

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Artyom Plyushch

Kompozitų su anglies nanodalelėmis dielektrinės savybės

Daktaro disertacijos santrauka

Fiziniai mokslai, fizika (02P)

Vilnius, 2018

Disertacija rengta 2014-2018 metais Vilniaus universitete

Mokslinis vadovas – dr. Jan Macutkevič (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P)

Disertacija ginama viešame Gynimo tarybos posėdyje:

Pirmininkas:

Prof. habil. dr. Žilvinas Kancleris (Fizinių ir technologijų mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika -02P).

Nariai:

Habil. dr. Evaldau Tornau (Fizinių ir technologijų mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika -02P);

Dr. Julius Ruseckas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika -02P);

Prof. dr. Liutauras Marcinauskas (Kauno Technologijos universitetas, fiziniai mokslai, fizika -02P);

Dr. Sergejs Gaidukovs (Rygos technikos universitetas, fiziniai mokslai, fizika -02P).

Disertacija bus ginama viešame disertacijos Gynimo tarybos posėdyje 2018 m. rugsėjo mėn. 24 d. 15:00 val. Nacionalinio fizinių ir technologinių mokslų centro A101 auditorijoje.

Adresas: Saulėtekio al. 3, Vilnius, Lietuva

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2018 m. rugpjūčio mėn. 24 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto bibliotekoje ir VU interneto svetainėje adresu: www.vu.lt/lt/naujienos/jvykiu-kalendorius

VILNIUS UNIVERSITY
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Artyom Plyushch

Dielectric properties of composites with carbon nanoparticles

Summary of doctoral dissertation

Physical Sciences, Physics (02P)

Vilnius, 2018

Dissertation was prepared at Vilnius university during 2014-2018

Scientific supervisor – dr. Jan Macutkevic (Physical Sciences, Physics -02P)

Dissertation is defended in the open session of defend council:

Chairman:

Prof. Habil. Dr. Žilvinas Kancleris (Center for Physical Sciences and Technology, Physical Sciences, Physics -02P)

Members:

Habil. Dr. Evaldau Tornau (Center for Physical Sciences and Technology, Physical Sciences, Physics -02P)

Dr. Julius Ruseckas (Vilnius university, Physical Sciences, Physics -02P)

Prof. Dr. Liutauras Marcinauskas (Kaunas university of technology, Physical Sciences, Physics -02P)

Dr. Sergejs Gaidukovs (Riga Technical university, Physical Sciences, Physics -02P)

Dissertation will be defended at a public meeting of the defence board on the 24 of September 2018 at 15:00 o'clock in A101 auditorium of National Center of Physical and Technological Sciences.

Address: Saulėtekio av. 3, Vilnius Lithuania.

The summary of the dissertation has been sent out on the 24 of August 2018.06.20

Dissertation is available in the libraries of Vilnius university and Center for Physical Sciences and technology and the at the website of Vilnius university: www.vu.lt/lt/naujienos/įvykių-kalendorius

Turinys

Disertacijos tikslai ir uždaviniai	6
Disertacijos ginamieji teiginiai	6
Mokslinio darbo naujumas ir aktualumas	6
Autoriaus indėlis	7
Disertacijos struktūra	7
Apžvalga	7
Plačiajuostė dielektrinė spektroskopija	7
Dvimačių grafitinių struktūrų persiskirstymo efektai polimerinėje matricoje	8
Sinergijos efektai TGS, GNP ir epoksidinės dervos dielektrinėse ir piezoelektrinėse savybėse	9
Skaitmeninis modeliavimas perkoliacijos procesų kompozituose su atsitiktinai pasiskirsčiusiais nanointarpais	10
Išvados	10
Bibliografija	11
Apie autorių	11
Publikacijos	11

Disertacijos tikslai ir uždaviniai

Pagrindinis disertacijos tikslas yra ištirti kompozitų su dvimatėmis anglies dalelėmis dielektrinės savybės.

Disertacijos uždaviniai yra:

- 1) ištirti kompozitų su dvimatėmis anglies nanostruktūrinėmis dalelėmis dielektrinės savybės plačiuose dažnių ir temperatūrų intervaluose,
- 2) ištirti hibridinių kompozitų su feroelektrikais ir dvimatėmis anglies nanostruktūrinėmis dalelėmis dielektrinės ir piezoelektrinės savybės,
- 3) išvystyti skaitmeninį elektrinės perkoliacijos modelį kompozituose su dvimačiais dariniais ir hibridiniuose (įvairių dimensijų dalelių mišinys) kompozituose.

Disertacijos gynamieji teiginiai

- 1) Persiskirstymo efektai yra būdingi polimeriniams kompozitams su dvimatėmis grafitinėmis dalelėmis po pirmo atkaitinimo virš stiklėjimo temperatūros. Po pirmojo atkaitinimo virš stiklėjimo temperatūros epoksidinės dervos kompozitų elektromagnetinės savybės žymiai pagerėja dėl geresnio tarpų dalelių pasiskirstymo.
- 2) Polimerinių kompozitų su feroelektrinėmis dalelėmis dielektrinės ir piezoelektrinės savybės plačiame temperatūrų intervale gali būti žymiai pagerintos pridėjus grafitinių nanoplokštelių (GNP) dalelių dėl geresnio nanodalelių pasiskirstymo ir to kad GNP dalelės sukuria vidinius elektrinius laukus.
- 3) Sukurtas skaitmeninis modelis apskaičiuoti elektrinės perkoliacijos slenksčius kompozituose su įvairių (0D, 1D, 2D) dimensijų nanointarpais. Pagrindinis modelio privalumas yra galimybė panaudoti modelį kompozituose su įvairių (0D, 1D, 2D) dimensijų ir įvairaus dydžio nanointarpais, o taip pat esant jų įvairioms kombinacijoms.

Mokslinio darbo naujumas ir aktualumas

1. Kompozitų, kurių matrica yra elektrinis izoliatorius (epoksidinė derva arba poliuretanai), su GNP arba mikrometrinio grafito plokščių (MGP) intarpais dielektriniai tyrimai buvo atlikti labai plačiuose dažnių (20 Hz – 2 THz) ir temperatūrų (100-600 K) intervaluose. Buvo pastebėtas ryškus laidumo padidėjimas po atkaitinimo (iki 10^4 karto). Pirmą kartą šis reiškinys buvo paaiškintas nanodalelių persiskirstymo polimerinėje matricoje efektu.
2. Pirmą kartą buvo ištirtos plačiajuostės dielektrinės ir piezoelektrinės savybės hibridinių kompozitų su feroelektriniais intarpais ir GNP. Buvo parodyta sinergija tarp triglicinsulfato (TGS) ir GNP dalelių polimerinėje matricoje, kuri pasireiškia pagerintais dielektrinėmis ir piezoelektrinėmis savybėmis. Ši sinergija gali būti

paaikškinta toligesniu dalelių pasiskirstymu ir vidinių elektrinių laukų atsiradimu hibridiniuose kompozituose.

3. Panaudojus Tabu paieškos algoritmu buvo sukurtas Monte-Karlo modelis elektrinės perkoliacijos slenksčiui nustatyti nepersiklojančių elipsoidų sistemoje. Keičiant dvimačių dalelių pasiskirstymą buvo gautas geras sutapimas teorinių skaičiavimų su eksperimento duomenimis. Pirma karta Monte-Karlo modelis buvo pritaikytas hibridiniams kompozitams turintiems vienmačius ir dvimačius intarpus.

Autoriaus indėlis

Autorius atliko pats visus disertacijoje aprašytus dielektrinius tyrimus. Taip pat jis pats pagamino hibridinius TGS/GNP epoksidinės dervos kompozitus stažuotės metu Epinalio universitete, jo darbą prižiūrėjo prof. Alain Celzard (Epinalio universitetas). Piezoelektrinius matavimus atliko padedamas doc. V. Samulionio. Perkoliacijos modelis buvo sukurtas kartu su prof. Patrizia Lamberti. Skaičiavimų programą parašė ir visus skaičiavimus atliko pats. Autorius parašė pats straipsnius (kurių rezultatų pagrindu paruošta disertacija), konsultuodamasis su bendraautoriais.

Disertacijos struktūra

Disertacija yra sudaryta iš penkių skyrių, išvadų ir santraukos, cituojamos literatūros sąrašo. Cituojamos literatūros sąrašo yra 173 nuorodų. Disertacijos apimtis 103 puslapių, kuriuose yra 44 paveikslai ir 5 lentelės.

Apžvalga

Polimerinių kompozitų su įvairiais tarpais tyrimai yra labai populiarus, kadangi palyginus su kitomis medžiagomis jie yra lengvi, nebijo korozijos, pigūs, lengvai pagaminami ir jų savybės gali būti lengvai keičiamos [1]. Populiariausi yra kompozitai su anglies nanovamzdeliais, kadangi dėl didelio šių dalelių santykio ilgis/spindulis bei elektrinio laidumo, elektrinė perkoliacija gali atsirasti esant labai mažoms anglies nanovamzdelių koncentracijoms (net tūkstantinėms procento dalims) [2]. Tačiau dažniausiai anglies nanovamzdeliai pasiskirsto polimerinėje matricoje netolygiai ir sudaro klasterius. Todėl kompozitų savybės apsprendžiamos ne pačių nanovamzdelių savybių, o jų klasterių savybių [3]. Be to anglies nanovamzdeliais pasižymi dideliu toksiškumu, o tokių nanodalelių kaip grafeno ar anglies sodžių toksiškumas yra mažesnis [4]. Vienas iš svarbesniu plačiajuosčių elektrinių tyrimų kompozitų su nanodalelėmis uždavinių yra nustatyti sąryšį tarp nanodalelių (arba jų klasterių) savybių, šių dalelių pasiskirstymo ir kompozitų elektrinių savybių plačiame dažnių ir temperatūrų intervale. Kompozitų elektrinių savybių temperatūrinės priklausomybės yra lemiamos neigiamo arba teigiamo varžos efekto, kuris gali būti sąlygotas dalelių persiskirstymo, polimerinės

matricos elektrinio laidumo arba matricos šiluminių savybių, elektronų tunelavimo tarp laidžių klasterių arba jų tuneliavimo į laidžią polimerinę matricą [5]. Elektrinės perkoliacijos aplinkoje kompozitų plačiajuostės elektrinės savybės dažniausiai yra apsprendžiamos Maksvelo-Vagnerio relaksacijos [6]. Tokiu atveju yra labai naudingas elektrinio impedanso formalizmas. Kompleksinis elektrinis impedansas yra atvirkštinis dydis kompleksiniam elektriniam laidumui. Medžiagų kompleksinis impedansas gali būti modeliuojamas ekvivalentinėmis grandinėmis. Pavyzdžiui, kompleksinį impedansą galima aprašyti begaline seka RC grandinių sujungtų nuosekliai:

$$Z^*(\nu) = Z_\infty + \Delta Z \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(\tau) d \lg \tau}{1 + i\omega\tau}, \quad (1)$$

kur $\tau=RC$, o $f(\tau)$ yra relaksacijos trukmių pasiskirstymo funkcija. Lygtis (1) funkcijos $f(\tau)$ atžvilgiu yra pirmos rūšies Fredholmo integralinė lygtis.

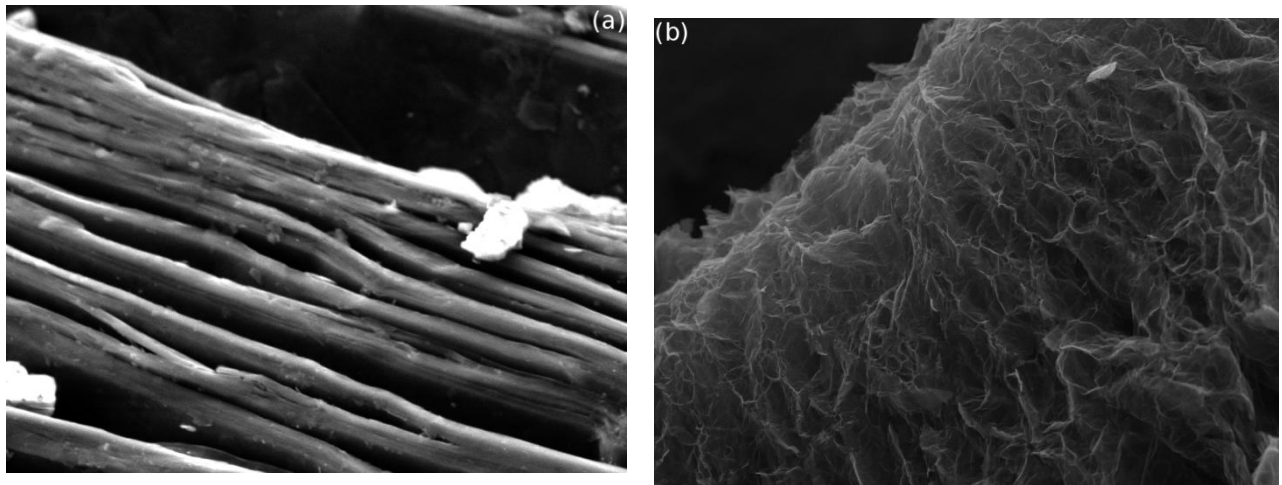
Plačiajuostė dielektrinė spektroskopija

Disertacijoje yra aprašyti eksperimentiniai ir teoriniai plačiajuostės dielektrinės spektroskopijos ir piezoelektrinių tyrimų metodai, kuriuos autorius pritaikė ruošiant disertaciją. Žemuose (20 Hz – 1 MHz) dažniuose kompleksinė dielektrinė skvarba buvo nustatyta iš bandinio talpos ir nuostolių tangento. Šie parametrai buvo matuojami LCR matuokliu HP4284A. Aukštesniuose dažniuose (1 MHz – 3 GHz) buvo matuojamas kompleksinis atspindžio koeficientas. Dielektrinė skvarba buvo apskaičiuojama atsižvelgiant į elektromagnetinio lauko pasiskirstymą išilgai bandinio [7]. Mikrobanginiame dažnių diapazone (8-53 GHz) buvo naudojami plono cilindrinio strypo arba visiško vidaus užpildymo metodai [7]. Teraherciniame dažnių diapazone (100 GHz- 2 THz) dielektrinėms savybėms tirti buvo pritaikyta laikinės skyros spektroskopija. Šiame dažnių diapazone buvo naudojamas Ekspla komercinis spektrometras, kurio pagrindiniai dalys yra femtosekundinis lazeris, teraherciniai emiteris ir detektorius (GaBiAs sluoksnių pagrindu) bei vėlinimo linijos. Teraherciniame dažnių diapazone buvo matuojamas kompleksinis pralaidumo koeficientas ir kompleksinė dielektrinė skvarba nustatyta panaudojus Frenelio formulės.

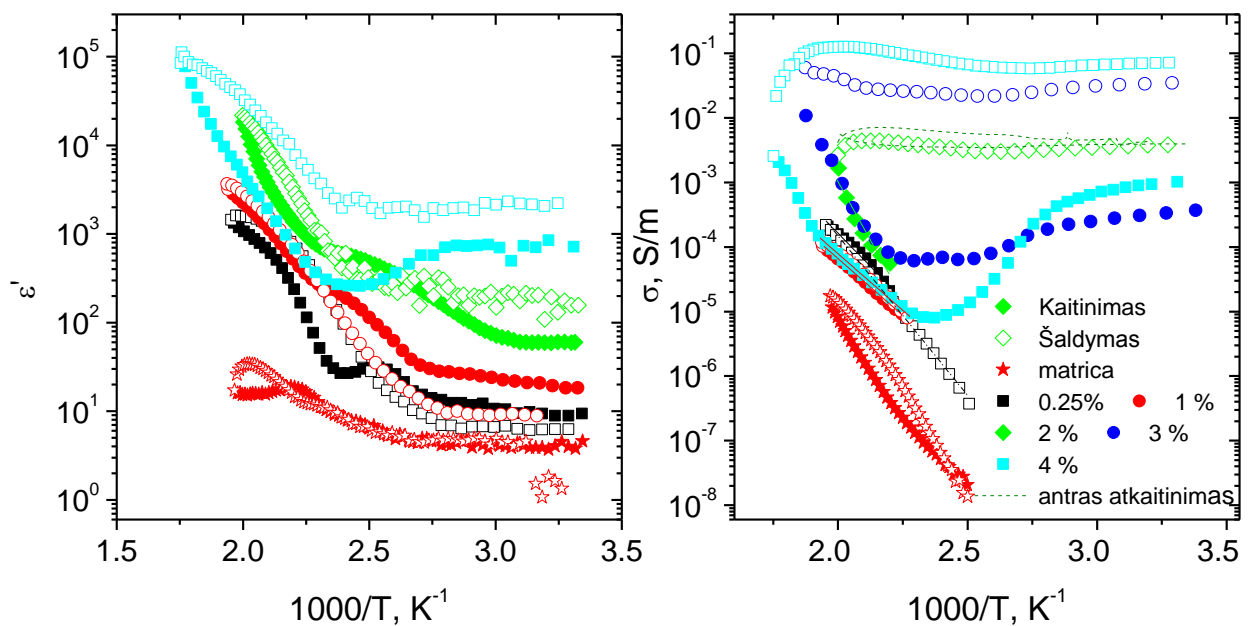
Kompozitų piezoelektrinės savybės buvo tiriamos panaudojus ultragarsinį spektrometrą [8]. Šiame spektrometre LiNbO₃ kristalas išpjautas Z kryptimi buvo panaudotas kaip ultragarsinės spinduliuotės šaltinis (žadinamas 10 MHz elektromagnetinė spinduliuotė), o bandinys kaip detektorius, tarp detektoriaus ir šaltinio buvo pastatytas kvarcinis ultragarso bangolaidis. Bandinio storis buvo parenkamas arti ultragarsinės spinduliuotės pusės bangos bandinyje.

Dvimačių grafitinių struktūrų persiskirstymo efektai polimerinėje matricoje

GNP dalelės buvo gautos atkaitinus išplečiamą grafitą [9]. Sluoksniuota išplečiamo grafito struktūra ir GNP struktūra po atkaitinimo proceso pavaizduota Pav. 1.

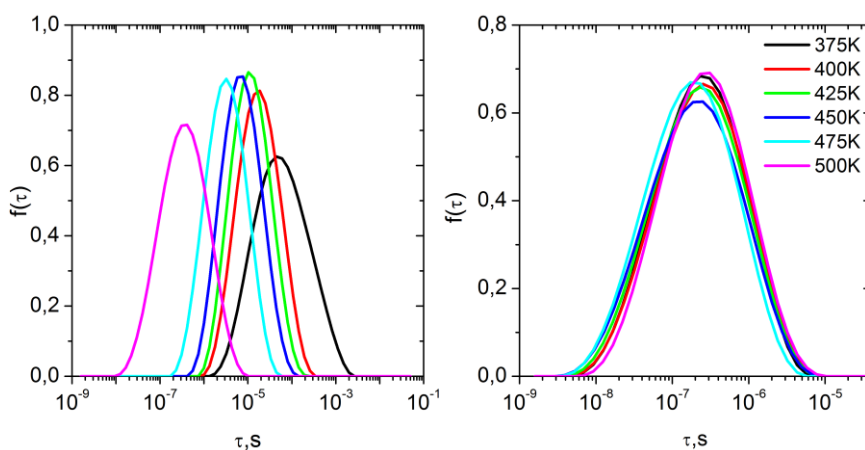


Pav. 1 Sluoksniuota išplečiamo grafito struktūra a) ir GNP struktūra po atkaitinimo proceso b)



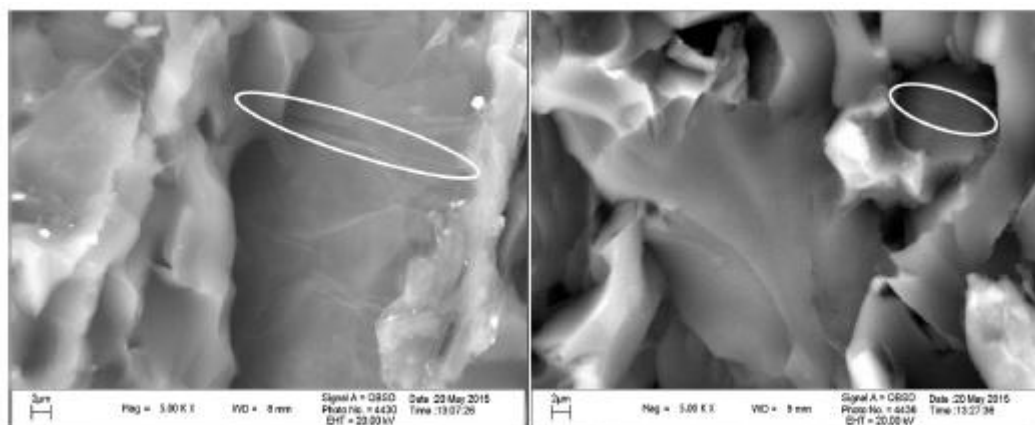
Pav. 2 Dielektrinės skvarbos temperatūrinė priklausomybė esant 129 Hz dažniui (kairėje) ir elektrinis laidumas nuolatiniame elektriniame lauke matuotas kaitinant (pilnaviduriai simboliai) ir šaldant (tuščiaviduriai simboliai) GNP/epoksidinės dervos kompozitų, esant įvairioms GNP koncentracijoms

Daugiau detalių apie GNP dalelių ir kompozitų gamybą yra pateikta darbe [9]. Dielektrinės skvarbos temperatūrinė priklausomybė esant 129 Hz dažniui ir elektrinis laidumas nuolatiniam elektriniame lauke matuotas kaitinant ir šaldant GNP ir epoksidinės dervos kompozitus, esant įvairioms GNP koncentracijoms pavaizduota Pav.2. Laidumas nuolatiniam elektriniam laukui kompozituose žemiau perkoliacijos slenksčio yra stebimas tik virš 400 K, ten kur pati matrica yra elektriškai laidūs. Žemiau 400 K visų kompozitų dielektrinė skvarba ir kompozitų virš perkoliacijos slenksčio elektrinis laidumas nuolatiniam elektriniam laukui praktiškai nepriklauso nuo temperatūros, aukščiau šios temperatūros visų kompozitų elektrinis laidumas didėja su temperatūra. Stebima histerezė: atkaitinus kompozitus arti perkoliacijos slenksčio virš 400 K ir paskui atvėsinus iki kambario temperatūros elektrinio laidumo vertės pasikeičia. Tam, kad aprašyti šį reiškinį iš kompleksinės dielektrinės skvarbos buvo apskaičiuotas kompleksinis impedansas, o iš jo pasinaudojus formule (1) buvo nustatyti relaksacijos trukmių pasiskirstymai. Relaksacijos trukmių pasiskirstymai kompozitų su 2 % GNP koncentracija yra pavaizduoti Pav.3. Kaitinant relaksacijos trukmių pasiskirstymai tampa siauresni, o relaksacijos trukmių pasiskirstymų maksimumas slenka į trumpesnių relaksacijos trukmių pusę. Šaldant relaksacijos trukmių pasiskirstymai beveiki nekinta nuo temperatūros. Relaksacijos trukmė $\tau=RC$ priklauso nuo GNP klasterių elektrinės talpos ir elektrinio laidumo tarp gretimų GNP klasterių. GNP klasterių elektrinė talpa priklauso tik nuo šių klasterių geometrinių parametrų. Jeigu laikyti GNP klasterių geometrinę formą sfera tai jų elektrinė talpa bus $C=4\pi\epsilon_0 r$, kur r yra klasterio spindulys. Laidumas tarp gretimų GNP klasterių vyksta elektronams tuneliuojant ir priklauso nuo vidutinio atstumo tarp GNP klasterių, jų pasiskirstymo, bei GNP klasterių formos.



Pav. 3 Relaksacijos trukmių pasiskirstymai kaitinant (kairėje) ir šaldant kompozitą su 2 % GNP

Įvertinus tuos faktorius galima teigti, kad trumpesnės relaksacijos trukmės atitinka mažesnius klasterius tarp kurių atstumai yra irgi mažesni, o ilgesnės relaksacijos trukmės atitinka didesnius klasterius, kurių pasiskirstymas yra mažiau tolygesnis. Todėl galima daryti išvada, kad kaitinant vyksta GNP klasterių persiskirstymas: didesni GNP klasteriai išnyksta, o atsiranda daugiau mažesnių.

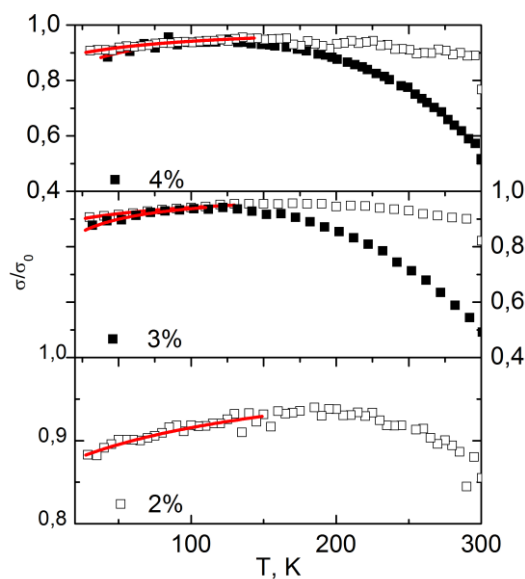


Pav. 4 Skenuojančios elektroninės mikroskopijos nuotraukos epoksidinės dervos kompozitų su 2% GNP tarpais prieš (baltu ovalu pažymėti dideli GNP klasteriai) ir po atkaitinimo (baltu ovalu pažymėti mažesni GNP klasteriai)

Šią prielaidą patvirtina skenuojančios elektroninės mikroskopijos tyrimai (Pav. 4). Epoksidinės dervos ir GNP kompozitų laidumo nuolatiniame elektriniame lauke temperatūrinė priklausomybė žemiau kambario temperatūros pavaizduota (Pav. 5). Šaldant kompozitų elektrinis laidumas didėja mažėjant temperatūrai iki maždaug 115 K temperatūros. Šis didėjimas gali būti paaiškintas staigiu polimerinės matricos susitraukimu šaldant, dėl ko didėja tunelinė srovė tarp GNP klasterių. Labai žemose temperatūrose elektrinis laidumas mažėja kartu su temperatūra ir šis mažėjimas gali būti aprašytas lygtimi [10]:

$$\sigma_{dc} = \sigma_{dc0} \exp\left(\frac{-T_1}{T+T_0}\right), \quad (2)$$

kur T_1 atitinka energiją, reikalingą elektronui pereiti izoliatoriaus terpę tarp laidžių agregatų klasterių, T_0 yra temperatūra, virš kurios pradeda tekėti termiškai indukuota srovė.

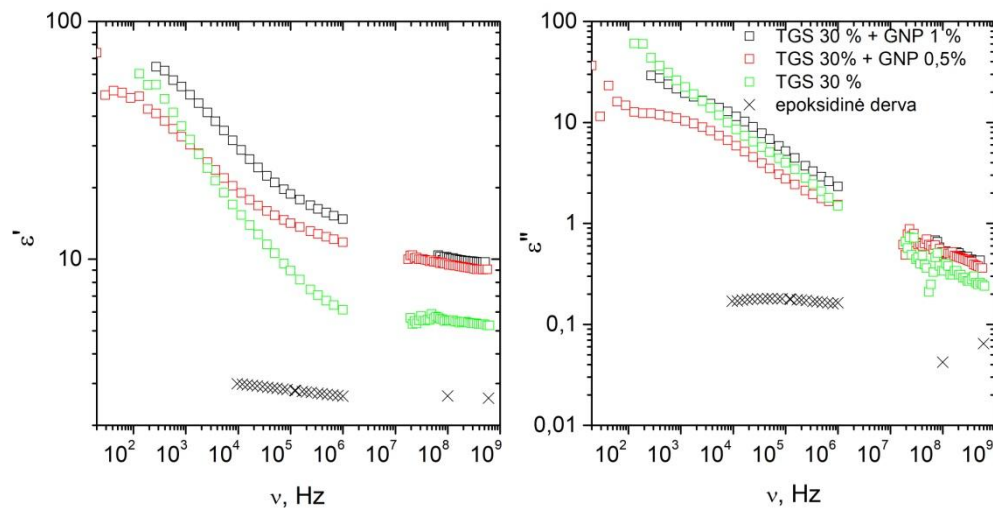


Pav. 5 Epoksidinės dervos ir GNP kompozitų laidumo temperatūrinė priklausomybė žemiau kambario temperatūros (pilnaviduriai simboliai žymi neatkaitintų kompozitų duomenys, tuščiaviduriai atkaitintų kompozitų duomenys, ištisinės linijos aproksimacijos pagal (2) lygtį)

Panašūs persiskirstymo ir elektrinio transporto reiškiniai taip pat buvo pastebėti MGP ir poliuretano kompozituose [11].

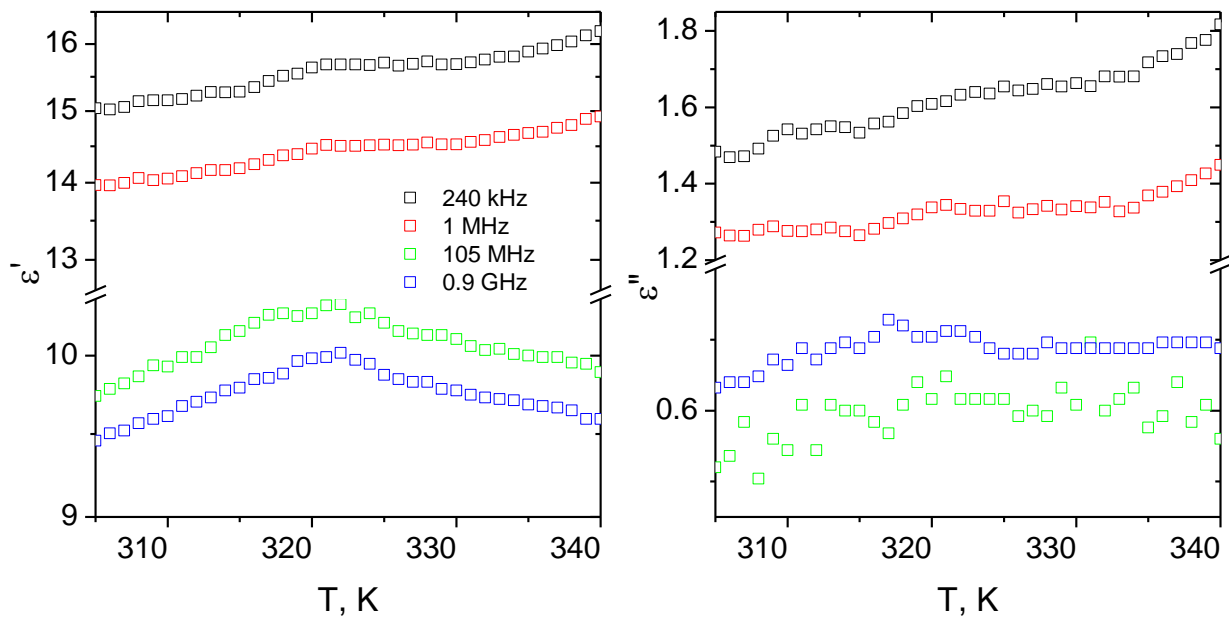
Sinergijos efektai TGS, GNP ir epoksidinės dervos dielektrinėse ir piezoelektrinėse savybėse

Epoksidinės dervos kompozitų su 30% TGS ir įvairioms GNP koncentracijoms kompleksinės dielektrinės skvarbos dažninės priklausomybės esant kambario temperatūrai yra pavaizduotos Pav.6. Žemuose dažniuose (žemiau 1 MHz) kompleksinė dielektrinė skvarba mažėja dažniui didėjant ir praktiškai nepriklauso nuo GNP koncentracijos. Tuo tarpu aukštesniuose dažniuose (virš 1 MHz) reali dalis kompleksinės dielektrinės skvarbos praktiškai nepriklauso nuo dažnio, o nuostolių tangentas yra labai mažas (mažesnis už vieneta). Šiame dažnių diapazone dielektrinė skvarba didėja kartu su GNP koncentracija. Tačiau elektrinis laidumas nuolatiniam elektriniam laukui nėra būdingas nagrinėjamiems kompozitams kambario temperatūroje. Todėl net didžiausia GNP koncentracija (1%) yra žemiau elektrinės perkoliacijos slenksčio, o TGS kristalitimai veikia kaip papildomi potenciali barjerai elektronų tuneliavimui tarp GNP klasterių.

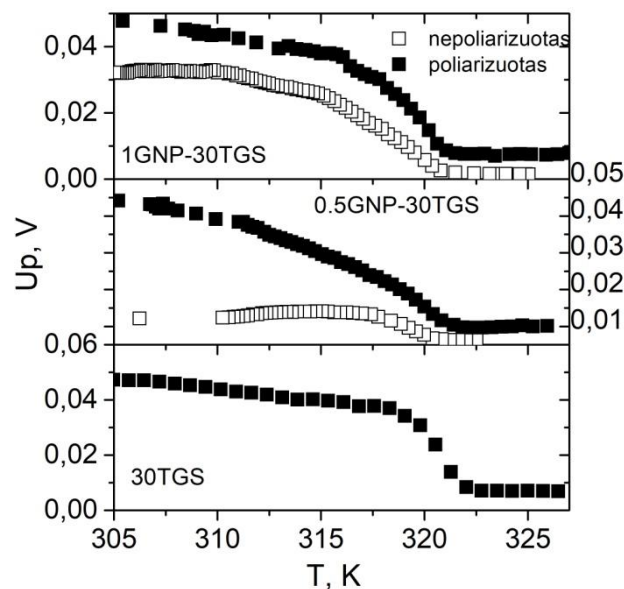


Pav. 6 Epoksidinės dervos kompozitų su 30% TGS ir įvairioms GNP koncentracijoms kompleksinės dielektrinės skvarbos dažninės priklausomybės esant kambario temperatūrai

Epoksidinės dervos kompozitų su 30% TGS ir 5% GNP tarpais kompleksinės dielektrinės skvarbos temperatūrinės priklausomybės esant skirtingiems dažniams yra pavaizduotos Pav. 7. Dielektrinės skvarbos temperatūrinėje priklausomybėje akivaizdžiai matosi maksimumas arti TGS kristalo fazinio virsmo temperatūros (322 K [12]), šis maksimumas yra ypač ryškus esant aukštesniems dažniams (virš 1 MHz) ir yra būdingas feroelektriniam faziniam virsmui. Be to dielektrinės skvarbos (virš 1 MHz) temperatūrinė priklausomybė gali būti lengvai aprašyta Kiuri-Veiso dėsniumi [13]. Todėl dielektrinė dispersija virš 1 MHz yra susieta su feroelektrine minkštąja moda, kuri yra būdinga TGS kristalui. Tuo tarpu dielektrinė dispersija žemiau 1 MHz yra daugiausia sąlygota Maksvelo-Vagnerio relaksacijos. Panašiomis savybėmis pasižymi ir kiti hibridiniai kompozitai. Todėl didžiausia GNP įtaka hibridinių kompozitų dielektrinėms savybėms yra stebima virš 1 MHz kur dominuoja feroelektrinė minkštoji moda [7]. Tai gali būti paaiškinta tuo, kad GNP dalelės sukuria vidinius elektrinius laukus hibridiniuose kompozituose ir orientuoja feroelektrinius domenų TGS kristalituose viena kryptimi. Šis efektas dar labiau išryškėja nagrinėjant hibridinių kompozitų piezoelektrines savybes (Pav. 8). Piezoelektrinis efektas yra būdingas tik poliarizuotam (poliarizacija atlikta 400 V/mm elektriniu lauku) epoksidinė dervos ir TGS kompozitui. Tuo tarpu hibridiniuose kompozituose (su GNP) piezoelektrinis reiškinys yra stebimas ir nepoliarizuotose bandiniuose. Galima padaryti išvada, kad GNP ir TGS dalelės pasižymi sinergija kompozitų dielektrinėse ir piezoelektriniuose savybėse.



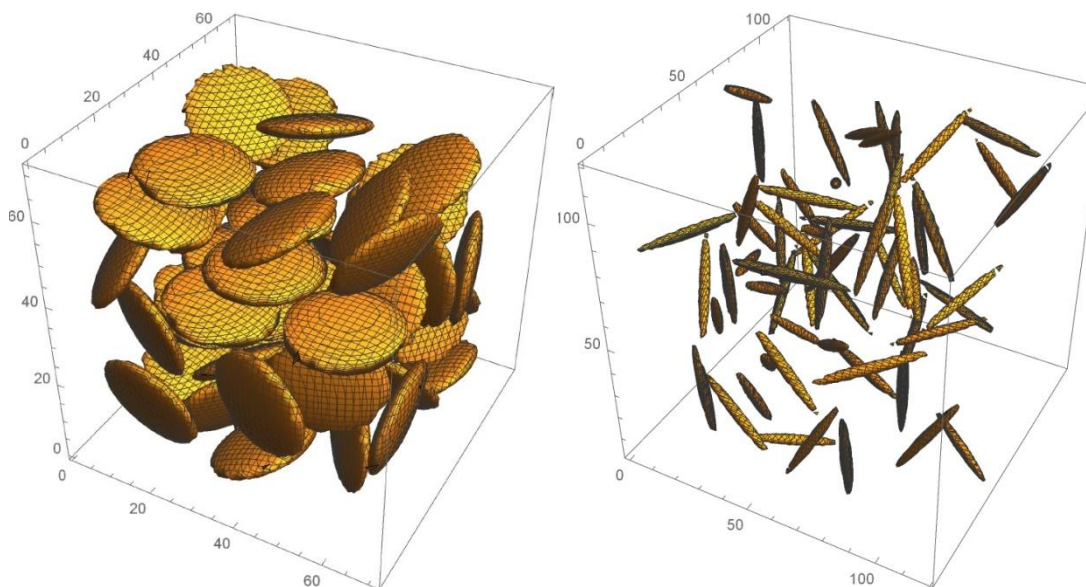
Pav. 7 Epoksidinės dervos kompozitų su 30% TGS ir 5% GNP tarpais kompleksinės dielektrinės skvarbos temperatūrinės priklausomybės esant skirtingiems dažniams



Pav. 8 Hibridinių kompozitų poliarizuotų išoriniu elektriniu lauku 400 V/mm (pilnaviduriai simboliai) ir nepoliarizuotų (tuščiaviduriai simboliai) piezoelektrinių savybių temperatūrinė priklausomybė

Skaitmeninis modeliavimas perkoliacijos procesų kompozituose su atsitiktinai pasiskirsčiais nanointarpais

Elektrinės perkoliacijos slenkstis yra labai svarbus parametras kompozitams kur matrica yra elektrinis izoliatorius, o užpildas elektriškai laidus. Dažniausiai tokia sistema yra modeliuojama kaip cilindrų sistema [14] (kas gerai tinka kompozitams su nanovamzdeliais ar pluoštais) arba kaip persiklojančių elipsoidų sistema [15]. Paskutinė sistema leidžia atlikti greitesnius skaičiavimus, bet ji visiškai neatinka realios kompozitų su nanodariniams situacijos, kadangi nanodariniai niekada nepersikloja. Todėl buvo sudarytas skaitmeninis modelis, kuris aprašo perkoliaciją kompozituose užpildytuose įvairios geometrijos elipsoidais. Skaitmeniniame kompozito generacijos etape elipsoidų centrų koordinatės ir jų orientacijos yra generuojamos kaip atsitiktiniai skaičiai su tolygiu pasiskirstymu. Be to generuojant i -tąjį elipsoidą vyksta patikrinimas ar jis nekerta elementaraus narvelio ir egzistuojančios sistemos iš $i-1$ elipsoido (Pav. 9).



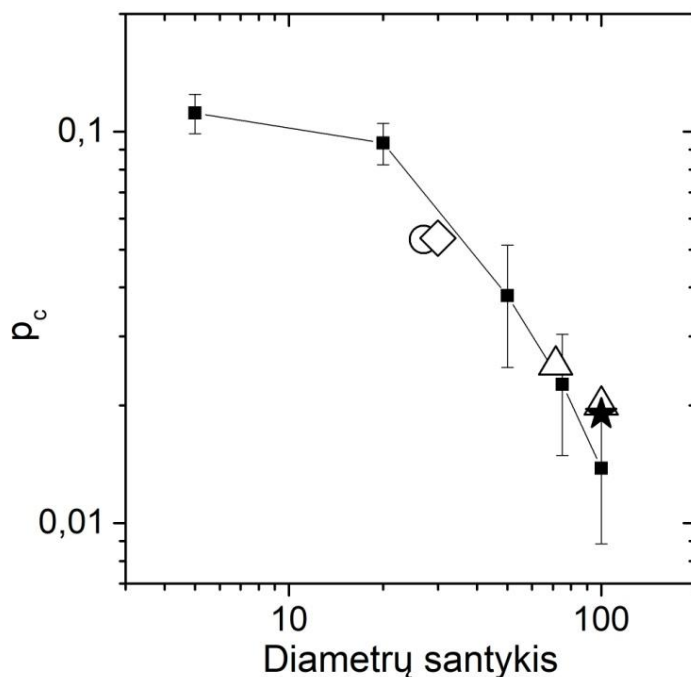
Pav. 9 Vizualizacija vienatinio elemento užpildyto su įvairios geometrijos elipsoidais (dvimačiai intarpai prieš vienmačius)

Perkoliacija yra nustatoma Dejksterio algoritmo pagalba kaip trimatis loginis vektorius. Kaip pradinė ir galinė grafo viršūnė yra naudojami elipsoidai esantys narvelio riboje, kurie be to turi tenkinti ciklines kraštines sąlygas. Algoritmo darbas baigiasi jeigu yra stebima perkoliacija bent viena kryptimi. Priešingu atveju elipsoidų koncentracija yra padidinama tam tikru dydžiu ir generuojamas naujas kompozitas. Algoritmo veikimas buvo pademonstruotas suspaustų elipsoidų sistemai, kuri atitinka kompozitus su

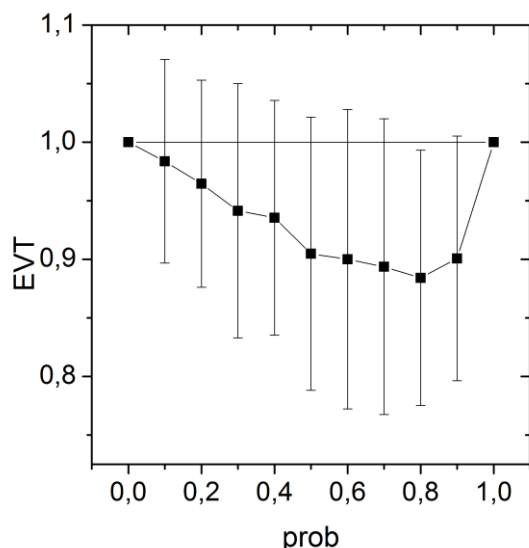
dvimačiais intarpais (pavyzdžiui GNP). Buvo parodyta, kad perkoliacijos slenkstis kaip atsitiktinis dydis yra pasiskirstęs pagal Veibulo pasiskirstymą, kuris yra būdingas perkoliacijos procesams. Panaudojus griežtas kraštines sąlygas perkoliacijos slenkstis nepriklauso nuo gardelės dydžio. Todėl gardelės dydis gali būti parenkamas mažas, dėl ko skaičiavimai trunka trumpiau. Apskaičiuota perkoliacijos slenkščio priklausomybė nuo spindulio/ilgio atitinka eksperimentinius duomenys ir teorinius skaičiavimus, tokius kaip išstumtojo tūrio teorija (Pav. 10) [16]. Šio modelio privalumas yra tai kad jis gali aprašyti perkoliaciją hibridiniuose kompozituose su įvairių dimensių intarpais. Dėl to buvo įvestas parametras $prob$, kuris rodo tikimybė kad nanodalelė atsiras kaip GNP arba kaip anglies nanovamzdelis ($1 - prob$). Pagal išstumtojo tūrio teoriją hibridiniuose kompozituose perkoliacija atsiranda jeigu:

$$EVT = \frac{p_c^{GNP}}{p_c^{tot}(1)} + \frac{p_c^{CNT}}{p_c^{tot}(0)} = 1, \quad (3)$$

Čia p_c^{GNP} ir p_c^{CNT} yra dalinės GNP ir anglies nanovamzdelių koncentracijos hibridiniuose kompozituose ir $p_c^{tot}(1)$ ir $p_c^{tot}(0)$ yra perkoliacijos slenkščiai kompozituose su GNP ($prob=1$) ir anglies nanovamzdeliais ($prob=0$). Buvo parodyta, kad hibridiniuose kompozituose perkoliacijos slenkščio priklausomybė nuo įvairių tarpų koncentracijos yra netiesinė, todėl pasiūlytas modelis geriau aprašo elektrinę perkoliaciją negu išstumtojo tūrio teorija (Pav. 11) [17].



Pav. 10 Perkoliacijos slenkščio priklausomybė nuo elipsoido diametrų santykio



Pav. 11 Parametro EVT priklausomybė nuo intarpų koncentracijos

Išvados

- 1) Elektromagnetinės savybės epoksidinės dervos kompozitų su nedideliu kiekiu GNP buvo ištirtos labai plačiame dažnių diapazone nuo 20 Hz iki 2 THz. Buvo parodyta, kad perkoliacijos slenkstis šioje sistemoje yra arti 2,87 %. Žemose temperatūrose šiems kompozitams yra būdingas laidumas elektronams tuneliojant tarp grafeno plokštelių.
- 2) Elektromagnetinės savybės poliuretano ir MGP kompozitų buvo ištirtos plačiame temperatūrų (25-450 K) ir dažnių intervaluose (20 Hz -1 MHz). Nustatyta, kad elektrinės perkoliacijos slenkstis šioje sistemoje yra tarp 1 ir 2% tūrinės koncentracijos.
- 3) Po pirmojo atkaitimo kompozitų tiek su GNP, tiek su MGP intarpais arti ir virš perkoliacijos slenkščio buvo pastebėtas ryškus padidėjimas elektrinio laidumo ir dielektrinės skvarbos. Pavyzdžiui, GNP ir epoksidinės dervos kompozitams esant 2% intarpų koncentracijai šis padidėjimas gali būti net iki 10^6 karto. MGP ir poliuretano kompozito atveju toks padidėjimas gali būti iki 10^2 karto.
- 4) Tokie kompozitų laidumo pokyčiai buvo ištirti įvedus kompleksinio impedanso formalizmą, o dielektrinė dispersija buvo priskirta prie Maksvelo-Vagnerio relaksacijos. Kaitinant kompozitų relaksacijos trukmė RC sumažėja keletą eilių, o šaldant ji lieka nepakitusi. Todėl galima padaryti išvada, kad tiek MGP, tiek GNP dalelės persiskirsto polimerinės matricos viduje dėl ko sumažėja vidutinis grafito dalelių klasterių dydis ir vidutinis atstumas tarp jų. Antras arba trečias atkaitinimas praktiškai nekeičia kompozitų elektrinių savybių ir relaksacijos trukmės, todėl persiskirstymo efektai atsiranda tik po pirmojo atkaitinimo.

- 5) Pademonstruota, kad atkaitinimas yra paprasčiausias būdas žymiai padidinti kompozitų su grafito intarpais mikrobangų absorbciją. Iš tikrųjų, plokštelės kurios storis 2 mm pagamintos iš kompozito su GNP (intarpų koncentracija 4%) prieš atkaitinimą mikrobangų absorbcija yra 86%, o tokios pat plokštelės tik atkaitintos 92%. Toks pat mikrobangų slopinimas gali būti gautas po atkaitinimo su tokia pat storio plokštelė, bet su 2% intarpų koncentracija.
- 6) Epoksidinės dervos kompozitams su TGS koncentracija 30% ir esant iki 1% GNP yra būdingas feroelektrinis fazinis virsmas. Tai patvirtina dielektrinės skvarbos anomalijos ir piezoelektrinių savybių atsiradimas TGS kristalo fazinio virsmo temperatūroje.
- 7) Epoksidinės dervos hibridinių kompozitų TGS+GNP yra sąlygotos Maksvelo-Vagnerio relaksacijos (žemiau 1 MHz) ir feroelektrinės relaksacinės modos (aukščiau 1 MHz). Nors hibridiniuose kompozituose feroelektrinio fazinio virsmo temperatūra yra tokia pati kaip ir TGS kristale, GNP ir TGS dalelės demonstruoja sinergijos efektus kompozitų dielektrinėse ir piezoelektrinėse savybėse.
- 8) Disertacijoje pateiktas Monte-Karlo metodas gali būti pritaikytas kompozitams su nanoanglies intarpais, kadangi jis atitinka realią eksperimentinę situaciją, kai intarpai neįlenda vienas į kitą. Pagrindinis šio modelio privalumas yra tas, kad jis gali būti lengvai pritaikytas hibridiniams kompozitams su įvairios formos intarpais, pavyzdžiui grafeno plokštelės, anglies sodžiai ir anglies nanovamzdeliai, pritaikius skirtingos formos ir koncentracijos elipsoidus.

Bibliografija

- [1] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommet, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Nature* 442, 282 (2006).
- [2] J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. A. Kinloch, M. J. P. Shaffer, A. H. Windle, *Polymer* 44, 5893 (2003).
- [3] Z. Han, A. Fina, *Prog. Polyme. Sci.* 36, 914 (2011).
- [4] K. Kostarelos, *Nat. Biotechnol.* 26, 774 (2008).
- [5] M. Moniruzzaman, K. I. Winey, *Macromolecules* 39, 5194 (2006).
- [6] J. Liu, C. G. Duan, W. G. Yin, W. N. Mei, R. W. Smith, J. R. Hardy, *Phys. Rev. B* 70, 144106 (2004).
- [7] J. Grigas, *Microwave dielectric spectroscopy of ferroelectrics and related materials*, Gordon and Breach Science Publ., OPA Amsterdam (1996).
- [8] J. Banys, J. Macutkevicius, A. Brilingas, J. Grigas, C. Klimm, G. Voelkel, *Phase Transitions* 78, 869 (2005).

- [9] A. Plyushch, J. Macutkevic, P. Kuzhir, J. Banys, Dz. Bychanok, Ph. Lambin, S. Bistarelli, A. Cataldo, F. Micciulla, S. Bellucci, *Composites Science and Technology* 128, 75 (2016).
- [10] P. Sheng, E. K. Sichel, J. I. Gettleman, *Phys. Rev. Lett.* 40, 1197 (1978).
- [11] A. Plyushch, J. Macutkevic, P. Kuzhir, J. Banys, V. Fierro, A. Celzard, *Journal of Nanophotonics* **10**, 012511-1-12 (2016).
- [12] R. B. Lal, A. K. Batra, *Ferroelectrics* 142, 51 (1993).
- [13] I. Kanno, Y. Yokoyama, H. Kotera, K. Wasa, *Phys. Rev. B* 69, 064103 (2004).
- [14] I. Balberg, N. Binenbaum, N. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* 52, 1465 (1984).
- [15] Y. B. Yi, A. Sastry, *Phys. Rev. E* 66, 066130 (2002).
- [16] W. Bauhofer, S. Z. Kovacs, *Composites Sciences and Technology* 69, 1486 (2009).
- [17] Y. Sun, H. D. Bao, Z. X. Guo, J. Yu, *Macromolecules* 42, 459 (2008).

Apie autorių

2005-2010 m. studijavo Baltarusijos valstybiniame universitete ir įgijo fiziko tyrėjo kvalifikaciją

2010-2011 m. studijavo Baltarusijos valstybiniame universitete ir įgijo fizinių-matematinių mokslų magistro kvalifikaciją

2013 m. atliko stažuotę Vilniaus universitete pagal švietimo mainų programą tarp Lietuvos ir Baltarusijos respublikų

2013/2014 m. gavo Pasaulio mokslininkų federacijos stipendiją

2014-2018 m. studijavo Vilniaus universiteto Fizikos mokslo krypties doktorantūroje.

kontaktams artyom.plyushch@gmail.com

Straipsnių disertacijos tema sąrašas

- 1) A. Plyushch, J. Macutkevic, P. Kuzhir, J. Banys, Dz. Bychanok, Ph. Lambin, S. Bistarelli, A. Cataldo, F. Micciulla, S. Bellucci, *Electromagnetic properties of graphene nanoplates/epoxy composites*, *Composites Science and Technology* **128**, pp. 75-83 (2016).
- 2) A. Plyushch, J. Macutkevic, P. Kuzhir, J. Banys, V. Fierro, A. Celzard, *Dielectric properties and electrical conductivity of flat micronic graphite/polyurethane composites*, *Journal of Nanophotonics* **10**, 012511-1-12 (2016).

- 3) A. Plyushch, J. Macutkevic, J. Banys, P. Kuzhir, N. Kalanda, A. Petrov, C. Silvestre, M. A. Uimin, A. Y. Yermakov, O. Shenderova, Carbon coated nickel nanoparticles: effect on magnetic and electric properties of composite materials, *Coatings* **8**, 165 (2018).
- 4) A. Plyushch, P. Lamberti, G. Spinelli, J. Macutkevic, P. Kuzhir, Numerical simulation of percolation threshold in non-overlapping ellipsoid composites: toward bottom-up approach for carbon based electromagnetic components realization, *Applied Sciences* **8**, 82 (2018).
- 5) A. Plyushch, J. Macutkevic, V. Samulionis, J. Banys, D. Bychanok, P. Kuzhir, V. Fierro, A. Celzard, Synergy effects between triglicinsulphate and graphite nanoplatelets in dielectric and piezoelectric properties of epoxy resin composites, *Polymer Composites* (2018).