

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

JAROSLAVAS BELOVICKIS

KOMPOZITŲ, SUDARYTŲ IŠ POLIMERŲ IR ORGANINIŲ BEI NEORGANINIŲ
NANODALELIŲ, ULTRAGARSINĖ IR DIELEKTRINĖ SPEKTROSKOPIJA

Daktaro disertacijos santrauka
Fiziniai mokslai, Fizika (02P)

Vilnius, 2017

Disertacija rengta 2013 – 2017 metais Vilniaus universitete.

Mokslinis vadovas:

Prof. habil. dr. Jūras Banys (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Mokslinis konsultantas:

Doc. dr. Vytautas Samulionis (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Disertacija ginama viešame disertacijos Gynimo tarybos posėdyje:

Pirmininkas – prof. habil. dr. Vytautas Balevičius (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Nariai:

Prof. dr. Valdas Šablinskas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02 P);

Doc. Andrius Poškus (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02 P);

Dr. Janis Kleperis (Latvijos universiteto Kietojo kūno fizikos institutas, Latvija, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Prof. dr. Ričardas Makuška (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03 P).

Disertacija bus ginama Vilniaus universiteto viešame disertacijos Gynimo tarybos posėdyje 2017 m. spalio mėn. 23 d. 14:00 val. Fizikos fakulteto B336 auditorijoje.

Adresas: Saulėtekio al. 9, Vilnius, Lietuva.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2017 m. rugsėjo mėn. 5 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto, Fizinių ir technologijų mokslų centro bibliotekose ir Vilniaus universiteto interneto svetainėje www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius.

Turinys

1 Įvadas.....	5
1.1 Darbo tikslas ir uždaviniai.....	5
1.2 Mokslinis naujumas	6
1.3 Ginamieji teiginiai.....	7
1.4 Disertacijos struktūra.....	8
2 Apžvalga	9
2.2 Feroelektra.....	10
2.3 Relaksacinės poliarizacijos dinamika	11
2.4 Ultragarsinė spektroskopija.....	12
3 Eksperimentiniai metodai	13
3.1 Dielektrinė spektroskopija.....	13
3.2 Ultragarsinė spektroskopija	14
3.3 Feroelektrinių charakteristikų matavimas	14
3.4 Medžiagos	14
4 Tyrimų rezultatai	16
4.1 PDMS/ZnO.....	16
4.1.1 Santrauka.....	19
4.2 (PVDF-TrFE)/BPZT	20
4.2.1 Feroelektrinės kompozitų charakteristikos	20
4.2.1.1 Santrauka.....	22
4.2.2 Dielektrinių, pjezoelektrinių ir feroelektrinių savybių tyrimas	22
4.2.2.1 Santrauka.....	29
4.2.3 Ultragarsinės spektroskopijos rezultatai	29
4.2.3.1 Santrauka.....	33
4.2.4 P(VDF-TrFE)/CNT	34
4.2.4.1 Santrauka.....	39
5 Išvados	40
6 Literatūra.....	41

Disertacijos tema paskelbti moksliniai straipsniai.....	48
Rezultatai, paskelbti žurnaluose neturinčiuose cituojamumo rodiklio (Impact Factor)	48
Rezultatai, pristatyti mokslinėse konferencijose	48
Žodiniai pranešimai	48
Stendiniai pranešimai.....	49
Kiti konferencijos pranešimai	50

1 Įvadas

Per paskutiniuosius dešimtmečius nanotechnologijos turėjo didelę reikšmę mokslinių tyrimų pasaulyje ir šiuo metu yra plačiai taikomos įvairiausiose technologijų srityse kaip komunikacija ir medicina. Pagrindinis nanokompozitų naudojimo privalumas yra įvairių fizikinių ir cheminių savybių, palyginus su atskiromis sudedamosiomis dalimis, gerinimas. Nanodalelių įterpimas į polimerų matricą nanomastelyje gali keisti kompozito fizikines savybes. Dėl šios priežasties labai svarbu suprasti, kaip nano- ir mikrokompozitų savybės priklauso nuo jų sudedamųjų dalių santykio ir tipo. Gaminant kompozitus potencialiems taikymams, pagrindinis tikslas yra tinkamas medžiagų mechaninių, pjezoelektrinių arba feroelektrinių savybių gerinimas. Be to, svarbu nustatyti medžiagos patikimumą ir patvarumą prieš masinę gamybą rinkoje. Dėl šios priežasties atliekami pasikartojantys bandymai įvairiomis sąlygomis, kad būtų galima suprasti sąsajas tarp įvairių užpildų ir aplinkinių terpių nanokompozituose.

Nanokompozitai, kurių pagrindą sudaro polimerai, yra patrauklūs, nes jie gali apjungti organinių ir neorganinių medžiagų savybes bei išlaikyti lankstumą, būdingą polimerams. Polimerų ir jų nanokompozitų elektrinių bei mechaninių savybių tyrimo metodų apjungimas leidžia detalai išanalizuoti medžiagoje vykstančius fizikinius procesus. Tokie nuodugnūs tyrimai leistų palengvinti jų kūrimą bei padaryti išvadas tolimesniems taikymams.

1.1 Darbo tikslas ir uždaviniai

Vieni iš svarbiausių šio darbo tikslų buvo:

- Ištirti kompozitus su organiniais ir neorganiniais užpildais tam, kad būtų galima suprasti elektriškai aktyvių keramikos miltelių įtaką P(VDF-TrFE) kopolimero pagrindu pagamintų kompozitų elektromechaninėms savybėms.

- Paaiškinti ultragarso sklaidimo greičio, slopinimo ir dielektrinės anomalijas, siejamas su feroelektriniu-paralektriniu fazės virsmu ir kitais procesais feroelektrinių polimerų nanokompozituose.
- Ištirti laidžių organinių užpildų įtaką dielektrinėms ir mechaninėms feroelektrinių kompozitų savybėms.
- Atlikti detalų tyrimą terminio ciklavimo įtakos feroelektriniam faziniam virsmui P(VDF-TrFE) pagrindu pagamintuose kompozituose ir palyginti rezultatus, gautus iš ultragarso, dielektrinių ir terminių matavimų.
- Ištirti PDMS/ZnO kompozituose esančių ZnO nanodalelių įtaką mechaninėms ir dielektrinėms savybėms plačiame temperatūros intervale.
- Palyginti organinių ir neorganinių užpildų įtaką polimerinių kompozitų įvairioms savybėms.

1.2 Mokslinis naujumas

- Pirmą kartą buvo parodytos P(VDF-TrFE)/BPZT kompozitų ultragarso bangos sklaidimo greičio ir slopinimo temperatūrinės priklausomybės.
- Plati histerezė, būdinga pirmos rūšies feroelektriniam faziniam virsmui, buvo stebima ultragarso sklaidimo greičio ir pjezoįtampos duotų kompozitų temperatūrinėse priklausomybėse.
- P(VDF-TrFE)/BPZT kompozitų dielektrinės savybės bei feroelektrinės charakteristikos buvo paaiškintos Lichtenecker'io efektyviosios terpės aproksimacijos modelio ribose.
- Pirmą kartą atliktas detalus terminio ciklavimo įtakos feroelektriniam faziniam virsmui gryname P(VDF-TrFE) ir P(VDF-TrFE)/CNT kompozituose tyrimas ir palyginti rezultatai, gauti iš ultragarso, dielektrinių ir kalorimetrinių matavimų.

- Pirmą kartą parodytos dažninės P(VDF-TrFE) kompozitų pjezoelektrinių koeficientų priklausomybės, kurios, mūsų manymu, gali būti siejamos su kompozito polimerinės matricos stiklėjimo virsmu.
- Rezultatai, gauti iš termiškai stimuliuotos depoliarizacijos srovės ir ultragarsinių matavimų atskleidė stiprią elektretinės ir dipolinės komponentų P(VDF-TrFE) kompozituose priklausomybę nuo CNT užpildų koncentracijos.
- Pirmą kartą buvo aprašytos PDMS/ZnO kompozitų mechaninės ir dielektrinės savybės.
- Pirmą kartą buvo pademonstruotos PDMS/ZnO kompozitų dielektrinės ir ultragarsinės histerezės tarp šaldymo ir šildymo ciklų priklausomybės nuo ZnO nanodalelių koncentracijos, kur ZnO nanodalelės veikia kaip kristalizacijos centrai.

1.3 Ginamieji teiginiai

- P(VDF-TrFE) kopolimero ir inorganinių BPZT dalelių kompozituose dielektrinės, ultragarsinės ir pjezoelektrinės savybės yra apibrėžtos ne tik Lichtenecker'io efektyviosios terpės modeliu, bet ir morfologijos ir terminės istorijos kitimu, stikline-kristaline (feroelektrine-paraelektrine) fazėmis, kurios keičiasi dėl BPZT priemaišų buvimo kompozite.
- P(VDF-TrFE)/BPZT kompozituose Kiuri ir lydymosi temperatūros mažėja didėjant BPZT priemaišų koncentracijai.
- P(VDF-TrFE) kopolimero ir mažų CNT koncentracijų nanokompozitų dielektrinės ir mechaninės savybės priklauso ne tik nuo padidinto laidžio, dėka CNT dalelių buvimo, bet ir dėl CNT dalelių, veikiančių kaip kristalizacijos centrai formuojantis sferulitams. Tokie stiklinės-amorfinės-kristalinės struktūros kitimai veikia nuostolių anomalijų temperatūrinės priklausomybes, priskiriamas stiklėjimo arba feroelektriniam-paraelektriniam faziniam virsmams.

- Kompozituose, sudarytuose iš nepjezoelektrinio PDMS ir ZnO nanodalelių, nuo temperatūros priklausančios dielektrinės ir mechaninės anomalijos taip pat priklauso nuo ZnO dalelių, veikiančių kaip kristalizacijos centrai stiklinėje-kristalinėje fazėje ir ultragarso (US) bangos išbarstymo centrai amorfinėje PDMS būsenoje, atitinkamai. US slopinimo padidėjimas kambario temperatūroje stipriai legiruotuose PDMS/ZnO nanokompozituose yra dėl padidėjusių US bangos išbarstymo centrų.

1.4 Disertacijos struktūra

Disertacija sudaryta iš 6 skyrių. Darbe yra 139 puslapiai, 7 lentelės, 54 paveikslai ir 159 cituoti literatūros šaltiniai.

Pirmasis skyrius – įvadas, jame pateikiami darbo tikslai ir uždaviniai, mokslinis naujumas, ginamieji teiginiai, publikacijų ir pranešimų konferencijose sąrašai.

Antrajame skyriuje yra apžvelgta literatūra disertacijos tema – nanokompozitų tipai ir jų svarba elektronikoje, medžiagos, naudojamos nanokompozituose, pusiau kristalinių ir amorfinių polimerų fizikinės savybės bei procesai, stebimi juose.

Trečiajame skyriuje apžvelgti eksperimentiniai dielektrinės ir ultragarsinės spektroskopijos metodai, bei kiti disertacijoje naudojami metodai.

Ketvirtajame skyriuje pateikti doktorantūros metu gauti eksperimentiniai rezultatai tiriant kompozitus su organinėmis bei neorganinėmis priemaišomis.

Penktajame skyriuje pateiktos disertacijos išvados.

Šeštajame skyriuje yra pateiktas cituojamos literatūros sąrašas.

2 Apžvalga

2.1 Pusiau kristaliniai polimerai ir jiems būdingi procesai

Polimerai yra skirstomi į du tipus: amorfinius ir pusiau kristalinius. Daugelis žinomų polimerų yra pusiau kristalinės struktūros, kurioje yra sritys su aukštos simetrijos erdvinėmis tvarkomis ^[1, 2]. Kristalitus sudaro tam tikra tvarka atsitiktinai orientuotos molekulės esančios amorfiniuose regionuose ^[1]. Polimero struktūra ir įvairūs veiksniai, kaip taktiškumas, įtakoja polimero kristališkumo laipsnį ^[1-3]. Kristalizuojantis polimerui susiformuoja sferiniai objektai, vadinami sferulitais ^[1-3]. Polimerų sferulitai yra laikomi polikristalinių metalų ir keramikų grūdų analogais. Kiekvienas sferulitas gali būti sudarytas iš daugelio skirtingų plokštelių kristalų apsuptų amorfinės medžiagos ^[1].

Keičiantis aplinkos temperatūrai pusiau kristaliniai polimerai gali patirti stiklėjimo fazės virsmą, perėjimą iš feroelektrinės į paraelektrinę fazę, lydymąsi ir taip vadinamąją *alpfa* kristalinę relaksaciją (α_C^*).

Medžiagų stiklėjimo ir lydymosi temperatūros yra svarbūs parametrai, kurie apibrėžia medžiagų taikymo ribas. Priklausomai nuo polimere esančios kristalinės dalies kristalografijos taškinės grupės, polimerai gali rodyti pjezoelektrines, piroelektrines ir feroelektrines savybes ^[4-10].

Yra keletas pagrindinių relaksacijos procesų, būdingų amorfiniam polimero regionui, kurie vyksta su skirtingais relaksacijos laikais (τ). Šie procesai gali būti suskirstyti į α , β ir γ , kurių pavadinimai atspindi jų atsiradimo tvarką mažėjant temperatūrai ^[2, 3, 11]. Tolesnis šildymas kristalinėje polimero dalyje α_C^* sukelia relaksaciją ^[12-14]. Kartais α_C^* struktūrinė relaksacija asocijuojama su sferulitų viduje esančių amorfinių molekulių apribotais virpesiais ^[13, 14] arba kristalinės dalies virpėjimą amorfinėje terpėje ^[12, 15]. Aukštesnėse temperatūrose α_C^* relaksacija dingsta, nes išsilydo kristalinė polimero dalis, kuri yra būtina šio tipo relaksacijai ^[12]. Ši relaksacija būdinga įvairiems pusiau kristaliniams polimerams, kaip polietilenas (PE), izotaktinis polipropilenas (PP) ir polivinil-fluoridas (PVDF) ^[13, 16].

Stiklėjimo temperatūra, T_g , paprastai yra apibrėžiama kaip medžiagos perėjimas iš guminės į kietą būseną ^[1-3, 11, 15, 17-19]. Mažėjant temperatūrai ir artėjant prie stiklėjimo temperatūros įvyksta staigus tankio, entropijos ir elastinių konstantų pokytis, todėl yra sakoma, kad polimeras tampa trapus kaip stiklas ^[1-3, 11, 15, 17-20].

2.2 Feroelektra

P(VDF-TrFE) kopolimerai susilaukė didelio mokslininkų susidomėjimo, kai buvo pranešta, kad organinės medžiagos gali turėti feroelektrinių savybių ^[4]. Medžiaga vadinama feroelektrine, jeigu joje galimos bent dvi poliarizacijos kryptys nesant išoriniam elektriniam laukui ^[21, 22].

Temperatūra, kurios metu įvyksta feroelektrinis-paraelektrinis fazinis virsmas, vadinama Kiuri temperatūra (T_C). Žemiau šios temperatūros medžiagose atsiranda spontaniinė poliarizacija, kuri gali būti keičiama esant išoriniam elektriniam laukui. Svarbu pažymėti, kad feroelektrinių medžiagų (feroelektrinių polimerų atveju tai kristalinis regionas) struktūra nesikeičia su poliarizacijos krypties pakeitimu.

Šiuo metu žinomuose feroelektriniuose polimeruose priskiriami tvarkos-netvarkos feroelektrikų tipai ^[6, 23, 24], kuriuose esant T_C sklinda difuzinė minkštoji moda, t.y. didelės amplitudės šiluminiai jonų šuoliai per potencinį barjerą. Pagal Landau fenomenologinę teoriją, struktūriniai kitimai feroelektrinio fazinio virsmo metu gali būti aprašyti esant tvarkos parametrai η ^[21, 22]. Fazinio virsmo aplinkoje galima apsiriboti kristalinės gardelės iškraipymų η . Jeigu mes pažymėsime N_1 ir N_2 tikimybes rasti atomus pozicijose 1 ir 2, tada η gali būti išreikštas kaip:

$$\eta = \frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2} \quad (2.2.1)$$

Fazinio virsmo metu šio parametro vertė nustoja būti lygi nuliui. Tikrųjų feroelektrikų atveju poliarizacija P yra tvarkos parametras. Parametras η taip pat gali būti suprantamas kaip tam tikra molekulės orientacija ^[25].

2.3 Relaksacinės poliarizacijos dinamika

Relaksacinė poliarizacija yra būdinga tvarkos- netvarkos kristalams. Natūralu, kad ši poliarizacija taip pat būdinga tvarkos-netvarkos tipo pusiau kristaliniams polimerams. Šio tipo poliarizacija atsiranda dėl nuolatinių dipolių arba dipolių, kuriuos sukelia elektrinis laukas. Jei elektrinis laukas kintamas, dielektrinio poslinkio laukas atsilieka nuo elektrinio lauko kitimo ir atsiranda nuostoliai. Kompleksinė dielektrinė skvarba gali būti išreikšta:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (2.3.1)$$

Taigi ε'' atsiranda dėl dipolių nesugebėjimo sekti kintamo elektrinio lauko. Kaip pasekmė, atsiranda šiluma.

Paprasčiausias modelis, siejantis dielektrinę skvarbą su sistemos relaksacijos laiku yra Debajaus modelis:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau}, \quad (2.3.2)$$

kur ε_∞ visų aukštesnių dažnių indėlis, ω yra ciklinis dažnis, τ yra sistemos relaksacijos trukmė, $\Delta\varepsilon$ proceso dielektrinis stipris.

Kai suminė poliarizacija yra kelių poliarizacijos procesų suma su skirtingomis relaksacijos trukmėmis, yra taikoma Cole-Cole lygtis [26-28].

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}, \quad (2.3.3)$$

Parametras α apibrėžia relaksacijos laikų pasiskirstymą. Jo vertė gali kisti nuo 0 iki 1.

Temperatūrinė relaksacijos laikų priklausomybė gali būti aprašyta Arrhenius (lygtis 2.3.4) arba empirine Vogel-Fulcher (VF) (lygtis 2.3.5) lygtimis:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_{Ar}}{k_B T}} \quad (2.3.4)$$

ir

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_{VF}}{k_B (T - T_{VF})}}, \quad (2.3.5)$$

kur k_B yra Boltzmann'o konstanta, τ_0 relaksacijos laikas kai temperatūra $T \rightarrow \infty$, ir T_{VF} VF temperatūra, polimerų atveju dažnai asocijuojama su stiklėjimo fazės virsmu. E_{Ar} gali būti apibrėžta kaip minimaliai reikalinga molekulės aktyvacijos energija, reikalinga poliarizacijos procesui prasidėti, E_{Ar} ir E_{VF} aktyvacijos energijos tarpusavyje išreiškiamos kaip $E_{VF} = E_{Ar}(1 - T/T_g)$ ^[29] ^[30, 31].

2.4 Ultragarsinė spektroskopija

Polimeruose garso slopinimas stipriai priklauso nuo jų struktūros. Sklindant ultragarso bangai polimero molekulės išsiskleidžiamos ir suspaudžiamos. Molekulių sąveika su sklindančia banga gali suteikti papildomos informacijos apie medžiagoje vykstančius fazinius virsmus.

Tarkime, kad medžiagoje sklinda ultragarso banga, kurios ciklinis dažnis ω , o τ yra medžiagos tvarkos parametro relaksacijos trukmė. Tada iš pagrindinės relaksacinės tamprumo teorijos ^[32], kai akustinė banga sąveikauja tik su minkštąja relaksacine feroelektrine moda feroelektrinėje fazėje, akustinis slopinimas gali būti išreikštas kaip:

$$\alpha = \frac{\omega^2 \tau}{2V^3} \cdot \frac{V_\infty^2 - V_0^2}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (2.4.1)$$

Čia relaksacijos laikas išreiškiamas iš fenomenologinės Landau-Khalatnikov teorijos kaip ^[21, 32, 33]:

$$\tau = \frac{\tau_0}{T_C - T} \quad (2.4.2)$$

kur τ_0 yra prefaktorius su s·K dimensija, T_C yra Kiuri temperatūra, V_0 ir V_∞ yra žemo ir aukšto dažnių atvejų ultragarso sklaidimo greitis V ^[21, 22, 32].

3 Eksperimentiniai metodai

3.1 Dielektrinė spektroskopija

Kompleksinė dielektrinė skvarba buvo matuojama nuo 20 Hz iki 1 MHz dažnių intervale naudojant LCR matuoklį HP4284A. Vietoje elektrinio kontakto ant bandinių paviršiaus terminio garinimo būdu pro kaukę buvo užgarinti ~80 nm storio aliuminio kontaktai mažesniame nei 10^{-6} mbar slėgio vakuume. Buvo matuojama talpa C ir nuostolių tangentas:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}. \quad (3.1.1)$$

Dielektrinė skvarba buvo apskaičiuota naudojantis plokščio kondensatoriaus modelį:

$$\varepsilon' = \frac{(C - C_0) \cdot d}{\varepsilon_0 S} + 1 \quad (3.1.2)$$

ir

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \operatorname{tg} \delta = \frac{C \cdot \operatorname{tg} \delta - C_0 \operatorname{tg} \delta_0}{C - C_0} + 1. \quad (3.1.3)$$

Čia C ir $\operatorname{tg} \delta$ atitinka talpą ir nuostolių tangentą su bandiniu sistemoje, o C_0 ir $\operatorname{tg} \delta_0$ be bandinio, d yra bandinio storis, S yra bandinio plotas ir ε_0 yra vakuumo dielektrinė konstanta.

Aukštesnėse dažniuose, t.y. nuo 1 MHz iki 1 GHz, dielektrinės skvarbos temperatūrinė ir dažninė priklausomybės buvo gautos matuojant atspindžio nuo bandinio koeficientą r^* vektoriniu grandinių analizatoriumi Agilent 8714ET bendraašėje linijoje [34].

$$r^* = \frac{Z - Z_0}{Z + Z_0}, \quad (3.1.4)$$

kur Z_0 ir Z yra linijos bangos impedansas (50Ω) ir impedansas bandinio, atitinkamai. Superaukštų dažnių (8 – 55 GHz) intervale buvo naudojamos bangolaidinės sistemos.

3.2 Ultragasinė spektroskopija

Ultragarso bangų slopinimo ir greičio kitimo tyrimams buvo naudojama 10 MHz dažnio automatinė ultragarso sklaidimo sistema. Bandinys buvo įtvirtintas tarp dviejų kvarcinių bangolaidžių, kurių kontaktai padengti silikonine alyva. Ličio niobato akustiniai keitikliai buvo įtvirtinti kvarcinių bangolaidžių galuose kaip siūstuvai ir imtuvai. Ultragarso sklaidimo greitis buvo gautas iš vėlavimo trukmės kitimo po to, kai buvo įskaičiuota bangos sklaidimo trukmė bangolaidžiuose. Matavimai buvo atlikti esant 1 K/min temperatūros kitimui. Temperatūra buvo matuojama Keithley Integra 2700 multimetru su vario-konstantano termopora ^[10, 35].

Ultragarsu žadinama piezoįtampa buvo matuojama panašiai, tik vietoje imtuvo (akustinį signalą priimančiojo ličio niobato keitiklio) buvo naudojamas piezoelektrinis bandinys.

3.3 Feroelektrinių charakteristikų matavimas

Feroelektrinių ir pjezoelektrinių charakteristikų matavimams buvo naudojamas TF Analyzer 2000E (aixACCT Systems) analizatorius su TREK 609E-6 4 kV įtampos stiprintuvu. Visi bandiniai buvo patalpinti į alyvą, kad būtų galima išvengti elektrinės iškrovos. Bipolinė trikampinė varomoji įtampa buvo naudojama feroelektrinių kilpų ir mechaninio poslinkio indukcijai.

Šviesos interferometras buvo nukreiptas ant bandinių paviršiaus, kad būtų galima stebėti įtampos indukuotą mechaninį poslinkį. Pjezoelektriniai deformacijos koeficientai d_{33} buvo gauti iš tiesinės mechaninio poslinkio priklausomybės nuo elektrinio lauko.

3.4 Medžiagos

Polidimetilsiloksanas (PDMS) išsiskiria iš kitų organinių polimerų savo unikaliomis savybėmis ir yra vienas iš plačiausiai naudojamų cheminiuose ir

biologiniuose taikymuose. Polidimetilsiloksanas turi vieną iš žemiausių tarp polimerų stiklėjimo temperatūrų (148 K) ^[36], gerą optinį skaidrumą, cheminį stabilumą ir mechaninį lankstumą ^[37-39]. Tam, kad PDMS taptų elektriškai laidus ir pagerėtų jo mechaninės savybės, į jį galima įterpti laidžių nanodalelių ^[40, 41]. ZnO nanodalelės yra labai patrauklios dėl jų unikalių puslaidininkinių, fotovoltinių ir pjezoelektrinių savybių ^[42-45]. Nors ZnO elektrinės ir mechaninės savybės plačiai tiriamos visame pasaulyje, ZnO priemaišų įtaka PDMS kompozitui dar nebuvo tyrinėta. Mūsų atveju tiriami PDMS/ZnO kompozitai turėjo skirtingas ZnO (30 nm) priemaišų santykinės masės koncentracijas: 1 wt. %, 2 wt. %, 5 wt. % ir 10 wt. %.

Polivinilfluorid-trifluoretilenas P(VDF-TrFE) pasižymi feroelektrinėmis ir pjezoelektrinėmis savybėmis ^[46-50]. Deja, šis kopolimeras pasižymi blogu temperatūriniu stabilumu, dėl kurio dažnai yra naudojami papildomi temperatūros stabilizatoriai. P(VDF-TrFE) elektromechaninės savybės blogesnės nei keraminių medžiagų, todėl yra intensyviai atliekami nanokompozitų tyrimai su tarpais švino cirkonato titanato pagrindu, kurie galėtų pagerinti šias nanokompozitų savybes ^[51, 52].

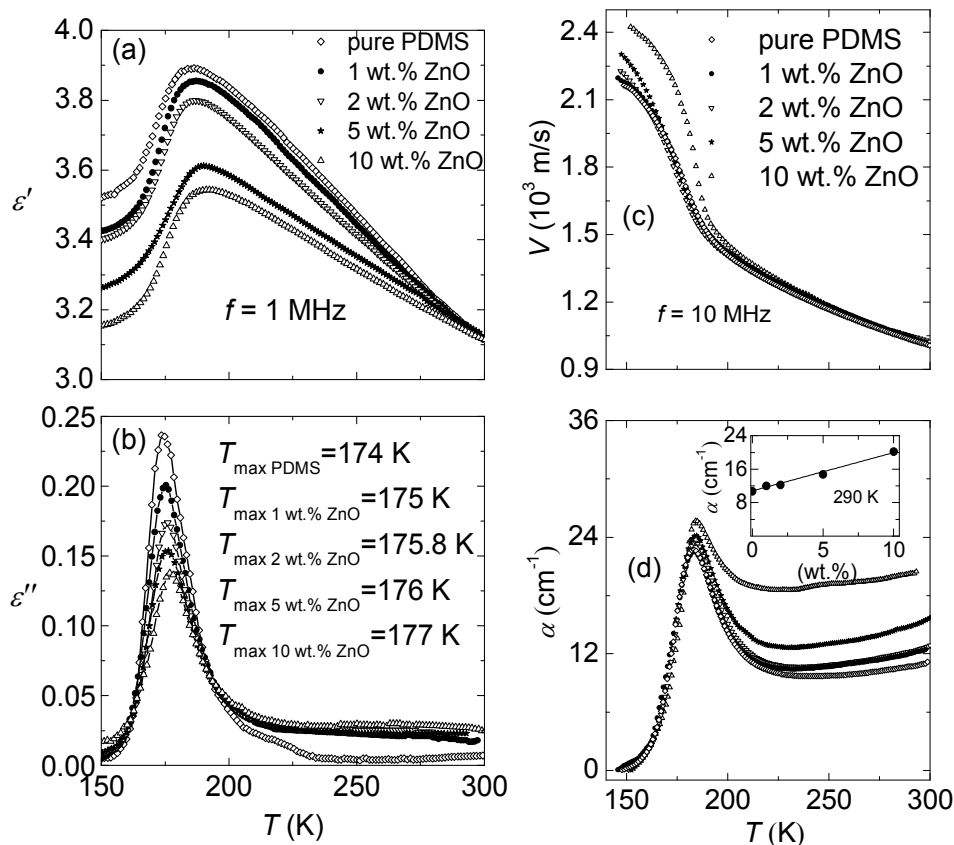
Anglies nanovamzdeliai (CNT) yra puikus užpildas, skirtas pagerinti polimerinių medžiagų mechanines arba elektrines savybes dėl CNT didelio elastinio Jungo modulio (1000 MPa) ir aukšto elektrinio laidžio, atitinkamai ^[53-55]. Nedidelis laidžiųjų priemaišų kiekis gali padidinti polimerinių kompozitų jautrumą, kaip jau buvo analizuojama kitur ^[53, 54]. Todėl CNT vamzdeliai buvo pasirinkti kaip organiniai užpildai.

P(VDF-TrFE)/BPZT ir P(VDF-TrFE)/CNT kompozitų bazę sudarė P(VDF-TrFE) kopolimeras su VDF ir TrFE molinės masės santykiu 70 % ant 30 %. BPZT ir CNT užpildų dydžiai buvo 0.5 μm (vidutinis skersmuo pagal lognormalųjį pasiskirstymą) ir 20 nm x 1.5 μm , atitinkamai. P(VDF-TrFE)/BPZT ir P(VDF-TrFE)/CNT kompozitų santykinės tūrio koncentracijos buvo 10 vol. %, 20 vol. %, 30 vol. %, 40 vol. %, 50 vol. % ir 1 vol. %, 1.5 vol. %, 2 vol. %, atitinkamai.

4 Tyrimų rezultatai

4.1 PDMS/ZnO

PDMS ir PDMS/ZnO kompozitų kompleksinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros esant 1 MHz dažniui pavaizduota Pav. 4.1.1(a).



4.1.1. pav. PDMS ir PDMS/ZnO kompozitų kompleksinės dielektrinės skvarbos realios (a) ir menamos (b) dalių priklausomybės nuo temperatūros esant 1 MHz dažniui (kairėje). $T_{\max}$ yra temperatūra, atitinkanti maksimalius dielektrinės skvarbos nuostolius. Išilginės ultragarso bangos sklaidimo greičio (c) ir slopinimo (d) temperatūrinės priklausomybės (dešinėje). Intarpe parodyta slopinimo priklausomybė nuo priemaišų koncentracijos esant 290 K.

Temperatūrinės priklausomybės parodo anomalią dielektrinės skvarbos priklausomybę. Šios anomalijos gali būti paaiškintos dinaminio stiklėjimo fazės virsmu, arba α relaksacija dėl didelių mastų vykstančio kooperacinio PDMS molekulių grandinių virpėjimo [56, 57].

Dielektrinės skvarbos didėjimas mažėjant temperatūrai sutampa su anksčiau paskelbtais H. Adachi et. al. ^[58] ir J. Ouyang et. al. ^[59] darbais ir buvo priskirtas sistemingam sferulitų augimui. Mūsų atveju, dielektriniai nuostoliai didėja mažėjant priemaišų koncentracijai. Taigi, galima padaryti prielaidą, kad esant pakankamam šaldymo greičiui (1 K/min) ZnO dalelės įtakoja polimero kristalizaciją.

Smailė, atitinkanti didžiausią ultragarso bangų silpninimą kompozituose, yra išplitusi į dešinę, priklausomai nuo ZnO koncentracijos (4.1.1(d) pav.) ir yra stebima dielektrinių nuostolių temperatūrinėje priklausomybėje. Tai galima paaiškinti nanodalelių su polimero matrica sąveika ^[41, 60]. Rezultate polimerinės matricos molekulinį mobilumą veikia įterptų nanodalelių buvimas. ZnO užpildai sumažina PDMS molekulių mobilumą, todėl reikia užšalusiai sistemai suteikti daugiau energijos, kad ji pereitų iš stiklinės į minkštąją būseną.

Ultragarso slopinimo priklausomybė nuo priemaišų koncentracijos bandiniams esant 290 K temperatūroje yra pavaizduota 4.1.1(d) intarpe. Matome, kad slopinimas tiesiškai priklauso nuo ZnO priemaišų koncentracijos.

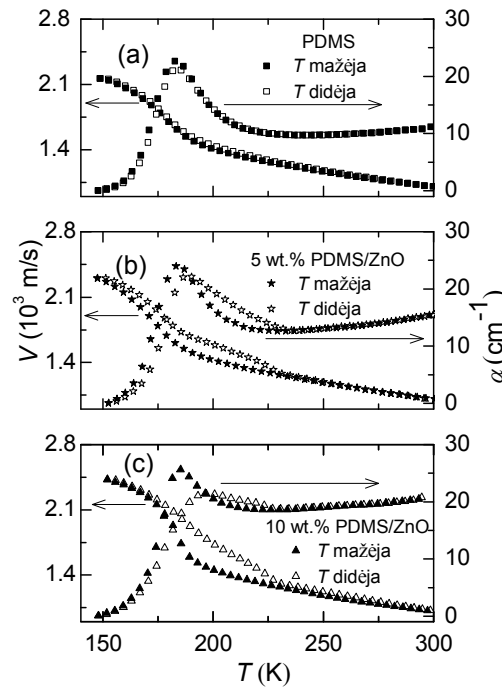
Teorinis modelis aprašantis ultragarso bangų slopinimą nevienalytėje medžiagoje buvo pasiūlytas C. M. Sehgal et. al. ^[60]. Šiame modelyje padaryta prielaida, kad pagrindinį indėlį į bangos slopinimą įnešą terpėje esančios sferinės a skersmens dalelės:

$$\alpha = \frac{4\overline{\mu^2}k^4a^3}{(1+k^2a^2)(1+9k^2a^2)}, \quad (4.1.1)$$

čia $\overline{\mu^2} = (1-\eta)\left(1-\eta-\eta\frac{V_f^2}{V_m^2}\right)\frac{(V_f-V_m)^2}{V_f^2}$ vidutinė greičio paklaida ^[61], η priemaišų tūrio

koncentracija, k bangos skaičius, V_f ir V_m greičio vertės priemaišose ir polimere, atitinkamai, $k=2\pi f/V_m$. Žinant priemaišų ir polimero matricos parametrus ^[37], buvo gautas nežymus slopinimas ($\sim 10^{-3} \text{ m}^{-1}$). Todėl šis modelis buvo pritaikytas galimai polimere besiformuojantiems sferulitams ^[62, 63]. Šiuo atveju ultragarsinio slopinimo vertė buvo artima eksperimentinei ($\sim 10 \text{ cm}^{-1}$) esant pakankamam sferilitų dydžiui (200 μm).

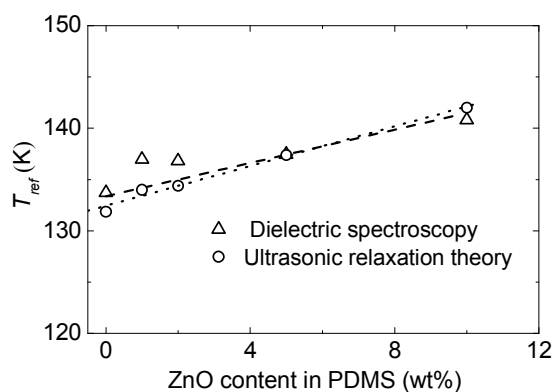
PDMS ir jo pagrindu pagamintuose kompozituose temperatūrinės ultragarso greičio ir slopinimo histerezės yra pavaizduotos 4.1.2. pav.



4.1.2 pav.. Ultragarso greičio (kairėje) ir ultragarso bangų slopinimo (dešinėje) grynajame PDMS (a), 5 wt. % PDMS/ZnO (b) ir 10 % wt. PDMS/ZnO (c) kompozituose temperatūrinės priklausomybės.

Šių histerezių priežastis yra pirmos rūšies faziniai polimero virsmai (kristalizacija ir lydymasis) ^[41, 64]. PDMS nanokompozitai kristalizuojasi krentant temperatūrai ir esant pakankamai žemam šaldymo greičiui (1 K/min) ^[65], lydosi kylant temperatūrai ^[65]. Pilnas PDMS lydymasis įvyksta 220-230 K temperatūros diapazone ^[66]. Matome, kad didėjant ZnO koncentracijai, histerezė sistemingai didėja. Tai gali būti paaiškinta ZnO dalelių buvimu, kurios veikia kaip kristalizacijos centrai, skatindami sferulitų augimą.

Dažninės ir temperatūrinės dielektrinių ir ultragarsinių nuostolių priklausomybės buvo ištirtos naudojantis lygtimis 2.3.3 ir 2.4.1. Gautos T_{ref} verčių priklausomybės nuo koncentracijos yra pavaizduotos 4.1.3 pav.



4.1.3 pav. T_{ref} vertės, gautos iš dielektrinės spektroskopijos ir ultragarso relaksacijos matavimų.

Matome, kad abiejuose atvejuose stiklėjimo temperatūra kyla didėjant priemaišų koncentracijai.

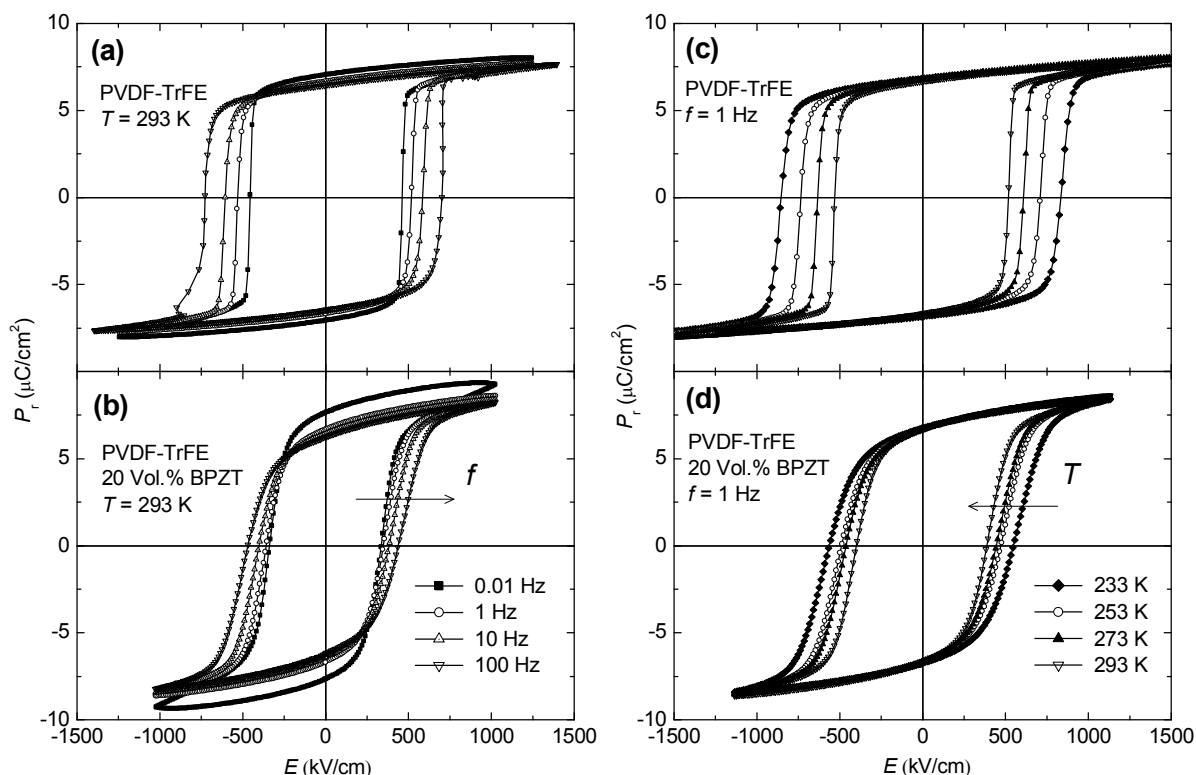
4.1.1 Santrauka

Buvo ištirtas ZnO nanodalelių poveikis PDMS/ZnO kompozitų dielektrinėms ir mechaninėms savybėms. Tyrimai parodė, kad mechaniniai ir dielektriniai nuostoliai PDMS/ZnO kompozituose yra stipriai priklausomi nuo ZnO koncentracijos, t. y. kompozitai, turintys didesnę priemaišų koncentraciją, turi mažesnes dielektrinių nuostolių anomalijas, bet didesnes mechaninių nuostolių anomalijas. Dielektrinės spektroskopijos matavimai PDMS/ZnO kompozituose, kartu su ultragarso matavimais parodė, kad ZnO nanodalelės galimai veikia kaip kristalizacijos centrai. Sferulitų (keli šimtai mikrometrai) augimas gali paaiškinti padidėjusią ultragarso sklaidą PDMS matricoje. PDMS stiklėjimo temperatūra didėja didėjant ZnO koncentracijai.

4.2 (PVDF-TrFE)/BPZT

4.2.1 Feroelektrinės kompozitų charakteristikos

Eksperimentinės feroelektrinės P(VDF-TrFE) ir P(VDF-TrFE)/BPZT kompozitų kilpos esant įvairioms dažnių ir temperatūrų vertėms yra pavaizduotos 4.2.1.1.pav.



4.2.1.1.pav. P(VDF-TrFE) (a ir c) ir P(VDF-TrFE)/BPZT kompozitų (b ir d), esant įvairioms dažnių (a ir b) ir temperatūrų (c ir d) vertėms feroelektrinės kilpos ^[9].

Grynojo kopolimero atveju feroelektrinės kilpos yra stačiakampės formos, o kompozitų yra pakreiptos kampu, kuris priklauso nuo temperatūros ir dažnio. Koercinis laukas, E_c , mažėja didėjant temperatūrai ir mažėjant dažniui. Esant žemam dažniui (0,1 Hz) kompozito liekamoji poliarizacija P_r yra pastebimai didesnė. Kadangi laisvųjų krūvininkų relaksacijos trukmė yra pakankamai ilga, palyginus su išorinio elektrinio lauko kitimo trukme, daroma prielaida, kad aukštesniuose dažniuose laidumas nedaro įtakos feroelektrinių kilpų formai. Iš 4.2.1.1(a) pav. ir 4.2.1.1(b) pav. matosi, kad

liekamoji poliarizacija monotoniškai mažėja didėjant dažniui, o koercinis laukas didėja esant fiksuotai temperatūrai.

P_r ir E_c eksperimentinėms priklausomybėms aprašyti buvo panaudotas modifikuotas Weiss'o modelis ^[67]:

$$\tau(P) \frac{dP}{dt} + P(t) = n \cdot p \cdot \tanh\left(\frac{P}{kT}(E_a + \alpha P + \beta P^3)\right) \quad (4.2.1.1)$$

Čia P yra poliarizacija, τ relaksacijos trukmė, n suminis dipolių tankis, p dipolinis momentas. Konstanta α apibūdina dipolių sąveikos stiprį. E_a turi elektrinio lauko reikšmę, kuris veikia P(VDF-TrFE) kopolimero matricą ir įskaito visų BPZT dalelių paviršių depoliarizacijos indėlį.

Robels ir kiti parodė, kad neekranuotos dalelės (depoliarizacijos lauko efektas) polimero matricoje gali daryti įtaką feroelektrinių kilpų formai ir kampams ^[68]. Kilpų formą taip pat įtakoja polinių ir nepolinių fazių pusiau kristaliniame polimere egzistavimas, lokaliniai mechaniniai įtempimai ir ekranuojantys krūvininkai aplink BPZT daleles.

Sutapatinus eksperimentines ir teorines kreives buvo gauta didelė α koeficiento dispersija P(VDF-TrFE)/BPZT kompozito atveju. Todėl buvo atliktas kompleksinis normavimas ^[67, 69]. Gauta elektrinio lauko dispersijos konstanta $\Delta\alpha$ kompozito atveju buvo daugiau nei 19 kartų didesnė negu grynojo kopolimero atveju.

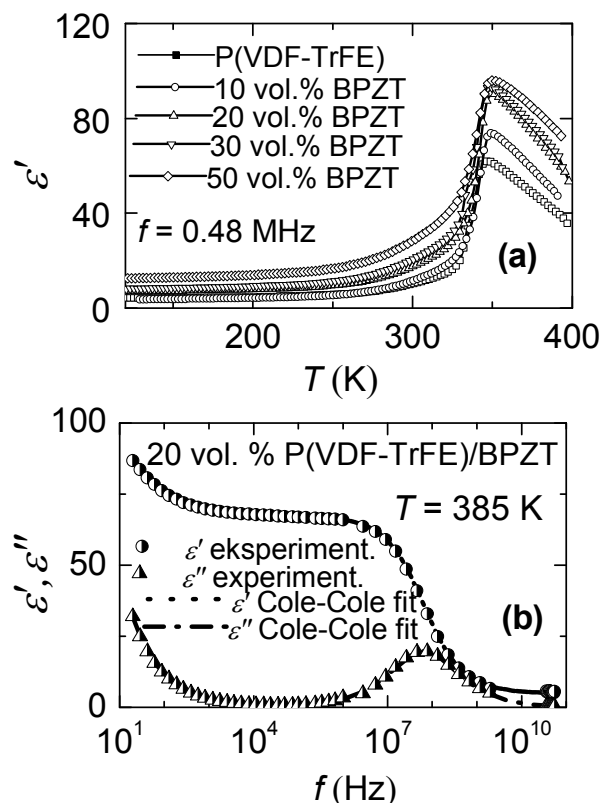
BPZT dalelės, nanoskalės mastelyje riboje su P(VDF-TrFE), drastiškai keičia kompozito dielektrines savybes ^[8]. Anksčiau buvo parodyta, kad elektrinis laukas priemaišų viduje yra lygus nuliui, o dielektrinės skvarbos didėjimas, didėjant priemaišų koncentracijai, yra dėka aukštos dielektrinės skvarbos vertės BPZT dalelių artumoje ^[70, 71]. Galima daryti išvadą, kad elektrinio lauko nebuvimas tam tikrose kompozito dalyse, lemia lauko didėjimą kitur, dėl ko suminis kompozito koercinis laukas mažėja didėjant priemaišų koncentracijai. Dielektriniai nehomogeniškumai lems elektrinio lauko nehomogeniškumus poliarizuojant P(VDF-TrFE)/BPZT kompozitą. Kitaip sakant, stipri α koeficiento dispersija yra dėl aukštos dielektrinės skvarbos vertės arti priemaišų paviršiaus.

4.2.1.1 Santrauka

Remiantis teoriniais skaičiavimais ir rezultatais, gautais iš eksperimentų, buvo parodyta, kad feroelektrinių kilpų pakrypimas kampu esant BPZT priemaišoms kompozite, yra susijęs su dielektrinės skvarbos padidėjimu priemaišų paviršiaus artumoje, kas lėmė elektrinių laukų makroskopinius nehomogeniškumus P(VDF-TrFE)/BPZT kompozituose.

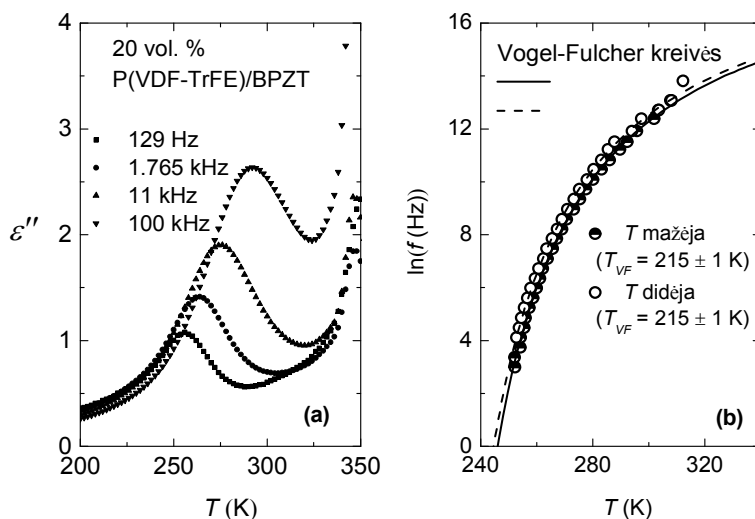
4.2.2 Dielektrinių, pjezoelektrinių ir feroelektrinių savybių tyrimas

Dielektrinės spektroskopijos tyrimas P(VDF-TrFE)/BPZT kompozituose buvo atliktas plačiame dažnių (20 Hz- 40 GHz) ir temperatūros (110 K- 400 K) intervaluose (4.2.2.1(a) pav. ir 4.2.2.1(b) pav.).



4.2.2.1 pav. P(VDF-TrFE) ir P(VDF-TrFE)/BPZT kompozitų kompleksinės dielektrinės skvarbos realios dalies priklausomybė nuo temperatūros kai $f = 0,48$ MHz (a). 20 vol. % P(VDF-TrFE)/BPZT kompozito kompleksinės dielektrinės skvarbos dažninė priklausomybė kai $T = 385$ K (b).

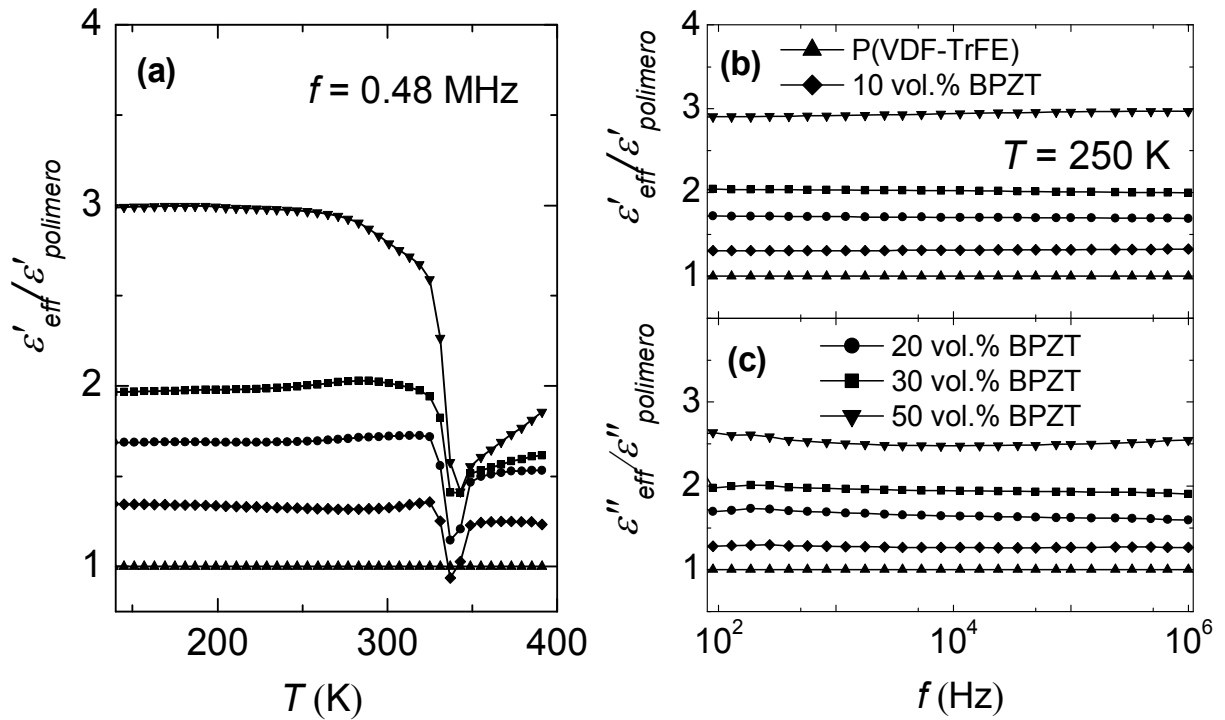
P(VDF-TrFE) ir P(VDF-TrFE)/BPZT kompozitų kompleksinės dielektrinės skvarbos realios dalies temperatūrinės ir dažninės priklausomybės buvo aprašytos naudojantis Cole-Cole formalizmu ^[26] (lygtis. 2.3.3). Kompleksinės dielektrinės skvarbos menamosios dalies dispersija buvo pastebėta žemiau kambario temperatūros (4.2.2.2(a) pav.).



4.2.2.2 pav. 20 vol. % P(VDF-TrFE)/BPZT kompozitų kompleksinės dielektrinės skvarbos menamosios dalies temperatūrinė priklausomybė esant skirtingiems dažniams (129 Hz – 0.1 MHz) (a). Dažnio priklausomybė nuo dielektrinių nuostolių maksimumo temperatūros (b). Išsistinėmis linijomis yra pažymėtos teorinės kreivės pagal Vogel-Fulcher'io lygtį.

Dielektrinių nuostolių anomalijos dispersija atsiranda dėl polimero stiklėjimo virsmo ^[7, 10, 72]. Jos pikas didėja nuo dažno ir slenka aukštų temperatūrų link ^[7, 72-75]. Temperatūrinės dielektrinės skvarbos priklausomybei analizuoti buvo pritaikytas Vogel-Fulcher formalizmas (FV) esant šaldymo ir šildymo ciklams (4.2.2.2(b) pav.) ^[29, 30]. Iš teorinės kreivės sutapatinimo su eksperimentiniais rezultatais buvo gauta, kad Vogel-Fulcher temperatūra, T_{VF} , siejama su statine polimero stiklėjimo temperatūra, kuri, mūsų kompozitų atveju, nekinta didėjant BPZT priemaišų koncentracijai kompozite.

Kompozitų kompleksinės efektyviosios dielektrinės skvarbos (ϵ_{eff}^*) temperatūrinės ir dažninės priklausomybės buvo normuotos padalinus iš kopolimero $\epsilon'_{polimero}$ ir $\epsilon''_{polimero}$ verčių (4.2.2.3(a) pav.).



4.2.2.3 pav.. Kompozitų efektinės kompleksinės dielektrinės skvarbos realiosios dalies (ϵ'_{eff}) su P(VDF-TrFE) realiąja kompleksine skvarba santykio temperatūrinė priklausomybė (0.48 MHz) (a). Kompozitų efektinės kompleksinės dielektrinės skvarbos realiosios (b) ir menamosios (ϵ''_{eff}) (c) dalių su P(VDF-TrFE) skvarba santykio dažninė priklausomybė.

Matome, kad žemiau feroelektrinio-paraelektrinio fazinio virsmo $\epsilon'_{eff}/\epsilon'_{polimero}$ ir $\epsilon''_{eff}/\epsilon''_{polimero}$ santykiai nesikeičia nuo temperatūros ir dažnio. Dėl šios priežasties tik viena temperatūra (250 K) ir dažnis (0.48 MHz) bus nagrinėjami tolimesnėje analizėje.

Yra žinoma, kad kompozitų pilnutinė dielektrinė skvarba priklauso nuo priemaišų geometrijos [76, 77]. Mūsų atveju priemaišos yra sferinės formos su skersmeniu apie 0.5 μm [8, 9]. Dėl šios priežasties kompozitų efektinės dielektrinės skvarbos, ϵ_{eff}^{α} , priklausomybei nuo BPZT koncentracijos analizuoti buvo panaudotas Lichtenecker'io efektyvios terpės aproksimacijos modelis [78, 79]:

$$\epsilon_{eff}^{\alpha} = V_h \epsilon_h^{\alpha} + (1 - V_h) \epsilon_l^{\alpha}, \quad (4.2.2.1)$$

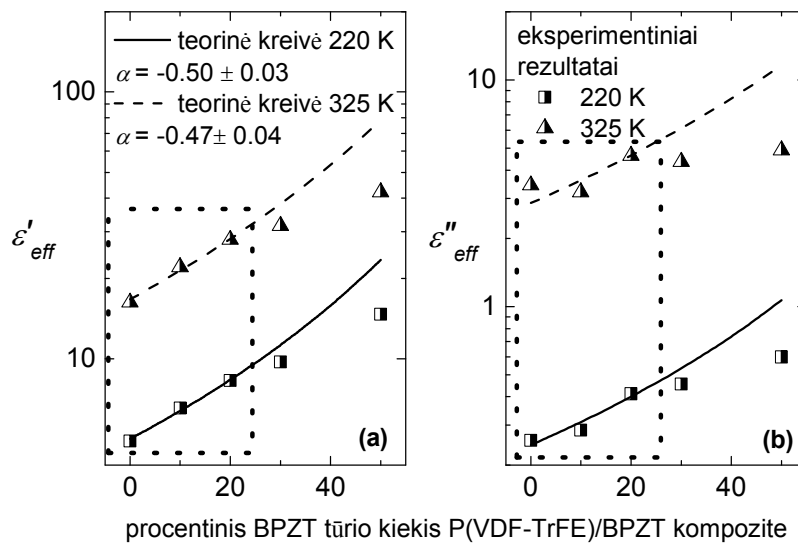
kur ϵ_h^{α} ir ϵ_l^{α} yra dviejų kompozito sudedamųjų dalių santykinės dielektrinės skvarbos. Pirmoji priklauso aukštos dielektrinės skvarbos priemaišoms (BPZT priemaišos), o antroji žemos dielektrinės skvarbos kopolimero matricai (PVDF-TrFE). Čia V_h atitinka

aukštos dielektrinės skvarbos dalelių santykinį tūrio dydį, o α parametras apibrėžia dalelių išsidėstymą kompozito viduje. Kadangi BPZT dalelių koncentracija nėra aukšta, dalelių pasiskirstymas kompozito viduje yra tarp lygiagretaus ($\alpha = -1$) ir homogeninio ($\alpha = 0$). Pagal elektrodinamines kraštines sąlygas dielektrinės priemaišų ir kopolimero slinktys yra lygios, t.y. $\mathbf{D}_{\text{BPZT}} = \mathbf{D}_{\text{P(VDF-TrFE)}}$. Turint omenyje, kad priemaišų dielektrinė skvarba yra gerokai didesnė už kopolimero matricos dielektrinę skvarbą ($\varepsilon_h \gg \varepsilon_l$), lygtis 4.2.2.1 supaprastėja ir įgauna pavidalą:

$$\frac{\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_l} = (1 - V_h)^{\frac{1}{\alpha}} \quad (4.2.2.2)$$

Matome, kad santykinė kompozito efektinės dielektrinės skvarbos vertė tampa priklausoma tik nuo kompozito koncentracijos, kai priemaišų pasiskirstymas nesikeičia.

4.2.2.4 pav. pavaizduotos eksperimentinės ir teorinės normuotos efektyviosios dielektrinės skvarbos priklausomybės nuo priemaišų koncentracijos žemiau P(VDF-TrFE) Kiuri temperatūros.



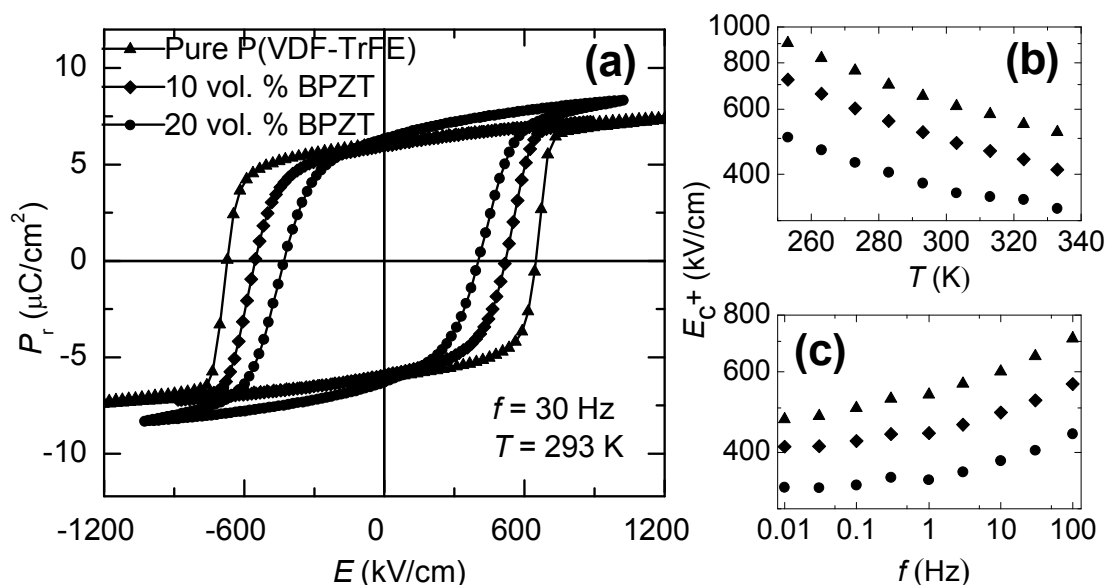
4.2.2.4 pav. Kompozitų efektinės kompleksinės dielektrinės skvarbos realiosios (ε'_{eff}) (a) ir menamosios (ε''_{eff}) (b) dalių priklausomybė nuo BPZT koncentracijos esant 220 K ir 325 K temperatūroms. Ištinės linijos skaičiuotos naudojantis lygtimi 4.2.2.2.

Iš 4.2.2.4 pav. matome, kad lygtis 4.2.2.2 pakankamai gerai aprašo eksperimentinius rezultatus esant BPZT koncentracijoms žemiau 20 vol. %. Esant skirtingoms temperatūroms (220 K ir 325 K) α parametras beveik nekinta ir lieka lygus apytiksliai -0,5. Deja, esant 30 vol. % ir aukštesnėms BPZT koncentracijoms P(VDF-

TrFE)/BPZT kompozituose šis modelis netinkamas aprašyti ε'_{eff} ir ε''_{eff} priklausomybes nuo priemaišų.

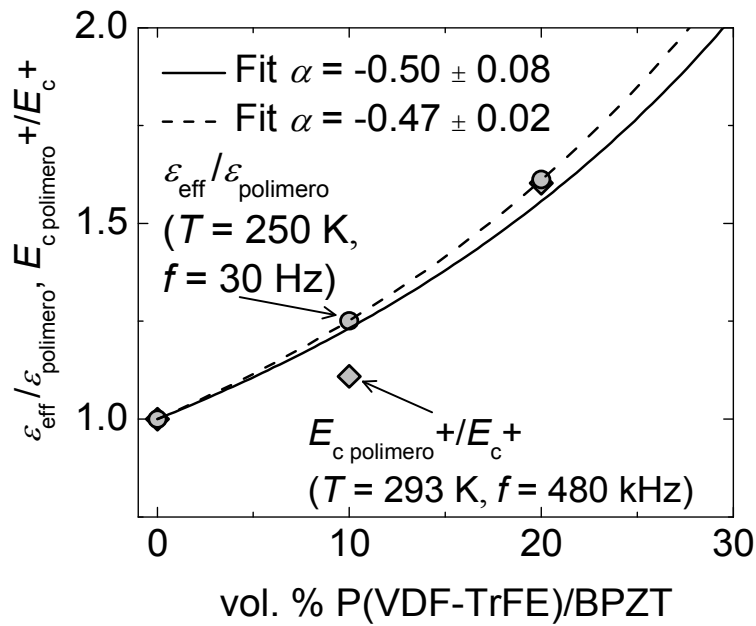
Dėl šios priežasties Lichtenecker'io modelis buvo pritaikytas aprašyti feroelektrinėms kilpoms kompozitų, kurių BPZT koncentracija nebuvo aukštesnė nei 20 vol. %.

Teigiamo (E_C^+) ir neigiamo (E_C^-) koercinių laukų mažėjimas pakankamai gerai matosi 4.2.2.6(a) pav.



4.2.2.5 pav. P(VDF-TrFE) ir P(VDF-TrFE)/BPZT kompozitų feroelektrinės kilpos esant $f = 30 \text{ Hz}$ ir $T = 293 \text{ K}$ (a). Temperatūrinė (b) ir dažninė (c) teigiamo koercinio lauko priklausomybės gryname P(VDF-TrFE) kopolimere ir P(VDF-TrFE)/BPZT kompozituose.

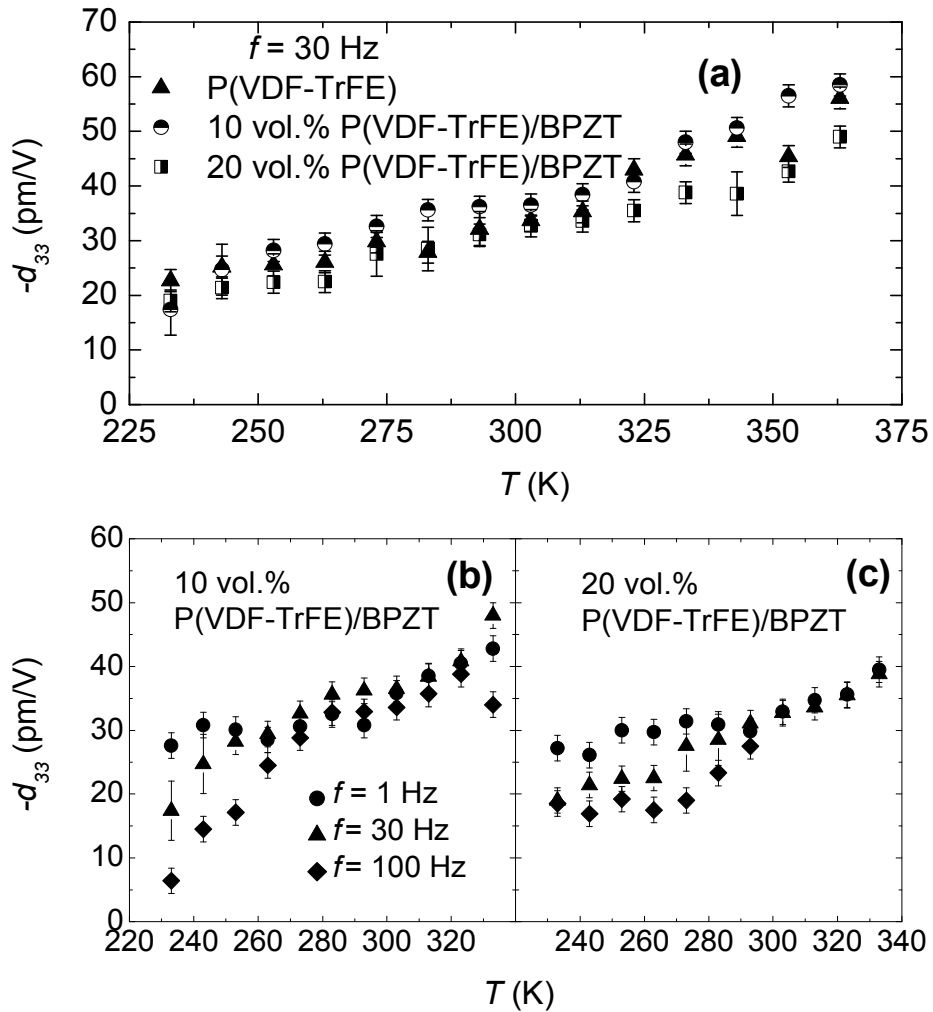
Iš 4.2.2.5(b) pav. ir 4.2.2.5(c) pav. matome, kad kompozitų E_C^+ santykis su polimero koercinio lauko verte išlieka pastovus visame temperatūros ir dažnio intervale. Atvirkštinio kompozito koercinio lauko santykio su P(VDF-TrFE) koerciniu lauku priklausomybė nuo koncentracijos yra pavaizduota 4.2.2.6 pav.



4.2.2.6 pav. P(VDF-TrFE) ir P(VDF-TrFE)/BPZT kompozitų $\epsilon_{\text{eff}}/\epsilon_{\text{polimero}}$ ir $E_{c \text{ polimero}}/E_c$ priklausomybės nuo BPZT priemaišų koncentracijos. Ištinės linijos atitinką teorines kreives, gautas iš lygties 4.2.2.2.

Iš 4.2.2.6 pav. matyti, kad $\epsilon_{\text{eff}}/\epsilon_{\text{polimero}}$ ir $E_{c \text{ polimero}}/E_c$ santykių priklausomybės nuo priemaišų koncentracijos yra aprašomos kreivėmis, gautomis iš lygties 4.2.2.2. Abiejuose atvejuose parametras α apytiksliai lygus 0,5. Tokia koercinio lauko priklausomybė gali taip pat būti paaiškinta dideliu skirtumu tarp priemaišų ir kopolimero matricos dielektrinės skvarbos verčių. Kitaip sakant, kuo didesnė priemaišų dielektrinės skvarbos vertė (ϵ_h), tuo aukštesnis elektrinis laukas koncentruojasi kompozito polimerinėje dalyje.

Pjezoelektriniai deformacijos koeficientai (d_{33}) buvo gauti iš tiesinės mechaninės deformacijos kitimo nuo elektrinio lauko, sukuriančio atvirkštinį pjezoeftą bandinyje.



4.2.2.7 pav. P(VDF-TrFE) ir P(VDF-TrFE)/BPZT kompozitų pjezoelektrinio koeficiento (d_{33}) temperatūrinė priklausomybė kai $f = 30$ Hz (a). 10 vol. % P(VDF-TrFE)/BPZT (b) ir 20 vol. % P(VDF-TrFE)/BPZT(c) kompozitų d_{33} temperatūrinė priklausomybė esant skirtingiems dažniams.

Kaip matome, d_{33} nesikeičia nuo priemaišų koncentracijos (4.2.2.7(a) pav.). Tai taip pat paaiškinama didele BPZT dielektrinės skvarbos verte, dėl kurios elektrinis laukas koncentruojasi P(VDF-TrFE) matricioje, o BPZT priemaišos lieka neužpoliarizuotos. Kadangi pjezokoefficientas d_{33} tiesiogiai priklauso nuo poslinkio, jokio pastebimo d_{33} skirtumo tarp įvairių koncentracijų nebuvo aptikta.

Dažninė pjezoelektrinių koeficientų priklausomybė buvo pastebėta žemiau kambario temperatūros (4.2.2.7(b) pav. ir 4.2.2.7(c) pav.), kuri gali būti paaiškinta dielektrinės skvarbos nuostolių dispersija, matoma 4.2.2.2(a) pav. [7, 72, 74].

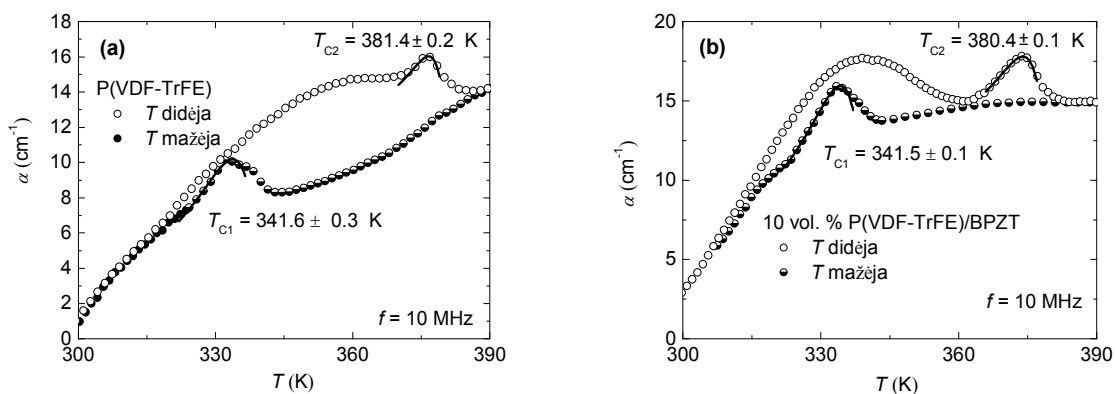
4.2.2.1 Santrauka

Tyrimai parodė, kad kompleksinės dielektrinės skvarbos (ϵ^*) P(VDF-TrFE)/BPZT kompozituose priklausomybė nuo priemaišų koncentracijos iki 20 vol. % gali būti aprašyta Lichtenecker'io efektyvios terpės modeliu ($\alpha < 0$). Didėjant priemaišų koncentracijai P(VDF-TrFE)/BPZT kompozituose didėja efektyvioji kompleksinės dielektrinės skvarbos vertė ir mažėja koercinis elektrinis laukas E_c . Dėl didelio skirtumo tarp priemaišų ir kopolimero dielektrinių skvarbų, taikant elektrodinamikos kraštinę sąlygą, galima paaiškinti pjezoelektrinio koeficiento priklausomybę nuo BPZT koncentracijos, t.y. priemaišų pjezoelektrinės dalelės nėra užpoliarizuotos.

Buvo stebima pjezoelektrinio deformacijos koeficiento priklausomybė nuo dažnio.

4.2.3 Ultragarsinės spektroskopijos rezultatai

Ultragarso slopinimo gryname P(VDF-TrFE) ir 10 vol. % P(VDF-TrFE)/BPZT kompozite priklausomybė nuo temperatūros esant šaldymo ir šildymo ciklams pavaizduota 4.2.3.1(a) pav. ir 4.2.3.1(b) pav.

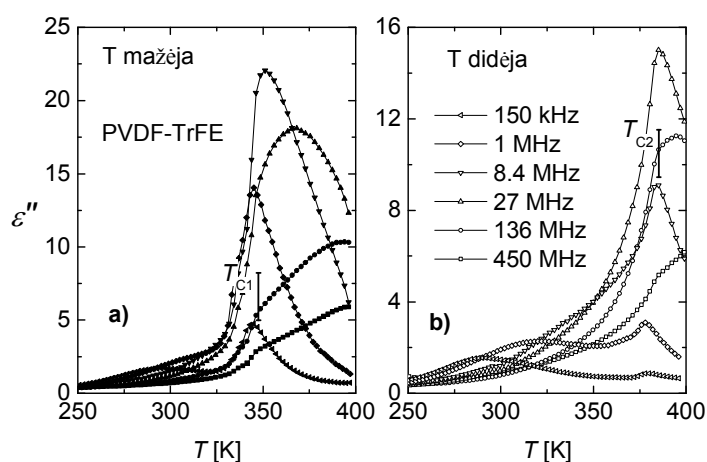


4.2.3.1 pav. Ultragarso slopinimo gryname P(VDF-TrFE) (a) ir 10 vol. % P(VDF-TrFE)/BPZT (b) priklausomybė nuo temperatūros šildant ir šaldant. Pavaizduotos ištisinės kreivės gautos iš lygties 4.2.3.1. Temperatūros T_{C1} ir T_{C2} atitinka Kiuri temperatūras, gautos iš eksperimentinių rezultatų geriausiai sutampančių su teorinėmis kreivėmis.

4.2.3.1(a) ir 4.2.3.1(b) pav. matyti, kad šildant eksperimentinės temperatūrinės ultragarso (US) slopinimo (α) gryname P(VDF-TrFE) ir 10 vol. % P(VDF-TrFE)/BPZT kompozite priklausomybės turi dvi išreikštas anomalijas. Pirmoji, plati anomalija žemoje temperatūroje, siejama su polimero matricos stiklėjimu arti temperatūros T_g , o antroji, smailesnė, su Kiuri temperatūra T_C . Anomalijos, siejamos su minėtais procesais, buvo stebimos dielektrinės spektroskopijos matavimuose šildymo ir šaldymo ciklų metu (4.2.3.2(a) pav. ir Pav. 4.2.3.2(b) pav.).

Iš 4.2.3.1(a) pav. ir 4.2.3.1(b) pav. matome, kad šaldant α anomalijos turi išreikštą petį arti 335 K. Tai yra vienas iš ženklų, parodančių taip vadinamosios kristalinės γ fazės buvimą, būdinga P(VDF-TrFE) pusiau kristaliniam kopolimerui. Šios struktūros kristalinę dalį sudaro netobuli kristalitai (didelė defektų koncentracija). Dėl šios struktūros atsiranda papildomos smailės, kurios gali būti matomos DSC matavimuose [6, 23, 24]. Šios fazės egzistavimas yra plačiau išnagrinėtas sekančiame skyriuje.

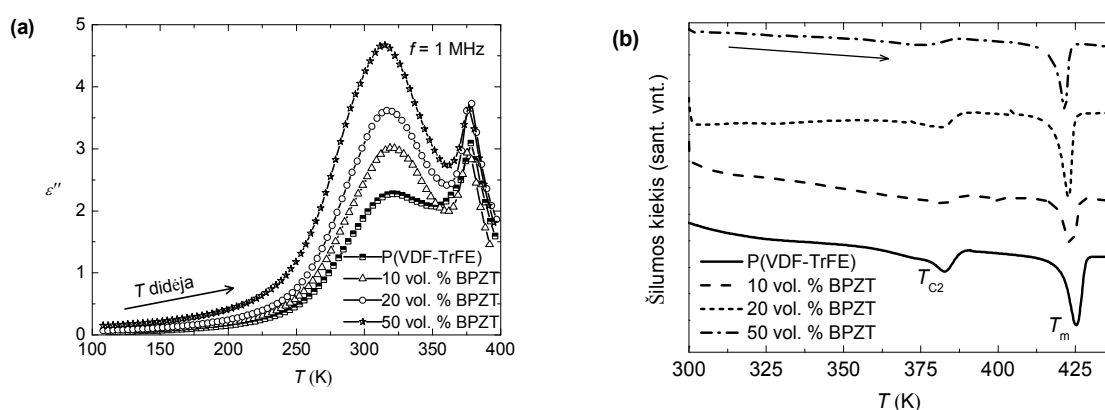
Dielektrinės spektroskopijos matavimai parodė plačią dielektrinių nuostolių dispersiją, kuri yra pavaizduota 4.2.3.2 pav. Ji priskiriama β -proceso relaksacijai, būdingai amorfinei P(VDF-TrFE) kopolimero daliai [7, 80, 81]. Dinaminis P(VDF-TrFE) kopolimero stiklėjimo virsmas yra siejamas su β relaksacija, priešingai negu neferoelektriniame PDMS polimere, kur dinaminis stiklėjimo virsmas atitinka pirminę α relaksaciją. Šiuo atveju tai yra kooperacinis molekulių grandinių virpėjimas [57, 82].



4.2.3.2 pav. Kompleksinės dielektrinės skvarbos menamosios dalies priklausomybė nuo temperatūros gryname P(VDF-TrFE) šaldant (a) ir šildant (b) esant įvairiems dažniams (150 kHz- 450 MHz).

Be to, gryname kopolimere, kartu su stiklėjimo virsmui nuo dažnio priklausančia plačia smaile, egzistuoja feroelektrinė-paraelektrinė fazinę virsmą atitinkantis smailus maksimumas šaldymo ($T_{C1} = 345$ K) ir šildymo ($T_{C2} = 377$ K) cikluose, kuris yra geriausiai išreikštas žemuose dažniuose. Esant aukštesniems dažniams šis maksimumas plėtėja ir pasislenka į dešinę pusę, t.y. aukštos T link. Tai galima paaiškinti dinamine stiklėjimo virsmo prigimtimi netoli Kiuri temperatūros. Kaip pasekmė, dėl dviejų procesų superpozicijos, ε'' plėtėja ir slenka aukštų temperatūrų link (4.2.3.2 pav.).

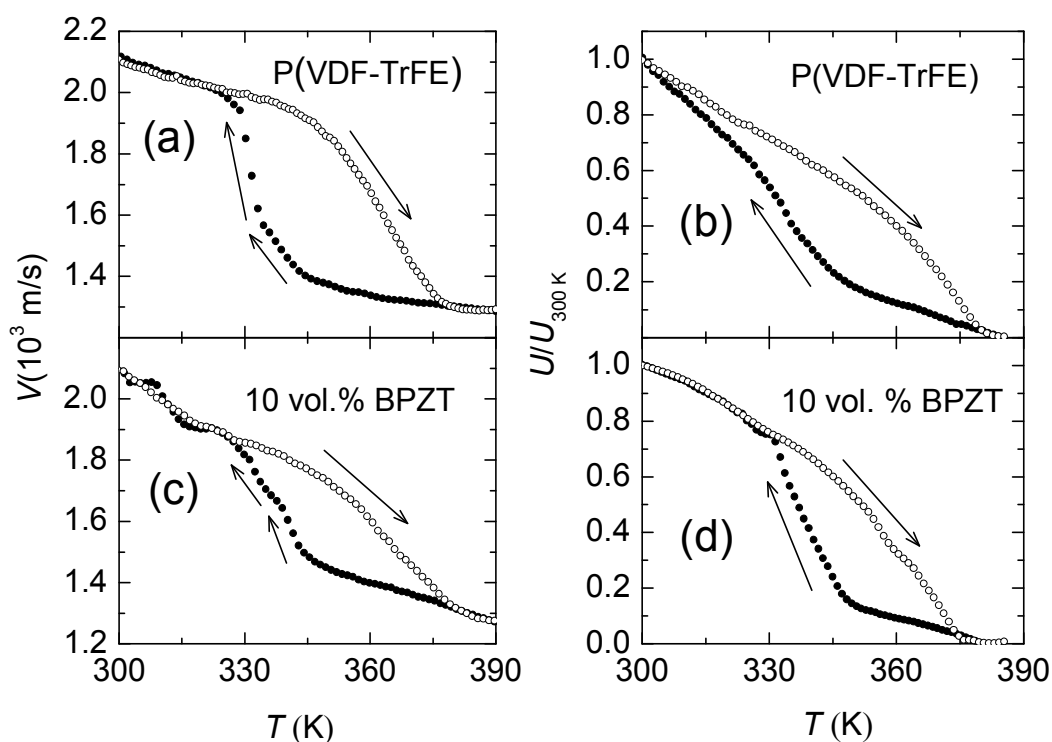
US slopinimo smailės, matomos 4.2.3.1(a) pav. ir 4.2.3.1(b) pav. buvo išanalizuotos taikant palyginimą su teorinėmis kreivėmis, gautomis iš relaksacinės tamprumo teorijos lygtimi 4.2.3.1. [32]. Relaksacijos laikui išreikšti buvo taikoma lygtis 2.4.2 iš Landau-Khalatnikov teorijos [32, 33]. Mūsų atveju sąlyga $\omega\tau > 1$ tenkinama plačiame temperatūros diapazone daug žemiau T_C , bandiniuose su pakankamai ilgu relaksacijos laiko prefaktoriumi ($\tau_0 = 8 \cdot 10^{-8}$ – $1.3 \cdot 10^{-7}$ s·K), kuris didėja didėjant BPZT koncentracijai kompozite (šildymo ciklo metu $\tau_{0P(VDF-TrFE)} = 8 \cdot 10^{-8}$ s·K, $\tau_{010 \text{ vol. \% P(VDF-TrFE)/BPZT}} = 1.0 \cdot 10^{-7}$ s·K). Iš geriausiai sutampančių teorinių kreivių su α eksperimentiniais rezultatai buvo gautos Kiuri temperatūros teorinės vertės, kurios parodytos 4.2.3.1(a) pav. ir 4.2.3.1(b) pav. Matome, kad T_{C1} ir T_{C2} vertės mažėja įdėjus priemaišų į P(VDF-TrFE) polimero matricą. Šie rezultatai sutampa su rezultatais gautais iš dielektrinės spektroskopijos ir kalorimetrinių matavimų (4.2.3.3(a) pav. ir 4.2.3.3(b) pav.)



4.2.3.3 pav. ε'' priklausomybė nuo temperatūros gryname P(VDF-TrFE) kopolimere ir P(VDF-TrFE)/BPZT kompozituose esant 1 MHz dažniui (a). Gryno P(VDF-TrFE) kopolimero ir P(VDF-TrFE)/BPZT kompozitų DSC kreivės gautos šildymo ciklo metu (šildymo greitis 10 K/min) (b).

Mes manome, kad Kiuri temperatūros mažėjimas gali būti siejamas su defektais kristalinėje P(VDF-TrFE) dalyje, sukurtais BPZT dalelių buvimu [6, 23, 24, 83]. BPZT priemaišos taip pat turi įtaką kompozito lydymosi temperatūrai, kuri sumažėja esant priemaišoms (4.2.3.3(b) pav.).

Ultragarso sklidimo greičio, V (4.2.3.4(a) pav. ir 4.2.3.4(c) pav.), ir pjezoįtampos, U , išmatuotos mechanškai žadinant kompozitą (4.2.3.4(b) pav. ir 4.2.3.4(d) pav.) matavimai buvo atlikti šaldymo ir šildymo metu.



4.2.3.4 pav. Ultragarso sklidimo greičio (kairėje) ir pjezoįtampos (dešinėje) priklausomybė nuo temperatūros grynajame P(VDF-TrFE) (a ir b) ir 10 vol. % P(VDF-TrFE)/BPZT kompozite (c ir d) šildant ir šaldant.

Gautos pjezoįtampos vertės buvo normuotos į vertę, gautą, esant 300 K temperatūrai (U/U_{300}). Po to, kai bandiniai tampa išsipoliarizavę ($T = 390$ K), buvo įjungiamas nuolatinis elektrinis laukas ir bandinys šaldomas iki kambario temperatūros.

Matome, kad pjezoįtampa dingsta aukštesnėje temperatūroje arti T_C , kuri yra gauta iš anksčiau aprašytų dielektrinės ir ultragarsinės spektroskopijų eksperimentų. Abi greičio ir įtampos priklausomybės rodo plačias temperatūrines histerezes. Tai gali būti

paaikškinta spontaninės poliarizacijos kvadrato P^2 nario indėliu feroelektrinės medžiagos elastinėje konstantoje ^[32]. Panašūs rezultatai jau buvo gauti anksčiau tiriant kitas feroelektrines medžiagas ^[84].

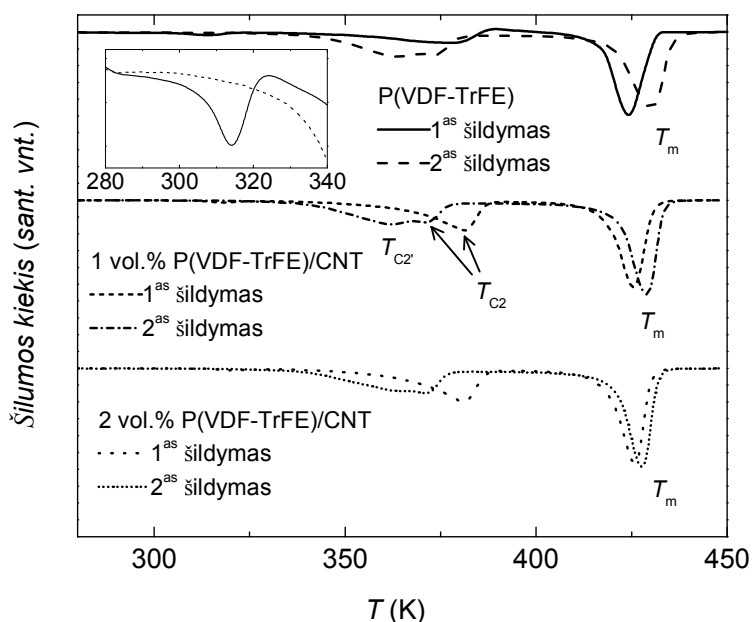
Svarbu paminėti, kad V temperatūrinės priklausomybės turi ryškiai išreikštus polinkio kampus 330 K – 340 K temperatūrų intervale. Tai gali būti siejama su defektais kristalinėje kompozito dalyje. Jų įtaka polimero kristalinei daliai stebėta rentgeno spindulių įrangos pagalba ir papildomo feroelektrinio fazinio virsmo buvimas P(VDF-TrFE) kopolimere buvo aprašytas kitur ^[23, 24, 83, 85]. Deja, šie histerezių formos polinkio kampai yra mažiau išreikšti U/U_{300} temperatūrinėse priklausomybėse.

4.2.3.1 Santrauka

Tyrimai parodė, kad ultragarso slopinimo kompozituose anomalijos yra susijusios su feroelektriniu-paraelektriniu kopolimero faziniu virsmu. Parodyta, kad ultragarso slopinimo maksimumas feroelektrinio-paraelektrinio fazinio virsmo aplinkoje gali būti gerai aprašytas relaksacinės tamprumo teorijos išraiškomis su relaksacijos laiku, išreikštu pagal Landau-Khalatnikov'o teoriją. Buvo parodyta, kad poliarizacijos relaksacijos laiko prefaktorius, τ_0 , šiek tiek padidėja didėjant BPZT koncentracijai kompozituose. Plačios šiluminės histerezės, būdingos pirmos rūšies faziniam virsmui, buvo pastebėtos abiejų ultragarso greičio ir piezoįtampos temperatūrinėse priklausomybėse tiriamuosiuose kompozituose. P(VDF-TrFE)/BPZT kompozitų dielektriniai spektrai rodo, kad dielektriniai nuostoliai juose reikšmingai priklauso nuo BPZT koncentracijos. Kompozitai, kurių sudėtyje yra didesnė priemaišų koncentracija, rodo dielektrinius nuostolius, susijusius su P(VDF-TrFE) stiklėjimo ir feroelektrinio fazinio virsmo anomalijų superpozicija. Tiek Kiuri, tiek lydymo temperatūros mažėja didėjant BPZT užpildų koncentracijai.

4.2.4 P(VDF-TrFE)/CNT

Yra žinoma, kad atkaitinus P(VDF-TrFE) iki jo lydymosi temperatūros ir atšaldžius, gali keistis jo suminis kristališkumo laipsnis (X_C), įvykti naujos kristalinės struktūros formavimasis ir sferulitų dydžio kitimas [86-88]. X_C kitimas gali daryti įtaką medžiagos elektromechaninėms savybėms [88]. P(VDF-TrFE) ir P(VDF-TrFE)/CNT kompozitų DSC kreivės, esant dviem šildymo ciklams, pavaizduotos 4.2.4.1 pav. Po pirmojo ciklo medžiaga buvo pakankamai lėtai atvėsinta (5 K/min).



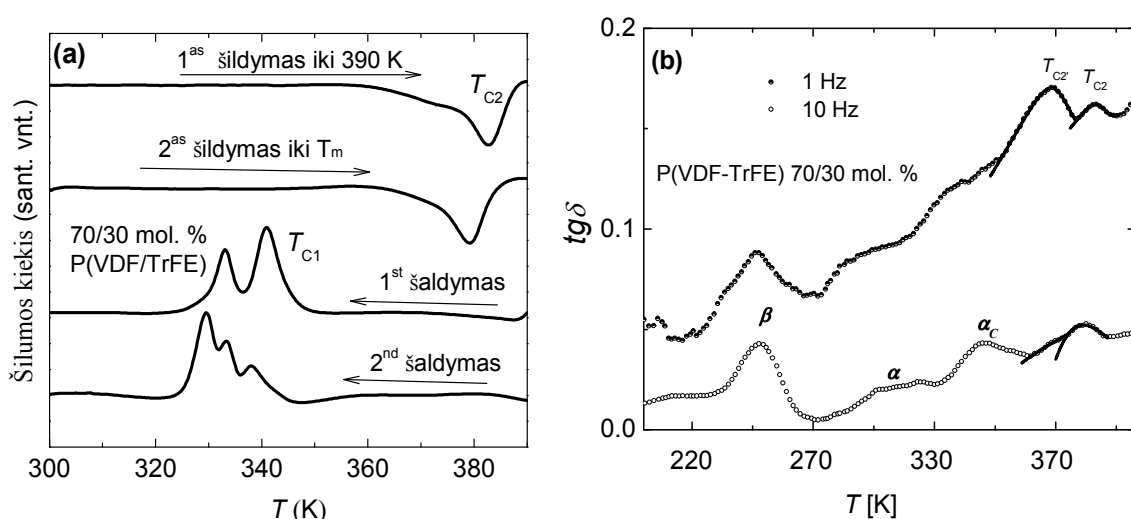
4.2.4.1 pav. P(VDF-TrFE) 70/30 mol. % kopolimero ir P(VDF-TrFE)/CNT kompozitų DSC kreivės. Antras šildymas buvo atliktas po to, kai bandiniai buvo atvėsinti po pirmo šildymo esant 5 K/min greičiu. Intarpas parodo P(VDF-TrFE) DSC kreivę α_C^* relaksacijos regione.

Iš DSC smailių, atitinkančių P(VDF-TrFE) lydymąsi, buvo paskaičiuotas kristališkumo laipsnis pirmo ir antro šildymo ciklo metu. Buvo gauta, kad pirmojo ir antrojo šildymo ciklą metu suminis medžiagos kristališkumas beveik nekinta. Užtat gerai matosi, kaip padidėja lydymosi temperatūra, T_m , po pirmojo šildymo. Taip pat matosi, kad lydymosi temperatūra mažėja didėjant CNT priemaišų koncentracijai. Iš 4.2.4.1 pav. matome, kad feroelektrinio-paraelektrinio fazės virsmo artumoje (T_{C2}) atsiranda papildoma smailė ($T_{C2'}$). Temperatūra T_{C2} sumažėja po to, kai bandinys yra atvėsintas po lydymosi. Remiantis kitais moksliniais darbais, feroelektrinio-paraelektrinio fazės

virsmo ir lydymosi temperatūrų kitimą galima paaiškinti defektų buvimu kristalinėje P(VDF-TrFE) kopolimero dalyje. Kaip pasekmė, gali vėsinimo metu susiformuoti nauja feroelektrinė kristalinė struktūra, besiskirianti nuo pagrindinės β feroelektrinės struktūros [6, 86, 87, 89].

Gryname P(VDF-TrFE) virš kambario temperatūros (315 K) egzistuoja smailė, kurios nesimato esant pakartotiniam matavimui (4.2.4.1 pav. intarpas). Ši smailė siejama su sferulitų judrumo ketimu amorfinėje polimero dalyje [12, 13, 90]. Šios proceso nebuvimą, esant antrajam pakartotiniam matavimui arba CNT priemaišoms kompozite, galima paaiškinti sferulitų dydžio kitimu po lydymosi ir pakankamai lėto vėsinimo.

P(VDF-TrFE) kopolimero DSC termogramos esant kitam šildymo scenarijui pavaizduotos 4.2.4.2(a) pav. Šiuo atvejui polimeras buvo šildomas žemiau (390 K) jo lydymosi temperatūros ($T_m = 415$ K), o antras šildymas atliktas iki T_m .

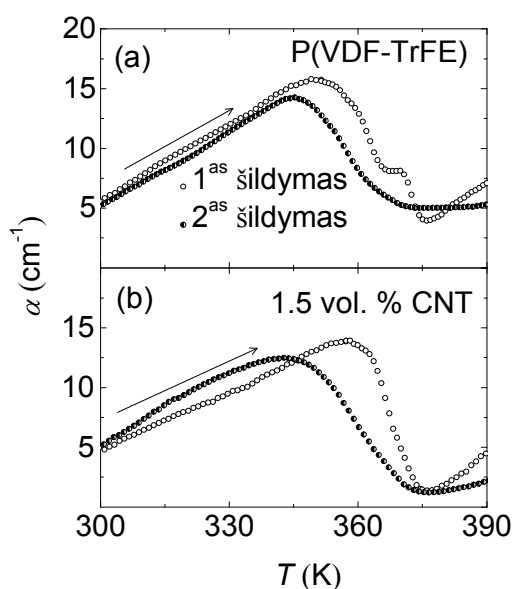


4.2.4.2 pav. P(VDF-TrFE) 70/30 mol. % kopolimero DSC kreivės (a). P(VDF-TrFE) 70/30 mol. % DMA rezultatai esant 1 Hz ir 10 Hz dažniams (b).

Matome, kad smailė atitinkanti polimero lydymąsi paslenka į kairę, t.y. medžiaga yra pakankamai jautri bet kokiems šiluminiais pokyčiams. Šiuo atveju tai gali būti siejama su struktūriniais nuo temperatūros priklausančiais defektais [6, 23, 24, 86, 87, 89]. Polimerui vėstant po lydymosi, papildomai atsiranda trečia smailė, siejama su papildomos feroelektrinės fazės atsiradimu [6, 23, 24, 86, 87, 89].

DMA metodas (Dynamic Mechanical Analysis) buvo panaudotas P(VDF-TrFE) kopolimerui tirti. Mechaninio slopinimo faktoriaus, $\tan \delta$, temperatūrinė priklausomybė esant dviem skirtingiems dažniams yra pavaizduota 4.2.4.3(b) pav. Tyrimo rezultatai patvirtino α_C^* relaksacijos buvimą tiriamajame P(VDF-TrFE) kopolimere. Taip pat matyti anomalijos, siejamos su β, α ir dviem virsmomis iš feroelektrinės į paraelektrinę fazes (T_{C2} ir $T_{C2'}$). Anomalijoms artimi T_{C2} ir $T_{C2'}$ aprašyti buvo pritaikyta Landau-Khalatnikov'o teorija [10, 32] arti feroelektrinio fazinio virsmo. Teorinės kreivės pavaizduotos žaliomis ištisinėmis linijomis 4.2.4.2(b) pav.

P(VDF-TrFE) ir 1.5 vol. % P(VDF-TrFE)/CNT kompozito ultragarso slopinimo temperatūrinė priklausomybė yra pavaizduota 4.2.4.3 pav.

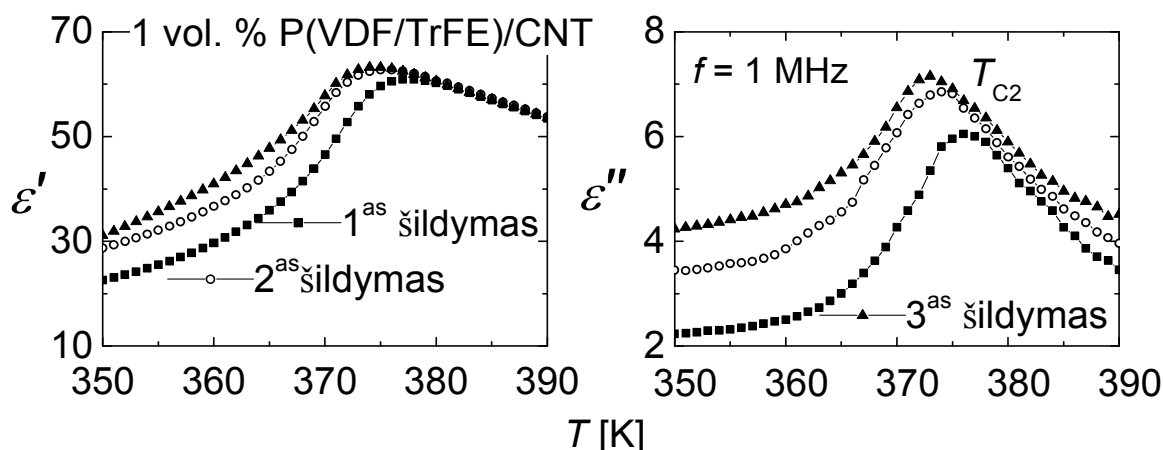


4.2.4.3 pav. P(VDF-TrFE) (a) ir 1.5 vol. % P(VDF-TrFE)/CNT (b) kompozite ultragarso slopinimo temperatūrinė priklausomybė (10 MHz). Pirmas šildymas buvo atliktas iki 415 K.

Matyti, kad esant pirmam šildymo ciklui slopinimas gryname P(VDF-TrFE) kopolimere turi dvi išreikštas anomalijas esant $T = 350$ K ir $T = 375$ K (4.2.4.3(a) pav.). Pirmoji, tikriausiai, atitinka stiklėjimo dinaminį virsmą, o antroji – feroelektrinę-paraelektrinę fazės virsmą [9, 10, 91]. Smailės, atitinkančios feroelektrinės fazės transformaciją į paraelektrinę, nesimato 1.5 vol. % P(VDF-TrFE)/CNT kompozito atveju (4.2.4.3(b) pav.). Tai galima paaiškinti anomalijų superpozicija. Esant pakartotiniam matavimui, dviejuose atvejuose anomalijos slenka žemų temperatūrų link (4.2.4.3(a)

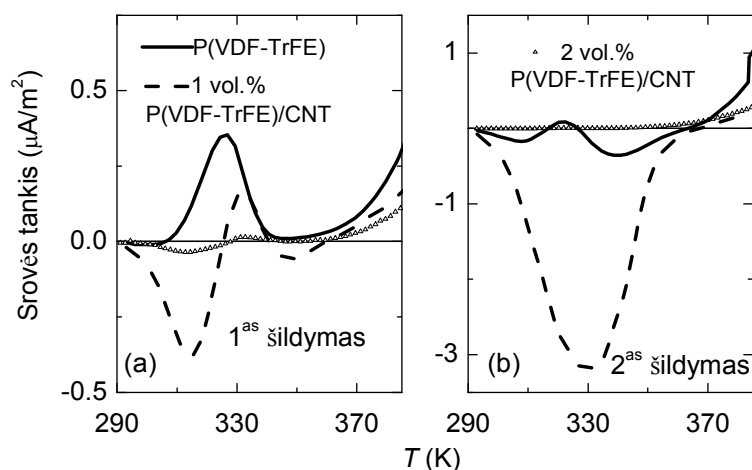
pav. ir 4.2.4.3(b) pav.), kas yra siejama su T_C temperatūros kitimu esant atsiradusiems defektams naujai susikristalizavusiai kristalinei struktūrai [87, 89].

Dielektrinių nuostolių arti T_{C2} temperatūros kitimas esant pakartotiniams šildymo ciklams yra pavaizduotas 4.2.4.4 pav.



4.2.4.4 pav. 1 vol. % P(VDF-TrFE)/CNT kompozito kompleksinės dielektrinės skvarbos temperatūrinė priklausomybė esant trims šildymo ciklams ir 1 MHz dažniui. Pirmas šildymas buvo atliktas iki 415 K, antras ir trečias – iki 390 K.

Gryno P(VDF-TrFE) ir P(VDF-TrFE)/CNT kompozitų termiškai stimuliuotos depoliarizacijos srovės (TSDC) priklausomybė nuo temperatūros esant dviem poliarizavimo ciklams yra pavaizduotos 4.2.4.6 pav. Prieš matavimus visi bandiniai buvo užpoliarizuoti koronos triodo metodu, esant +2,5 kV įtampai sistemos grotelėse. Depoliarizacijos srovė buvo matuojama esant taip vadinamajam atviram TSDC metodui (open-circuit TSDC method) [16]. Šio metodo privalumas yra tas, kad iš jo gautų rezultatų galima atskirti depoliarizacijos tūryje esančių krūvininkų srovės dedamąją nuo dipolių sukurtos dedamosios dėka begalinės varžos tarp viršutinio elektrodo ir bandinio paviršiaus [92-97]. Daugiau informacijos apie TSDC matavimo metodų variantus ir privalumus galima rasti kitur [16, 93, 95, 96, 98, 99].



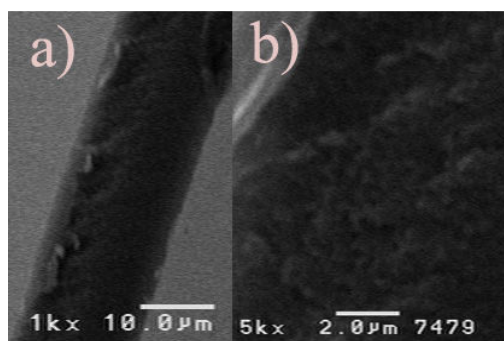
4.2.4.5 pav. TSD srovės temperatūrinė priklausomybė gryname P(VDF-TrFE) ir P(VDF-TrFE)/CNT kompozituose esant pirmajam (a) ir antrajam (b) šildymo ciklams.

Gryno P(VDF-TrFE) atveju buvo gauta teigiamai nukreipta depoliarizacijos srovė (4.2.4.5(a) pav.). Šios srovės kryptis sutampa su poliarizavimo metu naudoto lauko kryptimi ir todėl ši smailė siejama su erdviųjų krūvininkų, sklindančių prie apatinio elektrodo, depoliarizacija [16, 95, 100]. Šios depoliarizacijos priežastis gali būti α relaksacija [16, 81, 101]. Ši prielaida pasitvirtina pakartojus eksperimentą, kur šios srovės maksimumas tampa gerokai mažesnis (4.2.4.5(b) pav.). Gauti rezultatai gerai atitinka DSC eksperimento rezultatus pavaizduotus 2.4.4.1 pav. interpe. P(VDF-TrFE) kopolimero TSD srovės temperatūrinė priklausomybė turi dvi neigiamas smailes, esant pirmajam depoliarizavimo ciklui (juoda kreivė 4.2.4.5(b) pav.). Sprendžiant iš šių srovės smailių ženklo, galima teigti, kad šios srovės dedamosios atitinka dipolių depoliarizacijos sukurtą srovę [16, 93, 96, 97]. Mažiau temperatūriškai stabili smailė siejama su dipolių persiorientavimu amorfinėje kopolimero dalyje, o smailė aukštesnėje temperatūroje atitinka labiau temperatūriškai stabilių dipolių persiorientavimą [16, 96, 97]. Šiuo atveju tai gali būti feroelektrinės kristalinės fazės dipoliai.

Esant kompozite 1 vol. % CNT koncentracijai, TSDC kreivėje matomos trys smailės jau pirmojo šildymo ciklo metu (4.2.4.5(a) pav.). Tik šiuo atveju pirmasis neigiamas maksimumas yra didesnis už antrąjį. Tai gali būti dėl dviejų priežasčių. Pirmoji būtų dėl padidinto kompozito laidžio, palyginus su grynuoju kopolimeru. Šiuo

atveju krūvininkai nesukuria pakankamo elektrinio lauko feroelektrinei kompozito daliai užpoliarizuoti ^[16, 94]. Antroji sumažėjusios srovės komponentės, atitinkančios kristalinę kompozito dalį, priežastis būtų kitos ne feroelektrinės fazės egzistavimas. Kaip anksčiau buvo minėta, įvairios priemaišos, tame tarpe ir CNT, gali įtakoti kitos kristalinės struktūros formavimąsi kompozito gamybos metu. Pakartojus eksperimentą, pilnutinė depoliarizacijos srovė išauga (4.2.4.5(b) pav.). Sekantys perpoliarizavimo ciklai padidina suminę depoliarizacijos srovę (nėra parodyta). Esant didesnei CNT koncentracijai P(VDF-TrFE)/CNT kompozitų TSDC srovė drastiškai sumažėja (4.2.4.5(a) pav. ir 4.2.4.5(b) pav.). Tai lengvai paaiškinama padidėjusiu kompozito laidžiu.

P(VDF-TrFE)/CNT kompozito (1 vol. %) SEM (Scanning Elektron Microscopy) vaizdas esant skirtingam didinimui pavaizduotas 4.2.4.6 pav.



4.2.4.6 pav. 1 vol. % P(VDF-TrFE)/CNT SEM vaizdai esant skirtingam didinimui ((a) x1000, (b) x5000).

M. Sharmos darbuose buvo skelbiama, kad P(VDF) kompozituose sferulitų dydis gali siekti 5 μm ^[14]. P(VDF-TrFE)/CNT kopolimero atveju tokio dydžio sferulitai nebuvo aptikti. Dėl šios priežasties buvo padaryta išvada, kad sferulitų dydis yra mažesnis negu 1 μm .

4.2.4.1 Santrauka

Buvo atliktas terminio ciklavimo efekto įtakos kristališkumui ir feroelektriniam fazės virsmui tyrimas P(VDF-TrFE)/CNT kompozituose. Po terminio ciklavimo buvo aptiktas ultragarso sklaidimo greičio, slopinimo ir kompleksinės dielektrinės skvarbos histerezių priklausomybių nuo temperatūros kitimas. Tai siejama su P(VDF-TrFE)

kristalinės dalies struktūriniais kitimais, dėl ko pasikeičia kompozitų mechaninės ir dielektrinės savybės, keičiasi smailių, asocijuojamų su feroelektriniu-paraelektriniu faziniu virsmu, temperatūra. Terminiškai stimuliuotos depoliarizavimo srovės matavimo rezultatai (TSDC) kartu su US dielektrinės spektroskopijos matavimų rezultatais atskleidė stiprią elektretinės komponentės kompozituose priklausomybę nuo CNT priemaišų. Buvo pastebėta, kad srovės komponentė, siejama su feroelektrinių dipolių išsipoliarizavimu yra mažesnė esant CNT priemaišoms. Tai galima paaiškinti neferoelektrinės kristalinės fazės buvimu kompozite. Šiuo atveju CNT tarpai veikia kaip kristalizacijos centrai, lemdami naujos skirtingos nuo β fazės kristalinės fazės sferulitų augimą. 1 vol. % P(VDF-TrFE)/CNT kompozito analizė, naudojant elektroninio skenavimo mikroskopą, parodė, kad sferulitų dydis jame yra mažesnis už 1 μm .

5 Išvados

Remiantis gautais rezultatais buvo padarytos šios išvados:

- 1 Kompozituose, pagamintuose iš nepjezoelektrinio PDMS ir ZnO nanodalelių, nuo temperatūros priklausančios dielektrinės ir mechaninės anomalijos taip pat priklauso nuo ZnO dalelių koncentracijos. Taip ZnO nanodalelės veikia kaip kristalizacijos centrai stiklinėje-kristalinėje fazėje ir išbarsto sklindančią US bangą amorfinėje PDMS dalyje. US slopinimo padidėjimas kambario temperatūroje stipriai legiruotuose PDMS/ZnO nanokompozituose atsiranda dėl padidėjusių išbarstymo centrų dydžio.
- 2 P(VDF-TrFE) kopolimero ir inorganinių BPZT dalelių kompozituose dielektrinės, ultragarsinės ir pjezoelektrinės savybės yra apibrėžtos ne tik Lichtenecker'io efektyviosios terpės modeliu, bet ir morfologijos ir terminės istorijos kitimu, stiklinės-kristalinės (feroelektrinės-paraelektrinės) fazių kitimais dėl BPZT dalelių įtakos.

- 3 P(VDF-TrFE)/BPZT kompozituose Kiuri ir lydymosi temperatūros mažėja didėjant BPZT priemaišų koncentracijai.
- 4 P(VDF-TrFE) ir mažų CNTs koncentracijų nanokompozituose dielektrinės ir mechaninės savybės priklauso ne tik nuo padidinto laidžio dėka CNT dalelių buvimo, bet ir dėl CNT dalelių, veikiančių kaip kristalizacijos centrai formuojantis naujiems sferulitams. Tokie stiklinės-amorfinės-kristalinės struktūros kitimai įtakoja nuostolių anomalijų temperatūrinės priklausomybes, priskiriamas stiklėjimo arba feroelektriniam-paraelektriniam faziniam virsmams.

6 Literatūra

- [1] W.D.J. Callister, Materials Science and Engineering: An Introduction, 7th Edition, John Wiley & Sons, Inc., United States of America, 975 2006.
- [2] G. Strobl, The Physics of Polymers. Concepts for Understanding Their Structures and Behavior, Third Edition ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 518 2007.
- [3] L.H. Sperling, INTRODUCTION TO PHYSICAL POLYMER SCIENCE, FOURTH EDITION ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 844 2006.
- [4] H. Kawai, The Piezoelectricity of Poly (vinylidene Fluoride), Japanese Journal of Applied Physics, 8, pp. 975-976 (1969).
- [5] J.F. Legrand, J. Lajzerowicz, B. Berge, P. Delzenne, F. Macchi, C. Bourgaux-Leonard, A. Wicker, J.K. Kruger, Ferroelectricity in VF₂ based copolymers, Ferroelectrics, 78, pp. 151-158 (1988).
- [6] R.L. Moreira, P. Saint-Gregoire, M. Lopez, M. Latour, Thermal and dielectric behaviors of Poly(vinylidene fluoride- trifluoroethylene) copolymers at the Curie transition, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics,, 27, pp. 709-722 (1989).
- [7] T. Furukawa, Y. Tajitsu, X. Zhang, G.E. Johnson, Dielectric Relaxations in Copolymers of Vinylidene Fluoride, Ferroelectrics, 135, pp. 401-417 (1992).
- [8] M.V. Silibin, A.V. Solnyshkin, D.A. Kiselev, A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, S.A. Gavrilov, M.D. Malinkovich, D.C. Lupascu, V.V. Shvartsman, Local ferroelectric properties in polyvinylidene fluoride/barium lead zirconate titanate nanocomposites: Interface effect, J Appl Phys, 114, pp. (2013).
- [9] M.V. Silibin, J. Belovickis, S. Svirskas, M. Ivanov, J. Banys, A.V. Solnyshkin, S.A. Gavrilov, O.V. Varenkyk, A.S. Pusenkova, N. Morozovsky, V.V. Shvartsman, A.N. Morozovska, Polarization reversal in organic-inorganic ferroelectric composites: Modeling and experiment, Appl Phys Lett, 107, pp. (2015).
- [10] J. Belovickis, V. Samulionis, J. Banys, M. Silibin, A. Solnyshkin, Y. Shilyaeva, K. Nekludov, S. Gavrilov, V. Rubanik Jr., V. Rubanik, V.V. Shvartsman, Ultrasonic

- spectroscopy of copolymer based P(VDF-TrFE) composites with fillers on lead zirconate titanate basis, *Polymer Testing*, 53, pp. 211- 216 (2016).
- [11] C.L. Rohn, *Analytical Polymer Rheology: Structure-processing-property Relationships*, Hanser314 1995.
 - [12] R.H. Boyd, Relaxation processes in crystalline polymers: experimental behaviour — a review, *Polymer*, 26, pp. 323-347 (1985).
 - [13] V. Sencadas, S. Lanceros-Mendez, R.S.I. Serra, A.A. Balado, J.L.G. Ribelles, Relaxation dynamics of poly(vinylidene fluoride) studied by dynamical mechanical measurements and dielectric spectroscopy, *Eur Phys J E*, 35, pp. (2012).
 - [14] M. Sharma, G. Madras, S. Bose, Size dependent structural relaxations and dielectric properties induced by surface functionalized MWNTs in poly(vinylidene fluoride)/poly(methyl methacrylate) blends, *Phys Chem Chem Phys*, 16, pp. 2693-2704 (2014).
 - [15] C. Schick, Study Rigid Amorphous Fraction in Polymer Nano-Composites by StepScan and HyperDSC, Application note. PerkinElmer, Inc., 008648_01, pp. 1-4 (2009).
 - [16] G.M. Sessler, *Electrets. Topics in Applied Physics*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1980.
 - [17] D.W. van Krevelen, K. te Nijenhuis, *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, Edition 4, Elsevier1030 2009.
 - [18] Z. Ahmad, *Polymeric Dielectric Materials*, InTech, 2012, pp. 24.
 - [19] R.N. Capps, *Elastomeric materials for acoustical applications*, Naval Research Laboratory (U.S.), Washington, D.C., 1989.
 - [20] S. Mohanty, S.K. Nayak, B.S. Kaith, S. Kalia, *POLYMER NANOCOMPOSITES BASED ON INORGANIC AND ORGANIC NANOMATERIALS*, Scrivener Publishing, Wiley, Beverly, MA, 600 2015.
 - [21] M.E. Lines, A.M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Oxford University Press, Oxford, 680 1977.
 - [22] B.A. Strukov, A.P. Levanyuk, *Ferroelectric Phenomena in Crystals*, 1 ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 308 1998.
 - [23] R.L. Moreira, R. Almairac, M. Latour, Anchoring, memory and relaxation phenomena in the phase transition of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymers, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1, pp. 4273-4282 (1989).
 - [24] R.L. Moreira, P. Saint-Gregoire, M. Latour, Thermal and dielectric investigations of the curie transition in Poly(vinylidene fluoride—trifluoroethylene) copolymers, *Phase Transitions: A Multinational Journal of Applied Physics*, 14, pp. 243-249 (1989).
 - [25] R.G. Kepler, Piezoelectricity, pyroelectricity, and ferroelectricity in organic materials, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 29, pp. 497-518 (1978).
 - [26] K.S. Cole, R.H. Cole, Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics, *J. Chem. Phys.* , 9, pp. 341–351 (1941).

- [27] S. Havriliak, S. Negami, A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers, *Polymer*, 8, pp. 161-210 (1967).
- [28] F. Kremer, A. Schönhals, *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer, Berlin Heidelberg, 729 2003.
- [29] K. Trachenko, The Vogel-Fulcher-Tammann law in the elastic theory of glass transition, *J Non-Cryst Solids*, 354, pp. 3903-3906 (2008).
- [30] H. Vogel, The law of the relation between the viscosity of liquids and the temperature, *Physikalische Zeitschrift*, 22, pp. 645-646 (1921).
- [31] R. Pirc, R. Blinc, Vogel-Fulcher freezing in relaxor ferroelectrics, *Phys Rev B*, 76, pp. (2007).
- [32] V. Valevichius, V. Samulionis, J. Banys, Ultrasonic dispersion in the phase transition region of ferroelectric materials, *J Alloy Compd*, 211–212, pp. 369- 373 (1994).
- [33] L.D. Landau, I.M. Khalatnikov, On the anomalous absorption of a sound near to points of phase transition of the second kind, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 96, pp. 469-472 (1954).
- [34] J. Banys, S. Lapinskas, S. Rudys, S. Greicius, R. Grigalaitis, High Frequency Measurements of Ferroelectrics and Related Materials in Coaxial Line, *Ferroelectrics*, 414, pp. 64-69 (2011).
- [35] V. Samulionis, J. Banys, A. Sanchez-Ferrer, R. Mezzenga, Ultrasonic characterization of dynamic elastic properties of polymer composites with inorganic nanotubes, *Sens. Transducers J.*, 12, pp. 66-70 (2011).
- [36] J. Kim, M.K. Chaudhury, M.J. Owen, Hydrophobicity loss and recovery of silicone HV insulation, *Ieee T Dielect El In*, 6, pp. 695-702 (1999).
- [37] T.B. Bateman, Elastic Moduli of Single-Crystal Zinc Oxide, *J. Appl. Phys.*, 33, pp. 3309-3312 (1962).
- [38] K. Omar, Investigation of dielectric constant of Zinc Oxide, *Modern Applied Science*, 3, pp. 110- 115 (2009).
- [39] Y. Yang, W. Guo, X.Q. Wang, Z.Z. Wang, J. Qi, Y. Zhang, Size Dependence of Dielectric Constant in a Single Pencil-Like ZnO Nanowire, *Nano Lett*, 12, pp. 1919-1922 (2012).
- [40] P. Du, X. Lin, X. Zhang, Dielectric constants of PDMS nanocomposites using conducting polymer nanowires, In *The 16th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers)*, IEEE, Beijing, China, 2011.
- [41] P. Klonos, A. Panagopoulou, A. Kyritsis, L. Bokobza, P. Pissis, Dielectric studies of segmental dynamics in poly(dimethylsiloxane)/titania nanocomposites, *J Non-Cryst Solids*, 357, pp. 610-614 (2011).
- [42] S.C. Tjong, G.D. Liang, Electrical properties of low-density polyethylene/ZnO nanocomposites, *Mater Chem Phys*, 100, pp. 1-5 (2006).
- [43] B.K. Sharma, N. Khare, S.K. Dhawan, H.C. Gupta, Dielectric properties of nano ZnO-polyaniline composite in the microwave frequency range, *J Alloy Compd*, 477, pp. 370-373 (2009).

- [44] N. Gull, S.M. Khan, M.A. Munawar, M. Shafiq, F. Anjum, M.T.Z. Butt, T. Jamil, Synthesis and characterization of zinc oxide (ZnO) filled glass fiber reinforced polyester composites, *Mater Design*, 67, pp. 313-317 (2015).
- [45] B. Zhao, F. Wang, H.Y. Chen, Y.P. Wang, M.M. Jiang, X.S. Fang, D.X. Zhao, Solar-Blind Avalanche Photodetector Based On Single ZnO-Ga₂O₃ Core-Shell Microwire, *Nano Lett*, 15, pp. 3988-3993 (2015).
- [46] E. Edqvist, E. Hedlund, Design and manufacturing considerations of low-voltage multilayer P(VDF-TrFE) actuators, *J Micromech Microeng*, 19, pp. (2009).
- [47] T.J. Reece, S. Ducharme, A.V. Sorokin, M. Poulsen, Nonvolatile memory element based on a ferroelectric polymer Langmuir-Blodgett film, *Appl Phys Lett*, 82, pp. 142-144 (2003).
- [48] G.W. Taylor, J.R. Burns, S.M. Kammann, W.B. Powers, T.R. Welsh, The energy harvesting eel: A small subsurface ocean/river power generator, *Ieee J Oceanic Eng*, 26, pp. 539-547 (2001).
- [49] T. Okoshi, New Concept of Microporous Structure in Small-Diameter Vascular Prostheses, *Artif Organs*, 19, pp. 27-31 (1995).
- [50] Y. Lianyun, L. Xinyu, W. Allahyarov, P. Taylor, Q. Zhang, L. Zhu, Novel polymer ferroelectric behavior via crystal isomorphism and the nanoconfinement effect, *Polym Bull*, 54, pp. 1709-1728 (2013).
- [51] T.R. Dargaville, M.C. Celina, J.M. Elliott, P.M. Chaplya, G.D. Jones, D.M. Mowery, R.A. Assink, R.L. Clough, J.W. Martin, Characterization, performance and optimization of PVDF as a piezoelectric film for advanced space mirror concepts, SANDIA report, Sandia National Laboratories Albuquerque, New Mexico, 2005, pp. 1-49.
- [52] M. Dietze, M. Es-Souni, Structural and functional properties of screen-printed PZT-PVDF-TrFE composites, *Sensor Actuat a-Phys*, 143, pp. 329-334 (2008).
- [53] J. Kim, K. J. Loh, J.P. Lynch, Piezoelectric polymeric thin films tuned by carbon nanotube fillers, *SPIE Smart Structures and Materials*, San Diego, CA, San Diego, CA, 2008, pp. 1- 10.
- [54] A. Ramaratnam, N. Jalili, Reinforcement of piezoelectric polymers with carbon nanotubes: Pathway to next-generation sensors, *Journal of intelligent material systems and structures*, 17, pp. 199- 208 (2006).
- [55] E.T. Thostenson, T.-W. Chou, Aligned multi-walled carbon nanotube-reinforced composites: processing and mechanical characterization, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 35, pp. L77- L80 (2002).
- [56] M.H. Youssef, Influence of sulfur content and curing time on the glass transition parameters in SBR vulcanizates: an ultrasonic study, *Polymer Testing*, 22, pp. 235-242 (2003).
- [57] D. Fragiadakis, P. Pissis, L. Bokobza, Glass transition and molecular dynamics in poly (dimethylsiloxane)/silica nanocomposites, *Polymer*, 46, pp. 6001-6008 (2005).
- [58] H. Adachi, K. Adachi, Y. Ishida, T. Kotaka, Dielectric relaxation of polydimethylsiloxane, *Journal of polymer science part B: Polymer physics*, 17, pp. 851-857 (1979).

- [59] J.Y. Ouyang, Y. Pan, S.Q. Zhou, S.H. Goh, Supramolecular assembled C-60-containing carboxylated poly(dimethylsiloxane) composites, *Polymer*, 47, pp. 6140-6148 (2006).
- [60] C.M. Sehgal, J.F. Greenleaf, Scattering Of Ultrasound by Tissues, *Ultrasonic Imaging*, 6, pp. 60-80 (1984).
- [61] K.I. Lee, Dependencies of the Attenuation Coefficient on the Frequency and the Trabecular Thickness in Trabecular-bone-mimicking Phantoms: Application of a Scattering Model, *J Korean Phys Soc*, 58, pp. 1124-1128 (2011).
- [62] L. Piche, Phenomena Related to the Propagation of Ultrasound in Polymers (a Paradigm for Disordered Materials), *Ieee 1989 Ultrasonics Symposium : Proceedings*, Vols 1 and 2, pp. 599-608 (1989).
- [63] F. Lionetto, F. Montagna, A. Maffezzoli, Ultrasonic dynamic mechanical analysis of polymers, *Appl Rheol*, 15, pp. 326-335 (2005).
- [64] J. Belovickis, J. Macutkevicius, S. Svirskas, V. Samulionis, J. Banys, O. Shenderova, V. Borjanovic, Dielectric Spectroscopy of Polymer Based PDMS Nanocomposites with ZnO Nanoparticles, *Ferroelectrics*, 479, pp. 82-89 (2015).
- [65] T. Dollase, M. Wilhelm, H.W. Spiess, Y. Yagen, R. Yerushalmi-Rozen, M. Gottlieb, Effect of interfaces on the crystallization behavior of PDMS, *Interface Sci*, 11, pp. 199-209 (2003).
- [66] L. del Valle-Carrandi, A. Alegria, J. Colmenero, PDMS behaviour under confinement in strongly segregated mesophases of PS-PDMS diblock copolymers, *Eur Phys J-Spec Top*, 189, pp. 257-261 (2010).
- [67] A. Leschhorn, H. Kliem, Influence of the piezoeffect on static and dynamic ferroelectric properties, *J Appl Phys*, 114, pp. (2013).
- [68] U. Robels, J.H. Calderwood, G. Arlt, Shift and Deformation of the Hysteresis Curve of Ferroelectrics by Defects - Electrostatic Model, *J Appl Phys*, 77, pp. 4002-4008 (1995).
- [69] H. Kliem, M. Kuehn, Modeling the switching kinetics in ferroelectrics, *J Appl Phys*, 110, pp. (2011).
- [70] T. Ikeda, Studies on (Ba-Pb)(Ti-Zr)O₃ system, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 14, pp. 168-174 (1959).
- [71] A.V. Solnyshkin, I.L. Kislova, M.V. Silibin, D.A. Kiselev, Polarization Effect on Dielectric Response of Ferroelectric Copolymer P(VDF-TrFE), *Ferroelectrics*, 469, pp. 144-149 (2014).
- [72] V. Bharti, Q.M. Zhang, Dielectric study of the relaxor ferroelectric poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer system, *Phys Rev B*, 63, pp. (2001).
- [73] Y. Wang, S.G. Lu, M. Lanagan, Q.M. Zhang, Dielectric Relaxation of Relaxor Ferroelectric P(VDF-TrFE-CFE) Terpolymer over Broad Frequency Range, *Ieee T Ultrason Ferr*, 56, pp. 444-449 (2009).
- [74] X.X. Wang, K.H. Lam, X.G. Tang, H.L.W. Chan, Dielectric characteristics and polarization response of lead-free ferroelectric (Bi_{0.5}Na_{0.5})(_{0.94})Ba_{0.06}TiO₃-P(VDF-TrFE) 0-3 composites, *Solid State Commun*, 130, pp. 695-699 (2004).

- [75] N. KOIZUMI, N. HAIKAWA, H. HABUKA, DIELECTRIC BEHAVIOR AND FERROELECTRIC TRANSITION OF COPOLYMERS OF VINYLIDENE FLUORIDE AND TRIFLUOROETHYLENE, *Ferroelectrics*, 57, pp. 99-119 (1984).
- [76] B. Sareni, L. Krahenbuhl, A. Beroual, C. Brosseau, Effective dielectric constant of random composite materials, *J Appl Phys*, 81, pp. 2375-2383 (1997).
- [77] M.J. MIKSYS, EFFECTIVE DIELECTRIC CONSTANT OF A NONLINEAR COMPOSITE MATERIAL, *SIAM J. APP*, 43, pp. 1140-1155 (1983).
- [78] Y.G. Wu, X.H. Zhao, F. Li, Z.G. Fan, Evaluation of mixing rules for dielectric constants of composite dielectrics by MC-FEM calculation on 3D cubic lattice, *J Electroceram*, 11, pp. 227-239 (2003).
- [79] K. Lichtenecker, Die dielektrizitätskonstante natürlicher und künstlicher mischkörper, *Phys. Z.*, 27, pp. 115-158 (1926).
- [80] J.D. Hoffman, *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, Wiley, New York, 617 1967.
- [81] A. Lonjon, *Nanocomposite conducteur polymère/nanofils métalliques : élaboration et analyse des propriétés physiques*. Directeur de these, 2010.
- [82] J. Belovickis, J. Macutkevicius, S. Svirskas, V. Samulionis, J. Banys, O. Shenderova, V. Borjanovic, Ultrasonic and dielectric relaxations in PDMS/ZnO nanocomposite, *Phys Status Solidi B*, 252, pp. 2778-2783 (2015).
- [83] R. Luiz Moreira, P. Saint-Gregoire, M. Latour, Thermal and dielectric investigations of the Curie transition in Poly(vinylidene Fluoride- Trifluoroethylene) copolymers, *Phase Transitions*, 14, pp. 243-249 (1989).
- [84] H.Y. Guney, Elastic properties and mechanical relaxation behaviors of PVDF (poly (vinylidene fluoride)) at temperatures between -20 and 100 degrees C and at 2 MHz ultrasonic frequency, *J Polym Sci Pol Phys*, 43, pp. 2862-2873 (2005).
- [85] K. Lau, Y. Liu, H. Chen, R.L. Withers, Effect of Annealing Temperature on the Morphology and Piezoresponse Characterisation of Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) Films via Scanning Probe Microscopy, *Adv Cond Matter Phys*, pp. (2013).
- [86] R.I. Mahdi, W.C. Gan, W.H.A. Majid, Hot plate annealing at a low temperature of a thin ferroelectric P(VDF-TRFE) film with an improved crystalline structure for sensors and actuators, *Sensors*, 14, pp. 19115- 19127 (2014).
- [87] M.A. Barique, H. Ohgashi, Annealing effects on the Curie transition temperature and melting temperature of poly(vinylidene fluoride/trifluoroethylene) single crystalline films, *Polymer*, 42, pp. 4981-4987 (2001).
- [88] V.V. Kochervinskii, Piezoelectricity in crystallizing ferroelectric polymers: Poly(vinylidene fluoride) and its copolymers (A review), *Crystallogr Rep*, 48, pp. 649-675 (2003).
- [89] R. Gregorio, M.M. Botta, Effect of crystallization temperature on the phase transitions of P(VDF/TrFE) copolymers, *J Polym Sci Pol Phys*, 36, pp. 403-414 (1998).
- [90] P. Khodaparast, Z. Ounaies, Influence of dispersion states on the performance of polymer-based nanocomposites, *Smart Mater Struct*, 23, pp. (2014).

- [91] P. Martins, A.C. Lopes, S. Lanceros-Mendez, Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications, *Prog Polym Sci*, 39, pp. 683-706 (2014).
- [92] W. Eisenmenger, M. Haardt, K. Holdik, Observation of charge compensated polarization zones in polyvinylidene fluoride (PVDF) by piezoelectrically generated pressure step wave (PPS) response, *Conference on Electrical Insulation & Dielectric Phenomena*, IEEE, Amherst, MA, USA 1982.
- [93] S.N. Fedosov, A.E. Sergeeva, Model of Polarization Buildup during Corona Charging of Ferroelectric Polymers, *J Electrostat*, 30, pp. 39-45 (1993).
- [94] W. Eisenmenger, H. Schmidt, B. Dehlen, Space charge and dipoles in polyvinylidene fluoride, *Braz J Phys*, 29, pp. 295-305 (1999).
- [95] J.A. Giacometti, S. Fedosov, M.M. Costa, Corona charging of polymers: Recent advances on constant current charging, *Braz J Phys*, 29, pp. 269-279 (1999).
- [96] S. Fedosov, A. Sergeeva, A.F. Butenko, Depolarization Currents in Fresh and Aged Corona Poled P(VDF-TFE) Films *arXiv:0704.3993*, pp. 1-5 (2007).
- [97] S.N. Fedosov, A.F. Butenko, A.E. Sergeeva, Two components of depolarization currents in PVDF caused by relaxation of homo- and heterocharge, *arXiv:0705.0149*, pp. 1-6 (2007).
- [98] G.M. Yang, Thermally Stimulated Discharge of Electron-Beam-Charged and Corona-Charged Polypropylene Films, *J Phys D Appl Phys*, 26, pp. 690-693 (1993).
- [99] A.F. Butenko, S.N. Fedosov, A.E. Sergeeva, Trapping of Compensating Charges in Corona Poled PVDF Films *arXiv:0704.3449*, pp. 1-6 (2007).
- [100] P.K. Khare, J.M. Keller, M.S. Gaur, R. Singh, S.C. Datt, Open- and short-circuit thermally stimulated currents in ethyl cellulose, *Polym Int*, 39, pp. 303-307 (1996).
- [101] G. Teyssedre, C. Lacabanne, Compositional Variation of the Glass-Transition and the Associated Dielectric-Relaxation in Copolymers of Vinylidene Fluoride and Trifluoroethylene, *Polymer*, 36, pp. 3641-3648 (1995).

Disertacijos tema paskelbti moksliniai straipsniai

1. **J. Belovickis**, V. Samulionis, J. Banys, M. Silibin, A. Solnyshkin, K. Nekludov, A. Sysa. Effect of Thermal Cycling on Ferroelectric Phase Transition of PVDF-TrFE Based Composites as Investigated by Ultrasonic Spectroscopy, *Ferroelectrics*, 512, pp. 1-6 (2017) *Accepted for publication*.
2. **J. Belovickis**, V. Samulionis, J. Banys, M. Silibin, A. Solnyshkin, Y. Shilyaeva, K. Nekludov, S. Gavrilov, V. Rubanik Jr., V. Rubanik, V.V. Shvartsman. Ultrasonic spectroscopy of copolymer based P(VDF-TrFE) composites with fillers on lead zirconate titanate basis, *Polymer Testing*, 53, pp. 211- 216 (2016).
3. M. Silibin, **J. Belovickis**, S. Svirskas, M. Ivanov, J. Banys, A. Solnyshkin, S. Gavrilov, O. Varenky, A. Pusenkova, N. Morozovsky, V. Shvartsman, A. Morozovska. Polarization reversal in organic-inorganic ferroelectric composites: modeling and experiment. *Appl. Phys. Lett.*, 107, 142907 (2015).
4. **J. Belovickis**, J. Macutkevicius, S. Svirskas, V. Samulionis, J. Banys, O. Shenderova, and V. Borjanovic. Ultrasonic and dielectric relaxations in PDMS/ZnO nanocomposite. *Phys. Status Solidi B*, 252, 2778–2783 (2015).
5. **J. Belovickis**, J. Macutkevicius, Š. Svirskas, V. Samulionis, J. Banys, O. Shenderova, V. Borjanovic. Dielectric spectroscopy of polymer based PDMS nanocomposites with ZnO nanoparticles. *Ferroelectrics*, 479, 82-89 (2015).

Rezultatai, paskelbti žurnaluose neturintčiuose cituojamumo rodiklio (Impact Factor)

6. V. Samulionis, J. Macutkevicius, J. Banys, **J. Belovickis** and O. Shenderova. Ultrasonic and dielectric studies of polymer PDMS composites with ZnO and onion-like carbons nanoinclusions. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 87, 012010 (2015).
7. V. Samulionis, J. Macutkevicius, J. Banys, **J. Belovickis**. Ultrasonic studies of onion-like carbons/polydimethylsiloxane composites. *2014 IEEE IUS*, 1986-1987 (2014).

Rezultatai, pristatyti mokslinėse konferencijose

Žodiniai pranešimai

1. **J. Belovickis**, V. Samulionis, M. Ivanov, Š. Svirskas, J. Banys, M. V. Silibin, V. V. Shvartsman, S. Lanceros-Mendez, Dielectric, ferroelectric and ultrasonic investigation of

polymer based P(VDF-TrFE) composites, 5th SEMINAR on Properties of ferroelectric and superionic systems, Uzhorod (26-27 October 2015).

2. **J. Belovickis**, V. Samulionis, Š. Svirskas, M. Ivanov, J. Banys, M. V. Silibin, V. V. Shvartsman, S. Lanceros-Mendez, Ferroelectric and ultrasonic studies on polymer based P(VDF-TrFE) composites with PZT, BTO and CFO inclusions, Joint The 5th International Workshop on Smart Materials & Structures (5th SM&S) and International Meeting on Materials for Electronic Applications IMMEA-2015 Marrakech (9-11 September 2015).
3. **J. Belovickis**, Š. Svirskas, M. Ivanov, V. Samulionis, J. Banys, M.V. Silibin, A.V. Solnyshkin, S. A. Gavrilov and A. A. Dronov, Ultrasonic and dielectric spectroscopy of polymer based PVDF-TrFE composites with PZT fillers, in: The 13th European Meeting on Ferroelectricity (EMF 2015), Porto (28 June - 3 July 2015).
4. **J. Belovickis**, Š. Svirskas, M. Ivanov, V. Samulionis, J. Banys, M. V. Silibin, A.V. Solnyshkin, S. A. Gavrilov and V. V. Shvartsman, Investigation of Polymer Based P(VDF-TrFE) Composites with Inorganic Fillers by Means of Dielectric Spectroscopy, in: ISAF-ISIF-PFM 2015, Singapore (24-27 May 2015).

Stendiniai pranešimai

5. **J. Belovickis**, V. Samulionis, J. Banys, M. Silibin, A.V. Solnyshkin and A. Sysa, Impact of CNT on mechanical properties of ferroelectric polymer based composite, 4th International Scientific Conference Modern Problems of Mechanics, Kyiv, Ukraine (28- 30 August, 2017).
6. **J. Belovickis**, V. Samulionis, J. Banys, M. Silibin, A.V. Solnyshkin and A. Sysa, Effect of Thermal Cycling On Ferroelectric Phase Transition Of PVDF-TrFe Based Composites As Investigated By Ultrasonic Spectroscopy, 13th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (RCBJSF) and International Workshop on Relaxor Ferroelectrics 2016 (IWRf), Matsue, Japan (19 – 23 June, 2016).
7. **J. Belovickis**, Š. Svirskas, V. Samulionis, M. Ivanov, J. Banys, M.V. Silibin, S. A. Gavrilov, K. N. Nekludov, A.V. Solnyshkin, V. V. Shvartsman, Investigation of dielectric and ultrasonic behavior of PVDF based polymer composites with ferroelectric fillers, Functional Materials and Nanotechnologies (FM&NT-2015), Vilnius (5-8 October 2015).
8. V. Samulionis, J. Macutkevicius, J. Banys, **J. Belovickis**, O. Shenderova, Ultrasonic studies of Polydimethylsiloxane based nanocomposites, in: 41st Lithuanian National Conference on Physics, Vilnius University, Vilnius (17- 19 June 2015).
9. **J. Belovickis**, J. Macutkevicius, Š. Svirskas, V. Samulionis, J. Banys, O. Shenderova, Ultrasonic Wave Propagation in PDMS with ZnO nanoparticles, in: International Symposium RCBJSF – 2014 - FM&NT, Riga (29 September- 2 October 2014).
10. **J. Belovickis**, J. Macutkevicius, Š. Svirskas, V. Samulionis, J. Banys, O. Shenderova, Dielectric spectroscopy of polymer based PDMS nanocomposites with ZnO nanoparticles. European Conference on Application of Polar Dielectrics 2014, Vilnius (7- 11 July 2014).

Kiti konferencijos pranešimai

11. V. Samulionis, **J. Belovickis**, J. Banys, Š. Svirskas, M. Ivanov, M.V. Silibin, S. Lanceros-Mendez, Effect of CFO and PZT fillers on Dielectric and Ultrasonic Properties of P(VDF-TrFE) Copolymer Based Composites, 35th Symposium on Dynamical Properties of Solids, Freising (13- 17 September 2015).
12. V. Samulionis, J. Macutkevicius, J. Banys, **J. Belovickis**, O. Shenderova, Ultrasonic and dielectric studies of polymer PDMS composites with ZnO and onion-like carbons nanoinclusions, in: 2015 Global Conference on Polymer and Composite Materials, Beijing (20- 23 May 2015).
13. V. Samulionis, J. Macutkevicius, J. Banys, **J. Belovickis**, O. Shenderova and V. Borjanovic, Ultrasonic studies of onion-like carbons/polydimethylsiloxane composites, in: 2014 International Ultrasonics Symposium, Chicago, Illinois (3- 6 September 2014).
14. **J. Belovickis**, M. Ivanov, Š. Svirskas, J. Banys, M. Silibin, A.V. Solnyshkin and V. V. Shvartsman, Dielectric and Ferroelectric Investigation of P(VDF-TrFE)-based Composites, 13th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (RCBJSF) and International Workshop on Relaxor Ferroelectrics 2016 (IWRF), Matsue, Japan (19 – 23 June, 2016).
15. **J. Belovickis**, V. Samulionis, J. Banys, M. Silibin, Effect of LiNbO₃ Nanofillers on Dielectric and Ferroelectric Properties of P(VDF-TrFE) Copolymer Based Composites, in: 42nd Lithuanian National Conference on Physics, Vilnius University, Vilnius (4- 6 October 2017).