

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

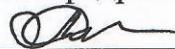
Факультет инженерно-физический

Кафедра физики

Направление подготовки 03.03.02 – Физика

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Зав. кафедрой

 Е.В. Стукова
«26» июня 2023 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

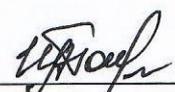
на тему: Диэлектрические свойства нанопористых матриц с внедренным сегнетоэлектриком

Исполнитель
студент группы 911-об

 23.06.23
(подпись, дата)

И.Р. Яковлева

Руководитель
канд. физ.-мат. наук
доцент каф. физики

 24.06.23
(подпись, дата)

И.А. Голубева

Нормоконтроль
доцент каф. физики,
канд. физ.-мат. наук

 26.06.23
(подпись, дата)

О.В. Зотова

Благовещенск 2023

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Факультет инженерно-физический

Кафедра физики

Направление подготовки 03.03.02 – Физика

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой

 Е.В. Стукова
«20» апреля 2023 г.

ЗАДАНИЕ

К выпускной квалификационной работе студентки Яковлевой Ирины Романовны

1. Тема дипломной работы: Диэлектрические свойства нанопористых матриц с внедренным сегнетоэлектриком

(утверждена приказом от 20.04.2023 № 951-уч)

2. Срок сдачи студентом законченной дипломной работы: 23.06.2023 г.

3. Исходные данные к дипломной работе: метод растровой электронной микроскопии; метод диэлектрической спектроскопии; пористые матрицы и пленки - силикатная матрица SBA-15, матрица оксида алюминия, тефлон; сегнетоэлектрик – триглицинсульфат.

4. Содержание дипломной работы (перечень подлежащих разработке вопросов): получить электронные изображения пористых матриц; приготовить образцы с внедренным сегнетоэлектриком в матрицы, исследовать образцы методом диэлектрической спектроскопии до и после внедрения в матрицы триглицинсульфата; провести анализ полученных данных.

5. Перечень материалов приложения: (наличие чертежей, таблиц, графиков, схем, программных продуктов, иллюстративного материала и т.п) нет.

6. Дата выдачи задания: 20.04.2023 г.

Руководитель дипломной работы: Голубева Ирина Анатольевна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики.

Задание принял к исполнению (дата): 20.04.2023


(подпись студента)

РЕФЕРАТ

Бакалаврская работа содержит 44 с., 26 рисунков, 19 источников.

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК, ПОРИСТЫЕ ПЛЕНКИ, ПОРЫ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ, ПРОВОДИМОСТЬ, ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД, РАСТРОВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Целью данной бакалаврской работы является исследование диэлектрических свойств нанопористых матриц с внедренным в них сегнетоэлектриком триглицинсульфата.

В ходе работы, в качестве матриц для внедрения ТГС, были исследованы: силикатная матрица SBA-15, тефлон, оксидная пористая пленка Al_2O_3 . Эти образцы были исследованы методом РЭМ и методом диэлектрической спектроскопии.

По результатам проделанной работы можно сделать выводы, что оксидные пористые пленки оксида алюминия адсорбируют воду, которая выходит из пор после прогрева, и, следовательно, являются смачиваемыми, что позволяет внедрять в них сегнетоэлектрик из водного раствора, тогда как пористый тефлон является несмачиваемым и внедрение в него материалов из растворов проблематично. Так же было выявлено что у ТГС в пористой матрице оксида алюминия температура фазового перехода снижается на 3 °С как при нагреве, так и при охлаждении, максимум диэлектрической проницаемости существенно размывается. Обнаружено, что у ТГС в наноразмерной силикатной матрице температура фазового перехода при нагреве практически не меняется, при этом температура разложения ТГС снижается, как минимум, до 70 °С.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
1 Основные свойства исходных компонентов исследуемых нанокомпозитов	7
1.1 Наноразмерная матрица оксида алюминия	7
1.2 Пористая структура тефлоновых пленок	12
1.3 Мезопористая силикатная матрица SBA-15	14
1.4 Структура и сегнетоэлектрические свойства триглицинсульфата	15
2 Методика получения и исследования образцов	20
2.1 Методика получения образцов	20
2.2 Метод растровой электронной микроскопии	20
2.3 Метод диэлектрической спектроскопии	24
3 Исследование диэлектрических свойств нанокомпозитов с внедренным триглицинсульфатом	29
3.1 Исследование исходных пористых пленок методами РЭМ и диэлектрической спектроскопии	29
3.2 Диэлектрические свойства ТГС, внедренного в пористые пленки	36
3.3 Диэлектрические свойства ТГС, внедренного в нанокомпозитную матрицу SBA-15	39
Заключение	42
Библиографический список	43

ВВЕДЕНИЕ

Использование в современной технике и науке электроники приводит к необходимости разработки и изготовления малогабаритных компонентов с заранее заданными свойствами. Вариативный подбор требуемых характеристик при изготовлении таких компонентов возможен при использовании, в качестве основы, матриц с наноразмерными порами. Не маловажную роль играют физические свойства самих матриц, которые могут быть использованы для внедрения сегнетоэлектриков, этот факт необходимо учитывать при проектировании новых композитных материалов.

Множество характеристик, например малое по значению гидродинамическое сопротивление, диффузная проницаемость, значимые адсорбционные качества, незначительные звукопроводимость и теплопроводность, способность интеграции с различными материалами, для пористых материалов дает несколько классификаций, выделить из которых основополагающие очень сложно. За основу можно выбрать различия в структуре и размере пор.

Изучение структурных свойств пористых материалов играет значительную роль в создании новых композитных материалов. Пористая структура позволяет применять их в качестве матриц для создания композитных диэлектрических материалов с заранее заданными свойствами, которые уже широко применяются в науке и технике.

Множества проведенных исследований показали, что размерные эффекты для малых частиц являются определяющими их физические свойства.

Наноструктурирование материалов, при искусственном ограничении геометрии, представляет в последнее время повышенный научный интерес. Это связано с тем, что нанокompозиты на основе наноразмерных матриц приобретают уникальные макроскопические физические свойства, которое не наблюдаются для целостных массивных образцов.

Цель данной работы - исследовать диэлектрические свойства нанопористых матриц с внедренным в них сегнетоэлектриком триглицинсульфатом.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1) провести исследования пористых тефлоновых пленок и пленок оксида алюминия методом РЭМ и методом диэлектрической спектроскопии;

2) приготовить нанокompозитные образцы на основе триглицинсульфата, внедренного в пористые пленки оксида алюминия, тефлоновые пленки, пористую матрицу SBA-15;

3) исследовать полученные образцы методом диэлектрической спектроскопии;

4) провести анализ полученных данных.

1 ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ ИССЛЕДУЕМЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

1.1 Наноразмерная матрица оксида алюминия

Оксидные пленки широко применяются в качестве матриц, имеющих структурированные поры, размер которых, имеет порядок нано и микрометр. Такие пленки можно получить методом анодирования (анодное оксидирование) – электрохимическое создание жесткой пленки на поверхности материалов. При изготовлении пористых пленок используется литографическая матрица, состоящая из массива наноразмерных элементов, с анодированием алюминия в последующем дважды. Такой метод очень затратный и требует высокую степень прецизионности используемого оборудования. Также присутствуют ограничения размера пор в пределах от 100 до 400 нм. Самым приемлемым является электрохимическое анодирование с улучшением периодичности пор. На рисунке 1 представлены этапы формирования пор.

Первый этап окисления предполагает нанесение барьерного покрытия на поверхность алюминия. Этот слой содержит непроводной оксид алюминия. Затем в дефектах и углублениях резко увеличивается электрическая напряженность (рисунок 1, этап 2), за счет чего оксид подвергается растворению, также процесс растворения идет локально с повышением температуры (рисунок 1, этап 3). Из структуры оксида выходит ион Al_3^+ при поляризации связи Al-O под действием электрического поля. Конкуренция соседних точек стока заряда приводит к остановке роста части пор, после чего идет равномерный рост пленки с определенной периодичностью [1].

Выделяющаяся Джоулево тепло ускоряет растворение оксида под действием электрического поля или в химических реакциях, что приводит к образованию пор. Рост оксидной пленки в основном идет на интерфейсе металл-оксид за счет переноса ионов с кислородом через барьерный слой.

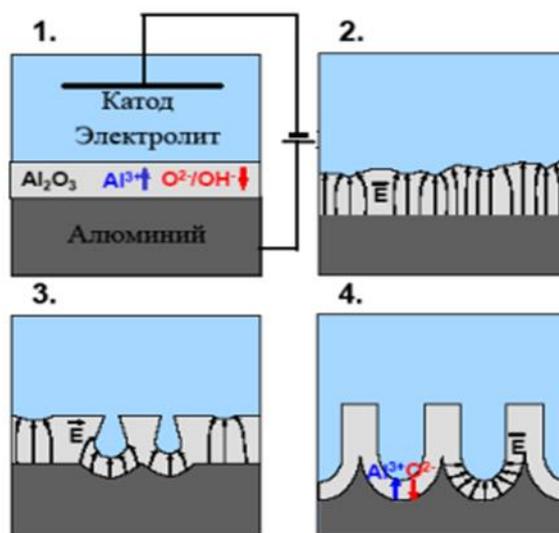


Рисунок 1 – Схематичное изображение стадий образования пористой структуры [1]

Классификацию пор можно провести по их размерам следующим образом: макро-, мезо- и микропоры. Каждому классу соответствует определенный механизм адсорбции [2].

Макроскопические поры (макропоры) имеют размерность свыше 50 нм, но в некоторых источниках приводится разброс в пределах от 150 до 200 нм. Данные материалы имеют малую удельную поверхность, которая составляет примерно от 0,5 до 2,0 м²/г. Радиусом кривизны поверхности не играет роли при таком значительном размере пор, что позволяет рассматривать поверхность стенок пор практически плоскими, как показано на рисунке 2.

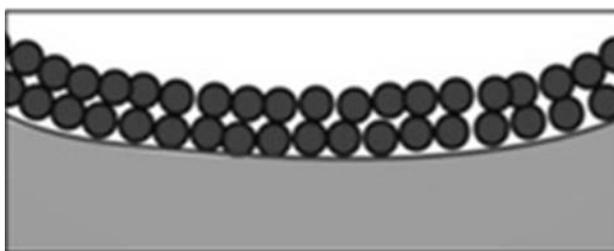


Рисунок 2 – Схематичное изображение макропоры [2]

Мезоскопические поры (мезопоры) имеют размерность значительно меньше в интервале от 2 до 50 нм. Для таких поверхностей удельное значение составляет от 10 до 500 м²/г. Кривизной поверхности в данном случае прене-

бречь нельзя, как пример на рисунке 3. На стенках пор образуется капиллярный конденсат в конце формирования полимолекулярной пленки.



Рисунок 3 – Схематичное изображение мезопоры [2]

Микроскопические поры (микропоры) имеют размер менее 2 нм. Для таких материалов удельная поверхность достигает значения в интервале от 1000 до 2000 м²/г. Малые размеры пор приводят к возрастанию взаимодействия между адсорбат-адсорбент. Объем всей поры задействован в процессе адсорбции, исключено формирование адсорбционного слоя на стенках поры, как показано на рисунке 4.

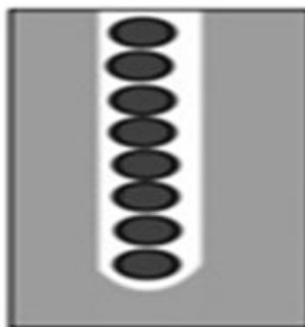


Рисунок 4 – Схематичное изображение микропоры [2]

Само понятие пористость твердого материала можно определить как наличие объема внутри структуры, не содержащего элементов данного материала. Такой объем может быть разделен на элементарные поры, разных по размерам, форме и типу соединений. Поры могут быть открытыми и изолированными. Инвариантность образцов с нанопористой структурой можно получить,

изменяя исходные химические элементы, структурные единицы, задавая различную пористость по геометрии и размерности [3].

Анодированная оксидная пленка структурно может быть представлена в виде плотной гексагональной упорядоченной системы ячеек, в центре которых находится пора (рисунок 5). Образование «комплексной» пленки в результате наращивания барьерного слоя оксида на ранее полученном пористом материале, описано поэтапно ранее с поэтапным представлением формирования пористой пленки (рисунок 1).

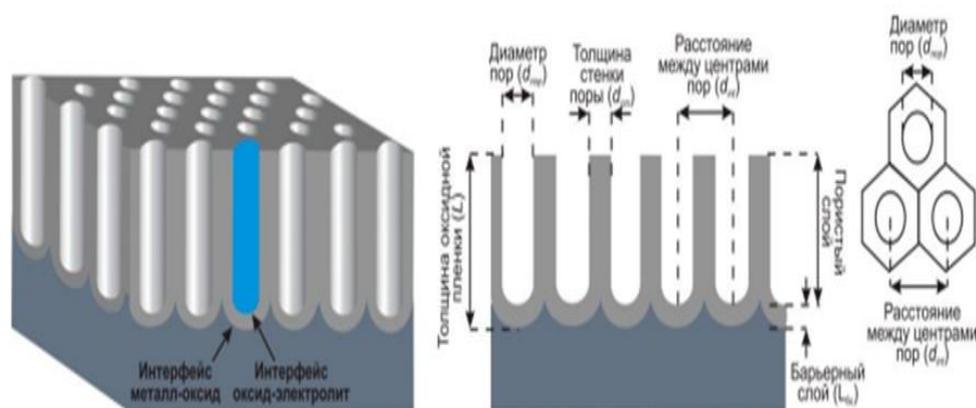


Рисунок 5 – Схематическое изображение структуры пленки анодного оксида алюминия и обозначение основных параметров пористой структуры [3]

В работе [4] приводятся исследования пористых пленок оксида алюминия, с содержанием основного металла 99,992 %, для формирования которых как раз применяется такая особая методика «комплексного» оксидирования. При росте пленки, который определяется ионами металла на границе электролит-оксид, происходит заполнение пор до определенной толщины. Зависимость толщины данной фракции определяется значением поля приложенного к электрохимической ячейке. Суммарно с толщиной барьерного слоя и толщиной пленки, образующейся на границе металл-оксид за счет миграции кислорода, будет равна толщине барьерного слоя на чистом алюминии. Формирование оксидной пленки возможно как в гальваностатическом, так и в потенциостатических режимах оксидирования, которое может проходить в электролитах на ос-

нове серной, щавелевой и ортофосфорной кислот, а также в борном электролите с целью варьирования структурных параметров [4]. На рисунке 6 представлен оксид, полученный в ходе двойного оксидирования и дальнейшего заполнения пор оксидом барьерного типа.

Основными структурными характеристиками пор являются: диаметр внутренней (или внешней) части поры, толщина стенки поры, расстояние между центрами пор, толщина барьерного слоя, толщина сформированной оксидной пленки. Исходные параметры пористой структуры схематично показаны на рисунке 6.

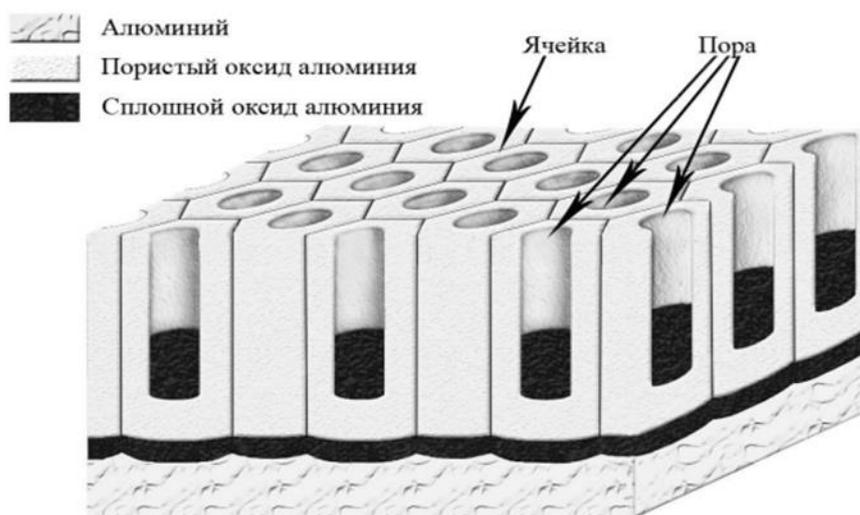


Рисунок 6 – Вид пористого оксида после повторного оксидирования и частичного заполнения пор сплошным плотным оксидом [4]

В некоторых случаях, наряду с основными параметрами пористой структуры, водится характеристика – пористость материала (ε). Данная величина определяется через соотношение объема пор к объему всей оксидной пленки:

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{пленки}}}. \quad (1)$$

Периодичность структуры пор по всей толщине пленки позволяет рассматривать пористость оксида алюминия, как отношение площади пор, к площади оксидной пленки:

$$\varepsilon = \frac{S_{\text{пор}}}{S_{\text{пленки}}} . \quad (2)$$

Учитывая геометрию пор в гексагональном приближении (рисунок 5), формулу для расчета пористости можно представить в виде:

$$\varepsilon = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \cdot \left(\frac{d_{\text{пор}}}{d_{\text{int}}}\right)^2 . \quad (3)$$

Также при описании пористой структуры возможно использовать такой параметр как плотность пор (количество пор на единицу площади, $N_{\text{пор}}$), которая в гексагональном приближении может быть рассчитана по формуле:

$$N_{\text{пор}} = \left(\frac{d_{\text{int}}^2 \sqrt{3}}{2}\right)^2 . \quad (4)$$

1.2 Пористая структура тефлоновых пленок

Политетрафторэтиленовая пленка (ПТФЭ или тефлон) – самая термостойкая из неполярных синтетических пленок. Такие полимеры обладают рядом особых технических характеристик, таких как, повышенные диэлектрические свойства, устойчивость к химически агрессивным средам и воздействию температур, имеют малый коэффициент трения. Подобный набор свойств обеспечивается за счет наличия фтора и фтор-углеродная связь во фторуглеродах является одной из самых прочных, которые известны в органических соединениях. Кроме того, малый размер атомов фтора и прочные углерод-углеродные связи являются уникальными для свойств политетрафторэтилена. Политетрафторэтилен можно использовать при температурах, достигающих примерно 250 °С. При нагревании ПТФЭ до 200 °С из полимера выделяется минимум токсичных и вредных газов, что положительно влияет на возможности его применения.

Затруднение в применении, которое требует интеграции с другими материалами (покраска или нанесение металлического покрытия, вальцовка, послойное сцепление или адгезия), является отличительной особенностью ПТФЭ

(тефлона). Сохранность свойств материалов при изменении характеристик их поверхности становится подготовительным этапом для их использования [5].

Исследования тефлоновых пленок показали, что они обладают уникальными свойствами. Вещество, называемое полимер тетрафторэтилена, обладает очень низким коэффициентом трения. Поверхность ПТФЭ не смачивается ни водой, ни жирами, ни маслами, ни органическими растворителями. Он имеет высокую морозо- и теплостойкость, сохраняя свои физические свойства, в том числе эластичность, при температурах от минус 70 °С до плюс 270 °С. Он обладает хорошими изоляционными свойствами, прочностью и долговечностью. Полимер тетрафторэтилена обладает высокой устойчивостью даже к самым агрессивным химическим веществам. По этому параметру он оставляет позади все благородные металлы и синтетические материалы, не растворяется при воздействии щелочей и кислот. На него воздействуют только расплавленный фтор и трифторида хлора. Кроме того он обладает биологической устойчивостью, не разрушается под влиянием различных ферментов и микробов. Удивительная нечувствительность к воде делает его невосприимчивым к разложению во влажной среде в течении длительного времени (годы). ПТФЭ не воспламеняется и может свободно обрабатываться.

Для изучения и разработки технологии обработки поверхности пленок ПТФЭ, требуется использование знаний в области физики, химии, материаловедения. Помимо этого определяющим для полимеров являются структурная организация молекул, их морфология, что требует комплексного подхода в изучении свойств данных материалов при исследованиях.

Благодаря своим свойствам тефлоновая пленка может быть использована как покрытие в материалах, имеющих пористую структуру, как показано в работе [6] на примере углеродных волокон. Из-за того, что поверхность углеродных материалов подвержена воздействию воды и электролитов пористая матрица газодиффузионного слоя может быть излишне затоплена жидкостью. Такое взаимодействие приводит к блокировке переноса газовых реагентов и негативно сказывается на производительности топливных элементов, которые изготавливаются из

углеродных материалов. Поэтому для придания углеродным волокнам, входящим в состав газодиффузионного слоя, отталкивающих свойств по отношению к воде и электролитам, на них наносят гидрофобное полимерное покрытие [6].

Во многих странах ведутся разработки новых полимерных материалов и их использование, как показано в научной статье [7], в которой приводятся результаты исследований, полученных после обработки поверхности полимеров тефлоном в «Лаборатории проектирования полимеров для высоких технологий» в Канаде. Подобные материалы используются для управления мембранами, обладающих особыми свойствами, в сочетании с металлизацией, что также дает возможность промышленного применения при создании новых датчиков [7].

1.3 Мезопористая силикатная матрица SBA-15

Еще одним примером использования в качестве матрицы является мезопористая силикатная матрица SBA15. Силикатная матрица имеет широкое применение, ее можно использовать в анализе окружающей среды для адсорбции и разделения, как материал-носитель для катализаторов и как матрицу для производства наноструктурных материалов. В структуру SBA15 входит мезопористый диоксид кремния, периодичность структуры которого представлена гексагонально с распределением размера пор в пределах значений диаметра от 5 до 15 нм. Такие силикатные матрицы с гексагональной упорядоченностью, выстроены по типу пчелиных сот. На рисунке 7, в качестве примера, представлено электронное изображение матрицы MCM-41, имеющей подобную с SBA-15 структуру.

Существующие технологии изготовления молекулярных сит типа матриц SBA-15 позволяют варьировать средний диаметр пор (каналов). Следует отметить, что отличительной особенностью является появление в 1D каналах, в стенках субмезопор – очень малых «зазоров» диаметром порядка 20 Å. Благодаря этим «зазорам» в стенке пористая структура матрицы приобретает свойство среды [8].

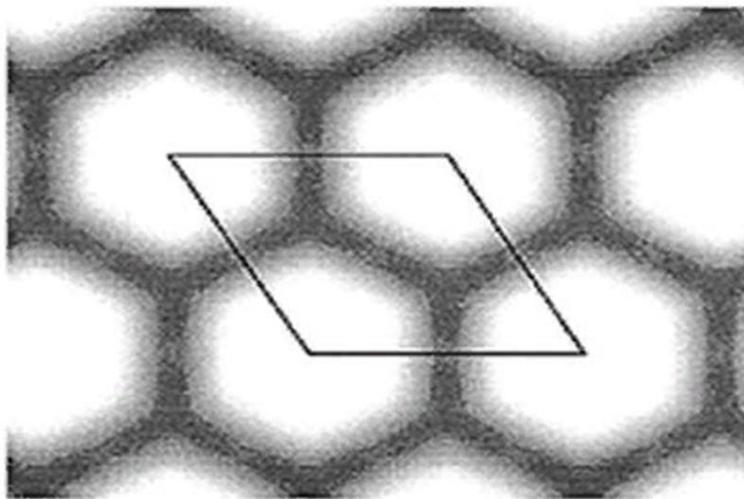


Рисунок 7 – Электронное изображение матрицы MCM-41 [8]

1.4 Структура и сегнетоэлектрические свойства триглицинсульфата

Сегнетоэлектрические материалы используются в качестве пьезо- и пироактивных элементов и такое применение сильно зависит от степени их униполярности и сохранения устойчивости такого состояния. Если использовать сегнетоэлектрические кристаллы с примесями, то проявление униполярности и закрепления определенной доменной структуры будет определяться в большей степени неравномерным распределением этих примесей. К примеру известно, что конфигурация слоев роста повторяется в доменной структуре некоторых сегнетоэлектриков.

Классическим примером сегнетоэлектрика второго рода является триглицинсульфат (ТГС) и уже достаточно давно используется как объект в функциональных теоретических и экспериментальных исследованиях. Такой интерес к ТГС был вызван проявлением сегнетоэлектрических свойств уже при комнатной температуре. Помимо этого, данный кристалл легко вырастить до больших размеров, он легко поддается растворению в воде или спирте. Хотя, с химической и кристаллографической точек зрения, ТГС не является простейшим из известных представителей этого класса, однако его феноменологическое поведение кажется очень простым. Высокая температура Кюри ($T_c = 49\text{ }^\circ\text{C}$), указывает на наличие в кристалле ТГС моноклинной симметрии, ТГС относится к centrosymmetric классу $2/m$. Их применение в соответствующих областях

науки и техники хорошо известно, при том, что перспективное применение связано с изучением в ТГС электрической поляризации, характеризующей все физические свойства электрического кристалла [9].

Для стабилизации спонтанной поляризации и чтобы расширить диапазон существования сегнетофазы в ТГС неоднородно вводятся примеси, что дает возможность управлять макроскопическими свойствами этого материала. Влияние примесей в молекулярной динамике кристалла и релаксационных процессах под воздействием электрического поля и температуры вызывает особый интерес у исследователей. Динамические процессы на молекулярном уровне, даже без введения примесей, представляют собой невероятно сложный процесс. Поэтому вопросы, какой именно динамический процесс является причиной фазового перехода, какая существует связь между перестройкой структуры и макроскопическими свойствами сегнетоэлектрика до сих пор обсуждаются учеными. Для исследований структурных фазовых переходов сегнетоэлектриков, и в частности кристаллов ТГС, часто применяются диэлектрические спектры [9].

Многие исследователи склоняются к тому, что наличие диэлектрической дисперсии в кристалле ТГС происходит за счет динамики доменной структуры.

Наличие в кристалле ТГС центра симметрии полностью исключает пьезоэлектрические свойства в параэлектрической области. ТГС является сегнетоэлектриком, при нагреве до температуры $49\text{ }^{\circ}\text{C}$, как показано на рисунке 8, испытывает сегнетоэлектрический фазовый переход второго рода [10].

В работе [11] проводились исследования диэлектрических свойств композитных образцов, представляющих собой внедренный триглицинсульфат в пористые материалы. Исходя из полученных данных было показано, что для всех образцов изменение максимума диэлектрической проницаемости по сравнению с температурой фазового перехода объемного поликристаллического образца происходит не более чем на $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рисунок 9).

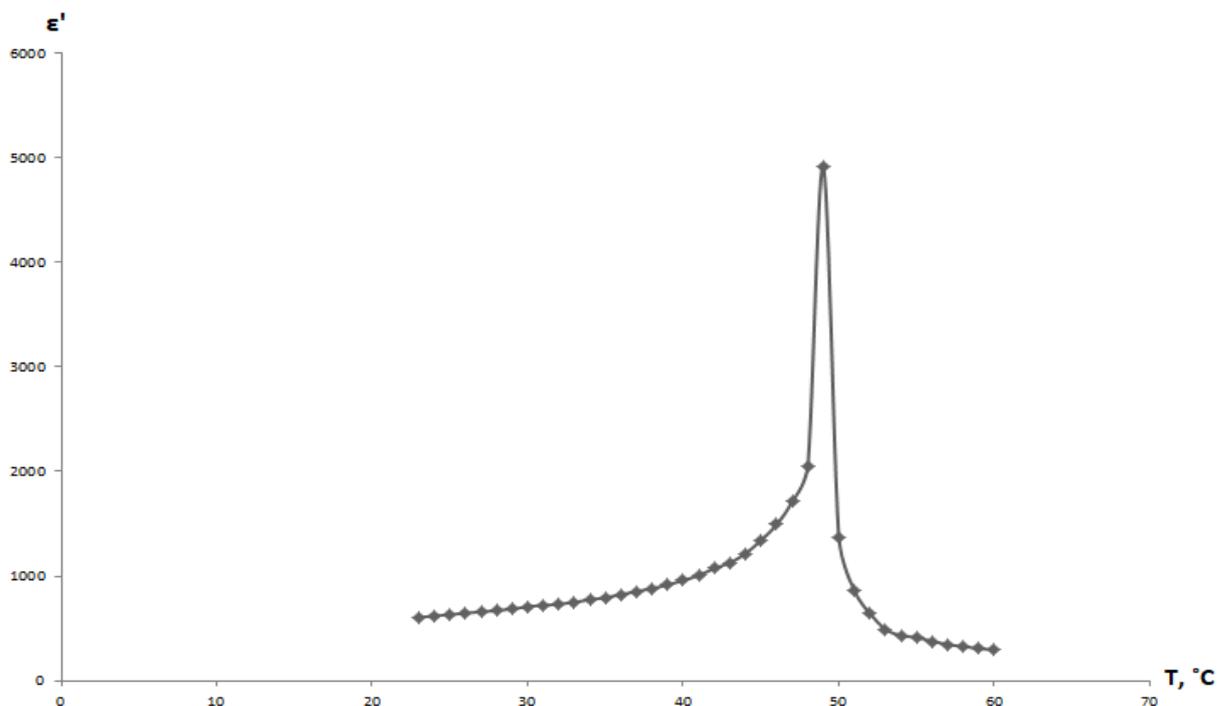


Рисунок 8 – Диэлектрические свойства триглицинсульфата [10]

Размытие максимума $\epsilon'(T)$ для всех матричных образцов, определяется степенью упорядоченности пор в матрицах, а не их размерами. Наибольший разброс по размерам и направлениям пор имеют образцы из фильтровальной бумаги, для которых и наблюдается наибольшее размытие $\epsilon'(T)$. Уменьшение ширины фазового перехода наблюдается у образцов, в основе которых использована оксидная пленка Al_2O_3 и для силикатных матриц SBA-15 с размерами пор, которые калиброваны с точностью до $0,1 \text{ \AA}$.

При внедрении ТГС в силикатные матрицы SBA-15 у образцов наблюдается динамический рост $\epsilon'(T)$ с ростом температуры наряду с уширением фазового перехода (рисунок 9), что в работе [11] поясняется ионно-миграционной поляризацией за счет увеличения числа ионов, принадлежащих поверхности.

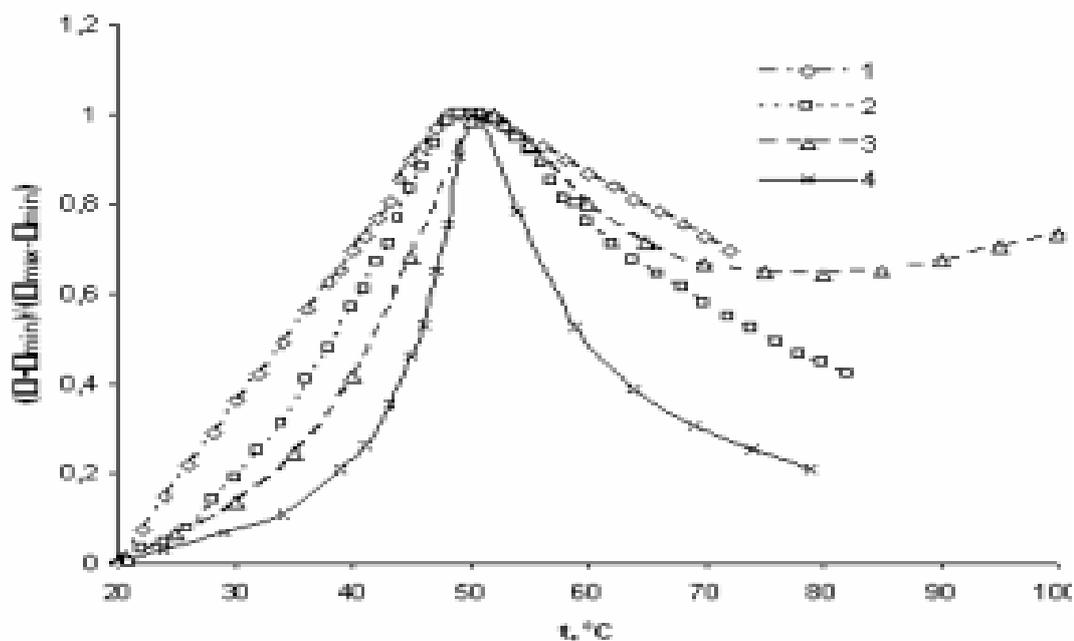


Рисунок 9 – Температурная зависимость относительного изменения диэлектрической проницаемости для ТГС в различных матрицах [11]

Увеличение поляризационных неоднородностей, возможно вызванных доменными границами, зёрнами в керамике, поверхностными слоями, тепловыми флуктуациями, а также дефектами и примесями, сопровождается размытием фазового перехода, что является общим свойством всех сегнетоэлектрических образцов. Такой эффект размытия для сильно неоднородных кристаллов свидетельствует об исчезновении сингулярности в поведении материальных констант. Для таких кристаллов это явление можно связать с тем, что при температуре фазового перехода T_0 по всему объёму появляются локальные области в которых температура фазового перехода определяется наличием неоднородностей и дефектов.

Также размытие фазового перехода можно объяснить при использовании феноменологической теории Ландау-Гинзбурга, исходя из которой, для неоднородных систем рассматривается закон Кюри-Вейсса, в знаменателе которого появляется дополнительное слагаемое приводящее к размытию кривой $\epsilon(T)$. Поэтому степень размытия максимума проблематично выразить в общем виде,

т.к. она зависит от распределения поляризации по образцу, и будет определяться неоднородностью композита матрица-сегнетоэлектрик [11].

2 МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

2.1 Методика получения образцов

Для исследования диэлектрических свойств использовались нанокompозитные образцы, полученные на основе пористых материалов с внедренным в них ТГС. В качестве матриц были использованы: мезопористая матрица SBA-15, тефлон, оксидная пористая пленка Al_2O_3 .

Внедрение сегнетоэлектрика триглицинсульфата в поры наноразмерной силикатной матрицы и пленки оксида алюминия проводилось из насыщенного водного раствора. ТГС растворялся в дистиллированной воде до получения насыщенного раствора. В раствор засыпали порошок мезопористого вещества так, чтобы весь раствор проник в поры, далее смесь высушивали. Из заполненного порошка при давлении от 6000 до 7000 кг/см² прессовались образцы в форме таблеток с диаметром 10 мм. Также в данный раствор помещалась пористая пленка оксида алюминия для заполнения пор растворенным ТГС в водном растворе.

При работе с тефлоном ТГС растворялся в спирте, т.к. тефлон отличается гидрофобностью и не смачивается водой.

Степень заполнения контролировалась путем взвешивания образцов до и после заполнения. Степень заполнения составляла от 60 % до 70 %, что было подтверждено результатами взвешивания образца.

2.2 Метод растровой электронной микроскопии

Растровый электронный микроскоп формирует изображение путем сканирования поверхности объекта электронным зондом. Это один из самых универсальных и эффективных приборов для изучения структурного состояния материалов на макро-, мезо- и микро масштабных уровнях. Этот вид исследований является важнейшим методом контроля качества материалов, поскольку позволяет оценить характер их разрушения, выявить степень проявления вязкости и обнаружить структурные особенности, приводящие к распространению трещин [12].

Растровый электронный микроскоп (РЭМ) хорошо подходит для использования в научно-исследовательских лабораториях. Его технические возможности сочетают в себе качества светового и оптического микроскопов. Работа РЭМ основана на сканировании поверхности образца. Электронный зонд сканирует поверхность образца и обнаруживает (идентифицирует) различные типы излучения, происходящие в процессе работы. Для визуализации РЭМ, в качестве сигналов, используются вторичные отраженные и поглощенные электроны. Рентгеновское излучение, среди прочих эффектов, применяется для дополнительного анализа химического состава материала исследуемого образца, с помощью рентгеноспектрального микроанализатора (РСМА). Это уникальное свойство определяет специфику методики, используемой в электронной микроскопии, и расширяет возможности ее применения. Характерными особенностями РЭМ являются высокая информативность, легкий процесс подготовки объекта исследования, простота и автоматизация количественного анализа изображений и обработки результатов измерений и т.д. Благодаря этим достоинствам, РЭМ играет ведущую роль в изучении структуры материалов и топографии поверхности. Его применение в научных и практических областях, включая металловедение, медицину, химию и т.д., активно распространяется и используется наравне с просвечиваемым электронным и сканирующим микроскопом [13].

В растровом электронном микроскопе электронной пушкой создается электронный пучок, которая действует как источник электронов, вместе с электронными линзами. Линзы действуют на электронный пучок фокусируя его аналогично тому, как фотонная линза действует на световой пучок в оптическом микроскопе. Катушки расположенные в двух взаимно перпендикулярных направлениях (x , y), перпендикулярно направлению пучка (z), управляются синхронизированным током. Такой подход позволяет добиться эффекта, аналогичного сканированию электронного луча в электронно-лучевой телевизионной трубке. Система, состоящая из отклоняющихся катушек и электронных линз, образует электронную колонну. Кроме того, в современных РЭМ изоб-

ражение, получаемое при сканировании, регистрируется исключительно в цифровой форме.

В сканирующем электронном микроскопе используется электронная пушка и электронная колонна для формирования острогофокусированного электронного зонда средней энергии (от 10 до 50 кэВ) на поверхности образца. Это оборудование оснащено вакуумной системой, которая не обязательно должна быть высоковакуумной. Каждый микроскоп также оснащен предметным столиком, который позволяет перемещать образец в трех направлениях. При взаимодействии зонда с объектом возникает несколько типов излучений, каждый из которых может быть преобразован в электрический сигнал. сканирующий электронный микроскоп имеет несколько режимов работы, в зависимости от механизма регистрации сигнала, таких как режим вторичных электронов, отражённых электронов, режим катодolumинесценции и так далее [14].

В современных лабораториях, РЭМ оборудованные специальными детекторами, которые в состоянии анализировать излучение, генерируемое воздействием электронного зонда на поверхность и внутреннюю структуру образца. Значительное внимание уделяется изменениям энергии, происходящим в результате взаимодействия зонда с материалом. На рассмотрение выносятся не только свойства поверхности, но и информация о свойствах подповерхностной структуры. Этот метод открывает новые возможности для исследования различных материалов и их улучшения в будущем.

На рисунке 10 приведена схема растрового электронного микроскопа, обладающего высокой разрешающей способностью. Благодаря этому микроскопу можно легко проводить металлографические исследования дисперсных структурных элементов, таких как частицы второй фазы, ямки травления, поры, а также начальные очаги разрушения металла при коррозии, эрозии, износе и других видах внешнего воздействия. В современных РЭМ предусмотрено программное обеспечение, позволяющее проводить анализ параметров структуры материалов. Таким образом, растровый электронный микроскоп является важ-

ным инструментом для проведения исследований материалов и обеспечения их оптимального функционирования.



Рисунок 10 – Принципиальная схема РЭМ [15]

Наиболее привлекательными особенностями данного метода являются возможность получения трехмерных изображений с широким диапазоном материалов и большой глубиной фокуса, простота его использования, экспрессность, высокое пространственное разрешение и использование различных детекторов, расширяющих диапазон получаемых данных. Современные методы исследования наноматериалов применяются в различных областях науки и техники, среди которых можно выделить медицину, фармакологию, химию, механику, пищевую промышленность, археологию, геологию и минералогию. Однако, актуальной проблемой в данной области является необходимость разработки универсального и достоверного метода формирования цветных 3D-микрофотографий с сохранением полноты об исследуемом объекте [15].

2.3 Метод диэлектрической спектроскопии

Диэлектрическая спектроскопия является частью импедансной спектроскопии – раздел спектроскопии, изучающей диэлектрические свойства среды в зависимости от частоты. Она позволяет исследовать взаимодействие внешнего поля с электрическим дипольным моментом образца, выраженным в диэлектрической проницаемости. Данная методика широко применяется при исследовании электрохимических систем. В этом методе измеряется электрический импеданс системы в различных частотных диапазонах, что позволяет выявить частотную характеристику системы. Особое внимание уделяется эффектам накопления и рассеяния энергии. Таким образом, изучение температурно-частотной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости дает значительный объем информации о различных поляризационных вкладах в диэлектрическую проницаемость и времени их релаксации. Для понимания температурно-частотной зависимости, необходимо рассмотреть все поляризационные процессы, которые вносят вклад в диэлектрическую проницаемость сегнетоэлектрика [16].

В кристаллах активных диэлектриков обычно наблюдаются несколько областей дисперсии $\varepsilon^*(\omega)$, образующих диэлектрический спектр:

$$\varepsilon(T, \omega) = \varepsilon_1(T, \omega) + \varepsilon_2(T, \omega) + \varepsilon_3(T, \omega) + \varepsilon_4(T, \omega) + \dots \quad (5)$$

где $\varepsilon_1(T, \omega)$ – вклад за счет спонтанной поляризации;

$\varepsilon_2(T, \omega)$ – ионный вклад;

$\varepsilon_3(T, \omega)$ – вклад дефектов;

$\varepsilon_4(T, \omega)$ – вклад поляризации Максвелл-Вагнера.

Диэлектрические свойства вещества могут быть качественно описаны через частотную зависимость ε , которая отражает механизмы поляризации и потерь. Анализ ε также может обеспечить количественную информацию о характеристических частотах (Ω_k) и диэлектрических вкладах $\Delta\varepsilon_k = [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)]_k$ тех или иных механизмов поляризации вещества. Исследование диэлектрических

спектров в интервале температур, т.е. $\varepsilon^*(\omega, T)$, позволяет определить температурную зависимость собственных частот и других параметров различных механизмов поляризации. В некоторых случаях, исследуется влияние напряженности электрического поля на свойства сегнетоэлектриков, а это представляет собой сложный комплекс зависимостей $\varepsilon^*(\omega, T, E)$, имеющий значительный интерес для исследования. Для проведения детального исследования диэлектрических спектров, необходимо осуществлять диэлектрические измерения в широком диапазоне частот и температур [17]. Существует несколько различных методов измерения диэлектрической проницаемости, которые условно делятся на несколько групп: по диапазону частот (например, низкочастотный или высокочастотный), по способу включения исследуемого образца (контактный или бесконтактный) и по методу измерения (резонансный или нерезонансный).

Так же в основе метода диэлектрической спектроскопии лежат два физических явления: электрическая проводимость (движение носителей зарядов внутри диэлектрика) и электрическая релаксация диполей (ориентация и колебания диполей в электрическом поле).

Условно можно выделить частные случаи спектроскопии оптическую спектроскопию и диэлектрическую спектроскопию. Диэлектрическая спектроскопия – раздел физики, появившийся в начале прошлого столетия после освоения переменного электрического тока в качестве исследовательского инструмента. Диэлектрическая спектроскопия представляет собой процесс изучения параметров электрического отклика материала на воздействие приложенного электрического напряжения различной частоты. Типичной характеристикой в данной области является тангенс угла диэлектрических потерь $tg\Delta$. Дело в том, что для идеального диэлектрика, помещенного между обкладками конденсатора, ток смещения опережает по фазе переменное напряжение на угол $\psi = \pi/2$. Для неидеального диэлектрика этот угол меньше на некоторую величину. Отсюда следует, что чем угол меньше, тем меньше потери энергии на генерацию джоулевой теплоты и тем более высокого качества диэлектрик в отношении его применения для производства, например, конденсаторов заданной емкости. Ис-

следование частотной зависимости $tg\Delta(f)$ важно также при проектировании и создании высококачественных изоляторов для высоковольтных линий электропередачи. Наряду с прикладным использованием методы диэлектрическая спектроскопии стали постепенно проникать и в научные исследования различных веществ (твердых тел, жидкостей, полимеров, биологических объектов и пр.). В последнее время этот метод исследования получил бурное развитие в связи с промышленной разработкой и созданием диэлектрических спектрометров, обладающих высокой чувствительностью и оснащенных компьютерами с соответствующим программным обеспечением [18].

Вид частотной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости позволяет судить о механизмах диэлектрической поляризации и потерь, получить количественные значения характеристических частот и диэлектрических вкладов этих механизмов. Использование диэлектрических методов позволяет получить отклик всей системы в целом, с учетом пространственного усреднения локальных свойств.

Диэлектрики не являются проводниками электричества, но под действием внешних электрических полей в них могут возбуждаться индукционные заряды. Одним из возбуждающих механизмов является смещение электронной плотности нейтральных молекул относительно центра масс атомных ядер под действием электрического поля с напряженностью \mathbf{E} . В диэлектриках при воздействии внешнего электрического поля происходит электрическая поляризация, при которой в молекулах образуются электрические диполи, ориентированные в направлении поля \mathbf{E} . Свободное перемещение зарядов не происходит, а индукционные заряды на поверхности диэлектрика называются поляризационными или связанными зарядами. В состав диэлектрика могут входить также свободные заряды – положительные или отрицательные ионы. Полярные химические группы молекул диэлектрика могут быть ориентированы хаотически или по полю при наличии внешнего электрического поля. Для описания диполей в диэлектрике используется понятие дипольного момента \mathbf{p} , который равен

произведению положительного заряда диполя q на вектор l , соединяющий отрицательный конец диполя с положительным [19].

Исследуемые образцы обладают свойством полярного диэлектрика, благодаря наличию воды в их структуре. Отметим, что полярные диэлектрики характеризуются электронной и дипольной релаксационной поляризациями. Диэлектрическая проницаемость этих материалов (действительная часть) зависит от частоты. Зависимость от частоты обнаруживает и мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости исследуемых пленок, которая отражает наличие релаксационных потерь в полярном диэлектрике.

Диэлектрическую проницаемость ε образцов определили через емкость по формулам:

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{d}, \quad (6)$$

$$\varepsilon = \frac{cd}{\varepsilon_0} = \frac{ch}{\varepsilon_0 S}, \quad (7)$$

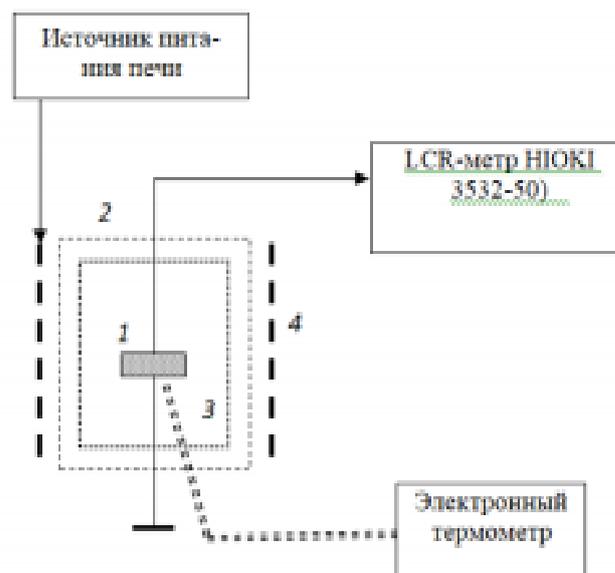
где C – емкость конденсатора исследуемой пленки;

S – площадь исследуемой пленки;

ε_0 – диэлектрическая постоянная;

h – высота пленки.

Схема установки для температурных измерений диэлектрических параметров образцов приведена на рисунке 11. Измерения проводились на различных частотах, в зависимости от исследуемого образца. В качестве электродов применялась In-Ga-паста. Измерения проводились в температурном интервале от 30 °С до 80 °С.



1 – исследуемый образец; 2 – термостат;

3 – термопара для контроля температуры образца; 4 – нагревательная печь

Рисунок 11 – Схема установки для температурных измерений диэлектрических свойств образцов

При проведении измерений образец зажимается между двумя никелевыми электродами. Под нижним контактом располагается хромель-алюмелевая термопара. Для нагрева образцов применяется специальная печь, которая обладает высокой точностью и точностью настройки. В качестве нагревательного элемента используется нихромовая проволока, которая намотана на латунный корпус печи. Данная конструкция представляет собой трубу длиной 30 см и внутренним диаметром 3 см, торцы которой закрываются теплоизолирующими заглушками. Максимальная мощность печи составляет 200 Вт, что значительно повышает возможность проведения измерений температуры вплоть до 800 К.

3 ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ С ВНЕДРЕННЫМ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТОМ

3.1 Исследование исходных пористых пленок методами РЭМ и диэлектрической спектроскопии

На первом этапе методом РЭМ были получены электронные фотографии пористых материалов, используемых в качестве матриц для внедрения сегнетоэлектрика.

На рисунках 12 и 13 представлены электронные фотографии пленок пористого оксида алюминия с увеличением в 10000 раз.

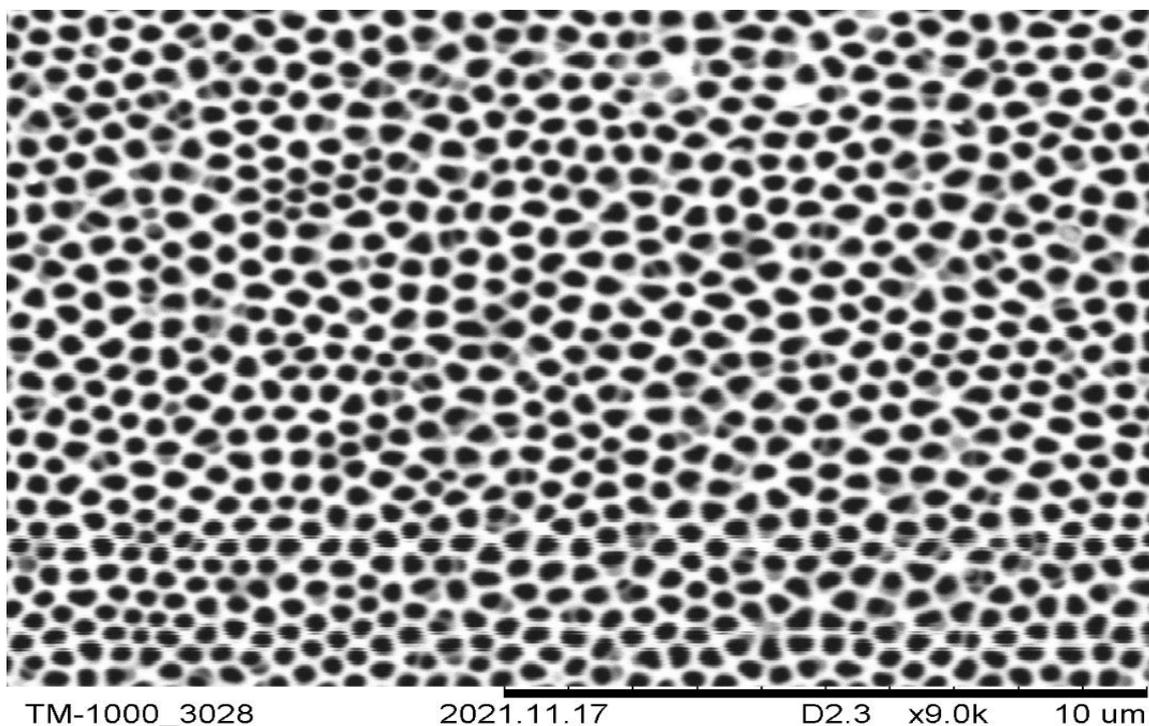


Рисунок 12 – Электронная фотография поверхности образца 1 Al_2O_3 (x10000)

При рассмотрении изображения поверхностей пленок оксида алюминия, наблюдается упорядоченная структура пор и высокая однородность пленки.

При исследовании образцов пористых пленок проводились измерения диэлектрических параметров методом диэлектрической спектроскопии на частоте 100 кГц в интервале температур от 60 °С до 180 °С в режиме нагрев - охлаждение.

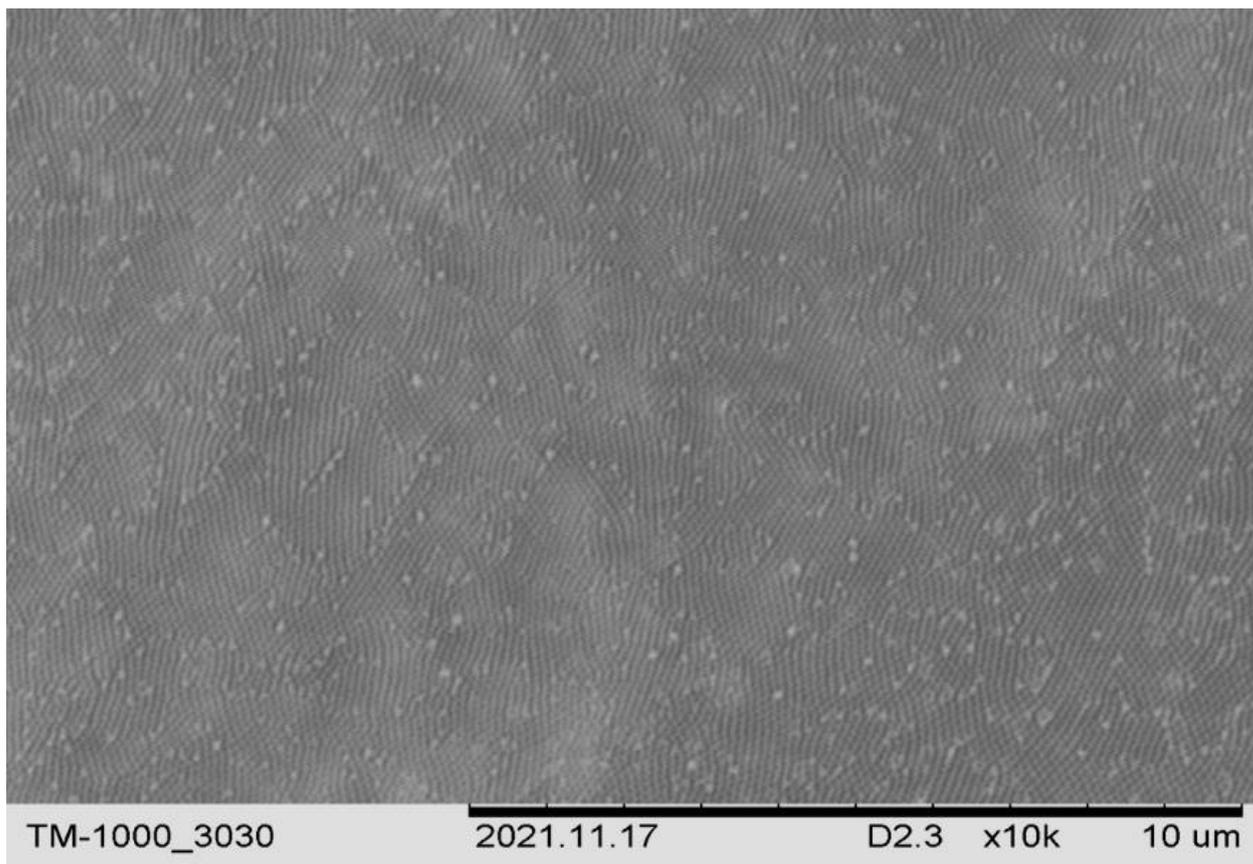


Рисунок 13 – Электронная фотография поверхности образца 2 Al_2O_3 (x10000)

Для исключения на диэлектрические показатели влияния воды, которая может заполнять поры, измерения проводились до и после сушки пленок. Предположительно, при сушке вода частично или полностью испаряется, что дает возможность анализа диэлектрических свойств без учета вода.

При помощи измерителя иммитанса были получены значения ёмкости, через которую рассчитывались значения диэлектрической проницаемости. Далее строились графики температурной зависимости диэлектрической проницаемости для соответствующей частоты.

На рисунке 14 изображена температурная зависимость на частоте 100 кГц до сушки для образца 1 оксида алюминия.

На рисунке 15 изображена температурная зависимость на частоте 100 кГц после сушки для образца 1 оксида алюминия.

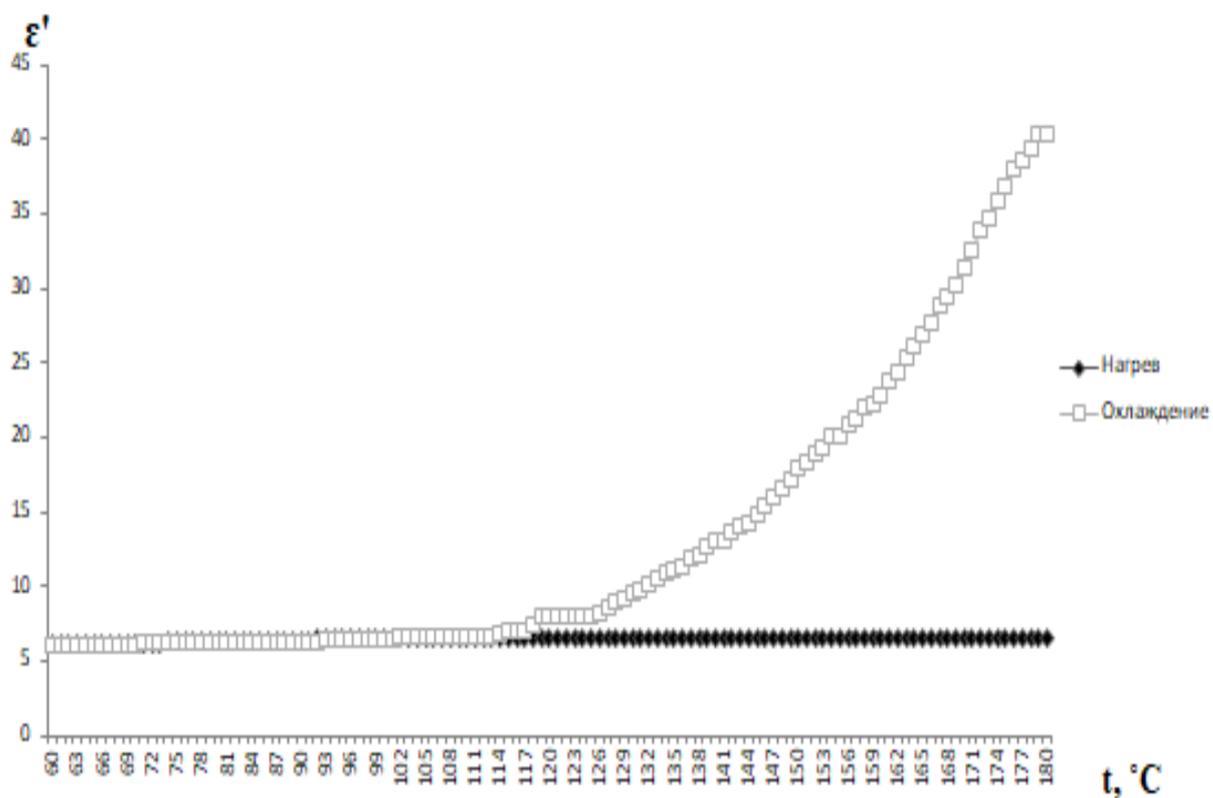


Рисунок 14 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образца 1 Al_2O_3 (первый проход)

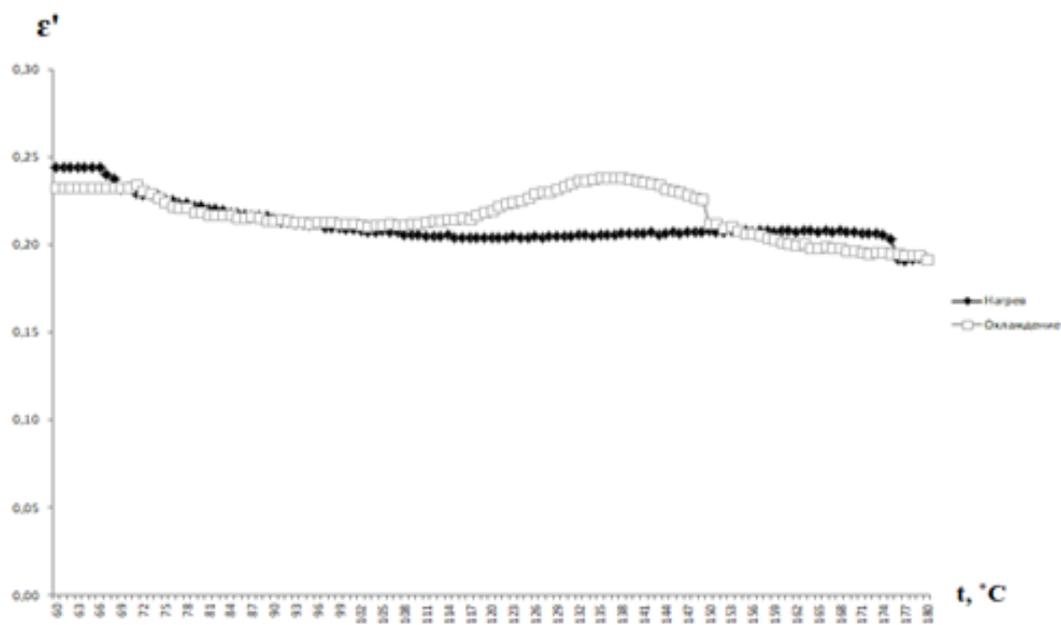


Рисунок 15 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образца Al_2O_3 (второй проход)

На графике рисунка 14 при нагревании зависимость диэлектрической проницаемости от температуры имеет равномерный ход графика. При охлаждении наблюдается уменьшение диэлектрической проницаемости в интервале температур от 180 °С до 105 °С, затем график проходит плавно.

По сравнению с рисунком 14, на графике рисунка 15 можно увидеть, что процессы нагрева и охлаждения значительно изменились. При нагреве и охлаждении с ростом температуры диэлектрическая проницаемость постепенно уменьшается.

Аналогично методом РЭМ и методом диэлектрической спектроскопии были исследованы пленки ПТФЭ.

На рисунках 16 и 17 представлены электронные фотографии образцов тефлоновых пленок, которые имеют различие в размерности пор, поэтому образцы были условно обозначены: образец 1 - с малыми порами (МП), образец 2 - с большими порами (БП).

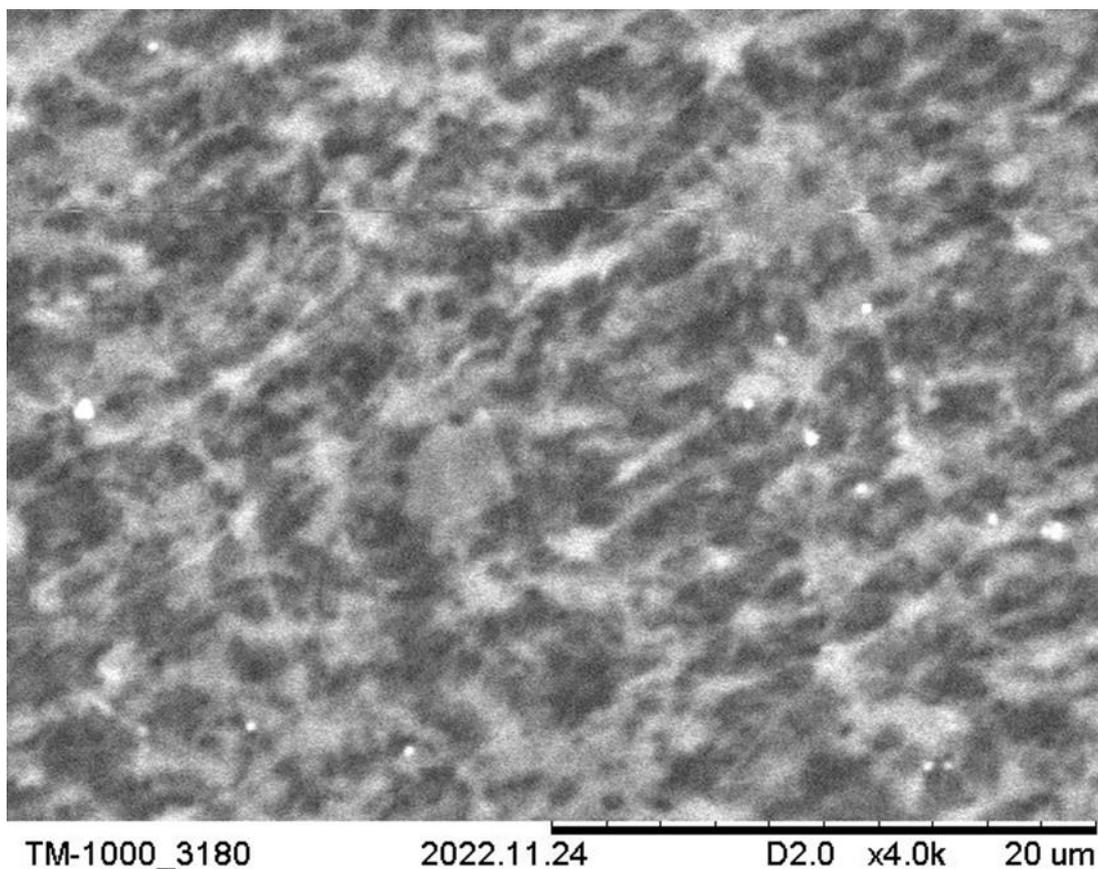


Рисунок 16 – Электронная фотография поверхности образца 1 ПТФЭ (x400)

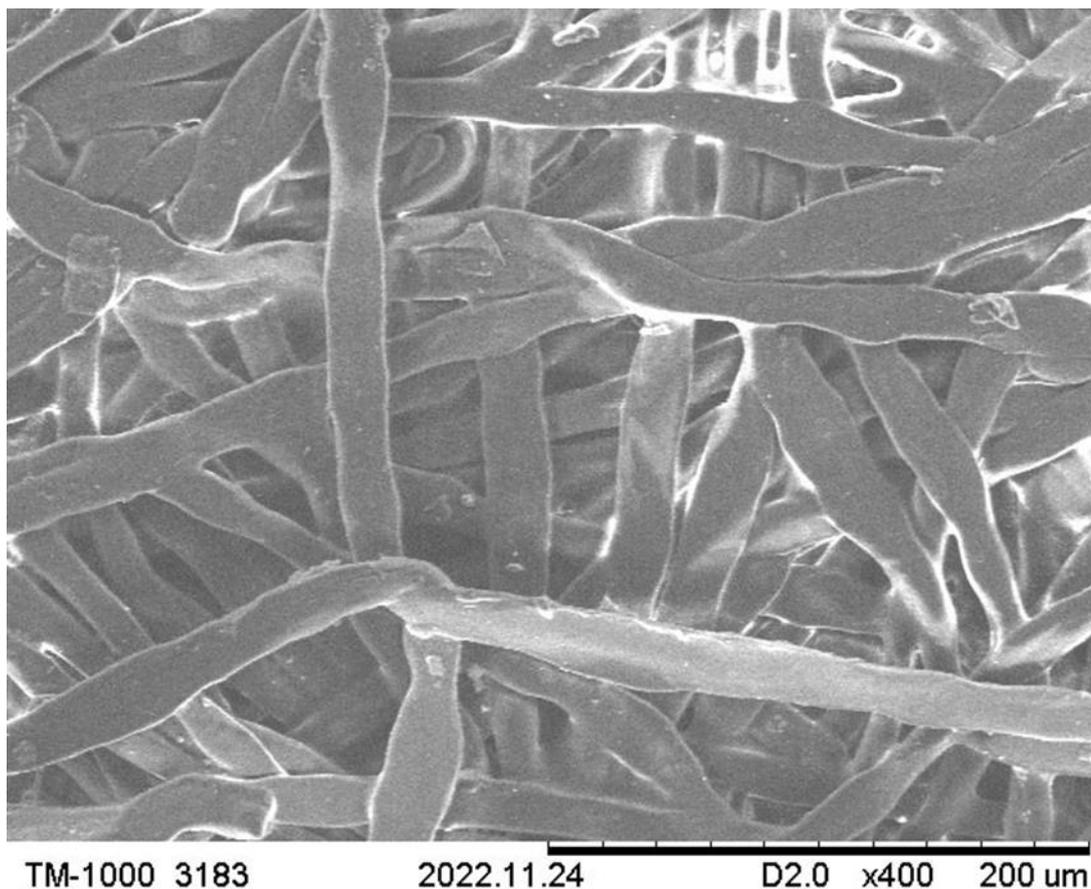


Рисунок 17 – Электронная фотография поверхности образца 2 ПТФЭ (x400)

Методом измерения иммитанса данные тефлоновые пленки были исследованы на частоте 100 кГц до и после их сушки (рисунки с 18 по 21).

На рисунке 18 можно увидеть, что при нагреве (до сушки) температурная зависимость диэлектрической проницаемости проходит размеренно. При процессе охлаждения наблюдается аналогичная температурная зависимость диэлектрической проницаемости. На рисунке 19 наблюдаются изменение температурной зависимости диэлектрической проницаемости по сравнению с рисунком 18. При нагреве и охлаждении (после сушки) процесс проходит плавно на протяжении всего температурного интервала и экспериментальные кривые практически совпадают.

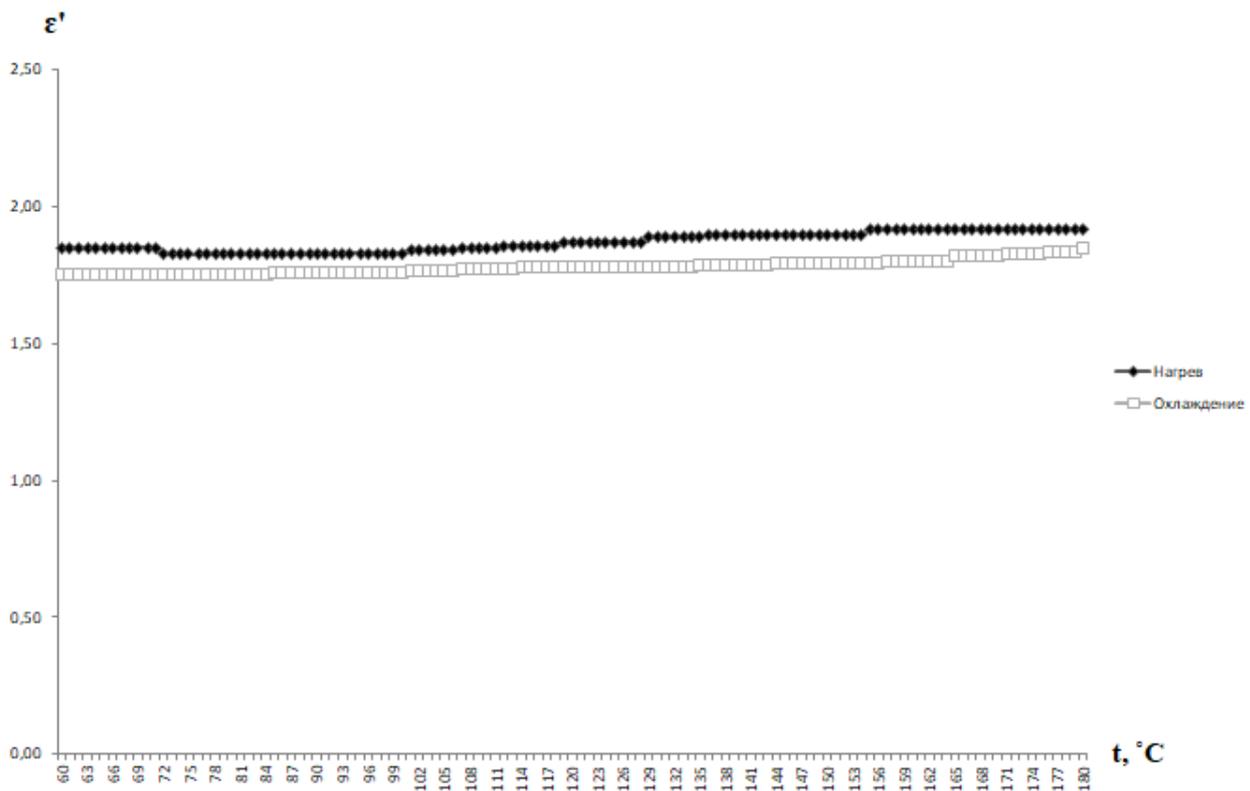


Рисунок 18 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образца 1 ПТФЭ (первый проход)

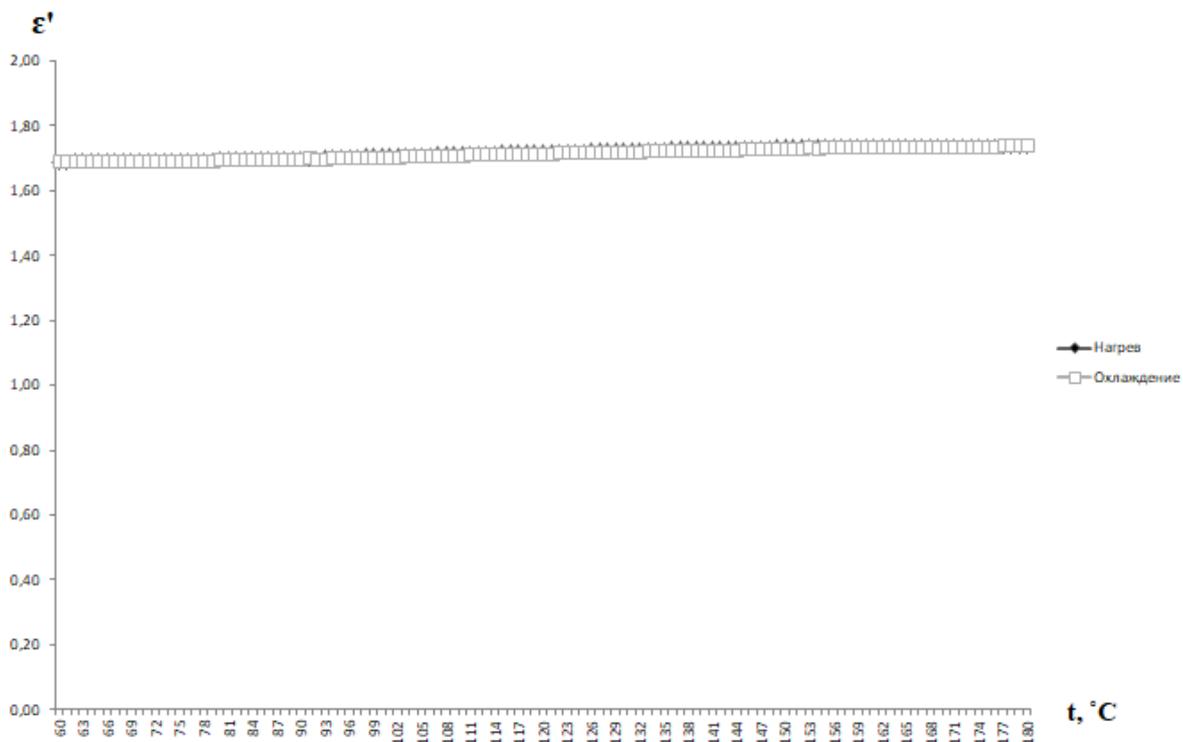


Рисунок 19 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образца 1 ПТФЭ (второй проход)

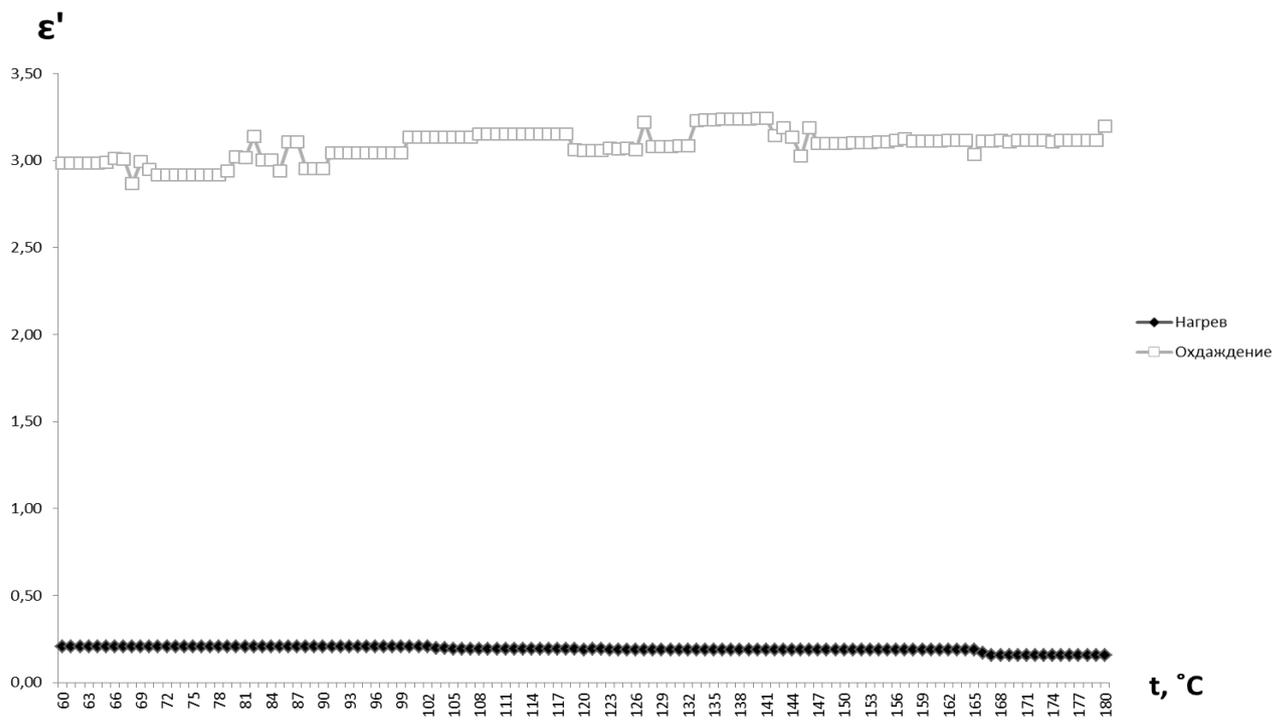


Рисунок 20 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образца 2 ПТФЭ (первый проход)

На рисунке 20 можно увидеть, что процесс нагрева (до сушки) проходит с небольшими колебаниями значений диэлектрической проницаемости, как и процесс охлаждения.

При сравнении графиков зависимости диэлектрической проницаемости на рисунках 20 и 21 для образца 2 тефлоновой пленки, наблюдается практическое совпадение кривых при нагревании и охлаждении, с небольшим смещением значений проницаемости в меньшую сторону.

Из зависимостей приведенных выше для тефлоновых пленок можно сделать вывод об их гидрофобности, т.е. пленки не смачиваются водой.

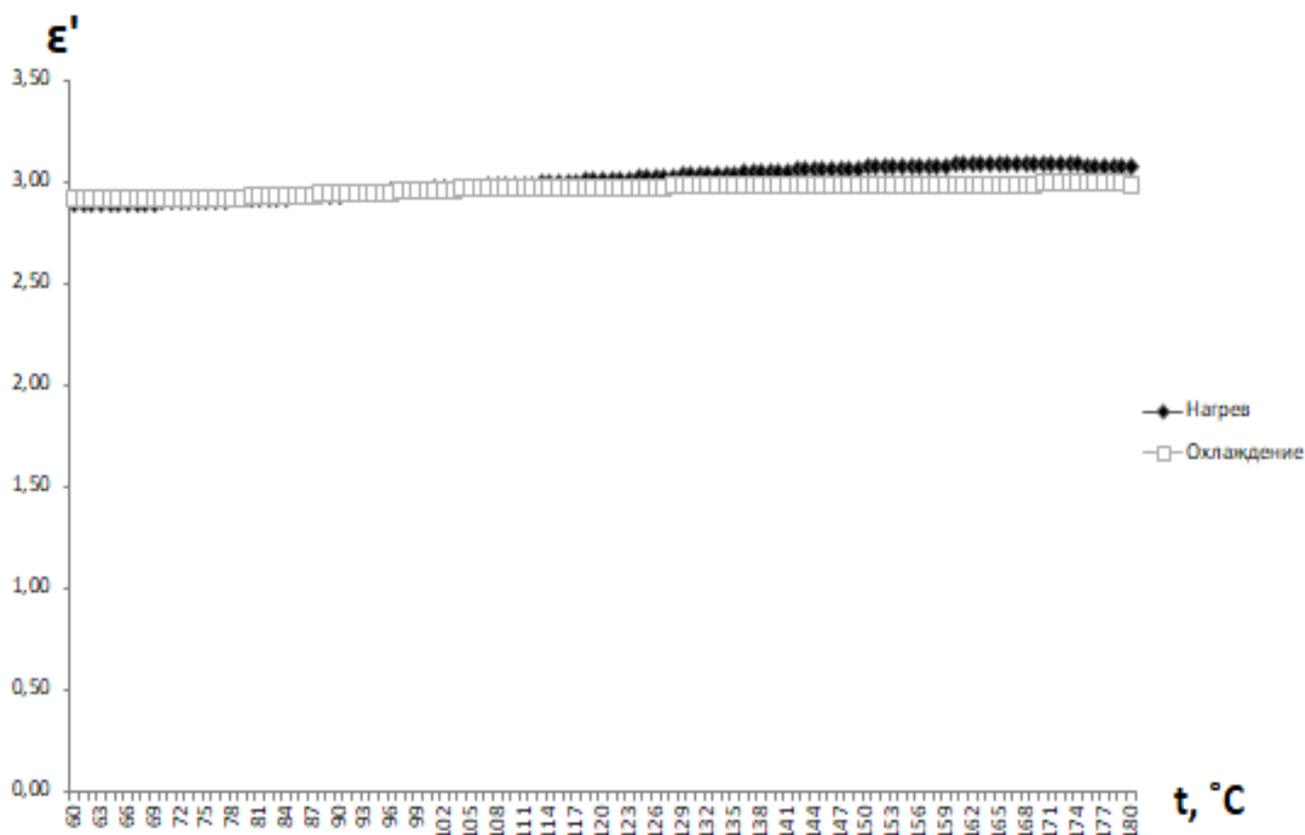


Рисунок 21 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образца 2 ПТФЭ (второй проход)

3.2 Диэлектрические свойства ТГС, внедренного в пористые пленки

Для исследований диэлектрических свойств с внедренным триглицидсульфатом в поры тефлона и оксида алюминия образцы пленок помещали в раствор с последующим высушиванием. Пористая пленка оксида алюминия помещалась в водный раствор с ТГС, а тефлоновая пленка в спиртовой в связи с гидрофобностью тефлона. Степень заполнения контролировалась путем взвешивания образцов до и после заполнения. Степень заполнения составляла от 60 % до 70 %, что было подтверждено результатами взвешивания образца.

Исследования диэлектрических свойств, полученных образцов проводились методом диэлектрической спектроскопии на частотах 100 кГц и 1 МГц в интервале температур от 30 °C до 80 °C.

На рисунке 22 представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости образца 1 оксида алюминия с внедренным ТГС.

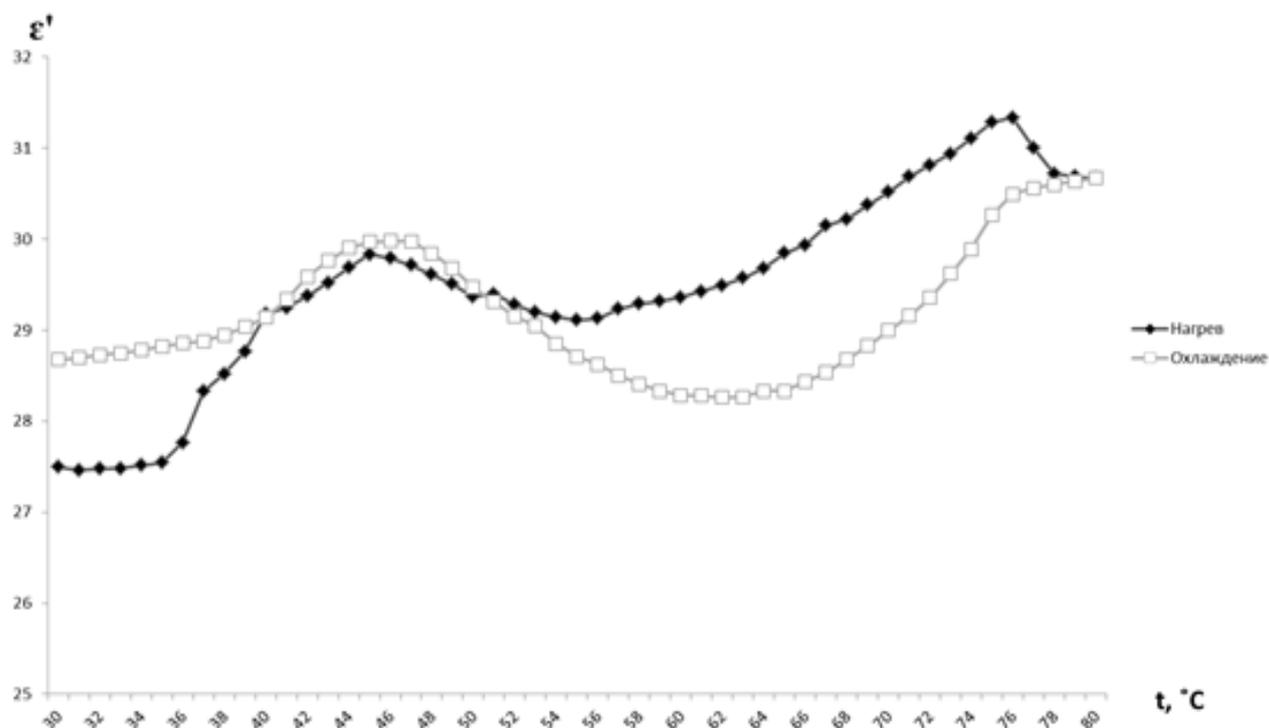


Рисунок 22 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образца 1 ТГС/Al₂O₃

На графике рисунка 22 при нагреве образца до 45 °C можно наблюдать максимум диэлектрической проницаемости, который соответствует фазовому переходу. При охлаждении можно так же наблюдать, что в интервале от 45 °C до 48 °C происходит фазовый переход. Это подтверждается тем, что внедренный ТГС в образец 1 является сегнетоэлектриком второго рода, и у сегнетоэлектриков второго рода максимумы при нагреве и охлаждении совпадают.

Так же были получены температурные зависимости диэлектрической проницаемости для тефлоновой пленки с внедренным триглицинсульфатом на частотах 100 кГц и 1 МГц.

На рисунке 23 представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости тефлоновой пленки (образец 2 с БП) с внедренным в поры ТГС на частоте 100 кГц.

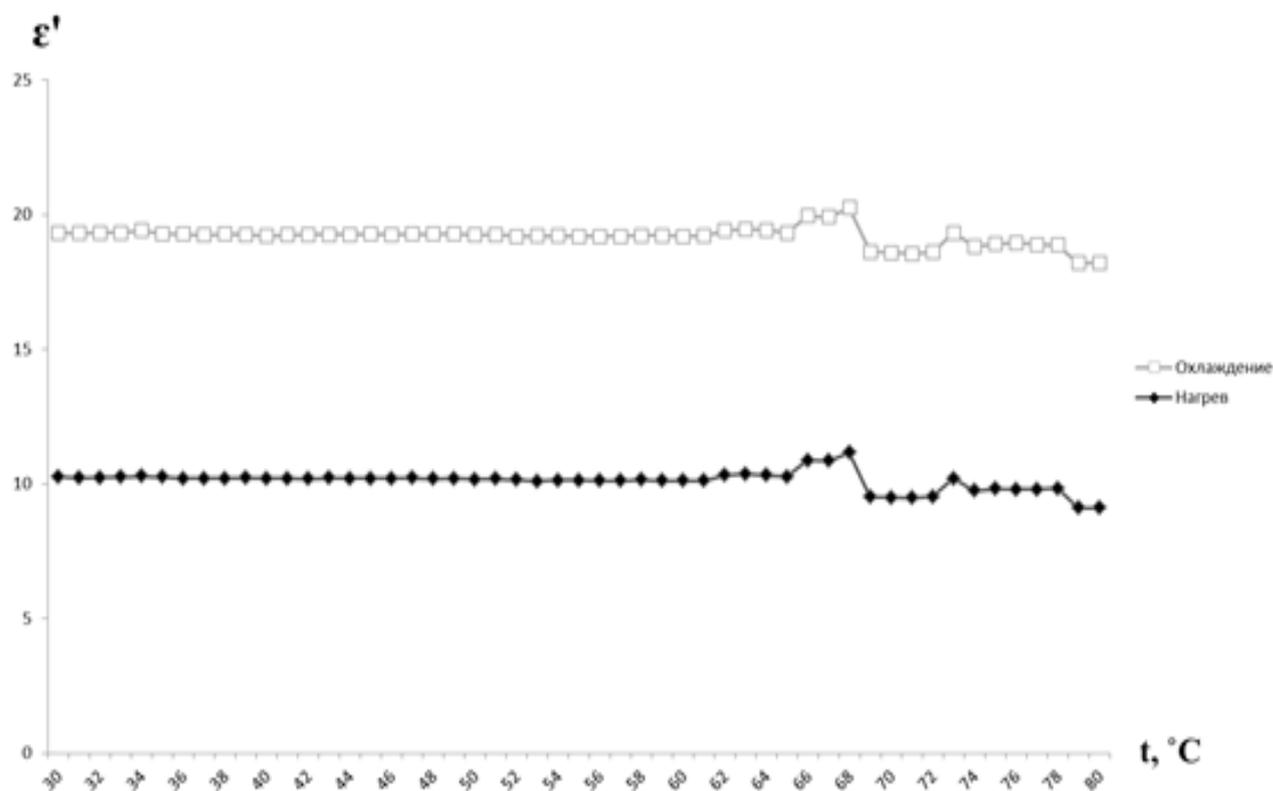


Рисунок 23 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образца 2 ТГС/ПТФЭ на частоте 100 кГц

На рисунке 24 представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости тефлоновой пленки (образец 2 с БП) с внедренным в поры ТГС на частоте 1 МГц.

Отсутствие максимумов на графиках зависимости диэлектрической проницаемости от температуры для образцов ПТФЭ с внедренным ТГС, которые должны соответствовать фазовым переходам, подтверждает свойства полного не смачивания таких матриц водой или спиртом.

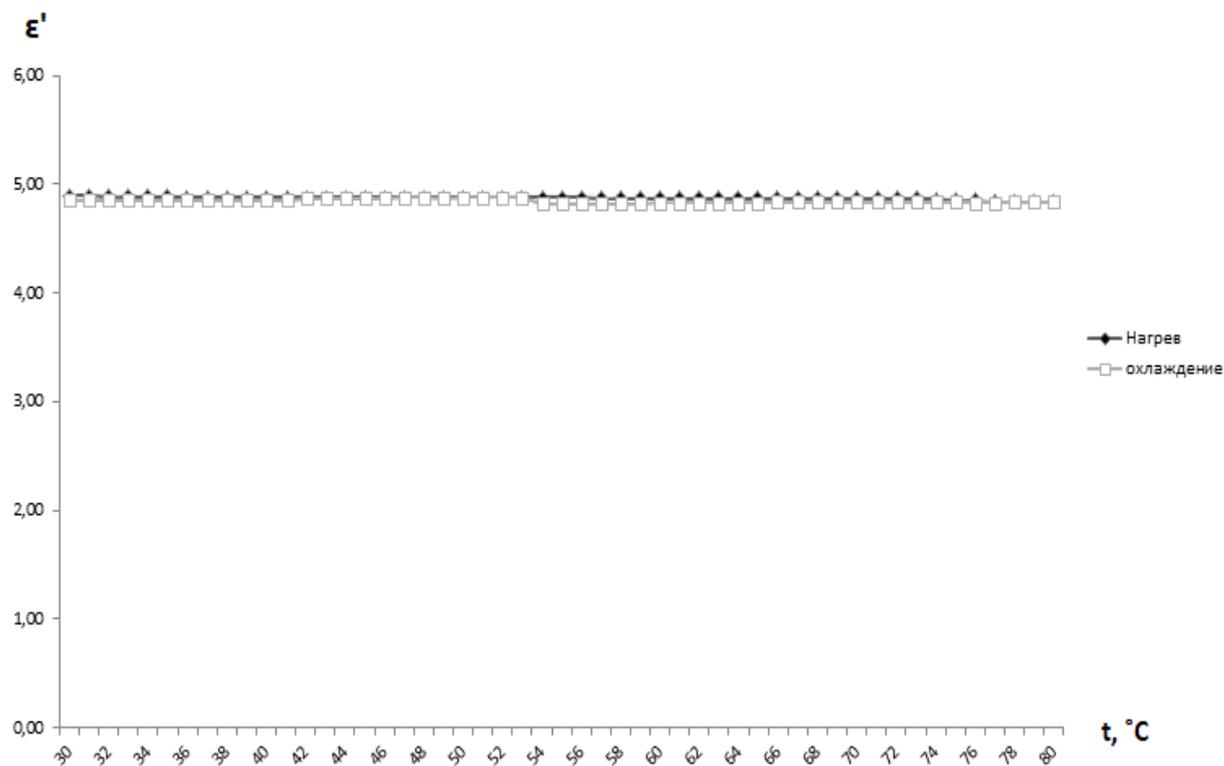


Рисунок 24 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образца 2 ТГС/ПТФЭ на частоте 1 МГц

3.3 Диэлектрические свойства ТГС, внедренного в нанокompозитную матрицу SBA-15

Образец для исследования диэлектрических свойств с внедренным триглицинсульфатом в силикатные матрицы SBA-15 получали при помещении порошка мезопоритого вещества в насыщенный водный раствор сегнетоэлектрика ТГС, после чего данную смесь сушили. Образцы прессовались в виде таблеток диаметром 1 см под давлением от 6000 до 7000 кг/см².

В последующем данный образец был исследован методом диэлектрической спектроскопии при частоте 100 кГц в температурном интервале от 30 °C до 80 °C.

На рисунке 25 представлен график зависимости диэлектрической проницаемости от температуры, на котором при нагреве наблюдается максимум диэлектрической проницаемости, соответствующий фазовому переходу, что всего

на 1 °С ниже по сравнению с монокристаллом ТГС. Аналогичные результаты ранее были показаны и для ТГС в других матрицах (пленка Al₂O₃ с ТГС).

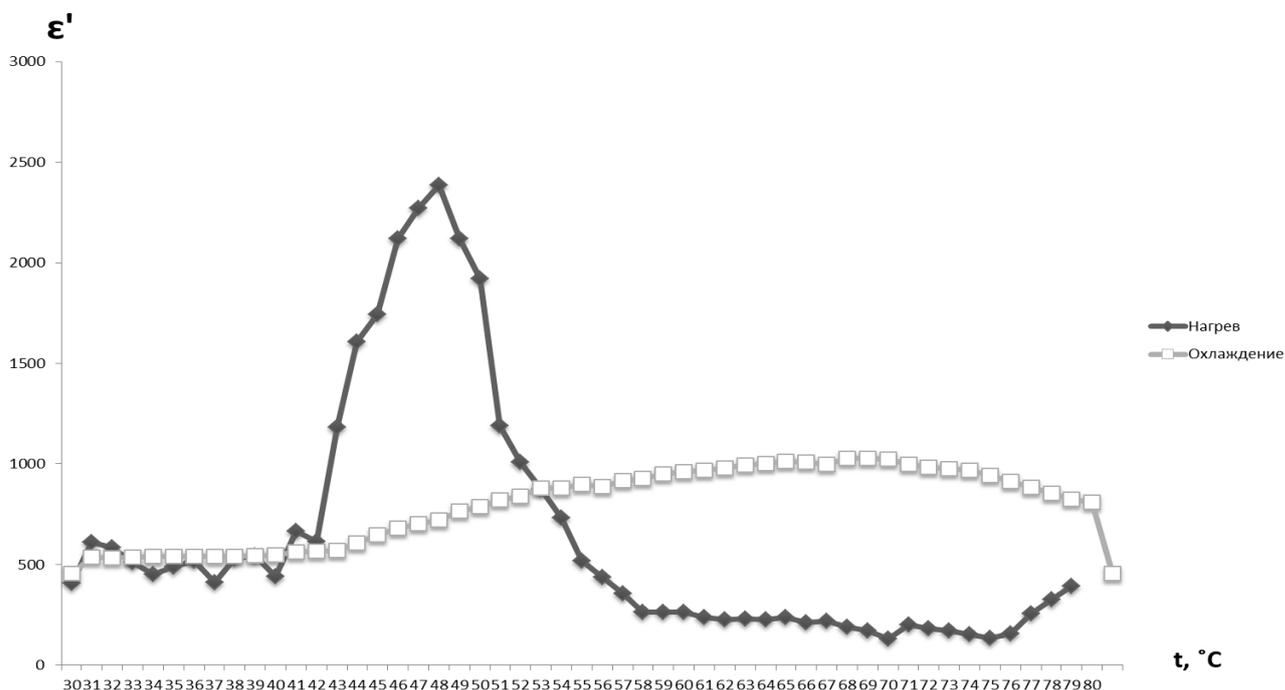


Рисунок 25 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образца ТГС/SBA-15

При охлаждении можно увидеть, что максимума, соответствующего фазовому переходу не наблюдается, хотя ТГС является сегнетоэлектриком второго рода и фазовые переходы при нагреве и охлаждении должны совпадать.

Для того, чтобы понять, с чем связано отсутствие максимума диэлектрической проницаемости при охлаждении, были сделаны повторные измерения.

На графике рисунка 26 можно увидеть уже при нагреве отсутствие максимума, который соответствует фазовому переходу. Подобное поведение диэлектрической проницаемости наблюдается и при охлаждении.

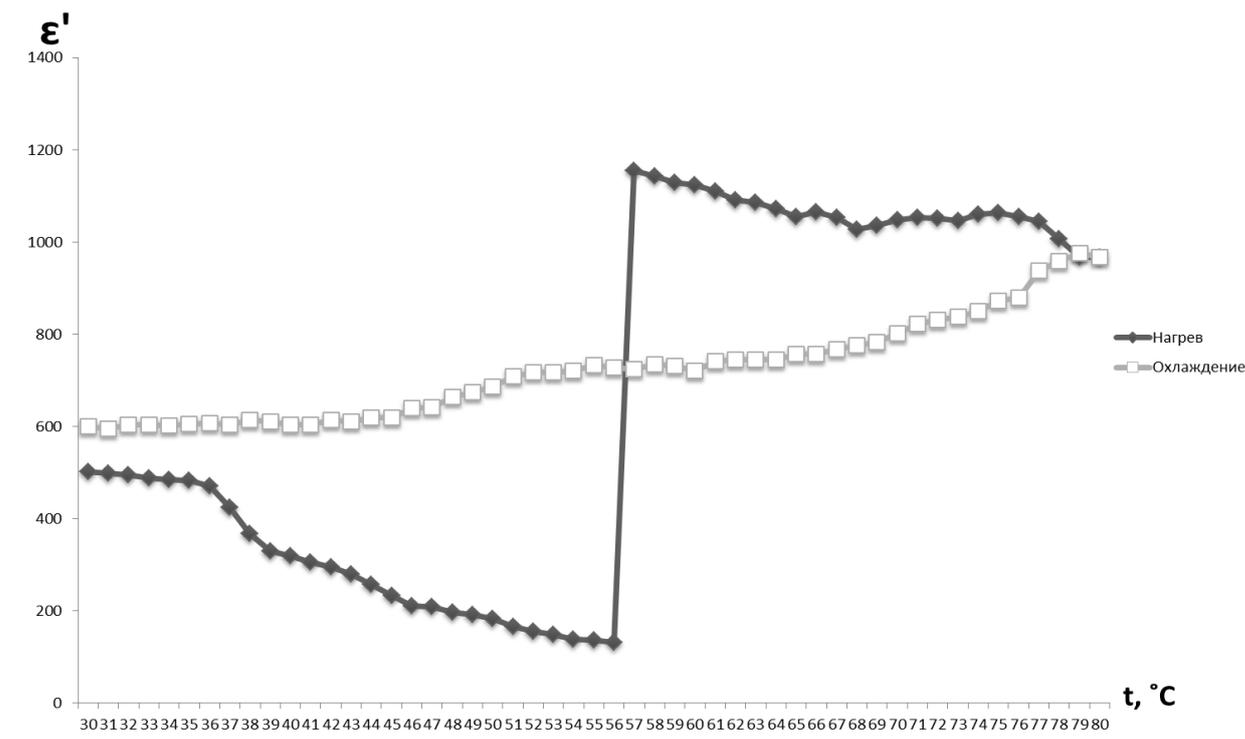


Рисунок 26 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образца ТГС/SBA-15

Полученную зависимость можно объяснить тем, что у ТГС в наноразмерном состоянии существенно понижается температура разложения, как минимум на 70 градусов (со 150°C до 80°C предположительно). Согласно исследованиям других сегнетоэлектриков в силикатных матрицах, происходит взаимодействие внедренного вещества с материалом матрицы. В силу того, что сегнетоэлектрик триглицинсульфата является органическим материалом, то в ходе нагрева могут происходить какие-либо химические реакции, результат которых трудно оценить в данной методике.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной выпускной квалификационной работе были исследованы образцы пористых пленок оксида алюминия, тефлона и силикатной матрицы SBA-15 методами РЭМ и диэлектрической спектроскопии до и после внедрения сегнетоэлектрика ТГС. Были получены изображения поверхностей методом РЭМ, по полученному изображению для пористой пленки оксида алюминия проведен расчет параметров пористой структуры. Были получены значения диэлектрической проницаемости для образцов до и после внедрения ТГС и построены их зависимости от температуры.

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

– показано, что оксидные пористые пленки оксида алюминия адсорбируют воду, которая выходит из пор после прогрева, и, следовательно, являются смачиваемыми, что позволяет внедрять в них сегнетоэлектрик из водного раствора, тогда как пористый тефлон является несмачиваемым и внедрение в него материалов из растворов проблематично;

– выявлено что у ТГС в пористой матрице оксида алюминия температура фазового перехода снижается на 3 °С как при нагреве, так и при охлаждении, максимум диэлектрической проницаемости существенно размывается;

– обнаружено, что у ТГС в наноразмерной силикатной матрице температура фазового перехода при нагреве практически не меняется, при этом температура разложения ТГС снижается, как минимум, до 70 °С.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Петухов, Д.И. Пористые анодные оксиды алюминия и титана: структура, свойства, синтез / Д.И. Петухов, Р.Г. Валеев, С.М. Решетников. – Ижевск: Издательский центр «Удмуртский университет», 2018. – 122 с.
- 2 Лайнс, М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайнс, А. Гласс. – М.: Мир, 1981. – 368 с.
- 3 Мошников, В.А. Формирование и анализ структур на основе пористого оксида алюминия / В.А. Мошников, Е.Н. Соколова, Ю.М. Спивак // Известия Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета ЛЭТИ. – 2011. – № 2. С. 13-19.
- 4 Соколова, Е.Н., Формирование и анализ структур на основе пористого оксида алюминия / Е.Н. Соколова, В.В. Лучинин // 12-я Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике: Тезисы докладов. 25-29 октября 2010 г. – СПб.: Изд-во политехнического университета, 2010. – С. 20.
- 5 Физика активных диэлектриков: учеб. пособие / под ред. проф. В.П. Сахненко, – Ростов н/Д: Изд-во ЮФУ, 2009. – 480 с.
- 6 Коломыткин, Д.О. Свойства тонких покрытий фторполимера тефлон АФ 2400, наносимых на углеродную ткань из растворов в сверхкритическом диоксиде углерода / Д. О. Коломыткин, С. В. Дворяк, С. В. Савилов, М. О. Галлямова // Высокомолекулярные соединения. –2017. – Том 59. – № 1- С. 35-46.
- 7 Кузьмина, Р.П. Электромеханика электротехника материалов / Р.П. Кузьмина, Н.Е. Заев. – М: Тр. ВНИИ, 1974. – 196 с.
- 8 Ефимова, О.В. Размерный эффект в нанокompозите на основе нитрита натрия, внедренного в матрицу 3d-sba-15 / О.В. Ефимов, Е.В. Стукова, Е.Ю. Королева, Р.В. Суханов // Вестник Амурского государственного университета. – 2017. – Вып.79: Сер. Естеств. и экон. науки. - С. 71-72.

9 Стукова, Е.В. Диэлектрическая проницаемость пористых матриц, заполненных триглицинсульфатом / Е.В. Стукова, С.В. Барышников // Современные наукоемкие технологии. – 2006. – С. 63-64.

10 Стукова, Е.В. Поведение ТГС в пористых наноразмерных матрицах / Е.В. Стукова, С.В. Барышников // «Молодежь XXI века: шаг в будущее»: Материалы докладов шестой региональной научно-практической конференции в 4 томах. – 2005. – Том 4. – Благовещенск : Изд-во «Зея». – С. 69-71.

11 Цедрик М.С. Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата. / М.С. Цедрик. – Минск: Наука и техника, 1986. – 216 с.

12 Гоулдстейн, Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин. – М.: Мир, 1984. – 303 с.

13 Основы растровой электронной микроскопии. Методические указания к лабораторной работе: метод. указания / Сост.: А. Е. Денисов. – Казань: Казан. нац. иссл. технол. ун-т, 2020. – 29 с.

14 Кудинов, А. А. Схемы и оборудование : учеб. пособие для вузов по направлению подготовки 13.03.01 «Теплоэнергетика и теплотехника» / А. А. Кудинов. – М. : ИНФРА-М, 2015. – 323 с.

15 Полонянкин, Д.А. Теоретические основы растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа наноматериалов: учеб. пособие / Д.А. Полонянкин, Р.А. Кудрявцев. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2019. – 116 с.

16 Красовский, А.М. Диэлектрическая спектроскопия кристаллов / А.М. Красовский. – М.: ИММС АН БССР, 1982. – 329 с.

17 Томас, Г. Дифференциальная диэлектрическая спектроскопия кристаллов / Г. Томас, М. Дж. Гориндж. – М.: Наука, 2007. – 315 с.

18 Гусев Ю.А., Основы диэлектрической спектроскопии / Ю.А. Гусев. – Казань: КНВ, 2008. – 273 с.

19 Малышкина, И.А. Основы метода диэлектрической спектроскопии: учеб. пособие / И.А. Малышкина, А.А. Кудинов. – М.: Физический факультет МГУ, 2012. – 80 с.