

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZIKOS FAKULTETAS
FOTONIKOS IR NANOTECHNOLOGIJŲ INSTITUTAS

Povilas Bertašius

**KOMPOZITŲ SU ANGLIES DARINIAIS ELEKTROMAGNETINIO
SUDERINAMUMO TYRIMAS**

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Medžiagotyros ir puslaidininkų fizikos studijų programa

Studentas

Povilas Bertašius

Leista ginti

2018.05.25

Darbo vadovas

Dr. Jan Macutkevič

Instituto atstovas

Prof. Eugenijus Gaubas

Vilnius, 2018

Turinys

Įvadas	2
1. Tiriamos medžiagos ir tyrimų metodika.....	3
1.1. Anglies užpildas	3
1.2. Polimerinė matrica.....	5
1.3. Dielektrinis spektras ir jo analizė	6
1.4. Elektrinė perkoliacija kompozituose	9
1.5. Kompozitų elektromagnetinis suderinamumas	9
2. Tyrimo metodika ir tiriamos medžiagos.....	11
2.1. Matavimai 20 Hz – 1MHz dažnių diapazone	11
2.2. Matavimai 1 MHz – 3 GHz dažnių diapazone	12
2.3. Matavimai 8 – 40 GHz dažnių diapazone	15
2.4. Matavimai 100 GHz – 2 THz dažnių diapazone	18
2.5. Tirtos medžiagos.....	20
2.5.1. Kopoliamidas su anglies nanovamzdeliais (ANV)	20
2.5.2. Polidimetilsiloksanas (PDMS) ir poliuretanas (PU) su anglies svogūnais	21
2.5.3. Etileno vinilacetatas (EVA) su sluoksniuotomis struktūromis.....	23
2.5.1. Anglies putos	25
3. Rezultatai ir jų aptarimas	26
3.1. Kompozitų savybės kambario temperatūroje	26
3.2. Kompozitų savybės plačiame temperatūrų intervale	34
3.3. Kompozitų savybės mikrobangų diapazone.....	38
Išvados.....	45
Literatūros sąrašas.....	46
Summary.....	49

Ivadas

Sparčiai daugėjant įvairių elektroninių prietaisų bei vystantis komunikacinėms technologijoms, yra susidaręs stiprus aplinkos elektromagnetinių (EM) bangų fonas radijo bei mikrobangų dažnių diapazone, kuris gali kelti nepageidaujamus interferencinius reiškinius elektronikos veiklai [1]. Be to, šio diapazono EM bangos yra galimai veikiančios žmonių elektrinių impulsų prigimties neurologinę sistemą, sukeltiant nemigos, galvos skausmų, nuovargio bei kitus simptomus [2].

Tradiciškai apsaugoti nuo EM spinduliuotės yra naudojami metalai, tačiau šie pasižymi daugeliu trūkumų – dideliu tankiu bei kietumu, silpna apsauga nuo korozijos, neekonomiška bei sudėtinga gamyba. Taip pat EM bangos metalų yra pagrinde atspindimos, todėl šie gali būti antrinis foninės spinduliuotės taršos šaltinis.

Alternatyva spendžiant metalų trūkumų problemas yra kompozitinės medžiagos, susidedančios iš nelaidžios matricos užpildytos laidžiais intarpais. Dažniausiai yra naudojami polimerinės matricos kompozitai, su tokiais universaliais polimerais kaip poliamidas (PA), etileno vinilacetanas (EVA), polidimetiloksanas (PDMS), poliuretanai (PU) [3]. Anglis bei jos įvairūs nanodariniai, tokie kaip amorfinė anglis, grafitas, anglies nanovamzdeliai, anglies svogūnai yra plačiai tyrinėjami kaip laidus užpildas kompozituose [20] [22-24]. Galimi įvairūs papildai šiems kompozitams, pvz. feromagnetinės geležies oksido (Fe_3O_4) nanodalelės, suteikiančios magnetinį lauką slopinančių savybių. Anglies putos taip pat gali būti priskirtos kompozitams, kadangi nelaidus komponentas šiuo atveju yra oras.

Vienas iš svarbiausių kriterijų EM bangų sugerčiai naudojamiems kompozitams yra elektrinės perkoliacijos slenkstinė koncentracija, kuri yra priklausoma nuo užpildo bei matricos tarpusavio sąveikos, užpildo agregacijos bei kitų reiškinių. Taip pat kompozito atsakas į EM bangas gali turėti anomalių sričių, kurias reikalinga iširti modeliuojant norimų savybių kompozitą.

Šio darbo tikslai:

- Iširti kompozitų dielektrinės savybes plačiame dažnių intervale: su kopoliamidu ir anglies nanovamzdeliais, PU ir PMDS ir anglies svogūnais, sluoksniuotą struktūra turinčių EVA ir grafenu, anglies nanovamzdeliais, Fe_3O_4 .
- Iširti kompozitų su kopoliamidu ir anglies nanovamzdeliais dielektrines savybes plačiame temperatūrų intervale.
- Įvertinti tirtų medžiagų EM bangų slopinimą mikrobangų diapazone.

1.Literatūros apžvalga

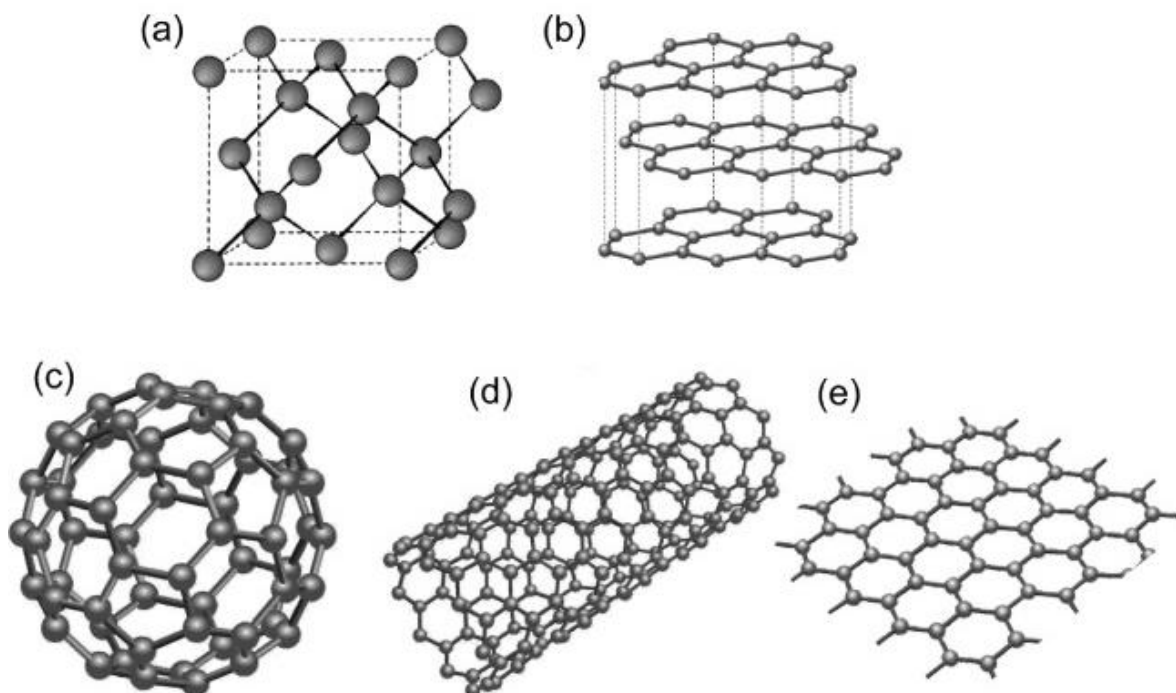
1.1. Anglies užpildas

Anglis yra gerai žinomas ir plačiai gamtoje paplitęs elementas, kuriuo pagrįsta organika bei jos mokslas. Šio elemento išskirtinumas yra gebėjimas tarpusavyje sp^2 arba sp^3 hibridizuotais ryšiais jungtis į daugelį kristalinių alotropinių atmainų, kurios skiriasi savo unikaliomis cheminėmis bei fizikinėmis savybėmis, arba būti amorfinis (angl. „*carbon black*“), su didele koncentracija kabančių π ryšių, neturintis tolimosios tvarkos, tačiau su įmanoma artimąja tvarka, priklausomai nuo sp^2 ir sp^3 hibridizuotų ryšių santykio [4]. Gamtoje dažniausiai sutinkama amorfinė anglies (pvz. degimo proceso likučiai), o pagrindinės randamos kristalinių alotropinių atmainų formos – deimantas arba grafitas. Be natūraliai susidarančių struktūrų, taip pat 1985 metais buvo sintezuoti fulerenai (C_{60}) [5], 1991 metais – anglies nanovamzdeliai [6], 2004 metais – grafenas [7].

Deimantas tai kubinės struktūros anglies alotropinė forma, kurios kiekvienas anglies atomas prisijungia prie kitų keturių anglies atomų stipriais sp^3 orbitalių hibridizacijos ryšiais sudarydami tetraedrą (1.1. pav. a). Ši struktūra lemia, kad deimantas yra kietas, nelaidus elektros srovei, tačiau laidus šilumai.

Grafito struktūrą sudaro lygiagrečiai 0,335 nm atstumu išsidėstę sluoksniai, kuriuose yra daugelis į šešiakampius tarpusavyje susijungusių anglies atomų žiedų (1.1 pav. b). Kiekvienas anglies atomas su toje pačioje plokštumoje 0,142 nm atstumu esančiais trimis kitais atomais susijungia sp^2 orbitalių hibridizacijos kovalentiniais ryšiais [8]. Skirtingai nei deimanto, sp^2 orbitalių hibridizacija lemia keturis elektronus išoriniame sluoksnyje, iš kurių trys dalyvauja kovalentiniuose ryšiuose, o ketvirtasis elektronas, esant elektriniam laukui, gali būti lengvai išlaisvintas. Šie elektronai suteikia grafitui laidumo savybių. Anglies atomai skirtinguose sluoksniuose yra surišti Van der Vals'o jėga. Kadangi ji yra žymiai silpnesnė nei kovalentinė, įmanoma izoliuoti grafito monosluoksnį, kuris kitaip yra vadinamas grafenu (1.1 pav. e), pasižyminčiu unikaliomis ir neįprastomis savybėmis, pavyzdžiui $15000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ elektronų judriu [9], stipriu ir netiesišku diamagnetizmu [10] ir daugeliu kitų. Struktūros kraštuose yra neužpildyti ten esančių anglies atomų ryšiai, todėl grafeno lakštą sulenkus ir ryšius užpildžius su kitais anglies atomais įmanoma gauti norimą termodinamiškai stabilią formą. Keletas grafeno sluoksnių, kurių bendras storis iki kelių šimtų nanometrų, taip pat kartais yra vadinamas grafenu.

Sferinės formos fulerenai (C_{60} , C_{70} ir daugelis kitų) yra anglies atomai susijungę į penkiakampius, šešiakampius ar septynkampius anglies atomų žiedus (1.1 pav. c). Šie yra



1.1. pav. Anglies alotropinės atmainos: deimantas (a), grafitas (b), C_{60} fulerenas (c), anglies nanovamzdelis (d), grafenas (e).

naudingi kaip katalizatoriai, plačiai panaudojami medicinoje [11]: pernešant į audinius dažus, vaistus, genų modifikacijas, atliekant fotodinaminę terapiją ir kituose ne tik medicininiuose taikymuose.

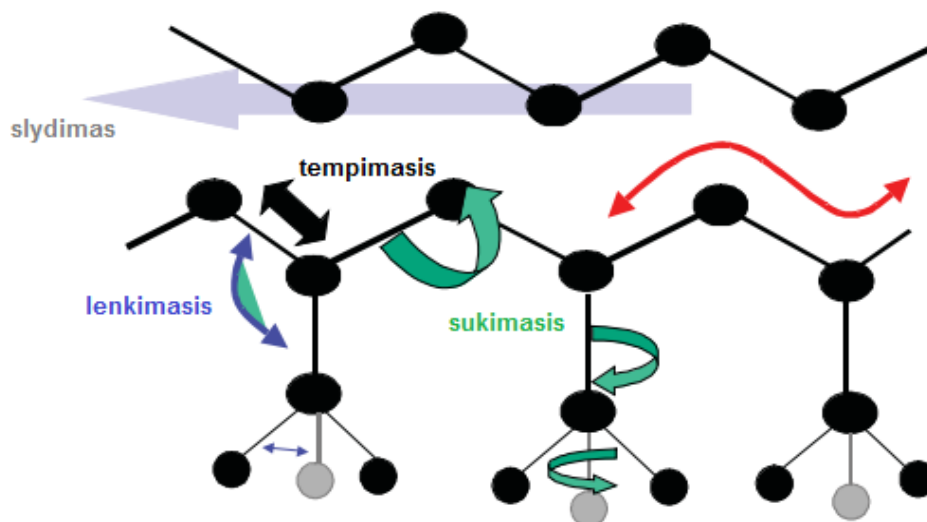
Anglies nanovamzdeliai (toliau ANV) yra cilindro formos anglies molekulės sudarytos iš šešiakampių anglies atomų žiedų (1.5 pav. d). Šių ilgio ir skersmens santykis, galintis būti iki kelių tūkstančių, yra žymiai didesnis nei bet kokios kitos molekulės. Įmanomos tiek vienasienės, tiek ir daugiasienės formos. Viena iš ANV savybių yra jų chiraliskumas. Nuo grafeno lenkimo kampo priklauso dvigubų jungčių tarp anglies atomų išsidėstymas palei nanovamzdelio išilginę ašį. Jeigu dvigubi ryšiai bus tiksliai išilgai ANV ašies, medžiaga bus vienas geriausių žinomų laidininkų ta kryptimi su draustinės juostos tarpu lygiu 0 eV. Kampui tarp dvigubo ryšio ir išilgos ašies didėjant iki 90° , draustinė juosta didės iki 2 eV ir ANV taps puslaidininkiais. Ši savybė galioja tik vienasieniams ANV, daugiasienių laidumas visada panašus į metalų. ANV taip pat yra vienos tvirčiausių atrastų molekulių, tempiant atlaikančių iki 1 TPa slėgį, tačiau tai galioja tik išilgine kryptimi, kadangi dėl savo tuščiavidurės struktūros skersine kryptimi jie gana lengvai deformuojami [12].

1.2. Polimerinė matrica

Polimerų makromolekules sudaro grandine susijungę pasikartojantys struktūriniai vienetai (monomerai), kurių skaičius gali būti labai didelis, kartu nulemiant didelį molekulių ilgį. Pagrindė šių sudėtis yra organiniai cheminiai elementai (anglis, deguonis, vandenilis). Polimerai gali būti kristaliniai, pusiau kristalinę arba amorfiniai, priklausomai nuo monomerų sąveikos ryšių stiprumo.

Amorfiniai polimerai kylant temperatūrai palaipsniui pereina tris fazines būsenas – stiklišką, elastišką ir klampiatakę, pasikeičia jų šiluminė talpa, tūris, elektrinės, mechaninės savybės. Iš elastingos fazės pereinama į stiklėjimo fazę prie stiklėjimo temperatūros (T_s). Iš elastingos į klampiatakę – prie lydymosi temperatūros (T_{lyd}). Šios temperatūros nėra griežtai apibrėžtos – faziniai virsmai gali vykti jų aplinkoje. Pilnai kristaliniai polimerai neturi nei lydymosi, nei stiklėjimo temperatūros [13].

Stiklo fazėje polimero molekulių tarpusavio sąveika stipri ir šios beveik negali judėti. Kylant temperatūrai, vyksta vadinamasis γ virsmas - tarpai tarp molekulių išauga, atsiranda molekulių segmentų tempimasis bei lenkimasis. Toliau kylant temperatūrai, vyksta β tipo virsmas - pagrindinės grandinės šoniniai segmentai įgalinami sukis apie kovalentinę jungtį. Dar aukštesnėje temperatūroje, stiklėjimo temperatūros aplinkoje, vyksta α virsmas - pradeda judėti ir pagrindinės molekulių dalys, amorfinės polimero sritys pradeda lydėti. Pusiau kristalinių polimerų atveju papildomai yra virsmas α' , kristalinėms sritims slenkantis viena kitos atžvilgiu [14]. Įvairūs polimero molekulių segmentų judėjimai pavaizduoti 1.2. paveikslėlyje.



1.2. pav. Polimero molekulių segmentų judėjimas.

Praktiškai panaudojami ne pavieniai polimerai, o plastikai - mišiniai kartu su priedais [15]. Plastikai skirstomi pagal gretimų polimero grandinių sąveikos tipą – jeigu tai stiprūs kovalentiniai ryšiai, plastikas yra termoreaktyvus, suvaržyto molekulių grandinių judėjimo, ne išsilydantis, o suyrantis. Silpnesnių van der Vals'o arba vandenilinių ryšių atveju, plastikas yra termoelastinis - grandinių judėjimas yra laisvesnis, kylant temperatūrai didėja atstumai, silpnėja sąveika tarp grandinių, prie atitinkamos temperatūros plastikas išsilydo. Termoelastiniai plastikai už termoreaktyvius yra pranašesni paprastu apdirbimu – lengviau suteikti norimą formą, galimybe pakartotinai išlydyti, tačiau šie yra ne tokie tvirti bei žymiai mažiau atsparūs cheminiam, aplinkos bei temperatūros poveikiui.

1.3. Dielektrinis spektras ir jo analizė

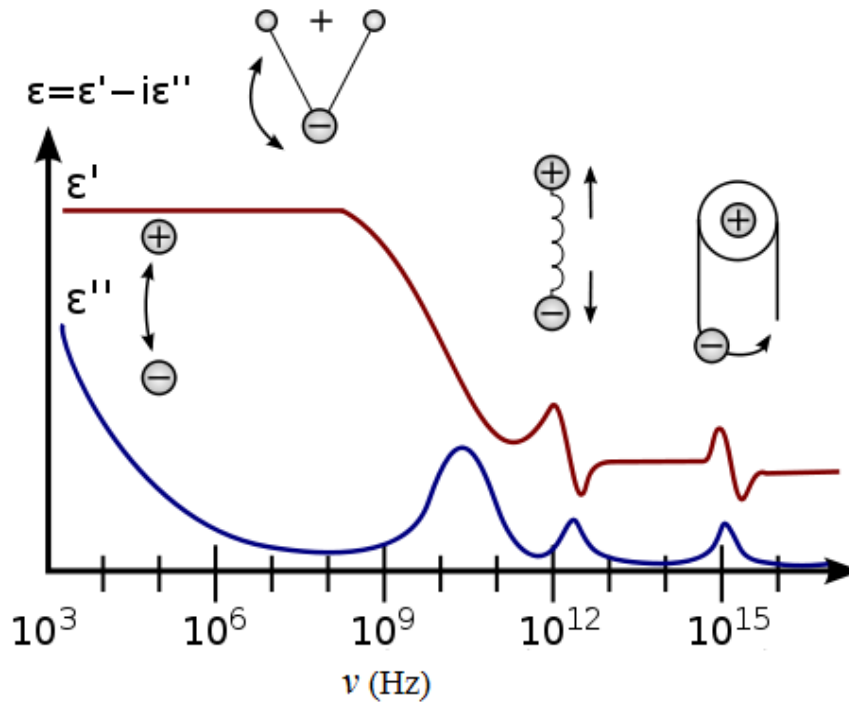
Dielektrinės medžiagos (pvz. polimerai) turi chaotiškai išsidėsčiusius elektrinius dipolius, jų bendras sukuriamas elektrinis laukas yra neutralus. Veikiamos išorinio elektrinio lauko dielektriko molekulės poliarizuojasi – elektronai ir branduoliai pasislenka skirtingomis kryptimis, atsiradę indukuoti kartu su nuolatiniais dipoliais orientuojasi siekdami mažiausio išorinio elektrinio lauko poveikio. Dielektrinė skvarba yra fizikinis dydis nusakantis šio poliarizacinio atsako stiprumą.

Kintamajame elektriniame lauke indukuotų dipolių poliarizacijos kryptis keičiasi žymiai greičiau nei nuolatinių dipolių, kadangi pastarieji yra suvaržyti gretimų grupių pasipriešinimo (kylant temperatūrai, ši įtaka silpnėja). Didėjant kintamo elektrinio lauko dažniui nuolatiniai dipolių kryptis nespėja sekti paskui elektrinio lauko stiprio kryptį, dalis elektrinio lauko energijos virsta šilumine. Šie dielektriniai nuostoliai gali būti įvertinami menamąja dalimi, dielektrinę skvarbą išreiškus kompleksine forma:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega), \quad (1)$$

čia ε' , ε'' – reali bei menama kompleksinės dielektrinės skvarbos dalis.

Dielektriniame spektre, pavaizduotame 1.3. paveikslėlyje, stebima keletas dispersijos sričių, kurios atitinka skirtingas poliarizacijos rūšis. Aukštuose dažniuose stebimi rezonanciniai procesai - pirmiausia pasislenka tik elektronai, tada mažėjant dažniui kartu pradeda slinkti ir atomų branduoliai [16]. Toliau mažėjant dažniui, mikrobangų diapazone pasireiškia relaksacinės dispersijos – dipolinė, dėl minėtų nuolatinių dipolių poliarizacijos, tada joninė, sąlygota laidumo. Nehomogeniškose medžiagose taip pat stebima Maksvel'o – Vagner'io relaksacija – atsiskyrusių krūvinkų sankaupos prie tarpinių dielektriko sričių.



1.4. pav. Kompleksinės dielektrinės skvarbos spektro pavyzdys.

Dielektrinė relaksacija gali būti analizuojama pasinaudojant Debajaus modeliu, laikant elektrinius dipolius idealiais bei tarpusavyje nesąveikaujančiais:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1+i\omega\tau_D}, \quad (2)$$

kur ω – kintamo elektrinio lauko kampinis dažnis ($\omega = 2\pi f$), ε_∞ - dielektrinė skvarba be galo aukštame dažnyje, $\Delta\varepsilon$ - dispersijos gylis ($\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$, ε_s - statinė dielektrinės skvarba nuolatiniam elektriniame lauke), τ_D - Debajaus relaksacijos trukmė, susijusi su kompleksinės dielektrinės skvarbos menamos dalies maksimumo padėtimi ($\omega_m = 1/\tau_D$).

Kai sistema nėra ideali, dielektriniai spektrai išplatėja taip pat gali tapti nesimetriški, Debajaus modelis nebetinka aprašyti rezultatų, reikalingos modelio modifikacijos. Jeigu dielektrinis spektras išlieka simetrinis, galima pasinaudoti Koul'o – Koul'o formule [17]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1+(i\omega\tau_{CC})^\alpha}, \quad (3)$$

kur α yra parametras, nusakantis spektro plotį ($0 < \alpha \leq 1$). Jei dielektrinis spektras asimetriškas, naudojama Hevriliak – Nagami formulė [18]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1+(i\omega\tau_{HN})^\alpha)^\gamma}, \quad (4)$$

kur γ yra papildomas parametras, nusakantis spektro asimetriją ($0 < \alpha, \alpha\gamma \leq 1$).

Amorfinių polimerų β relaksacijos procesu metu dažniausiai pasireiškia platūs ir simetriniai dielektriniai spektrai [19], todėl šie gali būti aprašomi (3) formule, o vidutinė relaksacijos trukmė – Arenijaus dėsnio:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U}{k_B T}}, \quad (5)$$

kur τ_0 – priešeksponentinis daugiklis (lokazuotiems judėjimo procesams yra apie 10^{12} Hz), U – aktyvacijos energija, k_B – Bolcmano konstanta. Aukštesnėje temperatūroje vykstančios α relaksacijos dielektriniai spektrai dažniausiai yra platūs ir nesimetriniai [19], todėl gali būti aprašomi (4) formule, o vidutinė relaksacijos trukmė aprašoma ne Arenijaus, o Vogel'io – Fulcher'io lygtimi:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U}{k_B(T-T_0)}}, \quad (6)$$

papildomai įvedant parametą T_0 - stiklėjimo temperatūrą.

Žemuose dažniuose stebimos laidumo sąlygotos relaksacijos kompleksinė forma:

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^*(\omega), \quad (7)$$

kur σ' , σ'' - laidumo reali bei menama dalys, ε_0 – dielektrinė konstanta ($\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m).

Atskyrus realią ir menamą kompleksinio laidumo dalis:

$$\sigma'(\omega) = \omega\varepsilon_0\varepsilon''(\omega), \quad (8)$$

$$\sigma''(\omega) = \omega\varepsilon_0\varepsilon'(\omega). \quad (9)$$

Laidumo priklausomybė nuo dažnio gali būti aprašyta pagal Almond'o – West'o tipo laipsninę lygtį [20]:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} + A\omega^n, \quad (10)$$

kur A ir n – koeficientai ($0 < n \leq 1$), σ_{DC} – nuo dažnio nepriklausantis laidumas, kuris kylant temperatūrai kinta pagal Arenijaus dėsnį. Krūvio pernaša nehomogeniškose medžiagose vyksta krūvininkams šokinėjant tarp erdvėje energetiškai atskirtų būsenų, tuomet DC laidumo priklausomybė nuo temperatūros aprašoma ne Arenijaus, o Mott'o dėsnio [20]:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp(-(T_M/T)^{1/n}), \quad (11)$$

kur T_M – konstanta, n – pernašos dimensija. Kompozituose sudarytuose iš elektriškai nelaidžios matricos ir elektriškai laidžių intarpų, kai atstumas tarp intarpų yra kelių nanometrų eilės, elektrinis laidumas gali atsirasti krūvininkams tuneliuojant tarp laidžių

intarpų per nelaidžią matricą. Nuo dažnio nepriklausomo DC laidumo priklausomybė nuo temperatūros gali būti aproksimuota tuneliavimo modeliu [20]:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp(-(T_1/(T + T_0))), \quad (12)$$

T_1 – potencinio barjero energija, T_0 – terminės krūvio aktyvacijos energija.

1.5. Elektrinė perkoliacija kompozituose

Perkoliacija aprašo netvarkių objektų ryšius tinklą sudarančiose struktūrose ir šių ryšių įtaką sistemos savybėms makro skalėje. Polimerinių kompozitų su laidžiais intarpais atveju, sistemą galima laikyti kaip dielektrinėje medžiagoje atsitiktine tvarka išsidėsčiusius laidžius elementus. Elektros srovė tokiu atveju gali tekėti tik tarp gretimų sujungtų elementų grupių. Laikant, kad p yra laidžių elementų koncentracija kompozite, egzistuoja minimali koncentracija p_c , kuriai esant elektros srovė gali tekėti kompozitu ir jis iš izoliatoriaus virsta į laidininką. Bendruoju atveju ši išraiška užrašoma [21]:

$$\sigma_{DC}(p) = \sigma_0(p_c - p)^{-s}, \quad (13)$$

$$\sigma_{DC}(p) = \sigma_0(p - p_c)^t, \quad (14)$$

kai $p_c > p$ ir $p_c < p$ atinkamai (13) ir (14) formulėje. Priešeksponentinis faktorius σ_0 priklauso nuo intarpų laidumo, kontaktinės varžos bei tinklo topologijos. Laipsnių s bei t vertės gali skirtis priklausomai nuo skaičiavimo būdo bei taip pat nuo topologijos. Praktiškai perkoliacijos slenkstis gali būti išplitęs ir laidumo pokyčiai reiškiasi šio aplinkoje.

Elektrinės perkoliacijos slenkstis polimeriniuose kompozituose daugiausiai priklauso nuo laidaus užpildo charakteristikų: ilgio bei skersmens santykio, elektrinės savybių, dispersijos bei orientacijos polimero matricoje [22]. Įprastai pagrindinis perkoliacijos kriterijus yra geometrinis kontaktavimas, kuris smarkiai padidina laidumą, tačiau didelė užpildo dalis gali būti atsiskyrusios polimerų sluoksniu, bet kompozitas vis tiek funkcionuoti kaip laidininkas. Tokiu atveju geometrinis kontaktas ir laidumas nėra proporcingi, ir elektrinė srovė tarp laidžių dalelių vyksta daugiausiai dėl elektronų tuneliavimo bei šokinėjimo pro įsiterpusį polimerą.

1.6. Kompozitų elektromagnetinis suderinamumas

Elektromagnetinės bangos medžiagose yra slopinamos trimis veiksniais: sugertimi (SE_A), atspindžiu (SE_R) bei pakartotinu atspindžiu (SE_M). Šių veiksmų stiprumas yra išreiškiamas decibelais (dB) - 30 dB stiprumas, reiškiantis 99.9% EM bangos slopinimą, laikomas pakankamu praktiniams pritaikymams [23]. Homogeniškoje laidžioje medžiagoje (ne

kompozite su laidžiu užpildu ir polimero izoliacine matrica, o pavyzdžiui metale) yra labai didelis impedanso skirtumas su aplinka, todėl atspindys dažniausiai yra pagrindinis slopinimą lemiantis veiksnys. Jis gali būti išreiškiamas [24]:

$$SE_R = 10 \log_{10} \left(\frac{\sigma}{16\mu' \omega \varepsilon_0} \right), \quad (15)$$

kur μ' yra magnetinis pralaidumas, kuris magnetinių dipolių neturinčioje medžiagoje lygus 1.

Atspindžiai kartais yra nepageidaujami, kadangi šie papildo EM bangų foną aplinkoje, kartu darydami žalą pvz. jautrių elektronikos prietaisų veiklai. Tokiu atveju norima, kad pagrindinis EM bangų slopinimo veiksnys būtų sugertis. Ji yra sustiprinama medžiagose esančiais elektrinių arba magnetinių dipolių, sąveikaujančiais su krentančia EM banga. Atstumas, kurį prasiskverbusi banga praranda $1/e$ energijos, yra vadinamas skin-gyliu. Jis gali būti išreikštas:

$$\delta = \left(\frac{2}{\mu' \omega \sigma} \right)^{1/2}. \quad (16)$$

Sugerties stiprumas tada išreiškiamas kaip [24]:

$$SE_A = \frac{20t}{\delta} \log_{10}(e) = 8,68 \frac{t}{\delta}. \quad (17)$$

Polimerų kompozituose su nehomogeniška struktūra bei didelių paviršiaus plotu gali pasireikšti stiprūs pasikartojantys atspindžiai. Įprastai tai sumažina bendrą slopinimo stiprumą, tačiau jeigu medžiagos storis yra didesnis už skin-gylį, pasikartojantys atspindžiai dėl efektyvios jų antrinės sugerties yra labai silpni ir juos galima ignoruoti. Tokiu atveju bendras EM bangų slopinimo stiprumas bus [24]:

$$SE_T = SE_R + SE_A. \quad (18)$$

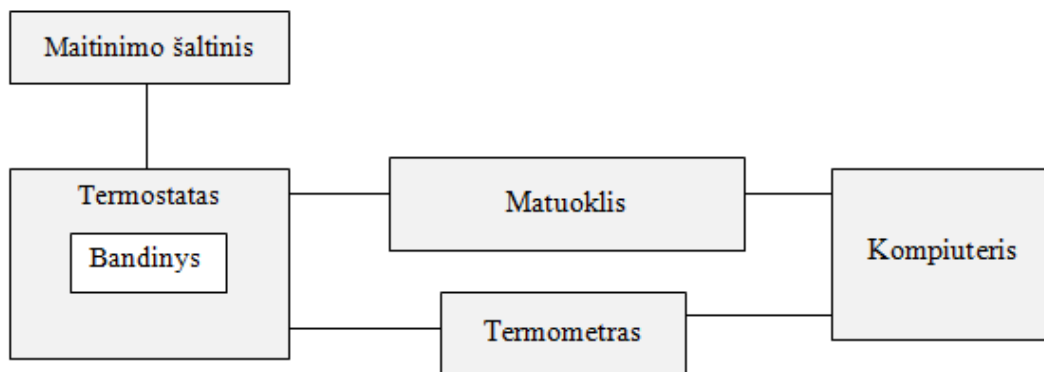
Iš (16) ir (17) formulų matyti, kad medžiagoje, turinčioje magnetinius dipolius, kurie gali sąveikauti su EM bangos magnetine komponente, sumažinamas impedanso skirtumas su aplinka, o skin-gylis sutrumpinamas, taigi tai būtų labai pageidaujama savybė aukštų reikalavimų EM bangų slopinimui. Jeigu medžiagos laidumas yra per didelis, maža EM bangų energijos dalis bus sugerama medžiagoje ir pagrinde ji bus atspindėta, jeigu per mažas – bus reikalingas storesnis sugeriančios medžiagos sluoksnis, nes skin-gylis yra per ilgas.

2. Tyrimo metodika ir tiriamos medžiagos

Šiame darbe matavimai atlikti keturiomis skirtingomis metodikomis 20 Hz – 2 THz dažnių diapazone bei kai kuriems matavimams 30 – 400 K temperatūrų intervale.

2.1. Matavimai 20 Hz – 1MHz dažnių diapazone [25]

Žemų dažnių 20 Hz – 1MHz diapazone, LCR HP4284 matuokliu buvo matuojami bandinio talpa C_s ir nuostolių tangentas $\text{tg } \delta$. Struktūrinė matavimo schema pavaizduota 2.1.1. pav.



2.1.1. pav. Struktūrinė matavimų stendo schema.

Sukurti kontaktą tarp priešingų bandinio pusių 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:

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{d}, \quad (19)$$

$$C_s - C_0 = \frac{\varepsilon_0 S}{d} (\varepsilon - 1), \quad (20)$$

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

$$\text{tg } \delta = \varepsilon' / \varepsilon'', \quad (21)$$

$$\text{tg } \delta = \frac{C'_{css} \text{tg } \delta_{ss} - C_{c0} \text{tg } \delta_0}{C'_{css} - C_{c0}} + 1, \quad (22)$$

galime rasti kompleksinės dielektrinės skvarbos realiąją bei menamąją dalį:

$$\varepsilon' = \frac{(C'_{css} + C_{c0})d}{\varepsilon_0 S_s} + 1, \quad (23)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \left(\frac{C_s tg \delta_s - C_0 tg \delta_0}{C_s - C_0} \right), \quad (24)$$

kur C'_{css} ir $tg \delta_{ss}$ yra atinkamai 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 ploto kvadratas S_s^2 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.

2.2. Matavimai 1 MHz – 3 GHz dažnių diapazone [25]

Dielektrinei spektroskopijai 1 MHz – 3 GHz dažnių diapazone naudotas bendraašės linijos metodas. Bendraašės linijos spektrometro matavimo pagrindą sudaro E8363 vektorinis analizatorius, į kurį įeina mikrobangų srovės osciliatorius, dažnio konvertuotojas bei sinchroniniai amplitudės ir fazės detektoriai. Bandinys padedamas koaksalinės linijos gale tarp vidinio laidininko bei trumpo stūmoklio, taip suformuojant kondensatorių. Bendašė linija yra plačiajuostė 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:

$$\lambda_{00} > \pi(r_3 + r_4), \quad (25)$$

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

Bendraašės linijos nehomogeniškumas bei iškraipymai aukštų dažnių srityje (kurie didėja, augant dažniui), gali būti įvertinami naudojantis skaitmenine analize šešiųjų jungčių tarp kondensatoriaus bei išvestos plokštumos krypties porai. Tiesiškos aštuoniosios 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:

$$R_m = \frac{U_{12} U_{31}}{P_{42}} R = o_k R, \quad (26)$$

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

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{pmatrix} \times \|U\| = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ b_4 \end{pmatrix}. \quad (27)$$

Atsižvelgiant į tai, kad $a_1=R_1b_1$, $a_3=R_3b_3$ ir $a_4=R_4b_4$, galima apskaičiuoti atspindžio faktorių R_m bei atspindžio koeficientą R :

$$R_m^* = \frac{o_{k1}R^* + o_{k2}}{o_{k3}R^* + 1}. \quad (28)$$

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 trimis kalibraciniais matavimais (užtrumpinta, atvira grandinė bei su žinomo pralaidumo ir mažų nuostolių TiO_2 arba $CaTiO_3$ apkrova). Naudojantis (28) lygtimi, gaunama tiesinių lygčių sistema, iš kurių nustatomi koeficientai k_1 , k_2 bei k_3 .

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

$$R^* = \frac{Z_{ss}^* - Z_0}{Z_{ss}^* + Z_0}. \quad (29)$$

Plokščiam kondensatoriaus kompleksinei talpai $C_c^* = C_c' - iC_c''$ sąryšis su pralaidumu iš (23) lygties bendruoju atveju užrašomas:

$$\varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{d}{\varepsilon_0 S_s} (C_c' - iC_c'') + 1. \quad (30)$$

Priklausomybė tarp kompleksinio impedanso Z_{ss} bei kompleksinės talpos C_c^* :

$$Z_{ss} = \frac{1}{\omega(C_{css}' - iC_{css}'')}. \quad (31)$$

Iš (11*), (12*), (13*) lygčių gauname realiąją bei menamą kompleksinės dielektrinės skvarbos dalį:

$$\varepsilon' = \frac{d}{\varepsilon_0 S_s} \left(\frac{-2R \sin \varphi}{\omega Z_0 (1 + 2R \cos \varphi + R^2)} - C_{c0} \right) + 1, \quad (32)$$

$$\varepsilon'' = \frac{d}{\varepsilon_0 S_s} \left(\frac{1-R^2}{\omega Z_0 (1+2R \cos \varphi + R^2)} \right). \quad (33)$$

Šios lygtys galioja kvazistatiškam kondensatoriui, kai talpa nepriklauso nuo dažnio ir elektronis laukas bandinyje yra homogeniškas bei kondensatoriaus dimensijos yra žymiai mažesnės lyginant su žadinančio elektrinio lauko banginiu dažniu λ_{00} . Aukštuose dažniuose elektrinis laukas bandinyje tampa nehomogeniškas ir aprašomas:

$$E = A_k J_0 [2\pi/\lambda_{00} (\varepsilon_0 \mu_0 \varepsilon')^{1/2} r], \quad (34)$$

kur A_k yra konstanta, priklausanti nuo kondensatoriaus dimensijų, r yra atstumas nuo kondensatoriaus centro, J_0 yra pirmos rūšies nulinės eilės Beselio funkcija, μ_0 vakuomo magnetinis pralaidumas. Prilyginus Beselio funkciją nulinei vertei, galima gauti radiusus r_1, r_2, r_3, \dots kur laukas tarp kondensatoriaus elektrodų lygus nuliui. Radiusas r_1 gaunamas:

$$r_1 \approx \frac{2,405 \lambda_{00}}{2\pi (\varepsilon_0 \mu_0 \varepsilon')^{1/2}}. \quad (35)$$

Imant bandinio radiusą $r \leq 0,1r_1$, randama kvazistatiško elektrinio lauko pasiskirstymo kondensatoriuje sąlyga:

$$r \leq \frac{0,24 \lambda_{00}}{2\pi (\varepsilon_0 \mu_0 \varepsilon')^{1/2}}. \quad (36)$$

Šiuo atveju turėtų būti naudojamas dinaminis kondensatorius, kuris atsižvelgia į elektrinio lauko nehomogenišką pasiskirstymą bandinyje. Šiame pagrindinė skersinė elektromagnetinio lauko moda sklis be variacijų tarp z ir φ koordinačių. Banga turės tik dvi elektrinio lauko komponentes, kurios yra:

$$E_z = -i(2\pi/\lambda_{00})^2 \mu_0 (\varepsilon' \mu_0)^{1/2} A J_0 [2\pi r/\lambda_{00} (\varepsilon' \mu_0)^{1/2}], \quad (37)$$

$$H_\varphi = -(2\pi/\lambda_{00})^2 \varepsilon' \mu_0 A J'_0 \left[\frac{2\pi r}{\lambda_{00} (\varepsilon' \mu_0)^{1/2}} \right]. \quad (38)$$

Tokio kondensatoriaus impedansas:

$$Z = \frac{d}{2\pi r} \frac{E_z}{H_\varphi}. \quad (39)$$

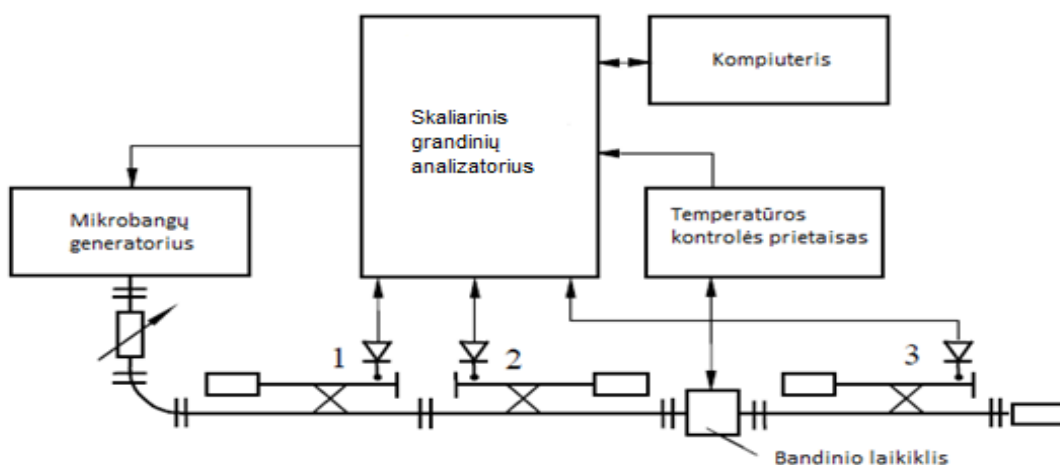
Iš (31), (37), (38), (39) lygčių gauname dinaminio kondensatoriaus talpą:

$$C_c = \frac{\varepsilon'^{1/2} r J_1 \left(\frac{2\pi}{\lambda_{00}} \varepsilon'^{1/2} r \right)}{\left(\frac{2\pi}{\lambda_{00}} \right) d J_0 \left(\frac{2\pi}{\lambda_{00}} \varepsilon'^{1/2} r \right)}. \quad (40)$$

Kai kvazistabili sąlyga (36) išpildoma, vietoje (40) lygties dielektrinė skaičiuojama pagal (26) ir (27) lygtis.

2.3. Matavimai 8 – 40 GHz dažnių diapazone [25]

Dielektrinėms savybėms matuoti centimetriniame ir milimetriniame elektromagnetinių bangų diapazonuose, buvo naudojamas cilindrinės formos bandinio stačiakampiame bangolaidyje metodas. Mikrobangų atspindžio ir pralaidumo koeficientų moduliai buvo matuojami automatinio dielektrinio spektrometru, struktūrinė schema pavaizduota 2.3.1. pav. Naudojantis generatoriumi su kintančio dažnio šaltiniu (dažnių diapazonui 8 - 12 GHz naudotas ГКЧ-61, 26 – 40 GHz naudotas P2-65) buvo nustatyti minėtų koeficientų moduliai. Matavimo diapazono plotis priklauso nuo mikrobangų osciliatoriaus juostos pločio ir nuo bangolaidžio sienelių matmenų. Atspindėjusios, kritusios ir sugeneruotos galios matavimui esant skirtingiems dažniams bei sąsajai tarp kompiuterio ir matavimų buvo naudojamas „Scalar Network Analyzer R2400“. Šis prietaisas turi skaitmeninio ir analoginio signalo konvertuotoją. Analoginiai signalai buvo naudojami kontroliuoti generatoriaus dažnį.



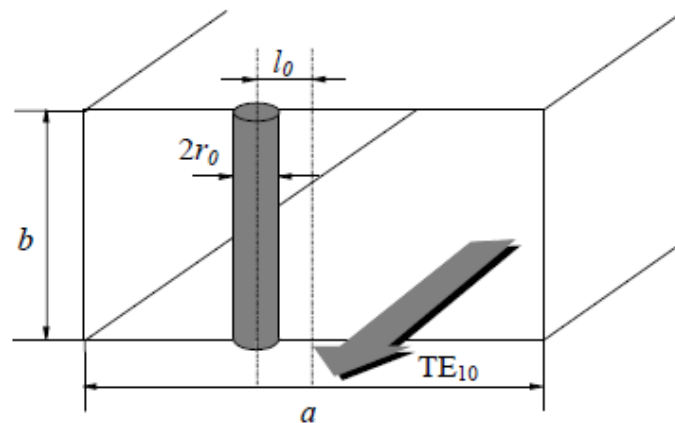
2.3.1. pav. Dielektrinio spektrometro schema atspindžio ir pralaidumo matavimams centimetriniame ir milimetriniame bangų diapazone. Adaptuota pagal [25].

Atspindžio R ir pralaidumo T_{tr} modulių vertės buvo matuojamos visame pasirinktame dažnių juostos plotyje keliams šimtams taškų, taip pat taškų vertės išmatuotos daugiau nei vieną kartą ir suvidurkintos. Taip sumažinama atsitiktinių klaidų tikimybė ir pagerinamas metodo tikslumas ir patikimumas.

Cilindrinės formos bandinys įstatomas bangolaidžio skerspjuvio centre lygiagrečiai su elektriniu lauku. Naudotas specialus laikiklis. Jame buvo padaryta vieta bandiniui sudarant kontaktą tarp jo ir bangolaidžio. Kiti du laikikliai (atviras ir uždaras) buvo naudojami atspindžio ir pralaidumo kalibracijai.

Mikrobangų atspindžio R^* ir pralaidumo T_{tr}^* kompleksiniai koeficientai priklauso nuo bangolaidžio sistemos parametrų (sienelės pločio a), mikrobangų dažnio, kompleksinės dielektrinės skvarbos ε^* ir bandinio spindulio r . Kompleksinė dielektrinė skvarba nustatoma iš netiesinių lygčių, siejančių jos priklausomybę su kompleksiniu atspindžio koeficientu arba su atspindžio ir pralaidumo modulio vertėmis.

Cilindrinės formos bandinys buvo įdėtas bangolaidžio platesnės sienelės centre (arba kitu atstumu l_0) lygiagrečiai su pagrindinės modos TE_{10} elektriniu lauku (2.3.2. pav.).



2.3.2. pav. Plono cilindro stačiakampyje bangolaidyje schema [25].

Kai bandinys yra pakankamai plonas ($\alpha_0 = 2\pi r/\lambda_{00} \ll 1$) ir bangolaidžio sienelės centre, kompleksinis atspindžio koeficientas išreiškiamas formule:

$$R^* = - \frac{4(\varepsilon^* - 1)J_1(\beta_0)}{\pi\Delta_1\sqrt{\left(\frac{2a}{\lambda_{00}}\right)^2 - 1}}, \quad (41)$$

$$\Delta_1 = \varepsilon^* J_1(\beta_0) \left[H_0^{(2)}(\alpha_0) + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m H_0^{(2)}\left(\frac{2\pi m a}{\lambda_{00}}\right) \right] - \sqrt{\varepsilon^*} J_0(\beta_0) H_1(\alpha_0).$$

(24*)

Čia J_0, J_1 yra Beselio funkcijos, $H_1, H_0^{(2)}$ yra Hankelio funkcijos, $\beta_0 = k_0(\varepsilon)^{1/2}$, a yra bangolaidžio sienelės plotis.

Kai atstumas nuo bandinio ašies iki bangolaidžio sienos centro yra l_0 , kompleksinio atspindžio formulė tampa:

$$R^* = -\frac{4\sqrt{\varepsilon^*} \cos^2 \frac{\pi l_0}{a} J_1(\beta_0)}{\pi \sqrt{\left(\frac{2a}{\lambda_{00}}\right)^2 - 1} \Delta_2}, \quad (42)$$

$$\Delta_2 = -\sqrt{\varepsilon^*} J_0'(\beta_0) \left[H_1^{(2)}(\alpha_0) + 2 \sum_{m=1}^{\infty} H_0^{(2)}\left(\frac{2\pi m a}{\lambda_{00}}\right) \right] - \sum_{m=0}^{\infty} H_0^{(2)}[(2m+1)a + 2l_0] \frac{2\pi}{\lambda_{00}} - \sum_{m=0}^{\infty} H_0^{(2)}[(2m+1)a - 2l_0] \frac{2\pi}{\lambda_{00}} - J_0(\beta_0) H_1^{(2)}(\alpha_0). \quad (43)$$

Jeigu bandinio dydis neatitinka sąlygos $\alpha_0 \ll 1$, naudojama labiau detalizuota (42) lygties forma:

$$R^* = -\frac{4(\varepsilon^* - 1)}{\pi \sqrt{\left(\frac{2a}{\lambda_{00}}\right)^2 - 1}} \left[\frac{J_1(\beta_0)}{\Delta_1} + \frac{\alpha_0 J_2(\beta_0)}{\Delta_3} \right], \quad (44)$$

$$\Delta_3 = -\sqrt{\varepsilon^*} J_1(\beta_0) \left[H_1^{(2)}(\alpha_0) + \sum_{m=1}^{\infty} \lambda_{00} \frac{(-1)^m}{\pi m a} H_0^{(2)}\left(\frac{2\pi m a}{\lambda_{00}}\right) \right] + \varepsilon^* J_1'(\beta_0) H_1(\alpha_0). \quad (45)$$

Iš simuliacinių kreivių vaizduojančių mikrobangų pralaidumo ir atspindžio koeficientų priklausomybę nuo bandinio dielektrinės skvarbos, matyti, kad pralaidumo ir atspindžio koeficientų modulių vertės kurių priklausomybės yra labiausiai tiesinės, gaunamos, kai $0,2 < R < 0,85$. Kai dielektrinė skvarba didesnė, pataisos įgyja didesnę reikšmę. Jeigu nuostoliai bandinyje yra pilnai atspindimi, mikrobangų dažnis yra išreiškiamas formule:

$$v_0 = \frac{c}{2\pi r \sqrt{\varepsilon}}, \quad (46)$$

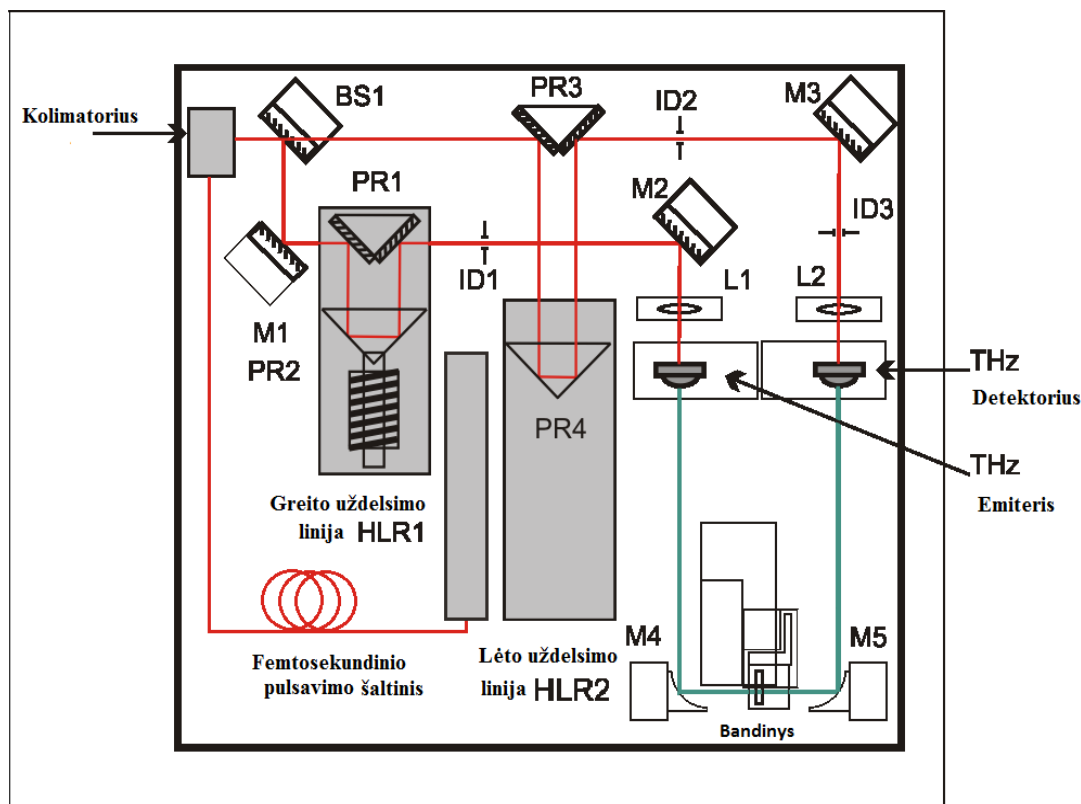
kur c šviesos greitis vakuume. Padidėjus dielektriniam nuostoliams, atspindžio ir pralaidumo koeficientai mažiau priklauso nuo realiosios dielektrinės skvarbos dalies, taip sumažinant eksperimento tikslumą, ypač kai $v > v_0$.

Ruošiant bandinį, siekiama, kad jis būtų cilindrinės formos ir jo aukštis turi sutapti su bangolaidžio sienelės aukščiu, taip pat atspindžio ir pralaidumo vertės netinkamos mažesnės nei 0,2 ir didesnės nei 0,85. Skaičiavimai įmanomi, tik kai bandinys yra optimalaus skersmens. Esant vienodiems parametrams, aukštesniam dažniui reikia plonesnio bandinio. Matavimai žemose temperatūrose atliekami bandinį šaldant su skystu azotu.

2.4. Matavimai 100 GHz – 2 THz dažnių diapazone [26]

Dielektrinėms savybėms matuoti terahercų dažniuose naudotas laikinės skyros terahercinės spektroskopijos metodas su „T-Spec“ įrenginiu. Optinis sistemos struktūrinė schema pavaizduota 2.4.1. pav.

Fotolaidi antena, apšviesta ultratrumpų lazerio impulsų, naudojama THz bangų skleidimui ir detekcijai. Lazerio spinduliuotė iš titanu legiruoto safyro šaltinio yra 1050 ± 40 nm bangos ilgio bei 50-150 fs trukmės impulsai, kuris turi daugiau nei 40 mW galią išėjime bei pasikartoja maždaug 80 MHz dažniu. Efektyvesniai kolimacijai bei THz bangų spinduliavimo fokusacijai, lęšiai sudaryti iš didelio atsparumo silicio pridėto prie kiekvienos antenos galo.



2.4.1. pav. Optinė „T-Spec“ spektrometro schema. Adaptuota pagal [26].

Impulsas plėveliniu spindulio skaidikliu BS1 yra padalinamas į du santykiu 55:45 ir jis nepriklausomai nuo lazerio poliarizacijos. Vaidrodžiai M1 ir M2 yra naudojami nukreipti spindulį į galio bismido arsenido (GaBiAs) fotoelemento emiterį per greito uždelsimo liniją, sudaroma 10 kartų per sekundę judančiu tuščiaviduriu atšvaitu HLR1. Atšvaitas yra uždėtas ant greitai judančios magnetinį lauką kuriančios ritės, spindulys nukreipiamas per tris prizmės priešais judantį atšvaitą. Po užvėlinimo spindulys vaidrodžiu MR2 yra nukreipiamas į THz

bangų emiterį. Lęšis L1 sufokusuoja šviesos spindulį į tarpelį su fotolaidžia antena. Antra impulso dalis keliauja per lėto užvėlinimo liniją ir veidrodžiu M3 nukreipiamas į GaBiAs fotoelemento detektorių. Lęšis L2 sufokusuoja spindulį į tarpelį su fotolaidžia antena. Terahercinės bangos yra sufokusuojamos į bandinį paraboliniu veidrodžiu M4, o į detektorių - veidrodžiu M5. Visa sistema yra sujungta su TMS-200 elektroniniu moduliu, kurio gauti signalai yra paverčiami skaitmeniniais.

Spektrometru matuojami nuo laiko priklausomi signalai, kurie pasinaudojant Furjė transformacija paverčiami į priklausomus nuo dažnio. Gaunamas vėlinimo linijos dažninis signalas ($S(\omega)$) ir praėjęs pro bandinį dažninis signalas ($S_b(\omega)$). Šių signalų santykis:

$$\frac{S_b(\omega)}{S(\omega)} = \rho(\omega) \cdot e^{-i\varphi(\omega)}, \quad (47)$$

kur $\rho(\omega)$ yra signalo amplitudė, $\varphi(\omega)$ – fazė.

Kompleksinis lūžio rodiklis:

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) - ik(\omega). \quad (48)$$

Bandinio kompleksinio lūžio rodiklio realią ir menamą dalis galima užrašyti:

$$n_b(\omega) = \varphi(\omega) \cdot \frac{c_0}{\omega d} + 1, \quad (49)$$

$$k_b = \ln\left(\frac{4n_b(\omega)}{\rho(\omega) \cdot (n_s(\omega) + 1)^2}\right) \cdot \frac{c_0}{\omega d}, \quad (50)$$

kur c_0 – šviesos greitis vakuume, d – bandinio storis.

$$k_b = c_0 \alpha(\omega) / 2\omega, \quad (51)$$

čia α – sugerties koeficientas, kuris bandiniui yra lygus:

$$\alpha_b(\omega) = \frac{2}{d} \cdot \ln\left(\frac{4n_s(\omega)}{\rho(\omega) \cdot (n_s(\omega) + 1)^2}\right). \quad (52)$$

Žinant, kad $\varepsilon^*(\omega) = (\tilde{n}(\omega))^2$, bandinio dielektrinės skvarbos realią ε'_b ir menamą ε''_b dalis galima apskaičiuoti pagal:

$$\varepsilon'_b = (n_s(\omega))^2 - [c_0 \alpha(\omega) / 2\omega]^2, \quad (53)$$

$$\varepsilon''_b = 2n_s(\omega)k_s(\omega) = c_0 n_s(\omega) \alpha(\omega) / \omega. \quad (54)$$

2.5. Tirtos medžiagos

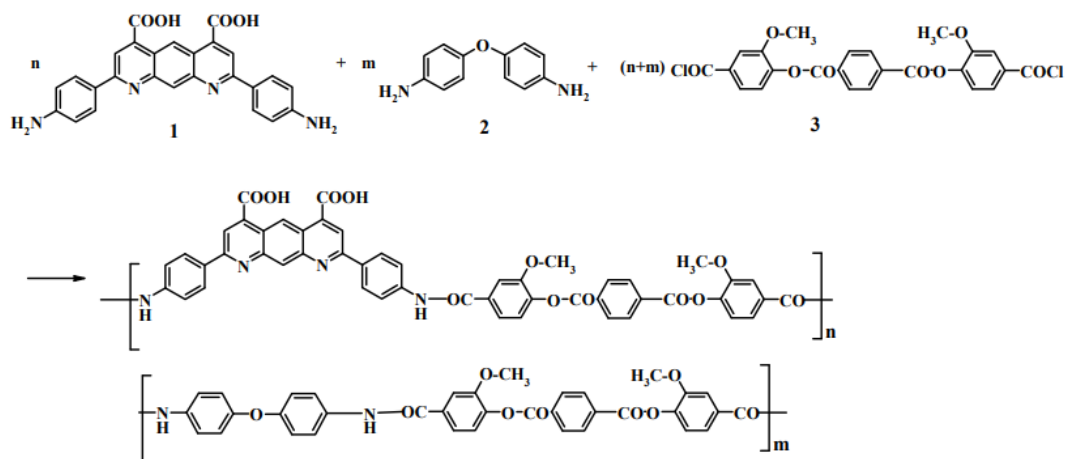
Darbe buvo tirti šie kompozitai su anglies intarpais:

1. Kopoliamidas su daugiasieniais anglies nanovamzdeliais (ANV).
2. Polidimetilsiloksanas (PDMS) ir poliuretanas (PU) su anglies svogūnais (AS).
3. Etileno vinilacetatas (EVA) su sluoksniuota struktūra ir įvairia Fe_3O_4 , ANV, grafeno dalelių kombinacija.
4. Anglies putos.

2.5.1. . Kopoliamidas su anglies nanovamzdeliais (ANV)

Kopoliamidas yra į grandinę susijungusios dvi arba daugiau poliamido molekulės. Sintezės schema yra pavaizduota 2.5.1.1. paveikslėlyje. Diaminas sumaišomas su N-metilpirolidonu ir šaldomas iki $-15\text{ }^\circ\text{C}$, tada pridedamas tereftaloyl-bis (3-metoksi-4-oksibenzoik) rūgšties dichloranhidridas, po to - propileno oksidas ir mišinys atšildomas.

Šis polimeras sutinkamas gamtoje, jis sudaro kai kurių baltymų, vilnos, šilko pagrindą. Pasižymi dideliu atsparumu aplinkos poveikiui bei tvirtumu, todėl yra plačiai naudojamas tekstilės, automobilių ir kitose pramonėse. Tai yra termoelastinis plastikas, tačiau jo stiklėjimo ir lydimosi temperatūros yra aukštos - 320 ir 500 K atitinkamai [27].



2.5.1.1. pav. Kopoliamido sintezės schema.

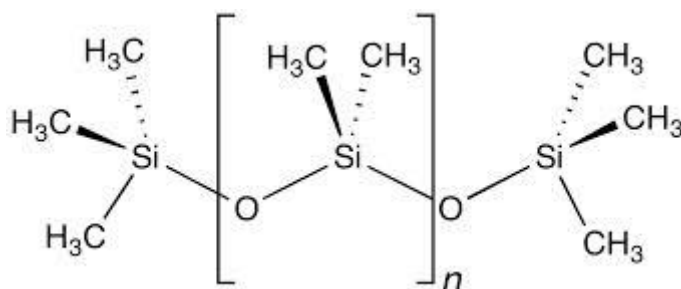
Daugiasieniai ANV pagaminti katalizaciniu garų nusodinimo metodu. Kompozitai paruošti dvigubu kūginiu mini-ekstruderiu (HAAKE MiniLab, Thermo Scientific), kopoliamidui ir

ANV leidžiant cikliškai susimaišyti tik tam tikrą laiko tarpą, gaunant norimą medžiagų santykį.

Šiame darbe tirti kopoliamido kompozitai su 0 – 7 % ANV koncentracija.

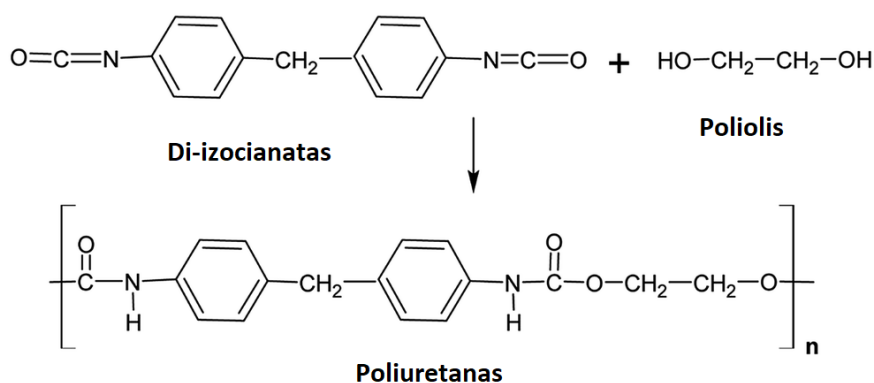
2.5.2. Polidimetilsiloksanas (PDMS) ir poliuretanas (PU) su anglies svogūnais

Polidimetilsiloksanas (PDMS) yra silikono pagrindo termoelastinis polimeras (2.5.2.1. pav.). Stiklėjimo temperatūra – apie 206 K, lydymosi - apie 264 K. Dėl silpnos tarpmokulinės sąveikos ir lanksčių PDMS grandinių, aukštoje temperatūroje šio savybės labai suprastėja [28]. Kambario temperatūroje yra mechaniškai lankstus tačiau tvirtas, todėl plačiai panaudojamas ratuose, izoliacijoje ir panašiose srityse. Šis polimeras gaunamas dimetildichlorosilaną sumaišius su vandeniu, kaip pašalinį produktą gaunant vandenilio chlorido rūgštį.



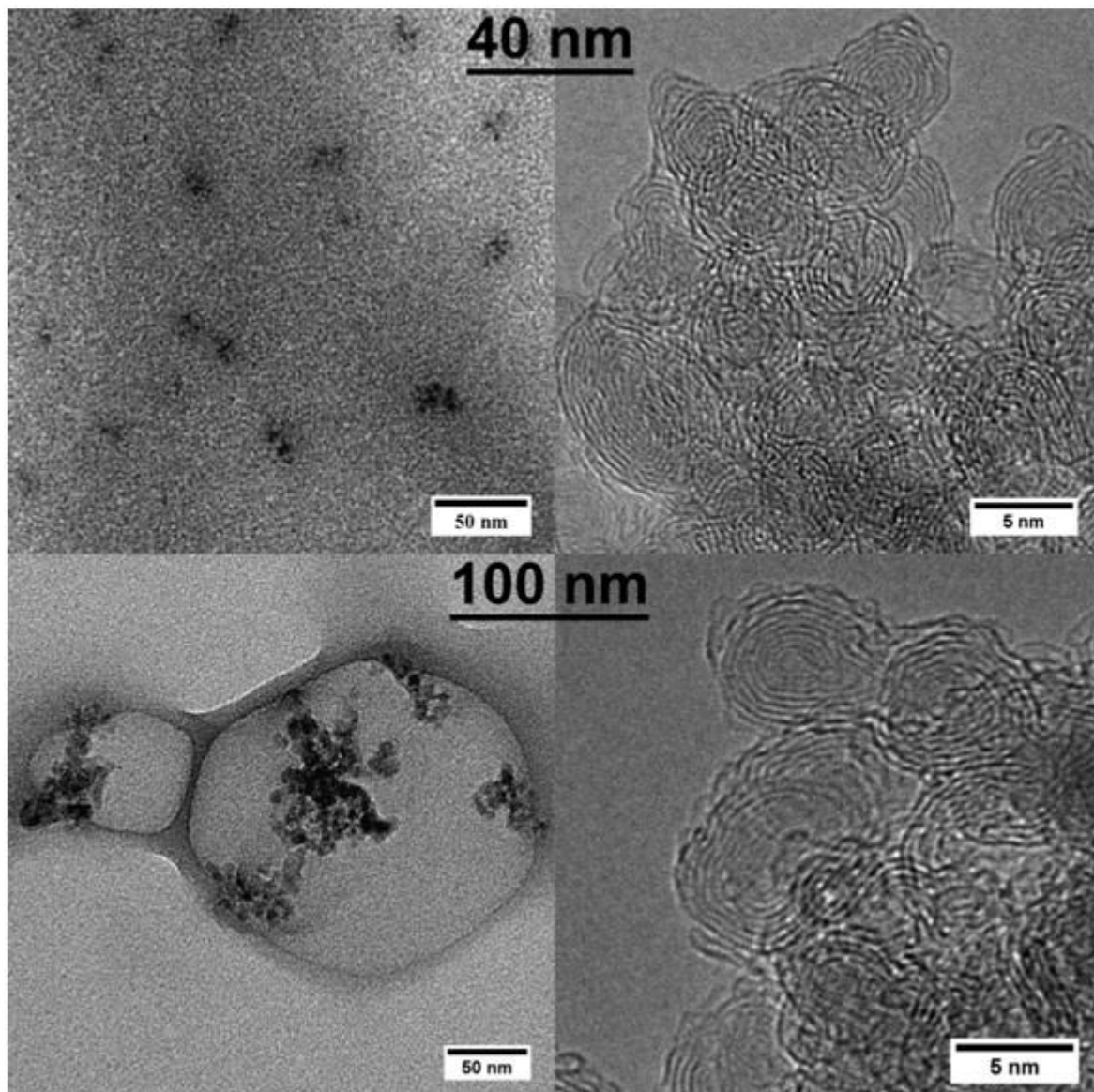
2.5.2.1. pav. Polidimetilsiloksano (PDMS) struktūra.

Poliuretanas (PU) tai polimeras, kurio organinės dalys ir sujungtos karbamato jungtimis. Šio mechaninės bei terminės savybės gali būti įvairiai keičiamos, tačiau įprastai jis yra termoreaktyvus ir minkštas. Struktūra bei gamybos reakcija yra pavaizduota 2.5.2.2. paveikslėlyje. Stiklėjimo temperatūra apie 210 K, lydymosi - 330 K [29]. Pritaikymo sritys yra labai plačios.



2.5.2.2. pav. Poliuretano sintezės schema.

Anglies svogūnai (angliškai . „*onion-like carbon*“ (OLC)) yra ganėtinai nauja anglies struktūra [30], susidedanti iš daugelio bendrai centruotų grafito sluoksnių. Tai yra daugiasluoksniai fulerenai, sudaryti iš labai didelio kiekio anglies atomų, kas lemia didelį defektų kiekį bei tai, kad ne visi atomai tarpusavyje sudaro grafito tipo ryšį (sp^2 hibridizacija). Pavadinimas yra kilęs iš savo panašumo į svogūnus (1.2. pav.). Anglies svogūnai linkę jungtis į agregatus. Didesni agregatai nulemia stipresnę šių elektromagnetinių bangų sugertį. Defektais, „Y“ sankirtomis ar skylėtais sluoksniais, galima keisti elektronų laisvąjį kelią, o kartu ir elektromagnetines savybes. Nuo defektų skaičiaus ir bei jų tipo priklauso anglies svogūnų laidumas [31].



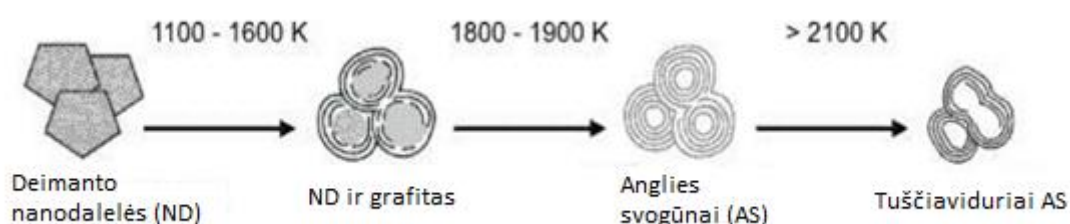
1.7. pav. Elektroniniu mikroskopu gautas 40 nm ir 100 nm dydžio ASV dalelių vaizdas.

Anglies svogūnų (AS) gamyba yra pavaizduota 2.5.2.3. paveikslėlyje. Į svogūną panašios struktūros yra gaunamos atkaitinant nanodeimantą 1000 -1800 K temperatūroje. Varijuojant atkaitinimo temperatūra, galime gauti skirtingus sp^2/sp^3 orbitalių hibridizacijų santykius. Anglies svogūnų dalelių bei agregatų dydis ir struktūra nulemti nanodeimantų dalelių ir agregatų dydžio bei atkaitinimo temperatūros.

Ruošiant kompozitus su AS dalelėmis, pirmiausia grynį AS buvo sumaišyti su tirpikliu bei atlikta sonifikacija, taip sumažinant AS agregatų dydį, po to sumaišomi su išlydytu polimeru.

Tirti šie AS dalelių turintys kompozitai:

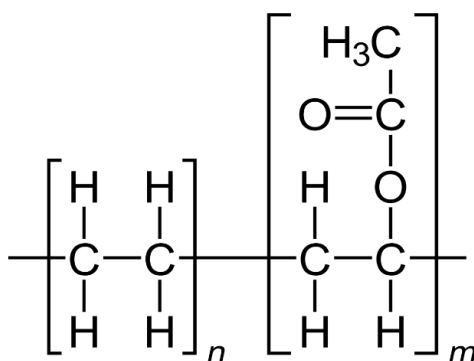
- PDMS su 40, 100 nm AS dalelių dydžiu ir 1, 2, 5, 8, 10 % masine koncentracija.
- PU su 40, 100 nm AS dalelių dydžiu ir 3,75, 7,5, 10, 11,5, 12,5, 15 % masine koncentracija.



2.5.2.3. Anglies svogūnų (AS) gamybos schema.

2.5.3. Etileno vinilacetatas (EVA) su sluoksniuotomis struktūromis

Etileno vinilacetatas (EVA) gaunamas kopolimerizuojant įvairiu santykiu etileną bei vinilacetatą (2.5.3.1. paveikslėlyje atitinkamai santykis n/m). Didėjant vinilacetato kiekiui, EVA darosi vis labiau kietas, tačiau vistiek išlieka panašus į gumą. Tai gerai UV spinduliuotę sugeriantis termoelastinis polimeras, kurio lydymosi temperatūra apie 406 K, stiklėjimo – 263 K. Ši medžiaga tvirčiausia žemose temperatūrose, augant temperatūrai pradeda sparčiai minkštėti bei skilti. Paviršius yra limpantis, plačiai naudojama saulės elementų apdengime ir daugelyje kitų pritaikymų [32].

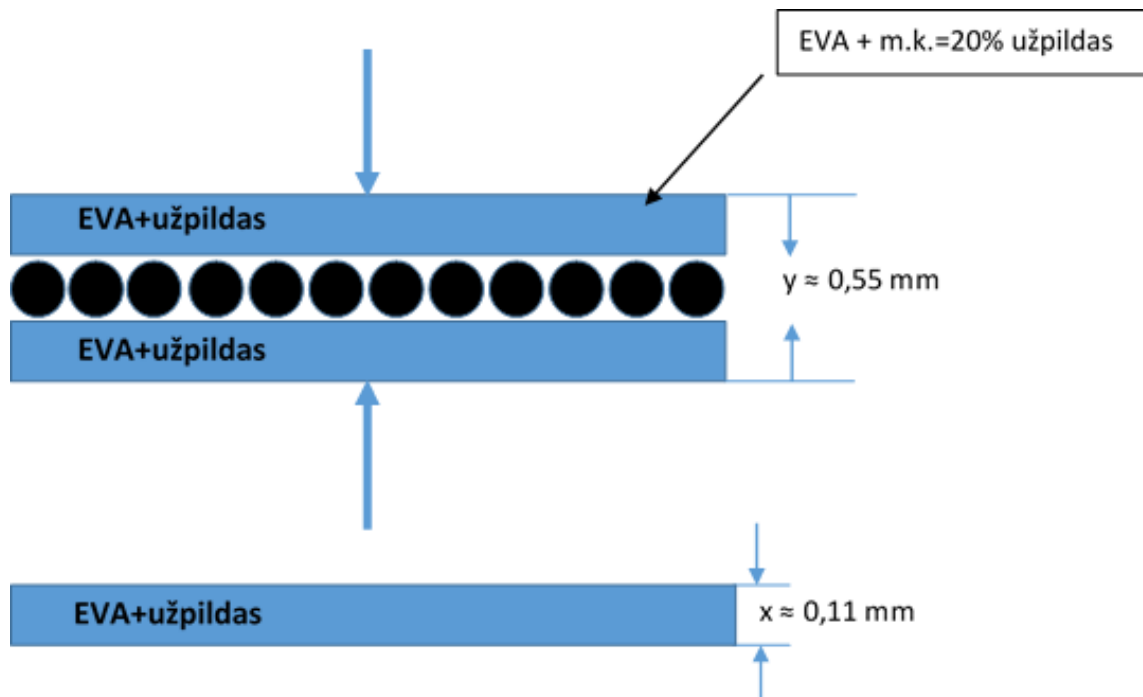


2.5.3.1. pav. Etilenvinilacetato struktūra.

Darbe buvo tirtos sluoksniuotos struktūros, kurių schema pavaizduota 2.5.3.2. paveikslėlyje. Tarp dviejų viršutinio ir apatinio sluoksnio, kuris susideda iš EVA ir 20 % masinės koncentracijos užpildo įterptas gryno užpildo sluoksnis. Hibridiniai kompozitai, turintys daugiau nei vieną užpildo medžiagą, buvo paruoštos taip, kad atitinkamų medžiagų tūris kompozite būtų vienodas, atsižvelgiant, kad Fe_3O_4 yra maždaug 2,2 karto didesnio tankio už ANV ir grafeną. Sluoksniuoti kompozitai paruošti sukiniu padengimu (angl. „*spin coating*“) su 3 tonų į kvadratinį metrą slėgiu prie 110 C^0 temperatūros.

Darbe tirti sluoksniuoti kompozitai su šiais užpildais:

- ANV,
- grafenas,
- Fe_3O_4 ,
- ANV/grafenas,
- ANV/ Fe_3O_4 ,
- grafenas/ Fe_3O_4 ,
- grafenas/ANV/ Fe_3O_4 .

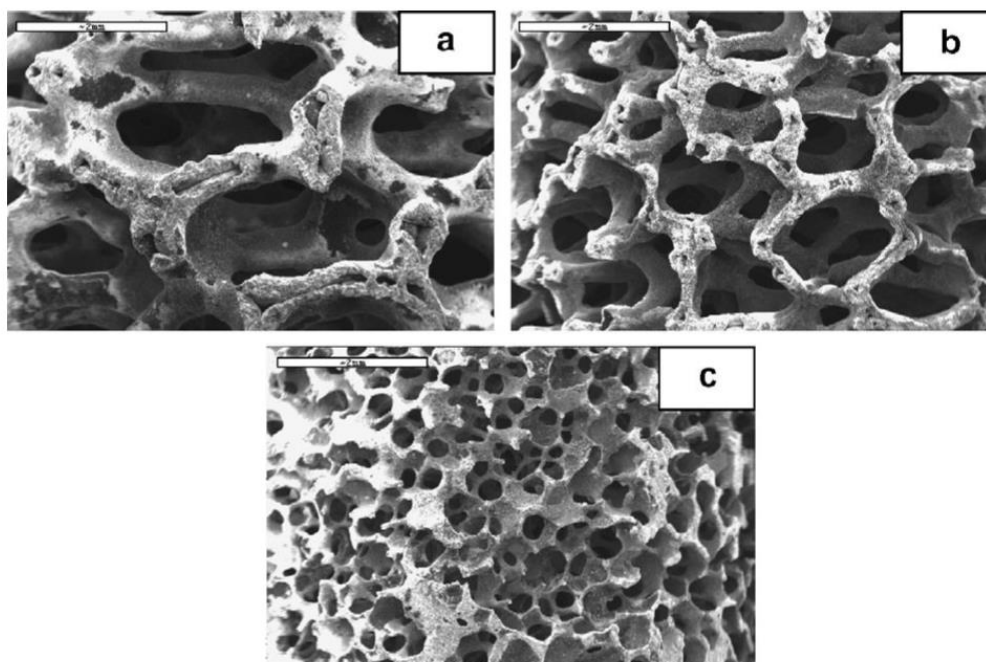


2.5.3.2. pav. Tirtų sluoksniuotų kompozitų struktūros schema.

2.5.4. Anglies putos

Anglies putos yra kempinę primenantys amorfiški anglies atomų junginiai (2.5.4.1. pav.) [30]. Porų dydžiai gali būti labai įvairūs, tačiau jų išsidėstymas gana tolygus. Ši medžiaga yra labai mažo tankio, nes apie 95% jos sudaro tuščia erdvė, taip pat mažo paviršiaus ploto (mažiau negu $1 \text{ m}^2/\text{g}$). Anglies putos yra šiek tiek anizotropinės, lengvai praleidžia dujas bei pasižymi gana tvirtomis mechaninėmis savybėmis, yra laidžios elektros srovei, gerai sugeriančios šilumą. Viena iš anglies putos savybė yra prasiskverbianti EM bangos magnetinės komponentės slopinimas [33]. Šio reiškinio priežastis yra susidaranti indukuotos cirkuliacinės elektros srovės, kurios pagal Lorencio dėsnį susilpnina magnetinio lauko energiją.

Anglies putos pagamintos iš tanino, sumaišant jį atitinkamomis proporcijomis su furfulilo alkoholiu, formaldehidu bei vandeniu. Po to masė yra sumaišoma su dietilo eteriu bei katalizatoriumi, gauta kempininė struktūra išdžiovinama ir suanglinama pirolizės būdu inertinėse dujose. Nuo suanglinimo temperatūros tiesiogiai priklauso gautų anglies putų laidumas, nes padidinamas grafitizacijos lygis, o nuo maišomų medžiagų koncentracijų priklauso porų dydžiai bei kitos savybės. Toks gamybos būdas yra ypač pigus, nes naudojamos pilnai organinės medžiagos. Darbe tirtos 51, 67, 75, 110, mg/cm^3 tankio anglies putos.



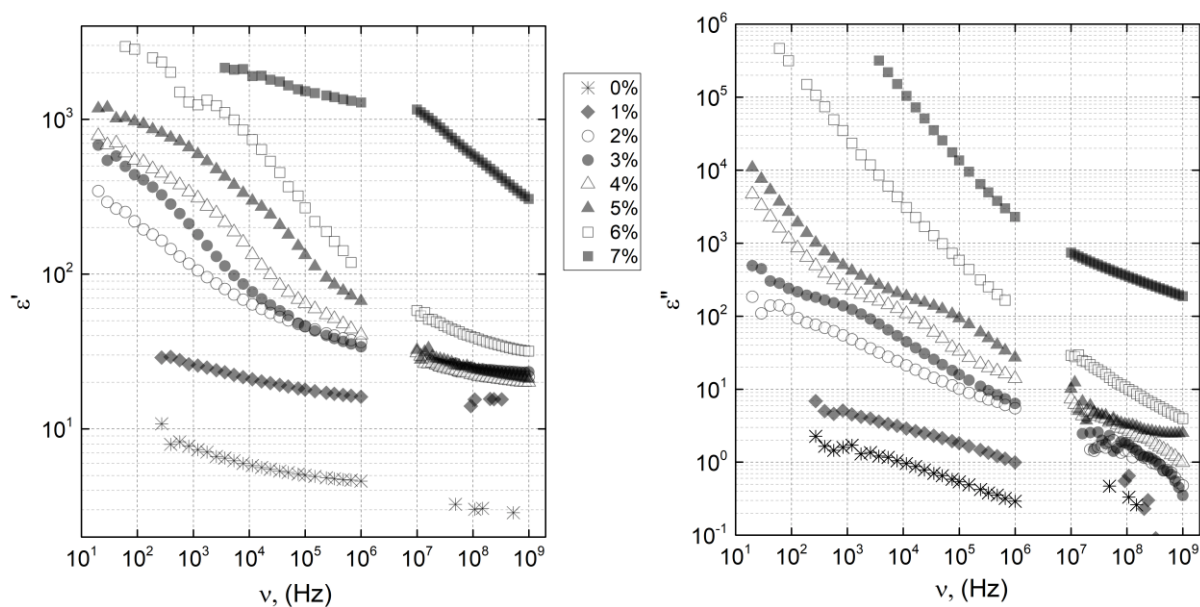
2.5.4.1. pav . Elektroniniu mikroskopu gautas anglies putų vaizdas porų dydžiams apie 2mm (a), 1mm (b), 0.3mm (c) [34].

3. Rezultatai ir jų aptarimas

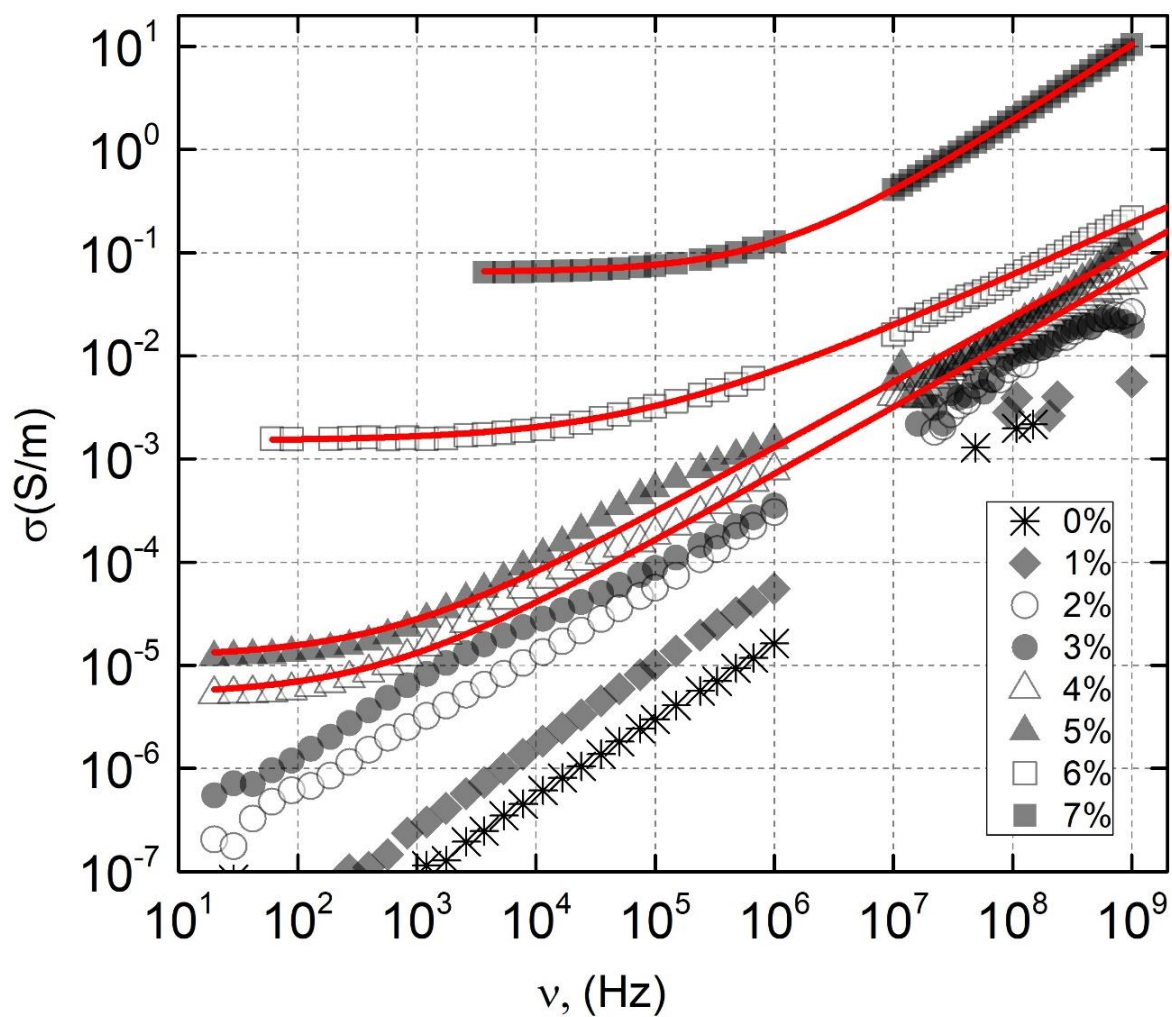
3.1. Kompozitų savybės kambario temperatūroje

Išmatuotų kompozitų su kopoliamidu bei iki 7% koncentracijos ANV užpildu kompleksinės dielektrinės skvarbos priklausomybės nuo dažnio pateiktos 3.1.1. paveikslėlyje. Iš rezultatų matyti, kad gryno kopoliamido kompleksinės dielektrinės skvarbos vetės yra labai mažos (žemesnės už 10 beveik visame diapazone), o esant bent 1% ANV užpildo koncentracijai, šios jau padidėja kelis kartus. Ir realioji dalis, ir dielektriniai nuostoliai labai sparčiai toliau didėja kartu su koncentracija. Ypatingai didelės vertės matomos žemiau 1kHz dažnio. Kompozitų su 0-3 % ANV koncentracija realioji dalis visame spektre didesnė už menamąją, tačiau aukštesnių koncentracijų kompozitų menamoji dalis žemuose dažniuose yra didesnė. Didėjant dažniui, kompozitų kompleksinės dielektrinės skvarbos dalys mažėja, tačiau kompozitų su 4-7 % ANV koncentracija menamoji dalis mažėja sparčiau nei realioji, to priežastis susijusi su Maksvel'o - Vagner'io relaksacija.

Kompozitų su ANV tarpais laidumo, apskaičiuoto pagal (8) formulę, dažninės priklausomybės yra pavaizduotos 3.1.2. paveikslėlyje. Su 4 % ir aukštesnėmis koncentracijomis žemų dažnių srityje yra stebimas nuo dažnio nepriklausantis laidumas (σ_{DC}), kitaip žinomas kaip nuostoviosios srovės laidumas. Didėjant ANV koncentracijai,



3.1.1. pav. Kompozitų su įvairiomis ANV koncentracijomis dielektrinės skvarbos realiosios (kairėje) bei menamosios dalies (dešinėje) dažninė priklausomybė.

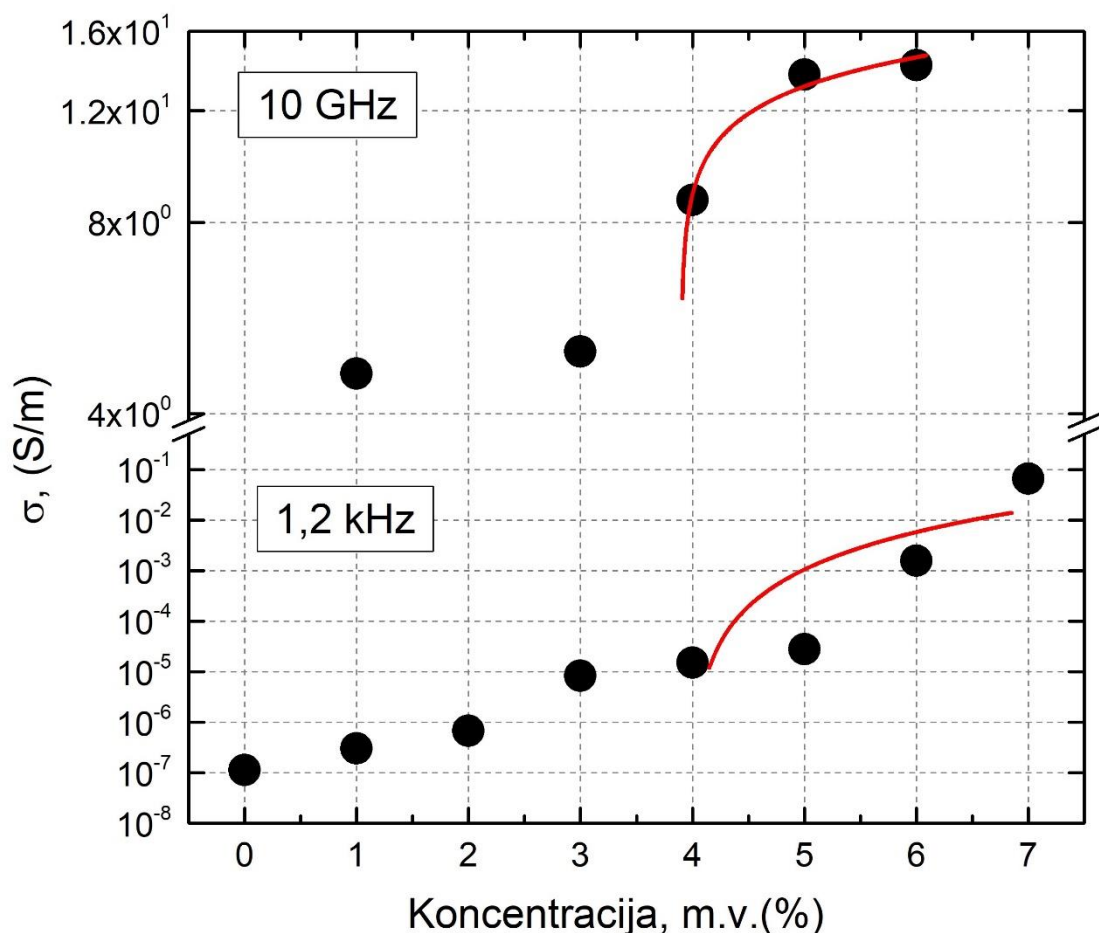


3.1.2. pav. Kompozitų su įvairiomis ANV koncentracijomis laidumo dažninė priklausomybė. Raudonomis ištisinėmis linijomis pažymėtos aproksimacijos pagal Almond'o – West'o tipo laipsninę lygtį (10), parametrai 3.1 lentelėje.

3.1.1. lentelė. Parametrų vertės gautos aproksimavus ANV kompozitų laidumo dažninę priklausomybę Almond'o – West'o tipo laipsnine lygtimi (10).

ANV koncentracija (%)	σ_0 (S/m)	A	s
7	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	0,74
6	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$	0,51
5	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-7}$	0,64
4	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-8}$	0,65

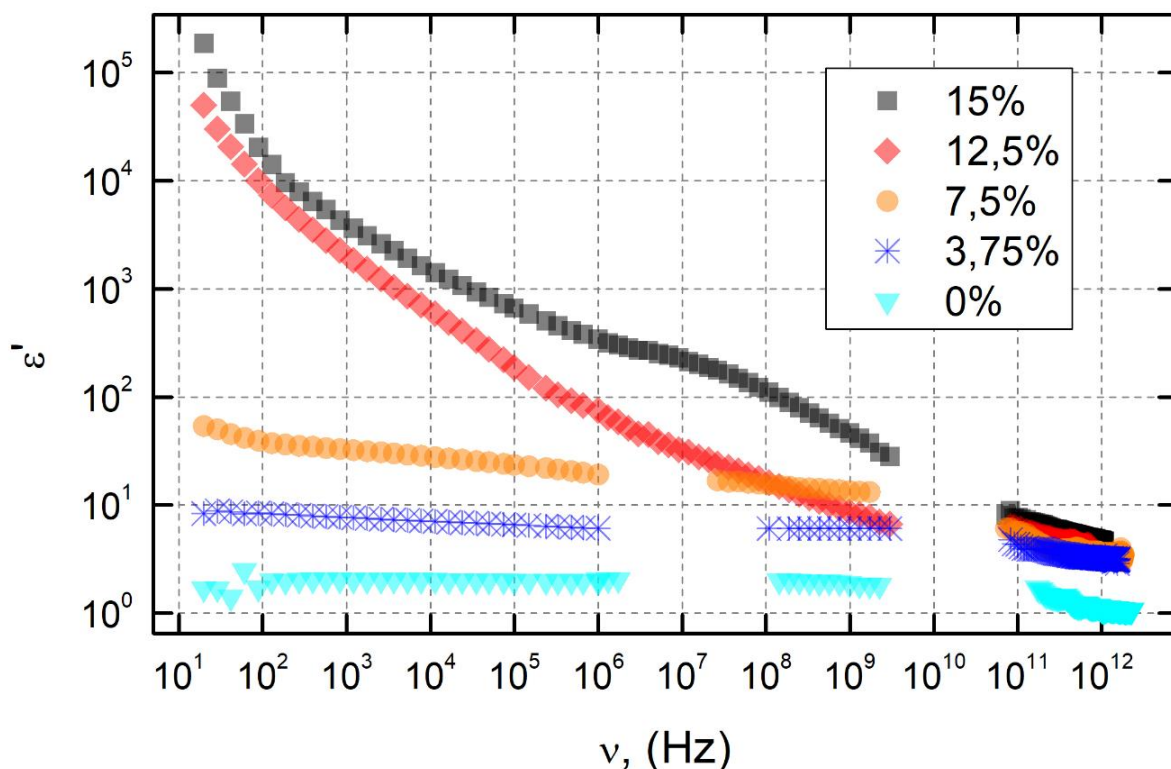
dažnių diapazonas, kuriame pasireiškia šis laidumas, darosi vis platesnis. Kadangi DC laidumo vertės virš 4% sparčiai išauga, galima teigti, kad šiam kompozitui perkoliacijos slenkstis yra apie 4%. Pagal Almond'o – West'o tipo laipsninę lygtį (10) išvestos aproksimacijos 3.1.2. paveikslėlyje yra pavaizduotos raudomis kreivėmis, parametrai 3.1. lentelėje. Išvestos kreivės labai gerai atitinka matavimų rezultatus kompozito su 7% ANV koncentracija, tačiau mažėjant koncentracijai, pradeda labiau ryškėti nukrypimai, kurių priežastis yra minėta Maksvel'o – Vagner'io relaksacija. Atsiradus ši relaksacija siejama su DC laidumo verčių pasiskirstymo erdviniu nehomogenišku. Žemuose dažniuose buvusi elektrinio laidumo užgožta dielektrinė relaksacija pradeda dominuoti spektre. Kuo didesnis laidumas, tuo aukštesniuose dažniuose pasireiškia ši relaksacija, dėl to kompozito su 7% ANV koncentracija matavimo rezultatai gerai atitinka teorinę kreivę, o kituose vis labiau nukrypstama.



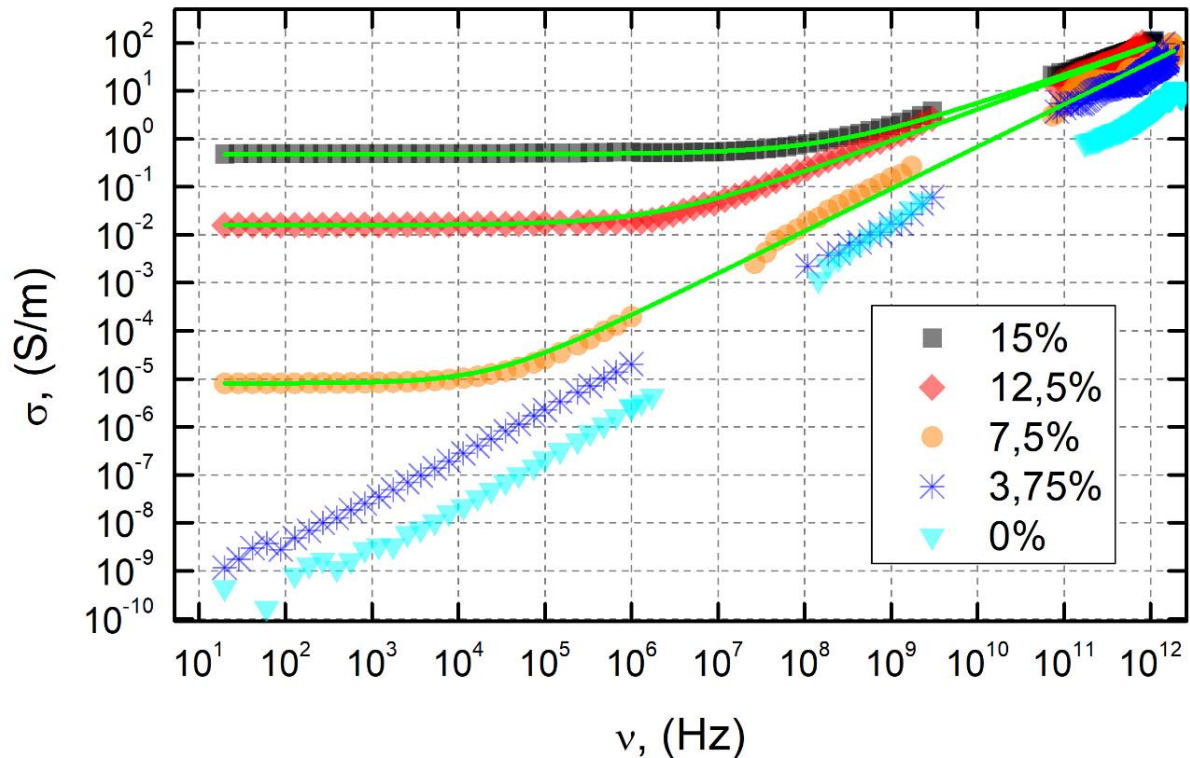
3.1.3. pav. Kompozitų su ANV intarpais laidumo priklausomybė nuo koncentracijos. Lūžis žymi matavimų dažnio pasikeitimą. Ištisinėmis linijomis pažymėtos aproksimacijos pagal (14) lygtį, kai perkoliacijos slenkstis 4%.

Kompozitų su ANV intarpais laidumų priklausomybė nuo intarpų masinės koncentracijos yra pavaizduota 3.1.3. paveikslėlyje. Šiame palyginimui yra pridėti laidumo duomenys, gauti mikrobangų diapazone. Virš 4% perkoliacijos slenksčio susidarantis tinklas iš elektriškai laidžių ANV lemia spartų elektrinio laidumo šuolį. Šis yra labiau išryškėjęs mikrobangų diapazone. Raudonomis kreivėmis yra išvestos aproksimacijos pagal (14) lygtį. Atsirandantys neatitikimai tarp rezultatų ir teorinės kreivės yra pasekmė susidariusių ANV agregatų bei Maksvel'o – Vagner'io relaksacijos.

Gautos kompozitų su PU matrica ir iki 15 % masinės koncentracijos 100 nm skersmens AS dalelėmis kompleksinės dielektrinės skvarbos realiosios dalies dažninės priklausomybės pavaizduotos 3.1.4. paveikslėlyje, laidumo, apskaičiuoto pagal (8) formulę, dažninės priklausomybės – 3.1.5. paveikslėlyje. Žemiausios AS koncentracijos kompozitas, nuo kurios yra stebimas DC laidumas, buvo 7,5 %. Pagal Almond'o – West'o tipo laipsninę lygtį (10) išvestos aproksimacijos 3.1.2. paveikslėlyje yra pavaizduotos žaliomis kreivėmis, parametrai 3.2. lentelėje. Iš dažnių diapazono, kuriame pasireiškia DC laidumas, plėtėjimo bei iš spartaus laidumo šuolio 7% 100 nm dydžio AS koncentracijos aplinkoje, galima teigti, kad ši koncentracija yra kompozito perkoliacijos slenkstis.



3.1.4. pav. Kompozitų su PU matrica ir iki 15% 100nm dalelių dydžio AS koncentracija dielektrinės skvarbos realiosios dalies priklausomybė nuo dažnio.



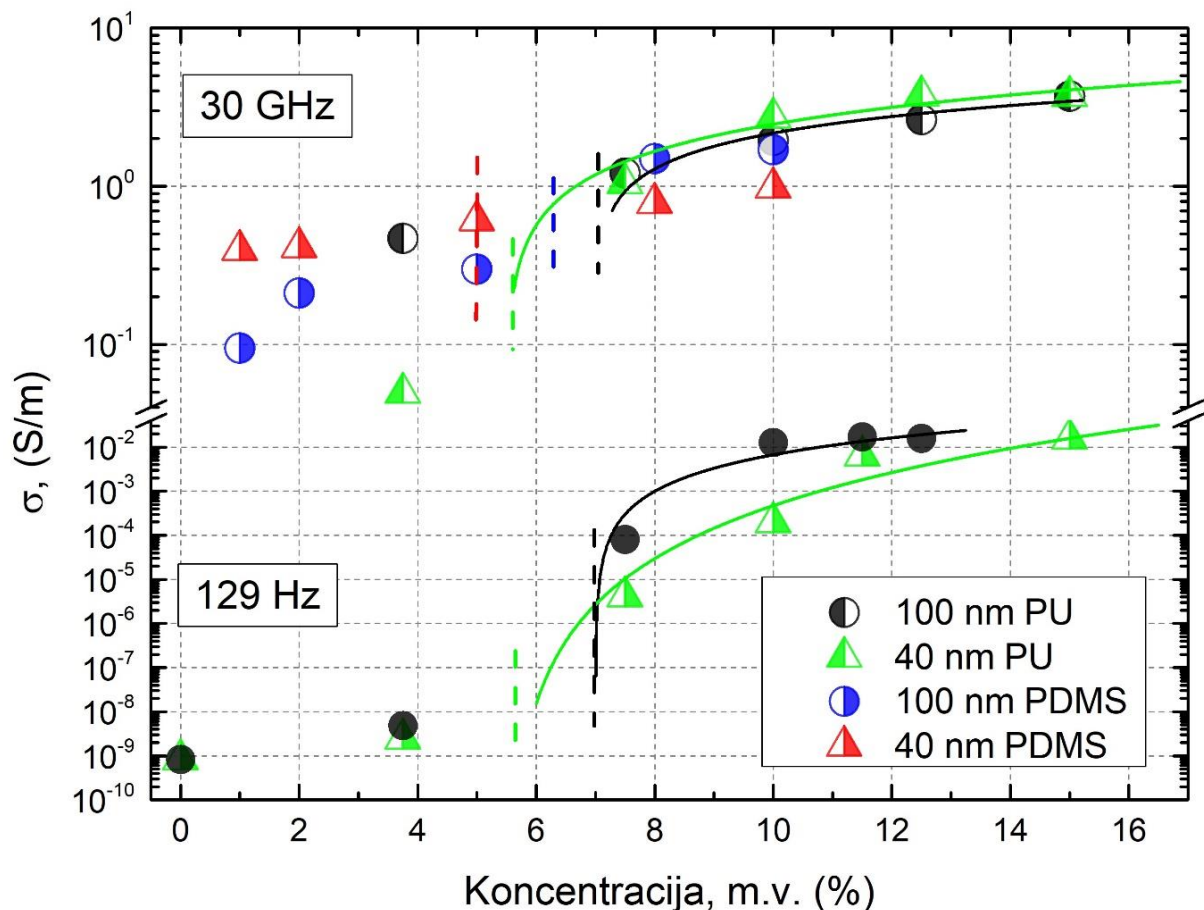
3.1.5. pav. Kompozitų su PU matrica ir iki 15% 100nm dalelių dydžio AS koncentracija laidumo priklausomybė nuo dažnio. Ištisinėmis žaliomis linijomis pažymėtos aproksimacijos pagal Almond'o – West'o tipo laipsninę lygtį (10), parametrai 3.2 lentelėje.

3.1.2. lentelė. Parametrų vertės gautos aproksimavus AS kompozitų laidumo dažninę priklausomybę Almond'o – West'o tipo laipsnine lygtimi (10).

AS koncentracija (%)	σ_0 (S/m)	A	s
15 %	$4,8 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-6}$	0,62
12,5%	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-6}$	0,66
7,5%	$8,1 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	0,88

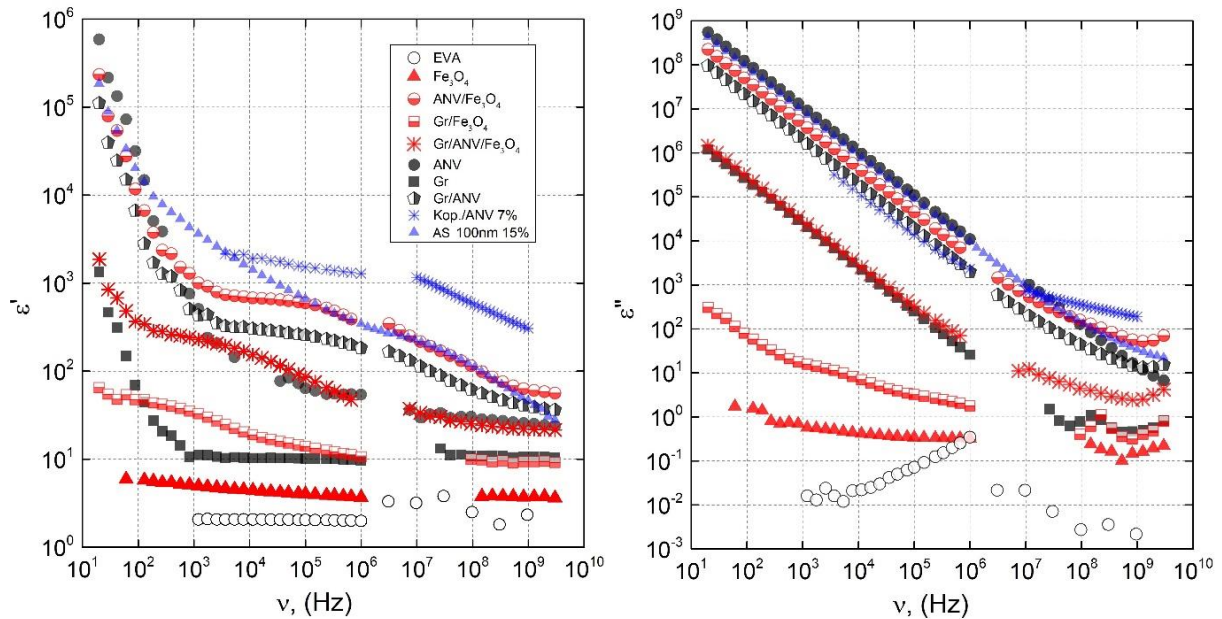
Kompozitų su 40, 100 nm skersmens AS dalelėmis bei PU ir PDMS matrica laidumų priklausomybė nuo koncentracijos yra pavaizduota 3.1.6. paveikslėlyje. Palyginimui, šiame paveikslėlyje yra pridėti duomenys, gauti atlikus matavimus mikrobangų diapazone. Kompozitams su PU matrica atitinkamos spalvos kreivėmis išvestos ganėtinai gerai atitinkančios aproksimacijos pagal (14) lygtį. Kompozitui su 100 nm skersmens AS dalelėmis

ir PU matrica perkoliacijos slenkstis nustatytas apie 7%, su 40 nm ir PU – 5,5 %, su 100 nm ir PDMS – 6,5 %, su 40 nm ir PDMS – 5 %. Galima pastebėti, kad kompozitai su PDMS matrica pasižymi apie 0,5 % mažesne reikalinga masine koncentracija, kad būtų pasiekta perkoliacija. To priežastis yra mažesnis skystojo PDMS polimero negu skystojo PU polimero klampumas. Dėl to gaunamas geresnis AS pasiskirstymas PDMS matricioje negu PU, o kartu ir mažesnis perkoliacijos slenkstis.



3.1.6. pav. Kompozitų su AS intarpais laidumo priklausomybė nuo koncentracijos. Lūžis žymi matavimų dažnio pasikeitimą. Punktyrinės atitinkamos spalvos linijos žymi perkoliacijos slenkščius (5, 5,5, 6,5, 7 %). Išsinišėmis linijomis pažymėtos aproksimacijos pagal (14) lygtį.

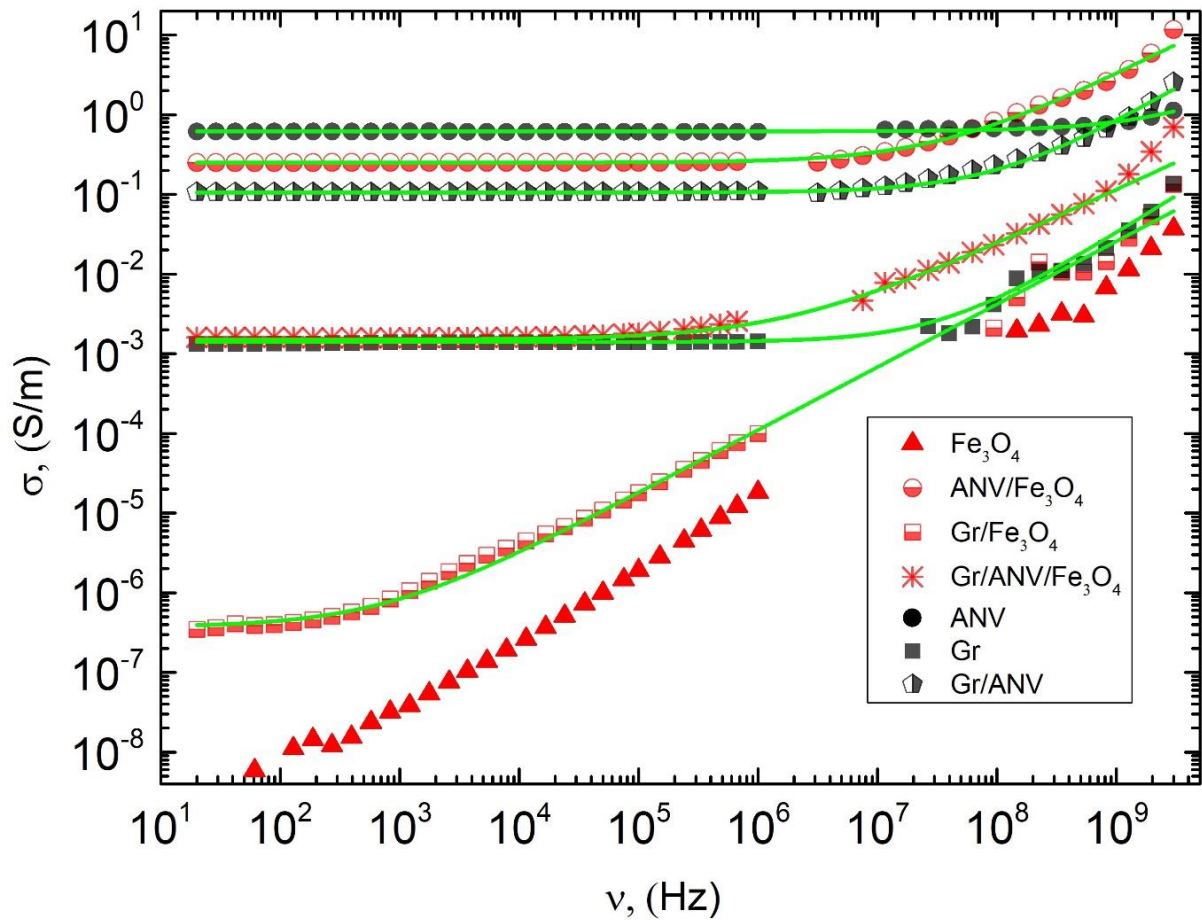
Išmatuota kompozitų su sluoksniuota struktūra kompleksinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo dažnio pavaizduota 3.1.7. paveikslėlyje. Palyginimui su pridėti kompozitų su aukščiausios užpildo koncentracijos ANV ir AS (PU matrica) rezultatai. Didžiausią dielektrinę skvarbą turėjo sluoksniuotų struktūrų kompozitai su ANV, vertėmis pilyginamomis 7 % ANV koncentracijos kopoliamido/ANV ir 100nm PU/AS kompozitams.



3.1.7. pav. Kompozitų su sluoksniuota struktūra, 7% koncentracijos kopoliamido/ANV bei 15% koncentracijos 100nm PU/AS dielektrinės skvarbos realiosios (kairėje) bei menamosios (dešinėje) dažninė priklausomybė.

Žemiausia dielektrinė skvarba sluoksniuoto kompozito su tik Fe_3O_4 nanodalelėmis.

Kompozitų su sluoksniuota struktūra laidumo priklausomybė nuo dažnio pavaizduota 3.1.8. paveikslėlyje. Nuo dažnio nepriklausantis DC laidumas stebimas visuose kompozituose (išskyrus su tik Fe_3O_4 nanodalelėmis), taigi šie yra virš perkoliacijos slenksčio. Matavimams, kuriuose buvo stebimas DC laidumas, pagal Almond'o – West'o tipo laipsninę lygtį (10) išvestos aproksimacijos, pažymetos žaliomis kreivėmis, parametrai 3.3. lentelėje. Matyti, kad plačiausias dažnių diapazonas, kuriame pasireiškia DC laidumas, yra sluoksniuotų kompozitų su ANV, tuo tarpų mažiausias hibridinių struktūrų su grafeno ir Fe_3O_4 nanodalelėmis, kompozituose su tik Fe_3O_4 nanodalelėmis DC laidumas nepasireiškia. Hibridiniai kompozitai su įkomponuotomis Fe_3O_4 nanodalelėmis turi sutrumpėjusį DC laidumo dažnių diapazoną nei atitinkami kompozitai be Fe_3O_4 nanodalelių. Tai gali būti paaiškinta nanodalelių matmenų įtaka perkoliacijai: didžiausią ilgio ir diametro santykį, turi anglies nanovamzdeliai, mažiausią geležies oksido nanodalelės, grafeno matmenų vertės tarp šių, taigi hibridiniuose kompozituose su Fe_3O_4 nanodalelėmis perkoliaciniai tinklai susidaryti yra sudėtingiau - padidėja užpildo koncentracija, kurios aplinkoje vyksta perkoliacija.



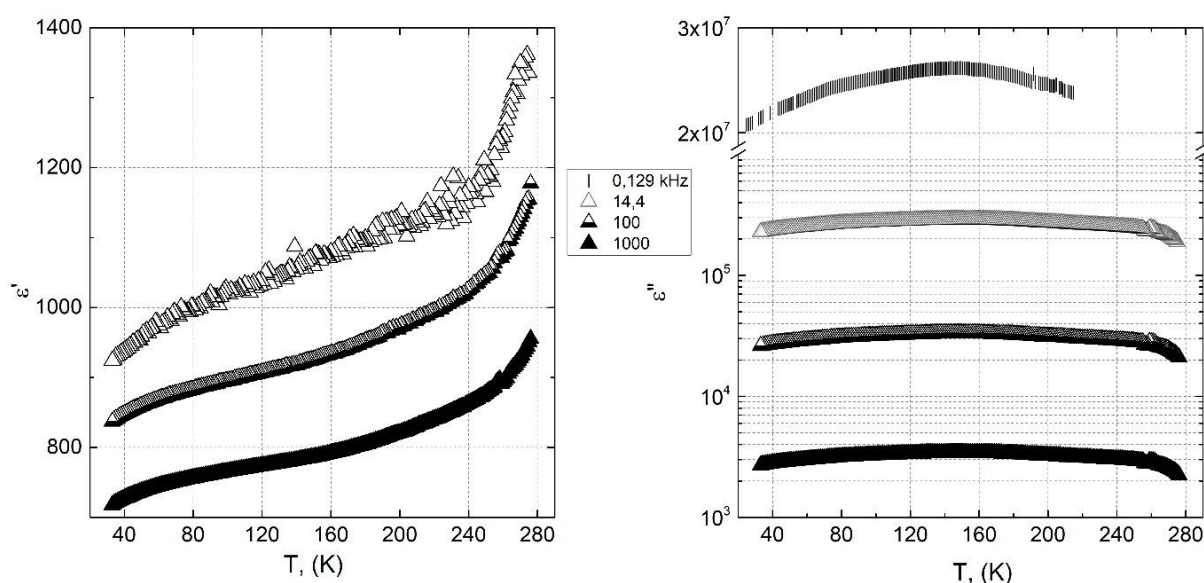
3.1.8. pav. Kompozitų su sluoksniuota struktūra laidumo dažninė priklausomybė. Ištinėmis žaliomis linijomis pažymėtos aproksimacijos pagal Almond'o – West'o tipo laipsninę lygtį (10), parametrai 3.3. lentelėje.

3.1.3. lentelė. Parametrų vertės gautos aproksimavus sluoksniuotų kompozitų laidumo dažninę priklausomybę Almond'o – West'o tipo laipsnine lygtimi (10).

<i>Bandinys</i>	σ_0 (S/m)	<i>A</i>	<i>s</i>
ANV	$6,2 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-8}$	0,81
ANV/Fe ₃ O ₄	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-7}$	0,77
Gr/ANV	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-8}$	0,88
Gr/ANV/Fe ₃ O ₄	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-8}$	0,69
Gr	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-10}$	0,95
Gr/Fe ₃ O ₄	$3,7 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-9}$	0,79

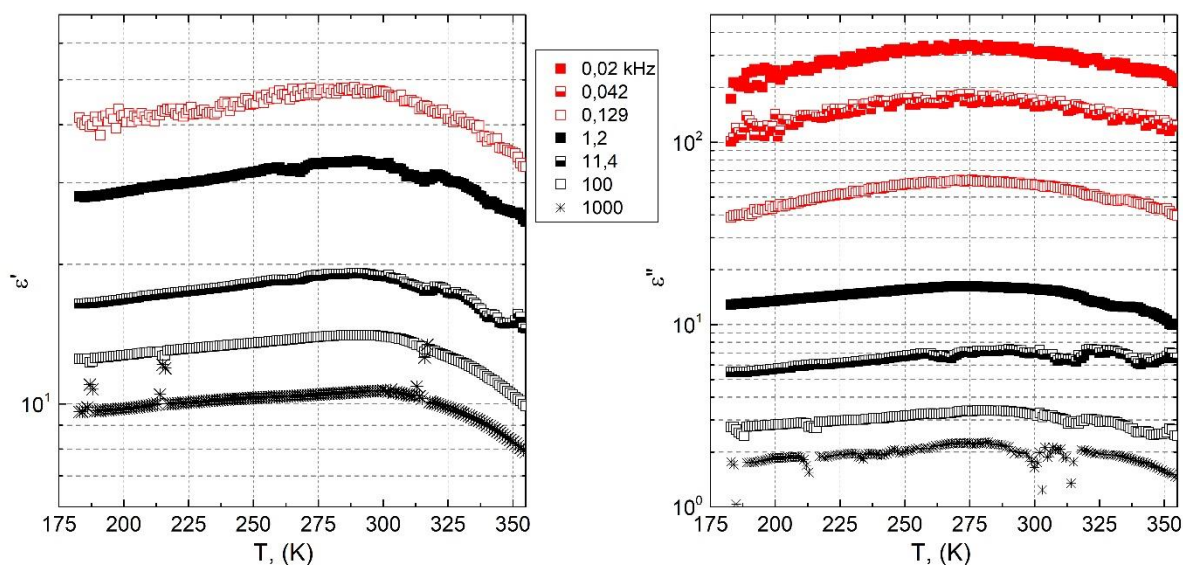
3.2. Kompozitų savybės plačiame temperatūrų intervale

Kompozito bandiniai su kopoliamido matrica ir ANV koncentracijomis virš perkoliacijos slenksčio (5,6,7 %) buvo šaldomi skysto helio uždaro ciklo kriostate 1 K/min. intervalu ir gautos kompleksinės dielektrinės skvarbos temperatūrinės priklausomybės. Rezultatai su 7% ANV koncentracijos bandiniu pateikti 3.2.1. paveikslėlyje. Visame 20 Hz – 1 kHz dažnių intervale stebėtas realiosios kompleksinės dielektrinės skvarbos dalies mažėjimas šaldant, su ryškiausiu mažėjimu šaldant nuo 300 K iki 250 K, nulemtu spartaus matricos susitraukimo. Menamosios dielektrinės skvarbos dalis šaldant turėjo maksimumą, kuris buvo stebimas prie 150 K temperatūros aplinkoje.



3.2.1. pav. Kompozito su 7% ANV koncentracija dielektrinės skvarbos realiosios (kairėje) ir menamosios dalies (dešinėje) priklausomybė nuo temperatūros.

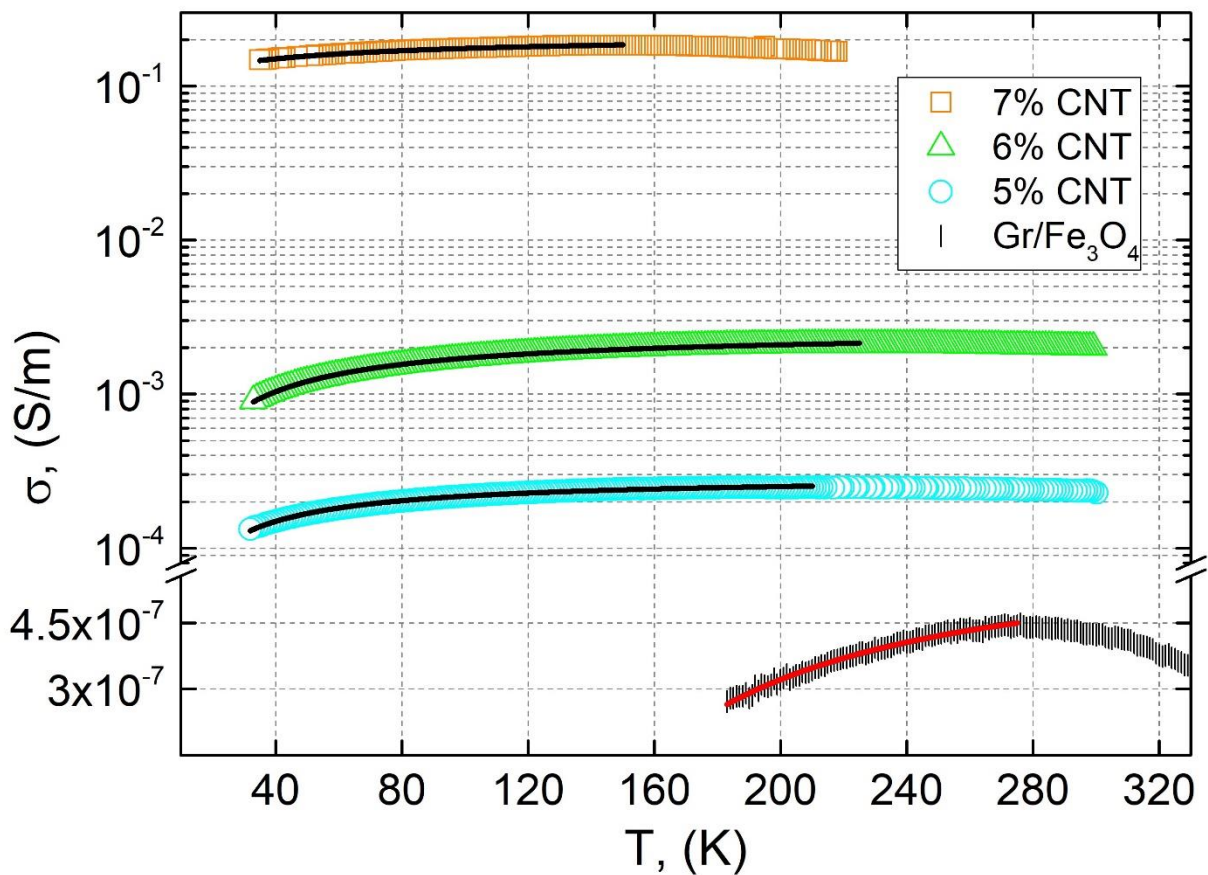
Sluoksniuotos struktūros kompozitas su grafeno/ Fe_3O_4 užpildu taip pat buvo atšaldytas skysto helio uždaro ciklo kriostate ir gautos jo kompleksinės dielektrinės skvarbos temperatūrinės priklausomybės (3.2.2. pav). Stebėtas ir realiosios, ir menamosios dalies maksimumas 280 K temperatūros aplinkoje. Maksimumo vertės priklauso nuo polimero stiklėjimo temperatūros, etilen vinilacetato ši yra aukštesnė už kopoliamido.



3.2.2. pav. Kompozito su grafeno/ Fe_3O_4 sluoksniuota struktūra dielektrinės skvarbos realiosios (kairėje) ir menamosios dalies (dešinėje) priklausomybė nuo temperatūros.

Kompozitų su ANV koncentracijomis virš perkoliacijos slenksčio laidumo, apskaičiuoto pagal (8) lygtį, priklausomybės nuo temperatūros pavaizduotos 3.2.3. paveikslėlyje. Tame pačiame paveikslėlyje pridėti laidumo temperatūrinės priklausomybės rezultatai sluoksniuotos struktūros kompozito su grafeno/ Fe_3O_4 užpildu. Čia stebimi laidumai yra pastovios (nuo dažnio nepriklausančios) srovės. Kompozitams su ANV DC laidumas pasireiškia iki apie 1 kHz esant 5 % užpildo koncentraciai, grafeno/ Fe_3O_4 kompozitui – iki 129 Hz dažnio. Šaldant pastovios srovės laidumo vertės didėja iki kritinės temperatūros, kuri yra maždaug 150 K kompozitui su 7% ANV koncentracija bei 280 K – su grafenu/ Fe_3O_4 . Toliau šaldant pastovios srovės laidumas pradeda mažėti. Pastovios srovės laidumo didėjimas mažėjant temperatūrai iki kritinės temperatūros gali būti paaiškintas matricos sparčiu susitraukimu ir mažėjančiais atstumais elektronų tuneliavimui ANV atveju, arba šuoliavimu grafeno/ Fe_3O_4 atveju. Pastovaus laidumo priklausomybę nuo temperatūros žemiau kritinės gali būti paaiškinta Mott'o dėsnio, pagal kurį mažėjant temperatūrai, maksimalaus šuoliavimo atstumai tarp laidžių sričių, šiuo atveju ANV kasterių arba grafeno lakštų, mažėja, nes elektronų energija, reikalinga šuoliavimui tarp gretimų klasterių/lakštų taip pat mažėja kartu su temperatūra. Šią priklausomybę ANV atveju galima pakeisti fluktuacijomis indukuoto tuneliavimo modeliu, kadangi ANV su koncentracijomis virš 4% sudaro perkoliacinį tinklą matricoje ir elektronų tuneliavimui atstumai tarp klasterių yra pakankamai maži (kelių nanometrų eilės). Pagal (12) bei (11) lygtį išvestos bandinių DC laidumo aproksimacinės

kreivės ANV ir grafeno/Fe₃O₄ pavaizduotos juodomis ir raudona linija aititinkamai. Aproximacijų Mott'o dėsnio parametrai buvo $\sigma_0 = 6,15 \cdot 10^{-7} \text{ S/m}$, $T_M = 167,5 \text{ K}$, $n = 0,43$. Gauti (12) lygties aproximacijų parametrai pavaizduoti 3.2.1. lentelėje. Kreivės gerai sutapo su eksperimentiškai išmatuotomis. Matyti, kad santykis T_1/T_0 mažėja augant ANV koncentracijai. Yra žinoma kad šis santykis proporcingas krūvininkų tuneliavimo atstumui ir potencialiniam barjerui tarp nanovamzdelių [35], didėjant ANV koncentracijai šis atstumas ir potencialinis barjeras mažėja. Sluoksniuotų struktūrų su grafeno/Fe₃O₄ dalelėmis laidumas elegiasi panašiai, tik skiriasi šios struktūros kreivės polinkis žemiau 280 K, dėl didesnio potencialinio barjero ir didesnių atstumų tarp nanodalelių šioje struktūroje ir kompozituose su anglies nanovamzdeliais.

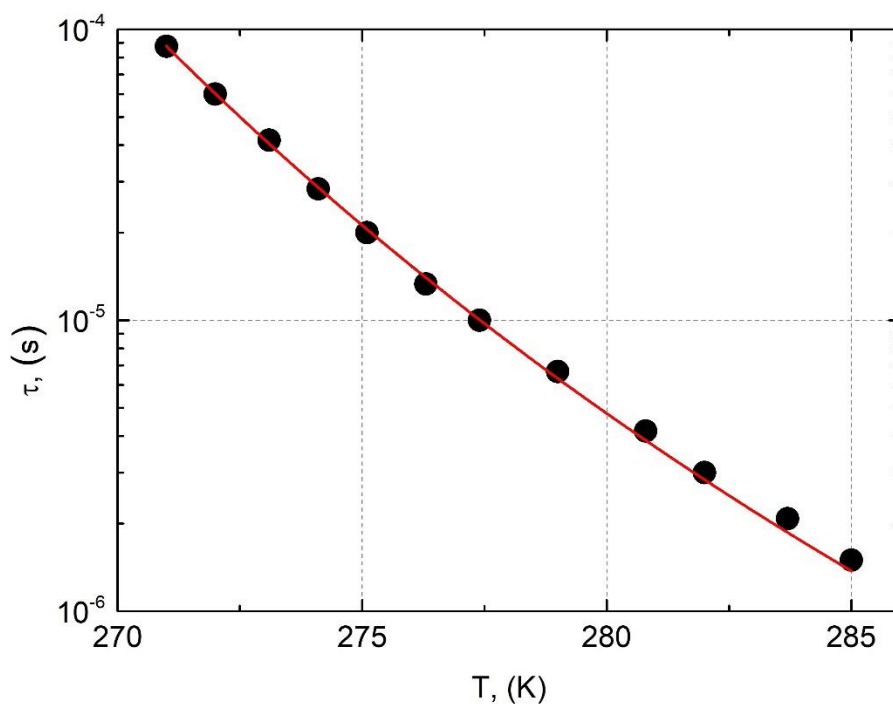


3.2.3. pav. Kompozitų su 5,6,7 % ANV koncentracija slenksčio bei grafeno/Fe₃O₄ sluoksniuoto kompozito DC laidumo temperatūrinės priklausomybės. Juodos linijos žymi aproksimacijas tuneliavimo modelio lygtimi (12), parametrai 3.2.1. lentelėje, raudona linija – aproksimaciją Mott'o dėsnio (11), parametrai tekste.

3.2.1. lentelė. Aproximacijų tuneliavimo modelio lygtimi (12) parametrai.

ANV koncentracija (%)	σ_0 (S/m)	T_1 (K)	T_0 (K)
7%	$2,1 \cdot 10^{-1}$	26	35
6%	$2,6 \cdot 10^{-3}$	46	10
5%	$2,9 \cdot 10^{-4}$	32	7

Taip pat buvo išmatuota grynos EVA medžiagos kompleksinės dielektrinės skvarbos temperatūrinė priklausomybė. Žemose temperatūrose 270 – 285 K diapazone buvo galima stebėti menamosios dalies maksimumą, kuris simetriškai slenka į aukštesnes temperatūras didėjant elektromagnetinio lauko dažniui. Tai yra dielektrinė dispersija, susijusi su polimero molekulių dinamika dėl EVA polimero molekulių α -relaksacijos, galinti būti išreiškiama Vogel'io – Fulcher'io dėsnium. Vidutinė relaksacijos trukmė yra inversinis dydis dažnio, prie kurio pasireiškia menamosios dalies maksimumai, 3.2.4. paveikslėlyje pavaizduota šios trukmės priklausomybė nuo temperatūros bei aproksimacijos pagal Vogel'io – Fulcher'io lygtį (6). Gauti parametrai buvo $U = 6,5 \text{ meV}$, $T_0 = 223,5 \text{ K}$. Nustatyta stiklėjimo temperatūra artima literatūroje pateiktai EVA stiklėjimo temperatūrai apie 263 K [32].

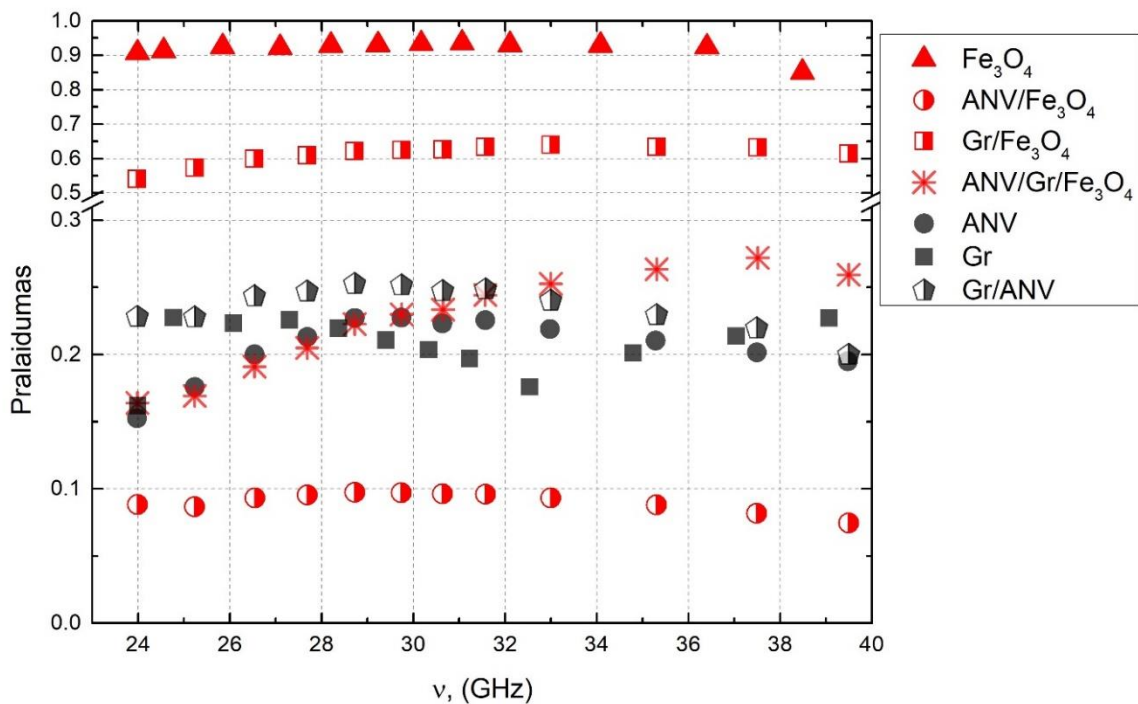


3.2.4. pav. Polimero EVA vidutinės α relaksacijos trukmės priklausomybė nuo temperatūros.

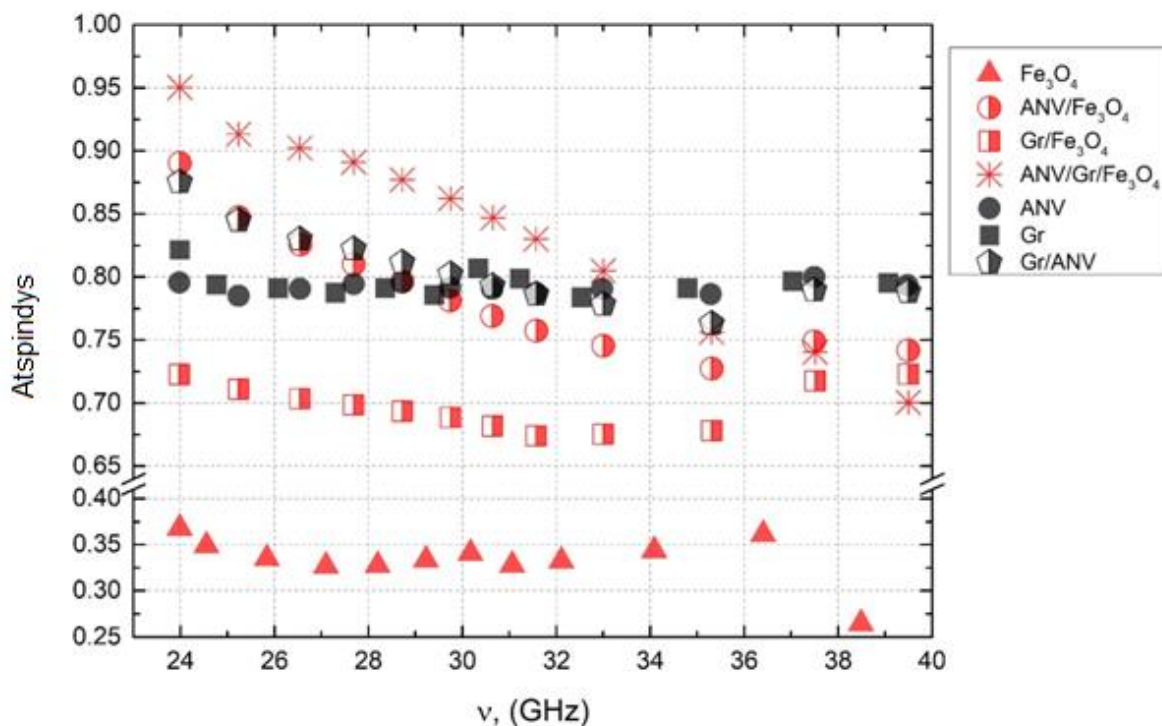
Aproximacija pagal Arenijaus dėsnį (5), parametrai tekste.

3.3. Kompozitų savybės mikrobangų diapazone

Mikrobangų diapazone tiriant kompozitus su sluoksniuota struktūra, atsižvelgta į tai, kad formuojant šių bandinius į cilindrinę struktūrą, reikalingą matavimo metodikai, gautūsi stiprus nehomogeniškumas, todėl atlikus matavimą būtų gautos labai netikslios pralaidumo ir atspindžio koeficientų vertės bei iš šių rezultatų būtų įvertinta tik efektyvi (visos struktūros) dielektrinė skvarba. Todėl bandiniu uždengtas visas bangolaidžio skerspjūvis ir atsižvelgta tik į pralaidumo ir atspindžio koeficientų vertes, pavaizduotas 3.3.1. ir 3.3.2. paveikslėliuose. Matyti, kad sluoksniuotos struktūros kompozitas, turintis tik Fe_3O_4 daleles, praleidžia beveik visas EM bangas mikrobangų diapazone, kadangi šių laidumas yra labai mažas (3.1.8. pav.). Tuo tarpu turintys tik ANV, grafeno arba grafeno/ANV užpildą praleido tik apie 0,2 mikrobangų energijos. Turinčių ir ANV ir Fe_3O_4 dalelių, stebimos apie 2 kartus sumažėjusios pralaidumo vertės. Tai galima paaiškinti tuo, kad Fe_3O_4 dalelės yra feromagnetikai, taigi, lyginant su kompozitu turinčiu tik ANV užpildą, šiame yra sumažėjęs skin-gylis, nulemantis EM bangų sugertį, kas matyti iš (16) formulės, kai įstatoma magnetinės skvarbos μ' vertė aukštesnė už 1 (kompozitai su ANV užpildu neturi magnetinių dipolių todėl šiam magnetinė skvarba lygi 1). Kompozitų su grafeno/ Fe_3O_4 užpildu gaunamos apie 0,6 santykinio pralaidumo vertės, ko priežastis yra dėl mažų matmenų Fe_3O_4 nanodalelių įtakos padidėjusi perkoliacijos slenksčio koncentracija.



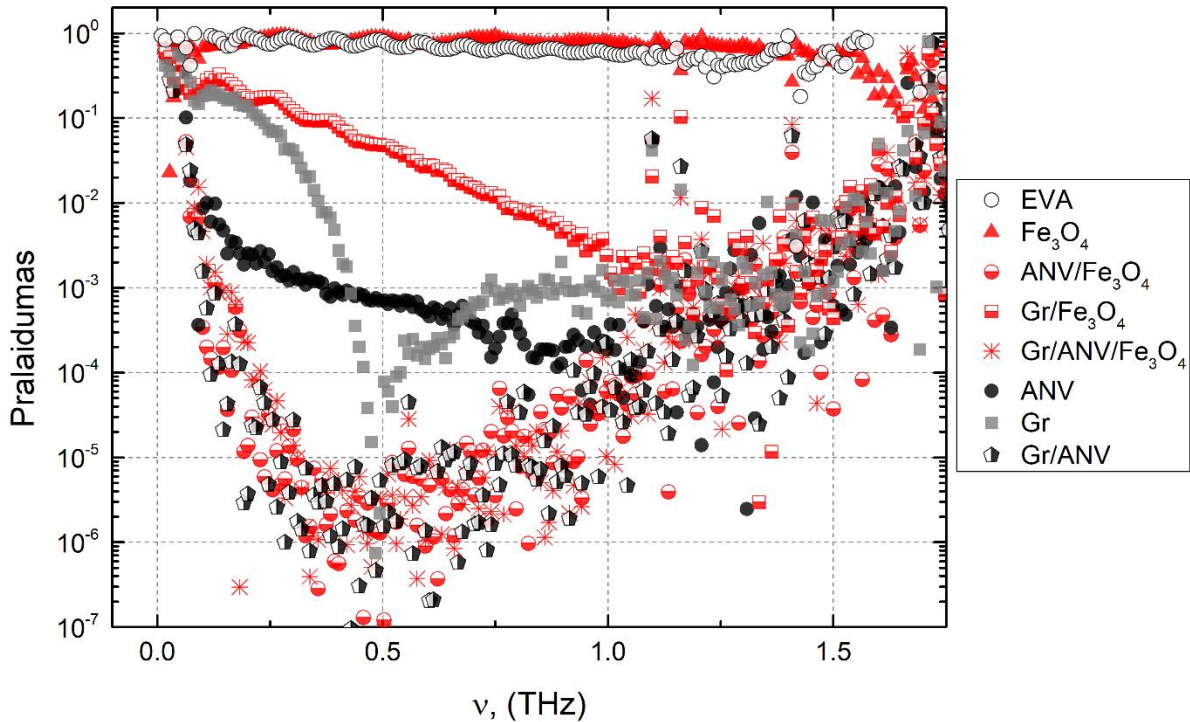
3.3.1. pav. Kompozitų su sluoksniuota struktūra pralaidumo vertės mikrobangų diapazone.



3.3.2. pav. Kompozitų su sluoksniuota struktūra atspindžio vertės mikrobangų diapazone.

Sluoksniuotų kompozitų (išskyrus tik su Fe₃O₄ užpildu) pralaidumas pagrindė yra sąlygotas atspindžio, kadangi šių laidumas yra gana didelis, lemiantis aukštą impedanso skirtumą su aplinka.

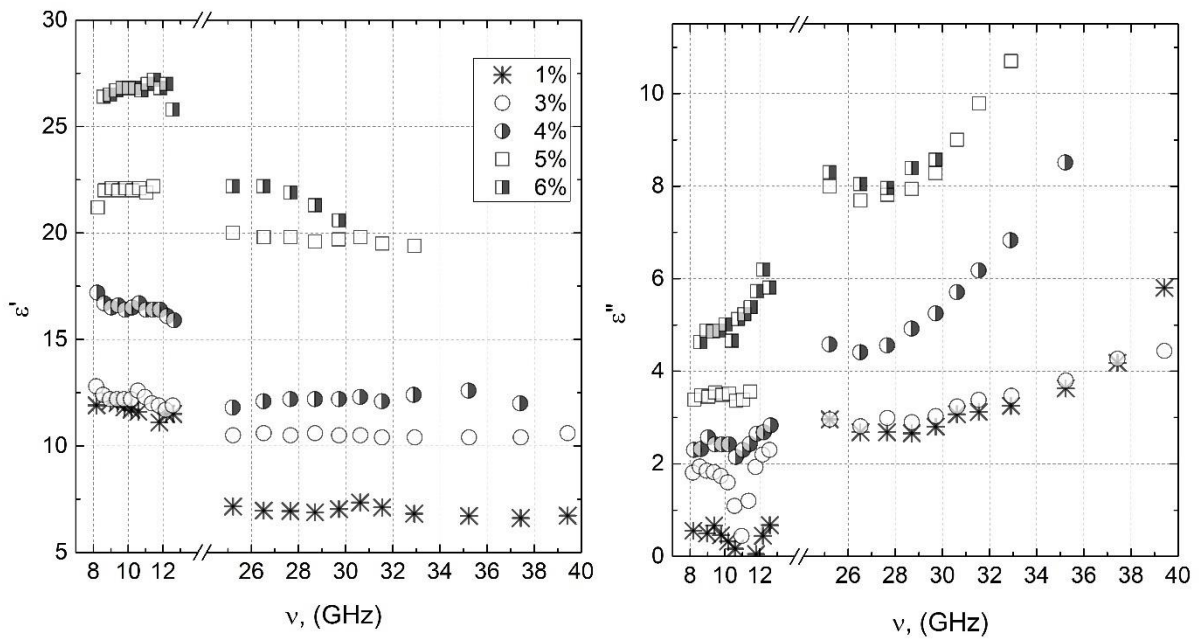
Papildomai buvo atlikti sluoksniuotų kompozitų pralaidumo matavimai 0,1 – 2 THz dažnių diapazone (3.3.3. pav.). Gautos panašios pralaidumo santykinės vertės. Pralaidumas teraherciniame dažnių diapazone mažėja didėjant kompleksinei dielektrinei skvarbai bei elektromagnetinio lauko dažniui. Hibridiniai kompozitai (išskyrus grafeno/Fe₃O₄) turi didžiausia laidumą teraherciniame dažnių diapazone. Dažnių diapazonas kuriame pralaidumo matavimo duomenys yra patikimi priklauso nuo bandinio savybių, kuo didesnis bandinio laidumas ir didesnė dielektrinė skvarba, esant fiksuotam bandinio storiui, tuo siauresniam dažnių diapazone įmanoma atlikti patikimus matavimus. Sistemos dinaminis diapazonas leidžia atlikti pralaidumo matavimus, kurių vertė yra ne mažesnė negu 10⁻⁶, esant mažesniam pralaidumui duomenys yra nepatikimi ir kartais klaidinantys, pavyzdžiui 3.3.3. paveikslėlyje yra matomas pralaidumo didėjimas, esant dažniams didesniems už tam tikrą (priklausomai nuo bandinio tipo), kur didėjimo neturėtų būti.



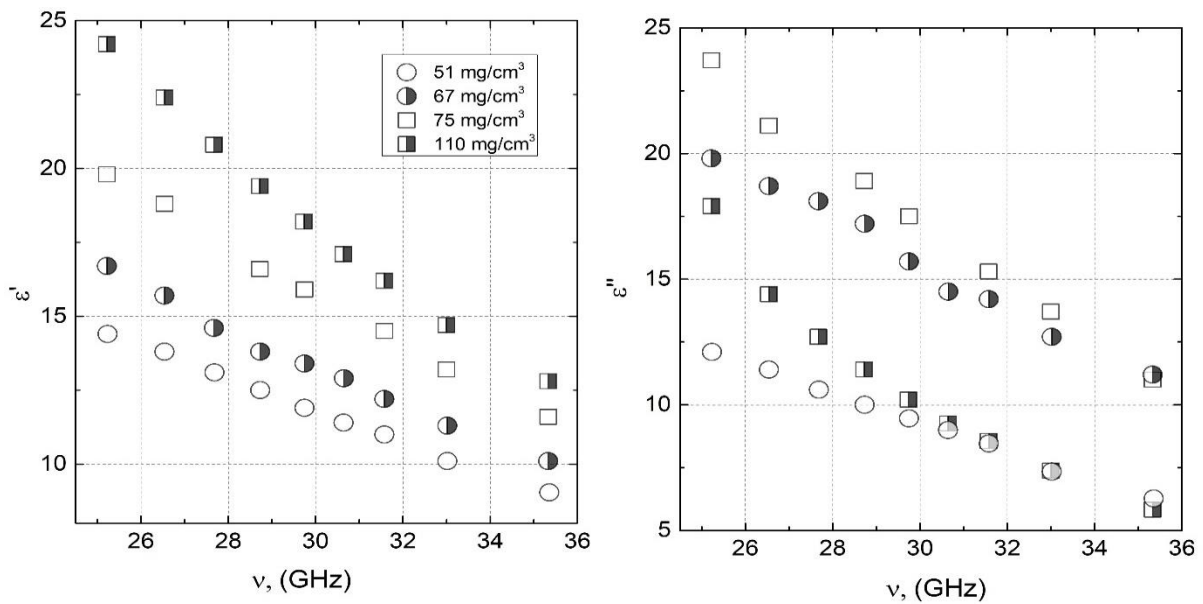
3.3.3. pav. Kompozitų su sluoksniuota struktūra pralaidumo spektrai THz dažnių diapazone.

Kompozitų su ANV užpildu ir kopoliamido matrica kompleksinė dielektrinė skvarba mikrobangų diapazone pavaizduota 3.3.4. paveikslėlyje. Kaip ir galima tikėtis, dielektrinės skvarbos vertės yra aukštesnės didesnių koncentracijų kompozituose. Laidumo priklausomybė nuo koncentracijos esant 10 GHz dažniui buvo pavaizduota 3.1.3. paveikslėlyje. Matomo elektrinio laidumo didėjimo kartu su dažniu priežastis yra šuolinis laidumas, kuris didėja didėjant esant dažniams didesniems už kritinį [36].

Įvairaus tankio anglies putų kompleksinė dielektrinė skvarba mikrobangų diapazone pavaizduota 3.3.5. paveikslėlyje. Realiosios ir menamosios dalies vertės mažėja didėjant dažniui, taip pat jos yra gana aukštos, kadangi putų struktūra susideda iš daugelio porų, sujungtų laidžia amorfine anglimi, perkoliacija šiai medžiagai yra natūralus fenomenas. Jeigu anglies putos būtų sutrupintos iki miltų, sutrūktų kovalentiniai ryšiai tarp anglies agregatų ir elektrinis laidumas žymiai sumažėtų. Anglies putų struktūros pagrindiniai matmenys yra žymiai mažesni už mikrobangų ilgus, todėl realioji dielektrinės skvarbos dalis šiame diapazone yra žymiai mažesnė negu paprastos anglies. Taip pat anglies putose, palyginus su paprasta anglimi, yra didesni elektriniai nuostoliai, nes prie dipolinės poliarizacijos nuostolių prisideda Maksvelo-Wagnerio relaksacija [30]. Iš 3.3.5. paveikslėlio matyti, kad didžiausi nuostoliai anglies putų su 75 mg/cm^3 tankiu. To priežastis gali būti plonesni struktūros



3.3.4. pav. Kompozitų su iki 6% ANV koncentracija dielektrinės skvarbos realiosios (kairėje) bei menamosios dalies (dešinėje) dažninė priklausomybė mikrobangų diapazone.

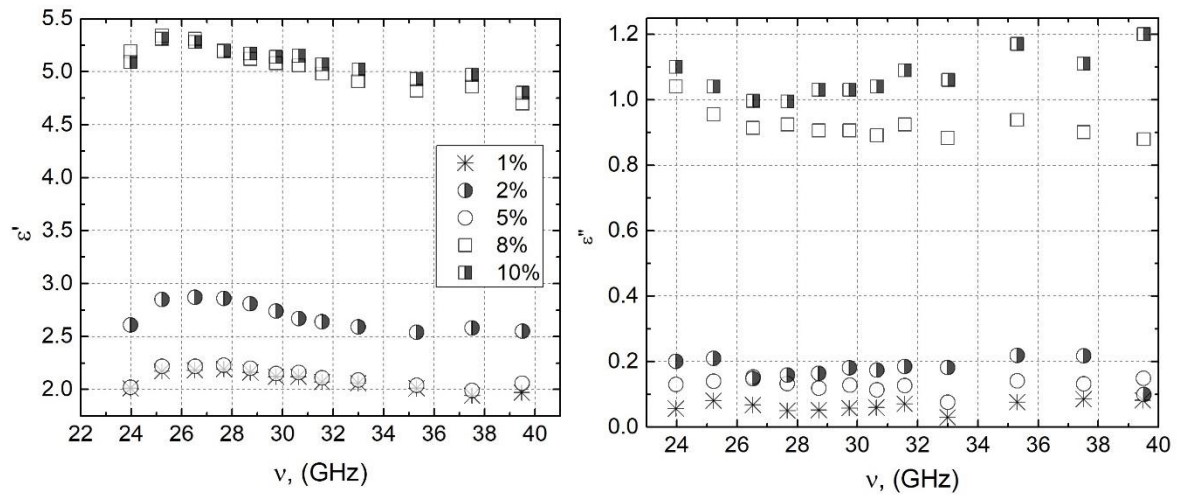


3.3.5. pav. Skirtingo tankio anglies putų dielektrinės skvarbos realiosios (kairėje) bei menamosios dalies (dešinėje) dažninė priklausomybė mikrobangų diapazone.

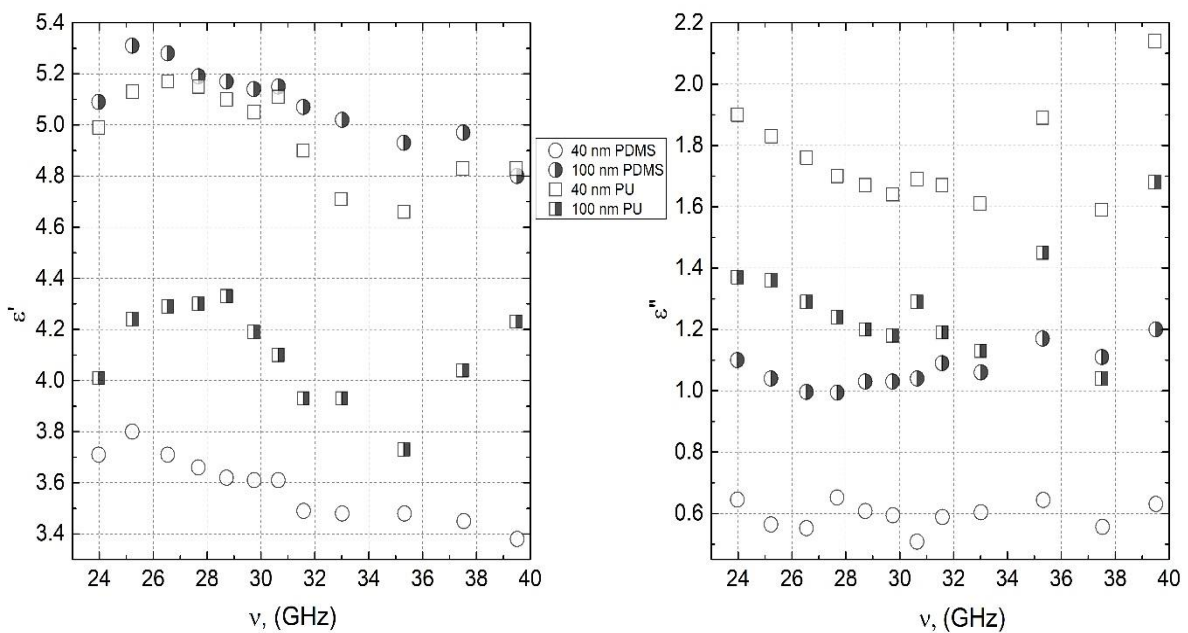
pagrindiniai matmenys, lyginant su kitų tankių putomis, taigi anglies putų tankis koreliuoja su kompleksinės dielektrinės skvarbos realiąja dalimi, tačiau elektriniai nuostoliai – nebūtinai.

Kompozitų su 100 nm dydžio AS dalelėmis ir PDMS matrica kompleksinė dielektrinė skvarba mikrobangų diapazone pavaizduota 3.3.6. paveikslėlyje. Aiškiai matoma

perkoliacijos sritis – dielektrinė skvarba tarp 5 – 8 % koncentracijos ženkliai išauga. Visų kompozitų su 10% AS dalelių koncentracija dielektrinės skvarbos dažninės priklausomybės mikrobangų diapazone pavaizduotos 3.3.7. paveikslėlyje. Nuostolia yra didesni kompozituose su PU matrica, taip pat su 40 nm dydžio AS – PDMS matricioje, su 100 nm dydžio AS – PU matricioje.

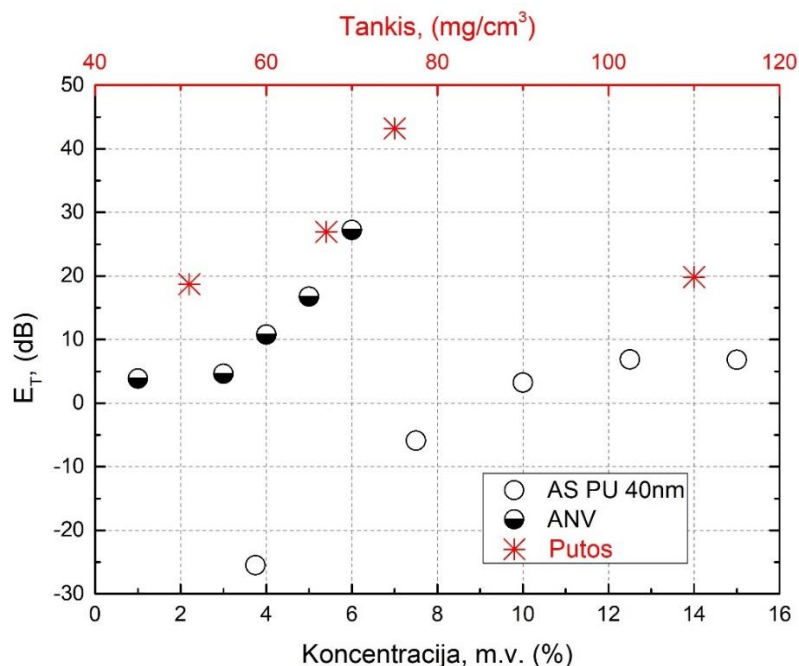


3.3.6. pav. Kompozitų su PDMS matrica ir 100 nm dalelių dydžio AS dielektrinės skvarbos realiosios (kairėje) bei menamosios dalies (dešinėje) dažninė priklausomybė mikrobangų diapazone.



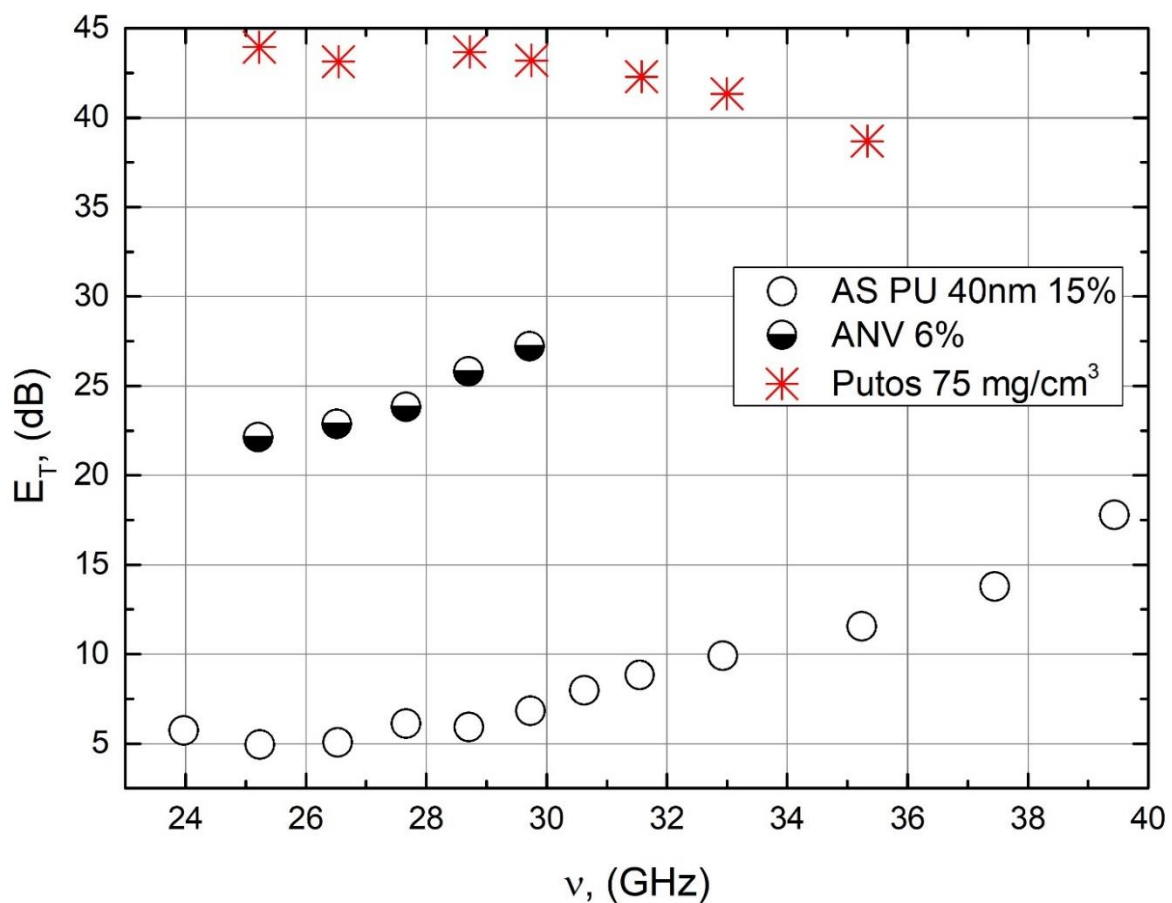
3.3.7. pav. Kompozitų su 10% AS koncentracija dielektrinės skvarbos realiosios (kairėje) bei menamosios dalies (dešinėje) dažninė priklausomybė mikrobangų diapazone.

Pagal (15), (16), (17), (18) lygtis buvo įvertinti tirtų kompozitų EM bangų slopinimo stiprumai, laikant, kad medžiagos storis yra 3 milimetrai, kadangi tai buvo maksimalus aktualus skin-gylis (kompozito su 40nm AS dalelių dydžiu ir PU matrica). Jeigu skin-gylis mažesnis už medžiagos storį, būtų svarbu atsižvelgti į medžiagų pakartotinį atspindį, kas šiuo atveju nėra reikalinga. Pralaidumo slopinimas visų kompozitų pagrinde buvo apsprendžiamas sugerties, kadangi medžiagų su sąlyginai žemu laidumu atspindėtų EM bangų stiprumas yra nedidelis. Rezultatai, gauti esant 30 GHz dažniui bei skirtingomis užpildo koncentracijomis arba anglies putų atveju – tankiu, pavaizduoti 3.3.8. paveikslėlyje. Su ta pačia užpildo koncentracija kompozitų su ANV slopinimo stiprumas žymiai didesnis už kompozitų su AS. Slopinimo stiprumas didėja kartu su užpildų koncentracija, tačiau AS kompozito atveju stebimas įsisotinimas nuo apie 12 % koncentracijos, kadangi šiose koncentracijose laidumas taip pat įsisotina (3.1.6. pav.). Anglies putų didžiausias slopinimo stiprumas gautas su 75 mg/cm^3 tankiu, kitų tankių anglies putos turi panašų slopinimo stiprumą. Be to, kadangi yra žinoma jog anglies putos turi magnetinį lauką slopinančių savybių, sutrumpinančių skin-gylį, slopinimo stiprumas turėtų būti netgi dar didesnis, kadangi 3.3.8. paveikslėlyje pateikti rezultatai atsižvelgiant tik į dielektrinę skvarbą.



3.3.8. pav. Kompozitų su ANV, 40 nm AS dalelių dydžiu ir PU matrica bei anglies putų slopinimo stiprumo koncentracinė priklausomybė esant 30 GHz dažniui bei 3 mm medžiagos storiui.

Ištirtų geriausiai EM bangas slopinančių kompozitų su skirtingomis anglies struktūromis (6% koncentracijos ANV, 15 % koncentracijos 40 nm dydžio AS dalelėmis ir PU matrica, 75 mg/cm³ tankiu anglies putų) slopinimo stiprumo priklausomybės 23 – 40 GHz dažnių diapazone pavaizduotos 3.3.9. paveikslėlyje. Galima pastebėti, kad ANV ir AS kompozitų slopinimo stiprumas didėja kartu su dažniu, tačiau anglies putų – mažėja. To priežastis yra pasireiškiantis minėtas šuolinis laidumas kompozituose su ANV ir AS. Slopinimas yra efektyvus, kai jo stiprumas yra virš 30 dB – ši riba su 3 milimetrų medžiagos storiu yra pasiekama tik anglies putose, kompozitams su ANV ir AS būtų reikalingi atitinkamai 4 mm ir 7 mm sluoksnių storiai.



3.3.9. pav. Kompozitų su 6% ANV koncentracija, 15% 40 nm dydžio AS dalelių koncentracija ir PU matrica bei 75 mg/cm³ tankio anglies putų slopinimo stiprumo slopinimo dažninė priklausomybė esant 3 mm medžiagos storiui.

Išvados

- Žemiausias perkoliacijos slenkstis yra kompozituose su kopoliamido matrica ir ANV užpildu (4%), kadangi ploni ir ilgi ANV lengvai susijungia į tinklą. Didėjant ANV koncentracijai, potencinis barjeras tarp pavienių ANV mažėja.
- Kompozitų su AS elektrinės perkoliacijos slenkstis (5-7 %) priklauso nuo matricos savybių bei AS agregato dydžio. Didesnio tankio PU matricos kompozitų perkoliacijos slenkstis apie 0,5 % didesnis negu mažesnio tankio PMDS kompozitų. Perkoliacijos slenkstis yra žemesnis mažesnio AS agregato dydžio kompozituose (apie 1% skirtumas tarp 40 ir 100 nm dydžio).
- Mikrobangų diapazone sluoksniuotos struktūros kompozito su ANV ir feromagnetinėmis Fe_3O_4 nanodalelėmis santykinis pralaidumas dvigubai mažesnis nei kompozitų be Fe_3O_4 dalelių.
- Esant 3 mm medžiagos storiui, iš tirtų kompozitų mikrobangų diapazone slopinimo stiprumas didžiausias 60 – 110 mg/cm^3 anglies putose (iki 45 dB). Slopinimo stiprumas beveik nepriklauso nuo anglies putų tankio.
- Efektyviai mikrobangų sugerčiai, reikalingas apie 4 mm storio kopoliamido su 6% ANV koncentracija kompozito sluoksnis. Kompozitui su PU ir 15 % koncentracija 40 nm dydžio AS dalelėmis – 7 mm sluoksnio storis.

Literatūra

- [1] J. D. Pierce Jr., Electromagnetic Compatibility (EMC) Requirements for Military and Commercial Equipment, *Naval Postgraduate School*, 7-13 (2009).
- [2] M.L. Pall, Microwave frequency electromagnetic fields (EMFs) produce widespread neuropsychiatric effects including depression, *J Chem. Neuroanat.*, (2015).
- [3] W. Bauhofer, J. Z. Kovacs, Processing and Properties of Carbon Nanotube PVC Composites, *Composite Science and Technology* 69, 1486 (2009).
- [4] J. Robertson, Amorphous carbon, *Advances in Physics*, 35 (4):317, 1986.
- [5] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R. E. Smalley, C₆₀: Buckminsterfullerene, *Nature*, 318, 162-163, 1985.
- [6] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354, 56-58 (1991)
- [7] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* 306 (5696), 666–669 (2004).
- [8] P. Delhaes, Graphite and Precursors, *Gordon and Breach Science Publ.*, 145-146 (2001).
- [9] A. K. Novoselov, The rise of graphene, *Nature Materials*. 6 (3), 183–91 (2007).
- [10] Li Zhilin, Chen Lianlian, Meng Sheng, Guo Liwei, Huang Jiao, Liu Yu, Wang Wenjun, Chen Xiaolong, Field and temperature dependence of intrinsic diamagnetism in graphene: Theory and experiment, *Phys. Rev. B*. 91 (9), 094429 (2015).
- [11] G. Lalwani, B. Sitharaman, Multifunctional fullerene and metallofullerene based nanobiomaterials, *NanoLIFE* 3:1342003, (2013).
- [12] Michael F. L. De Volder, Sameh H. Tawfick, Ray H. Baughman, John Hart, Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications, *Science Vol. 337*, 535-537 (2013).
- [13] F. Rodriguez, Principles of Polymer Systems, Third Edition, *New York: Hemisphere Pub Co.*, 24-28 (1989)

- [14] J. Heijboer, Secondary loss peaks in glassy amorphous polymers, *Intl. J. Polymer Mater.* 6:11, (1977)
- [15] D. R. Saini, A. V. Shenoy, Melt Rheology of Some Specialty Polymers, *Journal. of Elastomers and Plastics vol. 17*, 189 – 191 (1985).
- [16] A. A. Volkov, A. S. Prokhorov, Broadband Dielectric Spectroscopy of Solids, *Radiophysics and Quantum Electronics vol. 46 iss. 8–9*, 657–665 (2003).
- [17] K.S Cole, R.H. Cole, Dispersion and Absorption in Dielectrics: I - Alternating Current Characteristics, *Journal of Chemical Physics* 9, 341–351 (1941).
- [18] S. Havriliak, S. Negam, A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers, *Polymer.* 8, 161–210 (1967).
- [19] K.P. Singha, P.N. Gupta, Study of dielectric relaxation in polymer electrolytes, *European Polymer Journal vol. 34 iss. 7*, 1023-1029 (1998).
- [20] J. Macutkevic, R. Adomavicius, A. Krotkus, J. Banys, V. Kuznetsov, Localization and electrical transport in onion-like carbon based composites, *Journal of Applied Physics* 111, 103701 (2012).
- [21] A. Bunde, J. W. Kantelhardt, Diffusion and Conduction in Percolation Systems, *Springer*, 1 – 12 (2005).
- [22] R. M. Mutiso, K. I. Winey, Electrical properties of polymer nanocomposites containing rod-like nanofillers, *Progress in Polymer Science vol. 40*, 65-68 (2015).
- [23] M. H. Al-Saleh, U. Sundararaj, Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/polymer composites, *Carbon* 47, 1738-1739 (2009).
- [24] W. Chen, J. Wang, B. Zhang, Q.Wu. X. Su, Enhanced electromagnetic interference shielding properties of carbon fiber veil/Fe₃ O₄ nanoparticles/epoxy multiscalecomposites, *Mater. Res. Express iss.4:126303*, 4 – 5 (2017).
- [25] J. Grigas, Microwave dielectric spectroscopy of ferroelectrics and related materials, *Gordon and Breach Science Publ.*, 40 – 47, 1996.
- [26] Ekspla UAB, THz Spectrometer T-SPEC series technical description and user's manual, chapter 4, 2013.

- [27] R. J. Palmer, Polyamides, Plastics, *Encyclopedia Of Polymer Science and Technology vol.3* , 618 – 628 (2001).
- [28] N. Bosq, N. Guigo, J. Persello, Nicolas Sbirrazzuoli, Melt and glass crystallization of PDMS and PDMS silica nanocomposites, *Phys. Chem. Chem. Phys.* *16*, 7830 (2016).
- [29] Teng Ko Chen, Jia Yeong Chui, Tien Shou Shieh, Glass Transition Behaviors of a Polyurethane Hard Segment based on 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethane and 1,4-Butanediol and the Calculation of Microdomain Composition, *Macromolecules* *30* (17), 5068–5074 (1997).
- [30] M. Zeiger, N. Jäckel, V. N. Mochalin, V. Presser, Review: carbon onions for electrochemical energy storage, *J. Mater. Chem. A* *4*, 3172-3196 (2016).
- [31] J. K. McDonough, Y. Gogotsi, Carbon Onions: Synthesis and Electrochemical Applications, *The Electrochemical Society Interface vol. 22 iss. 3*, 61-65 (2013).
- [32] K. Agroui, G. Collins, J. Farenc, Measurement of glass transition temperature of crosslinked EVA encapsulant by thermal analysis for photovoltaic application, *Renewable Energy* *43*, 218-223 (2012).
- [33] G. Tondi, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard Tannin-based carbon foams, *Carbon* *47*, 1480-1492 (2009).
- [34] Z. Fang, C. Li, J. Sun, H. Zhang, J. Zhang, The electromagnetic characteristics of carbon foams, *Carbon* *45*, 2873-2879 (2007).
- [35] T.A Ezquerra, M Kulescza, F.J Balta-Calleja, Electrical transport in polyethylene-graphite composite materials, *Synth. Metals Vol. 41 Iss. 3*, 915-920 (2011).
- [36] K-M. Jager, D.H. McQueen, J. Vilčakova, Ac conductance and capacitance of carbon black polymer composites during thermal cycling and isothermal annealing, *J. Phys. D: Appl. Phys.* *35*, 1068-1075 (2002).

Summary

This work in a broad 20 Hz – 2 THz frequency range investigated the dielectric properties of these polymer composites: with copolyamide (coPA) matrix and 1 - 7 % carbon nanotube (CNT) concentration, with polydimethylsiloxane (PDMS) and 1 – 10 % concentration carbon onions (OLC) of 40 and 100 nm particle size, with polyurethane (PU) and 3,75 – 15 % concentration OLC with same particle sizes, with ethyl vinylacetate (EVA) and various combinations of total 20% concentration graphene/CNT/ Fe₃O₄ filler with a pure filler layer in between, and of carbon foams of 60 – 110 mg/cm³ density. Composites with coPA and CNT were also investigated within a temperature interval.

The dielectric spectrum of the composites was obtained, providing the dielectric permittivity and losses. From the at low frequencies and at high filler concentration emerging frequency independent conductivity, electric percolation threshold was determined: for coPA/CNT it is around 4 % conductive filler concentration. For composites with OLC, the percolation threshold was found varying between 5 and 7 % depending on the polymer matrix and size of carbon onions. With PU matrix, because of higher density, the percolation threshold was around 1 % higher than with PDMS matrix. With 100 nm carbon onion particle size, the threshold was about 0,5 % higher than with 40 nm particle size. The composited with layered structure were all above percolation threshold, except with only Fe₃O₄ filler.

In order to determine how well these materials could be used for shielding from electromagnetic fields in the microwave frequency range, the transmission and reflection coefficients were measured, from which the complex dielectric permittivity was calculated (except for layered structure composites because of difficulties preparing homogenous cylindrical rods necessary for dielectric permittivity calculations). Layered composites had around 0,2 transmission value (except for with only Fe₃O₄ and with graphene/Fe₃O₄), while for hybrid composites with CNT and Fe₃O₄ particles it was around around 2 times lower because the ferromagnetic particles with magnetic dipoles had a skin-depth shortening effect. Carbon foams with all densities showed good absorption strength with 3 mm material thickness (75mg/cm³ density carbon foam had the highest value of 45 dB) being sufficient enough to shield from 99 % of incident wave energy. For composites with CNT and coPA, around 4 mm was needed to reach same effectivity with 6% filler concentration. For OLC composite with conductivity and 15 % filler concentration, absorbtion was quite weak, requiring 7 mm thickness to achieve the same absorbtion strength as those of previously mentioned materials.