

Vilniaus universiteto
Fizikos fakulteto

Simonas Švedarauskas

EPOKSIDINĖS DERVOS KOMPOZITŲ SU NANOINTARPAIS DIELEKTRINĖS SAVYBĖS

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Telekomunikacijų fizikos ir elektronikos
studijų programa

Studentas

Simonas Švedarauskas

Leista ginti

2019-05-24

Darbo vadovas

Dr. Jan Macutkevič

Taikomosios elektrodinamikos ir
telekomunikacijų instituto direktorius

Prof. J. Matukas

Vilnius 2019

Turinys

Ivadas.....	3
Literatūros apžvalga	3
Anglies nanovamzdeliai ir jų taikymas.....	3
Elektrinė perkoliacija	5
Maksvelo – Vagnerio efektas	6
Kompozitų su laidžiomis nanodalelėmis elektrinės savybės.....	7
Tyrimo metodika ir tiriamos medžiagos	11
Kompozitų su DSANV gaminimas	11
Kompozitų su TGS kristalu gaminimas.....	12
Kompozitų su cinko ir geležies oksidu gaminimas.....	13
Matavimai 20 Hz – 1 MHz dažnių diapazone	14
Matavimai bendraašės linijos metodu	15
Rezultatai ir jų aptarimas.....	18
Epoksidinės dervos ir aukso nanodalelių kompozitai.....	18
Epoksidinės dervos ir anglies nanovamzdelių kompozitai.....	24
Epoksidinės dervos kompozitai su TGS, Fe ₃ O ₄ ir ZnO užpildu.....	27
Išvados.....	33
Literatūros sąrašas	34
Summary.....	35

Įvadas

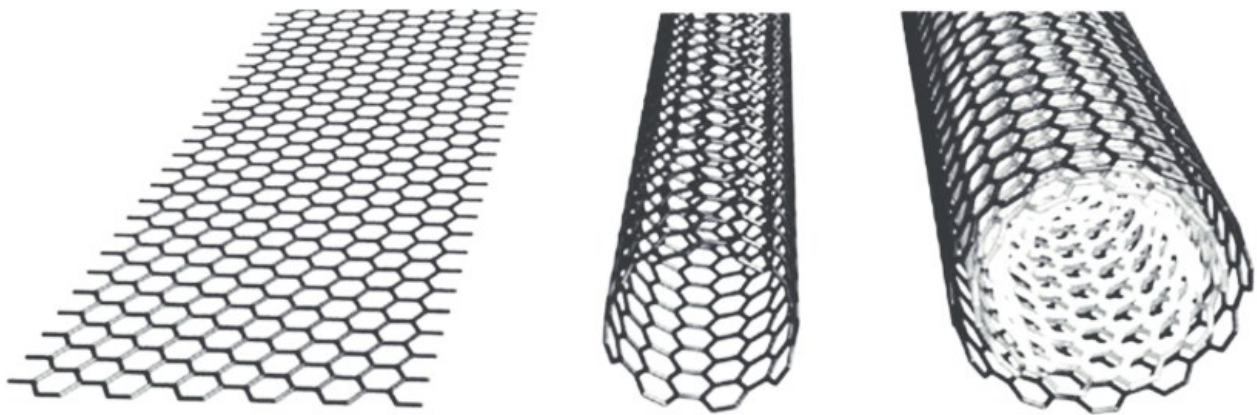
Kompozitai su dielektrine polimerine matrica ir užpildyti skirtingos rūšies laidžiais intarpais dėl savo išskirtinių savybių yra ypatingo dėmesio objektas. Šiame darbe yra tiriami epoksidinės dervos kompozitai užpildyti įvairiomis dalelėmis: daugiasieniais anglies nanovamzdeliais, aukso nanodalelėmis, TGS dalelėmis, geležies oksido (Fe_3O_4) ir cinko oksido nanodalelėmis. Šio darbo tikslas: ištirti epoksidinės dervos kompozitų su įvairiais nanointarpais elektromagnetinės savybės plačiame dažnių intervale. Tiriamas elektrinės perkoliacijos reiškinys, kada izoliatoriais esantys kompozitai tampa laidūs priklausomai nuo kompozito sudėties ir tarpų koncentracijos. Tyrimai atlikti nuo 20 Hz - 1 MHz naudojantis LCR matuokliu, o 10 MHz - 3 GHz dažnių intervale bendraašės linijos metodu.

Literatūros apžvalga

Anglies nanovamzdeliai ir jų taikymas

Anglies nanovamzdeliai (ANV) yra tuščiaviduriai cilindrinės formos nanodariniai. Jie sudaryti iš vieno ar daugiau grafeno sluoksnių (vienasieniai anglies nanovamzdeliai – VANV; daugiasieniai anglies nanovamzdeliai – DSANV) ir turi uždarus arba atvirus galus. [1, 2] Tobulos sandaros ANV turi anglies atomus, susijungusius heksagoninėje gardelėje (išskyrus vamzdelių galus), o defektuoti ir masiškai gaminami ANV gardelėse turi pentagonines, heptagonines ir kitas defektuotas struktūras, kurios paprastai suprastina šių darinių panaudojimo savybes. VANV ir DSANV diametrai yra tipiškai nuo 0,8 iki 2 nm ir nuo 5 iki 20 nm atitinkamai, nors DSANV diametras gali viršyti ir 100 nm. ANV ilgis gali būti nuo 100 nm iki kelių centimetrų – tokios dimensijos peržengia molekulinę ir makroskopinę skales. Kalbant apie skersinį ANV pjūvį, tai elastinis modulis siekia 1 Tpa, o tempimo stipris siekia 100 GPa individualiems ANV [3]. Šis stipris yra virš 10 kartų didesnis nei bent kurio industrinio pluošto. DSANV tipiškai turi metališkų savybių ir gali praleisti srovę iki 10^9 A/cm^2 . Individualūs ANV gali turėti metališkų arba puslaidininkinių savybių priklausomai nuo grafeno gardelės orientacijos vamzdelio ašiai ir tai

vadinama chiraliskumu. Individualūs ANV gali turėti šiluminį laidumą iki $3500 \frac{1}{m K}$ (matuojant kambario temperatūroje), o įvertinus vamzdelio sienos plotą – tai ši vertė viršija deimanto šilumos laidumą [4]. Intensyvus ANV tyrinėjimas prasidėjo devintojo dešimtmečio pradžioje, kai pirma kartą buvo susintetinta dariniai, kurie dabar yra žinoma kaip DSANV, nors tuščiavidurės anglies nano gyslos buvo aprašytos jau penktame dešimtmetyje. Tačiau komerciniame panaudojime ANV pradėti sparčiau naudoti tik praeitame dešimtmetyje. Nuo 2006 pasaulinė ANV gamyba padidėjo bent jau 10 kartų, tuo pačiu publikuotų mokslinių straipsnių ir patvirtintų patentų kiekis toliau auga. Dauguma ANV yra naudojami įvairiuose kompozituose ir plonasluoksniuose dangose, kurios naudoja chaotiškai išsidėsčiusius ANV. Tvarkingai išsidėsčiusių ANV struktūrų, kurios primena sulygiuotus miškus, siūlai ir lapai demonstruoja perspektyvas išryškinti tokias individualias ANV savybes, kaip formos atsistatymas, sausa adhezija, stiprus slopinimas, tetrahercinė poliarizacija, didelės eigos paleidimas, beveik idealaus juodo kūno absorbcija ir termoakustinė garso emisija [5]. Tačiau šiuo metu pasiektos mechaninės, terminės ir elektrinės ANV makrostruktūrų savybės yra kur kas prastesnės nei individualių ANV. Tuo pačiu dideliu produkcijos mastu gaminami ANV jau dabar yra plačiai naudojami įvairiuose produktuose.



1 Pav. Kairėje – grafenas, viduryje – vienasluoksnis anglies nanovamzdelis, dešinėje – daugiasienis anglies nanovamzdelis.

Elektrinė perkoliacija

Perkoliacijos teorija apibūdina objektų ryšius struktūrose ir šių ryšių įtaką sistemų savybėms. Perkoliacijos modeliai yra sėkmingai taikomi apibūdinant polimerų kompozitų elektrines savybes, kuriose yra matomas aiškus kompozito savybių pakitimas sandūroje iš izoliatoriaus į laidininką, kai yra didinamas užpildo kiekis. Yra eksperimentiškai ir teoriškai nustatyta, jog makroskopinis elektrinis laidumas didėja geometrine progresija (Lyg. 1).

$$\sigma \approx \sigma_0(\Phi - \Phi_c)^t \quad (1)$$

čia σ_0 – priešeksponentinis faktorius, priklausantis nuo užpildo laidumo, jų kontaktų varžos ir ryšių topologijos.

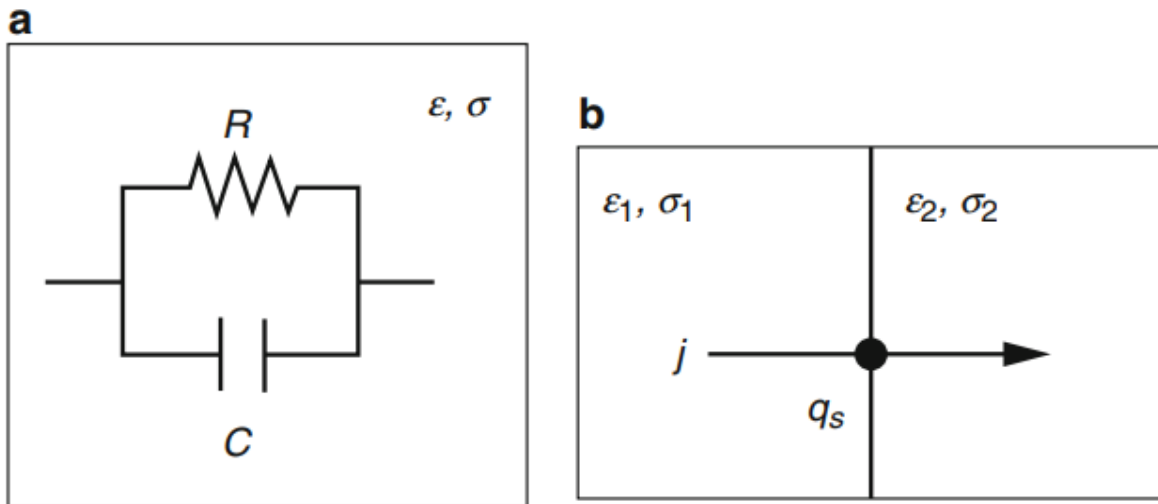
Kritinė eksponentė, t , priklauso nuo sistemos ryšių stiprumo ir dažniausiai yra nuo 1,33 iki 2 dvimatėms ir trimatėms sistemoms atitinkamai. [6, 7] Tačiau buvo nustatyta atveju kada ši vertė buvo lygi net iki 10. Šios eksponentės variacija iki šiol nėra pilnai suprasta ir ištirta, nors yra tyrimų, kurie teigia, jog tam gali turėti įtakos kompleksinis tuneliavimo mechanizmas kompozituose. Elektrinė perkoliacija polimerų kompozituose, turinčiuose pailgos formos užpildus, stipriai priklauso nuo užpildo, santykio - ilgis/skersmuo L/D , elektrinių savybių ir užpildo dispersijos. Taip pat ji priklauso nuo nanokompozitų mikrostruktūrų, kurios turi didelės įtakos užpildo dispersijai ir orientacijai polimero matricoje. Labai didelis perkoliacijos slenksčio ribos išsibarstymas gali būti dėl dispersijos nevienodumo kompozito mikrostruktūroje [8]. Tai labai aiškiai matoma nanovamzdelių turinčiuose kompozituose, dėl plačių nanovamzdelių savybių - nuo panašių į puslaidininkius iki metališkų, ir dėl to, jog labai sunku vienodai išdisperguoti nanovamzdelius polimerų matricose. Perkoliacijos fenomenas buvo intensyviai studijuotas nuo penkto dešimtmečio. Pirmieji perkoliacijos modeliai buvo pagrįsti gardelės struktūra, kurioje yra labai tikslios, periodiškos pozicijos. Gardelės struktūros buvo tiriamos analitiškai 1D ir 2 D sistemose ir Monte Karlo simuliacijose 3D sistemose. Šios studijos yra naudingos, kai reikia prognozuoti izoliatoriaus - laidininko perkoliacijos slenksčių realiose, pailgų užpildų turinčiose sistemose. Šios sistemos gali būti pluoštu sustiprinti polimerų kompozitai ir ankstesni polimerų

nanokompozitai, turintys ANV ir metalų nanovielų. Nuo aštunto dešimtmečio atlikti intensyvūs analitiniai ir skaičiavimo tyrimai vamzdelių arba pagaliukų formos užpildų turintiems kompozitams tirti. Pagrindinis perkoliacijos teorijos klasifikavimo kriterijus yra geometrinių ryšių susidarymas, lemiantis elektrinį laidumą. Nors dalelės polimerų nanokompozituose gali būti atskirtos polimero sluoksniu, tačiau perkoliacijos riba vis tiek gali būti pasiekama. Šiuo atveju geometrinis ryšys ir elektrinis laidumas nėra proporcingi ir elektrinis transportas vyksta pagrįdė per kvantinį tuneliavimą ir elektronų šokinėjimą per polimerą. Nepaisant to, polimerų kompozitų sistemos dažniausiai atitinka perkoliacijos teoriją, demonstruoja klasikinę laidumo priklausomybę nuo užpildo koncentracijos.

Maksvelo – Vagnerio efektas

Makroskopinės elektrinės medžiagų savybės yra charakterizuojamos dvejais fizikiniais parametrais. Tai yra dielektrinė konstanta ϵ ir laidumas σ . Santykis $\tau = \epsilon/\sigma$ parodo relaksacijos trukmę - ji parodo laisvų krūvininkų pusiausvyros nusistovėjimo medžiagoje trukmę, taip nurodo medžiagos elektrines savybes. Krūvio susidarymas yra galimas tarp dviejų medžiagų, turinčių skirtingas relaksacijos trukmes. Šis efektas vadinamas Maksvelo – Vagnerio vardu, šis efektas pastebimas labai įvairiose daugiakomponentėse medžiagose, kaip metalas – izoliatorius, metalas – puslaidininkis ar izoliatorius – puslaidininkis ir kitose. Galima pridurti, jog palei Maksvelo elektromagnetinę teoriją, suminė srovė, tekanti per organinę medžiagą susideda iš laidumo srovės ir Maksvelo poslinkio srovės. Kitaip pasakius – egzistuoja to srovės tekėjimo keliai. Geriausiai situacija yra apibūdinama naudojant paraleliškai ekvivalentišką modelį (Pav. 2), kur varža R atitinka laidumo srovės kelią, o kondensatorius C atitinka Maksvelo poslinkio srovės kelią. Šiems elementams galima atitinkamai parašyti formules: $R = l/A\sigma$, o $C = \epsilon A/l$, kur A – skerspjūvis, l – kelio ilgis, tai relaksacijos trukmė $\tau = \epsilon/\sigma = RC$ parodo ekvivalentinės grandinės atsako trukmę.

[14]



2 Pav. Medžiagos ekvivalentiška gradinė – a, Maksvelio – Vagnerio efektas - b.

Kompozitų su laidžiomis nanodalelėmis elektrinės savybės

Dielektrinių polimerinių matricų kompozitinės medžiagos, užpildytos laidžiais priedais, yra plačiai studijuojamos šiandieniniame medžiagų moksle. Pagrindinės priežastys tai galimybė keisti medžiagos savybes ir pakankamai paprasta paruošimo procedūra. Labiausiai populiarūs užpildai tai grafitas, panašios struktūros anglinės medžiagos, anglies nanovamzdeliai, svogūno formos anglies struktūros ir grafitinės nanolėkštelės. Kai polimerinės matricos yra užpildytos nano anglies tarpais gauti kompozitai demonstruoja pagerintas dielektrines, laidumo, šilumines ir mechanines savybes. Tuo pačiu kompozitai su feroelektriniais tarpais yra plačiai studijuojami. Egzistuoja plati galimų panaudojimo sričių gama mikroelektronikoje: mikrobangų substratai, 3D antenos, įterpti kondensatoriai ir induktoriai ir elektromagnetiniai skydai. [11]

Kuriant kompozitus, susidedančius iš anglies ir feroelektrikų užpildų polimerų matricoje, galima suderinti dviejų tarpų gerąsias savybes. Pora autorių išties pademonstravo reikšmingus elektromagnetinių bangų sugerties padidėjimus tokiose sistemose. Be to pridėdant dar trečią užpildą į nanoanglies - polimerų kompozitus galima drastiškai pakeisti anglies dalelių išsidėstymą ir tuo pačiu dielektrines savybes. [12] Triglicino sulfatas TGS yra vienas iš labiausiai ištyrinėtų

feroelektrinių kristalų su antros rūšies feroelektrinio fazinio virsmo temperatūra arti 322 Kelvinų. Šis feroelektrinis fazinis virsmas yra tvarkos-netvarkos tipo su stipria dielektrine dispersija mikrobangų dažnio ruože su tipišku kritinio sulėtėjimo efektu. [13] TGS kristalas taip pat turi dideles dielektrines skvarbos vertes, optimalius pjezoelektrinį ir piroelektrinį koeficientus, ir dėl to šį kristalą galima labai plačiai panaudoti, įskaitant labai jautrius infraraudonus jutiklius. Taip pat žinoma, jog polikristališkumas, drėgmė ir legiravimas organinėmis arba neorganinėmis priemaišomis gali iš esmės paveikti TGS kristalo savybes. Todėl verta tirti galimybę kurti kompozitines medžiagas epoksidinės dervos pagrindu pripildytas su TGS dalelėmis ir laidžiais užpildais. Kadangi TGS kristalo dalelės yra epoksidinės dervos matricos viduje, tai kristalitimai yra apsaugomi nuo aplinkos drėgmės, o pridodant įvairius kiekius užpildų dielektrinės ir ultragarsinės savybės gali būti kontroliuojamos ir visas kompozito ruošimo būdas yra labai pigus.

Dvi modelių klasės buvo sukurtos tirti kompleksinio laidumo $\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) - i\sigma''(\omega)$ ir kompleksinės skvarbos $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$ priklausomybes nuo dažnio (ω – kampinis dažnis) perkoliacijos sistemoms: (i), ekvivalentinės grandinės modelis, kuris perkoliacijos sistemą modeliuoja kaip atsitiktinai išsidėsčiusių talpų ir varžų visumą (alternatyviai: varžos – izoliatoriai, varžos - superlaidininkai, laidininkai - izoliatoriai ir t.t.) ir (ii) modelis pagrįstas krūvių nešėjų difuzija perkoliacijos klasteriuose.

Dviejų komponentų sistemoms - aukšto laidumo perkoliacijos klasteriai (σ_1) patalpinti matricose, kuri yra žymiai mažesnio laidumo ($\sigma_1, \sigma_2 \ll \sigma_1$) - makroskopinis efektinis laidumas arti perkoliacijos šuolio ribos p_c gali būti užrašytas:

$$\sigma(p, \omega) \propto \sigma_1 |p - p_c|^t \Phi_{\mp} \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} |p - p_c|^{-(t+s)} \right), \quad (2)$$

kur p laidžiojo užpildo koncentracija, Φ_+ ir Φ_- žymi didinimo funkcijas $p > p_c$ ir $p < p_c$ atitinkamai, o s ir t yra kritinės eksponentės. Kai perkoliacinę sistemą laikome atsitiktinai išsibarsčiusių varžų ir talpų mišinį ir kai būdinga relaksacijos trukmė yra $\tau = 1/\omega_0 = RC$, formulę galima aprašyti taip:

$$\sigma^*(p, \omega) \propto \frac{1}{R} |p - p_c|^t \Phi_{\mp} \left(\frac{i\omega}{\omega_0} |p - p_c|^{-(t+s)} \right), \quad (3)$$

Viena svarbiausia modelio išraiška (Lyg. 4) yra kritinė trukmės:

$$\tau_c(p) \propto \frac{1}{\omega_c(p)} \propto \frac{1}{\omega_0} |p - p_c|^{-(t+s)}, \quad (4)$$

kuri diverguoja, kai yra priartėjima prie perkoliacijos šuolio ribos iš abiejų pusių. Statinėje ar nuolatinės srovės (nulinio dažnio) aplinkoje talpos tampa izoliatoriais ir RC modelis tampa laidininko - izoliatoriaus modeliu. Nuolatinės srovės laidumo (σ_{DC}) priklausomybė nuo užpildo koncentracijos (p) arti perkoliacijos šuolio ribos gali būti aprašyta taip:

$$\sigma_{DC}(p) \propto (p_c - p)^{-s}, \quad (5)$$

Kai užpildo koncentracijos yra žemiau perkoliacijos slenksčio ($p < p_c$) ir

$$\sigma_{DC}(p) \propto (p_c - p)^{-t}, \quad (6)$$

kai užpildo koncentracijos yra aukščiau perkoliacijos slenksčio ($p > p_c$). Nuolatinės srovės laidumo ir realios dielektrinės skvarbos dalies priklausomybėms nuo dažnio ties perkoliacijos slenksčiu Bergman ir Imry išvedė šiuos dėsnius (Lyg. 7, 8) :

$$\sigma'(\omega) \propto \omega^{\frac{t}{t+s}}, \quad (7)$$

$$\varepsilon'(\omega) \propto \omega^{-\frac{t}{t+s}} \quad (8)$$

Kompozitų statinei skvarbai $\varepsilon'(\omega \rightarrow 0)$ buvo nustatyta:

$$\varepsilon_s(p) \propto |p - p_c|^{-s}, \quad (9)$$

Abiems atvejams ($p > p_c$; $p < p_c$). Pagal pastarąją formulę tikėtina, kad statinė skvarba, diverguos ties perkoliacijos slenksčiu .

Kaip jau anksčiau minėta, alternatyvūs ‘ekvivalentinės grandinės’ modeliams yra kiti modeliai, pagrįsti krūvio nešėjų judėjimu perkoliacijos sistemose. Šių modelių klasė tiesiogiai nemodeliuoja talpų (pvz. apibūdinti tarpus tarp klasterių), tačiau poliarizacijos efektai yra inkorporuoti naudojant baigtines laiko trukmes, reikalingas krūviams judėti per perkoliacijos sistemos klasterius. Laidumo priklausomybė nuo dažnio yra apibūdinta laidžių sričių difuzija per perkoliacijos klasterius. Koreliacijos trukmė τ_ξ , kuri apibūdina krūvio lėkio trukmę per klasterį su koreliacijos ilgiu ξ , išreikšta:

$$\tau_\xi \propto \xi^{d_w} \propto |p - p_c|^{-v d_w}, \quad (10)$$

eksponentė d_w yra atsitiktinio kelio efektyvusis fraktalinis dimensiškumas (difuzijos eksponentė) ir v yra koreliacijos ilgio koncentracijos priklausomybės eksponentė. Koreliacijos ilgio eksponentės skaitinė vertė trimačiai perkoliacijai buvo ištirta ir nustatyta, jog ji lygi apie $v \cong 0.88$. Anksčiau dvimačiam modeliui ši eksponentė buvo lygi $v = 4/3$. Vertė τ_ξ didėja ties sąlyga $p < p_c$ ir mažėja $p > p_c$. Ties dažniais $\omega < \omega_\xi$ ($\omega_\xi = 1/\tau_\xi$) krūvio nešėjų difuzijos judėjimo ilgio skalė yra kur kas didesnė nei vidutinis klasterio ilgis ir krūvio nešėjai gali pralėkti per kelis klasterius per vieną periodą. Dažniams, didesniems nei ω_ξ , krūvio nešėjai pralekia tik per klasterio dalį per vieną periodą. Kompozitų statinės skvarbos priklausomybė arti perkoliacijos slenksčio gali būti aprašoma:

$$\varepsilon_s \propto |p - p_c|^{-2v+\beta}, \quad (11)$$

$p < p_c$ ir $p > p_c$ sąlygoms, kur β yra perkoliacijos eksponentė, kuri charakterizuoja, jog regionas priklauso begaliniam klasteriui, kai $p > p_c$. Svarbu pažymėti, kad pastaroji išraiška yra ta pati, kaip ir ankstesniame modelyje, kai $s' = 2\nu - \beta$. Skaitinė vertė, šiai kritinei eksponentei trimatėje erdvėje buvo atrasta lygi $s' = 1.33 \pm 0.01$.

Tyrimo metodika ir tiriamos medžiagos

Kompozitų su DSANV gaminimas

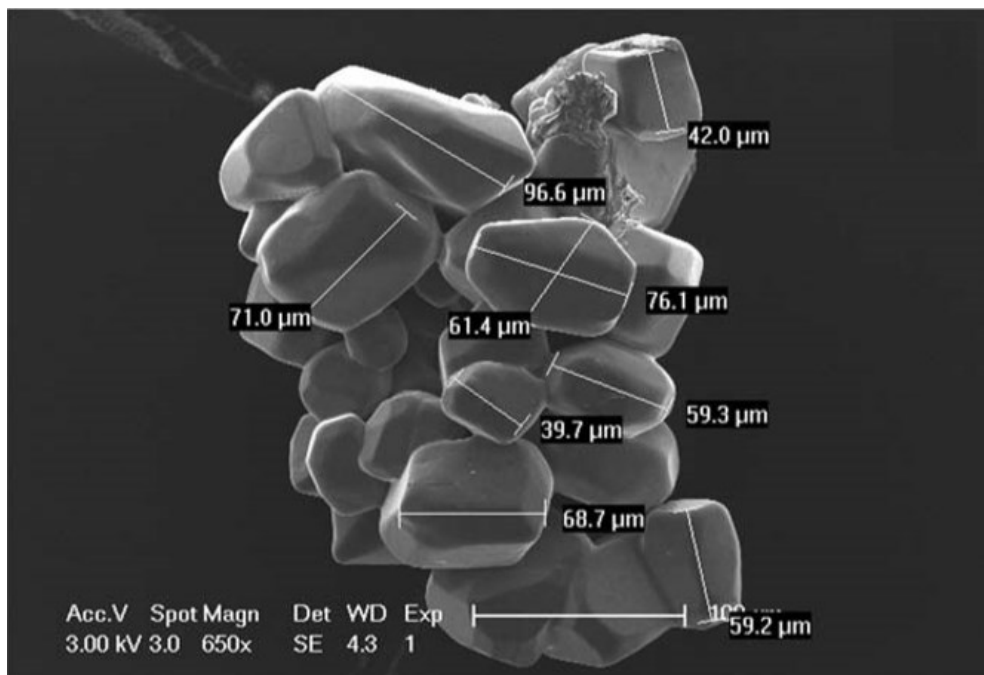
DSANV buvo susintetinti naudojantis CVD technika [9]. DSANV turi 30 nm diametrą ir apie 10 – 20 nm ilgį. Buvo naudota D.E.R. 321 (Dow Chemical) kaip polimero matrica, ortho-cresyl-glycidyl eteris praskiestas standartiniu bisfenoliu-A labai mažos klampos (500–700 mPa s prie 25 °C) skystos epoksidinės dervos terpėje. Polietileno poliaminas (PEPA, 200–300 mPa s prie 25 °C) buvo naudotas kaip kietiklis. Paprastas sonocheminis metodas buvo naudojamas in situ ANV paviršiaus modifikavimui vieno žingsnio procese. Nepažeisti DSANV buvo mechaniškai disperguoti 30 minutes naudojant 9000 apsukas skystoje epoksidinėje dervoje ir kitu atveju polietileno-poliamino kietiklyje. Taip gautos dvi dispersijos: DER321/DSANV ir PEPA/ DSANV turintys įvairias nanovamdelių koncentracijas.

Paskui dispersijos buvo paveiktos intensyvios ultragarso spinduliotės (250 W, 60 minučių trukme), 40 °C temperatūroje tam, kad epoksidinės dervos ir kietiklio polimeras geriau susijungtų su ANV grandinių paviršiais. Taip buvo gauta amino-DSANV (DSANV-a) ir epoksi-DSANV (DSANV-e) kompleksai. Dispersijos buvo sukietintos sumaišant jas santykiu 70:30 (DER321:PEPA). Kietėjimas užtruko 2 valandas kambario temperatūroje, ir sekant kaitinimui ties 100 °C dvi valandas. To pasekoje buvo paruošti 1 mm storio epoksi-DSANV (ER/MWCNT-e) ir amino- DSANV (ER/ MWCNT-a) kompleksiniai pavyzdžiai su skirtingomis DSANV koncentracijomis 0.03 sv.% - 0.3 sv.%. Kaip jau buvo ištirta ankstesniuose tyrimuose ER/MWCNT-e nuolatinės srovės laidumas didesnis nei ER/ MWCNT-a, taip pat ir perkoliacijos riba buvo pastebėta ties didesne DSANV koncentracija: 0.03–0.05 sv.% ir 0.05–0.08 sv.%

ER/MWCNT-e ir ER/MWCNT-a atitinkamai. [10] Buvo naudojama termogravimetrinė analizė, masių spektrometrija ir Ramano spektroskopija įvertinti ER/MWCNT-e ir ER/MWCNT-a kompleksų sąveiką tarp komponentų. Labsysis Evo 1600 instrumentas buvo naudotas fiksuoti termogramas nuo kambario temperatūros iki 1000 °C. Kaitinimo tempas buvo 10 °C/min oro aplinkoje ties 20 mL/min srautu, analizuojant dujas masių spektrometrijos būdu su OminStar Preffer spektrometru. Buvo aptiktos šios dujinės fazės: O₂, N₂, NH₃, H₂O, CO₂ ir etanolis. Kompozitų su aukso dalelėmis gaminimas buvo analogiškas kompozitų su DSANV gamybai.

Kompozitų su TGS kristalu gaminimas

TGS kristalas pirmiausia buvo ištirpintas distiliuotame vandenyje. Toliau TGS tirpalas buvo išgarintas per naktį krosnyje ties 90 °C laipsnių temperatūra. Po to kai pilnai išgaravo vanduo, kietas likutis buvo surinktas ir sutrintas trintuvėje per 2-3 minutes. To pasekoje buvo gauta TGS kristalo pudra. Naudojantis skenuojančiu elektroniniu mikroskopu vidutinė išmatuota TGS kristalo dalelė buvo apie 50 μm dydžio (Pav. 3).



3 Pav. TGS kristalaitai.

Kompozitas buvo paruoštas tokia eiga: Fe_3O_4 ir TGS dalelės buvo veikiamos ultragarsu izopropanolio alkoholyje tris valandas. Toliau nugarinta epoksi derva (Buehler EpoThin 2) buvo įmaišyta į tirpalą ir mišinys buvo dar kartą paveiktas ultragarsu vieną valandą. Homogeniškas tirpalas buvo kaitinamas 60 - 70 °C laipsnių temperatūroje kol pilnai išgaravo alkoholis. Po to sistema buvo veikiamą ultragarsu dar viena valanda. Kai homogenizavimas buvo baigtas, antroji epoksidinės dervos komponentė buvo įmaišyta ir mišinys buvo atsargiai maišomas 5 minutes ir po to perpilamas į mėginių formeles. Formelės išdžiuvo per naktį kambario temperatūroje po to papildomai buvo kaitinamos 5 valandas 80 °C laipsnių temperatūroje. Tiriant skenuojančiu elektronų mikroskopu buvo įsitikinta, jog mišinys buvo gerai išmaišytas. Perkoliacijos kelių tarp TGS kristalų kompozite nebuvo aptikta.

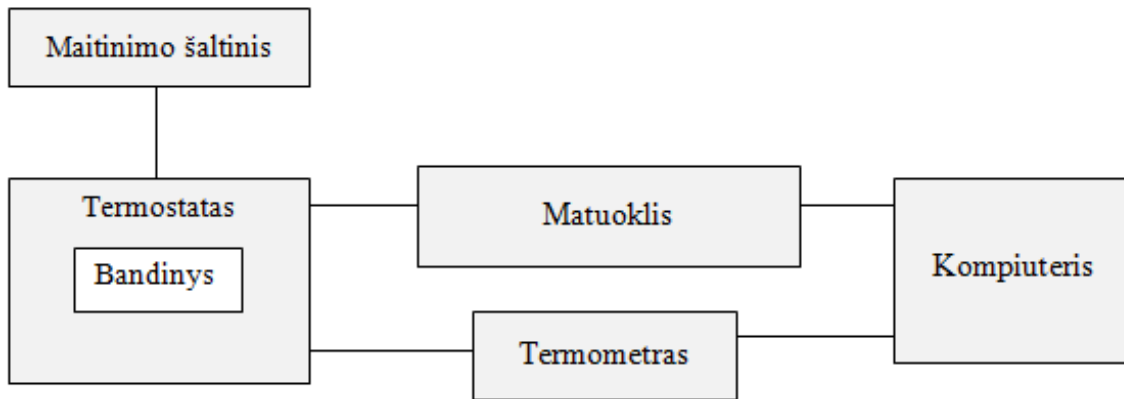
Kompozitų su cinko ir geležies oksidu gaminimas

30 – 100 nm dydžio cinko dalelės buvo nupirktos iš Alfa Aesar, Chicago IL. 30 nm dydžio frakcijos agregatai buvo atskirti centrifuguojant (3000 g) izopropanolio suspensijoje ir po to buvo naudoti kaip užpildas. [15] Kompozito gaminimas susidėjo iš kelių žingsnių: pirmiausia ZnO nanodalelės buvo disperguotos izopropanolyje ir veikiamos ultragarsu tam, kad susmulkinti didelius aglomeratus. Buvo naudotas Cole Parmer High Intensity 750 W Ultrasonic Processor (20 kHz dažniu) ultragarso procesorius, turintis rago formos ultragarso šaltinį, kuris leidžia efektyviai perteikti energiją į mėginį. Paskiau ZnO buvo sumaišytas su neišdžiuvusią epoksi derva, o izopropanolio tirpalas buvo išgarintas vakuumu. [16] Tokia paruošimo procedūra leidžia tinkamai paruošti nanokompozitus su geru išmaišymo lygiu. Tai buvo įrodyta naudojant optinį mikroskopą ir stebint fotoiluminisensinį spinduliavimą apšvitinant UV šviesa naudojant Olympus IX71 mikroskopą.

Geležies oksido mėginiai buvo paruošti analogiškai, šių dalelių dydis yra 20 – 30 nm ribose.

Matavimai 20 Hz – 1 MHz dažnių diapazone

Žemų dažnių 20 Hz – 1 MHz diapazone, LCR HP4284 matuokliu buvo matuojami bandinio talpa C_s ir nuostolių tangentas $\text{tg } \delta$. Struktūrinė matavimo schema pavaizduota (Pav. 4).



4 Pav. Struktūrinė matavimų stendo schema.

Sukurti kontaktą tarp priešingų bandinio pusių buvo naudojama sidabro pasta. Kadangi matavimų dažnis neviršija 1 MHz, tai jungiamųjų laidų ir kontaktų induktyvumo bei varžos galima nepaisyti. Kompleksinė dielektrinė skvarba buvo apskaičiuota pagal plokščio kondensatoriaus formules (Lyg. 1):

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{d}, \quad (12)$$

$$C_s - C_0 = \frac{\varepsilon_0 S}{d} (\varepsilon - 1), \quad (13)$$

čia C_s – sistemos su bandiniu talpa, C_0 – sistemos be bandinio talpa, d - bandinio aukštis, S – bandinio kontaktinių paviršių plotas, ε_0 - vakuomo dielektrinė skvarba. Žinodami, kad:

$$\text{tg } \delta = \varepsilon' / \varepsilon'', \quad (14)$$

$$tg\delta = \frac{C'_{css}tg\delta_{ss} - C_{c0}tg\delta_0}{C'_{css} - C_{c0}} + 1, \quad (15)$$

galime rasti kompleksinės dielektrinės skvarbos realiąją bei menamąją dalis:

$$\varepsilon' = \frac{(C'_{css} + C_{c0})d}{\varepsilon_0 S_s} + 1, \quad (16)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \left(\frac{C_s tg\delta_s - C_0 tg\delta_0}{C_s - C_0} \right), \quad (17)$$

kur C'_{css} ir $tg\delta_{ss}$ yra atitinkamai talpa ir nuostolių tangentas sistemos su bandiniu, C_{c0} ir $tg\delta_0$ yra talpa bei nuostolių tangentas sistemos be bandinio, S_s yra bandinio vieno kontaktinio paviršiaus plotas.

Bandinio vieno kontaktinio paviršiaus plotas S_s turėtų būti žymiai didesnis už aukščio kvadratą d^2 tam, kad bandinio kraštuose susidarančių laukų įtaka būtų nereikšminga. Temperatūros matavimui naudota varinė termopora, pastoviu temperatūros kitimo intervalu apie 1 K/min., šaldymui naudojant skystą helį arba azotą.

Matavimai bendraašės linijos metodu

Bendraašės linijos metodas yra patogiausias dielektrinei spektroskopijai 1 MHz – 3 GHz dažnių diapazone [4]. Matavimams buvo naudota E8363 vektorinis analizatorius. Bandinys buvo padėtas koaksalinės linijos gale tarp vidinio laidininko bei trumpo stūmoklio taip suformuojant kondensatorių. Bendraašė linija yra plačiauostė radijo signalų sistema. Žemesnių dažnių srityje šis metodas gali būti naudojamas bet kokiems dažniams. Aukštų dažnių srityje tam, kad susidarytų skersiniai EM bangų svyravimai, turi galioti sąlyga:

$$\lambda_{00} > \pi(r_3 + r_4), \quad (18)$$

kur r_3 ir r_4 yra spinduliai atitinkamai vidinio ir išorinio koaksalinės linijos kondensatoriaus, o λ_{00} yra EM bangų ilgis.

Bendrašės linijos nehomogeniškumas bei iškraipymai aukštų dažnių srityje (kurie didėja, augant dažniui), gali būti įvertinami naudojantis skaitmeninę analizę šešių jungčių tarp kondensatoriaus bei išvestos plokštumos krypties porai. Tiesiškos aštuonios jungtys gali būti aprašomos kompleksinių koeficientų $U_{ri} = b_r/a_i$ sklaidos matrica $\|U_{ri}\|$, kur b_r yra atspindėtas signalas įvesto signalo a_i įvade i . Sistemos indikatorius matuoja atspindžio faktorių R_m (t.y. santykį matuojamo b_3 bei atraminio b_4 išeinančio signalo). Idealiu atveju:

$$R_m = \frac{U_{12}U_{31}}{P_{42}} R = o_k R, \quad (19)$$

kur koeficientas o_k gali būti nustatytas sukalibravus spektrometrą naudojantis trumpiklį kurio $R = -1$. Reikia išspręsti tiesinių lygčių sistemą (Lyg. s. 20):

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{pmatrix} \times \|U\| = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ b_4 \end{pmatrix}, \quad (20)$$

Atsižvelgiant į tai, kad $a_i = R_1 b_1$, $a_3 = R_3 b_3$ ir $a_4 = R_4 b_4$, galima apskaičiuoti atspindžio faktorių R_m bei atspindžio koeficientą R :

$$R_m^* = \frac{o_{k1} R^* + o_{k2}}{o_{k3} R^* + 1}, \quad (21)$$

Koeficientai o_{k1} , o_{k2} ir o_{k3} susideda iš sandaugų bei sumų sklaidos matricos U_{ri} elementų bei atspindžio faktorių R_3 ir R_4 . Kiekviename dažnyje jie yra nustatomi išmatuojant atspindį R_m^i

kalibracinių bandinių (užtrumpinta ir atvira grandinės bei suderinta apkrova). Naudojantis (Lyg. 10) kiekvienam bandiniui, gaunama tiesinių lygčių sistema, iš kurių nustatomi koeficientai ok_1 , ok_2 bei ok_3 .

Dielektrinės skvarbos spektras apskaičiuojamas iš išmatuoto skersinės EM bangos bendraašėje linijoje kompleksinio atspindžio koeficiento $R^*(\nu, T)$, kai tarp matavimui naudojamo kondensatoriaus plokščių yra įdėtas bandinys. Jeigu Z_0 - sistemos impedansas, Z_{ss}^* - matuojamo kondensatoriaus impedansas (Lyg. 22):

$$R^* = \frac{Z_{ss}^* - Z_0}{Z_{ss}^* + Z_0}, \quad (22)$$

Kompleksinė talpa $C_c^* = C_c' - iC_c''$ plokščiam kondensatoriui gali būti bendru atveju užrašyta:

$$\epsilon' - i\epsilon'' = \frac{d}{\epsilon_0 S_s} (C_c' - iC_c'') + 1, \quad (23)$$

Žinoma priklausomybė (Lyg. 24) tarp kompleksinio impedanso Z_{ss} bei kompleksinės talpos C_c^* :

$$Z_{ss} = \frac{1}{\omega(C_{css}' - iC_{css}'')}, \quad (24)$$

Iš (Lyg. 22), (Lyg. 23) ir (Lyg. 24) gauname realiąją bei menamą kompleksinės dielektrinės skvarbos dalis (Lyg. 25; 26):

$$\epsilon' = \frac{d}{\epsilon_0 S_s} \left(\frac{-2R \sin \varphi}{\omega Z_0 (1 + 2R \cos \varphi + R^2)} - C_{c0} \right) + 1, \quad (25)$$

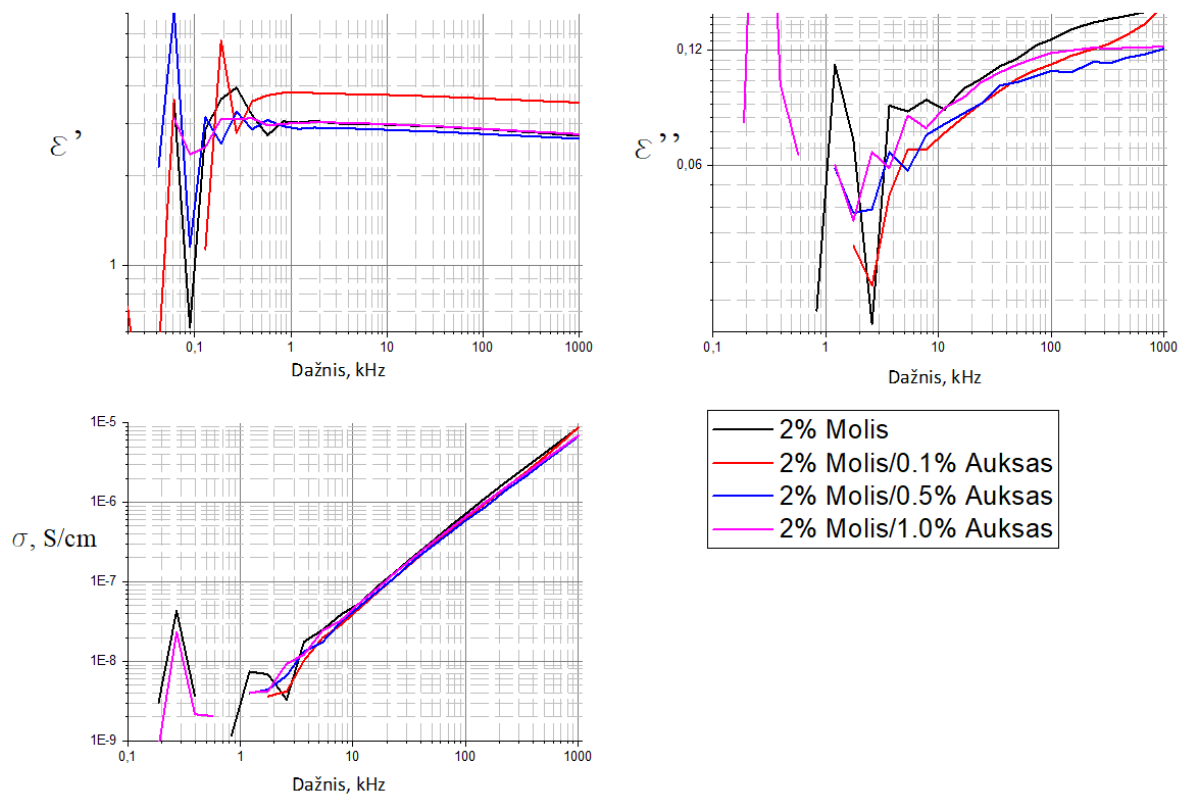
$$\varepsilon'' = \frac{d}{\varepsilon_0 S_s} \left(\frac{1 - R^2}{\omega Z_0 (1 + 2R \cos \varphi + R^2)} \right), \quad (26)$$

Rezultatai ir jų aptarimas

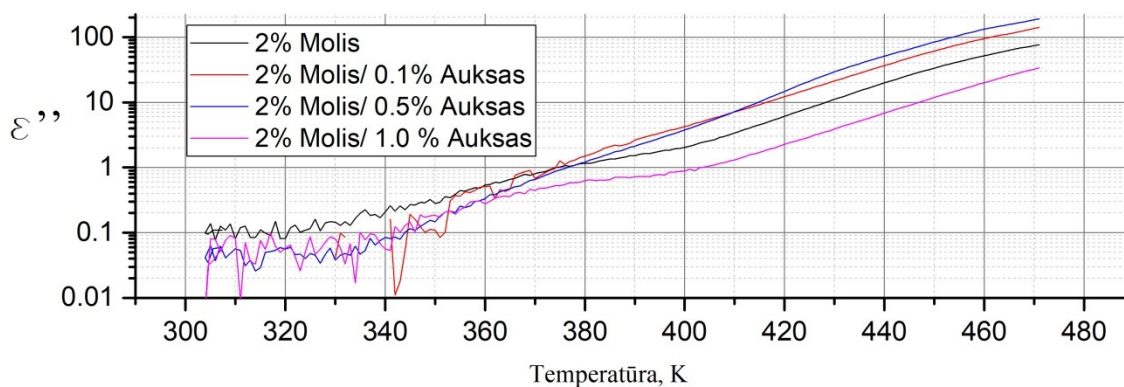
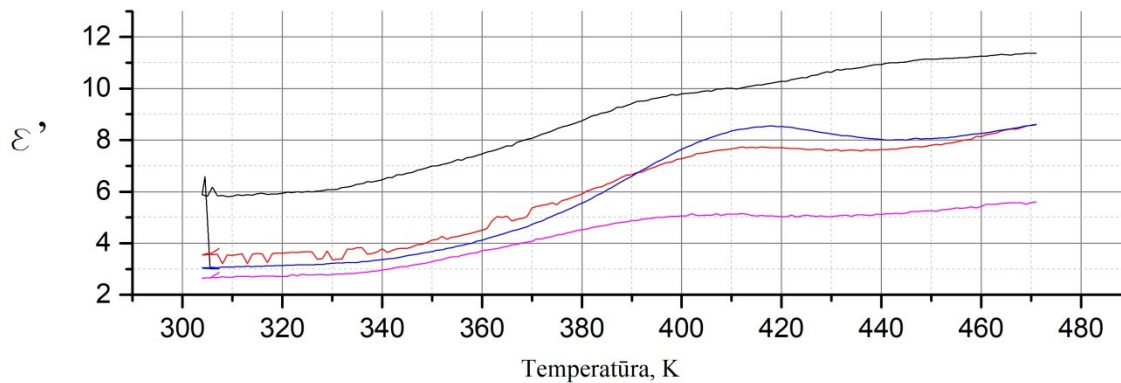
Matavimų metu buvo ištirti epoksidinės dervos kompozitai, su skirtingomis DSANV koncentracijomis: 0.08 ir 0.3 %, be to papildomai DSANV dalelės buvo funkcionalizuotos PEPA. Kitose epoksidinės dervos kompozituose buvo naudotos aukso dalelės su tokiomis koncentracijomis: 0.1, 0.5, 1.0 %, ir šiuose kompozituose visada būdavo papildomai įmaišyta 2 % molio. Paruoštų mėginių storis svyruodavo ties 1.0 mm, o plotas apie 10 - 15 mm². Mėginių paviršiai būdavo patepti sidabro pasta, išdžiovinti ir tiriami temperatūros ruože: 294 – 497 K. Buvo matuojama santykinė dielektrinė skvarba, grafikuose pateikta realioji ir menamoji dielektrinės skvarbos 20 Hz – 1 MHz dažnių diapazone išmatuota naudojantis LCR HP4284 įrenginiu (buvo stebima talpa C_s ir nuostolių tangentas $\text{tg } \delta$). Taip pat pagal formulę $\sigma = \omega \varepsilon'' 2\pi \varepsilon_0$ buvo apskaičiuotas laidumas, nuolatinės srovės laidumas parinktas aukso dalelių turinčiuose kompozituose ties tais dažniais, kai laidumas nepriklauso nuo dažnio.

Epoksidinės dervos ir aukso nanodalelių kompozitai

Kompozitų su aukso dalelėmis kompleksinė dielektrinė skvarba yra pakankamai maža (realioji dalis ne daugiau negu 5, menamoji dalis ne daugiau negu 0,1 ties 1 kHz dažniu) ir palyginama su grynosios epoksidinės dervos savybėmis (Pav. 5). Šių kompozitų elektrinio laidumo dažninė priklausomybėse nestebimas ploto būdingas nuolatinės srovės elektriniam laidumui. O tai reiškia, kad visi kompozitai su aukso dalelėmis (net ir su didžiausia koncentracija) yra žemiau perkoliacijos slenksčio.

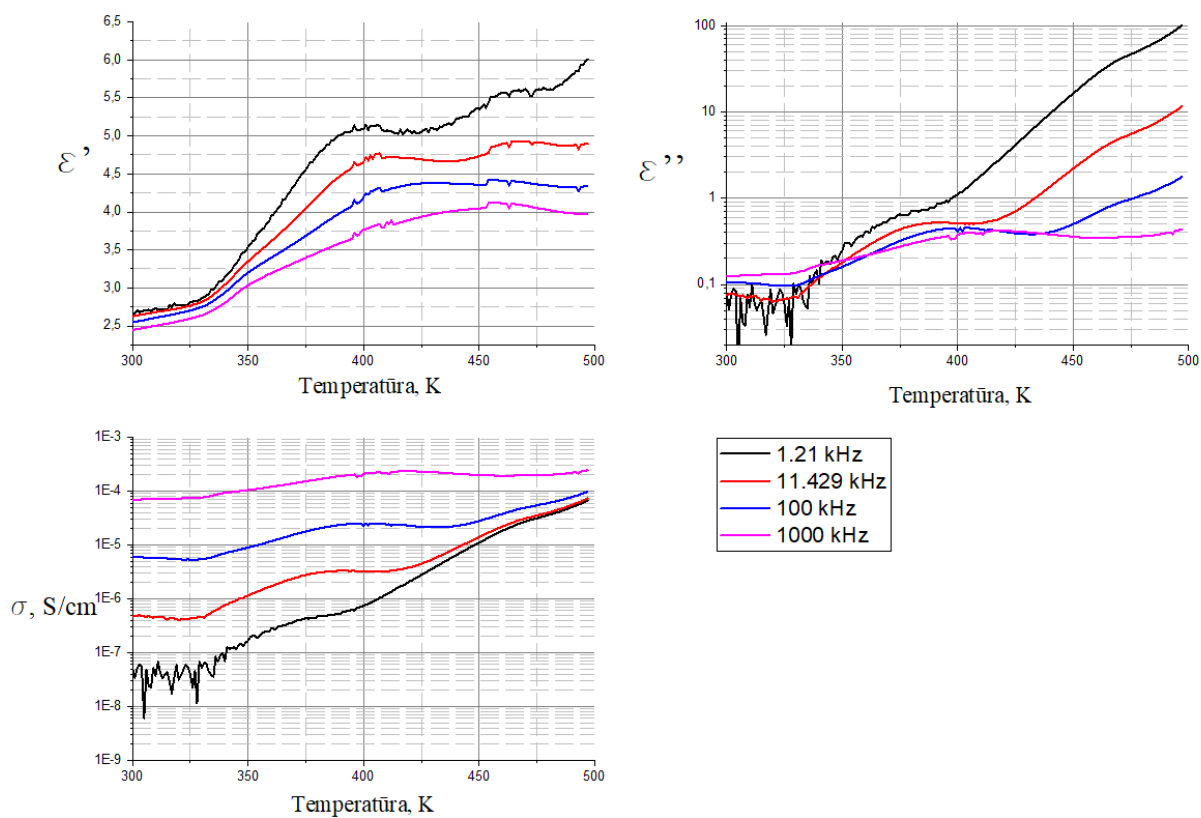


5 Pav. Kompozitų su skirtingomis aukso dalelių koncentracijomis 0.1, 0.5 ir 1.0 % realiosios, menamosios dielektrinės skvarbos dalių ir laidumo priklausomybės nuo dažnio 20 Hz – 1 MHz ruože kambario temperatūroje.



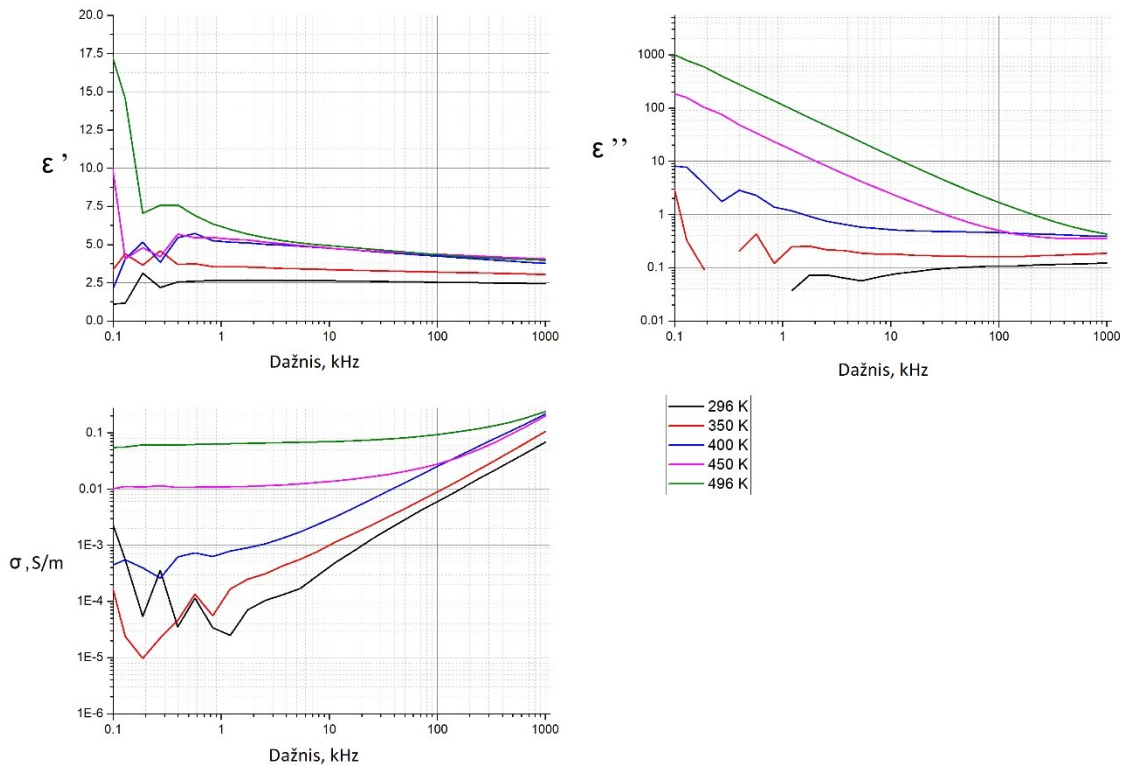
6 Pav. Kompozitų, su skirtingomis aukso nanodalelių koncentracijomis 0.1, 0.5 ir 1.0 % realiosios, menamosios dielektrinių skvarbos dalių priklausomybės nuo temperatūros 300 – 480 K temperatūros ruože esant fiksuotam 1,21 kHz dažniui.

Kompozitų su skirtingomis aukso nanodalelių koncentracijomis 0.1, 0.5 ir 1.0 % realiosios ir menamosios dielektrinės skvarbos dalių priklausomybės nuo temperatūros 300 – 480 K ruože esant fiksuotam 1,21 kHz dažniui yra pavaizduotos Pav. 6. Tiek realioji tiek menamoji dielektrinės skvarbos dalys didėja didėjant temperatūrai, be to jiems yra būdinga dielektrinė dispersija. Temperatūros intervale 370 – 420 K yra stebimas šių abiejų dalių maksimumai, kurių padėtys priklauso nuo aukso dalelių koncentracijos, kadangi santykis ϵ''/ϵ' (tai yra nuostolių tangentas) taip pat yra pakankamai didelis šiame temperatūros intervale tai labiausiai tikėtina, kad 370 – 420 K temperatūros intervale yra stebima Maksvelo - Vagnerio relaksacija.



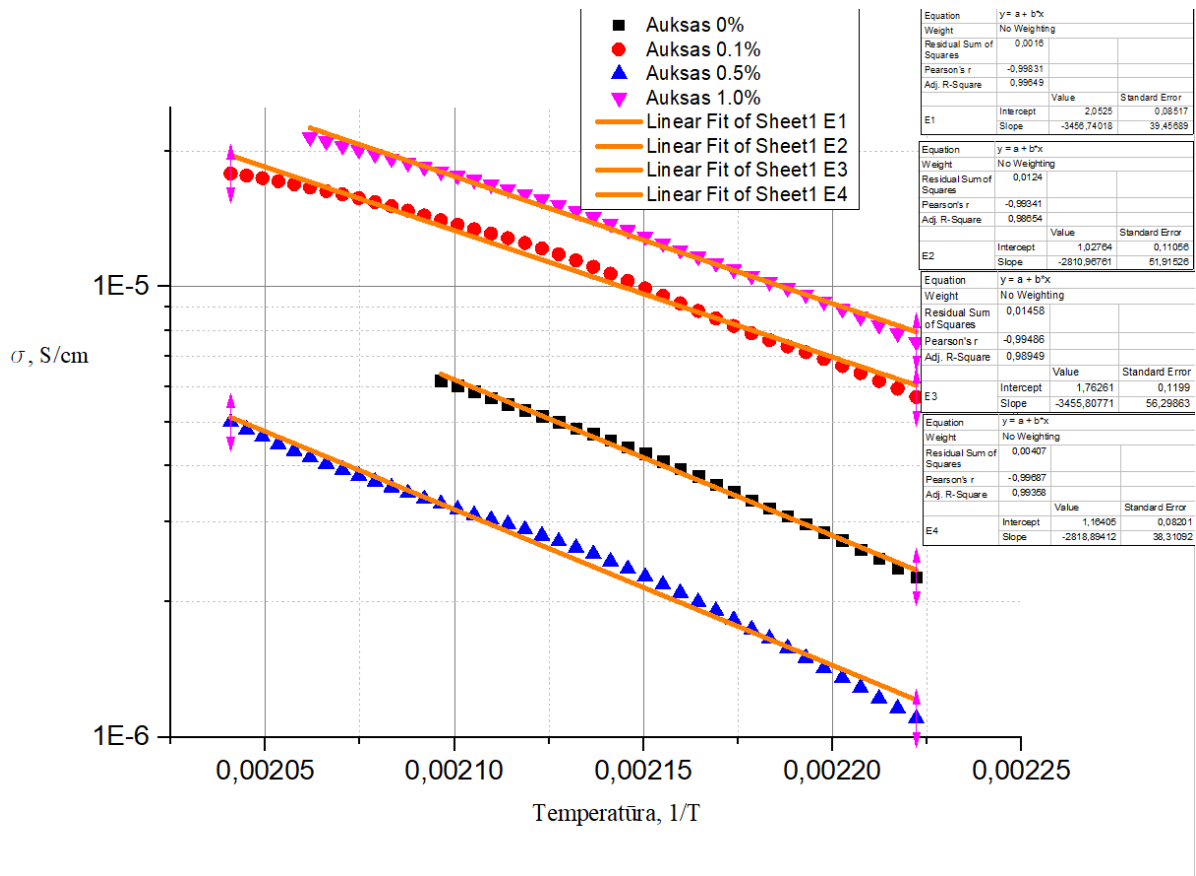
7 Pav. Kompozito su 0.5 % aukso dalelių koncentracija realiosios, menamosios dielektrinės skvarbos ir laidumo priklausomybės nuo temperatūros 300 – 480 K ruože ties keturiais skirtingais dažniais.

Kompozito su 0.5 % aukso dalelių koncentracija realiosios, menamosios dielektrinės skvarbos ir laidumo priklausomybės nuo temperatūros 300 – 480 K temperatūros ruože ties keturiais skirtingais dažniais (Pav. 7). Tiek realioji tiek menamoji dielektrinės skvarbos dalys didėja didėjant temperatūrai, be to jiems yra būdinga dielektrinė dispersija. Temperatūros intervale 370 – 420 K yra stebimas šių abiejų dalių maksimumai, kurių padėtys priklauso nuo elektromagnetinio lauko dažnio, kadangi santykis ϵ''/ϵ' (tai yra nuostolių tangentas) taip pat yra pakankamai didelis šiame temperatūros intervale tai dar karta patvirtina kad 370 – 420 K temperatūros intervale yra stebima Maksvelo-Vagnerio relaksacija. Be to kompozitų laidumas beveik nepriklauso nuo dažnio temperatūros intervale 450 – 500 K, esant žemiems dažniams, todėl šiame intervale įmanoma nustatyti nuolatinės srovės laidumą.



8 Pav. Kompozito su 0.5 % aukso dalelių realioji, menamoji dielektrinių skvarbų ir laidumo priklausomybės nuo dažnio 0,1 – 1000 kHz ruože prie skirtingų temperatūros verčių 296 – 496 K.

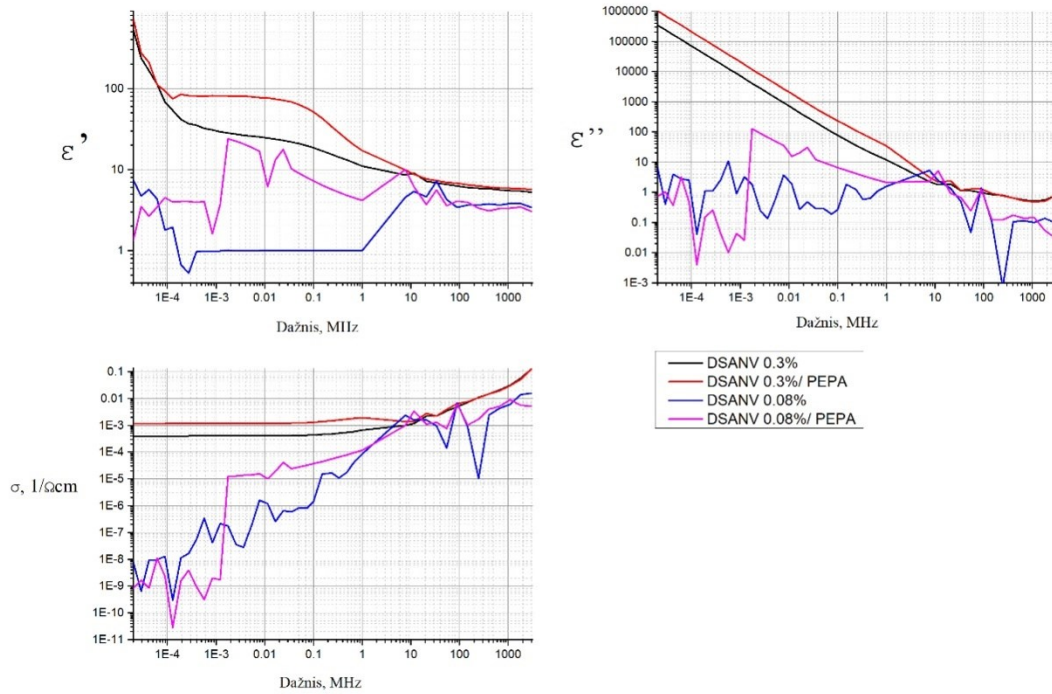
Kompozito su 0.5 % aukso dalelių realioji ir menamoji dielektrinių skvarbos dalių ir laidumo priklausomybės nuo dažnio 20 Hz – 1 MHz ruože prie skirtingų temperatūros verčių 296 – 496 K (Pav. 8). Realioji dielektrinės skvarbos dalis dažnių diapazone 1 kHz – 1 MHz praktiškai nepriklauso nuo temperatūros, tuo tarpu menamoji dalys staigiai didėja didėjant temperatūrai. Be to laidumo dažninėse priklausomybėse temperatūros intervale 450 K – 496 K yra stebimas nuo dažnio nepriklausantis plato, kuris sutampa su nuolatinės srovės laidumu.



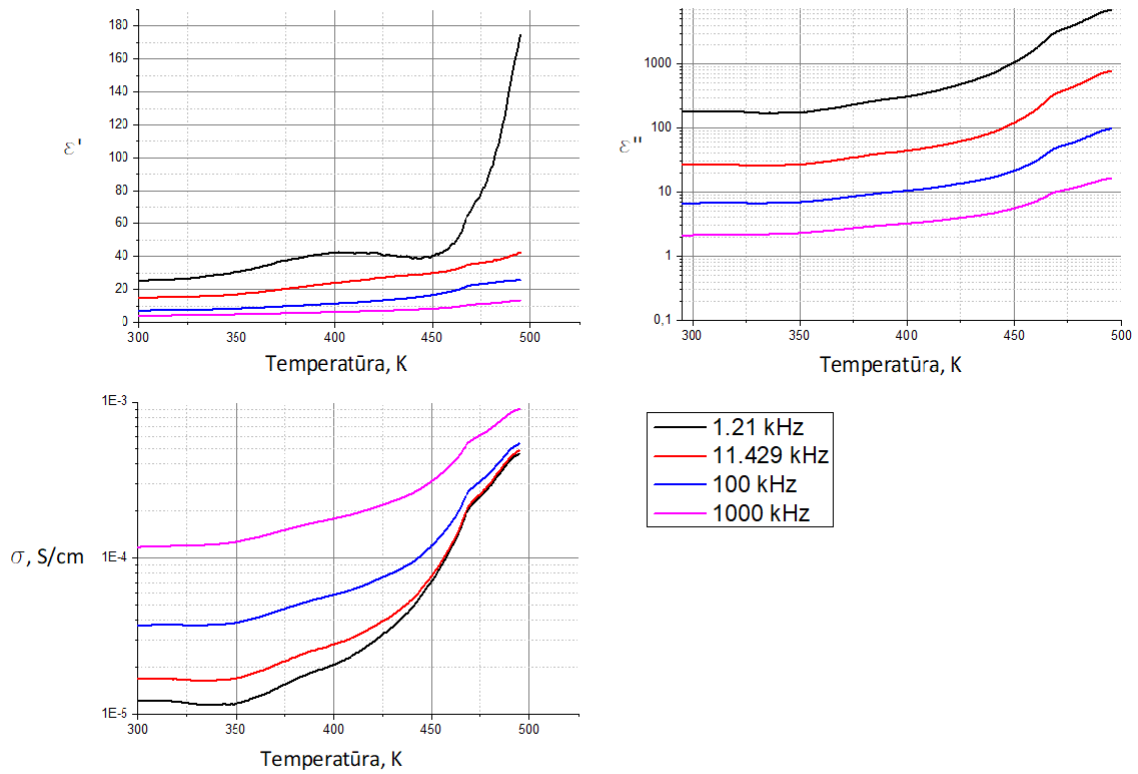
9 Pav. Kompozitų su skirtingomis aukso dalelių koncentracijomis 0.1, 0.5, 1.0 % nuolatinės srovės laidumo priklausomybės nuo temperatūros 450 – 490 K ruože esant fiksuotam 1,21 kHz dažniui. Buvo paskaičiuotos liestinės ir jų konstantos.

Aukso dalelės esant įvairioms jų koncentracijomis beveik nepadidino kompozito laidumo, keičiant dalelių koncentraciją kompozitų elektromagnetinės savybės kito mažai. Kompozitų ryškesnis laidumas pastebėtas tik esant temperatūroms aukštesnėms negu 450 K, šis laidumas yra sąlygotas elektrinio laidumo kompozito matricoje (tai yra epoksidinėje dervoje). Kompozitų nuolatinės srovės laidumas yra pavaizduotas Pav. 9. Nuolatinės srovės laidumo temperatūrinė priklausomybė buvo aproksimuota Areniuso dėsnio. Šio dėsnio parametrai - aktyvacijos energija ir priešeksponentis faktorius, neturi aiškios priklausomybės nuo aukso dalelių koncentracijos.

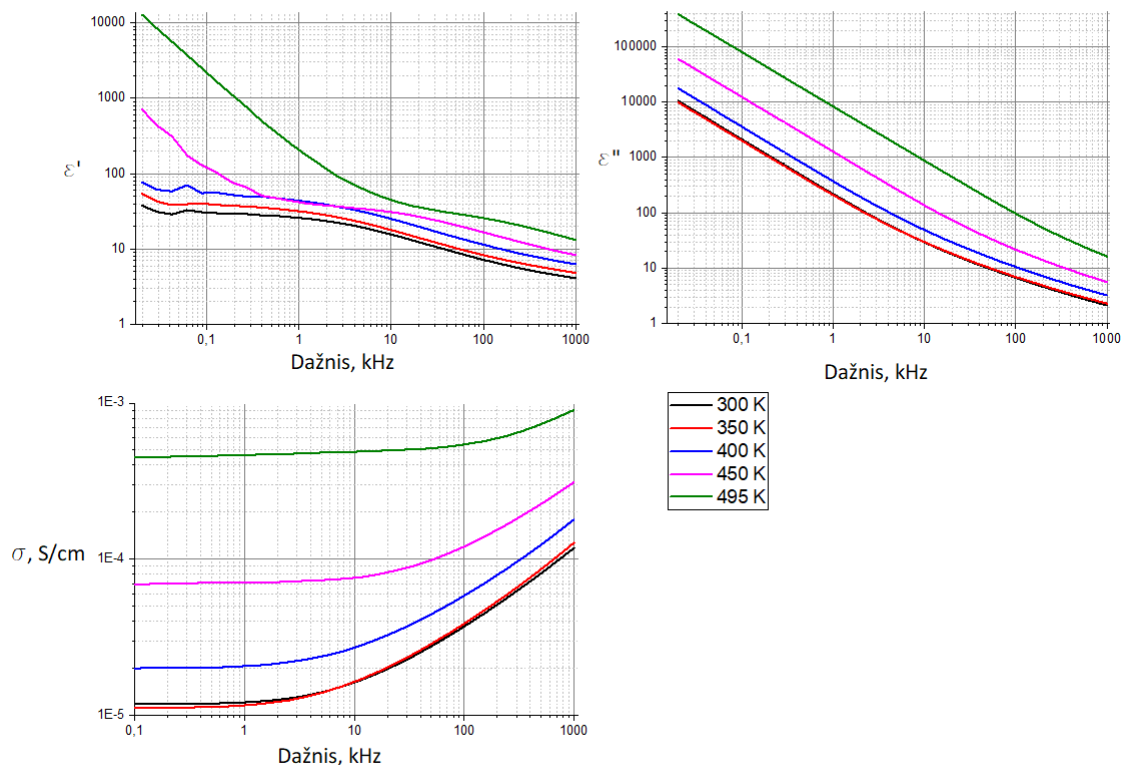
Epoksidinės dervos ir anglies nanovamzdelių kompozitai



10 Pav. Kompozitų su skirtingomis DSANV koncentracijomis - 0.08 ir 0.3 % ir funkcionalizuoti PEPA realioji ir menamoji dielektrinių skvarbų ir laidumo priklausomybės nuo dažnio 20 Hz – 3 GHz ruože esant kambario temperatūrai.



11 Pav. Kompozito su 0.08 %DSANV ir funkcionalizuotu PEPA realioji ir menamoji dielektrinės skvarbos ir laidumo priklausomybės nuo temperatūros 295 – 495 K temperatūros ruože ties keturiais skirtingais dažniais.

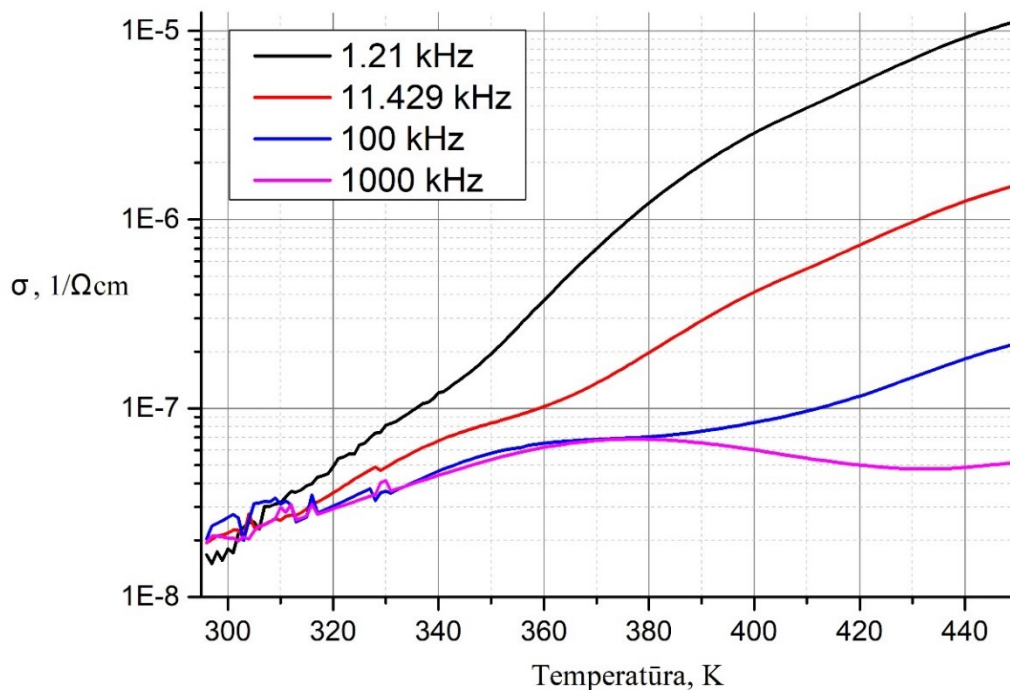


12 Pav. Kompozito su 0.08 % DSANV ir funkcionalizuotu PEPA realiosios ir menamosios dielektrinės skvarbos ir laidumo priklausomybės nuo dažnio 20 Hz – 1 MHz ruože prie skirtingų temperatūros verčių 300 – 495 K ruože.

Kompozitai su DSANV funkcionalizuotais PEPA demonstravo aiškų laidumo padidėjimą ir elektrinės perkoliacijos slenksčio sumažėjimą (Pav. 11). Šį efektą galima paaiškinti papildomo polimerinio sluoksnio susidarymu aplink DSANV funkcionalizuotais PEPA, tai buvo pastebėta kitų tyrėjų su skenuojančiu elektroniniu mikroskopu. Nuo 450 K laipsnių ir aukščiau stebimas aiškus laidumo padidėjimas, nors apytiksliai iki 2 kHz stebimas nuolatinės srovės laidumas.. Kompozito su 0.08 % DSANV ir funkcionalizuotu PEPA realioji ir menamoji dielektrinės skvarbos ir laidumo priklausomybės nuo 295 – 495 K temperatūros ruože ties keturiais skirtingais dažniais yra pavaizduota Pav. 12. Panašiai kaip ir kompozituose su aukso dalelėmis tiek realioji tiek menamoji dielektrinės skvarbos dalys didėja didėjant temperatūrai, be to jiems yra būdinga dielektrinė dispersija. Temperatūros intervale 370 – 420 K yra stebimas šių abiejų dalių maksimumai, kurių padėtys priklauso nuo elektromagnetinio lauko dažnio, kadangi santykis ϵ''/ϵ'

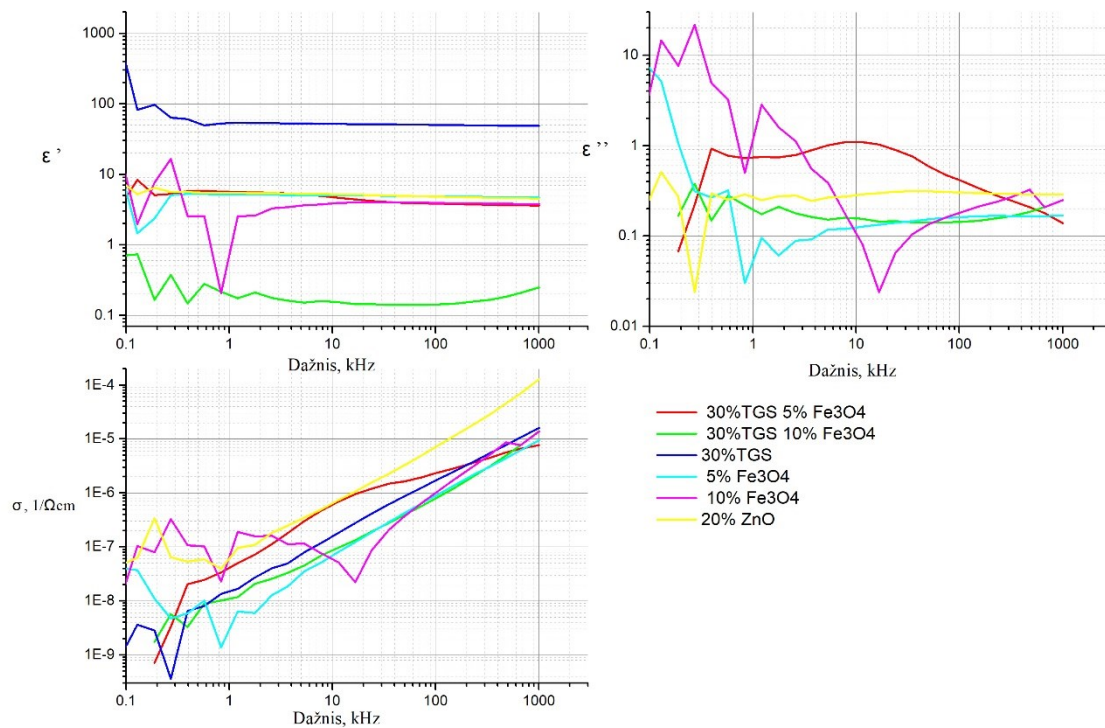
(tai yra nuostolių tangentas) taip pat yra pakankamai didelis šiame temperatūros intervale tai dar kartą patvirtina kad 370 – 420 K temperatūros intervale yra stebima Maksvelo-Vagnerio relaksacija. Be to esant žemiems dažniams kompozitų laidumas beveik nepriklauso nuo dažnio temperatūros intervale 450 – 500 K, todėl šiame intervale įmanoma nustatyti nuolatinės srovės laidumą. Kompozito su 0.08 % DSANV ir funkcionalizuotu PEPA realiosios ir menamosios dielektrinės skvarbos ir laidumo priklausomybės nuo dažnio 20 Hz – 1 MHz ruože esant skirtingoms temperatūros vertėms 300 – 495 K ruože (Pav. 12). Šiai medžiagai būdingas nuolatinės srovės laidumas visame temperatūros intervale. Tiriant savybes aukštesnių dažnių 7 MHz – 3 GHz ruože nuo 1 GHz stebimas aiškus kompozitų, turinčių DSANV 0.3% laidumo padidėjimas (Pav. 10). Be to anglies nanovamzdelių funkcionalizavimo įtaka kompozitų dielektrinėms savybėms yra akivaizdžiai mažesnė.

Epoksidinės dervos kompozitai su TGS, Fe₃O₄ ir ZnO užpildu



13 Pav. Kompozito su 20 % ZnO laidumo priklausomybės nuo temperatūros 295 – 450 K ruože ties keturiais skirtingais dažniais.

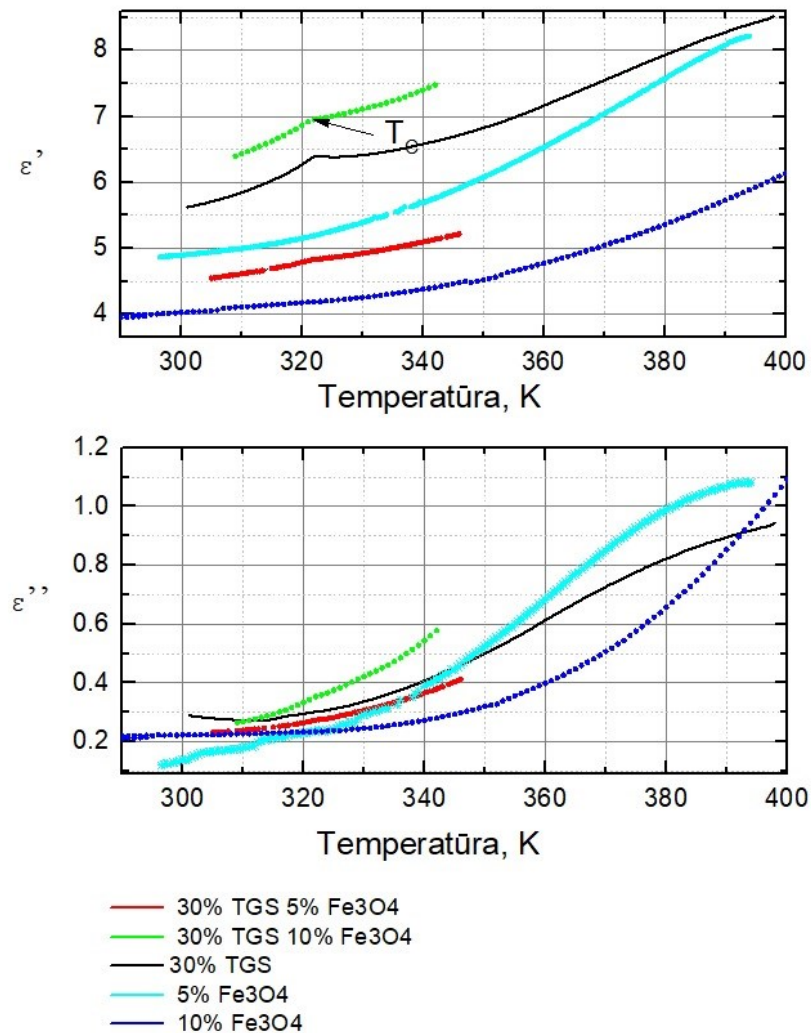
Kompozito su 20 % ZnO laidumo priklausomybės nuo temperatūros ties visais dažniais demonstruoja laidumo didėjimą ties aukštesnėmis temperatūromis (Pav. 13). Priklausomybės 100 - 1000 kHz dažnių ruože iki 380 K demonstruoja vienodus rezultatus. nuolatinės srovės laidumas buvo nustatytas analogiškai kaip ir kompozituose su aukso nanodalelėmis ir jis buvo pastebėtas ties 400 – 450 K temperatūros vertėmis.



14 Pav. Kompozitų su TGS, Fe_3O_4 ir ZnO realiosios ir, menamosios dielektrinių skvarbos ir laidumo priklausomybės nuo dažnio 0,1 – 1000 kHz ruože esant kambario temperatūrai.

Kaip galima matyti iš paveikslėlio viršuje (Pav. 14) Fe_3O_4 dalelių koncentracijos didėjimas sumažino realiosios dielektrinės skvarbos vertes. Tai būtų galima bandyti paaiškinti, jog TGS dalelės sukuria papildomus barjerus krūvininkams (nes TGS dalelių koncentracija yra santykinai didelė) ir tikėtina, kad mišriuose kompozituose dalelių pasiskirstymas gaunasi blogesnis negu vien tik su TGS. Visų kompozitų realiosios dielektrinės skvarbos priklausomybės

demonstravo apytiksliai stabilias vertes – galima daryti išvadą, jog šių kompozitų realioji dielektrinė skvarba nepriklauso nuo dažnio kambario temperatūroje. Taip pat šių kompozitų laidumo kreivės neparodė jokio kompozito, kuris demonstruotų išskirtinai didesnę laidumą. Šiems visiems kompozitams virš 400 K dominuoja elektrinis laidumas.



15 Pav. Kompozitų su TGS, Fe₃O₄ ir ZnO realiosios ir menamosios dielektrinių skvarbos priklausomybės nuo temperatūros 290 – 400 K ruože ties 1 MHz dažniu. Kompozitų tik su TGS intarpais dielektrinė skvarba padauginta iš 0,12 koeficiento palyginimui.

Kompozitų su TGS realioji ir menamoji dielektrinių priklausomybės nuo temperatūros (Pav. 15) yra būdingos feroelektriniam faziniam virsmui, o Kiuri temperatūra yra maždaug ties

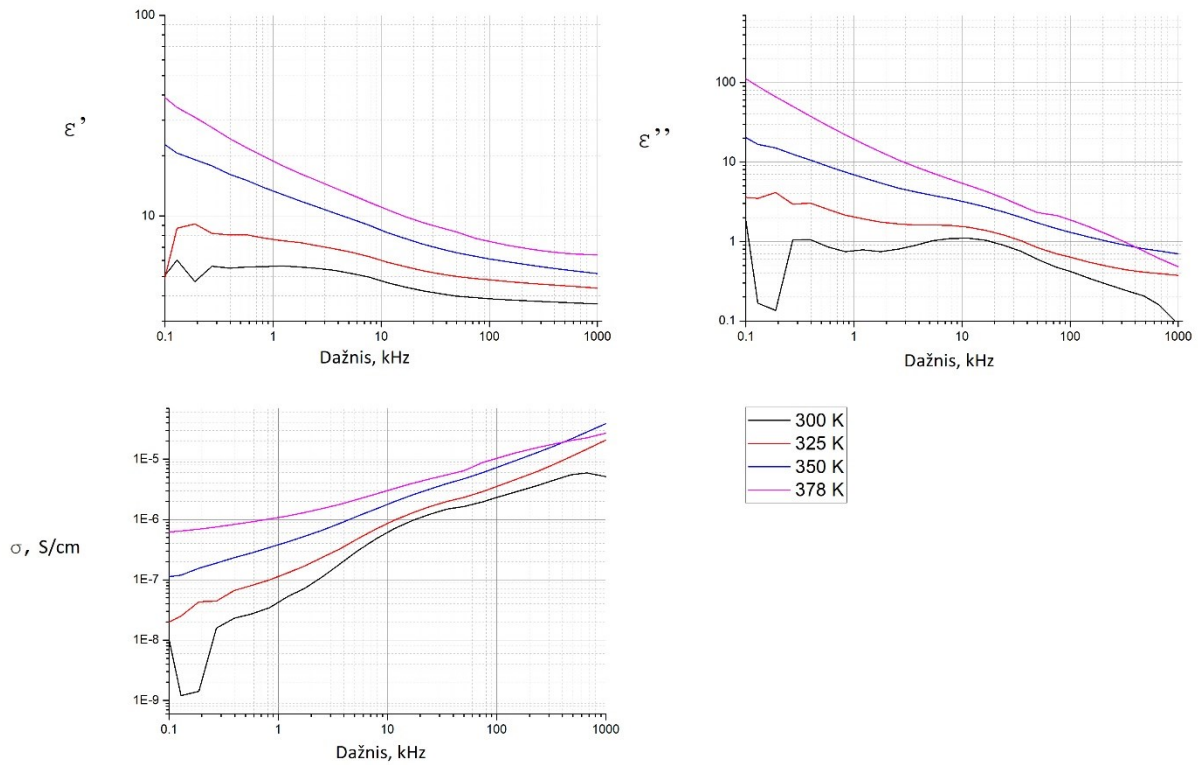
322 K, kas yra tipiška TGS kristalui. Tačiau dielektrinės skvarbų aukščiausia vertė ties šio virsmo tašku buvo ryškiai sumažinta dėl atsitiktinai išsidėliojusių TGS kristalų pozicijos kompozite. Arti Kiuri taško T_C skvarbos vertę feroelektrinėje ir paraelektrinėje fazėse galima užrašyti formule:

$$\varepsilon' = \frac{C}{|T - T_C|}$$

Kompozitas	C', K; feroelektrinė fazė	C, K; paraelektrinė fazė
30% TGS	8488	13978
5% Fe_3O_4 30% TGS	1117	2068
10% Fe_3O_4 30% TGS	1030	1939

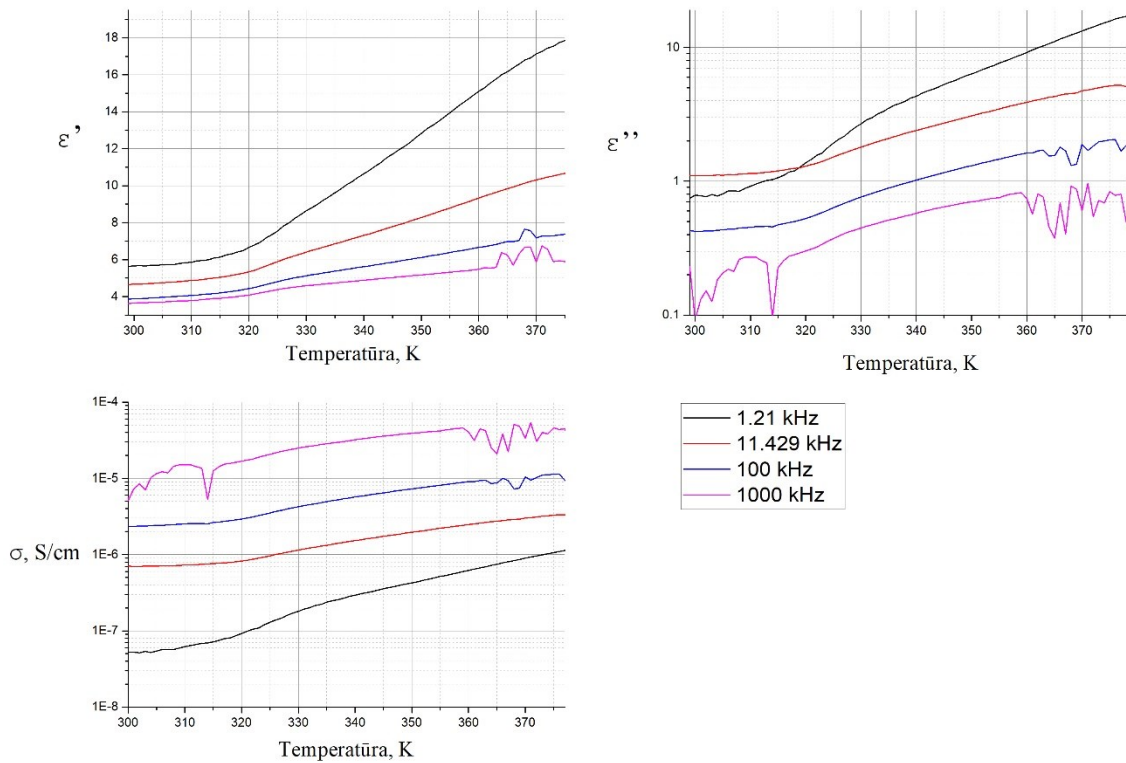
1 Lentelė.

Lentelėje viršuje (1 lentelė) pateikiamos Kiuri konstantos feroelektrinėje ir paraelektrinėje fazėse. Galima pridurti, jog Fe_3O_4 pridėjimas į kompozitą nepakeitė TGS kristalui būdingo Kiuri taško T_C vertės ir feroelektrinio virsmo pobūdžio, visiems kompozitams kaip ir kristalui jis yra antros rūšies. Kiuri – Veiso dėsnis yra susijęs su feroelektrine minkštąja moda – rezonansinė arba relaksacinė, o TGS kristalams relaksacinė moda yra dažniausiai sutinkama.



16 Pav. Kompozito su TGS 30% ir Fe_3O_4 10 % realiosios ir menamosios dielektrinės skvarbos ir laidumo priklausomybės nuo dažnio 0,1 – 1000 kHz ruože prie skirtingų temperatūros verčių 300 – 387 K.

Iš kompozito su TGS 30% ir Fe_3O_4 10 % realioji ir menamoji dielektrinių skvarbų ir laidumo priklausomybių (Pav. 16) galima matyti, jog kompozitas ties 378 K demonstravo aukštesnę realiosios dielektrinės skvarbos vertę nei ties 300 K. Iš laidumo priklausomybių galima teikti, jog šis kompozitas yra žemiau elektrinės perkoliacijos slenksčio.



17 Pav. Kompozito su TGS 30% ir Fe_3O_4 10 % realioji, menamoji dielektrinių skvarbų ir laidumo priklausomybės nuo temperatūros 300 – 380 K ruože ties keturiais skirtingais dažniais.

Kadangi žemų dažnių diapazone 0,1 – 1000 kHz santykis ϵ''/ϵ' – nuostolių tangentes yra pakankamai didelis, tai galima teigti, jog stebima Maksvelo-Vagnerio relaksacija.

Išvados

- Kompozitų su aukso dalelėmis dielektrinė skvarba praktiškai nepriklauso nuo nanodalelių koncentracijos, taip pat šiems kompozitams nėra būdingas nuolatinės srovės laidumas kambario temperatūroje.
- Šiems kompozitams, panašiai kaip ir polimerinei matricai, yra būdingas nuolatinės srovės laidumas temperatūros intervale 450-500 K. Šio laidumo aktyvacijos energija neturi ryškios priklausomybės nuo aukso dalelių koncentracijos.
- Epoksidinės dervos ir nefunkcionalizuotų DSANV kompozitų perkoliacijos slenkstis yra arti 0.3% DSANV masinės koncentracijos. DSANV funkcionalizavimas PEPA sumažina kompozitų perkoliacijos slenkstį bei padidina jų elektrinį laidumą.
- Lyginant kompozitus, turinčius aukso dalelių ir DSANV, matoma, jog elektrinė perkoliacija pastebima tik DSANV turinčiuose kompozituose. Todėl elektromagnetinio slopinimo taikymams tinka tik kompozitais su DSANV.
- Epoksidinės dervos su 30% TGS dalelių masine koncentracija būdingas antros rūšies feroelektrinis fazinis virsmas ties $T_c=322$ K. Hibridinių kompozitų su tokia pat TGS dalelių koncentracija bei skirtingomis Fe_3O_4 nanodalelių koncentracijomis dielektrinė skvarba yra mažesnė bet fazinio virsmo temperatūra ir pobudis išlieka toks pat.

Literatūros sąrašas

1. S. Iijima, *Nature* 354, 56 (1991).
2. P. J. F. Harris, *Carbon Nanotube Science - Synthesis, Properties, and Applications* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2009).
3. B. Peng et al., *Nat. Nanotechnol.* 3, 626 (2008).
- 4 E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, H. J. Dai, *Nano Lett.* 6, 96 (2006).
- 5 *Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications* Michael F. L. De Volder,1,2,3 Sameh H. Tawfick,4,5 Ray H. Baughman,6 A. John Hart4,5 (2013).
- 6 Stauffer D. *Introduction to percolation theory*. Philadelphia: Taylor and Francis Inc.; 1987, 181
- 7 Sahimi M, 276 pp. *Applications of percolation theory*. London: Taylor & Francis; 1994.
- 8 *Electrical properties of polymer nanocomposites containing rod-like nanofillers* Rose M. Mutiso, Karen I. Winey.
- 9 Ivanov E, Kotsilkova R, Krusteva E. Effect of processing on rheological properties and structure development of Epoxy/MWCNT nanocomposites. *J Nanopart Res* 2011;13:3393–403.
- 10 Ivanov E, Kotsilkova R, Krusteva E, Logakis E, Kyritsis A, Pissis P, et al. Effects of Processing Conditions on Rheological, Thermal and Electrical Properties of Multiwalled Carbon Nanotube/Epoxy Resin Composites. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 2011;49:431–42.
- 11 X. Chen, G. Wang, Y. Duan, and S. Liu, *J. Phys. D Appl. Phys.*, 40, 1827 (2007).
- 12 H.D. Bao, Z.X. Guo, and J. Yu, *Polymer*, 49, 3826 (2008).
- 13 R. Blinc, S. Detoni, and M. Pintar, *Phys. Rev.*, 124, 1036 (1961).
- 14 Maxwell–Wagner Effect Mitsumasa Iwamoto* Department of Physical Electronics, Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku, Tokyo, Japan
- 15 D. J. Sornalatha and P. Murugakoothan, *Int. J. Emerg. Technol. Adv. Eng.* 3, 414–418 (2013).
- 16 *Ultrasonic and dielectric relaxations in PDMS/ZnO nanocomposite* Jaroslavas Belovickis*,1, Jan Macutkevicius,1, Sarunas Svirskas,1, Vytautas Samulionis,1, Juras Banyas,1, Olga Shenderova,2, and Vesna Borjanovic,2,3

Summary

In this work composite epoxy resin composites with various nano-inclusions (multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) functionalized with polyethylene polyamine (PEPA), gold nanoparticles, Fe_3O_4 nanoparticles, ZnO nanoparticles, triglycine sulfate) were investigated in a broad frequency range 20 Hz – 1 GHz, using LCR meter and vector network analyzer.

Composites with MWCNT 0,3 % functionalised with PEPA demonstrated a clear electric percolation threshold, while composites with gold nanoparticles did not demonstrate any significant effect on dielectric permittivity. Hybrid composites with Fe_3O_4 nanoparticles and triglycine sulfate demonstrated the second order phase transition at temperature $T_c=322$ K, while addition of Fe_3O_4 reduce the values of dielectric permittivity.

Therefore, for electromagnetic shielding applications are suitable only composites with MWCNT.