

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

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА НА ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИКРОПИЛЛАРСОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

УДК 661.666.2:546-31:537.226.8:616-74

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ71	Парий И.О.		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Директор научно-исследовательского центра "Физическое материаловедение и композитные материалы"	Сурменев Р.А.	к.ф.-м.н., доцент		

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения социально-гуманитарных наук	Меньшикова Е.В.	к.филос.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения общих технических дисциплин	Винокурова Г.Ф.	к.техн.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Руководитель НОЦ Б.П. Вейнберга	Кривобоков В.П.	д.ф.-м.н., профессор		

Томск – 2019 г.

**Результаты обучения магистров
направления 16.04.01 «Техническая физика»
(профиль «Пучковые и плазменные технологии»)**

Код	Результат обучения	Требования ФГОС ВО, СУОС, критериев АИОР, и/или заинтересованных сторон
P1	Демонстрировать и использовать теоретические и практические знания фундаментальных и прикладных наук, составляющих основу современной технической физики, вскрывать физическую сущность проблем, возникающих при проектировании и реализации радиационных и плазменных технологий.	Требования ФГОС (ОПК-2, ОПК-4). СУОС ТПУ (УК 1). <i>CDIO Syllabus</i> (4.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1., 1.2, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P2	Профессионально эксплуатировать современное научное и технологическое оборудование и приборы в процессе создания и реализации радиационных и плазменных технологий	Требования ФГОС (ОПК-1). СУОС ТПУ (УК 2, УК 3). <i>CDIO Syllabus</i> (2.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P3	Заниматься научно-исследовательской деятельностью в различных отраслях технической физики, связанных с современными радиационными и пучково-плазменными технологиями, критически анализировать современные проблемы, ставить задачи и разрабатывать программу исследований, выбирать адекватные методы решения задач, интерпретировать, представлять и применять полученные результаты	Требования ФГОС (ОПК-5, ОПК-7, ПК-5, ПК- 8). СУОС ТПУ (УК 1). <i>CDIO Syllabus</i> (2.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P4	Самостоятельно выполнять физико-технические научные исследования для прогнозирования результатов воздействия различных радиационных и плазменных потоков на вещество, а также оптимизации параметров радиационных и пучково-плазменных технологий, с использованием современных физико-математических методов, стандартных и специально разработанных инструментальных и программных средств.	Требования ФГОС (ОПК-6, ПК-6, 7). СУОС ТПУ (УК 6). <i>CDIO Syllabus</i> (2.1, 2.2, 2.3, 2.4), Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.2, 1.3, 1.5, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P5	Разрабатывать и оптимизировать современные пучковые и плазменные технологии с учётом экономических и экологических требований, проводить наладку и испытания технологических установок и аналитического оборудования, решать прикладные инженерно-технические и технико-экономические задачи с помощью пакетов прикладных программ.	Требования ФГОС (ПК-12,13,14). СУОС ТПУ (УК 6). <i>CDIO Syllabus</i> (4.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1., 1.2, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P6	Участвовать в проектно-конструкторской деятельности, формулировать технические задания, составлять техническую документацию, разрабатывать и использовать средства автоматизации, анализировать варианты проектных, конструкторских и технологических решений, разрабатывать проекты и проектную документацию для создания оборудования, реализующего пучковые и плазменные технологии.	Требования ФГОС (ПК-15, 16). СУОС ТПУ (УК 2, УК3). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI

Код	Результат обучения	Требования ФГОС ВО, СУОС, критериев АИОР, и/или заинтересованных сторон
P7	Заниматься научно-педагогической деятельностью в области технической физики, участвовать в разработке программ учебных дисциплин, проводить учебные занятия, обеспечивать практическую и научно-исследовательскую работу обучающихся, применять и разрабатывать новые образовательные технологии	Требования ФГОС (ПК-9, 10, 11). СУОС ТПУ (УК 1, УК3, УК5). <i>CDIO Syllabus</i> (4.7). Критерий 5 АИОР (п. 2.4), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P8	Владеть приёмами и методами работы с персоналом, находить оптимальные решения при реализации технологий и создании продукции, управлять программами освоения новой продукции и технологий.	Требования ФГОС (ОПК-3). СУОС ТПУ (УК 1, УК3). <i>CDIO Syllabus</i> (4.7). Критерий 5 (п. 2.4) АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P9	Анализировать и систематизировать научно-техническую информацию, передовой отечественный и зарубежный опыт в области радиационных и пучково-плазменных технологий, внедрять новые наукоёмкие технологии, готовить документы по защите интеллектуальной собственности, разрабатывать планы и программы организации инновационной деятельности, осуществлять технико-экономическое обоснование инновационных проектов.	Требования ФГОС (ПК-5). СУОС ТПУ (УК 1, УК2). <i>CDIO Syllabus</i> (2.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P10	Развивать свой интеллектуальный и общекультурный уровень, в течение всей жизни самостоятельно обучаться новым методам исследований, пополнять свои знания в области современной технической физики и смежных наук, расширять и углублять своё научное мировоззрение.	СУОС ТПУ (УК 6). Критерий 5 (п. 2.6) АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P11	Активно общаться в научной, производственной и социально-общественной сферах деятельности, свободно и грамотно пользоваться русским и иностранными языками как средством делового общения	Требования ФГОС (ОПК - 7). СУОС ТПУ (УК4, УК5). <i>CDIO Syllabus</i> (2.4, 3.3). Критерий 5 АИОР (п. 2.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P12	Участвовать в организации научно-исследовательских и научно-производственных работ, проявлять инициативу, брать на себя всю полноту ответственности, уметь находить творческие, нестандартные решения профессиональных и социальных задач.	Требования ФГОС (ОПК,3 ОПК-4). СУОС ТПУ (УК 3). <i>CDIO Syllabus</i> (2.1, 2.2, 2.3, 2.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.2, 1.3, 1.5, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI

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

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

УТВЕРЖДАЮ:
 Руководитель ООП
 _____ Кривобоков В.П.
 (Подпись) (Дата)

ЗАДАНИЕ **на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

Магистерской диссертации

(магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
ОДМ71	Парий Игорю Олеговичу

Тема работы:

Исследование влияния восстановленного оксида графена на пьезоэлектрические свойства микропилларсов на основе поливинилиденфторида

Утверждена приказом директора (дата, номер)

Срок сдачи студентом выполненной работы:

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе

(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.).

Объектом исследования являются микропилларсы с добавлением восстановленного оксида графена с повышенным пьезооткликом и содержанием β -фазы.

Материал микропилларсов: поливинилиденфторид.

<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов <i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<p>Анализ литературных источников по получению пьезоактивных полимерных пленок, а также различных микро- и наноструктур; экспериментальное исследование свойств полученных микроструктурированных пленок; раздел «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»; раздел «Социальная ответственность»</p>
<p>Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> – Рамановский спектр наполнителя; – схема получения микропилларсов; – ПСМ изображения монокристалла BaTiO₃; – принцип действия пьезо-силовой микроскопии; – морфология образцов; – АСМ топография образцов; – термограммы образцов; – ИК–спектры образцов; – ПСМ изображения фазы и амплитуды; – статистическое распределение значений фазы и амплитуды; – измеренный пьезоэлектрический сигнал.
<p>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i></p>	
<p>Раздел</p>	<p>Консультант</p>
<p>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</p>	<p>Меньшикова Екатерина Валентиновна</p>
<p>Социальная ответственность</p>	<p>Винокурова Галина Федоровна</p>
<p>Приложение А</p>	<p>Демидова Ольга Михайловна</p>
<p>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</p>	
<p>Введение</p>	
<p>2.1 Подготовка микропилларсов</p>	
<p>2.2 Методы исследования</p>	

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

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Директор НИЦ ФМиКМ	Сурменев Р.А.	к.ф.-м.н., доцент		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ71	Парий И.О.		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО
ОДМ71	Парий Игорю Олеговичу

Школа	ИЯТШ	Отделение школы (НОЦ)	НОЦ Б.П. Вейнберга
Уровень образования	Магистр	Направление/специальность	16.04.01 Техническая физика

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:	
1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	Стоимость сырья и материалов: 113216.1 руб. Размер окладов и выплат исполнителям проекта: 103259.5 руб. Затраты на электроэнергию и водоснабжение: 2700.7 руб. Амортизация: 16233.3 руб.
2. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	Отчисления на социальные нужды: 27983.3 руб.
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. <i>Разработка устава научно-технического проекта</i>	Планирование работ; построение иерархической структуры ВКР
2. <i>Планирование процесса управления НИИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок</i>	Таблица проведения ВКР
3. <i>Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности</i>	Оценка значений интегральных показателей эффективности: 5.18
Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):	
1. <i>График проведения и бюджет НИИ</i>	

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН	Меньшикова Е.В.	к.ф.н		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ71	Парий Игорь Олегович		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
ОДМ71	Парий Игорю Олеговичу

Школа	ИЯТШ	Отделение (НОЦ)	НОЦ Б.П. Вейнберга
Уровень образования	Магистр	Направление/специальность	16.04.01 «Техническая физика»

Тема ВКР:

Исследование влияния восстановленного оксида графена на пьезоэлектрические свойства микропилларсов на основе поливинилиденфторида	
Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	Микроструктурированные пленки поливинилиденфторида, изготовленные из раствора полимера и ацетона с диметилформамидом.
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности: <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. 	<ul style="list-style-type: none"> – электробезопасность ГОСТ 12.1.038-82; – пожарная безопасность - ГОСТ 12.1.044-89 (ИСО 4589-84); – требования охраны труда при работе на ПЭВМ - СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03; – требования охраны труда при работе с химическими веществами - ГОСТ 12.1.007-76.
2. Производственная безопасность: 2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов 2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия	<ul style="list-style-type: none"> – повышенный уровень воздействия электромагнитного излучения; – воздействие химических токсических веществ; – воздействие электрического тока; – пожаровзрывоопасность.
3. Экологическая безопасность:	– наибольшую опасность представляют пожаровзрывоопасные пары ацетона и диметилформамида.
4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	<ul style="list-style-type: none"> – удар электрическим током; – получение термических ожогов; – вдыхание паров ацетона и диметилформамида.

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Винокурова Г.Ф.	к.техн.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ71	Парий И.О.		

Реферат

Выпускная квалификационная работа 127 с., 13 рис., 25 табл., 87 источников, 1 прил.

Цель работы - исследовать влияние восстановленного оксида графена (rGO) на пьезоэлектрические свойства микропилларсов на основе поливинилиденфторида. Микроструктурированные пленки поливинилиденфторида с наполнителем и без него получены методом микроимпринтинга поверхности полимера с помощью штампа-пластика на основе полидиметилсилоксана и дальнейшей обработки. Полученные образцы подвержены различным видам обработки – закалке и последующей поляризации. Выполнен литературный поиск по добавлению различных наполнителей в условиях закалки и поляризации. В ходе работы были использованы следующие методы исследований: сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия), пьезо-силовая микроскопия (ПСМ).

Результаты сканирующей электронной микроскопии показали однородную морфологию на большой площади ($0,8 \text{ мм}^2$) с очень небольшим количеством дефектов. Добавление rGO и низкотемпературная закалка не показали каких-либо заметных микроструктурных изменений.

По результатам ДСК при плавлении образцов, изготовленных с 0.1 мас.% и 0.4 мас.% rGO, выявлены сопоставимые эндотермические пики с максимумом около 171°C . Деконволюция кривых ДСК показала, что полученные сигналы представляют собой суперпозицию трех или четырех пиков. Пики плавления на термограмме ДСК можно отнести к плавлению α - и β -фаз, присутствующих в пленках. Образец с 0.1 мас.% rGO имеет наибольшую степень кристалличности.

Методом ИК-спектроскопии была проанализирована кристаллическая структура микропилларсов. Для исследованных образцов обнаружены типичные пики α , β и γ фаз. Содержание β -фазы, присутствующее в

микропилларсах ПВДФ, рассчитывали по полосам поглощения при 764 и 840 см^{-1} , характерных для α - и β -фаз. По результатам расчетов образец с 0.1 мас.% rGO имеет наибольшее количество электроактивной фазы.

С помощью ПСМ показано изменение фазы с добавлением 0,4 мас.% rGO от -120° до $20-40^\circ$, что говорит о том, что диполи перестраиваются в направлении поляризации. Также показано увеличение амплитуды у закаленного образца и образцов с rGO по сравнению с отпечатанным образцом, что является следствием улучшения пьезоэлектрических характеристик и увеличения пьезоэлектрического коэффициента d_{33} . Максимальный пьезоэлектрический отклик, полученный для микропилларсов, составил 86 пм/В и 87 пм/В для закаленного чистого образца ПВДФ и образца с 0.1 мас. % rGO, соответственно.

Предложен метод получения микроструктур на основе ПВДФ с последующей термообработкой, как способ увеличения пьезоотклика.

Ключевые слова: пьезоэлектрический отклик, восстановленный оксид графена, поливинилиденфторид, гибридная пленка, сканирующая электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, инфракрасная спектроскопия, пьезо-силовая микроскопия.

Оглавление

Введение.....	12
1 Пьезоэлектрические свойства поливинилиденфторида.....	15
1.1 Пьезоэлектричество	15
1.2 Физические основы пьезоэлектрического эффекта	15
1.3 Пьезоэлектрические материалы	17
1.4 Применение пьезоэффекта.....	22
1.5 Поливинилиденфторид и его пьезоэлектрические свойства.....	23
2 Объекты и методы исследования	27
2.1 Подготовка микропилларсов	27
2.2 Методы исследования.....	29
2.2.1 Сканирующая электронная микроскопия	29
2.2.2 Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	30
2.2.3 Инфракрасная спектроскопия.....	30
2.2.4 Пьезо–силовая микроскопия	31
3 Полученные экспериментальные результаты	38
3.1 Морфология микропилларсов	38
3.2 Кристалличность	40
3.3 Кристаллическая структура	41
3.4 Пьезоэлектрический отклик.....	43
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	51
4.1 Предпроектный анализ.....	51
4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования	51
4.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	52
4.1.3 SWOT–анализ.....	55
4.2 Инициация проекта	58
4.2.1 Цели и результат проекта.....	59
4.2.2 Организационная структура проекта.....	60
4.3 План проекта.....	62
4.4 Бюджет научного исследования.....	65
4.4.1 Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты	65
4.4.2 Специальное оборудование для научных работ	66
4.4.3 Основная заработная плата	67
4.4.4 Дополнительная заработная плата научно–производственного персонала	69
4.4.5 Отчисления на социальные нужды	70
4.4.6 Накладные расходы	70
4.5 Реестр рисков проекта	72
4.6 Оценка сравнительной эффективности исследования.....	73
5 Социальная ответственность	78

Введение.....	78
5.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов.....	79
5.2 Обоснование и разработка мероприятий по снижению уровней опасного и вредного воздействия и устранению их влияния на персонал.....	80
5.2.1 Организационные мероприятия	80
5.2.2 Организация рабочего места оператора ПЭВМ	81
5.2.3 Условия безопасной работы	83
5.3 Химическая безопасность	85
5.4 Экологическая безопасность.....	88
5.5 Безопасность в чрезвычайных ситуациях	90
5.5.1 Электробезопасность.....	90
5.5.2 Пожарная и взрывная безопасность.....	93
Заключение	96
Заключение	97
Список публикаций.....	99
Список литературы	100
Приложение А	109
Contents.....	110
Introduction	111
1 Preparation of micropillars.....	113
2 Materials and methods	116
2.1 Scanning electron microscopy	116
2.2 Differential Scanning Calorimetry.....	117
2.3 Piezoforce Microscopy	119

Введение

Микро– и наноразмерные устройства обладают значительным потенциалом практического использования в науке и технике, в частности, в химии, физике, биологии, материаловедении, медицине.

Основой микро– и нанотехнологий является класс устройств, известных как микроэлектромеханические системы (MEMS), и, в последнее время, наноэлектромеханические системы (NEMS).

MEMS технология ориентирована на использование кремния, но с развитием технологий изготовление полимерных микроструктур, в частности поливинилиденфторида, становится все более перспективным.

Поливинилденфторид (ПВДФ) является термопластичным фторированным полимером и характеризуется высокой химической стойкостью в широком диапазоне температур. ПВДФ обладает комплексом ценных свойств:

- относительно высокая температура плавления;
- высокая механическая прочность даже при высоких температурах;
- химическая, радиационная стойкость, стойкость к гидролизу и ультрафиолетовому излучению;
- хорошая износостойкость;
- физиологическая инертность;
- очень низкая теплопроводность [1].

ПВДФ является полукристаллическим полимером, который имеет повторяющуюся мономерную единицу $(-\text{CH}_2\text{CF}_2-)_n$. Полимер ПВДФ имеет пять различных кристаллических конфигураций, которые зависят от T и G связей в общей цепи. Доминирующая α –фазовая полиморфа ПВДФ отличается своей цепной конфигурацией TGTG'. Наиболее интересна β –фаза ПВДФ, так как она представляет собой конфигурацию TTTT, которая демонстрирует полиморфизм пьезоэлектрической кристаллизации наряду с орторомбической элементарной ячейкой. Другими представляющими интерес фазами являются γ

(орторомбическая элементарная ячейка, конфигурация TTTGTTTG), δ (полярная версия α) и ϵ (неполярная версия γ). Из всех этих конфигураций PVDF наиболее влиятельными и типичными являются α - и β -фазы. Сегмент сети α -ПВДФ состоит из двух цепей, имеющих конфигурацию TGTG, где ось цепи и дипольные компоненты антипараллельны, тем самым нейтрализуя друг друга. Таким образом, α -фаза классифицируется как неполярная и непьезоэлектрическая. Электроактивные свойства связаны с полярной кристаллической структурой (β , γ , δ), где все диполи, связанные с отдельными молекулами, параллельны, что приводит к ненулевому дипольному моменту кристалла. Наиболее важной формой, касающейся поляризации и ее пьезо-, пиро- и сегнетоэлектрических свойств, является β -фаза [2].

В литературе известны многочисленные методы для изготовления β -фазового ПВДФ, включая одноосное или двухосное растяжение [3–5], высокоэлектрическое поле [6], термический отжиг [7].

Кроме механического растяжения и электрической поляризации использовались различные наполнители, такие как графен [8–17], углеродные нанотрубки (CNT) [18–21] и серебро [22].

Однослойный графит, известный как графен, в последние годы вызвал значительный научный интерес благодаря своим выдающимся механическим, тепловым и электрическим свойствам, а также большой площади поверхности [23,24]. Таким образом, графен является перспективным материалом для улучшения механических, электрических и термических свойств полимеров. Большинство исследований в этой области были сосредоточены на оксиде графена (ОГ) или восстановленном ОГ (rGO) до его растворения в полимере [25].

Таким образом, целью работы является исследование влияния восстановленного оксида графена в структуре гибридных пленок на морфологию, кристаллическую структуру и пьезоотклик микропилларсов на основе ПВДФ.

В соответствии с целью поставлены следующие задачи:

- изготовить образцы из чистого ПВДФ, а также гибридные образцы на основе ПВДФ с добавлением rGO;
- получить данные о морфологии поверхности пьезополимерных пилларсов;
- изучить изменение кристалличности при термическом воздействии, а также при добавлении различного количества нанопластинок rGO;
- исследование кристаллической структуры микропилларсов путем подсчета количества β -фазы;
- исследовать пьезоэлектрический отклик с использованием пьезосиловой микроскопии.

1 Пьезоэлектрические свойства поливинилиденфторида

1.1 Пьезоэлектричество

Пьезоэлектричество – эффект продуцирования веществом (кристаллом) электрической силы в ответ на приложенное механическое напряжение. Французские физики Жак и Пьер Кюри обнаружили пьезоэлектричество в 1880 году [26].

Пьезоэлектрический эффект является результатом линейного электромеханического взаимодействия между механическим и электрическим состояниями в кристаллических материалах без инверсионной симметрии [1]. Пьезоэлектрический эффект является обратимым процессом: материалы, демонстрирующие пьезоэлектрический эффект, также проявляют обратный пьезоэлектрический эффект, то есть внутреннюю генерацию механической деформации, возникающей в результате воздействия электрического поля. Обратный пьезоэлектрический эффект используется при производстве ультразвуковых звуковых волн [2].

1.2 Физические основы пьезоэлектрического эффекта

Природа пьезоэлектрического эффекта тесно связана с возникновением электрических дипольных моментов в твердых телах. Дипольная плотность или поляризация ($[см \cdot м / м^3]$) может быть легко рассчитана для кристаллов путем суммирования дипольных моментов на объем кристаллографической элементарной ячейки [27]. Поскольку каждый диполь является вектором, дипольная плотность P является векторным полем. Диполи рядом друг с другом имеют тенденцию выравниваться в областях, называемых доменами Вейсса. Домены обычно ориентированы случайным образом, но могут быть выровнены с использованием процесса поляризации, посредством которого сильное

электрическое поле прикладывается к материалу, однако не все пьезоэлектрические материалы можно поляризовать [28].

Решающее значение для пьезоэлектрического эффекта имеет изменение поляризации P при приложении механического напряжения. Это может быть вызвано либо реконfigurацией дипольного индуцирующего окружения, либо переориентацией молекулярных дипольных моментов под воздействием внешнего напряжения. Пьезоэлектричество может проявляться в изменении силы поляризации, его направления или обоих в зависимости от:

- ориентации P внутри кристалла;
- симметрии кристалла;
- приложенного механического напряжения.

Изменение P проявляется как изменение плотности поверхностного заряда на гранях кристалла, то есть как изменение электрического поля, распространяющегося между гранями, вызванное изменением плотности диполя в объеме.

Линейное пьезоэлектричество является комбинированным эффектом

- Линейное электрическое поведение материала:

$$D = \varepsilon * E \rightarrow D_i = \varepsilon_{ij} * E_j, \quad (1)$$

где D – смещение плотности электрического заряда (электрическое смещение);

ε – диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая проницаемость свободного тела);

E – напряженность электрического поля;

$$\nabla * D = 0, \nabla * E = 0.$$

- Закон Гука для линейных упругих материалов:

$$S = s * T \rightarrow S_{ij} = s_{ijkl} * T_{kl}, \quad (2)$$

где S – напряжение;

s – соответствие в условиях короткого замыкания;

T – напряжение;

$$\nabla * T = 0, S = \frac{\nabla u + u \nabla}{2}.$$

Они могут быть объединены в так называемые связанные уравнения, форма напряжения–заряда которых равна [29]:

$$S = s * T + \partial^t * E \rightarrow S_{ij} = s_{ijkl} * T_{kl} + d_{kij} * E_k, \quad (3)$$

$$D = \partial * T + \varepsilon * E \rightarrow D_i = d_{ijk} * T_{jk} + \varepsilon_{ij} * E_j \quad (4)$$

В матричной форме:

$$\{S\} = [s^E]\{T\} + [d^t]\{E\}, \quad (5)$$

$$\{D\} = [d]\{T\} + [\varepsilon^T]\{E\} \quad (6)$$

где $[d]$ – матрица для прямого пьезоэлектрического эффекта;

$[d^t]$ – матрица для обратного пьезоэлектрического эффекта;

$[E]$ – нулевое или постоянное электрическое поле;

$[T]$ – нулевое или постоянное поле напряжений;

$[^t]$ – транспонирование матрицы.

1.3 Пьезоэлектрические материалы

Из 32 классов кристаллов 21 являются нецентросимметричными (не имеющими центра симметрии), и из них 20 демонстрируют прямой пьезоэлектрический эффект. Десять из них представляют классы полярных кристаллов, которые показывают спонтанную поляризацию без механического напряжения из-за не исчезающего электрического дипольного момента, связанного с их элементарной ячейкой. Если дипольный момент можно обратить, применяя внешнее электрическое поле, материал считается сегнетоэлектрическим.

– Классы полярных кристаллов: 1, 2, м, мм2, 4, 4 мм, 3, 3 м, 6, 6 мм.

– Классы пьезоэлектрических кристаллов: 1, 2, м, 222, мм2, 4, 422, 4 мм, 4 2 м, 3, 32, 3 м, 6, 622, 6 мм, 23 [27].

В природе встречаются следующие пьезоэлектрические кристаллы:

- кварц;
- берлинит (AlPO_4) - редкий фосфатный минерал, который структурно идентичен кварцу;
- сахароза (столовый сахар);
- соль рошель;
- топаз;
- турмалин;
- титанат свинца (PbTiO_3) [30].

Некоторые органические материалы, например, сухая кость, обладают пьезоэлектрическими свойствами. Исследования Фукада показали, что это происходит не из-за апатитовых кристаллов, которые являются центросимметричными, следовательно, не пьезоэлектрическими, а из-за коллагена. Коллаген проявляет полярную одноосную ориентацию молекулярных диполей в своей структуре и может рассматриваться как биоэлектрет, разновидность диэлектрического материала, демонстрирующего квазипостоянный объемный заряд и дипольный заряд. Потенциалы возникают, когда несколько молекул коллагена подвергаются одинаковому напряжению, смещая значительное количество носителей заряда изнутри на поверхность образца. В результате исследования коллагеновых фибрилл с помощью (ПСМ) показано, что коллагеновые фибриллы ведут себя преимущественно как сдвиговые пьезоэлектрические материалы [31]. В [32] установлено, что пьезоэлектрический эффект действует как датчик биологической силы. Данные результаты использованы в исследованиях, проведенных в Университете Пенсильвании в конце 1970-х и начале 1980-х годов, которые установили, что устойчивое применение электрического потенциала может стимулировать как резорбцию, так и рост (в зависимости от полярности) костной ткани [33]. Дальнейшие исследования в 1990-х годах предоставили математическое уравнение для подтверждения распространения длинных костных волн относительно гексагональных (класс 6) кристаллов [34].

Существуют и другие органические материалы, проявляющие пьезоэлектрические свойства:

- сухожилие;
- эмаль;
- дентин;
- ДНК;
- вирусные белки, в том числе из бактериофага. В [35] показано, что

тонкие пленки бактериофага M13 могут быть использованы для создания пьезоэлектрического генератора, достаточного для работы жидкокристаллического дисплея.

Керамика со случайно ориентированными зернами должна быть сегнетоэлектриком, чтобы иметь пьезоэлектрические свойства. Макроскопическое пьезоэлектричество возможно в текстурированных поликристаллических несегнетоэлектрических пьезоэлектрических материалах, таких как AlN и ZnO. Семейство керамики с перовскитом, вольфрамовой бронзой и родственными структурами проявляет пьезоэлектрические свойства [36].

В связи с усиливающейся обеспокоенностью по поводу токсичности свинецсодержащих устройств в последние годы наблюдается рост количества исследований различных бессвинцовых пьезоэлектрических материалов, таких как:

- Ниобат натрия–калия ((K, Na) NbO₃). Этот материал также известен как NKN или KNN. В 2004 году группа японских исследователей во главе с Я. Сайто создала композит ниобата натрия–калия (KNN) со свойствами, близкими к свойствам PZT [37]. Показано, что некоторые составы этого материала сохраняют механический качественный коэффициент ($Q_m \approx 900$) при повышении уровня вибрации, в то время как в аналогичных условиях механический качественный коэффициент твердого PZT ухудшается, что

делает NKN перспективной заменой для резонансных устройств большой мощности [38];

- Феррит висмута (BiFeO_3);
- Натрий ниобат NaNbO_3 ;
- Титанат бария (BaTiO_3);
- Титанат висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$;
- Титанат натрия висмута $\text{NaBi}(\text{TiO}_3)_2$.

Пьезоэлектрический потенциал может быть создан в любом объемном или наноструктурированном полупроводниковом кристалле, имеющем нецентральную симметрию, таком как материалы III–V и II–VI групп, вследствие поляризации ионов при приложении напряжения и деформации. Это свойство является общим для кристаллических структур как сфалерита, так и вюрцита. В первом порядке в цинковой обманке есть только один независимый пьезоэлектрический коэффициент, называемый e_{14} , связанный со сдвиговыми компонентами деформации. В вюрците вместо этого есть три независимых пьезоэлектрических коэффициента: e_{31} , e_{33} и e_{15} . Полупроводники, проявляющие пьезоэлектрические свойства, встречаются в структуре вюрцита, то есть GaN, InN, AlN и ZnO. ZnO является наиболее широко используемым материалом в области пьезотроники.

Пьезо–отклик полимеров не так высок, как у керамики, однако полимеры обладают свойствами, которых нет у керамики. За последние несколько десятилетий нетоксичные пьезоэлектрические полимеры были изучены и использованы ввиду их гибкости и меньшего акустического сопротивления [39]. Другие свойства, которые выделяют данные материалы—это биосовместимость, биоразлагаемость, а также оптимальное соотношение стоимость/энергопотребление по сравнению с другими пьезоматериалами [40].

Пьезоэлектрические полимеры могут быть классифицированы на объемные полимеры, пористые полимеры и полимерные композиты. Пьезоотклик, наблюдаемый у объемных полимеров, в основном обусловлен его молекулярной структурой. Существует два типа объемных полимеров:

аморфный и полукристаллический. Примерами полукристаллических полимеров являются поливинилиденфторид (ПВДФ) и его сополимеры, полиамиды и паралин–С. Некристаллические полимеры, такие как полиимид и поливинилиденхлорид (ПВДХ), являются аморфными объемными полимерами. Полые заряженные полимеры проявляют пьезоэлектрический эффект за счет заряда, вызванного поляризацией пористой полимерной пленки. Под действием электрического поля на поверхности пустот образуются заряды, образующие диполи. Электрические реакции могут быть вызваны любой деформацией этих пустот. Пьезоэлектрический эффект также можно наблюдать в полимерных композитах путем интеграции пьезоэлектрических керамических частиц в полимерную пленку. Полимер не должен быть пьезоактивным, чтобы быть эффективным материалом для полимерного композита [40]. В этом случае материал может состоять из инертной матрицы с отдельным пьезоактивным компонентом.

ПВДФ демонстрирует пьезоэлектрические показатели в несколько раз больше, чем кварц. Пьезоотклик, наблюдаемый в случае ПВДФ, составляет величину порядка 20–30 пК/Н, что в 5–50 раз меньше, чем у пьезоэлектрического керамического PZT. Термостабильность пьезоэлектрического эффекта полимеров в семействе ПВДФ повышается до 125°C [39].

Благодаря своей гибкости, пьезоэлектрические композиты были предложены в качестве кандидатов для сбора энергии (energy harvesting) и наногенераторов. В 2018 году получен пьезоэлектрический отклик величиной порядка 17 пК/Н из нанокompозита с PZT с пористостью 60% [41]. Другой нанокompозит ПДМС был исследован в 2017 году, когда BaTiO₃ был интегрирован в ПДМС для создания растяжимого, прозрачного наногенератора для физиологического мониторинга с автономным питанием [42]. В [43] полярные молекулы введены в пенополиуретан, в результате чего пьезоотклик был увеличен.

1.4 Применение пьезоэффекта

Прямой пьезоэффект используется:

- в пьезогенераторах электроэнергии разнообразного назначения:
 - 1) в пьезозажигалках, для получения высокого напряжения на разряднике;
 - 2) в контактном пьезоэлектрическом взрывателе (например, в РПГ–7);
- в датчиках:
 - 1) в качестве чувствительного к силе, например, в силовых датчиках, датчиках давления жидкостей и газов;
 - 2) в качестве чувствительного элемента в микрофонах, гидрофонах, головках звукоснимателя электрофонов, приёмных элементов сонаров;

Обратный пьезоэлектрический эффект используется:

- в акустических излучателях:
 - 1) в пьезокерамических излучателях звука (такие, например, встраиваются в музыкальные открытки, различные оповещатели, применяемые в бытовых устройствах);
 - 2) в ультразвуковых излучателях для увлажнителей воздуха, ультразвуковой гидроочистки (в частности, ультразвуковых стиральных машинах и промышленных ультразвуковых ваннах);
 - 3) в излучателях гидролокаторов (сонарах);
- в системах механических перемещений (активаторах):
 - 1) в системах сверхточного позиционирования, например, в системе позиционирования иглы в сканирующем туннельном микроскопе или в позиционере перемещения головки жёсткого диска [26];
 - 2) в адаптивной оптике, для изгиба отражающей поверхности деформируемого зеркала;
 - 3) в пьезоэлектрических двигателях;
 - 4) для подачи чернил в струйных принтерах.

Прямой и обратный эффект одновременно используются:

- в кварцевых резонаторах, используемых как эталон частоты;
- в пьезотрансформаторах для изменения напряжения высокой частоты;
- в приборах на эффекте поверхностных акустических волн:
 - 1) в ультразвуковых линиях задержки электронной аппаратуры;
 - 2) в датчиках на поверхностных акустических волнах.

1.5 Поливинилиденфторид и его пьезоэлектрические свойства

Поливинилиденфторид или ПВДФ/ПВДФ — фторопласт, фторсодержащий полимер — полимер винилиденфторида.

В 1969 году у ПВДФ обнаружен пьезоотклик с пьезоэлектрическим коэффициентом поляризованных тонких пленок до 6–7 пК/Н, что в 10 раз больше, чем наблюдалось в любом другом полимере [26]. Чтобы улучшить его пьезоэлектрические свойства, полимер механически растягивается для ориентации молекулярных цепей. ПВДФ существует в нескольких формах: α (TGTG'), β (TTTT) и γ (TTTGT'TTG') фазы. Будучи поляризованным, ПВДФ является сегнетоэлектрическим полимером, обладающим пьезоэлектрическими и пирозэлектрическими свойствами [1]. Данные характеристики позволяют использовать его при изготовлении различных датчиков и батарей.

В отличие от других известных пьезоэлектрических материалов, таких как PZT, ПВДФ имеет отрицательное значение d_{33} . Физически это означает, что ПВДФ будет сжиматься, а не расширяться при воздействии электрического поля [2].

ПВДФ проявляет повышенную химическую стойкость и совместимость среди термопластичных материалов. ПВДФ обладает устойчивостью к:

- сильным и слабым кислотам;

- ионным, солевым растворам;
- галогенированными соединениям;
- углеводородам;
- ароматическим растворителям;
- алифатическим растворителям;
- окислителям;
- слабым основаниям.

ПВДФ, как и другие фторполимеры, в целом проявляет химическую чувствительность к следующим веществам:

- сильные основания, каустика;
- сложные эфиры;
- кетоны.

ПВДФ может быть синтезирован из газообразного винилиденфторидного мономера с помощью процесса радикальной (или контролируемой радикальной) полимеризации. За этим могут следовать такие процессы, как литье в расплав или обработка из раствора (например, литье из раствора, центробежное покрытие и литье пленки). В случае обработки на основе раствора типичными широко используемыми растворителями являются диметилформамид, ацетон и более летучий бутанон. По сравнению с другими фторполимерами, ПВДФ имеет относительно низкую температуру плавления, около 177°C [1].

Для получения пьезоэлектрического отклика, материал должен быть сначала помещен в электрическое поле. Для поляризации материала обычно требуется внешнее поле, превышающее 30 МВ/м. Толстые пленки (> 100 мкм) должны быть нагреты (70–100°C) во время процесса поляризации для увеличения пьезоэлектрического отклика [44].

Общие отраслевые применения для термопластов ПВДФ включают:

- химическая промышленность;
- электричество, производство батарей и электронных компонентов;

- строительство и архитектура;
- здравоохранение и фармацевтика;
- биомедицинские исследования;
- обращение с ядерными отходами;
- нефтехимическая, нефтегазовая промышленности;
- пищевая промышленность;
- очистка сточными водами [45].

В биомедицине ПВДФ используется в иммуноблоттинге в качестве искусственной мембраны (обычно с размером пор 0.22 или 0.45 мкм), по которой белки переносятся с помощью электричества. Кроме этого, ПВДФ используется при изготовлении лекарств в качестве стерилизующего фильтра и фильтра для подготовки образцов для аналитических методов [2].

ПВДФ используется в качестве трубных, листовых и внутренних покрытий в высокотемпературных, горячих кислотных и радиационных средах благодаря химической стойкости и высоким температурным пределам. В качестве трубопровода ПВДФ рассчитан на температуру до 248°F (120°C). Примеры использования ПВДФ включают обращение с отходами ядерного реактора, химический синтез и производство [40].

Пьезоэлектрические свойства ПВДФ используются при изготовлении тактильных сенсорных матриц, недорогих тензодатчиков и легких аудиопреобразователей. ПВДФ является стандартным связующим материалом, используемым при производстве композитных электродов для литий-ионных аккумуляторов [46].

Установлены разнообразные методы получения ПВДФ с β -фазой, такие как растяжение (одноосное и двухосное) [5,44,47], поляризация в электрическом поле [6], а также термический отжиг [7].

Кроме использования механического растяжения и воздействия электрического поля, изучено влияние различных наполнителей, например,

оксида графена [8–15,17,48–52], углеродных нанотрубок [19–21,53] и серебра [22].

Однослойный графит, известный как графен, в последние годы вызвал значительный научный интерес благодаря своим выдающимся механическим, тепловым и электрическим свойствам, а также большой площади поверхности [23,24].

2 Объекты и методы исследования

2.1 Подготовка микропилларсов

Процесс получения микропилларсов включает в себя следующие этапы:

- Диспергирование rGO в N,N-диметилформамиде (ДМФ):

Нанопластинки rGO диспергировали в ДМФ (Sigma Aldrich) и подвергали ультразвуковой обработке в течение 2 часов при комнатной температуре, затем перемешивали в течение 1 часа при температуре 50°C.

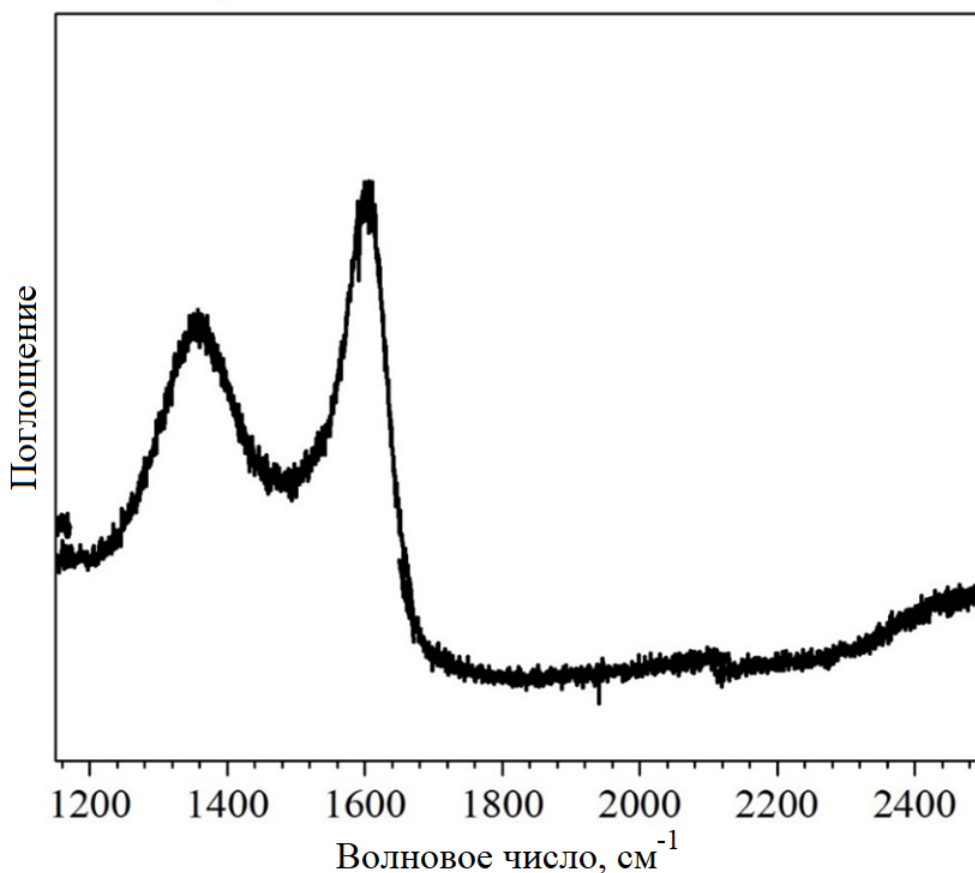


Рисунок 1 – Рамановский спектр синтезированных нанопластинок rGO

- Подготовка раствора ПВДФ/rGO:

Порошок ПВДФ (Sigma Aldrich, Mw ~ 534000) (20 мас.%) отдельно диспергировали в 10 мл ДМФ при магнитном перемешивании в течение 1 часа при 50°C. Затем в раствор ПВДФ/ДМФ добавляли раствор rGO/ДМФ с

различными концентрациями rGO для получения растворов ПВДФ/rGO [8,9,15,54].

Раствор ПВДФ/rGO перемешивали при 700 об/мин при температуре 60°C в течение 10 часов для достижения однородного раствора.

На рисунке 2 показана схема процесса изготовления микропилларсов ПВДФ. Штамп полидиметилсилоксана (ПДМС), воспроизведенный из кремниевой формы с углублениями (диаметр 5 мкм, высота 4 мкм и период 20 мкм), был использован, как показано на рисунке 2. ПДМС, смешанный с отвердителем (10:1, Sylgard 184, Midland, USA), выливали на кремниевую форму, полученную с помощью стандартной литографии (Shenzhen semiconductor, Shenzhen, China). Затем ПДМС подвергали дегазации в течение 30 минут в вакууме с последующим отверждением при 70°C в течение 3 часов и отслоением ПДМС от кремниевой матрицы.

Отпечатанные микропилларсы из ПВДФ были изготовлены методом погружения алюминиевой фольги в раствор полимера. Штамп ПДМС использовался для импринтинга ПВДФ пленки, с последующей сушкой при 70°C в течение 10 минут под давлением (200 кПа). После этого ПДМС штамп отделялся с пленки, сохраняя после себя микроструктурированную поверхность [17]. После этого отпечатанные микропилларсы на 30 минут погружались в емкость, наполненную глицерином при температуре -20°C. Подготовленные таким образом отпечатанные пленки тщательно промывали дистиллированной водой для удаления любых следов глицерина и сушили в течение ночи на воздухе при комнатной температуре.

Часть образцов была подвергнута воздействию внешнего электрического поля (3,5 МВ/м) при 90°C в течение 1 часа. Таким образом, было подготовлено шесть групп образцов, как указано в таблице 1.

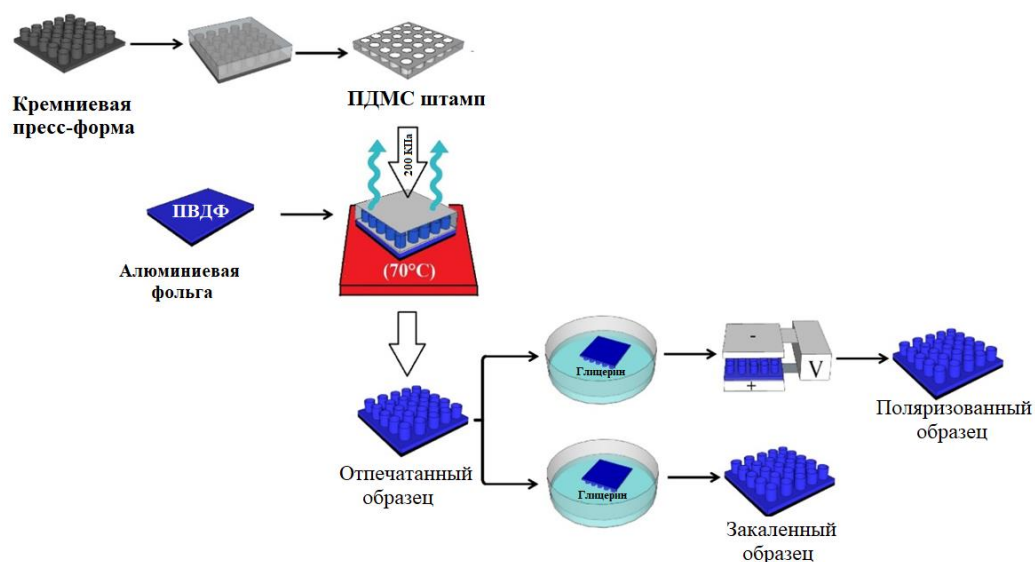


Рисунок 2 – Схематическое изображение изготовления ПДМС штампа и процесса импринтинга микропилларсов

Таблица 1 – Принятые в работе названия образцов и их описание

Обозначение образца	Описание
[PVDF] _{impr}	Микропилларсы из чистого ПВДФ
[PVDF]q	Закаленные микропилларсы из чистого ПВДФ
[PVDF_0.1rGO]q	Микропилларсы из композита ПВДФ/0,1 мас.% rGO
[PVDF_0.1rGO]p	Поляризованные микропилларсы из композита ПВДФ/0,1 мас.% rGO
[PVDF_0.4rGO]q	Микропилларсы из композита ПВДФ/0,4 мас.% rGO
[PVDF_0.4rGO]p	Поляризованные микропилларсы из композита ПВДФ/0,4 мас.% rGO

2.2 Методы исследования

2.2.1 Сканирующая электронная микроскопия

Морфология микропилларсов на основе ПВДФ была исследована с помощью СЭМ. СЭМ изображения были получены на установке Quanta3Dv

«Центре коллективного пользования», 2-ой учебный корпус, НИ ТГУ. Энергия пучка электронов подбиралась экспериментально для получения лучшего качества изображения покрытий и составляла 20 кэВ.

2.2.2 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Для ДСК (DSC 204 F1 Phoenix) использовали скорость нагрева $5^{\circ}\text{C}\times\text{мин}^{-1}$.
¹. Образцы для исследований ДСК разрезали на маленькие кусочки из центральной части и помещали в алюминиевые поддоны объемом 40 мкл. Все эксперименты проводились в атмосфере азота при нагревании образцов до 200°C .

Общая кристалличность образцов, ΔX_c , может быть рассчитана исходя из предположения, что теплота плавления 100% кристаллического ПВДФ составляет $104,7 \text{ Дж г}^{-1}$ [55]:

$$\Delta X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^{100}} \times 100\%, \quad (7)$$

где ΔH_m – энтальпия плавления образца;

ΔH_m^{100} – энтальпия плавления для образца со 100% кристалличностью.

2.2.3 Инфракрасная спектроскопия

Измерения ИК-спектроскопии проводились при комнатной температуре на установке FTIR ALPHA Platinum в режиме ATR от 4000 до 650 см^{-1} . Полученные спектры были проанализированы для получения данных о содержании α , β и γ фаз.

Для подсчета содержания фаз использовалась формула содержания электроактивной фазы:

$$F_{EA} = \frac{I_{EA}}{\left(\frac{K_{840}}{K_{763}}\right) * I_{763} + I_{EA}}, \quad (8)$$

где I_{EA} – поглощение на 840 см^{-1} ;

I_{763} – поглощение на 763 см^{-1} ;

K_{840} – коэффициент поглощения на 840 см^{-1} , значение которого $7.7 \times 10^4 \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$;

K_{763} – коэффициент поглощения на 763 см^{-1} , значение которого $6.1 \times 10^4 \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$.

Содержание β и γ фаз проводилось в соответствии с (9) и (10):

$$F(\beta) = F_{EA} \times \left(\frac{\Delta H_{\beta'}}{\Delta H_{\beta'} + \Delta H_{\gamma'}} \right) \times 100\%, \quad (9)$$

$$F(\gamma) = F_{EA} \times \left(\frac{\Delta H_{\gamma'}}{\Delta H_{\beta'} + \Delta H_{\gamma'}} \right) \times 100\% \quad (10)$$

где $\Delta H_{\beta'}$ – разница высот (поглощений) между пиком на 1275 см^{-1} и ближайшей впадиной при 1260 см^{-1} ,

$\Delta H_{\gamma'}$ – разница высот (поглощений) между пиком на 1234 см^{-1} и впадины на 1225 см^{-1} [56].

2.2.4 Пьезо–силовая микроскопия

ПСМ представляет собой вариант атомно–силовой микроскопии (АСМ), который позволяет получать изображения и управлять диполями пьезоэлектрических/сегнетоэлектрических материалов. Это достигается путем приведения острого проводящего зонда в контакт с сегнетоэлектрической поверхностью (или пьезоэлектрическим материалом) и применения смещения переменного тока (АС) к наконечнику зонда для возбуждения деформации образца посредством обратного пьезоэлектрического эффекта (ОПЭ). Результирующее отклонение зонда кантилевера детектируется с помощью стандартных методов детекторования разделенных фотодиодов, а затем

демодулируется с помощью блокирующего усилителя (LiA). Таким образом, топография и сегнетоэлектрические диполи могут быть отображены одновременно с высоким разрешением (рисунок 3).

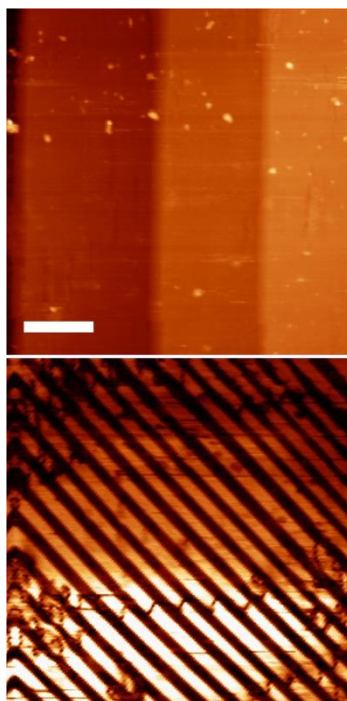


Рисунок 3 – ПСМ изображения монокристалла BaTiO_3 , показывающие одновременно топографию (вверху) и доменную структуру (внизу).

Масштабная линейка 10 мкм

ПСМ – это метод, который с момента своего создания и первого внедрения Гютнером и Дрансфельдом [57] неизменно привлекает все больший интерес. Во многом это связано с многочисленными преимуществами и небольшими недостатками, которые ПСМ предлагает исследователям в различных областях [58]. В своем наиболее распространенном формате ПСМ позволяет идентифицировать домены в относительно крупном масштабе, например, при сканировании $100 \times 100 \text{ мкм}^2$ вплоть до наноразмера с дополнительным преимуществом одновременной визуализации топографии поверхности образца. Также возможно переключение ориентации сегнетоэлектрических доменов с применением достаточно высокого смещения к зонду, что открывает возможность исследования формирования доменов в нанометровых масштабах с наносекундным временным разрешением [59].

Принцип измерения фазы с помощью ПСМ изображен на рисунке 4. Верхняя линия показывает синфазный пьезо-отклик на напряжение возбуждения, а нижняя линия показывает 180° противофазный пьезоотклик на напряжение возбуждения. Выравнивание электрического поля и ориентации поляризации (вверху справа) приводит к расширению домена, что дает положительное отклонение, измеренное фотодиодом. Когда смещение отрицательное, домен сжимается, давая отрицательное отклонение, измеренное фотодиодом, что означает, что материал всегда будет синфазен с напряжением возбуждения. Для анти-выравнивания электрического поля и ориентации поляризации (внизу справа) положительное смещение приводит к сокращению домена и, таким образом, дает отрицательное отклонение, измеренное фотодиодом, поэтому пьезоотклик на 180° находится не в фазе с напряжением возбуждения. Таким образом, можно наблюдать ориентацию поляризации внутри домена.

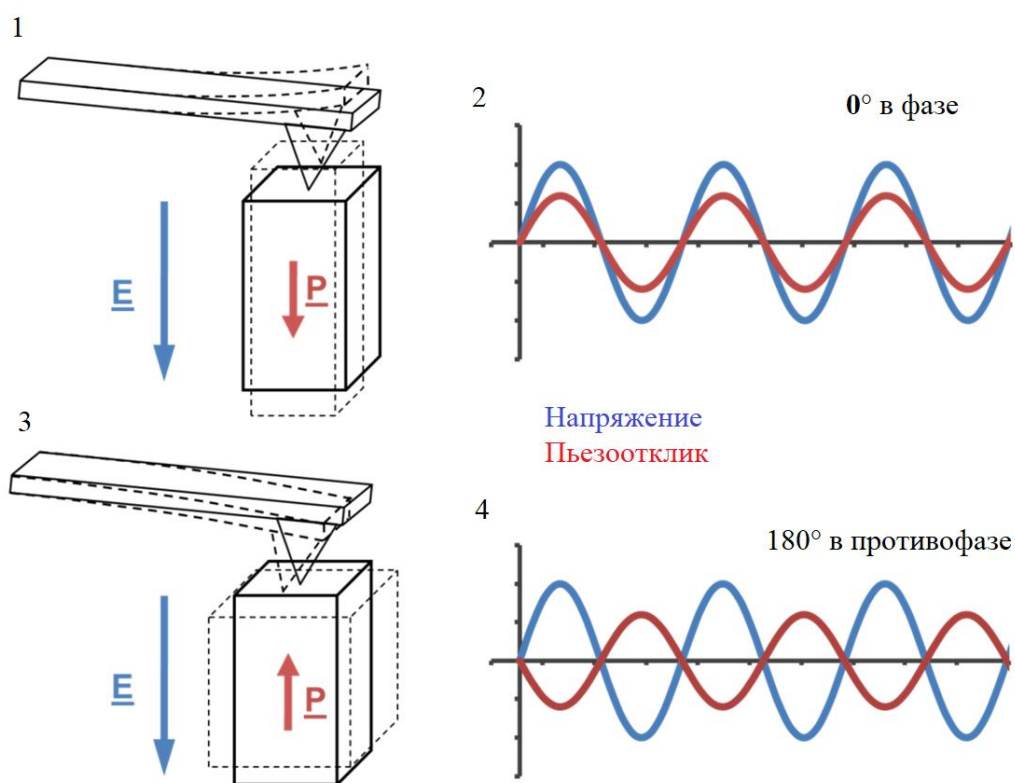


Рисунок 4 – Измерение фазы при помощи ПСМ

Следует учитывать, что статическое или постоянное напряжение, приложенное к пьезоэлектрической поверхности, будет вызывать смещение, но

поскольку приложенные поля достаточно малы, а коэффициенты пьезоэлектрического тензора относительно малы, то физическое смещение также будет небольшим, так что оно ниже уровня возможного обнаружения системой. Например, пьезоэлектрический тензорный коэффициент d_{33} BaTiO_3 , который имеет значение 85.6 пм В^{-1} , что означает, что подача 1 В на материал приводит к смещению на 85.6 пм или 0.0856 нм . Чтобы отделить этот сигнал низкого уровня от случайного шума, используется метод блокировки, в котором модулированный опорный сигнал напряжения:

$$V(\omega) = V_{\text{ac}} * \cos(\omega t), \quad (11)$$

где частоты ω и амплитуды V_{ac} прикладывают к наконечнику, вызывая колебательную деформацию поверхности образца:

$$d = d_0 + D\cos(\omega t + \varphi), \quad (12)$$

из положения равновесия d_0 с амплитудой D и связанной разностью фаз φ .

Результирующее движение кантилевера детектируется фотодиодом, и поэтому колебательное колебание поверхности преобразуется в колебательное напряжение.

Наиболее важным свойством зонда для использования в ПСМ является то, что он должен быть проводящим. Это обычно требуется для обеспечения возможности применения смещения к образцу и может быть достигнуто путем изготовления стандартных кремниевых зондов и покрытия их проводящим материалом. Обычными покрытиями являются платина, золото, вольфрам и даже проводящий алмаз.

ПСМ успешно применяется для целого ряда биологических материалов, таких как зубы [60], кости, легкие и отдельные коллагеновые фибриллы [61]. Выдвинуто предположение, что эндогенное пьезоэлектричество в этих материалах может иметь значение в их механобиологии. Например, с использованием ПСМ было показано, что отдельная коллагеновая фибрилла размером до 100 нм ведет себя преимущественно как сдвиговые пьезоэлектрические материалы с эффективной пьезоэлектрической постоянной $\sim 1 \text{ пм/В}$ [62].

К ПСМ было сделано несколько дополнений, которые значительно увеличивают гибкость метода для исследования наноразмерных характеристик.

Стробоскопическая ПСМ

Стробоскопический ПСМ позволяет получать изображения с переключением во времени в псевдо–реальном времени [63]. Импульс напряжения с амплитудой, намного превышающей коэрцитивное напряжение образца, но короче по длительности, чем характерное время переключения, подается на образец и впоследствии отображается. Дополнительные импульсы с той же амплитудой, но более длительными по времени, затем применяются с регулярной ПСМ–визуализацией с интервалами. Таким образом, может быть получена серия изображений, показывающих переключение образца.

Контактный резонанс ПСМ

С учетом того, что в ПСМ смещение переменного тока определенной частоты вызывает деформацию материала образца на той же частоте, система может рассматриваться как управляемый гармонический генератор. Как таковой существует резонанс как функция частоты возбуждения [64]. Как правило, контактный резонанс находится в диапазоне от нескольких килогерц до частоты, которая в несколько раз выше по частоте, чем первая свободная гармоника в воздухе используемого кантилевера. Однако недостатком является то, что контактный резонанс зависит не только от динамического отклика кантилевера, но и от модуля упругости материала образца, непосредственно контактирующего с наконечником зонда, и, следовательно, может изменяться при сканировании в разных областях. Это приводит к изменению измеренной амплитуды и поэтому является нежелательным. Одним из способов обхода присущих недостатков контактного резонанса ПСМ является изменение частоты возбуждения для того, чтобы скрывать или отслеживать изменения частоты контактного резонанса. Эта функция, разработанная компанией Asylum Research под названием Dual AC™ Resonance Tracking (DART), использует две предельные частоты по обе стороны от пика контактного резонанса и, таким образом, может ощущать изменения в положении пика. Затем можно

соответствующим образом адаптировать частоту возбуждения смещения переменного тока, чтобы поддерживать усиление сигнала, возникающее в результате контактного резонанса.

Импульсная спектроскопия ПСМ

В этом методе область под наконечником ПСМ переключается с одновременным получением петли гистерезиса, которую можно анализировать для получения информации о свойствах образца [65]. Ряд петель гистерезиса получен по всей поверхности образца, чтобы отобразить характеристики переключения как функцию положения. Таким образом, формируется изображение, представляющее свойства переключения, такие как коэрцитивное напряжение, остаточная поляризация, отпечаток и работа переключения среди других, в которой каждый пиксель отображает требуемые данные из петли гистерезиса, полученные в этой точке. Это позволяет сравнивать пространственный анализ свойств переключения с топографией образца.

Техника полоскового возбуждения

Техника полоскового возбуждения использует точно определенную форму волны, которая содержит определенные частоты для возбуждения кантилевера или образца в атомно–силовом микроскопе для извлечения дополнительной информации и более надежной информации об образце. Существует множество деталей и сложностей, связанных с внедрением данной техники. Поэтому необходимо иметь удобный интерфейс, который позволит операторам АСМ получить доступ к этой методологии. Это программное обеспечение позволяет пользователям атомно–силовых микроскопов легко создавать сложные формы сигналов возбуждения полосы, настраивать условия сканирования микроскопа, настраивать входную и выходную электронику для генерации сигнала в виде сигнала напряжения и фиксировать реакцию системы, выполнять анализ на полученном отклике и отображать результаты измерения.

Преимущества ПСМ:

- высокое разрешение в нанометровом масштабе;
- одновременное получение топографии и пьезоотклика;

- позволяет манипулировать сегнетоэлектрическими доменами;
- неразрушающий метод анализа;
- требуется несложная и быстрая пробоподготовка.

Недостатки ПСМ:

- сканирование может быть медленным, например, десятки минут;
- износ наконечника изменяет взаимодействие поверхности и может влиять на контраст;
- ограничено боковым диапазоном АСМ, т.е. приблизительно $100 \times 100 \text{ мкм}^2$;
- электромеханическое поведение не может быть связано с явлениями пьезо/ферроэлектричества.

ПСМ измерения проводились на атомно–силовом микроскопе Ntegra Prima (НТ–МДТ, Россия). Измерения проводились с использованием кантилеверов: NSG03/TiN (резонансная частота 90 кГц, жесткость $1,74 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$) и FMG01/Pt (резонансная частота 70 кГц, жесткость $3 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$), произведенных НТ–МДТ (Россия). Измерения проводились на частоте 734 кГц с амплитудой 2,5–10 В и шагом 2,5 В.

Сигнал ПСМ, усредненный по трем различным местоположениям на одном образце, использовался для вычисления среднего значения амплитуды пьезоотклика. Вертикальный пьезоотклик был откалиброван с использованием чувствительности к отклонению кантилевера, полученной из кривой сила–смещение.

3 Полученные экспериментальные результаты

3.1 Морфология микропилларсов

Изготовленные микропилларсы, как показали данные СЭМ, обладают однородной морфологией на большой площади ($0,8 \text{ мм}^2$) с очень небольшим количеством микродефектов (рисунок 5). Обнаружены некоторые различия между размерами элементов в форме ПДМС и отпечатанными пилларсами, что объясняется высокой вязкостью нанесенного раствора ПВДФ, усадкой материалов и гидрофобной поверхностью формы ПДМС. Добавление rGO и низкотемпературная закалка не показали каких-либо заметных микроструктурных изменений (рисунок 6). В результате примененного процесса импринтинга были получены микропилларсы высотой $2 \pm 0,2 \text{ мкм}$, $19,5 \pm 1,5 \text{ мкм}$ за период и средней шириной $9,5 \pm 0,2 \text{ мкм}$, что было установлено с помощью трехмерного и двумерного сканирования АСМ и профилей линий, изображенных на рисунке 7. Толщину отпечатанных микропилларсов ПВДФ ($4,0 \pm 0,2 \text{ мкм}$) измеряли путем сканирования края пленки методом АСМ.

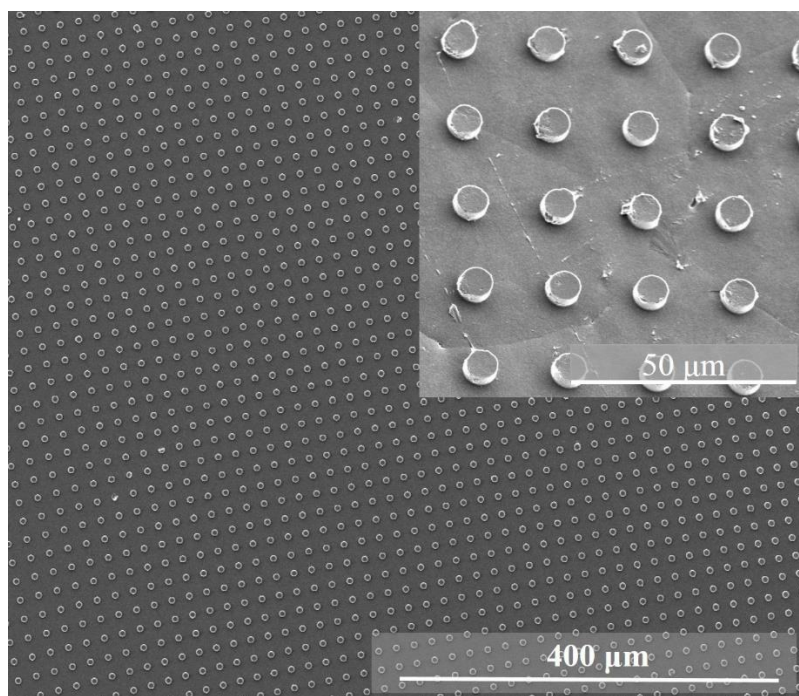


Рисунок 5 – СЭМ–изображения отпечатанных микропилларсов из чистого ПВДФ.

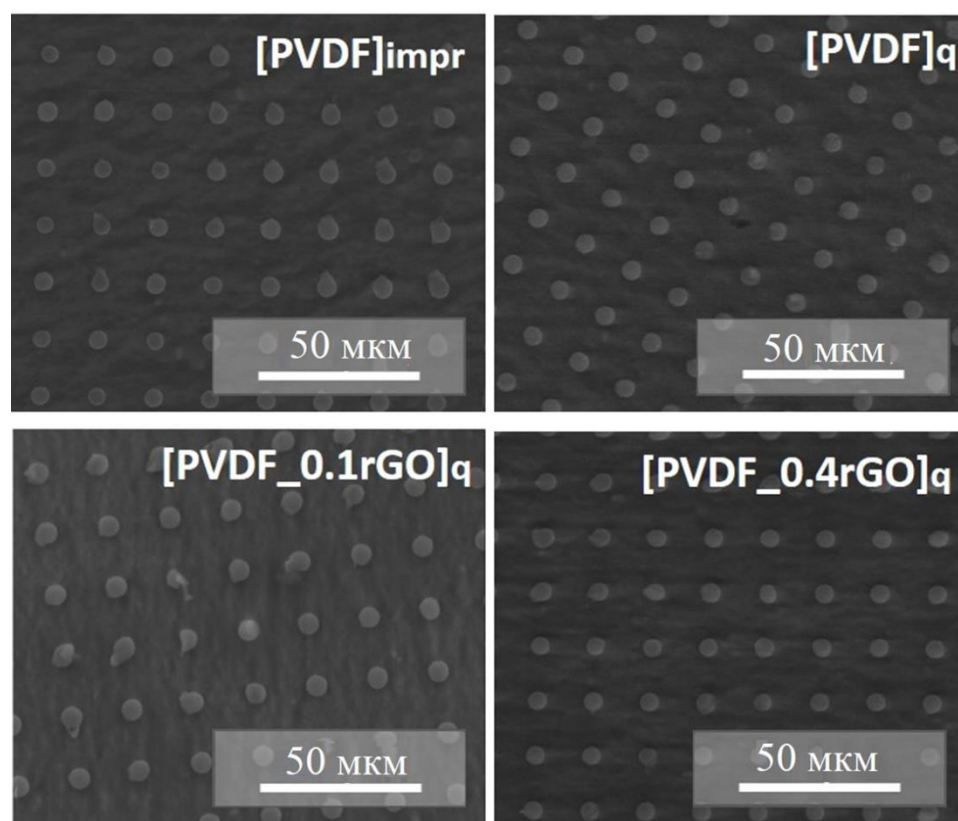


Рисунок 6 – СЭМ–изображения микропилларсов из чистого ПВДФ, закаленных в глицерине микропилларсов из чистого ПВДФ, микропилларсов из ПВДФ с добавлением rGO

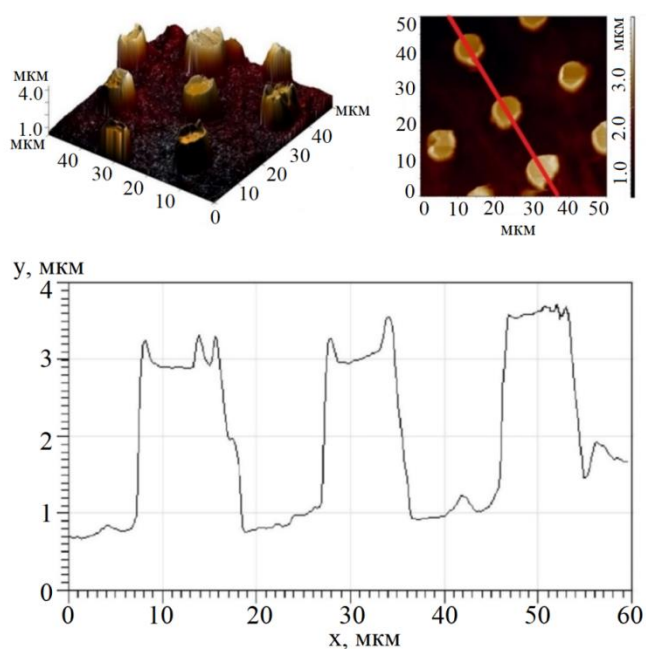


Рисунок 7 – АСМ топография отпечатанных микропилларсов ПВДФ и профиль сканирования линии вдоль линии, показанной на 2D–изображении топографии.

3.2 Кристалличность

Исследование образцов с помощью ДСК, проведенное для определения кристаллической структуры и поведения при плавлении образцов, изготовленных с 0.1 мас.% и 0.4 мас.% rGO, показали сопоставимые эндотермические пики с максимумом около 171°C (рисунок 8). Деконволюция кривых ДСК показала, что полученные сигналы представляют собой суперпозицию трех или четырех пиков. Пики плавления на термограмме ДСК можно отнести к плавлению α - и β -фаз, присутствующих в пленках [66–68].

Тем не менее, с точки зрения результатов ДСК необходимо учитывать, что пики термограммы зависят от скорости нагрева, и возникновение эндотерм с различными точками плавления возникает вследствие реорганизации кристаллов при нагреве [55]. Кроме того, характеристики ДСК не только зависят от кристаллической фазы, но и от кристаллических дефектов, которые особенно усиливаются присутствием наполнителей в полимерных композитах. Поэтому, использование данных ДСК, позволяет только оценить общую кристалличность образцов согласно (1), тогда как расчетные значения (таблица 2) намного ниже, чем данные, опубликованные для чистых пленок ПВДФ и композитов. Установлено, что кристалличность образцов ПВДФ, полученных методом центрифугирования, растяжения и закалки, находится в диапазоне 40–65% [67–69]. Однако в работе [70] для массивов изолированных наностержней ПВДФ γ -типа с помощью рентгеновской дифракции установлена кристалличность 20%.

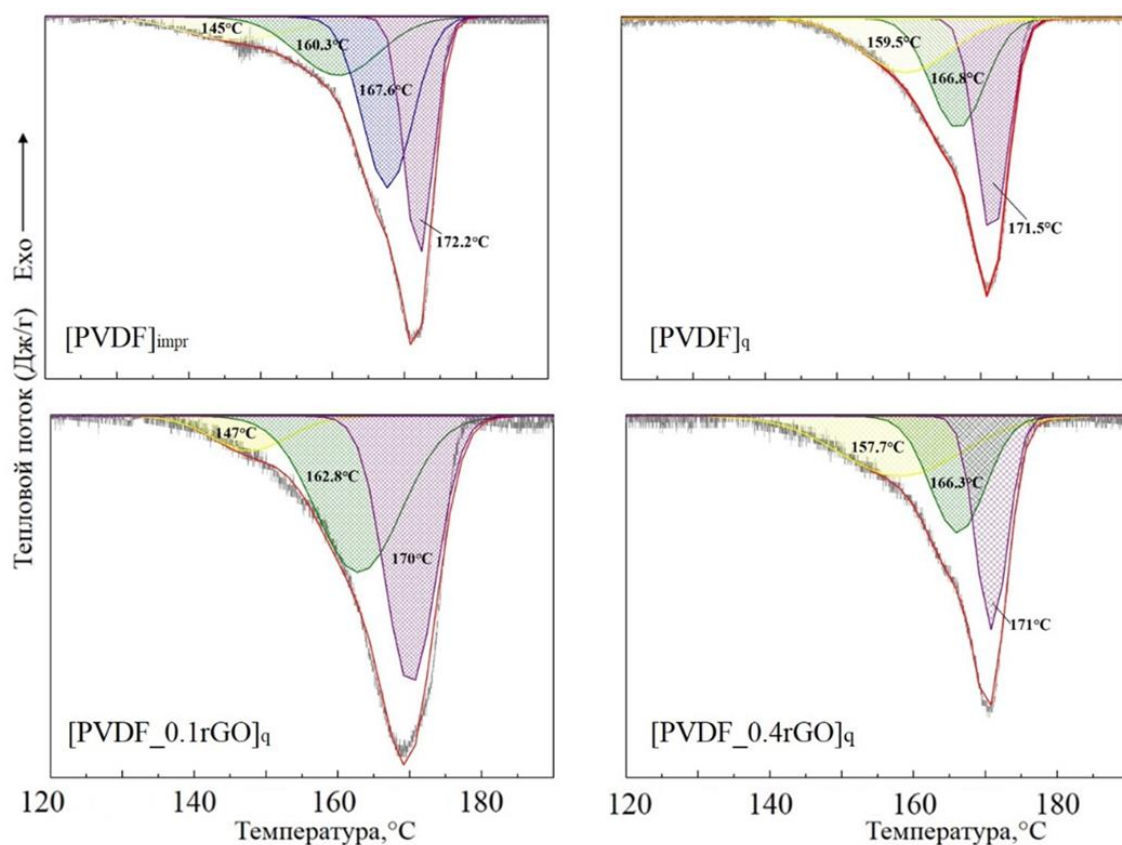


Рисунок 8 – Термограммы ДСК отпечатанных образцов из ПВДФ, закаленных образцов и образцов с 0.1 мас.% и 0.4 мас.% rGO

Таблица 2 – Кристалличность образцов, полученная по данным ДСК

Образец	Кристалличность, %
[PVDF] _{impr}	21
[PVDF] _q	16
[PVDF_0.1rGO] _q	36
[PVDF_0.4rGO] _q	24

3.3 Кристаллическая структура

Кристаллическая структура микропилларсов ПВДФ была проанализирована с использованием ИК-спектроскопии. Для исследованных образцов типичные пики, характерные для α -фазы, обнаружены при 764, 796,

1210 и 1423 см^{-1} . Репрезентативные пики для β -фазы при 841 и 1273 см^{-1} , приписаны колебаниям $-\text{CH}_2-$ и симметричному растяжению $-\text{CF}_2-$. Пик при 1233 см^{-1} является признаком электроактивной γ -фазы. Содержание β -фазы в микропилларах ПВДФ рассчитано по полосам поглощения при 764 и 840 см^{-1} , характерных для α - и β -фаз, соответственно, в соответствии с процедурой, описанной в [71]. Рассчитанное относительное содержание β -ПВДФ согласно ИК-спектроскопии приведено в таблице 3.

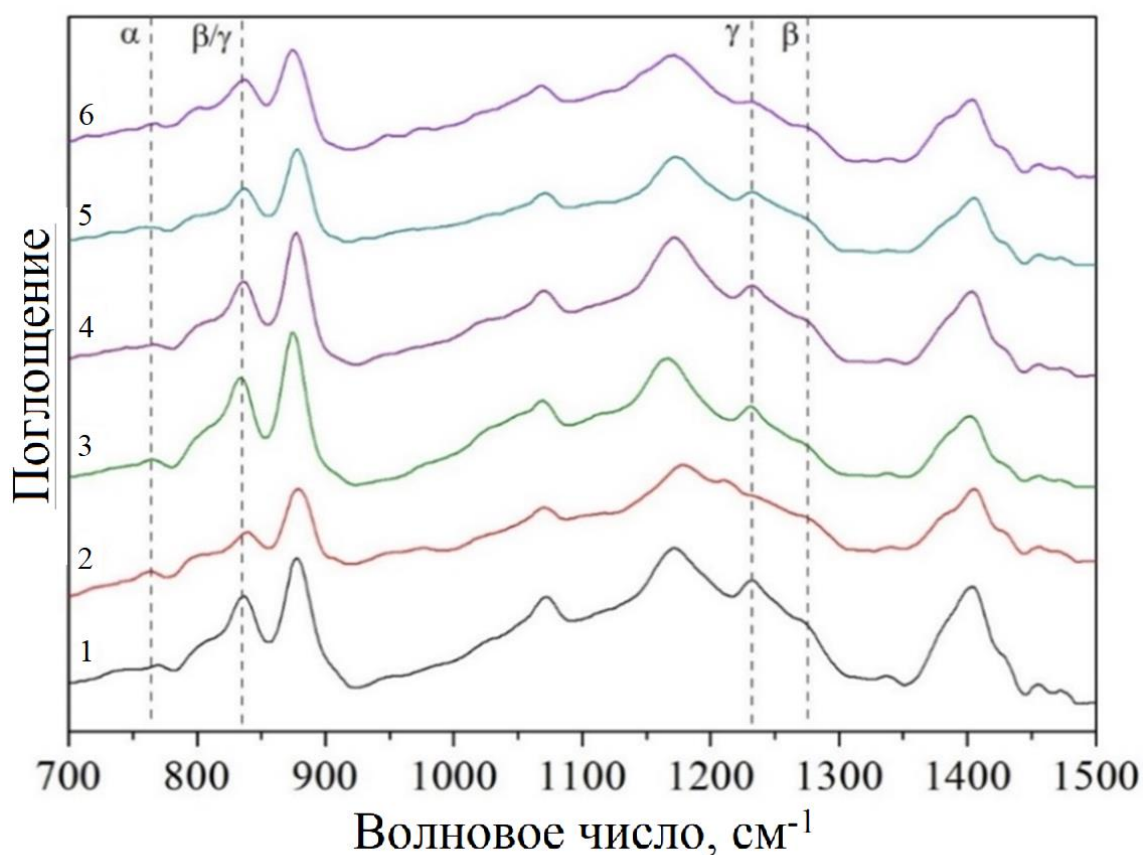


Рисунок 9 – ИК-спектры $[\text{PVDF}]_{\text{impr}}$. (1), $[\text{PVDF}]_{\text{q}}$. (2), $[\text{PVDF}_0.1\text{rGO}]_{\text{q}}$. (3), $[\text{PVDF}_0.1\text{rGO}]_{\text{p}}$. (4), $[\text{PVDF}_0.4\text{rGO}]_{\text{q}}$ (5), и $[\text{PVDF}_0.4\text{rGO}]_{\text{p}}$ (6)

Таблица 3 – Относительная доля α , β и γ -фаз, оцененная по ИК-спектрам

Образец	α , %	β , %	γ , %
$[\text{PVDF}]_{\text{impr}}$	10 ± 5	16 ± 7	74 ± 9
$[\text{PVDF}]_{\text{q}}$	13 ± 7	37 ± 14	50 ± 10

Продолжение таблицы 3

[PVDF_0.1rGO] _q	12±3	19±10	69±16
[PVDF_0.1rGO] _p	9±1	6±1	85±3
[PVDF_0.4rGO] _q	15±9	13±10	72±18
[PVDF_0.4rGO] _p	11±10	24±5	65±4

3.4 Пьезоэлектрический отклик

Пьезоэлектрический отклик микропилларсов ПВДФ оценивали с помощью ПСМ. Для проведения статистических оценок пьезоэлектрических свойств образцов проведены измерения ПСМ в двух областях для двух различных образцов в каждой группе. На рисунке 10 изображены трехмерные АСМ–изображения отдельных микропилларсов и двумерные изображения амплитудного и фазового сигнала ПСМ в области сканирования 20 мкм². Измерения проводились при напряжении возбуждения $V_{ac} = 2,5$ В. Фазовый контраст ПСМ отражает ориентацию домена в разных местах образца, в то время как из величины амплитудного сигнала можно извлечь локальный пьезоэлектрический коэффициент материала. Видно, что как амплитуда, так и фаза не имеют связи с топографией поверхности во всех образцах.

Полученные значения амплитуды откалиброваны для преобразования полученных значений в пм путем умножения измеренной амплитуды на фотодиоде с обратной оптической чувствительностью кантилевера [72].

Следует, однако, отметить, что сделанное предположение справедливо, если добротность системы достаточно высока, а образец является жестким [73]. В случае полимерных пленок количественное определение пьезоэлектрического коэффициента d_{33} с помощью ПСМ представляет собой давнюю проблему. Сигналы, которые зависят не только от пьезоэффекта, но и

от других физических эффектов (дальнодействующие электростатические взаимодействия, нелокальные взаимодействия между кантилевером и поверхностью образца и неизвестный эффект изгиба подложки), могут вносить вклад в обнаруженный отклик. Для полной количественной оценки ПСМ необходима правильная калибровка [62]. Таким образом, исследование ПСМ, представленное в настоящей работе, дает только качественное описание распределения пьезоэлектрического отклика.

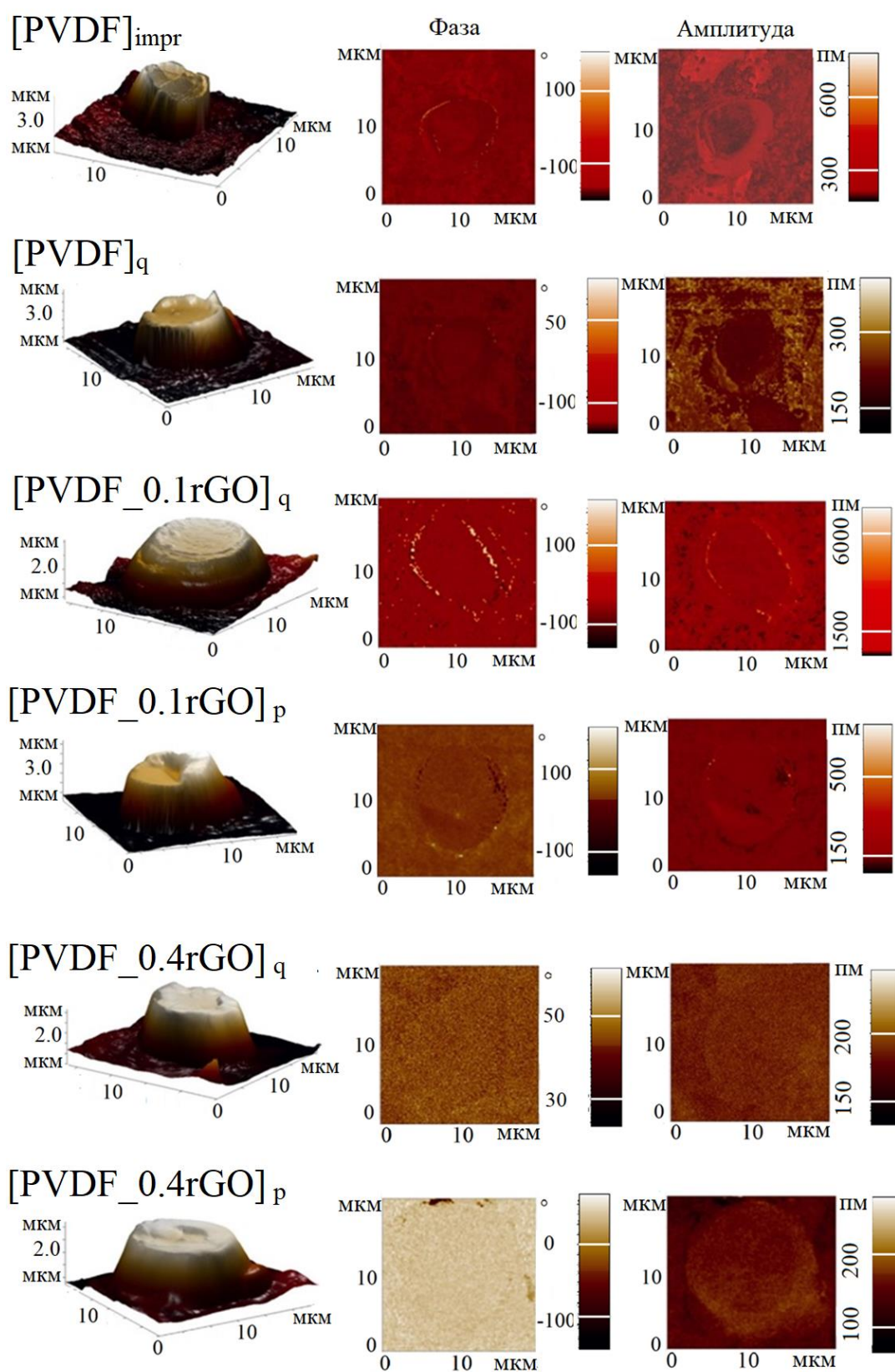


Рисунок 10 – Трехмерная топография и двумерные изображения фазы и амплитуды отпечатанных и закаленных микропилларсов ПВДФ и микропилларсов с 0.1 мас.% и 0.4 мас.% rGO

Для количественной оценки изображений ПСМ проанализированы статистические распределения значений фазы и амплитуды (рисунок 11). Для закаленных микропилларсов из чистого ПВДФ фазовый сигнал демонстрирует интенсивный пик около -120° , который соответствует отрицательно поляризованному ПВДФ. С добавлением rGO в матрицу ПВДФ фаза изменяется от -120° до $20-40^\circ$, что говорит о том, что домены перестраиваются в направлении поляризации. Этот эффект наблюдается только при добавлении 0.4 мас.% rGO, но в образце с 0.1 мас.% rGO ориентация доменов не изменяется. Кроме того, на рисунке 11 показано, что закаленный образец и образцы с rGO имеют повышенную амплитуду по сравнению с отпечатанным образцом. Увеличение амплитуды является следствием улучшения пьезоэлектрических характеристик и увеличения пьезоэлектрического коэффициента d_{33} [74].

Гистограмма амплитудного отклика образцов дает широкий диапазон значений от 5 до 200 пм. Для закаленных образцов и образцов с rGO значения амплитуды увеличиваются, что указывает на то, что низкотемпературная закалка и включение rGO улучшают пьезоэлектрические свойства микропилларсов ПВДФ.

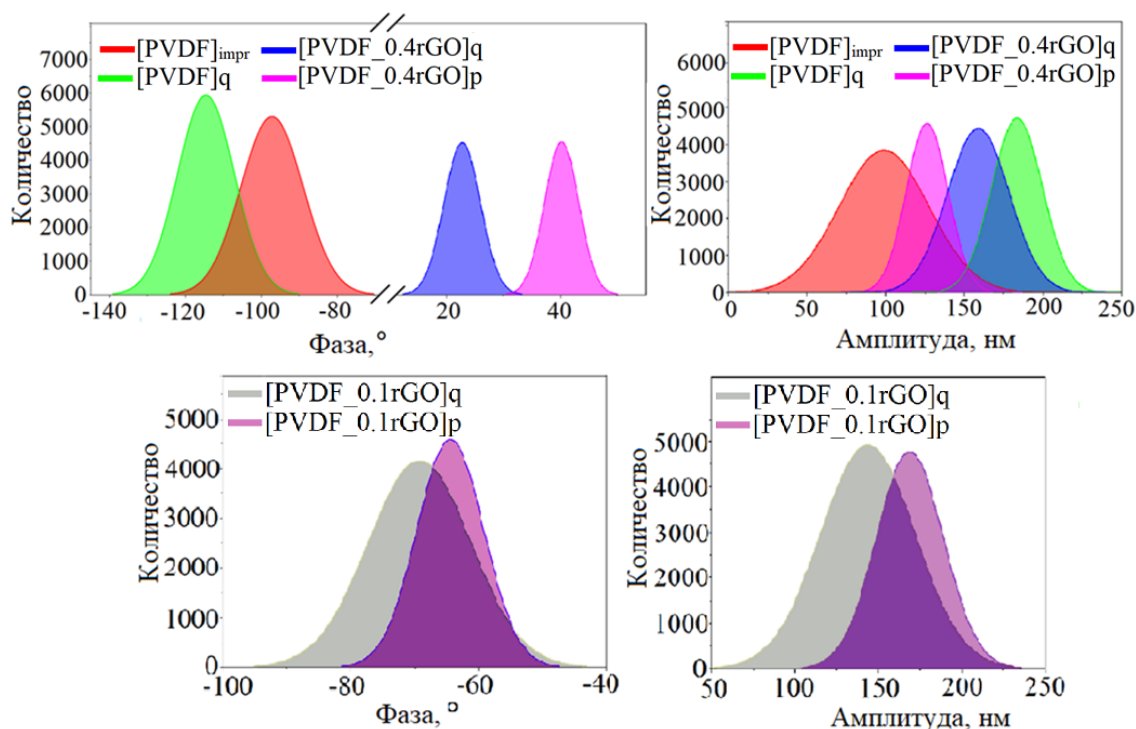


Рисунок 11 – Статистическое распределение значений фазы и амплитуды отпечатанных и закаленных микропилларсов ПВДФ и микропилларсов с 0.4 мас.% rGO (измерения выполнены с использованием кантилевера NSG03/TiN) и микропилларсов с 0.1 мас.% rGO (измерения выполнены с помощью кантилевера FMG01/Pt)

На рисунке 12 показаны средние значения смещения, полученные из измерений, как функция амплитуды к приложенному переменному напряжению. Эффективный пьезоэлектрический коэффициент $|d_{33}^{\text{eff}}|$ был количественно определен по наклону данного линейного отношения. Максимальный пьезоэлектрический отклик, полученный для микропилларсов, составил 86 пм/В и 87 пм/В для закаленного образца из чистого ПВДФ и образца с 0.1 мас.% rGO, соответственно. Полученные результаты приведены в таблице 4. Эти результаты в 2–3 раза выше, чем значения $|d_{33}^{\text{eff}}|$, наблюдаемые для образцов ПВДФ, полученных путем механического растяжения и/или поляризации (17.5–34 пм/В) [75–77], но сопоставимы со значениями, опубликованными для закаленного ПВДФ (таблица 4) [67,75–79].

В [67] изучены пленки ПВДФ, полученные при изменении температуры закалки от 100 до -20°C ; в результате установлено, что значение d_{33} увеличивается с уменьшением температуры закалки. Значение d_{33} пленки ПВДФ, закаленной при -20°C , составило 49.6 пм/В, что обусловлено исключительным содержанием β -фазы ($\sim 100\%$) и высокой кристалличностью (56%). Помимо закалки, микроструктурирование также может способствовать усилению пьезоэлектрического отклика. Например, в [80] зафиксировано более высокое значение коэффициента d_{33} для микропилларсов ПВДФ–ТрФЕ (18 пм/В) по сравнению с плоской пленкой (14 пм/В), что объясняется высокой степенью кристалличности микропилларсов. Значение d_{33} , равное 58.5 пм/В, было получено для наноленты ПВДФ с высоким содержанием γ -фазы и 75% кристалличности [78], что сопоставимо с данным исследованием. Композитная пленка с покрытием, нанесенным методом центрифугирования сополимера ПВДФ–ТрФЕ с GO, исследована в [79]. Экспериментальные данные сравнивались с результатами моделирования и было обнаружено, что пьезоэлектрический отклик пленок зависит от присутствия GO. По результатам моделирования многослойной структуры ПВДФ/GO рассчитано значение d_{33} , равное 29.8 пм/В [79].

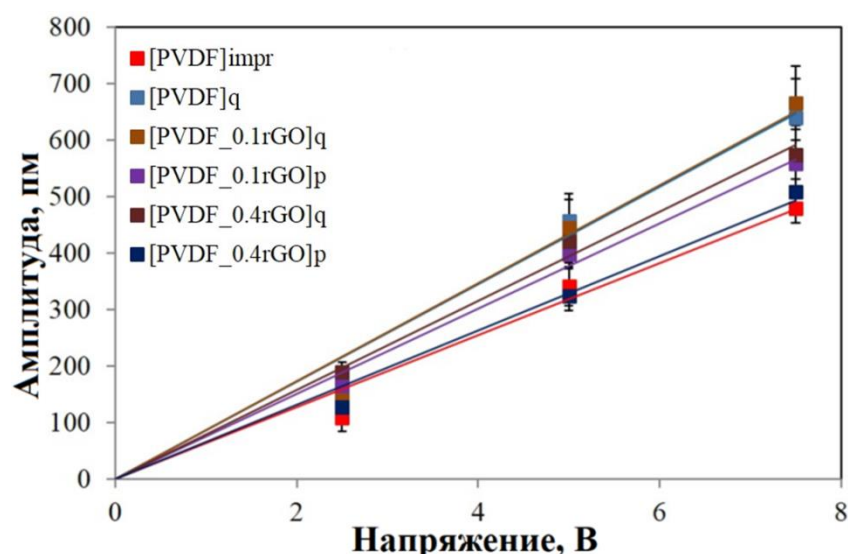


Рисунок 12 – Измеренный пьезоэлектрический сигнал, усредненный по 4 областям, в зависимости от амплитуды приложенного переменного напряжения

Между тем, приведенные здесь результаты показывают, что количество электроактивной фазы, полученное по результатам ИК–спектроскопии, и степень кристалличности, рассчитанная по данным ДСК, не связаны напрямую со значением пьезоэлектрического коэффициента, наблюдаемым для исследуемых образцов в данной работе. В [81] и [82] наблюдалось отклонение кристаллической структуры ПВДФ, встроенной в пористую матрицу из анодного оксида алюминия, по сравнению с остаточной пленкой. Предполагается, что подобно анодной пресс–форме из оксида алюминия, взаимодействие стенок ПДМС с ПВДФ во время отпечатывания играет определяющую роль в ориентации кристалла полимера. В [70] получены массивы изолированных сегнетоэлектрических ПВДФ наностержней γ –типа, соединенных параэлектрической опорной базовой пленкой с использованием шаблона из нанопористого оксида алюминия. На границе раздела остаточной пленки фазовый переход также может быть вызван кристаллизацией ПВДФ при взаимодействии с поверхностью ПДМС штампа. Последующая закалка приводит к образованию полимера с меньшей кристалличностью в объеме остаточной пленки. Таким образом, кристалличность изготовленных микроструктурированных пленок ПВДФ, рассчитанная с помощью ДСК, является средней величиной кристалличности между микропилларсами и базовой пленкой.

Таблица 4 – Пьезоэлектрический коэффициент, оцененный путем усреднения сигнала PFM по 4 областям размером 20 мкм^2 по сравнению с другими опубликованными результатами

Данное исследование		Источники	
Образец	$ d_{33}^{\text{eff}} $, пм/В	Образец	$ d_{33}^{\text{eff}} $, пм/В
$[\text{PVDF}]_{\text{impr}}$	64	ПВДФ пленка, поляризованная в коронном разряде [77]	28

Продолжение таблицы 4

[PVDF] _q	86	ПВДФ нанолента [78]	34
[PVDF_0.1rGO] _q	87	Поляризованная ПВДФ пленка (E=400кВ/см) [75]	17.5
[PVDF_0.1rGO] _p	75	Закаленная при –20°С ПВДФ пленка [67]	49.6
[PVDF_0.4rGO] _q	79	Растянутая ПВДФ пленка (коэффициент растяжения = 5) [76]	58.5
[PVDF_0.4rGO] _p	66	Смоделированные данные для композита ПВДФ–ТрФЕ и ОГ [79]	29.8

Тем не менее, проведенное исследование ПСМ дает качественное представление об усилении пьезоэлектрического отклика микропилларсов из чистого ПВДФ, закаленных при –20°С и микропилларсов с rGO. Эксперименты показали, что высокопроизводительные массивы из микропилларсов ПВДФ могут быть получены без дополнительной поляризации.

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

4.1 Предпроектный анализ

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Данная работа посвящена получению и исследованию пьезоактивного полимера и его композитов. В последнее десятилетие ПВДФ активно используется в области разработки гибридных электроактивных материалов, в которых пьезоподложка сочетается с другим активным компонентом, что открывает возможность получения на базе такого материала целого спектра перспективных устройств нового поколения, таких как пьезобиосенсоры, пьезосуперконденсаторы, сенсоры–актюаторы, устройства сбора и запасания побочной энергии (energy harvesting systems). Однако, данный материал не совершенен и исследования по улучшению его свойств являются актуальными.

В настоящее время наблюдаются общие тенденции интеграции малогабаритной носимой аппаратуры в одежду человека, что требует создания источников энергообеспечения, характеризующихся автономностью их работы, энергоэффективностью, приемлемыми массогабаритными характеристиками и конформационными возможностями. Необходимость надежных источников питания имеет решающее значение для практической реализации больших беспроводных сенсорных сетей. Электронные устройства с низким потреблением потенциально могут питаться энергией, извлекаемой из окружающей среды. Сбор энергии от механических колебаний особенно перспективен вследствие повсеместного наличия в природе колебаний низкой и высокой частоты. Электроактивные полимеры являются отличными кандидатами для сбора энергии благодаря присущей им гибкости, механоэлектрической связи, длительному сроку службы и способности работать как в воде, так и в воздухе.

Результаты данной работы могут быть использованы для дальнейших исследований с полученными полимерными композитами с их полной

характеризацией. Так же результаты могут быть использованы отечественными компаниями, работающими в сфере микроэлектроники.

4.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Детальный анализ конкурирующих разработок, существующих на рынке, необходимо проводить систематически, поскольку рынки пребывают в постоянном движении.

С этой целью может быть использована вся имеющаяся информация о конкурентных разработках:

- технические характеристики разработки;
- конкурентоспособность разработки;
- уровень завершенности научного исследования (наличие макета, прототипа и т.п.);
- финансовое положение конкурентов, тенденции его изменения и т.д.

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и был проведен с помощью оценочной карты, приведенной в табл. 5. Основными конкурентами полимерных микропилларсов с добавлением оксида графена являются полимерные пленки без микро– и наноструктур – Бк1 и твердые пьезоматериалы с большим пьезооткликом – Бк2. Критерии для сравнения и оценки ресурсоэффективности и ресурсосбережения, приведенные в табл. 5, подбирались, исходя из выбранных объектов сравнения с учетом их технических и экономических особенностей разработки, создания и эксплуатации. Основными критериями оценки материалов будут являться: удобство в эксплуатации, затраты на производство, величина эффективного пьезоотклика, а также простота и скорость изготовления.

Таблица 5 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Удобство в эксплуатации (габариты, вес, гибкость)	0,2	5	4	3	1,0	0,8	0,6
2. Надежность	0,15	4	3	4	0,6	0,4 5	0,6
3. Безопасность	0,15	5	4	4	0,7 5	0,6	0,6
4. Выходное напряжение при одинаковой нагрузке	0,3	3	3	4	0,9	0,9	1,2
5. Простота эксплуатации	0,04	4	3	3	0,1 6	0,1 2	0,12
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Конкурентоспособность продукта	0,05	3	3	4	0,1 5	0,1 5	0,2
2. Уровень проникновения на рынок	0,05	3	3	3	0,1 5	0,1 5	0,15
3. Цена разработки	0,1	4	3	3	0,4	0,3	0,3
4. Предполагаемый срок эксплуатации	0,1	5	4	4	0,5	0,4	0,4
5. Наличие сертификации разработки	0,05	4	3	3	0,2	0,1 2	0,12
Итого	1	50	39	43	4,8	4,0	4,3

Позиция разработки и конкурентов оценивалась по каждому показателю экспертным путем по пятибалльной шкале, где 1 –наиболее слабая позиция, а 5 – наиболее сильная. Веса показателей, определяемые экспертным путем, в сумме должны были составлять 1.

Анализ конкурентных технических решений определялся по формуле:

$$K = \sum B_i * B_i, \quad (13)$$

где K–конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

B_i –вес показателя (в долях единицы);

B_i –балл i -го показателя.

Таким образом, конкурентноспособность рассматриваемых продуктов составляет:

$$K_{\phi} = 1,0 + 0,6 + 0,75 + 0,9 + 0,16 + 0,15 + 0,15 + 0,4 + 0,5 + 0,2 = 4,8;$$

$$K_{K1} = 0,8 + 0,45 + 0,6 + 0,9 + 0,12 + 0,15 + 0,15 + 0,3 + 0,4 + 0,12 = 4,0;$$

$$K_{K2} = 0,6 + 0,6 + 0,6 + 1,2 + 0,12 + 0,2 + 0,15 + 0,3 + 0,4 + 0,12 = 4,3.$$

Основываясь на знаниях о конкурентах, можно выделить, что уязвимой позицией полимерных микропилларсов является их малая выходная мощность, что вынуждает использовать более габаритные устройства для получения одного и того же количества энергии, что и твердые пьезоэлектрики с малыми размерами. Плохие свойства поверхности полимерных микропилларсов снижают конкурентоспособные свойства данного материала на рынке, однако концепция использования не гладких пленок, а микроструктурированных поверхностей дает возможность в дальнейшем нарастить предоставляемые ими мощности. Это дает конкурентное преимущество товару не только в качестве, но и позволяет занять свою нишу на рынке без прямых конкурентов.

По результатам данного анализа можно сделать вывод, что разработка пьезоэлементов из гибридных, гибких в использовании полимерных микропилларсов, удовлетворяющих всем требованиям контроля является более выгодной и конкурентноспособной, чем разработка пьезоэлементов из гладких полимерных пленок или твердых пьезоэлектриков.

4.1.3 SWOT–анализ

SWOT–Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно–исследовательского проекта. SWOT–анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта.

Целью SWOT–анализа является определение всех сильных и слабых сторон научной разработки, которые рассматриваются как внутренние факторы, а также изучение внешних факторов, каковыми являются рыночные возможности и угрозы, для получения четкого представления основных направлений развития предприятия. На основе такого исследования организация должна максимально использовать свои сильные стороны, попытаться преодолеть слабости, воспользоваться благоприятными возможностями и защититься от потенциальных угроз.

Результаты исследования приведены в матрице SWOT (Таблица 6).

– Сильные стороны проекта.

Микропилларсы ПВДФ в отличии от обычных гладких пленок ПВДФ, вне зависимости с наполнителем или без, имеют больший пьезоотклик за счет эффекта геометрического ограничения, просты в изготовлении. ПВДФ имеет лучший пьезоотклик среди других полимеров, поэтому является наиболее оптимальным выбором среди полимерных материалов. Кроме того, полимерные микропилларсы имеют хорошую гибкость, малый вес, что выгодно отличает их от других используемых пьезоэлектриков.

– Слабые стороны проекта.

На данный момент, проект находится на стадии научных исследований. Одним из существенных минусов является нехватка денежных средств для исследований и приобретения необходимого оборудования. В настоящее время сложно составить конкуренцию на рынке пьезоматериалов, в связи с отсутствием достаточного финансирования и нужного оборудования для

исследования, т.к. иностранные конкуренты используют более широкий и модернизированный спектр оборудования для получения и исследования пьезоматериалов.

– Возможности.

Данный товар вполне может удовлетворить спрос международного и российского рынков при достаточном финансировании. В настоящее время разработка материалов в сфере пьезоэлектроники и устройств накопления энергии являются наиболее значимыми и актуальными, что может повысить спрос на данный товар.

– Угрозы.

Главной угрозой данного проекта является заполнение международного и российского рынков товарами конкурирующих сторон. Опираясь на это, финансирование нашего проекта может быть уменьшено, что в свою очередь значительно повлияет на процесс развития и импорт замещения российского рынка отечественной подобной продукцией. Так же одной из угроз являются вывод из строя технического оборудования, которое существенно будет влиять на процесс получения данного продукта.

В итоге должна быть составлена итоговая матрица SWOT-анализа, которая приводится в магистерской диссертации (таблица 6).

Таблица 6 – SWOT–анализ

	Сильные стороны научно– исследовательского проекта:	Слабые стороны научно– исследовательского проекта:
	<p>С1. Более низкая стоимость производства по сравнению с другими технологиями;</p> <p>С2. Экологичность технологии и продукта;</p> <p>С3. Более простая методика получения;</p> <p>С4. Соответствие заявленным свойствам продукта.</p>	<p>Сл1. Стадия развития в России;</p> <p>Сл2. Отсутствие достаточной финансовой поддержки;</p> <p>Сл3. Использование устаревшей техники для исследования;</p> <p>Сл4. Отсутствие интереса со стороны потенциальных потребителей.</p>
<p>Возможности:</p> <p>В1. Стабильно возрастающая потребность российского и мирового микроэлектронного производства в гибких и легких пьезоэлектриках;</p>	<p>Используя полученные достижения в области разработки пьезоэлектриков можно создать конкурентоспособную российскую продукцию на мировом рынке.</p>	<p>Научно–исследовательская база ТПУ может быть использована при отсутствии необходимого оборудования и недостатке финансирования.</p>
<p>В2. Выгодное сочетание свойств выходная мощность/вес/гибкость/химическая стабильность;</p>		

Продолжение таблицы 6

В3. Увеличение выходной мощности за счет варьирования параметров структурной решетки (изменение размера и формы пилларсов, их периода).		
Угрозы: У1. Появление других научных разработок с улучшенными пьезоэлектрическими свойствами;	Проведение дополнительных исследований влияния добавления различных наполнителей позволит	Улучшения качеств пилларсов (количество β -фазы и пьезоотклик) путем использования
У2.Отсутствие интереса руководства к данному исследованию ввиду высокой стоимости оборудования для исследования пьезохарактеристик.	улучшить пьезоэлектрические и механические свойства структурированных пленок.	простых и недорогих методов (например, закалка в охлажденном глицерине).

Результаты SWOT-анализа учитываются при разработке структуры работ, выполняемых в рамках научно-исследовательского проекта.

4.2 Инициация проекта

Группа процессов инициации состоит из процессов, которые выполняются для определения нового проекта или новой фазы существующего. В рамках процессов инициации определяются изначальные цели и содержание

и фиксируются изначальные финансовые ресурсы. Определяются внутренние и внешние заинтересованные стороны проекта, которые будут взаимодействовать и влиять на общий результат научного проекта. Данная информация закрепляется в Уставе проекта.

4.2.1 Цели и результат проекта

Устав проекта документирует бизнес–потребности, текущее понимание потребностей заказчика проекта, а также новый продукт, услугу или результат, который планируется создать.

Устав научного проекта магистерской работы должен иметь цели и результат проекта. В данном разделе необходимо привести информацию о заинтересованных сторонах проекта, иерархии целей проекта и критериях достижения целей.

Под заинтересованными сторонами проекта понимаются лица или организации, которые активно участвуют в проекте или интересы которых могут быть затронуты как положительно, так и отрицательно в ходе исполнения или в результате завершения проекта. Это могут быть заказчики, спонсоры, общественность и т.п. Информацию по заинтересованным сторонам проекта представлена в табл. 7.

Таблица 7 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
НИИ ТПУ	Улучшение пьезохарактеристик полимерных пленок за счет различной обработки
Производители пьезоэлектроники	

В таблице 8 представлена информация об иерархии целей проекта и критериях достижения целей.

Таблица 8 –Цели и результат проекта

Цели проекта:	Исследовать влияние термообработки и добавления наполнителей на пьезохарактеристики пленок ПВДФ
Ожидаемые результаты проекта:	Увеличение пьезоотклика, характеризующегося эффективным пьезоэлектрическим коэффициентом d_{33}
Критерии приемки результата проекта:	<ol style="list-style-type: none"> 1. Увеличение степени кристалличности; 2. Увеличение количества β-фазы; 3. Увеличение пьезоэлектрического коэффициента d_{33}.
Требования к результату проекта:	Требование:
	<ol style="list-style-type: none"> 1. Показать изменение степени кристалличности вследствие термообработки и добавления наполнителей в виде оксида графена;
	<ol style="list-style-type: none"> 2. Показать изменение количества β-фазы вследствие термообработки и добавления наполнителей в виде оксида графена;
	<ol style="list-style-type: none"> 3. Показать увеличения пьезоэлектрического коэффициента d_{33} вследствие термообработки и добавления наполнителей в виде оксида графена.

4.2.2 Организационная структура проекта

На данном этапе работы необходимо решить следующие вопросы: кто будет входить в рабочую группу данного проекта, определить роль каждого участника в данном проекте, а также прописать функции, выполняемые

каждым из участников и их трудозатраты в проекте. Эту информацию представить в табличной форме (табл. 9).

Таблица 9 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудо– затраты, час.
	Сурменев Р.А., Директор научно– исследовательского центра "Физическое материаловедение и композитные материалы", к.ф.– м.н.	Научный руководитель проекта	1. Обеспечение проекта ресурсами со стороны исполнителя; 2. Руководство и координация работы рабочей группы проекта со стороны исполнителя и контроль выполнения поставленных перед ними задач; 3. Контроль статуса проекта, сроков и бюджета; 4. Регулярный анализ хода выполнения проекта; 5. Обеспечение взаимного соответствия выполняемых работ.	38

Продолжение таблицы 9

	Парий И.О.	Исполнитель проекта	1. Выполнение работ подготовке и исследованию образцов; 2. Выполнение расчётов по проекту; 3. Подготовка отчетов о текущем статусе проекта.	740
ИТОГО:				778

4.3 План проекта

В рамках планирования научного проекта необходимо построить календарный и сетевой графики проекта.

Линейный график представлен в виде таблицы (табл. 10).

Таблица 10 – Календарный план проекта в рабочих днях











Код работ ы (из ИСП)	Название	Длитель ность, дни	Дата начала работ	Дата окончани я работ	Состав участников (ФИО ответственных исполнителей)
1	Составление технического задания	4	1.03.2019	5.03.2019	Сурменев Р.А.



Продолжение таблицы 10

2	Изучение литературы	13	6.03.2019	12.03.2019	Парий И.О.
3	Выбор направления исследования	4	13.05.2019	19.05.2019	Сурменев Р.А., Парий И.О.
4	Подготовка оборудования и образцов	34	18.03.2019	15.04.2019	Парий И.О.
5	Работа с оборудованием, получение данных об образцах	25	16.04.2019	07.05.2019	Парий И.О.
6	Обработка полученных данных	20	7.05.2019	20.05.2019	Парий И.О.
7	Обсуждение результатов и выводов по работе	30	20.05.2019	26.05.2019	Сурменев Р.А., Парий И.О.
8	Подготовка литературного обзора, теоретической и практической части работы	25	27.05.2019	31.05.2019	Парий И.О.
Итого:		155	1.03.2019	31.05.2019	

Диаграмма Ганта – это тип столбчатых диаграмм (гистограмм), который используется для иллюстрации календарного плана проекта, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ (таблица 11).

Таблица 11 – Календарный план–график проведения НИОКР по теме

Код работы (из ИСР)	Вид работ	Исполнители	Т _к , кал., дн.	Продолжительность выполнения работ								
				март			апрель			май		
				1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	Составление технического задания	Руководитель	5									
2	Изучение литературы	Инженер	15									
3	Выбор направления исследования	Руководитель, инженер (дипломник)	5		 							
4	Подготовка оборудования и образцов	Инженер	40									
5	Работа с оборудованием, получение данных об образцах	Инженер	29									
6	Обработка полученных данных	Инженер	23									
7	Обсуждение результатов и выводов по работе	Руководитель, инженер	33							 		
8	Подготовка литературного обзора, теоретической и практической части работы	Инженер	59									

 – руководитель  – инженер

4.4 Бюджет научного исследования

При планировании бюджета НТИ должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов расходов, связанных с его выполнением.

4.4.1 Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты

Расчет стоимости материальных затрат производится по действующим прейскурантам или договорным ценам. В стоимость материальных затрат включают транспортно–заготовительные расходы (3 –5 % от цены). В эту же статью включаются затраты на оформление документации (канцелярские принадлежности, тиражирование материалов). Результаты по данной статье заносятся в таблице 12.

Таблица 12 –Затраты на сырье, материалы, покупные изделия

№	Материал	Единица материала	Цена,руб/ед.	Количество материала	Затраты, руб.
1	Поливинилиденфторид	100 г.	12973.64	1	12973.64
	N,N– Диметилформамид	1 л.	15793.99	1	15793.99
	Восстановленный оксид графена	50 г.	10872.44	1	10872.44
	ПДМС штамп	шт.	13815.21	5	69 076.04
Всего за материалы					108716.11
Транспортно–заготовительные расходы (3–5 %)					4500
Итого по статье					113216.11

4.4.2 Специальное оборудование для научных работ

В данную статью включены все затраты, связанные с приобретением специального оборудования, необходимого для проведения экспериментальных работ. Затраты по доставке и монтажу заложены в цену оборудования.

Амортизационные отчисления для оборудования:

1. Источник постоянного напряжения: $\frac{38400}{8*12} * 1 = 400$ руб.;
2. Атомно–силовой микроскоп: $\frac{2500000}{10*12} * 0.6 = 12500$ руб.;
3. Растровый электронный микроскоп: $\frac{4000000}{10*12} * 0.1 = 3333.3$ руб.

В таблице 13 представлены расчеты затрат на специальное оборудование, необходимое для проведения научных исследований

Таблица 13 – Расчет затрат по статье «Специальное оборудование для научных работ»

№ п/п	Наименование оборудования	Кол–во единиц оборудования	Цена единицы оборудования, тыс.руб.	Срок эксплуатации оборудования, лет	Амортизационные отчисления, руб.
1	Магнитная мешалка с подогревом	1	6.8	2	6800
2	Сушильный шкаф	1	24.7	5	24700
3	Источник постоянного напряжения	1	38.4	8	400

Продолжение таблицы 13

4	Атомно– силовой микроскоп	1	2500	10	12500
5	Растровый электронный микроскоп	1	4000	10	3333.3
Итого по статье					477233.3

4.4.3 Основная заработная плата

В настоящую статью включается основная заработная плата научных и инженерно–технических работников, рабочих макетных мастерских и опытных производств, непосредственно участвующих в выполнении работ по данной теме. Величина расходов по заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы оплаты труда. В состав основной заработной платы включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы (размер определяется Положением об оплате труда).

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

$$C_{\text{зп}} = Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}, \quad (14)$$

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

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

Основная заработная плата ($Z_{\text{осн}}$) руководителя (лаборанта, инженера) от предприятия (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по следующей формуле:

$$З_{\text{осн}} = З_{\text{дн}} \cdot T_{\text{раб}}, \quad (15)$$

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

$T_{\text{р}}$ – продолжительность работ, выполняемых научно–техническим работником, раб. дн. (табл. 19);

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

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$З_{\text{дн}} = \frac{З_{\text{м}} \cdot М}{F_{\text{д}}}, \quad (16)$$

где $З_{\text{м}}$ – месячный должностной оклад работника, руб.;

$М$ – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 48 раб. дней $М=10,4$ месяца, 6–дневная неделя;

$F_{\text{д}}$ – действительный годовой фонд рабочего времени научно–технического персонала, раб. дн. (табл. 20).

Таблица 14 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней		
– выходные дни	52	52
– праздничные дни	14	14
Потери рабочего времени		
– отпуск	48	48
– невыходы по болезни		
Действительный годовой фонд рабочего времени	251	251

Месячный должностной оклад работника:

$$З_{\text{м}} = З_{\text{б}} \cdot (k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) \cdot k_{\text{р}}, \quad (17)$$

где $З_{\text{б}}$ – базовый оклад, руб.;

$k_{\text{пр}}$ – премиальный коэффициент, (определяется Положением об оплате труда);

k_d – коэффициент доплат и надбавок (в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: определяется Положением об оплате труда);

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

Таким образом, основная заработная плата для:

1. Руководителя:

$$З_{дн} = \frac{37410 \cdot 10,4}{251} = 1550 \text{ руб.};$$

$$З_{осн} = 1550 \cdot 6,3 = 9765,4 \text{ руб.}$$

2. Исполнителя:

$$З_{дн} = \frac{16463 \cdot 10,4}{251} = 682,1 \text{ руб.};$$

$$З_{осн} = 682,1 \cdot 123,3 = 84106,9 \text{ руб.}$$

Расчёт основной заработной платы приведён в табл. 15.

Таблица 15 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	$З_b$, руб.	$k_{пр}$	k_d	k_p	$З_m$, руб.	$З_{дн}$, руб.	T_p , раб. дн.	$З_{осн}$, руб.
Руководитель	28777	–	–	1,3	37410	1550	6,3	9765,4
Инженер	12664	–	–	1,3	16463	682,1	123,3	84106,9

4.4.4 Дополнительная заработная плата научно–производственного персонала

В данную статью включается сумма выплат, предусмотренных законодательством о труде, например, оплата очередных и дополнительных отпусков; оплата времени, связанного с выполнением государственных и общественных обязанностей; выплата вознаграждения за выслугу лет и т.п. (в среднем – 12 % от суммы основной заработной платы).

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10–15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнение темы:

1. Руководитель: $9765.4 * 0.1 = 976.5$ руб.
2. Исполнитель: $84106.9 * 0.1 = 8410.7$ руб.

В табл. 16 приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 16 – Заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Руководитель	Инженер
Основная зарплата	9765.4	84106.9
Дополнительная зарплата	976.5	8410.7
Зарплата исполнителя	10741.9	92517.6
Итого по статье $C_{зп}$	103259.5	

4.4.5 Отчисления на социальные нужды

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$C_{внеб} = 103259.5 * 0,271 = 27983.3 \text{ руб.}$$

Отчисления на социальные нужды (27,1% от статьи заработной платы) составили 27983.3 рубля.

4.4.6 Накладные расходы

В эту статью включаются затраты на управление и хозяйственное обслуживание, которые могут быть отнесены непосредственно на конкретную тему. В расчетах эти расходы принимаются в размере 70 – 90 % от суммы

основной заработной платы научно–производственного персонала данной научно–технической организации.

Накладные расходы составляют 80–100 % от суммы основной и дополнительной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнение темы.

Расчет накладных расходов ведется по следующей формуле:

$$C_{\text{накл}} = 0.3 * 103259.5 = 90977.9 \text{ руб.}$$

Накладные расходы составили 90977.9 рубля.

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составляется калькуляция плановой себестоимости работы по форме, приведенной в табл. 17.

Затраты на электроэнергию:

1. Растровый электронный микроскоп: $2\text{КВт} * 12\text{ч} * 5.8 \frac{\text{КВт}}{\text{ч}} = 139.2 \text{ руб.}$

2. Атомно–силовой микроскоп: $2.5\text{КВт} * 108\text{ч} * 5.8 \frac{\text{КВт}}{\text{ч}} = 1566 \text{ руб.}$

3. Источник постоянного напряжения: $0.32\text{КВт} * 144\text{ч} * 5.8 \frac{\text{КВт}}{\text{ч}} = 267.3 \text{ руб.}$

4. Сушильный шкаф: $0.85\text{КВт} * 144\text{ч} * 5.8 \frac{\text{КВт}}{\text{ч}} = 709.9 \text{ руб.}$

5. Магнитная мешалка с подогревом: $0.63\text{КВт} * 5\text{ч} * 5.8 \frac{\text{КВт}}{\text{ч}} = 18.3 \text{ руб.}$

Таблица 17 – Накладные расходы

№	Наименование оборудования	Затраты на электроэнергию, руб.
1	Растровый электронный микроскоп	139.2
2	Атомно–силовой микроскоп	1566
3	Источник постоянного напряжения	267.3

Продолжение таблицы 17

4	Сушильный шкаф	709.9
5	Магнитная мешалка с подогревом	18.3
Итого по статье		2700.7

Таблица 18 – Полная смета затрат на выполнение проекта

Статьи	Затраты, руб
Основные и вспомогательные материалы	113216.1
Заработная плата	103259.5
Отчисления на социальные нужды	27983.3
Амортизация	47733.3
Затраты на электроэнергию и водоснабжение	2700.7
Накладные расходы	90977.9
Итого	385870.8

4.5 Реестр рисков проекта

Идентифицированные риски проекта включают в себя возможные неопределенные события, которые могут возникнуть в проекте и вызвать последствия, которые повлекут за собой нежелательные эффекты (табл. 19).

Таблица 19 – Реестр рисков

№	Риск	Потенциальное воздействие	Вероятность наступления (1–5)	Влияние риска (1–5)	Уровень риска*	Способы смягчения риска	Условия наступления
1	Выход из строя источника напряжения	Задержка в выполнении плана	2	3	Средний	Соблюдать технику эксплуатации прибора	Человеческий фактор

Продолжение таблицы 19

2	Выход из строя исследовательского оборудования	Задержка в выполнении плана	1	2	Средний	Соблюдать технику эксплуатации прибора	Человеческий фактор, износ заменяемых частей
3	Несоблюдение алгоритма подготовки образцов	Не корректные результаты	3	5	Высокий	Проверять каждый шаг	Человеческий фактор

4.6 Оценка сравнительной эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех (или более) вариантов исполнения научного исследования (табл. 20). Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Таблица 20 – Группировка затрат по статьям аналогов разработки

Вариант исполнения аналога №	Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	Основная заработная плата	Накладные расходы	Отчисления на социальные нужды	Итого плановая себестоимость
1	120020	13547	198403	59843	53767	445580
2	115985	15353	214305	64958	58077	468678

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех вариантов исполнения научного исследования. Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения. Для данного проекта и для аналогов 1 и 2 данный показатель составил 0.82, 0.95 и 1 соответственно.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\max}}, \quad (18)$$

где I_{ϕ}^p – интегральный финансовый показатель разработки;

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

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

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

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i b_i^a, \quad I_m^p = \sum_{i=1}^n a_i b_i^p \quad (19)$$

где I_m – интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов;

a_i – весовой коэффициент i -го параметра;

b_i^a, b_i^p – бальная оценка i -го параметра для аналога и разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности рекомендуется проводить в форме таблицы (табл. 21).

Таблица 21 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

ПО Критерии	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1. Безопасность получения	0,1	5	3	3
2. Удобство в эксплуатации (габариты, вес, гибкость)	0,15	5	4	3

Продолжение таблицы 21

3. Энергоемкость процесса получения	0,15	4	5	3
4. Эффективная выходная мощность	0,20	3	2	3
5. Надежность	0,25	5	3	4
6. Материалоемкость	0,15	5	2	4
ИТОГО	1	4,35	3,1	3,4

$$I_{\text{ТП}} = 5 \cdot 0,1 + 5 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,15 + 3 \cdot 0,2 + 5 \cdot 0,25 + 5 \cdot 0,15 = 4,35$$

$$\text{Аналог 1} = 3 \cdot 0,1 + 4 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,15 + 2 \cdot 0,2 + 3 \cdot 0,25 + 2 \cdot 0,15 = 3,15$$

$$\text{Аналог 2} = 3 \cdot 0,1 + 3 \cdot 0,15 + 3 \cdot 0,15 + 3 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,25 + 4 \cdot 0,15 = 3,5$$

Интегральный показатель эффективности разработки ($I_{\text{финр}}^P$) и аналога ($I_{\text{финр}}^a$) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя:

$$1. \text{ Для аналога 1: } \frac{3,15}{0,95} = 3,32;$$

$$2. \text{ Для аналога 2: } \frac{3,15}{1} = 3,5;$$

$$3. \text{ Для разработки: } \frac{3,94}{0,82} = 4,8.$$

Сравнительная эффективность проекта:

$$1. \text{ Для разработки: } \frac{4,8}{3,5} = 1,48.$$

Таблица 22 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Аналог 1	Аналог 2	Разработка
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,95	1	0,76
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	3,15	3,5	3,94

Продолжение таблицы 22

3	Интегральный показатель эффективности	3.32	3.5	4.8
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1.37		

5 Социальная ответственность

Введение

В современных условиях одним из основных направлений коренного улучшения всей профилактической работы по снижению производственного травматизма и профессиональной заболеваемости является повсеместное внедрение комплексной системы управления охраной труда, то есть путем объединения разрозненных мероприятий в единую систему целенаправленных действий на всех уровнях и стадиях производственного процесса.

В основе законодательства Российской Федерации об охране труда лежит конституция Российской Федерации и трудовой кодекс Российской Федерации. Обязанности по обеспечению безопасных условий и охраны труда в организации возлагаются на работодателя. Согласно Федеральному закону от 17 июля 1999 г. №181–ФЗ "Об основах охраны труда в Российской Федерации" (с изменениями от 20 мая 2002 г., 10 января 2003 г., 9 мая, 26 декабря 2005 г.).

Магистерская работа по теме исследования влияния восстановленного оксида графена на пьезоэлектрические характеристики полимерных микроструктурированных пленок предполагает работу с высоким напряжением и химическими веществами (ацетон, диметилформамид).

Правила по охране труда и техники безопасности вводятся в целях предупреждения несчастных случаев, обеспечения безопасных условий труда и являются обязательными для исполнения рабочими, служащими, инженерно–техническими работниками и руководящим составом.

Ниже следуют требования международного стандарта IC CSR–26000:2011 к деятельности организаций в области социальной ответственности по тем разделам модулей, по которым должны быть приняты указанные проектные решения.

5.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов

Производственные условия на рабочем месте характеризуются наличием опасных и вредных факторов, которые классифицируются по группам элементов: физические, химические, биологические, психофизиологические.

Таблица 23 – Возможные опасные и вредные факторы

Факторы (ГОСТ 12.0.003–2015)	Этапы работ			Нормативные документы
	Разрабо тка	Изготов ление	Исследо вание	
1. Повышенн ый уровень воздействия электромагнитног о излучения	+	+	+	Требования к эксплуатации ПЭВМ устанавливаются СанПиН 2.2.2/2.4.1340–03 "Гигиенические требования к персональным электронно–вычислительным машинам и организации работы" (с изменениями на 21 июня 2016 года) [83].
2. Электриче ский ток		+	+	Требования к электробезопасности устанавливаются ГОСТ 12.1.038–82 «Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов» [84].
3. Воздейств ие химических токсических веществ		+		Требования к обращению с вредными веществами устанавливаются ГОСТ 12.1.007–76 «Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности (с Изменениями N 1, 2)» [85].
4. Пожаровзр ывоопасность		+		Требования к обращению с взрывоопасными веществами устанавливаются ГОСТ 12.1.044–89 (ИСО 4589–84) «Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения (с Изменением N 1)» и Федеральными нормами и правилами в области промышленной безопасности "Правила промышленной безопасности опасных производственных объектов, на которых используется оборудование, работающее под избыточным давлением" [86,87].

На инженера, работающего с полимерными пленками и ПЭВМ, воздействуют следующие факторы:

1. Физические: температура и влажность воздуха, шум, статическое электричество, вредные химические вещества, освещённость. Воздействие электромагнитного излучения было сведено к минимуму, так как при работе на ПЭВМ использовался жидкокристаллический монитор;
2. Психофизиологические: физические перегрузки (статические, динамические), нервно–психические перегрузки (умственное перенапряжение, монотонность труда, эмоциональные перегрузки).

5.2 Обоснование и разработка мероприятий по снижению уровней опасного и вредного воздействия и устранению их влияния на персонал

5.2.1 Организационные мероприятия

Весь персонал обязан знать и строго соблюдать правил техники безопасности. Обучение персонала техник безопасности и производственной санитарии состоит из вводного инструктажа, и инструктажа на рабочем месте ответственным лицом.

Проверка знаний правил техники безопасности проводится квалификационной комиссией после обучения на рабочем месте. Проверяемому, присваивается соответствующая его знаниям и опыту работы квалификационная группа по технике безопасности и выдается специальная удостоверение.

К работе с импринтингом микроструктурированных полимерных пленок допускаются лица не моложе 18 лет, не имеющих медицинских противопоказаний, прошедших вводный инструктаж и инструктаж по безопасности труда на рабочем месте. К самостоятельной работе допускаются работники после специального обучения и проверки знаний правил

электробезопасности, приобретенных навыков и безопасных способов выполнения работы и имеющие не менее II группы по электробезопасности.

Повторная проверка знаний норм и правил электробезопасности, правил безопасной работы с химическими веществами проводится с работниками не реже 1 раза в 12 месяцев, повторный инструктаж на рабочем месте – не реже 1 раза в 3 месяца.

Проведение всех видов инструктажа должно оформляться в Журнале регистрации инструктажа установленного образца, с обязательными подписями получившего и проводившего инструктаж, с указанием даты проведения инструктажа, наименования и номеров инструкции на виды работ, по которым проводится инструктаж.

При введении в эксплуатацию нового оборудования сотрудники, которые будут работать на нем, должны пройти внеплановый инструктаж по правилам эксплуатации и безопасной работе на данном оборудовании.

5.2.2 Организация рабочего места оператора ПЭВМ

Рациональная планировка рабочего места предусматривает четкий порядок и постоянство размещения предметов, средств труда и документации. То, что требуется для выполнения работ чаще должно располагаться в зоне легкой досягаемости рабочего пространства, как показано на рисунке 13.

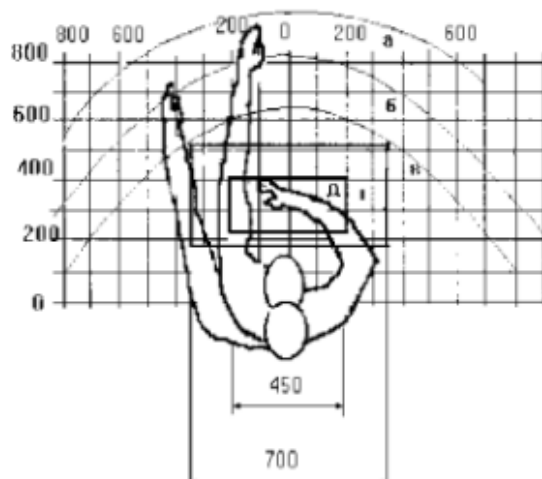


Рисунок 13—Зоны досягаемости рук в горизонтальной плоскости: а —зона максимальной досягаемости рук; б —зона досягаемости пальцев при вытянутой руке —зона легкой досягаемости ладони; г —оптимальное пространство для грубой ручной работы; д —оптимальное пространство для тонкой ручной работы

Оптимальное размещение предметов труда и документации в зонах досягаемости рук: дисплей размещается в зоне а (в центре); клавиатура —в зоне г/д; системный блок размещается в зоне б (слева); принтер находится в зоне а (справа); документация —в зоне легкой досягаемости ладони —в (слева) — литература и документация, необходимая при работе; в выдвижных ящиках стола —литература, не используемая постоянно.

При проектировании письменного стола должны быть учтены следующие требования. Высота рабочей поверхности стола рекомендуется в пределах 680–800 мм. Высота рабочей поверхности, на которую устанавливается клавиатура, должна быть 650 мм. Рабочий стол должен быть шириной не менее 700 мм и длиной не менее 1400 мм. Должно иметься пространство для ног высотой не менее 600 мм, шириной – не менее 500 мм, глубиной на уровне колен –не менее 450 мм и на уровне вытянутых ног –не менее 650 мм.

Рабочее кресло должно быть подъёмно–поворотным и регулируемым по высоте и углам наклона сиденья и спинки, а также расстоянию спинки до переднего края сиденья. Рекомендуется высота сиденья над уровнем пола 420–

550 мм. Конструкция рабочего кресла должна обеспечивать: ширину и глубину поверхности сиденья не менее 400 мм; поверхность сиденья с заглублённым передним краем. Монитор должен быть расположен на уровне глаз оператора на расстоянии 500–600 мм. Согласно нормам, угол наблюдения в горизонтальной плоскости должен быть не более 45 градусов к нормали экрана. Лучше если угол обзора будет составлять 30 градусов. Кроме того, должна быть возможность выбирать уровень контрастности и яркости изображения на экране.

Должна предусматриваться возможность регулирования экрана:

- по высоте +3 см;
- по наклону от 10 до 20 градусов относительно вертикали;
- в левом и правом направлениях.

5.2.3 Условия безопасной работы

Основные параметры, характеризующие условия труда это: микроклимат, шум, вибрация, электромагнитное поле, излучение, освещённость.

Воздух рабочей зоны (микроклимат) производственных помещений определяют следующие параметры: температура, относительная влажность, скорость движения воздуха. Оптимальные и допустимые значения характеристик микроклимата устанавливаются в соответствии со и приведены в таблице 24.

Таблица 24 –Оптимальные и допустимые параметры микроклимата

Период года	Температура, °С	Относительная влажность, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный и переходный	23–25	40–60	0,1
Тёплый	23–25	40	0,1

К мероприятиям по оздоровлению воздушной среды в производственном помещении относятся: правильная организация вентиляции и кондиционирования воздуха, отопление помещений. Вентиляция может осуществляться естественным и механическим путём. В помещение должны подаваться следующие объёмы наружного воздуха: при объёме помещения до 20 м^3 на человека – не менее 30 м^3 в час на человека; при объёме помещения более 40 м^3 на человека и отсутствии выделения вредных веществ допускается естественная вентиляция.

Система отопления должна обеспечивать достаточное, постоянное и равномерное нагревание воздуха. В помещениях с повышенными требованиями к чистоте воздуха должно использоваться водяное отопление. Параметры микроклимата в используемой лаборатории регулируются системой центрального отопления, и имеют следующие значения: влажность –40%, скорость движения воздуха –0,1 м/с, температура летом –20–25°C, зимой –13–15°C. В лаборатории осуществляется естественная вентиляция. Воздух поступает и удаляется через щели, окна, двери. Основной недостаток такой вентиляции в том, что приточный воздух поступает в помещение без предварительной очистки и нагревания.

Допустимый уровень шума при работе, требующей сосредоточенности, работе с повышенными требованиями к процессам наблюдения и дистанционного управления производственными циклами на рабочих местах в помещениях лабораторий с шумным оборудованием, составляет 75 дБ. Следовательно, средства и методы защиты от шума должны обеспечивать уровень шума на рабочем месте не выше 75 дБ. Зоны с уровнем звука 80 дБ должны быть обозначены знаками безопасности. Снижение шума, воздействующего на человека на рабочих местах до значений, не превышающих допустимые, достигается применением средств и методов коллективной защиты, применением средств индивидуальной защиты. Работающих в шумоопасных зонах, администрация снабжает средствами индивидуальной защиты, которыми являются специальные наушники,

вкладыши в ушную раковину, противошумовые каски, защитное действие которых основано на изоляции и поглощения звука.

Утомляемость органов зрения может быть связана как с недостаточной освещенностью, так и с чрезмерной освещенностью, а также с неправильным направлением света.

5.3 Химическая безопасность

Под "использованием химических веществ" в соответствии с Конвенцией № 170 следует понимать любую трудовую деятельность, при которой работник может подвергнуться воздействию химического вещества, включая:

- производство химических веществ;
- обращение с химическими веществами;
- хранение химических веществ;
- транспортировку химических веществ;
- удаление и обработку отходов химических веществ;
- выброс химических веществ в результате производственной деятельности;
- эксплуатацию, ремонт и очистку химического оборудования и контейнеров.

При использовании химических веществ следует учитывать их потенциальную опасность, возможность воздействия физических, химических и психофизиологических опасных и вредных производственных факторов по ГОСТ 12.0.003–74 ССБТ, их суммирующего и потенцирующего эффекта. Приготовление рабочих химических растворов должно осуществляться на специальных установках при работе вентиляции с использованием средств индивидуальной защиты. Очистка воздуха, загрязненного аэрозолями, газами и парами химических веществ и условия выброса его в атмосферу из систем

местных отсосов и общеобменной вентиляции должны соответствовать требованиям СНиП 2.04.05.

Задачей химической безопасности является охрана внутренней среды человека от многочисленных вредных для организма химических агентов, способных проникать в ткани и органы, накапливаться в них и сохраняться длительное время.

По степени воздействия на организм вредные вещества подразделяют на четыре класса опасности:

- 1–й – вещества чрезвычайно опасные;
- 2–й – вещества высокоопасные;
- 3–й – вещества умеренно опасные;
- 4–й – вещества малоопасные.

Класс опасности вредных веществ устанавливают в зависимости от норм и показателей, указанных в таблице 25.

Таблица 25–Нормы показателей для определения класса опасности вредного вещества

Наименование показателя	Нормы для класса опасности			
	1–го	2–го	3–го	4–го
Предельно допустимая концентрация (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны, мг/м ³	Менее 0,1	0,1–1,0	1,1–10,0	Более 10,0
Средняя смертельная доза при введении в желудок, мг/кг	Менее 15	15–150	151–5000	Более 5000
Средняя смертельная доза при нанесении на кожу, мг/кг	Менее 100	100–500	501–2500	Более 2500
Средняя смертельная концентрация в воздухе, мг/м ³	Менее 500	500–5000	5001–50000	Более 50000
Коэффициент возможности ингаляционного отравления (КВИО)	Более 300	300–30	29–3	Менее 3
Зона острого действия	Менее 6,0	6,0–18,0	18,1–54,0	Более 54,0
Зона хронического действия	Более 10,0	10,0–5,0	4,9–2,5	Менее 2,5

Отнесение вредного вещества к классу опасности производят по показателю, значение которого соответствует наиболее высокому классу опасности.

В ходе работы использовался диметилформамид и ацетон, ПДК которых 10 мг/м^3 и 200 мг/м^3 соответственно.

При работе в химической лаборатории необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности согласно:

- при работе с химическими реактивами в лаборатории должно находиться не менее двух сотрудников;

- приступая к работе, сотрудники обязаны осмотреть и привести в порядок свое рабочее место, освободить его от ненужных для работы предметов;

- перед работой необходимо проверить исправность оборудования, рубильников, наличие заземления и пр;

- работа с едкими и ядовитыми веществами, а также с органическими растворителями проводится только в вытяжных шкафах;

- запрещается набирать реактивы в пипетки ртом, для этой цели следует использовать резиновую грушу или другие устройства;

- при определении запаха химических веществ следует нюхать осторожно, направляя к себе пары или газы движением руки;

- работы, при которых возможно повышение давления, перегрев стеклянного прибора или его поломка с разбрызгиванием горячих или едких продуктов, также выполняются в вытяжных шкафах. Работающий должен надеть защитные очки (маску), перчатки и фартук;

- при работах в вытяжном шкафу створки шкафа следует поднимать на высоту не более 20 –30 см так, чтобы в шкафу находились только руки, а наблюдение за ходом процесса вести через стекла шкафа;

- при работе с химическими реактивами необходимо включать и выключать вытяжную вентиляцию не менее чем за 30 минут до начала и после окончания работ;

- смешивание или разбавление химических веществ, сопровождающееся выделением тепла, следует проводить в термостойкой или фарфоровой посуде;
- при упаривании в стаканах растворов следует тщательно перемешивать их, так как нижний и верхний слои растворов имеют различную плотность, вследствие чего может произойти выбрасывание жидкости;
- во избежание ожогов, поражений от брызг и выбросов нельзя наклоняться над посудой, в которой кипит какая-либо жидкость;
- нагревание посуды из обычного стекла на открытом огне без асбестированной сетки запрещено;
- при нагревании жидкости в пробирке держать ее следует отверстием в сторону от себя и от остальных сотрудников;
- ни при каких обстоятельствах нельзя допускать нагревание жидкостей в колбах или приборах, не сообщающихся с атмосферой;
- нагретый сосуд нельзя закрывать притертой пробкой до тех пор, пока он не охладится до температуры окружающей среды.

5.4 Экологическая безопасность

В данном подразделе рассматривается характер воздействия проектируемого решения на окружающую среду. Наибольшую опасность при изготовлении образцов представляют пары ацетона и диметилформамида.

Ацетон – это бесцветная жидкость с характерным запахом. Его пары тяжелее воздуха и может стелиться по земле; возможно возгорание на расстоянии. Вещество может образовать взрывоопасные перекиси при контакте с сильными окислителями, такими как уксусная кислота, азотная кислота, перекись водорода. Реагирует с хлороформом и бромформом при обычных условиях с опасностью пожара и взрыва. Агрессивно в отношении пластика. При утечке нужно собрать подтекающую жидкость в герметичные контейнеры,

засыпать оставшуюся жидкость песком или инертным абсорбентом, собрать и удалить его в безопасное место. Не сливать в канализацию. Затем смыть большим количеством воды.

Диметилформаид – бесцветная до желтой жидкость с характерным запахом. Вещество разлагается при разогреве или при сжигании с образованием токсичных дымов оксидов азота. Реагирует бурно с окислителями, нитратами и галогенированными углеводородами. При утечке удалить все источники огня, как можно скорее собрать подтекающую и пролитую жидкость в герметичные контейнеры. Засыпать оставшуюся жидкость песком или инертным абсорбентом, собрать и удалить его в безопасное место. (дополнительная личная защита: полный комплект защитной одежды, включая автономный дыхательный аппарат).

Лучше всего было бы избегать образования отходов с самого начала. Это является основной целью Закона о рецикле и управлении отходами «Recycling and Waste Management Act (KrW-/AbfG)», вступившего в силу в 1996 г. (его полное название «Закон, направленный на поддержку регулирования повторного использования и повышения безопасности экологически приемлемой утилизации отходов»). После принятия этого закона каждый, кто развивает, производит, обрабатывает или распространяет товары, обязан избегать образования отходов. Если этого невозможно избежать, количество отходов нужно снижать путем отдельного сбора и мер по повторному использованию. Наконец, после того, как предприняты все перечисленные усилия, все еще оставшееся количество отходов следует утилизировать без риска для здоровья и окружающей среды.

Повторное использование лабораторных отходов можно осуществлять после подходящих процедур выделения и очистки. Например, этот способ больше всего подходит для использованных растворителей. Органические растворители, такие как ацетон, диметилформаид, собирают в лабораториях отдельно и перегоняют с целью очистки.

5.5 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

В данном подразделе проводится краткий анализ возможных чрезвычайных ситуаций (ЧС), которые могут возникнуть при разработке, производстве или эксплуатации проектируемого решения. Чрезвычайные ситуации могут быть техногенного, природного, биологического, социального или экологического характера.

Затем необходимо выбрать наиболее вероятный вид ЧС, указать источник возникновения и разработать превентивные меры по предупреждению ее возникновения. Разработать порядок действия в результате возникновения ЧС и меры по ликвидации её последствий.

5.5.1 Электробезопасность

Электробезопасность – это система организационных и технических мероприятий и средств, обеспечивающих защиту людей от вредного и опасного воздействия электрического тока, электрической дуги, электромагнитного поля и статического электричества. Безопасной для человека является величина переменного тока –10 мА, постоянного –50 мА, безопасное напряжение 12 В.

В зависимости от условий в помещении опасность поражения человека электрическим током увеличивается или уменьшается. Не следует работать с ПЭВМ или другими электрическими приборами и установками в условиях повышенной влажности (относительная влажность воздуха длительно превышает 75 %), высокой температуры (более 35°C), наличии токопроводящей пыли, токопроводящих полов и возможности одновременного прикосновения к имеющим соединение с землёй металлическим элементам и металлическим корпусом электрооборудования.

Характер и последствия поражения зависят от величины, частоты и пути прохождения тока; продолжительности воздействия. При работе на ПЭВМ существует опасность электропоражения в следующих случаях:

- при непосредственном прикосновении к токоведущим частям во время ремонта электрических приборов;
- при прикосновении к нетоковедущим частям, оказавшимся под напряжением (в случае нарушения изоляции);
- при прикосновении с полом, стенами, оказавшимися под напряжением;
- при коротком замыкании.

Источником поражения электрическим током могут быть незащищенные и неизолированные электропровода, поврежденные электродвигатели, открытые коммутаторы, не заземленное оборудование и др. Проходя через живые ткани, электрический ток оказывает термическое, электролитическое и биологическое воздействия. Это приводит к различным нарушениям в организме, вызывая как местное поражение тканей и органов, так и общее поражение организма. Самый опасный – переменный ток частотой 50 –60 Гц.

Электрозащитные средства – это переносимые и перевозимые изделия, служащие для защиты людей, работающих с электроустановками, от поражения электрическим током, от воздействия электрической дуги. Эти средства должны обеспечивать высокую степень защиты и удобство при эксплуатации. Их выбирают с учетом требований безопасности для данного вида работ. В первую очередь безопасность обеспечивается применением средств коллективной защиты, а затем, если она не может быть обеспечена, применяют средства индивидуальной защиты. К средствам индивидуальной защиты от поражения электрическим током относятся:

- оградительные устройства, которые могут быть стационарными и переносимыми. Ограждения могут быть заблокированы с устройствами, отключающими рабочее напряжение при снятии;
- изолирующие устройства и покрытия;
- устройства защитного заземления, зануления и защитного отключения;

- устройства дистанционного управления;
- предохранительные устройства и др.

Для обеспечения электробезопасности обслуживающего персонала необходимо предусмотреть:

- защитное заземление всех металлических нетоковедущих частей электрооборудования $R_3 \leq 4 \text{ Ом}$;
- раздельное размещение аппаратуры с напряжением до 1000 В и свыше 1000 В;
- ограждение электронного источника, исключающее возможность прикосновения к токоведущим частям;
- полное ограждение от прикосновения к аппаратуре с напряжением выше 1000 В;
- отключение всех источников питания установки общим рубильником.

При поражении работника электрическим током необходимо:

1. Освободить пострадавшего от действия электрического тока и оценить состояние пострадавшего;
2. Вызвать скорую медицинскую помощь или врача, либо принять меры для транспортировки пострадавшего в ближайшее лечебное учреждение;
3. Если пострадавший находится в сознании, но до этого был в состоянии обморока или продолжительное время находился под действием тока, ему до прибытия врача необходимо обеспечить полный покой и в дальнейшем медицинское наблюдение в течение 2–3 часов;
4. если пострадавший находится в бессознательном состоянии, но с сохранившимся дыханием, его следует ровно и удобно положить, расстегнуть одежду, создать приток свежего воздуха и обеспечить полный покой, дать понюхать нашатырный спирт. Если пострадавший плохо дышит, необходимо сделать искусственное дыхание и непрямой массаж сердца;
5. при отсутствии признаков жизни (отсутствие дыхания, пульса, реакции зрачка на свет) нельзя считать пострадавшего мертвым. Ему должна быть оказана первая медицинская помощь в виде искусственного дыхания и

непрямой массаж сердца. Искусственное дыхание и непрямой массаж сердца следует делать непрерывно до прибытия врача;

6.переносить пострадавшего в другое место следует только в тех случаях, когда ему или лицу, оказывающему помощь, продолжает угрожать опасность или когда оказание помощи на месте невозможно.

5.5.2 Пожарная и взрывная безопасность

По взрывопожарной и пожарной опасности помещения подразделяются на категории А, Б, В1–В4, Г и Д, а здания –на категории А, Б, В, Г и Д. Категории помещений и зданий определяются, исходя из вида находящихся в помещениях горючих веществ и материалов, их количества и пожароопасных свойств, а также, исходя из объемно–планировочных решений помещений и характеристик проводимых в них технологических процессов. Помещение, в котором выполняется данная работа, по степени пожаровзрывоопасности относится к категории Г (умеренная пожароопасность), т.е. включает в себя негорючие вещества и материалы в горячем, раскаленном или расплавленном состоянии, процесс обработки которых сопровождается выделением лучистого тепла, искр и пламени, и (или) горючие газы, жидкости и твердые вещества, которые сжигаются или утилизируются в качестве топлива. Возможные причины загорания:

- неисправность токоведущих частей установок;
- работа с открытой электроаппаратурой;
- короткие замыкания в блоке питания;
- несоблюдение правил пожарной безопасности;
- наличие горючих компонентов: документы, двери, столы, изоляция кабелей и т.п.

Мероприятия по пожарной профилактике разделяются на: организационные, технические, эксплуатационные и режимные.

Организационные мероприятия предусматривают правильную эксплуатацию оборудования, правильное содержание зданий и территорий, противопожарный инструктаж рабочих и служащих, обучение производственного персонала правилам противопожарной безопасности, издание инструкций, плакатов, наличие плана эвакуации. К техническим мероприятиям относятся: соблюдение противопожарных правил, норм при проектировании зданий, при устройстве электропроводов и оборудования, отопления, вентиляции, освещения, правильное размещение оборудования.

К режимным мероприятиям относятся установление правил организации работ и соблюдение противопожарных мер. Для предупреждения возникновения пожара от коротких замыканий, перегрузок и т. д. необходимо соблюдение следующих правил пожарной безопасности:

- исключение образования горючей среды (герметизация оборудования, контроль воздушной среды, рабочая и аварийная вентиляция);

- применение при строительстве и отделке зданий негорючих или трудно сгораемых материалов;

- правильная эксплуатация оборудования (правильное включение оборудования в сеть электрического питания, контроль нагрева оборудования);

- правильное содержание зданий и территорий (исключение образования источника воспламенения –предупреждение самовозгорания веществ, ограничение огневых работ);

- обучение производственного персонала правилам противопожарной безопасности;

- издание инструкций, плакатов, наличие плана эвакуации;

- соблюдение противопожарных правил, норм при проектировании зданий, при устройстве электропроводов и оборудования, отопления, вентиляции, освещения;

–своевременный профилактический осмотр, ремонт и испытание оборудования.

При возникновении аварийной ситуации необходимо:

- 1.Сообщить руководству (дежурному).
- 2.Позвонить в соответствующую аварийную службу или МЧС – тел. 112.
- 3.Принять меры по ликвидации аварии в соответствии с инструкцией.

Заключение

Данное исследование предполагает работу с высоким напряжением и вредными химическими веществами (ацетон, диметилформамид). Полученные результаты раздела «Социальная ответственность» содержат в себе основные рекомендации и указания, которые следует выполнять при разработке, изготовлении и исследовании микроструктурированных пленок на основе ПВДФ. Данные указания возможно в дальнейшем использовать не только при получении пленок из ПВДФ, но также и при создании любых структур на основе полимеров.

Заключение

В рамках данной выпускной квалификационной работы были получены микропилларсы ПВДФ высотой $2\pm 0,2$ мкм, $19,5\pm 1,5$ мкм за период и средней шириной $9,5\pm 0,2$ мкм с восстановленным оксидом графена методом импринтинга. для исследования морфологии, кристаллической структуры и пьезоэлектрических свойств использовались следующие методы:

- сканирующая электронная микроскопия;
- дифференциальная сканирующая калориметрия;
- инфракрасная спектроскопия;
- пьезосиловая микроскопия.

По результатам данного исследования выявлено усиление пьезоэлектрического отклика микропилларсов ПВДФ, закаленных при -20°C , и микропилларсов с добавлением rGO. На основании полученных результатов исследований можно сделать следующие выводы:

- добавление rGO и закалка при -20°C не влияют на морфологию микропилларсов;
- наличие 0.1 мас.% rGO увеличивает степень кристалличности на 15 % по сравнению с микропилларсами из чистого ПВДФ;
- добавление 0.1 мас.% rGO вызвало увеличение содержания β -фазы в образцах на 3%;
- результаты работы дают качественное представление об усилении пьезоэлектрического отклика микропилларсов, закаленных при -20°C , и микропилларсов с rGO. Максимальный пьезоотклик полученных микропилларсов ПВДФ составил 86 пм /В и 87 пм /В для закаленного чистого образца ПВДФ и образца с 0.1 мас.% rGO, соответственно. Это значительно выше по сравнению с $|d_{33\text{eff}}|$ отпечатанных ПВДФ микропилларсов (64 пм/В). Таким образом, основной вклад в увеличение пьезоотклика вносит термическая обработка образцов;

– пьезоэлектрические свойства усиливаются путем упорядочивания направления доменов, которое индуцируется в микропилларах ПВДФ без приложения напряжения во время синтеза, что является важным преимуществом подхода, использованного в данной работе.

Подход, использованный в данной работе, позволяет производить прямую печать или градиентное охлаждение полученных сегнетоэлектрических структур без каких-либо этапов последующей обработки, которые могут ухудшить функциональные свойства ПВДФ.

Помимо исследовательской работы было проведено сравнение экономических затрат, связанных с получением пьезоэлектриков, представленных в данной работе и имеющихся в мире аналогов. В рамках данного анализа на основании расчета затрат данного проекта была произведена оценка сравнительной эффективности проекта с аналогами.

Результаты проведенного исследования могут быть использованы в микроэлектронике.

Список публикаций

1. Ivanova A.A. et al. Poling and annealing of piezoelectric poly(vinylidene fluoride) micropillar arrays //Materials Chemistry and Physics. Received: 30 March 2019.
2. Ivanova A.A. et al. Piezoelectric response in hybrid micropillar arrays of poly(vinylidene fluoride) and reduced graphene oxide // Micro- and Nano-Fabrication Approaches for Polymers. Received: 8 May 2019.

Список литературы

1. Piezoelectric Sensorics / *Edited by: G. Gautschi* – Springer Berlin Heidelberg, 2002. – 264 p.
2. Ultrasonic Testing of Materials / *Edited by: J. Krautkrämer and H. Krautkrämer* – Springer Berlin Heidelberg, 1990. – 560 p.
3. Ribeiro C. et al. Influence of Processing Conditions on Polymorphism and Nanofiber Morphology of Electroactive Poly(vinylidene fluoride) Electrospun Membranes // *Soft Mater.* – 2010. – № 3. P. 274–287.
4. Sencadas V., Gregorio R., Lanceros-Méndez S. α to β Phase Transformation and Microstructural Changes of PVDF Films Induced by Uniaxial Stretch // *J. Macromol. Sci. Part B.* – 2009. – № 3. P. 514–525.
5. Ferreira A. Extrusion of poly(vinylidene fluoride) filaments: effect of the processing conditions and conductive inner core on the electroactive phase content and mechanical properties // *J. Polym. Res.* – 2011. – № 6. P. 1653–1658.
6. El Mohajir B.-E., Heymans N. Changes in structural and mechanical behaviour of PVDF with processing and thermomechanical treatments. 1. Change in structure // *Polymer (Guildf).* – 2001. – № 13. P. 5661–5667.
7. Pan H. Polar phase formation in poly(vinylidene fluoride) induced by melt annealing // *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* – 2012. – № 20. P. 1433–1437.
8. Huang L. Preparation of PVDF/graphene ferroelectric composite films by in situ reduction with hydrobromic acids and their properties // *RSC Adv.* – 2014. – № 85. P. 45220–45229.
9. Liu F. Effect of processing method on the dielectric behavior of graphene oxide/PVDF nanocomposites // 2013 IEEE International Conference on Solid Dielectrics (ICSD). – 2013. – P. 919–922.

10. Shang J. Fabrication and dielectric properties of oriented polyvinylidene fluoride nanocomposites incorporated with graphene nanosheets // *Mater. Chem. Phys.* – 2012. – № 2–3. P. 867–874.
11. Aatur Rahman M. Fabrication and characterization of highly efficient flexible energy harvesters using PVDF–graphene nanocomposites // *Smart Mater Struct.* – 2013. – № 8. P. 85017.
12. Issa A.A. Electrospun PVDF graphene oxide composite fibre mats with tunable physical properties // *J. Polym. Res.* – 2016. – № 11. P. 11;
13. Eswaraiah V., Balasubramaniam K., Ramaprabhu S. One-pot synthesis of conducting graphene–polymer composites and their strain sensing application // *Nanoscale.* – 2012. – № 4. P. 1258.
14. El Achaby M. Piezoelectric β -polymorph formation and properties enhancement in graphene oxide - PVDF nanocomposite films // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – № 258. P. 7668–7677.
15. Wu L. Improved energy harvesting capability of poly(vinylidene fluoride) films modified by reduced graphene oxide // *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* – 2014. – № 14. P. 1813–1824.
16. Alamusi Evaluation of piezoelectric property of reduced graphene oxide (rGO)–poly(vinylidene fluoride) nanocomposites // *Nanoscale.* – 2012. – № 22. P. 7250–7255.
17. El Achaby M. Preparation and characterization of melt-blended graphene nanosheets-poly(vinylidene fluoride) nanocomposites with enhanced properties // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2013. – № 6. P. 4697–4707.
18. Liu Z.H. Piezoelectric properties of PVDF/MWCNT nanofiber using near-field electrospinning // *Sensors Actuators A Phys.* – 2013. – № 193. P. 13–24.
19. Lund A. Enhancement of β phase crystals formation with the use of nanofillers in PVDF films and fibres // *Compos. Sci. Technol.* – 2011. – № 2. P. 222–229.
20. Glauß B. Spinnability and Characteristics of Polyvinylidene Fluoride (PVDF)-based Bicomponent Fibers with a Carbon Nanotube (CNT) Modified

- Polypropylene Core for Piezoelectric Applications // Materials (Basel). – 2013. – № 7. P. 2642–2661.
21. Ou Z.Y. Study on piezoelectric properties of near-field electrospinning PVDF/MWCNT nano-fiber // 2012 7th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS). – 2012. – P. 125–128.
 22. Liu Y.-L. Cooperative Effect of Electrospinning and Nanoclay on Formation of Polar Crystalline Phases in Poly(vinylidene fluoride) // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2010. – № 6. P. 1759–1768.
 23. Zhu Y. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications // Adv. Mater. – 2010. – № 35. P. 3906–3924.
 24. Park S., Ruoff R.S. Chemical methods for the production of graphenes // Nat. Nanotechnol. – 2009. – № 4. P. 217–224.
 25. Kuilla T. Recent advances in graphene based polymer composites // Prog. Polym. Sci. – 2010. – № 11. P. 1350–1375.
 26. Manbachi A., Cobbold R.S.C. Development and Application of Piezoelectric Materials for Ultrasound Generation and Detection // Ultrasound. – 2011. – № 4. P. 187–196.
 27. Birkholz M. Crystal-field induced dipoles in heteropolar crystals II: Physical significance // Zeitschrift für Phys. B Condens. Matter. – 1995. – № 3. P. 333–340.
 28. Piezoelectric and acoustic materials for transducer applications / *Edited by: A. Safari and E.K. Akdogan* – New York: Springer, 2008. – 481 p.
 29. Fundamentals of piezoelectricity / *Edited by: T. Ikeda* – New York: Oxford University Press, 1996. – 263 p.
 30. Burke E.A.J., Kieft C. Second occurrence of makedonite, PbTiO₃, Långban, Sweden // Lithos. – 1971. – № 2. P. 101–104.
 31. Minary-Jolandan M., Yu M.-F. Nanoscale characterization of isolated individual type I collagen fibrils: polarization and piezoelectricity // Nanotechnology. – 2009. – № 8. P. 85706.

32. Electromagnetism and life / *Edited by: R.O. Becker and A.A. Marino* – Albany: State University of New York Press, 1982. – 211 p.
33. Electrical properties of bone and cartilage: experimental effects and clinical applications / *Edited by: C.T. Brighton and J. Black* – New York: Grune & Stratton, 1979. – 686 p.
34. Fotiadis D.I., Foutsitzi G., Massalas C. V. Wave propagation modeling in human long bones // *Acta Mech.* – 1999. – № 1–2. P. 65–81.
35. Lee B.Y. Virus-based piezoelectric energy generation // *Nat. Nanotechnol.* – 2012. – № 6. P. 351–356.
36. Ganeshkumar R. Decoding Apparent Ferroelectricity in Perovskite Nanofibers // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2017. – № 48. P. 42131–42138.
37. Saito Y. Lead-free piezoceramics // *Nature.* – 2004. – № 7013. P. 84–87.
38. Gurdal E.A. High Power (Na_{0.5} K_{0.5})NbO₃-Based Lead-Free Piezoelectric Transformer // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2011. – № 2. P. 27101.
39. Piezoelectricity: evolution and future of a technology / *Edited by: W. Heywang and K. Lubitz K.* – Berlin: Springer, 2008. – 580 p.
40. Sappati K., Bhadra S. Piezoelectric Polymer and Paper Substrates: A Review // *Sensors.* – 2018. – № 11. P. 3605.
41. Ma S.W. Flexible Porous Polydimethylsiloxane/Lead Zirconate Titanate-Based Nanogenerator Enabled by the Dual Effect of Ferroelectricity and Piezoelectricity // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2018. – № 39. P. 33105–33111.
42. Chen X. A Stretchable and Transparent Nanocomposite Nanogenerator for Self-Powered Physiological Monitoring // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2017. – № 48. P. 42200–42209.
43. Moody M.J., Marvin C.W., Hutchison G.R. Molecularly-doped polyurethane foams with massive piezoelectric response // *J. Mater. Chem. C.* – 2016. – № 20. P. 4387–4392.

44. Ribeiro C. Influence of Processing Conditions on Polymorphism and Nanofiber Morphology of Electroactive Poly(vinylidene fluoride) Electrospun Membranes // *Soft Mater.* – 2010. – № 3. P. 274–287.
45. Liu Y., Weiss D.N., Li J. Rapid Nanoimprinting and Excellent Piezoresponse of Polymeric Ferroelectric Nanostructures // *ACS Nano.* – 2010. – № 1. P. 83–90.
46. Miara B. Piezomaterials for bone regeneration design—homogenization approach // *J. Mech. Phys. Solids.* – 2005. – № 11. P. 2529–2556.
47. Sencadas V., Jr R.G., Lanceros-Méndez S. α to β Phase Transformation and Microstructural Changes of PVDF Films Induced by Uniaxial Stretch // *J. Macromol. Sci. Part B.* – 2009. – № 3. P. 514–525.
48. Yu J. Graphene nanocomposites based on poly(vinylidene fluoride): Structure and properties // *Polym. Compos.* – 2011. – № 10. P. 1483–1491.
49. Hernández J.J. Multifunctional Nano-engineered Polymer Surfaces with Enhanced Mechanical Resistance and Superhydrophobicity // *Sci. Rep.* – 2017. – № 1. P. 843–851;
50. Wang Y. Transparent PVDF-TrFE/Graphene Oxide Ultrathin Films with Enhanced Energy Harvesting Performance // *ChemistrySelect.* – 2017. – № 26. P. 7951–7955.
51. Silibin M. V Local mechanical and electromechanical properties of the P(VDF-TrFE)-graphene oxide thin films // *Appl. Surf. Sci.* – 2017. – № 421. P. 42–51.
52. Alamusi Evaluation of piezoelectric property of reduced graphene oxide (rGO)–poly(vinylidene fluoride) nanocomposites // *Nanoscale.* – 2012. – № 22. P. 7250.
53. Liu Z.H. Piezoelectric properties of PVDF/MWCNT nanofiber using near-field electrospinning // *Sensors Actuators A Phys.* – 2013. – № 193. P. 13–24.
54. Loryuenyong V. Preparation and characterization of reduced graphene oxide sheets via water-based exfoliation and reduction methods // *Adv. Mater. Sci. Eng.* – 2013. – № 2013. P. 9–21;

55. Gallego-Perez D. Versatile methods for the fabrication of polyvinylidene fluoride microstructures // *Biomed. Microdevices.* – 2010. – № 6. P. 1009–1017.
56. Nakagawa K., Ishida Y. Annealing effects in poly(vinylidene fluoride) as revealed by specific volume measurements, differential scanning calorimetry, and electron microscopy // *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* – 1973. – № 11. P. 2153–2171.
57. Güthner P., Dransfeld K. Local poling of ferroelectric polymers by scanning force microscopy // *Appl. Phys. Lett.* – 1992. – № 9. P. 1137–1139.
58. Rodriguez B.J. Electromechanical imaging of biomaterials by scanning probe microscopy // *J. Struct. Biol.* – 2006. – № 2. P. 151–159.
59. Kalinin S. V. Local polarization dynamics in ferroelectric materials // *Reports Prog. Phys.* – 2010. – № 5. P. 56502.
60. Kalinin S. V. Electromechanical imaging of biological systems with sub-10nm resolution // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – № 5. P. 53901.
61. Jiang P. Electromechanical Coupling of Murine Lung Tissues Probed by Piezoresponse Force Microscopy // *ACS Biomater. Sci. Eng.* – 2017. – № 8. P. 1827–1835.
62. Denning D., Guyonnet J., Rodriguez B.J. Applications of piezoresponse force microscopy in materials research: from inorganic ferroelectrics to biopiezoelectrics and beyond // *Int. Mater. Rev.* – 2016. – № 1. P. 46–70.
63. Gruverman A. Direct studies of domain switching dynamics in thin film ferroelectric capacitors // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 87, № 8. P. 82902.
64. Harnagea C. Contact resonances in voltage-modulated force microscopy // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – № 2. P. 338–340.
65. Rodriguez B.J. Spatially resolved mapping of ferroelectric switching behavior in self-assembled multiferroic nanostructures: strain, size, and interface effects // *Nanotechnology.* – 2007. – № 40. P. 405701.

66. Martins P., Lopes A.C., Lanceros-Mendez S. Electroactive phases of poly (vinylidene fluoride): determination, processing and applications // *Prog. Polym. Sci.* – 2014. – № 4. P. 683–706.
67. Soin N. Exclusive self-aligned β -phase PVDF films with abnormal piezoelectric coefficient prepared via phase inversion // *Chem. Commun.* – 2015. – № 39. P. 8257–8260.
68. Cai X. A critical analysis of the α , β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR // *RSC Adv.* – 2017. – № 25. P. 15382–15389.
69. Lanceros-Mendez S. et al. FTIR and DSC studies of mechanically deformed β -PVDF films // *J. Macromol. Sci. Part B.* – 2001. – № 3–4. P. 517–527.
70. García-Gutiérrez M.-C. Confinement-induced one-dimensional ferroelectric polymer arrays // *Nano Lett.* – 2010. – № 4. P. 1472–1476.
71. Sencadas V. Local piezoelectric response of single poly (vinylidene fluoride) electrospun fibers // *Phys. status solidi.* – 2012. – № 12. P. 2605–2609.
72. Zhao M.-H., Wang Z.-L., Mao S.X. Piezoelectric characterization of individual zinc oxide nanobelt probed by piezoresponse force microscope // *Nano Lett.* – 2004. – № 4. P. 587–590.
73. Genchi G.G. Ultrasound-activated piezoelectric P (VDF-TrFE)/boron nitride nanotube composite films promote differentiation of human SaOS-2 osteoblast-like cells // *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* – 2018. – № 7. P. 2421–2432.
74. Fortunato M. Piezoelectric response of graphene-filled PVDF nanocomposites through Piezoresponse Force Microscopy (PFM) // 2017 IEEE 17th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO). – 2017. – P. 125–129.
75. Ting Y. A New Approach of Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Poling Method for Higher Electric Response // *Ferroelectrics.* – 2013. – № 1. P. 28–38.
76. Gomes J. Influence of the β -phase content and degree of crystallinity on the piezo- and ferroelectric properties of poly(vinylidene fluoride) // *Smart Mater. Struct.* – 2010. – № 6. P. 65010.

77. Jiang Y. Study of thermally poled and corona charged poly(vinylidene fluoride) films // *Polym. Eng. Sci.* – 2007. – № 9. P. 1344–1350.
78. Kanik M. Spontaneous high piezoelectricity in poly (vinylidene fluoride) nanoribbons produced by iterative thermal size reduction technique // *ACS Nano.* – 2014. – № 9. P. 9311–9323.
79. Silibin M. V. Local mechanical and electromechanical properties of the P(VDF-TrFE)-graphene oxide thin films // *Appl. Surf. Sci.* – 2017. – № 421. P. 42–51.
80. Canavese G. Different scale confinements of PVDF-TrFE as functional material of piezoelectric devices // *IEEE Sens. J.* – 2013. – № 6. P. 2237–2244.
81. Martín J. Segmental dynamics of semicrystalline poly (vinylidene fluoride) nanorods // *Macromolecules.* – 2009. – № 14. P. 5395–5401.
82. Steinhart M. Curvature-Directed Crystallization of Poly(vinylidene difluoride) in Nanotube Walls // *Macromolecules.* – 2003. – № 10. P. 3646–3651.
83. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы [Электронный ресурс]: СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03; утверждены постановлением главного государственного санитарного врача РФ от 13.06.2003 г. N 118 // Справочно-правовая система «Гарант».
84. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов [Электронный ресурс]: ГОСТ 12.1.038-82; введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 30.07.82 N 2987, переиздание (июнь 2001 г.) с Изменением N 1, утвержденным в декабре 1987 г. (ИУС 4-88) // Справочно-правовая система «Гарант».
85. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности [Электронный

ресурс]: ГОСТ 12.1.007-76; утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 10.03.76 N 579, издание (апрель 2007 г.) с Изменениями N 1, 2, утвержденными в сентябре 1981 г., марте 1989 г. (ИУС 12-81, 6-90) // Справочно-правовая система «Гарант».

86. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения [Электронный ресурс]: ГОСТ 12.1.044-89 (ИСО 4589-84); утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 12.12.89 N 3683, изменение N 1 принято Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол N 16 от 08.10.99) // Справочно-правовая система «Гарант».
87. Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности "Правила промышленной безопасности опасных производственных объектов, на которых используется оборудование, работающее под избыточным давлением" [Электронный ресурс]: утверждены Федеральной службой по экологическому, технологическому и атомному надзору, 25.03.2014, зарегистрировано в Минюсте РФ 19.05.2014 г., регистрационный № 32326 // Справочно-правовая система «Гарант».

Приложение А

Раздел 1

Подготовка микропилларсов. Материалы и методы.

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ71	Парий И.О.		

Консультант НОЦ Б.П. Вейнберга ИЯТШ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор НОЦ Б.П. Вейнберга	Блейхер Г.А.	д.ф.-м.н., доцент		

Консультант – лингвист отделения иностранных языков:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель ОИЯ	Демидова О. М.	Старший преподаватель		

Contents

Contents.....	110
Introduction	111
1 Preparation of micropillars.....	113
2 Materials and methods	116
2.1 Scanning electron microscopy	116
2.2 Differential Scanning Calorimetry.....	117
2.3 Piezoforce Microscopy	119

Introduction

Micro- and nanorange devices have great potential in science and technology, particularly in chemistry, physics, biology, materials science and medicine.

The basis of micro- and nanotechnology is a class of devices known as microelectromechanical systems (MEMS), and, more recently, nanoelectromechanical systems (NEMS).

MEMS technology has traditionally focused on silicon-based manufacturing technology, but with the development of technology, the manufacture of polymer microstructures, in particular polyvinylidene fluoride, is becoming more and more promising.

Polyvinylidene fluoride (PVDF) is a thermoplastic polymer and it is characterized by high chemical resistance over a wide temperature range. PVDF has a complex of valuable properties:

- relatively high melting point;
- high mechanical strength even at high temperatures;
- chemical, radiation resistance, resistance to hydrolysis and ultraviolet radiation;
- good wear resistance;
- physiological inertness;
- low thermal conductivity.

PVDF is a semi-crystalline polymer that has a repeating monomer unit ($-\text{CH}_2\text{CF}_2-$)_n. PVDF has five different crystalline configurations, which depend on T and G bonds in the common chain. The dominant α - phase is distinguished by its TGTG 'chain configuration. The most interesting is the β - phase of PVDF with its TTTT configuration, which demonstrates the polymorphism of piezoelectric crystallization along with an orthorhombic unit cell. Other phases are γ (orthorhombic unit cell, configuration TTTGTTTG), δ (polar version α) and ε (non-polar version γ). Of all these PVDF configurations, the α and β phases are the most

influential and typical. The α -PVDF network segment consists of two chains having the TGTG configuration, where the axis of the chain and the dipole components are antiparallel, thereby neutralizing each other. Thus, the α - phase is classified as non-polar and non-piezoelectric. On the contrary, the axis of the β - phase chain and the dipole components are parallel. Therefore, its crystalline formation creates the greatest spontaneous polarization with pronounced ferroelectric and piezoelectric characteristics.

Numerous methods have been checked in the literature for the fabricating of β - phase PVDF, including uniaxial or biaxial tension, high-electric field, and thermal annealing.

In addition to mechanical stretching and electrical poling were used various fillers, such as graphene, carbon nanotubes (CNT) and silver.

Single-layer graphite, known as graphene, caused considerable scientific interest due to its outstanding mechanical, thermal, and electrical properties, as well as a large surface area. Thus, graphene is an ideal filler for improving the mechanical, electrical and thermal properties of polymers. Most of the research in this area was focused on graphene oxide (GO) or reduced GO (rGO) before its dissolution in the polymer.

Thus, the aim of the work is to study the effect of reduced graphene oxide (rGO) on morphology, crystal structure and piezoelectric response of micropillars based on PVDF.

1 Preparation of micropillars

rGO powder dispersed in N, N- dimethylformamide (DMF, Sigma Aldrich) and subjected to ultrasonic treatment for 2 hours at room temperature, then stirred for 1 hour at 50°C.

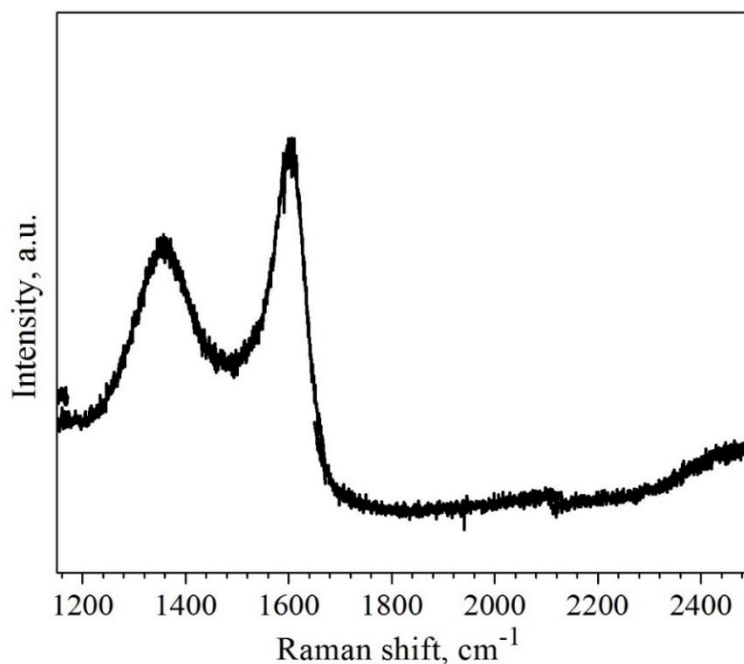


Figure 1 – Raman spectrum of the synthesized rGO powder.

PVDF Powder (Sigma Aldrich , Mw ~ 534000) (20 wt .%) was dispersed in 10 ml of DMF with magnetic stirring for 1 hour at 50°C. Then a solution of rGO/DMF with different concentrations of rGO was added to the PVDF to obtain PVDF/rGO solution (0.1, 0.4 wt . % rGO) [1–4].

The PVDF/rGO solution was stirred at 700 rpm at 60°C for 10 hours to achieve a good interaction between PVDF and rGO.

Figure 2 shows the scheme of the PVDF micropillars fabricating process. A polydimethylsiloxane stamp (PDMS), reproduced from a silicon mold with periodic deepening (diameter 5 μm , height 4 μm and period 20 μm), was used as shown in Figure 2. PDMS mixed with hardener (10:1, Sylgard 184 from Dow-Corning, Midland , USA) was poured onto a silicon mold prepared using standard lithography

in Shenzhen semiconductor, Shenzhen, China. After this the PDMS was degassed for 30 minutes under vacuum, followed by curing with PDMS at 70°C for 3 hours and the peeling the PDMS from the silicon matrix.

Imprinted PVDF micropillars were made by dip coating the aluminum foil into the polymer solution. The PDMS stamp was then used to imprint PVDF films, followed by drying at 70°C for 10 minutes under pressure (200–310 kPa). After this, the PDMS stamp was removed from the film, leaving the structured surface after it [5]. The imprinted micropillars were immediately immersed in a cooling bath filled with glycerin at -20°C. The prepared imprinted films were thoroughly washed with distilled water to remove glycerin and dried overnight at air at room temperature.

Some samples were exposed to an external electric field (3.5 MV/m) at 90°C for 1 hour for poling. Thus, six groups of samples were prepared, as indicated in Table 1.

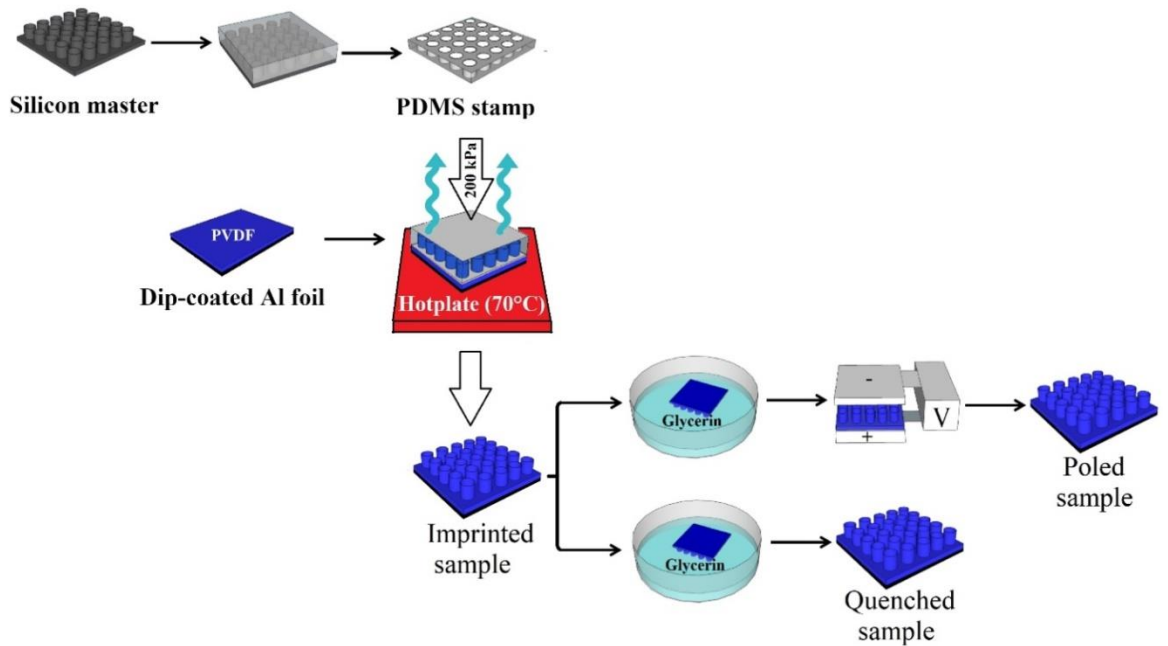


Figure 2 – Schematic representation of the PVDF micropillars fabrication process.

Table 1 - Sample groups and their labels

№	Sample name	Description
1	[PVDF] _{impr}	Imprinted pure PVDF micropillars
2	[PVDF]q	Quenched pure PVDF micropillars
3	[PVDF_0.1rGO]q	Quenched composite PVDF/0.1 wt% rGO micropillars
4	[PVDF_0.1rGO]p	Poled composite PVDF/0.1 wt% rGO micropillars
5	[PVDF_0.4rGO]q	Quenched composite PVDF/0.4 wt% rGO micropillars
6	[PVDF_0.4rGO]p	Poled composite PVDF/0.4 wt% rGO micropillars

2 Materials and methods

2.1 Scanning electron microscopy

PVDF micropillars morphology was studied by scanning electron microscopy (SEM). SEM images were obtained at the Quanta3D device (Fig. 3). The electron beam energy was selected experimentally to obtain the best image quality of the coatings.



Figure 3 – An image of used SEM.

2.2 Differential Scanning Calorimetry

For differential scanning calorimetry (DSC) (DSC 204 F1 Phoenix), a heating rate of $5^{\circ}\text{C} \times \text{min}^{-1}$ was used. Samples for DSC studies were cut into small pieces from the central part and placed in aluminum pallets with 40 μl volume. All experiments were carried out in nitrogen atmosphere while heating the samples to 200°C .

The total crystallinity of the samples, ΔX_c , can be calculated based on the assumption that the heat of fusion of 100% crystalline PVDF is 104.7 J g^{-1} [6].

$$\Delta X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^{100}} \times 100\%, (1)$$

where ΔH_m and H_m^{100} - the enthalpy of melting of the sample and the enthalpy of melting for the sample with 100% crystallinity, respectively.

Infrared spectroscopy

FT-IR measurements were carried out at room temperature on an FTIR ALPHA Platinum installation with ATR mode with wave number from 4000 to 650 cm^{-1} . The obtained spectra were analyzed to obtain data of the α , β and γ phases amount.

To calculate the content of the phases, the formula of the content of the electroactive phase was used:

$$F_{EA} = \frac{I_{EA}}{\left(\frac{K_{840}}{K_{763}}\right) * I_{763} + I_{EA}} (1)$$

where I_{EA} and I_{763} are absorptions at 840 and 763 cm^{-1} , respectively; K_{840} and K_{763} are the absorption coefficients on the corresponding wave numbers, the values of which are 7.7×10^4 and $6.1 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, respectively.

The content of β and γ phases was carried out in accordance with (2) and (3):

$$F(\beta) = F_{EA} \times \left(\frac{\Delta H_{\beta'}}{\Delta H_{\beta'} + \Delta H_{\gamma'}} \right) \times 100\% (2)$$

$$F(\gamma) = F_{EA} \times \left(\frac{\Delta H_{\gamma'}}{\Delta H_{\beta'} + \Delta H_{\gamma'}} \right) \times 100\% (3)$$

where $\Delta H_{\beta'}$ and $\Delta H_{\gamma'}$ - height difference (absorption) between the peak at 1275 cm^{-1} and the nearest valley at 1260 cm^{-1} , and the peak at 1234 cm^{-1} and the nearest valley at 1225 cm^{-1} , respectively [7].

2.3 Piezoforce Microscopy

Piezoforce Microscopy (PFM) is a variant of atomic force microscopy (AFM), which allows to capture and control the domains of piezoelectric/ferroelectric materials. It's achieved by bringing the sharp conductive probe into contact with the ferroelectric surface (or piezoelectric material) and applying an alternating current (AC) bias to the tip of the probe to excite the deformation of the sample through the reverse piezoelectric effect (PE). The resulting deflection of the cantilever probe is detected using standard split photodiode detector methods, and then demodulated using a blocking amplifier (LiA). Thus, the topography and ferroelectric domains can be displayed simultaneously with high resolution.

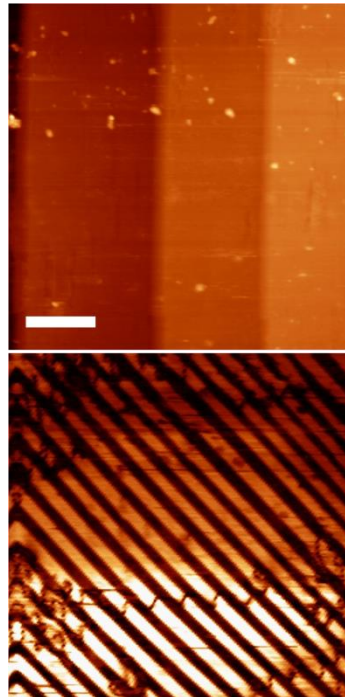


Figure 4 – PFM image of BaTiO₃ single crystal, showing simultaneously topography (above) and domain structure (below).

Piezo force microscopy is a method that since its inception and first implementation by Gütner and Dransfeld [8] has consistently attracted increasing interest due to the numerous advantages and minor drawbacks that PSM offers to researchers in various fields [9]. In its most common format, PFM allows you to

identify domains on a relatively large scale with the advantage of simultaneously visualizing the topography of the sample surface. It is also possible to switch the orientation of ferroelectric domains using a sufficiently high bias to the probe, which opens up the possibility of studying the formation of domains on a nanometer scale with nanosecond time resolution [10]. Many recent advances have expanded the list of applications for PFM and further expanded this powerful technique. Indeed, what began as a user modification of PFM is now so widely used that manufacturers supply “ready-made” systems specifically for PSM, each with new functions for research.

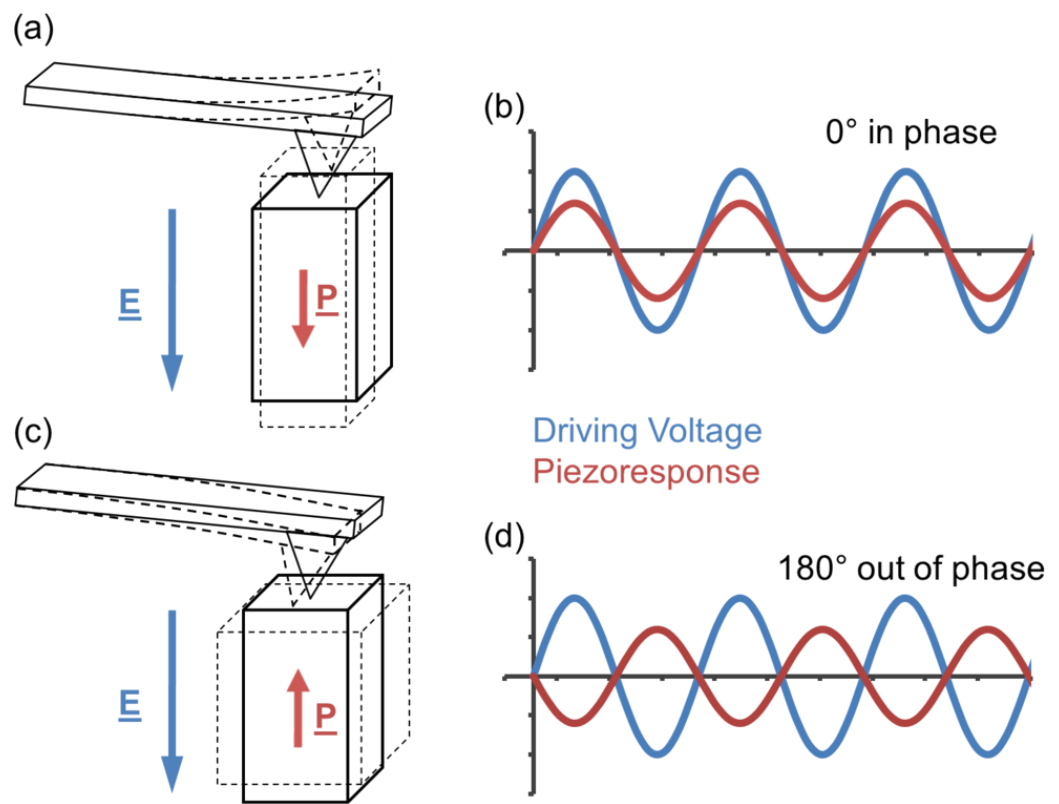


Figure 5 – Top line shows an in-phase piezoresponse to the driving voltage, and the bottom line shows a 180 ° -phase piezoresponse to the driving voltage. The alignment of the electric field and polarization orientation (top right) leads to the expansion of the domain, which gives a positive deviation measured by the photodiode. When the offset is negative, the domain is compressed, giving a negative deviation measured by the photodiode, which means that the material will always be in phase with the excitation voltage. For anti-alignment of the electric field and

polarization orientation (bottom right), a positive displacement leads to a reduction in the domain and, thus, gives a negative deviation measured by the photodiode, so the piezoresponse by 180° is not in-phase with the driving voltage. Thus, the orientation of polarization within the domain can be observed.

It should be borne in mind that static or constant voltage applied to the piezoelectric surface will cause displacement, but since the applied fields are small enough and the piezoelectric tensor coefficients are relatively small, the physical displacement will also be small so that it's below the level of possible detection by the system. For example, the piezoelectric tensor coefficient d_{33} BaTiO₃ has a value of 85.6 pm V^{-1} , which means that applying 1V to a material results in a displacement of 85.6 pm or 0.0856 nm . To separate this low level signal from random noise, a blocking method is used, in which the modulated voltage reference signal is:

$$V(\omega) = V_{ac} * \cos(\omega t) \quad (4)$$

where the frequency ω and the amplitude of V_{ac} are applied to the tip, causing oscillatory deformation of the sample surface:

$$d = d_0 + D\cos(\omega t + \varphi) \quad (5)$$

from the equilibrium position d_0 with amplitude D and the associated phase difference φ . The resulting movement of the cantilever is detected by the photodiode, and therefore the vibrational oscillation of the surface is converted into an oscillatory voltage. A blocking amplifier (LiA) can then extract the amplitude and phase caused by the explosive surface deformation of the surface using the process described below.

The most important property of a probe for use in PFM is that it must be conductive. This is usually required to allow bias to be applied to the sample and can be achieved by fabricating standard silicon probes and coating them with a conductive material. The usual coatings are platinum, gold, tungsten and even conductive diamond.

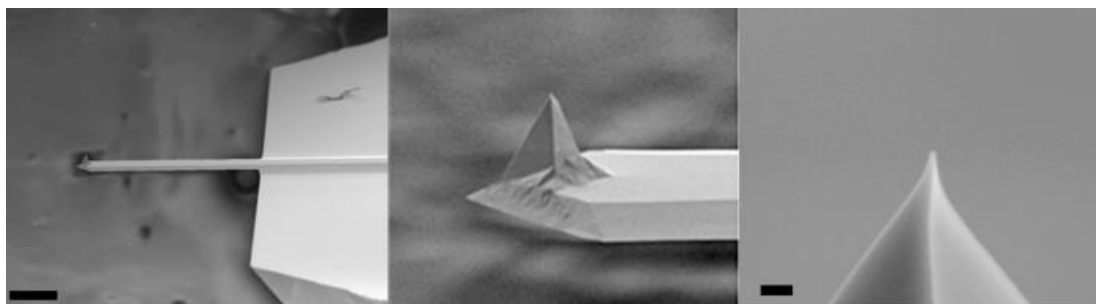


Figure 6 – Scanning electron microscopy images of a PtIr₅ coated scanning probe. From left to right shows images of increasing magnification where the scale bar in the first image is 50 μm and in the third is 200 nm. The first image shows the substrate, cantilever and the tip whereas the second image shows the tip geometry whilst the last image shows the tip apex and demonstrates the fine point that is achieved e.g. radius of curvature of less than 40 nm

PSM has been used successfully for a variety of biological materials, such as teeth [11], bones, lungs, and individual collagen fibrils [12]. It has been suggested that endogenous piezoelectricity in these materials may be important in their mechanobiology. For example, using PFM, it was shown that a single collagen fibril with a size of up to 100 nm behaves predominantly as shear piezoelectric materials with an effective piezoelectric constant of ~ 1 pm/V.

Extended PFM modes

Several additions have been made to the PFM, which significantly increase the flexibility of the method for the study of nanoscale characteristics.

Stroboscopic PFM

Stroboscopic PFM allows to obtain images with switching in time in pseudo-real time [13]. A voltage pulse with an amplitude much higher than the coercive voltage of the sample, but shorter in duration than the characteristic switching time, is applied to the sample and subsequently displayed. Additional pulses with the same amplitude, but longer in time, are then applied with regular PFM visualization at intervals. Thus, a series of images showing sample switching can be obtained.

Contact resonance PFM

Remembering that in PFM, an alternating current bias of a certain frequency causes deformation of the sample material at the same frequency, the system can be considered as a controlled harmonic generator. As such, there is a resonance as a function of the excitation frequency [14]. As a rule, contact resonance ranges from a few KHz to a frequency that is several times higher in frequency than the first free harmonic in the air used cantilever. However, the disadvantage is that the contact resonance depends not only on the dynamic response of the cantilever, but also on the elastic modulus of the sample material that is in direct contact with the tip of the probe, and, therefore, can change when scanning in different areas. This leads to a change in the measured amplitude and therefore is undesirable. One way to circumvent the inherent flaws of the contact resonance PFM is to change the excitation frequency in order to hide or track changes in the frequency of the contact resonance. This feature developed by Asylum Research called Dual ACTM Resonance Tracking (DART), uses two limiting frequencies on either side of the peak of the contact resonance and, thus, can sense changes in the position of the peak. The alternating current bias excitation frequency can then be appropriately adapted to maintain the gain of the signal resulting from contact resonance.

Switching Spectroscopy (SS) PFM

In this method, the area under the tip of the PFM switches with the simultaneous formation of a hysteresis loop, which can be analyzed to obtain information about the properties of the sample. A series of hysteresis loops are obtained over the entire surface of the sample to display the switching characteristics as a function of position. Thus, an image representing switching properties such as coercive voltage, residual polarization, imprint and switching work among others, in which each pixel displays the required data from the hysteresis loop obtained at this point, can be displayed. This allows you to compare the spatial analysis of switching properties with the sample topography.

Technique strip excitation

The strip excitation technique for scanning probe microscopy uses a precisely defined waveform that contains certain frequencies to excite a cantilever or sample in

an atomic-force microscope to extract additional information and more reliable information about the sample. There are many details and difficulties associated with the introduction of this technology. Therefore, it is necessary to have a user-friendly interface that will allow the ACM operators to access this methodology. This software allows atomic force microscope users to easily create complex waveform excitation signals, adjust the microscope scanning conditions, adjust the input and output electronics to generate a signal as a voltage signal and record the system response, perform analysis on the resulting response and display the measurement results.

Benefits

- High resolution on a nanometer scale;
- Simultaneous acquisition of topography and piezoelectric response ;
- Allows you to manipulate ferroelectric domains;
- Non-destructive analysis method;
- Simple and fast sample preparation is required.

Disadvantages:

- Scanning can be slow, for example, tens of minutes;
- Tip wear changes surface interaction and can affect contrast;
- Limited to the side range of the AFM, i.e. approximately $100 \times 100 \mu\text{m}^2$;
- Electromechanical behavior cannot be associated with piezo/ferroelectricity phenomena.

The PSM measurements were performed on an Ntegra Prima atomic force microscope (NT-MDT, Russia) (Fig. 7). Measurements were carried out using cantilevers coated Pt: NSG03/TiN (the resonant frequency is 90 kHz, the force constant is 1.74 N m^{-1}) and FMG01 (resonant frequency is 70 kHz, the force constant is 3 H m^{-1}) produced by NT-MDT (Russia). The measurements were carried out at a frequency of 734 kHz with an amplitude of 2.5–10V.

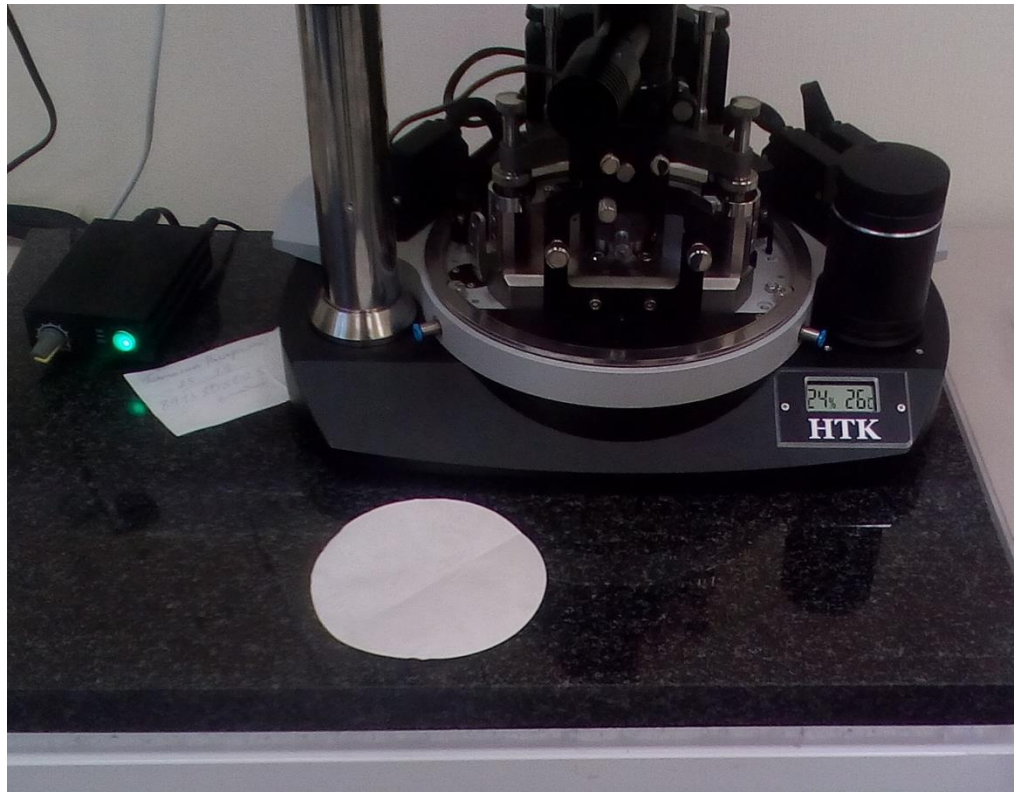


Figure 7 – An image of used PFM

The PFM signal, averaged over three different locations on the same sample, was used to calculate the average amplitude of the piezoelectric response. The vertical piezoelectric response was calibrated using the sensitivity to cantilever deflection obtained from the force-displacement curve.

References

1. Huang L. et al. Preparation of PVDF/graphene ferroelectric composite films by in situ reduction with hydrobromic acids and their properties // RSC Adv. 2014. Vol. 4, № 85. P. 45220–45229.
2. Liu F. et al. Effect of processing method on the dielectric behavior of graphene oxide/PVDF nanocomposites // 2013 IEEE International Conference on Solid Dielectrics (ICSD). IEEE, 2013. P. 919–922.
3. Wu L. et al. Improved energy harvesting capability of poly(vinylidene fluoride) films modified by reduced graphene oxide // J. Intell. Mater. Syst. Struct. 2014. Vol. 25, № 14. P. 1813–1824.
4. Loryuenyong V. et al. Preparation and characterization of reduced graphene oxide sheets via water-based exfoliation and reduction methods // Adv. Mater. Sci. Eng. 2013. Vol. 2013.
5. El Achaby M. et al. Preparation and characterization of melt-blended graphene nanosheets-poly(vinylidene fluoride) nanocomposites with enhanced properties // J. Appl. Polym. Sci. 2013. Vol. 127, № 6. P. 4697–4707.
6. Gallego-Perez D. et al. Versatile methods for the fabrication of polyvinylidene fluoride microstructures // Biomed. Microdevices. 2010. Vol. 12, № 6. P. 1009–1017.
7. Nakagawa K., Ishida Y. Annealing effects in poly(vinylidene fluoride) as revealed by specific volume measurements, differential scanning calorimetry, and electron microscopy // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1973. Vol. 11, № 11. P. 2153–2171.
8. Güthner P., Dransfeld K. Local poling of ferroelectric polymers by scanning force microscopy // Appl. Phys. Lett. 1992. Vol. 61, № 9. P. 1137–1139.
9. Rodriguez B.J. et al. Electromechanical imaging of biomaterials by scanning probe microscopy // J. Struct. Biol. 2006. Vol. 153, № 2. P. 151–159.
10. Kalinin S. V et al. Local polarization dynamics in ferroelectric materials //

- Reports Prog. Phys. 2010. Vol. 73, № 5. P. 56502.
11. Kalinin S. V et al. Electromechanical imaging of biological systems with sub-10nm resolution // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 87, № 5. P. 53901.
 12. Jiang P. et al. Electromechanical Coupling of Murine Lung Tissues Probed by Piezoresponse Force Microscopy // ACS Biomater. Sci. Eng. 2017. Vol. 3, № 8. P. 1827–1835.
 13. Gruverman A. et al. Direct studies of domain switching dynamics in thin film ferroelectric capacitors // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 87, № 8. P. 82902.
 14. Harnagea C. et al. Contact resonances in voltage-modulated force microscopy // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 83, № 2. P. 338–340.