ	Исполнители	Т <sub>кi</sub> , кал. дн.	Продолжительность выполнения работ														
				февраль			март			апрель			май					
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3			
1	Выбор темы ВКР	Ст, НР	1	■	■													
2	Составление и утверждение плана работ	НР	1	■														
3	Подбор и изучение материалов по теме	Ст	2		■													
4	Планирование эксперимента	Ст, НР	2			■	■											
5	Проведение эксперимента	Ст, НР	2				■	■										
6	Обработка полученных данных	Ст	16						■	■								
7	Оценка эффективности полученных результатов	Ст, НР	13								■	■						
8	Написание раздела «Финансовый менеджмент»	Ст	9									■	■					
9	Написание раздела «Социальная ответственность»	Ст	4										■	■				
10	Оформление ВКР	Ст	5														■	■

■ – научный руководитель; ■ – студент.

## 4.5 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

### 4.5.1 Расчет материальных затрат НТИ

При планировании бюджета научно-техническое исследование должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов расходов, связанных с его выполнением.

Расчет материальных затрат осуществляется по формуле:

$$Z_M = (1 + k_T) \cdot \sum_{i=1}^m C_i \cdot N_{расхi} \quad (4.6)$$

Где:

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

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

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

$k_T$  – коэффициент, учитывающий транспортно-заготовительные расходы.

Таблица 4.9 – Материальные затраты

Наименование	Единица измерения	Количество	Цена за ед., руб.	Затраты на материалы, (Z <sub>М</sub> ), руб.
Порошок алюмомагниево-шпинели	Кг.	0,2	7432	1,486.4
Порошок оксида европия	Кг.	0,1	34000	3400
Порошок оксида церия	Кг.	0,1	1650	165
Порошок оксида диспрозия	Кг.	0,1	29750	2975
Электроэнергия	кВт*ч	250	3,5	875
Итого, руб.				8901.4

Общие материальные затраты составили 8901.4 руб.

#### 4.5.2 Расчет амортизации специального оборудования

Затраты на амортизацию оборудования рассчитываются по формуле:

$$Z_{об} = \frac{Ц \cdot F_{ф}}{F_{н} \cdot F_{сс}} \quad (4.7)$$

Где:

Ц – цена оборудования, руб.;

$F_{н}$  – номинальный фонд времени (рабочее время в году), ч;

$F_{сс}$  – срок службы оборудования, год;

$F_{ф}$  – фактическое время занятости оборудования, ч.  $F_{н} = 250$  дней = 6000

ч.

Вычисленная амортизация оборудования представлена в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Амортизационные расчеты

Наименование	Единица измерения	Количество	Цена за ед., тыс. руб.	$F_{сс}$ , год	$F_{ф}$ , ч.	$Z_{об}$ , руб.
Установка «SPS-515S»	Шт.	1	14 млн.	20	1500	175000
Установка «JSM-7500FA»	Шт.	1	16 млн.	20	800	106666,7
Спектрофотометр СФ-256 БИК	Шт.	1	200000	15	400	888,89
Установка XRD-7000S	Шт.	1	12 млн.	15	800	106666,7
Ультразвуковая ванна ГРАД 28-35	Шт.	1	21500	15	400	95,56
Итого:						389317,85

#### 4.5.3 Расчет амортизации специального оборудования

Величина расходов по заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы окладов и тарифных ставок. В состав основной заработной платы включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы в размере 20-30 % от тарифа или оклада.

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением проекта, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату и рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{зп}} = Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}} \quad (4.8)$$

Где:

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

$Z_{\text{доп}}$  – дополнительная заработная плата (12–20 % от  $Z_{\text{осн}}$ ).

Основная заработная плата руководителя рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_p \quad (4.9)$$

Где:

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

$T_p$  – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;

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

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d} \quad (4.10)$$

Где:

$Z_m$  – месячный должностной оклад работника, руб.;

$M$  – количество месяцев работы без отпуска в течение года: при отпуске в 24 раб. дня  $M = 11,2$  месяца, 5–дневная неделя; при отпуске в 48 раб. дней  $M = 10,4$  месяца, 6–дневная неделя;

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

Таблица 4.11 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Студент
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней - выходные дни - праздничные дни	52/14	52/14
Потери рабочего времени - отпуск - невыходы по болезни	48/0	30/7
Действительный годовой фонд рабочего времени	251	262

Месячный должностной оклад работника (руководителя):

$$Z_m = Z_{tc} \cdot (1 + k_{пр} + k_d) \cdot k_p \quad (4.11)$$

Где:

$Z_{tc}$  – заработная плата по тарифной ставке, руб.;

$k_{пр}$  – премиальный коэффициент, равный 0,3 (т.е. 30 процентов от  $Z_{tc}$ );

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

$k_p$  – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Тарифная заработная плата  $Z_{tc}$  находится из произведения тарифной ставки работника 1-го разряда  $T_{ci} = 600$  руб. на тарифный коэффициент  $k_t$  и учитывается по единой для бюджетной организации тарифной сетке.

Тарифный коэффициент для НР = 1,866; для С = 1,407.

Расчет основной заработной платы представлен в таблице 4.12

Таблица 4.12 – Расчет основной заработной платы

Исполнители	$Z_{tc}$ , руб.	$k_{пр}$	$k_d$	$k_p$	$Z_m$ , руб.	$Z_{дн}$ , руб.	$T_p$ , раб. дн.	$Z_{осн}$ , руб.
Научный руководитель	30000	0,3	0,4	1,3	66300	3731,45	17	63434,77
Студент	15000	0,3	0,2	1,3	29250	1872	71	132912
Итого								196346,77

#### 4.5.4 Расчет дополнительной заработной платы

Дополнительная заработная плата учитывает величину предусмотренных Трудовым кодексом РФ доплат за отклонение от нормальных

условий труда, а также выплат, связанных с обеспечением гарантий и компенсаций (при исполнении государственных и общественных обязанностей, при совмещении работы с обучением, при предоставлении ежегодного оплачиваемого отпуска и т.д.).

Расчет дополнительной заработной платы рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}} \quad (4.12)$$

где  $k_{\text{доп}}$  – коэффициент дополнительной заработной платы, принятый на стадии проектирования за 0,15.

Отчисления дополнительной заработной платы:

$$Z_{\text{внеб}} = 0,15 \cdot 63434,77 = 9515,22 \text{ рублей для научного руководителя;}$$

$$Z_{\text{внеб}} = 0,15 \cdot 132912 = 19936,8 \text{ рублей для студента}$$

#### **4.5.5 Отчисления во внебюджетные фонды**

В данной статье расходов отражаются обязательные отчисления по установленным законодательством Российской Федерации нормам органам государственного социального страхования (ФСС), пенсионного фонда (ПФ) и медицинского страхования (ФФОМС) от затрат на оплату труда работников.

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из формулы:

$$Z_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}) \quad (4.13)$$

Где:

$k_{\text{внеб}}$  – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

Общая ставка взносов составляет в 2020 году – 30% (ст. 425, 426 НК РФ)

Отчисления во внебюджетные фонды составят:

$Z_{\text{внеб}} = 0,3 \cdot (63434,77 + 9515,22) = 21885$  рублей для научного руководителя;

$$Z_{\text{внеб}} = 0,3 \cdot (132912 + 19936,8) = 45854,64 \text{ рублей для студента}$$

#### **4.5.6 Накладные расходы**

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не включенные в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование

материалов исследования, оплата услуг связи, электроэнергии, почтовые и телеграфные расходы, размножение материалов и т.д. Их величина определяется по формуле:

$$Z_{\text{накл}} = \left( \sum \text{статей} \right) \cdot k_{\text{нр}} \quad (4.14)$$

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

Величину коэффициента накладных расходов можно взять в размере 16%.

Накладные расходы для исполнения составили:

$$Z_{\text{накл}} = (8901.4 + 389317,85 + 196346,77) \cdot 0,16 = 95130,56 \text{ руб.}$$

#### 4.5.7 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Рассчитанная величина затрат научно–исследовательской работы является основой для формирования бюджета затрат проекта. Определение бюджета затрат на научно–исследовательский проект приведено в таблице 4.13.

Таблица 4.13 – Расчет бюджета затрат НТИ

Наименование статьи	Сумма, руб.		Примечание
	Исп. 1	Исп. 2	
1. Материальные затраты НТИ	8901.4		Пункт 4.5.1
2. Расчет амортизации специального оборудования	389317,85		Пункт 4.5.2
3. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	63434,77	132912	Пункт 4.5.3
4. Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	9515,22	19936,8	Пункт 4.5.4
5. Отчисления во внебюджетные фонды	21885	45854,64	Пункт 4.5.5
6. Затраты на научные и производственные командировки	-	-	Отсутствуют
7. Контрагентские расходы	-	-	Отсутствуют
8. Накладные расходы	95130,56		Пункт 4.5.6
9. Бюджет затрат НТИ	786888.24		

Примечание: Исп. 1 – научный руководитель, Исп. 2 – Студент.

#### 4.5.8 Оценка научно-технического уровня НТИ

Сущность метода заключается в том, что на основе оценок признаков работы определяется коэффициент ее научно-технической уровня по формуле:

$$N_T = \sum_{i=1}^3 R_i \cdot n_i \quad (4.15)$$

Где:

$N_T$  — показатель научно-технического уровня, определенный по трем признакам;

$R_i$  — весовой коэффициент  $i$ -го признака научно-технического эффекта;

$n_i$  — количественная оценка  $i$ -го признака научно-технического эффекта.

Результаты в баллах отображены в таблицах 4.14, 4.15, 4.16.

Таблица 4.14 – Весовые коэффициенты признаков НТУ

Признак НТУ	Примерное значение весового коэффициента
1. Уровень новизны	0,6
2. Теоретический уровень	0,3
3. Возможность реализации	0,3

Таблица 4.15 – Баллы для оценки уровня новизны

Уровень новизны	Характеристика уровня новизны	Баллы
Принципиально новая	Новое направление в науке и технике, новые факты и закономерности, новая теория, способ	8-10
Новая	По-новому объясняются те же факты, закономерности, новые понятия, дополняют ранее полученные результаты	6-7
Относительно новая	Систематизируются, обобщаются имеющиеся сведения, новые связи между известными факторами	4-5
Не обладает новизной	Результат, который ранее был известен	0

Таблица 4.16 – Баллы значимости теоретических уровней

Теоретический уровень полученных результатов	Баллы
1. Установка закона, разработка новой теории;	10
2. Глубокая разработка проблемы, многоспектральный анализ, взаимодействия между факторами с наличием объяснений	8
3. Разработка способа (алгоритм, программа и т. д.)	6
4. Элементарный анализ связей между фактами (наличие гипотезы, объяснения версии, практических рекомендаций)	2
5. Описание отдельных элементарных факторов, изложение наблюдений, опыта, результатов измерений	0,5

Таблица 4.17 – Количественная оценка признаков НИОКР

Признак научно-технического эффекта НИР	Характеристика признака НИОКР	$K_i$	$\Pi_i$
1. Уровень новизны	По-новому объясняются те же факты, закономерности, новые понятия	0,6	6
2. Теоретический уровень	Разработка способа (алгоритм, программа мероприятий, устройство, вещество и т.п.)	0,3	7
3. Возможность реализации	Время реализации в течение первых лет	0,3	8
4. Масштабы реализации	Одно или несколько предприятий	0,2	2

Таблица 4.18 – Оценка уровня научно-технического эффекта

Уровень НТУ	Показатель НТУ
Низкий	1 – 4
Средний	4 – 7
Сравнительно высокий	7 – 10
Высокий	10 – 13

Оценки признаков отображены в таблице 4.17. Используя исходные данные по основным признакам научно-технической эффективности, определяем показатель научно - технического уровня:

$$N_m = 0,6 \cdot 6 + 0,3 \cdot 7 + 0,3 \cdot 8 + 0,2 \cdot 2 = 8,5 \quad (4.16)$$

Итого данная НИР имеет высокий уровень НТУ равный 8,5.

#### **4.6 Выводы по разделу «финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»**

В ходе разработки данной главы были решены следующие задачи:

- 1 Проведена оценка коммерческого потенциала научного исследования при помощи SWOT-анализа.
- 2 Составлен план научного исследования, разработан календарный план-график. И объем запланированных работ реализуем за указанные сроки.
- 3 Для оценки затрат на реализацию проекта разработан проектный бюджет, который составляет 786888.24 руб.;
- 4 Определен показатель научно-технического уровня НИР.

Таким образом, данное исследование является целесообразным и перспективным с точки зрения ресурсоэффективности.

## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ СТУДЕНТОМ

По результатам работ был опубликован тезис докла.

1. Чаолу Л. Люминесцентная керамика на основе  $MgAl_2O_4$ , активированная ионами редкоземельных элементов //Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов: сборник докладов I Международной научно-практической конференции, Томск, 27-29 апреля 2021 г. Т. 1.—Томск, 2021. – Томский политехнический университет, 2021. – Т. 1. – С. 158-162.