

**VILNIAUS UNIVERSITETAS**  
**FIZIKOS FAKULTETAS**  
**RADIOFIZIKOS KATEDRA**

Marina Tretjak

**KOMPOZITINIŲ MEDŽIAGŲ SU ANGLIES NANO DALELĖMIS VARŽOS IR ŽEMO  
DAŽNIO TRIUKŠMO CHARAKTERISTIKOS**

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas  
(studijų programa – TELEKOMUNIKACIJŲ FIZIKA IR ELEKTRONIKA)

Studentė

Darbo vadovė

Recenzentė

Katedros vedėjas

Marina Tretjak

doc. Sandra Pralgauskaitė

dr. Edita Palaimienė

prof. Jūras Banys

Vilnius 2017

## Turinys

Įvadas .....	3
1. Kompozitinių medžiagų su anglies nano dalelėmis apžvalga .....	5
1.1. Vienasieniai anglies nano vamzdeliai .....	5
1.2. Daugiasieniai anglies nano vamzdeliai .....	6
1.3. Anglies nano vamzdelių gamybos būdai .....	7
1.4. Didelio paviršiaus ploto suodžiai .....	8
1.5. Išsluoksniuotas grafitas .....	8
1.6. Svogūno pavidalo anglis .....	9
1.7. Elektrai laidžių darinių triukšmai .....	10
1.7.1. Šiluminis triukšmas .....	10
1.7.2. Šratinis triukšmas .....	11
1.7.3. Generacinis - rekombinacinis triukšmas .....	12
1.7.4. $1/f$ triukšmas .....	12
1.7.5. Impulsinis triukšmas .....	15
1.7.6. Triukšmai kompozitinėse medžiagose su anglies nano dalelėmis .....	17
2. Tirtos kompozitinės medžiagos ir tyrimo sąlygos .....	18
3. Žemo dažnio triukšmo ir elektrinių charakteristikų matavimo metodai .....	21
3.1. Skaitmeninė triukšmų analizė .....	22
3.2. Bandinio triukšmo išskyrimas iš visos sistemos triukšmo.....	23
4. Tyrimo rezultatai ir jų aptarimas.....	25
4.1. Kompozitinių medžiagų su anglies nano dalelėmis voltamperinės ir varžos charakteristikos.....	25
4.2. Kompozitinių medžiagų su anglies nano dalelėmis elektrinės fliuktuacijos .....	29
Išvados .....	35
Literatūra .....	36
Summary.....	41

## Įvadas

Anglis – vienas iš ypatingų elementų. Nė vienas iš elementų neturi tiek savybių, kurios būna priešingos viena kitai. Anglis yra skaidrumo ir absoliučiai juodo kūno etalonas, dia- ir paramagnetikas, puslaidininkis ir pusmetalas, labai kieta ir labai minkšta medžiaga, šilumos izoliatorius ir viena iš šilumai laidžiausių medžiagų. 1972 m. P. Uoker anglį pavadino „sena, bet visada nauja medžiaga“, norėdamas pabrėžti, kad vystymasis ir atradimai vis naujų anglies medžiagos formų niekada nesibaigs. Šiandien kompozitinių medžiagų su anglies nano dalelėmis technologijos labai sparčiai tobulėja. Taip pat plečiasi ir jų pritaikymo galimybės.

Anglies nanovamzdeliai buvo aptikti 1976 m., kai Endro susintetino garais užaugintus anglies pluoštus [1]. Vėliau, 1985 m., grupė mokslininkų, tyrinédama grafito garų spektrus, pastebėjo smailes, kurios atitiko klasterius, susidedančius iš šešiasdešimties ir septyniasdešimties anglies atomų. Šie dariniai buvo pavadinti fiulerenais. 1992 metais žurnale „Nature“ buvo publikuota, kad pirmieji nano vamzdeliai buvo stebimi 1953 m [2]. Tačiau atradimo metais laikomi 1991, kai po S. Iidžimos darbų pradéta plačiau studijuoti jų savybes [3-5], struktūrą [6-8] ir pritaikymą [3, 9, 10]. Elektroniniu mikroskopu buvo aptikti labai ploni vamzdeliai (diametras mažesnis nei 10 nm), kurie buvo užauginti CVD metodu. Didelių kiekių daugiasienių anglies nano vamzdelių gamyba pradéta 1992 m., naudojant kontroliuojamą grafito garavimą. 1993 m. buvo atrastas vienasienių anglies nano vamzdelių gaminimo metodas, panaudojant katalizatorių su metalinėmis nano dalelėmis.

Kompozitinės medžiagos su anglies nano vamzdeliais yra labai plačiai taikomos įvairiose šiuolaikinėse technologijose, tokiose kaip elektroniniai prietaisai, jutikliai [11-14].

Šiuo metu labai daug dėmesio skiriama įvairių polimerinių medžiagų, užpildytų anglies nano vamzdeliais ir kitomis anglies nano dalelėmis, charakteristikų tyrimams. Priklausomai nuo medžiagos užpildymo anglies nano dalelėmis labai keičiasi gautos kompozitinės medžiagos elektrinės ir fizinės savybės, kurios yra svarbios naudojant gautą medžiagą įvairių įtaisų gamybai [15].

### Šio darbo tikslas:

Ištirti kompozitinių medžiagų su įvairiomis anglies nano dalelėmis elektrines ir triukšmo charakteristikas.

### Darbo uždaviniai:

Atlikti elektrinių ir triukšmo charakteristikų matavimus plačiame temperatūros intervale, nustatyti fizikinius vyksmus vykstančius šiose medžiagose. Palyginti kompozitinių medžiagų su skirtingais anglies užpildais ir skirtingomis anglies nano dalelių koncentracijomis charakteristikas.

Šis darbas yra tęstinis: Marina Tretjak, „Kompozitinių medžiagų su anglies nano dalelėmis varžos ir žemo dažnio triukšmo charakteristikos“, Telekomunikacijų fizikos ir elektronikos magistrinių studijų programos mokslo tiriamasis darbas (2016).

Dalis šių rezultatų bus publikuojama ir pristatoma 24-ojoje tarptautinėje triukšmų ir fliktuacijų konferencijoje: S. Pralgauskaitė, J. Matukas, M. Tretjak, J. Macutkevič, J. Banys, P. Kuzhir, E. Ivanov, R. Kotsilkova, “*Low frequency noise spectroscopy of multi-walled carbon nanotubes composites*”, *Proc. Int. Conf. Noise and Fluctuations* (2017).

## 1. Kompozitinių medžiagų su anglies nano dalelėmis apžvalga

**Anglies nano dalelės** – dariniai, kurie sudaryti iš anglies atomų ir yra nanometrinių matmenų. Jų yra labai skirtingų: tai gali būti nano siūlai, nano vamzdeliai (vienasieniai, daugiasieniai), suodžiai ir kiti.

**Kompozitinės medžiagos** – medžiagos sudarytos iš kelių medžiagų. Šiame darbe tiriamos medžiagos yra poliuretano ir anglies nano dalelių kompozitai.

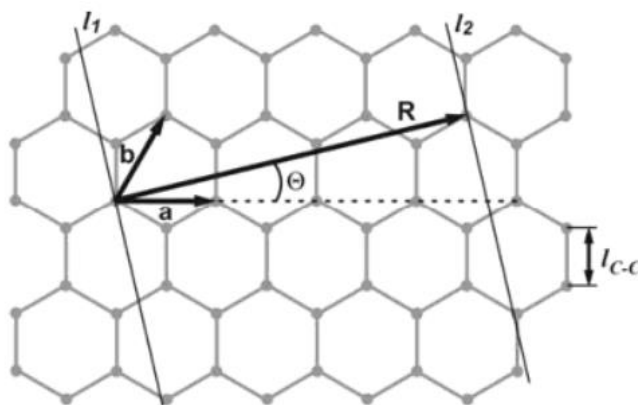
Šiame skyriuje bus aptartos kompozitinės medžiagos, jų savybės ir triukšmų, kurie yra fizikinių procesų, vykstančių tiriamosiose medžiagose, pasekmė, charakteristikos.

### 1.1. Vienasieniai anglies nano vamzdeliai

Šiame skirsnyje pateikta vienasienių anglies nano vamzdelių (*angl. SWNT; Single walled carbon nanotubes*) apžvalga.

Anglies nano vamzdeliai yra viena iš kiečiausių medžiagų. Jų Jungo modulis gali siekti iki kelių šimtų GPa ar net kelių TPa. Vienos įdomiausių yra elektrinės jų savybės. Priklausomai nuo anglies atomų išsidėstymo nano vamzdelio struktūroje, vienasienis anglies nano vamzdelis gali turėti tiek metalo, tiek puslaidininkio savybių. SWNT gali būti ir balistiškai laidus. Elektrinis laukas, veikiantis statmenai nano vamzdelio skersmeniui, gali keisti jo laidumą  $10^6$  kartų.

SWNT struktūrą galima aprašyti darinio vientisumo periodu ir atomų skaičiumi. Nano vamzdelį gauname susukant grafeno gardelės fragmentą (1.1.1 pav.).



1.1.1 pav. Grafeno gardelės fragmentas [16].

Vektorius  $\mathbf{R}$  yra tiesinė kombinacija gardelės bazinių vektorių su sveikaisiais koeficientais (1.1.1 pav.)

$$\mathbf{R} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b}, \quad (1.1.1)$$

čia  $\mathbf{a}$  ir  $\mathbf{b}$  – gardelės baziniai vektoriai.  $l_1$  ir  $l_2$  tiesės, praeinančios pro vektoriaus  $\mathbf{R}$  pradžią ir pabaigą. Sritis, kurią apriboja  $l_1$  ir  $l_2$  tiesės, yra grafeno gardelės fragmentas, atitinkantis nano

vamzdelį. Nano vamzdelio struktūra yra apibrėžiama vektoriumi  $\mathbf{R}$  ir kampu  $\theta$ . Nano vamzdelio spindulys išreiškiamas taip:

$$r = \frac{|\mathbf{R}|}{2\pi}, \quad (1.1.2)$$

skersinis nano vamzdelio plotas išreiškiamas taip:

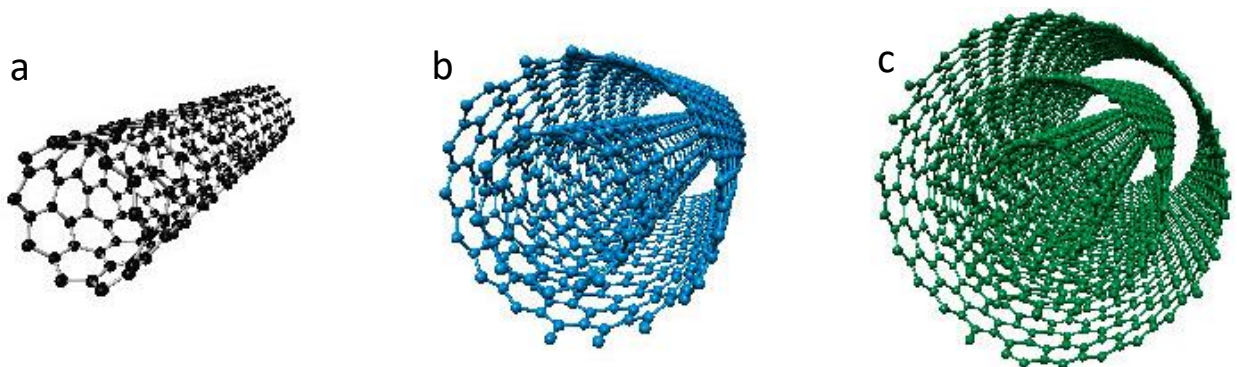
$$S = \pi \left( \left( r + \frac{l_{c-c}}{2} \right)^2 - \left( r - \frac{l_{c-c}}{2} \right)^2 \right), \quad (1.1.3)$$

čia  $\left( r - \frac{l_{c-c}}{2} \right)^2$  yra vidinio paviršiaus spindulys, o  $\left( r + \frac{l_{c-c}}{2} \right)^2$  – išorinio paviršiaus spindulys.

Atsižvelgiant į tai, kad kiekvienam elementariajam begalinės grafeno gardelės narveliui tenka du anglies atomai, galima apskaičiuoti atomų skaičių narvelyje, kurį apibrėžia vektorius  $\mathbf{R}$ :

$$N = 2 \frac{p|\mathbf{R}|}{S_{UC}^{Pl}}, \quad (1.1.4)$$

čia  $p$  yra identiškumo periodas,  $S_{UC}^{Pl}$  – begalinio ploto elementarusis narvelis [16]. Vienasieniai anglies nano vamzdeliai yra vienetinio grafeno pluošto tuščiaviduriai cilindrai, kurių struktūra nusakoma jų skersmeniu ir hirališkumu (vektoriumi  $\mathbf{R}$  ir kampu  $\theta$ ) [4, 9]. Jų skersmuo varijuoja nuo 0,5 iki 5 nm. Priklausomai nuo hirališkumo, SWCNT gali pasižymėti metalo, arba puslaidininkio savybėmis. Struktūriškai SWCNT yra pavaizduotas paveikslėlyje 1.1.2 a.



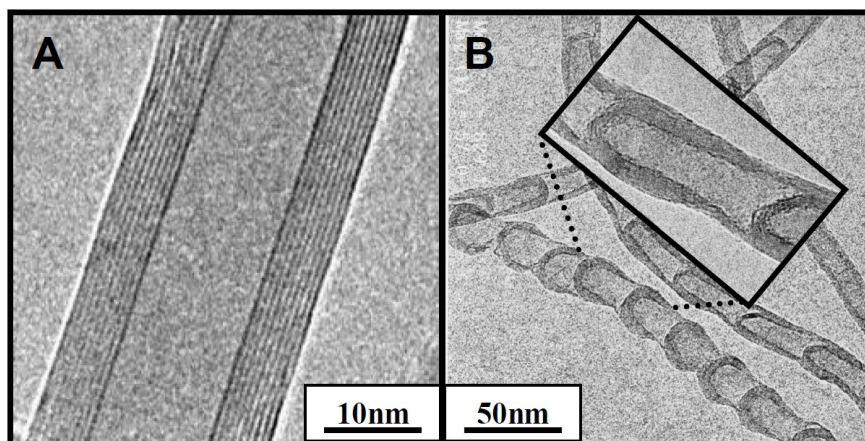
1.1.2 pav. Anglies nano vamzdelių struktūros: a - vienasienis, b – dvisienis, c- trisienis [17].

## 1.2. Daugiasieniai anglies nano vamzdeliai

Šiame skirsnyje apžvelgti daugiasieniai anglies nano vamzdeliai (*angl. MWNT; Multiwall carbon nanotubes*).

Daugiasieniai anglies nano vamzdeliai nuo vienasienių skiriasi tuo, kad jie turi daug daugiau įvairių formų, konfigūracijų ir struktūrų. Struktūrų įvairumas pasireiškia tiek skersine kryptimi, tiek išilgine. MWCNT - tai grupė koncentrinų vienasienių vamzdelių, kurių skersmuo yra nuo kelių iki 200 nm [3, 9]. Šie koncentriniai nano vamzdeliai tarpusavyje išsilaiko Van der Valso jėgomis. Kitaip jie dar vadinami matrioškos struktūra (1.2.1 A pav.), kurią galima apibudinti, kaip vienas į kitą sudėtus cilindrinis vamzdelius. Kita daugiasienių vamzdelių

struktūros rūšis yra „bambukas“ – tai viena į kitą įdėtos bendraašės prizmės (1.2.1 B pav.). Taip pat galima ir cilindro forma. Visoms struktūroms yra būdingas jas charakterizuojantis dydis: atstumas tarp kaimyninių grafeno sluoksnių. Jis yra artimas 0,34 nm, nes tai atstumas tarp kristalinio grafito gretimų plokštumų. Eksperimentiškai dažniausiai yra sintezuojamos matrioškos struktūros.



1.2.1 pav. Anglies nano vamzdelių struktūros: A - koncentriniai tuščiaviduriai MWCNT, B „bambuko“ struktūros MWCNT [18].

### 1.3. Anglies nano vamzdelių gamybos būdai

Tam tikros struktūros daugiasienių anglies nano vamzdelių susidarymas priklauso nuo jų sintezės sąlygų. Todėl šitame skirsnyje bus apžvelgti anglies nano vamzdelių gamybos būdai.

- Cheminis nusodinimas iš garų fazės (CVD). Šis metodas pagrįstas angliavandenilių dujų skilimu, naudojant geležies, nikelio ir kobalto katalizatorius. Sintezė dažniausiai yra terminė arba plazminė ir nereikalauja aukštos temperatūros [19]. Naudojant šį metodą gaunami didelio grynumo daugiasieniai anglies nano vamzdeliai, bet yra ribota skerspjūvio ir struktūros auginimo kontrolė. Jei plazma gamybos procese generuojama stipriu elektriniu lauku, tai nano vamzdelių augimo kryptis seks elektrinio lauko kryptį [20] ir CNT bus vertikaliai orientuoti. Šiuo būdu auginami nuo 10 nm iki 200 nm skersmens nano vamzdeliai. Šis metodas taip pat pritaikomas ir vienasienių anglies nano vamzdelių auginimui. Jų skersmens matmenys svyruoja nuo 0,6 nm iki 4 nm. CVD metodas labiausiai tinka pramoniniam didelių anglies nano vamzdelių kiekių auginimui.
- Aukšto slėgio anglies monoksido konversija. Šis metodas - tai patobulintas CVD metodas, kuris pagrįstas vienasienių anglies nano vamzdelių dujiniu auginimu. Anglies šaltinis yra anglies monoksidas, kurį veikia didelė temperatūra ir slėgis.

Šis metodas naudojamas didelių kiekių SWCNT su aukštu grynumo rodikliu gamybai [21].

- Lankinio išlydžio. Lankinis išlydis generuojamas tarp dviejų grafito plokščių, kurios patalpintos inertinių dujų (argono, helio) aplinkoje. Šis metodas reikalauja labai aukštos temperatūros ( $> 5000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Gaunamas įvairių komponentų mišinys (fiulirenų, amorfinės anglies ir kitų grafito pluoštų) [22, 23]. Anglies nano vamzdeliai turi būti išskirti iš suodžių ir katalitinių metalų, kurie yra gautame mišinyje. Priklausomai nuo parametrų reguliavimo (temperatūros, slėgio, įvairių dujų ir katalitinių metalų) galimas pasirenkamasis SWCNT arba MWCNT auginimas. Tačiau šiuo metodu labai sunku reguliuoti anglies nano vamzdelių ilgi ir skersmenį. Nano vamzdeliai gaunami trumpi, o jų skersmens matmenys svyruoja nuo 1,2 nm iki 1,4 nm SWCNT ir nuo 1 nm iki 3 nm MWCNT.
- Lazerinė abliacija. Grafito plokštė garinama lazeriniu spinduliu aukštoje temperatūroje inertinių dujų aplinkoje [24, 25]. Tokiu būdu gauti anglies nano vamzdeliai pasižymi dideliu grynumu. Šis metodas nenaudojamas pramoninei gamybai nes juo gaunami pavieniai SWCNT ryšuliai, kurių ilgis yra 5-10  $\mu\text{m}$ , o skersmuo - 1-2 nm.

#### 1.4. Didelio paviršiaus ploto suodžiai

Suodžiai (*angl. CB; carbon black*) taip pat yra nanometrinių matmenų anglies dalelės. Kompozitinės medžiagos su suodžiais, esant tam tikram užpildymo lygiui, pasižymi labai staigiu izoliatorius – laidininkas perėjimu. Šis laidumo pasikeitimo taškas vadinamas perkoliacijos slenksčiu. Ties perkoliacijos slenksčiu medžiagos laidumas staigiai išauga – susidaro metalinio laidumo perkoliacinis tinklas. Suodžiai pasižymi itin dideliu laidumu, viršijant perkoliacijos slenkstį; perkoliacinis tinklas susidaro esant gana nedideliame užpildymo tankiui. Kai kurių CB polimerinių kompozitų perkoliacijos slenkstis gali būti labai mažas (mažesnis nei 0,03 vol. %). CB polimerinių kompozitų perkoliacijos slenkstis stipriai priklauso nuo bendros suodžių struktūros, kuri apibūdinama perkoliacijos riba [26].

#### 1.5. Išluoksniuotas grafitas

Kompozitinių medžiagų gamybai taip pat naudojamas išluoksniuotas grafitas (*angl. EG; exfoliated grafit*) [27].

Išluoksniuotas grafitas yra gana naujos rūšies nano dalelės, kurios pagamintos iš anglies. Išluoksniuoto grafito dalelė sudaryta iš nedidelės krūvelės grafeno sluoksnių, kurios storis yra nuo 1 nm iki 15 nm, o skersmuo - nuo kelių nanometrų iki 100  $\mu\text{m}$ . Šių dalelių rentgeno



difraktograma yra panaši į grafito difraktogramą. Tai parodo, kad atstumas tarp anglies sluoksnių yra analogiškas grafito atstumui, iš kurio ir gaminamas išsluoksniuotas grafitas. Jis pasižymi įvairiomis elektrocheminėmis charakteristikomis, bet nėra atsparus tempimo deformacijoms. Išsluoksniuoto grafito dalelės paviršius yra lengvai chemiškai modifikuojamas. Tai lemia geresnę dalelių dispersiją polimere [28, 29].



1.5.1 pav. Išsluoksniuoto grafito struktūra [30].

Šitos naujos anglies nano dalelės pagerina kompozitinės medžiagos barjerines savybes, tamprumo modulį, paviršiaus klampumą.

## 1.6. Svogūno pavidalo anglis

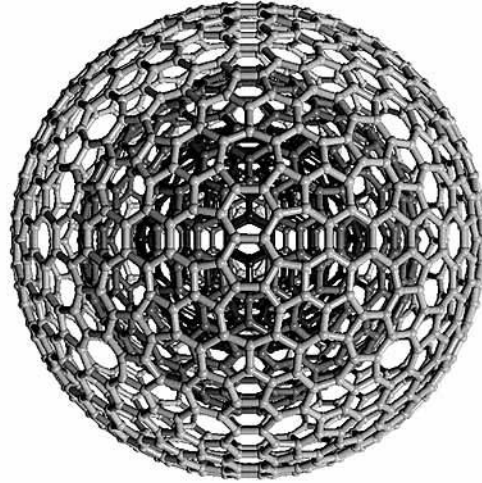
Šiame skirsnyje apžvelgtos svogūno pavidalo anglies nano dalelių (*angl. OLC; Onion like carbon*) savybės.

Svogūno pavidalo anglies struktūros yra suformuotos iš viena į kitą sudėtų anglies sferų pav. 1.6.1. Inertinėje aplinkoje (azoto, helio) arba vakuume iki 900 °C kaitinant susprogdintą deimantą įvyksta dujų išsiskyrimas, susidedantis iš CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ir CH<sub>4</sub>. Esant didesnei temperatūrai prasideda nano deimanto grafitizavimas – tai yra perėjimas iš nano deimanto į nanometrinių matmenų grafitą. Tarpinėje šio proceso stadijoje gaunama svogūno pavidalo anglies struktūra. Nano deimanto struktūra persirikiuoja sudarydama viena į kitą įdėtas anglies sferas – anglies svogūną arba daugiasluoksnį fiulereną. OLC struktūra vėl gali tapti nano deimantu, jį paveikus elektronų pluoštelio.

Galimybė formuoti uždarus laidžius svogūno pavidalo anglies sluoksnius 4-5 nm deimanto paviršiuje, panaudojus terminį arba elektronų spindulio atkaitinimą [31-33], leidžia sukurti elektronines struktūras su kvantiniais taškais, kurios yra pritaikomos signalų komutavimui, detektavimui ir generavimui [34].

OLC struktūros pasižymi dideliu laidumu, kaip ir CNT. Kompozitų su OLC dariniais perkoliacijos slenkstis yra didesnis, nei su CNT [35]. Perkoliacijos slenkstis kompozituose su OLC labai priklauso nuo vidutinio bendro svogūno pavidalo anglies nano dalelių dydžio. Žemiausias

perkoliacijos slenkstis tenka mažiausioms OLC dalelėms. Pvz., jei vidutinis bendras OLC dalelės matmuo yra 120 nm, tai perkoliacijos slenkstis yra 10 % masės tūryje ir gali būti dar sumažintas, gerinant kompozitų paruošimo procedūras. Dielektrinė skvarba kompozituose su OLC dalelėmis žemo dažnio srityje siekia  $10^6$ .



1.6.1 pav. Svogūno pavidalo anglies struktūra [36].

## 1.7. Elektrinių darinių triukšmai

Mūsų fizikiniame pasaulyje viskas kinta pagal tam tikrus tikimybinus dėsnius. Viena iš pagrindinių priežasčių, dėl kurių vyksta atsitiktiniai makroskopinių dydžių nuokrypiai nuo jų vidutinės vertės, yra triukšmai. Triukšmai stebimi visose medžiagose ir jų dariniuose: tiek elektroniniuose, tiek biologiniuose, tiek ir kituose. Tačiau šiame poskyryje aptarti tik tie, kurie yra stebimi tyrinėjant kompozitines medžiagas su anglies nano dalelėmis.

### 1.7.1. Šiluminis triukšmas

Teoriškai šiluminės prigimties elektrinės fliuktuacijos buvo aprašomos iki Brauno judesio teorijos atsiradimo, tačiau eksperimentiškai pastebėtos tik 1927 m. Dž. Džonsonas stiprintuvo išėjime pastebėjo atsitiktinai kintančią įtampą, tai yra papildomą triukšmą, kai įėjime buvo įjungtas varžas [37]. Dž. Džonsonas taip pat pastebėjo, kad šiluminio triukšmo intensyvumas priklauso tik nuo varžos didumo bei temperatūros.

Plačiau šią teoriją aprašė H. Naikvistas 1928 m. [38]. Jis išaiškino šiluminio triukšmo galios spektrinio tankio priklausomybę nuo dažnio teoriją. H. Naikvistas išvedė formules, kurios aprašo šią priklausomybę dažniui, tenkinančiam nelygybę:  $f < \frac{kT}{h} \approx 6 \cdot 10^{12}$  Hz. Tokiu atveju įtampos ir srovės šiluminių fliuktuacijų spektriniai tankiai nepriklauso nuo dažnio, o nuo elemento varžos bei yra proporcingi temperatūrai. H. Naikvistas juos aprašė tokiomis formulėmis [37]:

$$S_U = 4k_B T R, \quad (1.7.1.1)$$

$$S_I = 4k_B T \frac{1}{R}, \quad (1.7.1.2)$$

čia,  $S_U$  ir  $S_I$  – įtampos ir srovės fliktuacijų spektriniai tankiai,  $k_B$  – Bolcmano konstanta,  $T$  yra temperatūra, kuriai esant atliekami matavimai,  $R$  – elemento varža.

Šiluminio triukšmo galia aprašoma formule:

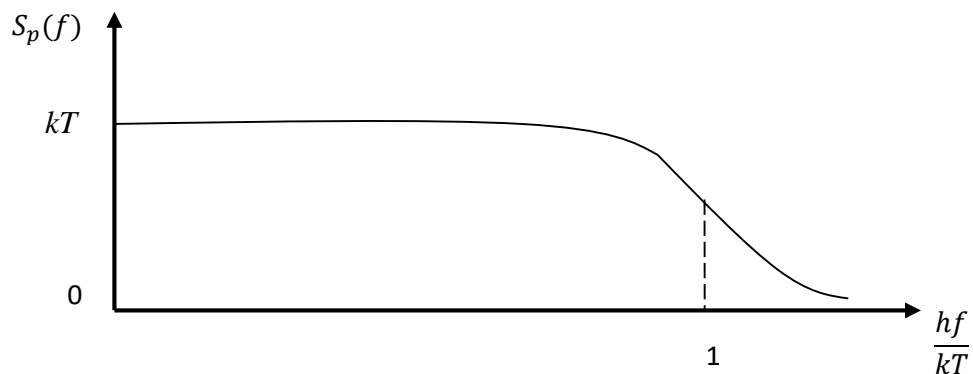
$$S_P = \frac{hf}{e^{kT} - 1}. \quad (1.7.1.3)$$

Galios spektrinio tankio grafinį atvaizdavimą matome (1.7.1.1 pav.).

Lygiagrečiai sujungtų varžų šiluminį triukšmą galima išreikšti taip:

$$S_U = 4kT \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}. \quad (1.7.1.4)$$

Čia matome, kad šiluminio triukšmo spektrinis tankis yra tiesiogiai proporcingas varžai, bet dėl realiai egzistuojančios varžos talpos formulė galioja tik iki tam tikro dažnio. Taigi, galima daryti išvadą, kad šiluminis triukšmas nepriklauso nei nuo medžiagos, iš kurios pagamintas įtaisas, nei nuo jo formos.



1.7.1.1 pav. Šiluminio triukšmo galios spektrinio tankio priklausomybė nuo dažnio.

Žinome, kad rezistoriaus šiluminio triukšmo intensyvumas yra griežtai apibrėžtas dydis, todėl šiluminis triukšmas dažnai naudojamas, kaip triukšmų kalibravimo šaltinis. Ir šiame darbe jis yra panaudotas matavimo aparatūros kalibravimui [37].

## 1.7.2. Šratinis triukšmas

Šratinis triukšmas vadiname atsitiktinį krūvininkų tuneliavimą pro potencialo barjerą. Kai prie  $p$ - $n$  sandūros prijungiame tiesioginės krypties įtampą, skylės yra injekuojamos iš  $p$  į  $n$  sritį ir ten rekombinuoja su elektronais, o elektronai atvirkščiai. Tiesioginės srovės priklausomybę galima išreikšti taip:

$$I = I_s \left( \exp\left(\frac{eU}{kT}\right) - 1 \right), \quad (1.7.2.1)$$

čia  $I_s$  yra soties srovė, kuri išreiškiama taip:

$$I_s = \frac{eD_p p n}{L_p} + \frac{eD_n n p}{L_n}, \quad (1.7.2.2)$$

čia  $D_n$  ir  $D_p$  – elektronų ir skylių difuzijos koeficientai,  $p_n$  – skylių tankis  $n$  srityje, o  $n_p$  – elektronų tankis  $p$  srityje.

Darant prielaidą, kad visi srovių sandai yra nepriklausomi ir krūvininkų praėjimas pro užtvarinį sluoksnį yra atsitiktinis vyksmas, galime užrašyti spektrinį fliktuacijų tankį tokia formule [37]:

$$S_i(f) = 2e(I + 2I_s). \quad (1.7.2.3)$$

Tačiau (1.7.2.3) formulė negalioja, kai  $f > 10^{10}$  Hz, nes krūvininkams rekombinuoti reikia tam tikro laiko [37].

### 1.7.3. Generacinis - rekombinacinis triukšmas

Vykstant šiluminiam gardelės virpesiams tam tikriems atomų elektronams suteikiama pakankama energija, kad jie galėtų nutraukti valentinius ryšius su atomu. Nutraukus ryšius, elektronas peršoka iš valentinės juostos į laidumo juostą, ir vyksta generacija. Lygiagrečiai vyksta ir atvirkštinis vyksmas – rekombinacija: elektronas peršoka iš laidumo juostos į valentinę juostą. Abu vyksmai yra atsitiktiniai, todėl elektronų skaičius darinyje fliktuoja apie vidutinę vertę  $N_0$ . Krūvininkų skaičiaus fliktuacijos  $\Delta N$  sukelia bendros bandinyje tekančios srovės  $I_0$  fliktuacijas [37]:

$$\frac{\Delta N}{N_0} = \frac{\Delta I}{I_0}, \quad (1.7.3.1)$$

čia  $N_0$  - vidutinis laisvųjų krūvininkų skaičius bandinyje. Tada srovės fliktuacijų spektrinis tankis aprašomas formule:

$$S_i(f) = 4I_0^2 \cdot \frac{\langle \Delta N^2 \rangle}{N^2} \cdot \frac{\tau_0}{1 + (\omega \tau_0)^2}. \quad (1.7.3.2)$$

Jei krūvininkus laikysime nepriklausomais ir tenkinančiais Puasono tikimybių skirstinį:  $\langle \Delta N^2 \rangle = N_0$ , (1.5.3.2) formulę supaprastinsime:

$$S_i(f) = 4 \frac{I_0^2}{N_0} \cdot \frac{\tau_0}{1 + (\omega \tau_0)^2}. \quad (1.7.3.3)$$

### 1.7.4. 1/f triukšmas

Žemadažnio triukšmo sudedamosios dalys yra generacinis - rekombinacinis triukšmas, kurį aptarėme 1.7.3 paragrafe, ir 1/f triukšmas, kuris yra aptariamasis šiame poskyryje.

1/f triukšmas yra visur pasireiškiantis ir pirmą kartą buvo pastebėtas vakuuminėje lempos, kaip atsitiktinis katodo emisijos svyravimas. Dabar laikoma, kad tai yra atsitiktiniai elektros srovės arba įtampos svyravimai, kurie atsiranda dėl medžiagos elektrinio laidžio, elektroninių prietaisų parametrų atsitiktinių svyravimų ir nepastovumo. 1/f triukšmas pasireiškia beveik visur:

dielektrikuose, metaluose, puslaidininkiuose, termoporose, joniniuose prietaisuose, visuose elektroniniuose, vakuuminiuose prietaisuose ir kitur. Priežastys, kurios dažniausiai lemia  $1/f$  triukšmo atsiradimą yra defektai: blogi sąlyčiai, grūdėtos arba salelinės sandaros medžiagos, priemaišų sankaupos, dislokacijos, jonais bombarduoti ir neatkaitinti bandiniai. Todėl pagal  $1/f$  triukšmo intensyvumą galima spręsti apie medžiagų ir prietaisų kokybę [37].

Jau anksčiau buvo minėta, kad triukšmas stebimas visose medžiagose.  $1/f$  triukšmo spektrinis tankis ne visada aprašomas tikslia atvirkštine priklausomybe nuo dažnio. Visus atvejus galima aprašyti tokia formule:

$$S_u = \frac{A}{f^\gamma}, \quad (1.7.4.1)$$

čia  $A$  – proporcingumo koeficientas,  $\gamma$  – laipsnio rodiklis, kuris dažniausiai būna  $0,9 < \gamma < 1,2$ , bet pasitaiko atvejų ir kai  $0,7 < \gamma < 1,5$ .  $\gamma$  rodiklis visame matuojamu dažnių diapazone yra pastovus [37, 39].

Žemiausią dažnį, ties kuriuo dar gali būti stebimas  $1/f$  triukšmas, galima aprašyti tokia nelygybe:  $A \cdot \ln \frac{f_2}{f_1} < 1$ , čia  $(f_1, f_2)$  – dažnių intervalas.

Efektyvusis  $1/f$  triukšmo juostos plotis tam tikrame dažnių intervale yra daug mažesnis už šiluminio triukšmo efektyvųjį juostos plotį. Todėl  $1/f$  triukšmo parametrų įverčių dispersija yra didesnė už šiluminio triukšmo parametrų įverčių dispersiją, jei matavimai atliekami tame pačiame intervale [37].

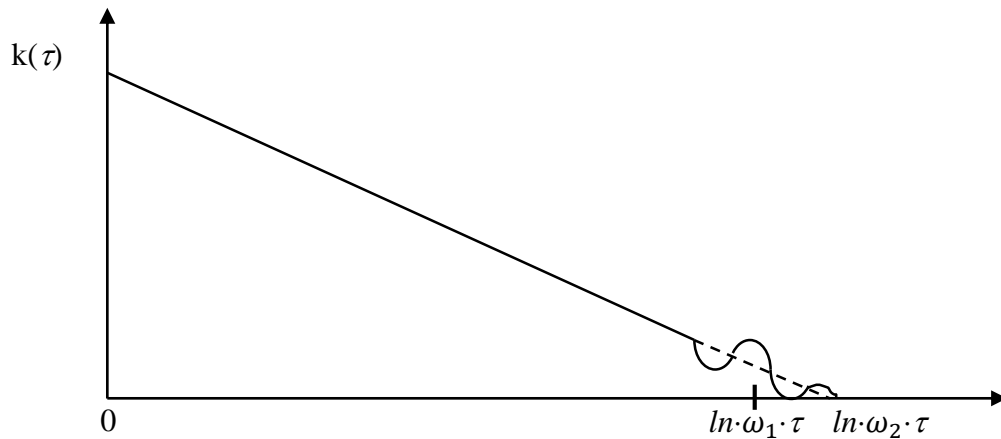
Vieno impulso, kuris pasireiškia  $1/f$  triukšmo funkcijos forma, galios spektrinis tankis turės tokį pavidalą:

$$S_1(f) \sim \frac{1}{\omega}. \quad (1.7.4.2)$$

$1/f$  triukšmą lemia didelis krūvininkų skaičius, todėl remiantis centrine ribine teorema galima tikėtis, kad triukšmo tikimybės tankis turės normaliojo (Gauso) skirstinio pavidalą. Jei matavimų metu nepasireiškia impulsinių triukšmų, tai  $1/f$  triukšmo tikimybės tankis visada turi normaliojo skirstinio pavidalą [37].

$1/f$  triukšmo autokoreliacijos funkcija laiko intervale  $\frac{1}{\omega_2} < \tau < \frac{1}{\omega_1}$  yra aprašoma logaritmine funkcija, kuri mažėja laikui bėgant (1.7.4.1 pav.).

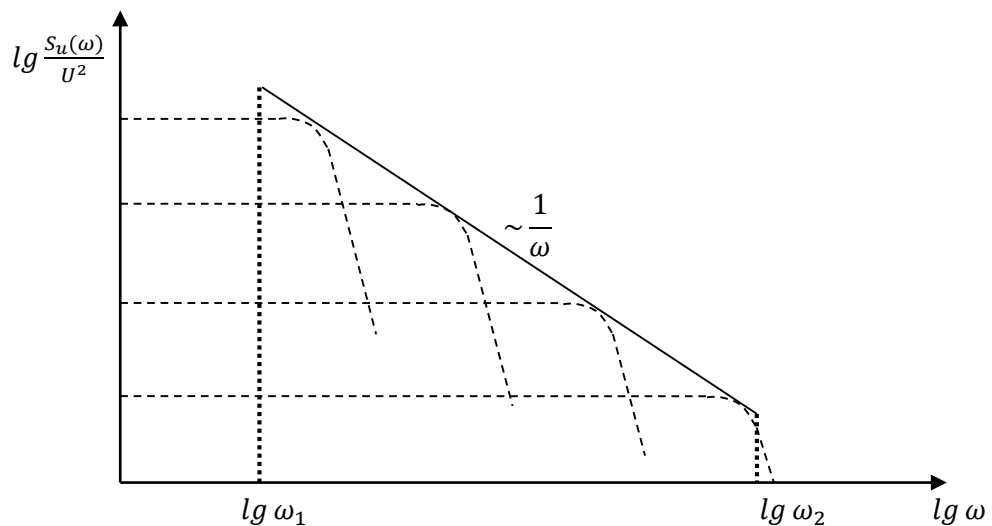
Tiesinių elementų  $1/f$  triukšmą galima aiškinti dviem būdais: tai laidininko varžos fliktuacijos pusiausvyros sąlygomis arba laidininke išsklaidomos maitinimo šaltinio energijos fliktuacijos, lemiančios srovės fliktuacijas. Žemuose dažniuose  $f \ll 1/T$ , esant termodinaminės pusiausvyros sąlygoms, šiluminis triukšmas yra moduluotas žemo dažnio varžos fliktuacijomis, kurios turi  $1/f$  triukšmo spektrą.  $1/f$  triukšmo lygis tiesiniuose elementuose nepriklauso nuo kintamosios ir nuolatinės srovės didumo [37].

1.5.4.1 pav.  $1/f$  triukšmo autokoreliacijos funkcija.

$1/f$  triukšmo dydis puslaidininkiuose ir metaluose, esant normalioms sąlygoms, yra atvirkščiai proporcingas suminiam judriųjų krūvininkų skaičiui bandinyje  $N$ , ir apibrėžti jį galima tokia lygtimi:

$$\frac{S_u}{U^2} = \frac{\alpha}{Nf'} \quad (1.7.4.3)$$

čia daugeliu atvejų  $\alpha \approx 2 \cdot 10^{-3}$  (pasitaiko ir  $\alpha \gg 2 \cdot 10^{-3}$ , kai bandinys turi defektų). Iš formulės (1.7.4.3) galima teigti, kad  $1/f$  triukšmas yra tūrinis reiškinys, tačiau yra nemažai atvejų kai jis priklauso ir nuo paviršiaus sąlygų [37].

1.7.4.2 pav.  $1/f$  triukšmo grafinis modeliavimas.

Žemadažnio triukšmo aprašymui labiausiai tinka modelis, pagrįstas generacinių ir rekombinacinių spektrų superpozicija:

$$\frac{S_u}{U^2} = \sum_i \frac{\alpha_i \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2}, \quad (1.7.4.4)$$

čia  $\alpha_i$  – nedimensinis parametras, kuris apibūdina triukšmo intensyvumą, jo relaksacijos trukmei esant  $\tau_i$ . Keičiant (1.7.4.4) superpozicijos parametrus  $\alpha_i, \tau_i$  ir jų skaičių  $i$ , gauname sąryšį:  $S_u/U^2 \sim 1/f^\gamma$ , kur  $0 \leq \gamma \leq 2$ . Iš tokio  $1/f$  triukšmo aprašymo matoma, kad jei  $f \rightarrow 0$ , tai  $S_u \rightarrow \text{const}$ .

$1/f$  triukšmas gaunamas modeliuojant relaksacinius spektrus pagal (1.7.4.4) formulę, parinkus relaksacijos trukmių skirstinio tikimybės tankį.  $1/f$  triukšmo grafinis modeliavimas pavaizduotas 1.7.4.2 pav. [37].

Aukšto dažnio srityje,  $1/f$  triukšmas labai sumažėja. Jį išmatuoti beveik neįmanoma, nes jis tampa daug mažesnis už šiluminį triukšmą.

Prietaisai, kuriuose labiausiai pasireiškia žemo dažnio triukšmai, turi defektų. Jų tarnavimo trukmė yra daug mažesnė ir veikimo metu labai kinta pagrindiniai parametrai [40, 41].

### 1.7.5. Impulsinis triukšmas

Dar vienas triukšmas, kuris stebimas tekant srovei tiesiogine kryptimi įvairiuose puslaidininkiniuose prietaisuose, tokiuose kaip tranzistoriuose, dioduose ir kituose dariniuose, yra impulsinis. Jis pasireiškia impulsų chaotiškumu. Įvertinti impulsų pasikartojimą laike neįmanoma. Laikoma, kad šį triukšmą lemia sunkiųjų metalų susikaupimas netoli aktyviojo sluoksnio, gardelės dislokacijos ir potencialinio barjero nepastovumą kuriantys defektai [42, 43]. Didžiausią įtaką impulsiniam triukšmui daro temperatūra ir per puslaidininkinį prietaisą leidžiamas srovės stipris [44].

Dažnai impulsinis triukšmas vadinamas atsitiktiniu telegrafiniu signalu (ATS). Bet kartais pasitaiko taip vadinamas „daugialygis“ impulsinis triukšmas, kuris yra kelių telegrafinių signalų superpozicija. Impulsinio triukšmo oscilograma pavaizduota 1.7.5.1 a pav. Paveikslėlyje gerai matome, kad šis triukšmas labai išsiskiria kitu triukšmu fone.  $1/f$  triukšmo oscilograma pavaizduota 1.7.5.1 b pav.

Impulsinį triukšmą galima aprašyti naudojant ekvivalentinę elektrinę schemą (1.7.5.2 pav.), kurią sudaro du rezistoriai ir raktas [45]. Raktas įjungia ir išjungia schemą atsitiktiniais laiko momentais.

Kai raktas išjungtas tai grandinės varža  $R^{(2)} = R_2$ , o kai raktas įjungtas  $R^{(1)} = R_1 R_2 / (R_1 + R_2)$ . Tada ATS turi varžos kitimo prasmę, kuri lygi

$$r \equiv R^{(2)} - R^{(1)} = R_2^2 / (R_1 + R_2) \quad (1.7.5.1)$$

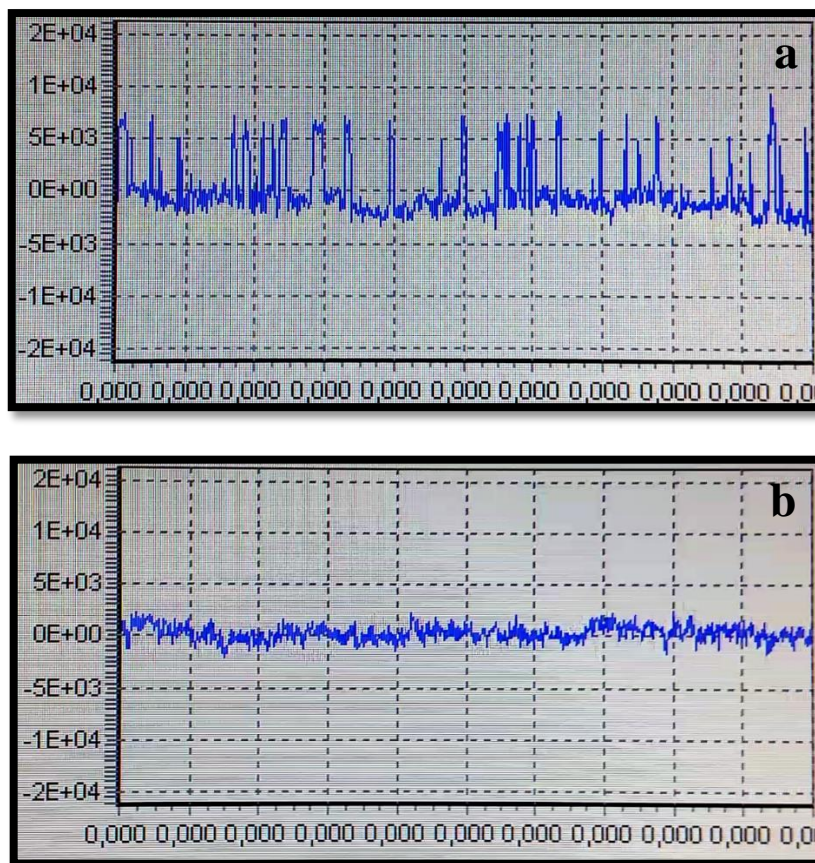
Jei  $\tau_1$  ir  $\tau_2$  yra vidutinės trukmės, kai schema būna įjungta ir išjungta, tada tikimybės, kad raktas yra išjungtoje ar įjungtoje būsenoje yra, atitinkamai:

$$p = \frac{\tau_1}{\tau_1 + \tau_2}, q = \frac{\tau_1}{\tau_1 + \tau_2} = 1 - p. \quad (1.7.5.2)$$

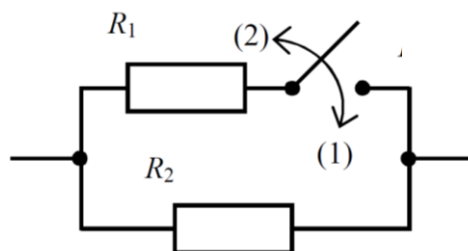
Tai leidžia nustatyti varžos fliktuacijų vidutinę vertę  $\langle R \rangle$  ir dispersiją  $\langle \Delta R^2 \rangle$ .

$$\langle R \rangle = R_2 - pr. \quad (1.7.5.3)$$

$$\langle \Delta R^2 \rangle \equiv \langle R^2 \rangle - \langle R \rangle^2 = pqr^2 \quad (1.7.5.4)$$



1.7.5.1 pav. a) Impulsinio triukšmo oscilograma. b)  $1/f$  triukšmo oscilograma.



1.5.5.2 pav. Impulsinio triukšmo modelis.

Norint atvaizduoti varžos spektrą, reikia žinoti buvimo kiekviename būvyje trukmes. Jei padarome prielaidą, kad šias trukmes statistiškai aprašo Bolcmano dėsnis:

$$W_{1,2}(\tau) = \tau_{1,2}^{-1} \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_{1,2}}\right), \tau \geq 0; \quad (1.7.5.5)$$

tada varžos fliktuacijų spektras, kuris modeliuoja ATS lygius:



$$\langle \Delta R^2 \rangle_f = \frac{4\tau_0}{1+(2\pi f\tau_0)^2} \langle \Delta R^2 \rangle, \quad (1.7.5.6)$$

čia  $\tau_0 = (\tau_1^{-1} + \tau_2^{-1})^{-1}$  –impulsinio triukšmo relaksacijos trukmė [45].

Paprastai impulsinį triukšmą galima apibrėžti 1 ms ÷ 1 s trukmės didelės amplitudės srovės impulsais. Impulsinių srovės stiprio fliktuacijų spektrinį tankį galima aproksimuoti tokia formule:

$$S_U = \frac{B^2 \tau_B^2}{1+(2\pi f \frac{\tau_1 \tau_2}{\tau_1 + \tau_2})^2}, \quad (1.7.5.7)$$

čia  $B$  - proporcingumo koeficientas, o  $\tau_1, \tau_2$  – yra atvirkščiai proporcingi tikimybėms impulsui prasidėti ir impulsui pasibaigti per laiko tarpą  $dt$  [46].

### 1.7.6. Triukšmai kompozitinėse medžiagose su anglies nano dalelėmis

Triukšmai - yra vienas iš parametru, kuris parodo medžiagos kokybę. Todėl sintezuojant naujas medžiagas stengiamasi tirti ir jų triukšmus. Šiame skyriuje apžvelgti triukšmų tyrimai, kurie buvo atlikti kompozitinėms medžiagoms su anglies nano vamzdeliais.

Bendrai,  $1/f$  triukšmo kompozitinėse medžiagose su anglies nano vamzdeliais lygis labai priklauso nuo nano vamzdelių matmenų, jų išlyginimo laipsnio ir medžiagos varžos [26, 47-49]. Mažas triukšmo lygis yra itin svarbus jutikliuose, nes jis riboja detektuojamo signalo žemiausią lygį. Yra pastebėta, kad prietaisai, kuriuose yra naudojamos kompozitinės medžiagos su anglies nano vamzdeliais pasižymi dideliu  $1/f$  triukšmu, kurio intensyvumas yra proporcingas prietaiso varžai [50-52]. Taip pat triukšmo intensyvumas mažėja didinant anglies nano vamzdelių matmenis [50]. Triukšmo šaltiniai kompozitinėse medžiagose su anglies nano vamzdeliais yra priemaišos pačiuose anglies vamzdeliuose, struktūriniai defektai [50-52].

## 2. Tirtos kompozitinės medžiagos ir tyrimo sąlygos

Šiame darbe ištirtos kompozitinės medžiagos su anglies nano vamzdeliais ir svogūno pavidalo anglies nano dalelėmis. Jų pagrindinės charakteristikos, gamyba ir sąlygos, kurioms esant buvo atlikti tyrimai, pateiktos šiame skyriuje.

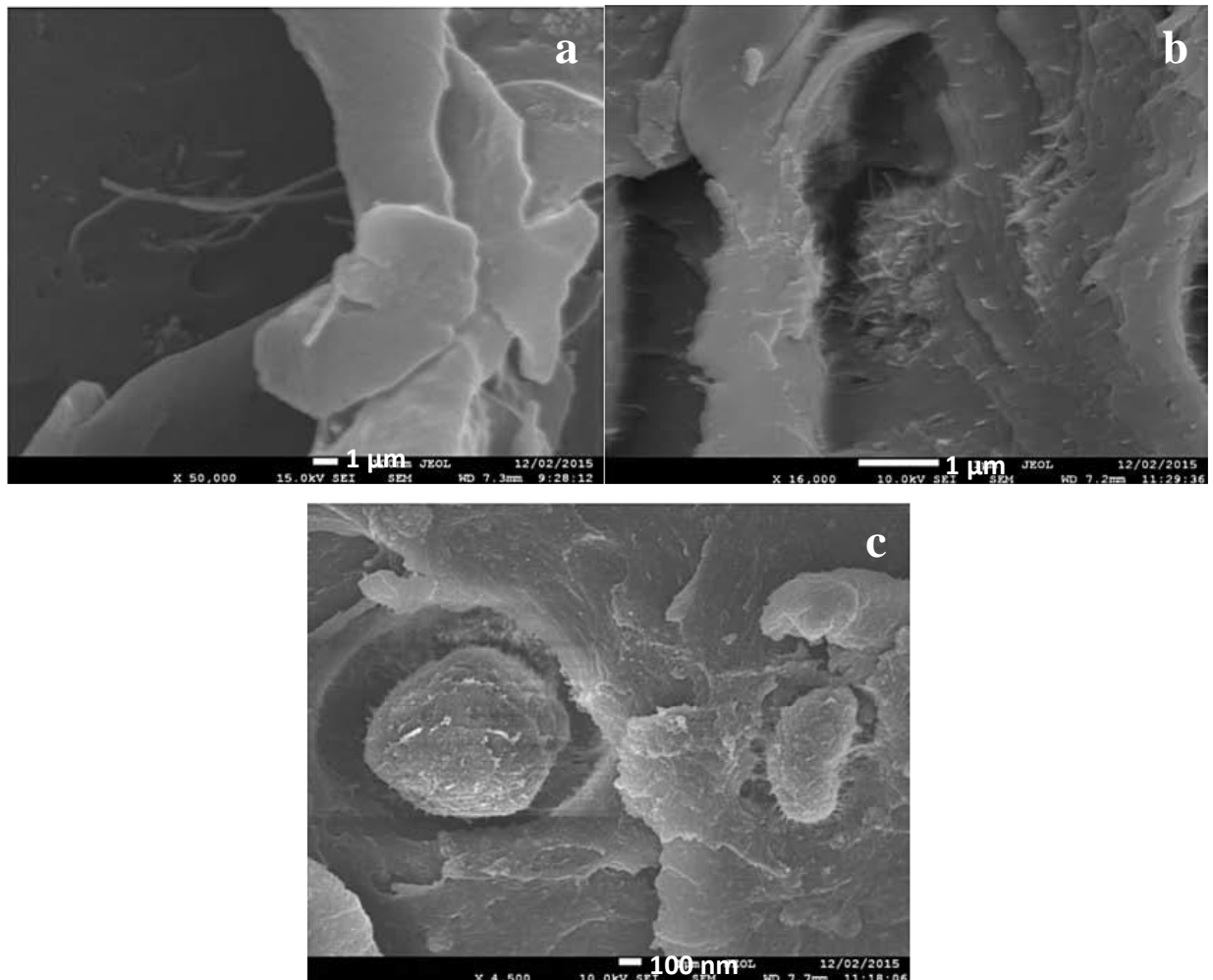
Ištirtos medžiagos yra skirtingo tankio anglies nano vamzdelių ir svogūno pavidalo anglies nano dalelių poliuretane kompozicinės medžiagos. Poliuretaną buvo naudojamas kaip surišimo matrica. Kompozitų gamybai buvo naudojamas poliuretaną pagamintas naudojant Clear Gloss MINWAX1 technologiją – tai greito džiovavimo technologija.

Tirtos medžiagos yra daugiafaziai kompozitai – tai kompozitai su keliais skirtingais užpildais. Tokios medžiagos pasižymi naujomis įdomiomis savybėmis dėl potencialios sinergijos tarp skirtingų komponentų. Kompozitų su OLC ir CNT užpildais perkoliacijos slenkstis yra mažesnis, nei kompozitinės medžiagos tik su vienu kuriuo nors užpildu. Tai galioja ir laidumui.

Nano užpildai, kuriais užpildoma poliuretano matrica, yra daugiasieniai anglies nano vamzdeliai, kurių skersmuo 20 nm, o ilgis 5-10  $\mu\text{m}$ , ir svogūno pavidalo anglies nano dalelės, kurių matmenys yra apie 100 nm. MWCNT pagaminti iš amorfinės anglies. OLC pagaminti naudojant vakuuminį atkaitinimą iš susprogdintų nano deimantų [35]: į 5 nm dydžio daleles susprogdintas deimantas tris valandas kaitinamas 1650  $^{\circ}\text{C}$  temperatūroje vakuume (104 Torr). Šio proceso metu yra gaunamos svogūno pavidalo anglies nano dalelės [53-55]. Alkoholio tirpiklyje paruoštos nano užpildų suspensijos (0,5% - 1% mas./tur.) 30 min veikiamos ultragarsu. Poliuretaną buvo kaitinamas 60  $^{\circ}\text{C}$  temperatūroje nuolat maišant magnetiniu maišytuvu. Nano dalelės: MWCNT ir OLC arba kiekvienos rūšies atskirai, buvo pridamos į poliuretano po lašą, nenutraukiant maišymo. Kai nano užpildas pasiskirstė poliuretane, alkoholinis tirpiklis buvo išgarintas. Gauta substancija išpilta ant tefloninio pagrindo ir dvidešimt keturias valandas kietinama 40  $^{\circ}\text{C}$  temperatūroje. Sukietėję bandiniai 30 min kaitinami 180  $^{\circ}\text{C}$  temperatūroje – taip pasiekiamas homogeniškas nano užpildo pasiskirstymas. Kontaktai uždėti panaudojus sidabrinę pastą. Tirtų kompozitinių medžiagų nuotraukos skenuojančiu elektroniniu mikroskopu pateiktos 2.1 (a, b, c) paveikslėliuose. Visi kompozitai pasižymėjo geru užpildo pasiskirstymu, bet visgi geriausia dispersija yra stebima daugiafaziniuose kompozituose, kai užpildas yra CNT ir OLC [35].

Poliuretaną pasižymi labai maža dielektrine skvarba, kuri beveik nepriklauso nuo dažnio visame dažnio intervale. Žemo dažnio srityje kintamos srovės poliuretano laidumas yra labai mažas ir apytiksliai siekia  $10^{-9} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ . Kompozitinių medžiagų su 2 wt% OLC ir 0,5 wt% CNT užpildais dielektrinės ir elektrinės charakteristikos yra panašios į atitinkamas poliuretano charakteristikas. O medžiagų su 5 wt% OLC ir 0,5 wt% CNT užpildais dielektrinė skvarba ir laidumas yra žymiai didesni nei poliuretano (žemo dažnio srityje dielektrinė skvarba yra didesnė

šimta kartų, o laidumas siekia  $10 \mu\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ) [35]. Yra teigiama, kad daugiafaziniuose kompozituose perkoliacijos slenkstis yra artimas 5 wt% OLC ir 0,5 wt% CNT. Taip pat esant tokioms OLC ir CNT proporcijoms gerai stebimas sinergijos efektas [35].



2.1. pav. Kompozitų su skirtingais užpildais nuotraukos skenuojančiuoju elektroniniu mikroskopu:  
a) 2 wt% CNT, b) 2 wt% OLC, c) 2 wt% OLC ir 0.5 wt% CNT [35].

2.1 lentelėje pateiktos tirtų kompozitinių medžiagų charakteristikos ir matavimo sąlygos. Šiame darbe pateikti keturių bandinių su skirtingais anglies nano dalelių užpildais tyrimų rezultatai: trys tirti bandiniai buvo su anglies nano vamzdeliais ir svogūno pavidalo anglies nano dalelėmis, viens – tik su svogūno pavidalo dalelėmis. 2.1 lentelėje taip pat pateikti bandinių matmenys, išmatuotos varžos ir savitosios bandinio varžos vertės kambario temperatūroje esant 1 V įtampai, pastovi bandinio įtampa atliekant temperatūrinių charakteristikų matavimus, bandinio apkrovos varža, kai buvo matuojami elektriniai triukšmai.

Lentelė 2.1. Tirtųjų bandinių charakteristikos ir matavimo sąlygos.

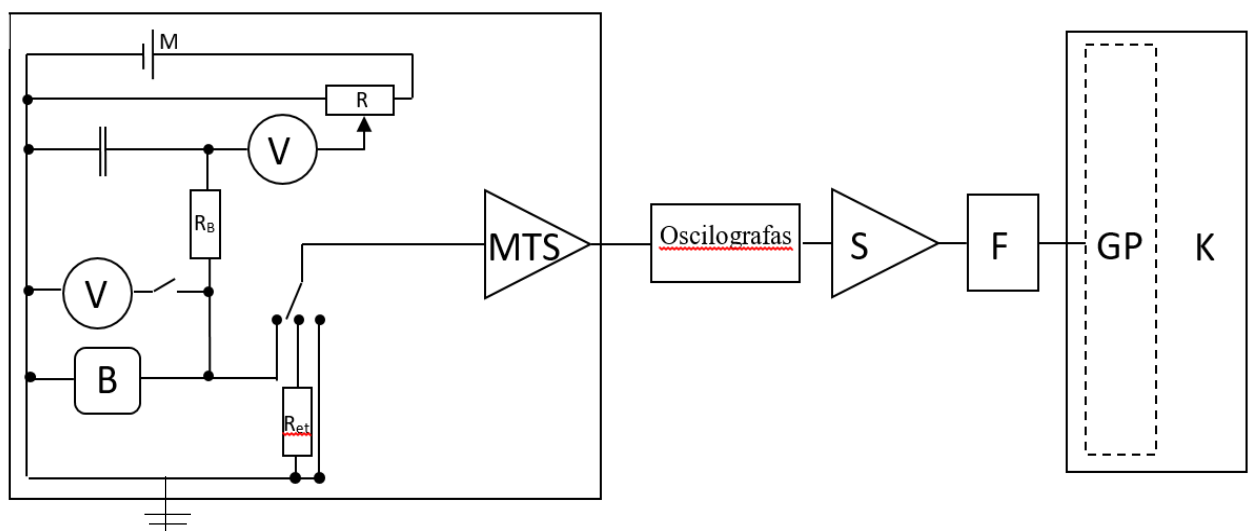
Kompozito užpildas	Bandinio matmenys	Varža ir savitoji varža	Pastovi įtampa	Apkrovos varža
7 wt % OLC ir 1 wt % CNT	3,83 x 5,10 x 0,15 (mm)	$R = 8,64 \text{ k}\Omega$ $\rho = 1,644 \text{ k}\Omega \cdot \text{m}$	724 mV	2,21 k $\Omega$
7 wt % OLC ir 0,5 wt % CNT	3,28 x 4,12 x 0,69 (mm)	$R = 1,22 \text{ k}\Omega$ $\rho = 23 \text{ }\Omega \cdot \text{m}$	1 V	14,22 k $\Omega$
5 wt % OLC ir 0,5 wt % CNT	3,20 x 3,30 x 0,52 (mm)	$R = 873,25 \text{ M}\Omega$ $\rho = 32,908 \text{ M}\Omega \cdot \text{m}$	46,56 V	2,21 k $\Omega$
7 wt % OLC	2,19 x 2,72 x 0,53 (mm)	$R = 5,02 \text{ M}\Omega$ $\rho = 58,857 \text{ k}\Omega \cdot \text{m}$	9,056 V	2,21 k $\Omega$

### 3. Žemo dažnio triukšmo ir elektrinių charakteristikų matavimo metodai

Šiame darbe atlikti matavimai: varžos, srovės fliktuacijų spektrinis tankis dažnio srityje nuo 10 Hz iki 22 kHz kambario temperatūroje ir 75 K - 390 K temperatūros intervale. Matavimai buvo paskirstyti į dvi dalis: pirma – varžinių ir triukšmų charakteristikų matavimas keičiant bandinio įtampą kambario temperatūroje; antra – varžinių ir triukšmų charakteristikų priklausomybių nuo temperatūros matavimas.

Varžinės charakteristikos matavimas buvo atliekamas dviem būdais: naudojant skaitmeninį multimetą „Mastech MS8050“ ir skaitmeninį analizatorių „Agilent Technologijos B1500A“. Pirmuoju atveju, kompozitinė medžiaga su anglies nano dalelėmis nuosekliai sujungiama su apkrovos varža. Keičiant šaltinio įtampą stebimas apkrovos varžos įtampos kitimas. Atliekant temperatūrinius matavimus šaltinio įtampa yra pastovi, ir, keičiant temperatūrą, stebimas apkrovos varžos įtampos kitimas. Duomenys įrašomi, ir iš jų apskaičiuojama bandinio varžos priklausomybė nuo įtampos ir temperatūros. Antruoju atveju, kompozitinė medžiaga prijungiama prie skaitmeninio analizatoriaus kontaktų, ir, pagal programoje nustatomus parametrus keičiant srovės stiprį, matuojama įtampa. Duomenys įrašomi ir iš jų braižomos varžinės ir voltamperinės charakteristikos.

Triukšmų matavimai atliekami bandinį prijungus matavimo stende (3.1 pav.), pritaikytame elektriniams triukšmams matuoti.



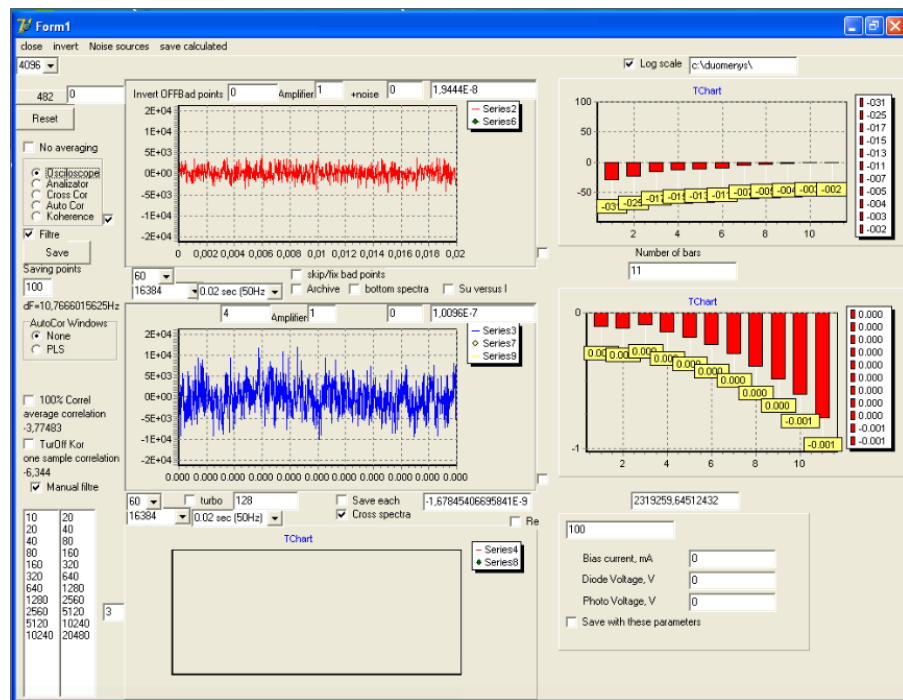
3.1 pav. Kompozitinių medžiagų elektrinio triukšmo matavimo schema: M – maitinimo šaltinis, R – potenciometras, B – kompozitinės medžiagos su anglies nano dalelėmis bandinys,  $R_B$  – bandinio apkrovos varža,  $R_{et}$  – etaloninė varža, MTS – mažo triukšmo stiprintuvas, S – stiprintuvas, F – filtrų sistema, GP – garso plokštė, K – kompiuteris.

Matavimai atlikti gerai ekranuotoje laboratorijoje. Kompozitinės medžiagos su anglies nano dalelėmis bandinys tvirtinamas matavimo schemeje (3.1 pav.), kuri yra patalpinama į metalinę dėžę ant amortizuojančios medžiagos sluoksnio. Amortizuojantis sluoksnis apsaugo nuo mechaninių vibracijų, o metalinė dėžė nuo elektromagnetinio lauko. Triukšmų matavimo metu buvo stengiamasi sudaryti sąlygas, minimaliai įtakojančias registruojamuosius triukšmo signalus.

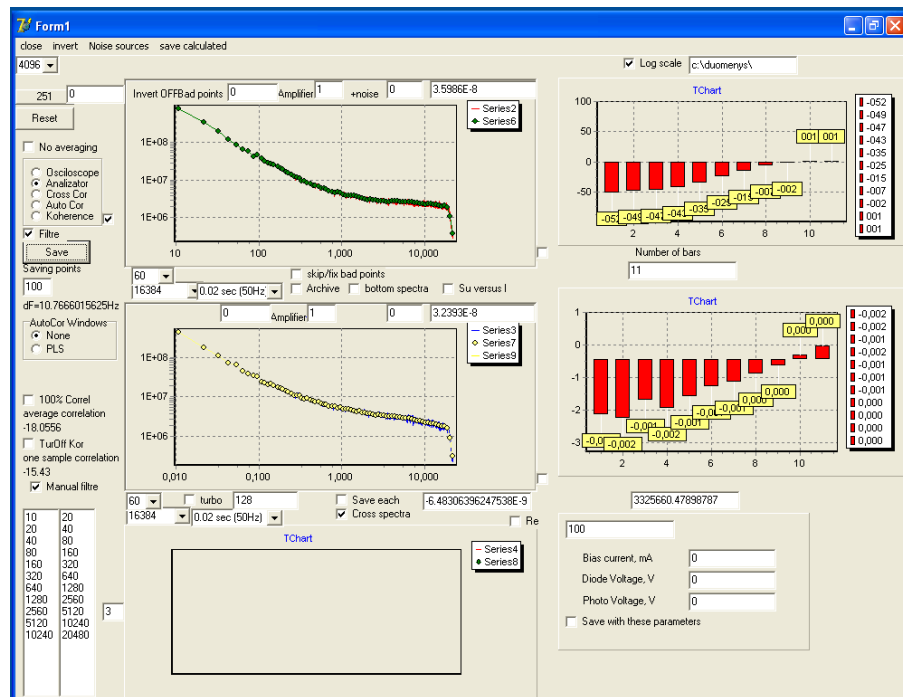
Srovės fliktuacijų matavimai atliekami esant pastovios srovės veikai. Elektriniai triukšmai yra tiriamojo bandinio srovės fliktuacijos. Matavimo schema sudaryta iš: tiriamojo bandinio, maitinimo šaltinio, bandinio apkrovos varžos, mažo triukšmo stiprintuvų, stiprintuvų „Я 4С – 75/1“, filtrų sistemos, oscilografo „Matrix MOS - 620“, garso plokštės ir personalinio kompiuterio. Matuojant charakteristikų priklausomybes nuo įtampos, mažiausia įtampa buvo parenkama tokia, kad bandinio kuriami triukšmai viršytų matavimo sistemos savuosius triukšmus, ir didinama iki maksimalios leistinos vertės. Matuojant temperatūrines charakteristikas buvo palaikoma pastovi įtampa (ji parenkama atsižvelgiant į varžines charakteristikas) ir keičiama temperatūra: nuo 75 K iki 390 K. Elektrinius triukšmus matuojame registruojant apkrovos varžos įtampos fliktuacijas. Triukšmai registruojami kompiuteriu, kurio garso plokštė veikia kaip skaitmeninis analogo keitiklis.

### **3.1. Skaitmeninė triukšmų analizė**

Skaitmeninė srovės triukšmų analizė atliekama specialia kompiuterine programa „Analizatorius garso plokštei“. Kadangi kompiuterio garso plokštė turi du įėjimus, tai galima vienu metu matuoti du triukšmo signalus, bet, atliekant šį darbą, buvo tiriamas tik vienas triukšmo signalas. Programa gali veikti „Oscilloscope“ ir „Analizator“ veikomis. „Oscilloscope“ veika (3.1.1 pav.) programa veikia kaip oscilografas, kuris atvaizduoja matuojamo signalo įtampos priklausomybę nuo laiko. Jis reikalingas parenkant tinkamą stiprinimo koeficientą. Stebima, kad sustiprintas signalas patektų į programos fiksuojamų duomenų ribas. „Analizator“ veika (3.1.2 pav.) atvaizduoja įtampos fliktuacijų spektrinio tankio priklausomybę nuo dažnio (priklausomybė apskaičiuojama taikant sparčiąją Furje transformaciją) ir atlieka laikinį vidurkinimą. Triukšmo charakteristių matavimai atlikti 10 Hz ÷ 20 kHz diapazone. Šie apribojimai atsiranda dėl specifinių garso plokštės charakteristikų. Taip pat šioje veikoje programa skaičiuoja koreliacijos koeficientus visame dažnių intervale ir tam tikruose pasirinktuose dažnių intervaluose. Kadangi šiame darbe tiriamas tik vienas triukšmo signalas, tai koreliacijos nefiksuojame.



3.1.1 pav. Triukšmų analizatoriaus programos langas „Oscilloscope“ veikoje.



3.1.2 pav. Triukšmų analizatoriaus programos langas „Analizator“ veikoje.

## 3.2. Bandinio triukšmo išskyrimas iš visos sistemos triukšmo

Matuojant bandinio triukšmus, reikia atsižvelgti ir į matavimo sistemos triukšmus. Tai daroma atskirai matuojant stiprintuvo trumpojo jungimo ir etaloninės varžos arba apkrovos varžos (tai priklauso nuo bandinio varžos) triukšmus. Bandinio įtampos triukšmo spektrinis tankis apskaičiuojamas palyginant su etaloninio varžos arba apkrovos varžos šiluminiu triukšmu.

Geriausias atvejis yra, kai apkrovos varža parenkama bent dešimt kartų didesnė nei bandinio varža. Tokiu atveju bandinio triukšmų spektrinis tankis apskaičiuojamas pagal šią formulę:

$$S_{U_{el}}(f) = 4k_B T R_{R1} \frac{S_{el}(f) \cdot K_3 - S_{\perp 1}(f) \cdot K_1}{S_{R1}(f) \cdot K_2 - S_{\perp 1}(f) \cdot K_1}, \quad (3.2.1)$$

Tačiau ne visada įmanoma parinkti didesnę apkrovos varžą. Tada triukšmų spektriniam tankiui apskaičiuoti taikoma tokia formulė:

$$S_{U_{el}}(f) = 4k_B T R_{ap} \frac{S_{el}(f) \cdot K_3 - S_{ap}(f) \cdot K_4}{S_{ap}(f) \cdot K_4} \left( \frac{R_{ap} + R_{band}}{R_{ap}} \right), \quad (3.2.2)$$

čia  $k_B$  – Bolcmano konstanta,  $T$  – absoliučioji temperatūra,  $S_{U_{el}}(f)$  – išmatuotas bandinio triukšmų spektrinis tankis,  $S_{\perp 1}(f)$  – trumpojo jungimo triukšmo spektrinis tankis,  $S_{R1}(f)$  – etaloninės varžos triukšmo spektrinis tankis,  $S_{ap}(f)$  – apkrovos varžos triukšmo spektrinis tankis,  $K_1, K_2, K_3$  ir  $K_4$  – atitinkami stiprinimo koeficientai,  $R_{R1}$  – etaloninė varža,  $R_{ap}$  – apkrovos varža,  $R_{band}$  – bandinio varža.

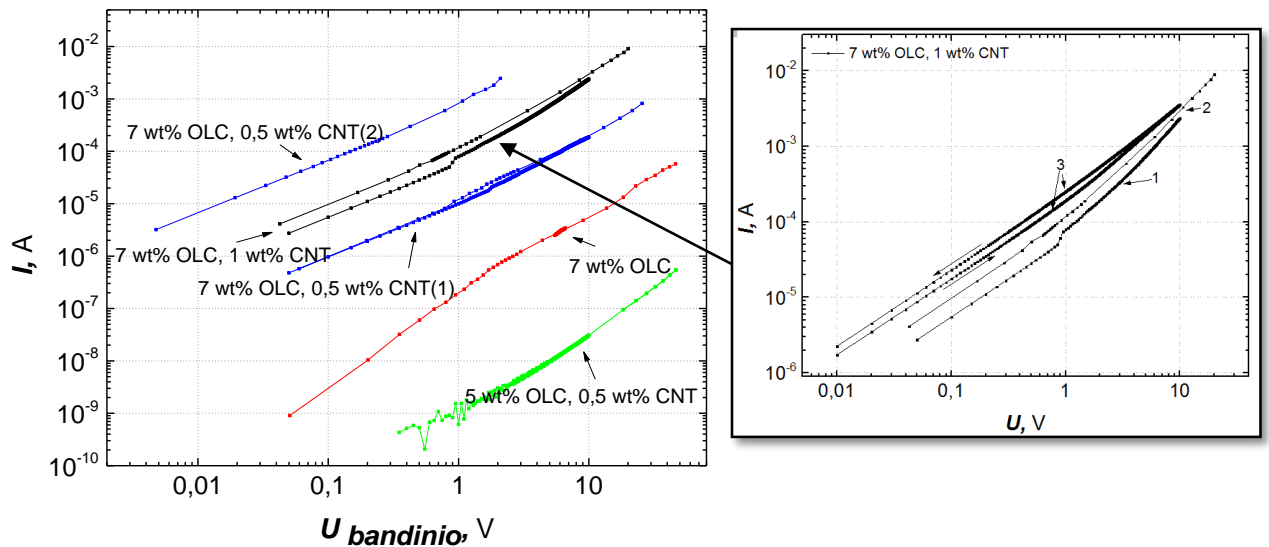


## 4. Tyrimo rezultatai ir jų aptarimas

Dėl savo savybių anglies nano dalelės tapo labai perspektyviais užpildais naujų kompozitinių medžiagų gamybai. Savaimė yra suprantama, kad anglies nano vamzdeliai negali būti panaudoti be kokios nors surišančios terpės. Sparčiai vystantis anglies nano dalelių auginimo technologijoms, kompozitinės plėvelės ir pluoštai su šiais užpildais tapo itin tiriamomis struktūromis [56-62]. Šiame skyriuje pateikti kompozitinių medžiagų su anglies nano dalelėmis, aprašytų antrajame skyriuje, elektrinių ir žemo dažnio triukšmo charakteristikų tyrimų rezultatai. Tyrimų metu buvo išmatuotos kompozitinių medžiagų su anglies nano dalelėmis voltamperinės ir varžos charakteristikos, elektrinio triukšmo įtampos fliktuacijų spektrinio tankio priklausomybės nuo įtampos ir temperatūros. Gautos tirtųjų bandinių charakteristikos palygintos tarpusavyje ir padarytos prielaidos dėl jų panaudojimo.

### 4.1. Kompozitinių medžiagų su anglies nano dalelėmis voltamperinės ir varžos charakteristikos

Tirtų kompozitinių medžiagų su anglies nano dalelėmis voltamperinės charakteristikos pateiktos 4.1.1 pav. Matavimai buvo atlikti kambario temperatūroje – 295 K.



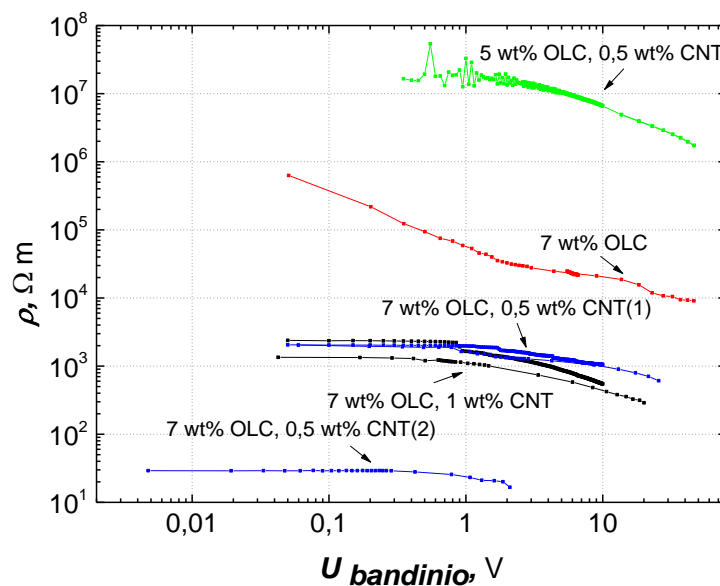
4.1.1 pav. Kompozitų su anglies nano dalelėmis voltamperinės charakteristikos (kambario temperatūroje). Išnašoje skaičiai 1, 2, 3 reiškia matavimų eiliškumą.

Iš pateiktų voltamperinių charakteristikų matome, kad bandiniu tekanti srovė yra proporcinga įtampai, tačiau priklausomybė nėra visai tiesinė. Pastebėta, kad tiriamųjų kompozitinių medžiagų struktūra nėra susitvarkiusi, ir jų voltamperinės charakteristikos kinta laike veikiant juos įtampa. Tai galime teigti iš atliktų matavimų skirtingais laiko tarpais. Didžiausias kitimas buvo stebimas bandiniui su 7 wt % OLC ir 1 wt % CNT užpildu (4.1.1 pav.

išnaša). Atliekant pirmąjį matavimą skaitmeniniu analizatoriumi, esant 1 V įtampai buvo stebimas nedidelis šuoliškas srovės padidėjimas. Matuojant multimetru (tai antrasis matavimas) jo nebuvo pastebėta. Ir trečiasis matavimas buvo atliktas vėl analizatoriumi keičiant bandinio įtampą dviem kryptimis: didinant ir mažinant. Šuolio vėl nebuvo stebima. Tačiau atliekant vis naują matavimą galime stebėti, kad auga bandinio laidumas: teka didesnė srovė esant tai pačiai bandinio įtampai. Galima teigti, kad kompozitinėje medžiagoje vyksta negrįžtami struktūros kitimo procesai, bandinį veikiant įtampa. Labiausiai tai stebima bandinyje, kur yra didžiausia (1 wt %) anglies nano vamzdelių koncentracija.

Bandinių, kurių sudėtyje yra anglies nano vamzdelių, voltamperinės charakteristikos polinkis keičiasi maždaug ties 2 V įtampa: esant mažesnei įtampai charakteristika yra statesnė, nei viršijus ją (4.1.1 pav.). Atvirkščiai yra bandiniui, kurio kompozitinės medžiagos užpildas yra tik svogūno pavidalo anglies nano dalelės. Todėl galima daryti prielaidą, kad didesnę įtaką kompozitinės medžiagos laidumui mažos įtampos srityje turi svogūno pavidalo anglies nano dalelės, nei anglies nano vamzdeliai.

Kompozicinių medžiagų su anglies nano dalelėmis savitosios varžos priklausomybės nuo įtampos kambario temperatūroje pateiktos 4.1.2 pav.



4.1.2 pav. Kompozitų su anglies nano dalelėmis savitosios varžos priklausomybės nuo įtampos (kambario temperatūroje).

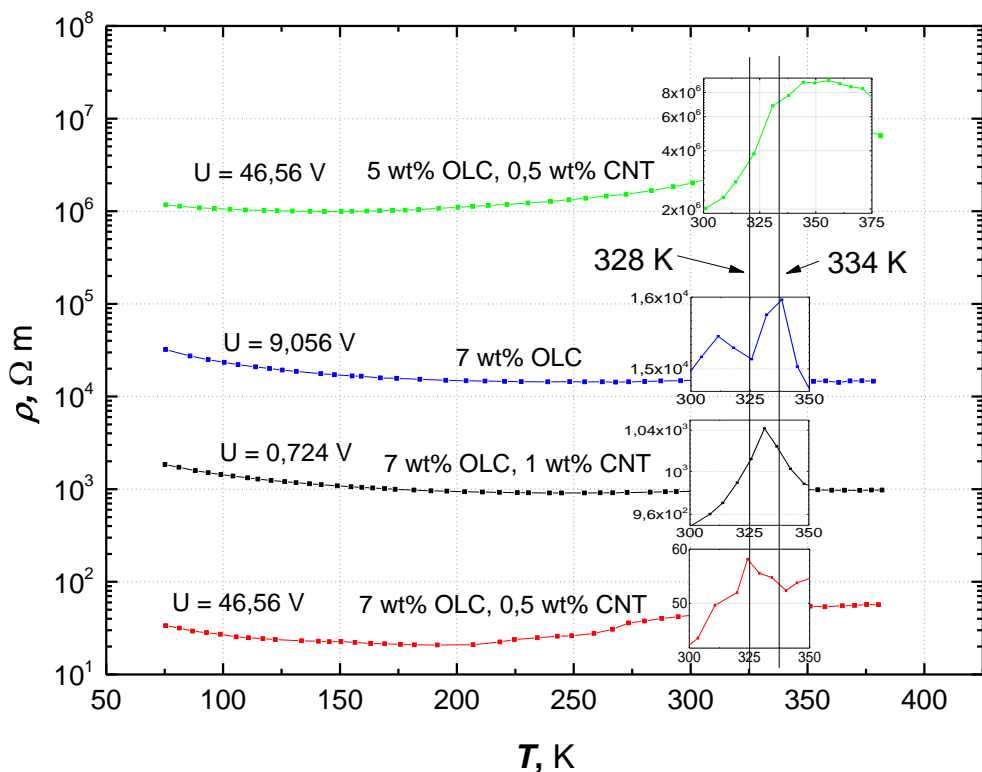
Iš gautų savitosios varžos priklausomybių nuo įtampos galima pasakyti, kad kambario temperatūroje tirtieji bandiniai yra puslaidininkiai ir, didinant įtampą, jų laidumas didėja. Didžiausias varžos kitimas stebimas kompozite, kurio užpildas yra tik svogūno pavidalo anglies nano dalelės. Ir šio bandinio varža mažėja visame tirtame įtampos intervale. Bandiniai turintys ir

svogūno pavidalo dalelių, ir anglies nano vamzdelių maždaug iki 1 V pasižymi pastovia varža (4.1.2 pav.).

Bandinys, kurio užpildas yra 7 wt % OLC ir 0,5 wt % CNT, buvo pramuštas esant 25 V įtampai. Pramušimo metu įvyko negrįžtami pokyčiai, kurių metu buvo stebima neigiama diferencialinė varža (4.1.1 ir 4.1.2 pav.: charakteristikos iki pramušimo pažymėtos (1), po pramušimo - (2)). Šie pokyčiai taip pat lėmė didelės amplitudės triukšmo generavimą, bet triukšmai bus aptarti kitame poskyryje. Pramušimo metu buvo pasiektas tam tikras laidumo lygis, kuris liko nepakitęs matuojant bandinio varžą antrą kartą (4.1.2 pav. šiam bandiniui pavaizduotos dvi kreivės).

Didžiausią įtaką tirtųjų kompozitų laidumui turi svogūno pavidalo anglies nano dalelių koncentracija. Anglies nano vamzdelių koncentracija medžiagos laidumą įtakoja nežymiai. Kompozitinės medžiagos su svogūno pavidalo anglies nano dalelėmis ir anglies nano vamzdeliais gali būti panaudojamos įtampos jutikliuose. Šių medžiagų įtaisus taip pat galima naudoti apsaugant elektroniką nuo įtampos šuolių, tačiau tokie įtaisai būtų vienkartiniai. Kadangi tirtuosiuose kompozituose pramušimo metu stebima generacija, jie gali būti panaudojami ir signalų generavimui (apie tai buvo minėta 1.6 skyriuje [34]).

Kompozitinių medžiagų su daugiasieniais anglies nano vamzdeliais ir svogūno pavidalo anglies nano dalelėmis savitosios varžos priklausomybės nuo temperatūros pateiktos 4.1.3-4 pav.

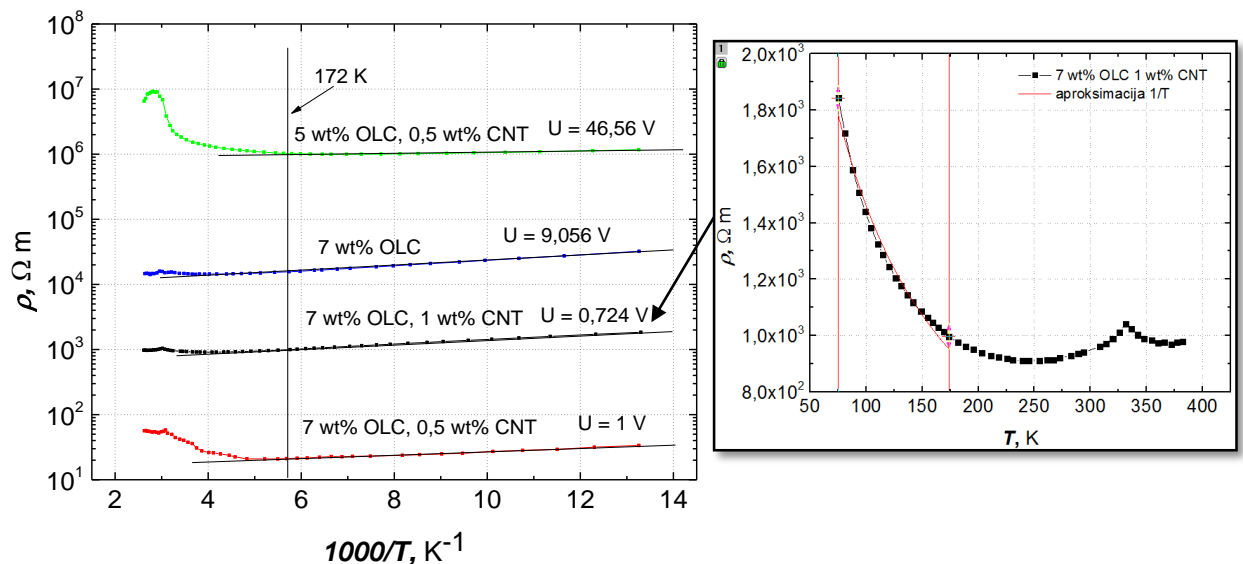


4.1.3 pav. Kompozitų su anglies nano dalelėmis savitosios varžos priklausomybės nuo temperatūros

Bandinių savitosios varžos priklausomybės nuo temperatūros buvo matuotos esant kiekvienam bandiniui skirtingai, bet visame temperatūros intervale pastoviai įtampai. Bandinio, kurio varža yra didžiausia (užpildas: 5 wt % OLC ir 0,5 wt % CNT), temperatūrinės charakteristikos buvo matuotos esant 56 V įtampai. Taip pat ne maža varža pasižymėjo ir bandinys su 7 wt % OLC užpildu - jo temperatūriniai matavimai buvo atlikti esant 9 V įtampai. Kitų dviejų bandinių charakteristikos išmatuotos esant 1 V įtampai. Matavimai atlikti temperatūros intervale nuo 75 K iki 390 K.

Visų tirtų bandinių savitosios varžos priklausomybių nuo temperatūros pobūdis yra panašus, ir skiriasi tik savitosios varžos dydis (4.1.3 pav.). Visų bandinių charakteristikose stebimas tam tikras varžos maksimumas temperatūros intervale nuo 328 K iki 324 K (4.1.3 pav. išdidintos grafiko sritys 300 K - 350 K temperatūros intervale). Kadangi tirtų kompozitinių medžiagų užpildai buvo skirtingos sudėties, tai galima teigti, kad šis varžos pokytis vyksta dėl kompozito rišamosios medžiagos (poliuretano) savybių pokyčio.

Temperatūros intervale nuo 75 K iki 175 K tirtųjų kompozitų savitoji varža yra atvirkščiai proporcinga temperatūrai (4.1.3 pav.). Kiekvieno kompozito varžos priklausomybės nuo temperatūros buvo aproksimuotos atvirkštinės temperatūros, atvirkštinės temperatūros kvadratu ir atvirkštinės temperatūros kubu funkcijomis. Geriausiai tikusi aproksimacija yra atvirkštinės temperatūros (4.1.3 pav. išnaša).



4.1.3 pav. Kompozitų su anglies nano dalelėmis savitosios varžos priklausomybės nuo temperatūros

Temperatūrinių charakteristikų analizė rodo, kad tirtosios kompozitinės medžiagos gali būti naudojamos automatinuose jungikliuose, kurie turi būti įjungti/išjungti pasiekus tam tikrą temperatūrą (tirtųjų medžiagų atveju - 328 K - 324 K intervale).

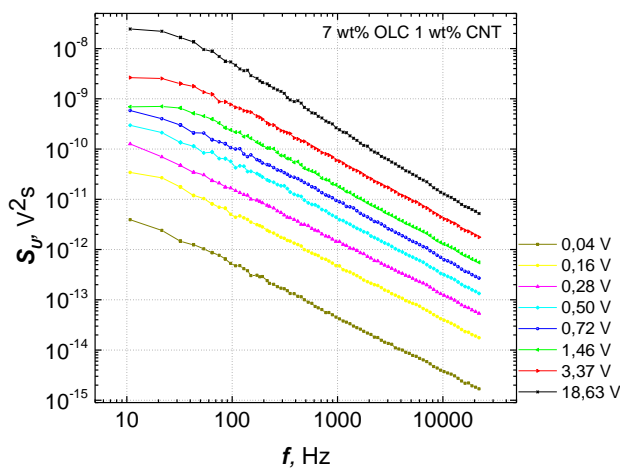
## 4.2. Kompozitinių medžiagų su anglies nano dalelėmis elektrinės fliktuacijos

Šiame poskyryje pateiktos elektrinių triukšmų charakteristikos, kurios padeda įvertinti kompozitinės medžiagos struktūros stabilumą ir savųjų triukšmų lygį, atskleisti medžiagoje vykstančius fizikinius procesus.

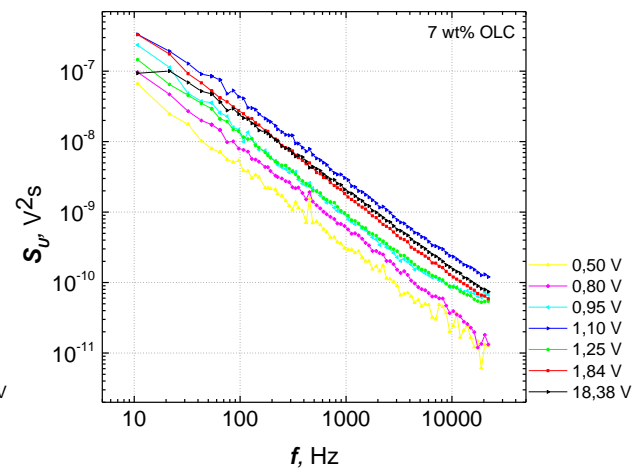
Tirtųjų kompozitinių medžiagų su anglies nano dalelėmis elektrinių triukšmų įtampos fliktuacijų spektrai išmatuoti pastovioje temperatūroje (295 K) pateikti 4.2.1-5 pav., o spektrinių tankių priklausomybės nuo įtampos 86 Hz dažniui - 4.2.6 pav.

Elektrinio kompozitinių medžiagų su anglies nano dalelėmis triukšmo spektrai, kurie buvo matuoti esant pastoviai 295 K temperatūrai, susideda iš  $1/f$ ,  $1/f^\gamma$ , Lorencio tipo spektro dedamųjų. Bandiniuose su užpildais 5 wt % OLC ir 0,5 wt % CNT, 7 wt % OLC ir 1 wt % CNT ir 7 wt % OLC visame dažnių intervale stebimas  $1/f$  triukšmas tai galime stebėti pav. 4.2.1, 2, 4, 5.  $1/f^\gamma$  triukšmą kompozitinėse medžiagose su CNT dažniausiai lemia dvi priežastys: pirma, krūvininkų pernaša grafeno sluoksnyje; antra, defektai kompozitinėje struktūroje.

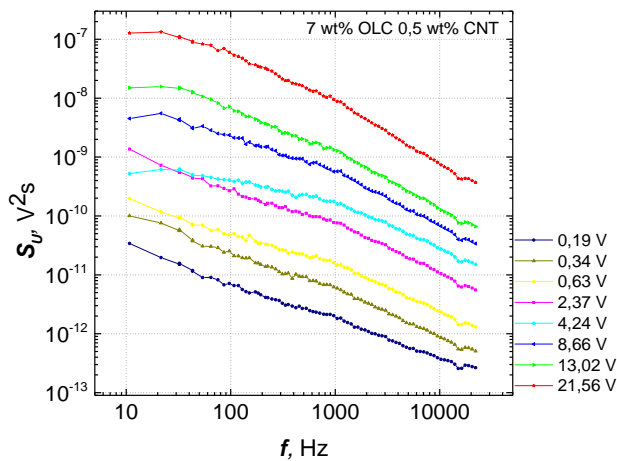
Lyginant bandinius tarpusavyje pastebėta, kad didesnę įnašą triukšmų intensyvumui turi svogūno pavidalo anglies nano dalelių koncentracija. Anglies nano vamzdelių koncentracijos pokytis nuo 0,5 wt% iki 1 wt% lemia maždaug viena eile mažesnę įtampos fliktuacijų spektrinį tankį (4.2.1 ir 4.2.3 pav.).



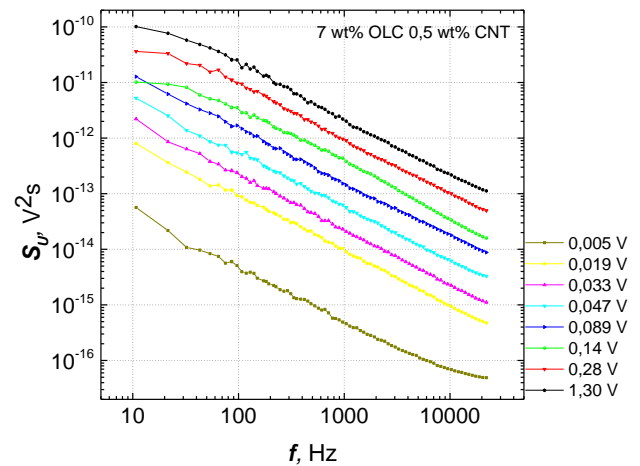
4.2.1 pav. Kompozitinės medžiagos su 7 wt % OLC ir 1 wt % CNT įtampos fliktuacijų spektrai skirtingoms įtampoms (kambario temperatūroje).



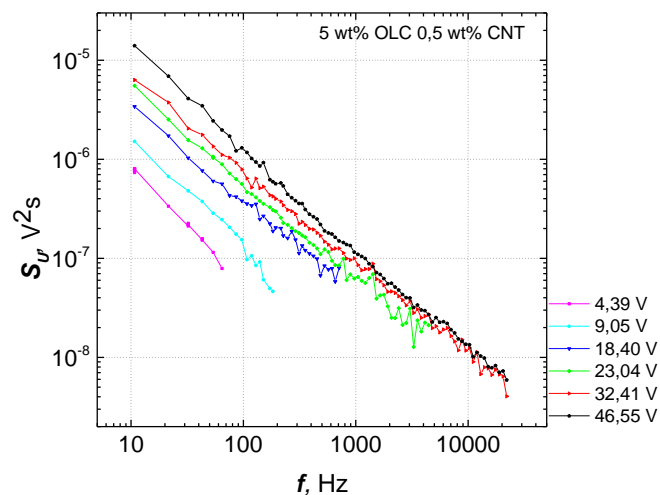
4.2.2 pav. Kompozitinės medžiagos su 7 wt % OLC įtampos fliktuacijų spektrai skirtingoms įtampoms (kambario temperatūroje).



4.2.3 pav. Kompozitinės medžiagos su 7 wt % OLC ir 0,5 wt % CNT įtampos fliuktuacijų spektrai skirtingoms įtampoms (kambario temperatūroje).



4.2.4 pav. Kompozitinės medžiagos su 7 wt % OLC ir 0,5 wt % CNT įtampos fliuktuacijų spektrai skirtingoms įtampoms (kambario temperatūroje).

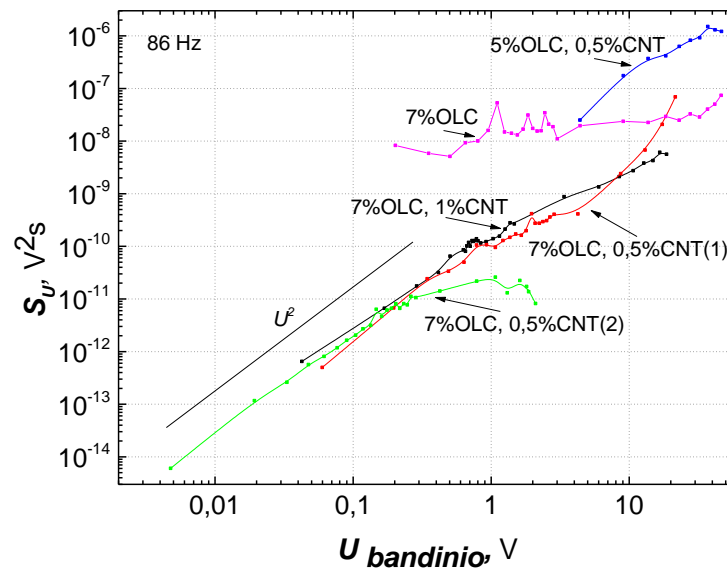


4.2.5 pav. Kompozitinės medžiagos su 5 wt % OLC ir 0,5 wt % CNT įtampos fliuktuacijų spektrai skirtingoms įtampoms (kambario temperatūroje).

Svogūno pavidalo anglies nano dalelių koncentracijos pokytis 1 wt% proporcingai pakeičia triukšmų lygį per vieną dekadą (liginti pav. 4.2.3 su pav. 4.2.5). Bandiniai su mažesniu nano vamzdelių ir svogūno pavidalo nano dalelių tankiu turi didesnę  $1/f$  triukšmo spektrinio tankio lygį. Tai buvo pastebėta ir kituose tyrimuose [44]. Taip pat galima teigti, kad bandiniai, pasižymintys didesne varža, pasižymi ir didesniu triukšmo lygiu.  $1/f$  triukšmas yra veiksnys, ribojantis medžiagos panaudojimą jutiklių gamybai, nes riboja tokių jutiklių jautrį.

Bandinys su 7 wt % OLC ir 0,5 wt % CNT pasižymėjo ir Lorencio tipo spektru, kuris yra būdingas generaciniams – rekombinaciniams vyksmams (4.2.3 pav, kreivė ties 4,24 V įtampa).

Tačiau įvykus pramušimui, minėtam 4.1 poskyryje, šio bandinio triukšmų spektrinio tankio lygis nepakito, o fliuktuacijų pobūdis visoje tirtoje įtampos srityje tapo  $1/f$  (4.2.3 pav.).



4.2.6 pav. Elektrinio triukšmo įtampos fliuktuacijų spektrinio tankio priklausomybės nuo įtampos (kambario temperatūroje, 86 Hz dažniui).

Visų tirtųjų bandinių elektrinio triukšmo įtampos fliuktuacijų spektrinio tankio priklausomybės nuo įtampos, išskyrus kompozitą, kurio užpildas yra tik svogūno pavidalo nano dalelės, yra panašios: spektrinis tankis yra proporcingas  $U^2$  (4.2.6 pav.). Iš 4.2.6 pav. matome, kad svogūno pavidalo anglies nano dalelių užpildas kompozitinėje medžiagoje lemia labai silpną elektrinių fliuktuacijų kitimą kintant įtampai. Taigi anglies nano vamzdeliai lemia varžos fliuktuacijas, kurioms būdingas spektrinio tankio proporcingumas įtampos kvadratui.

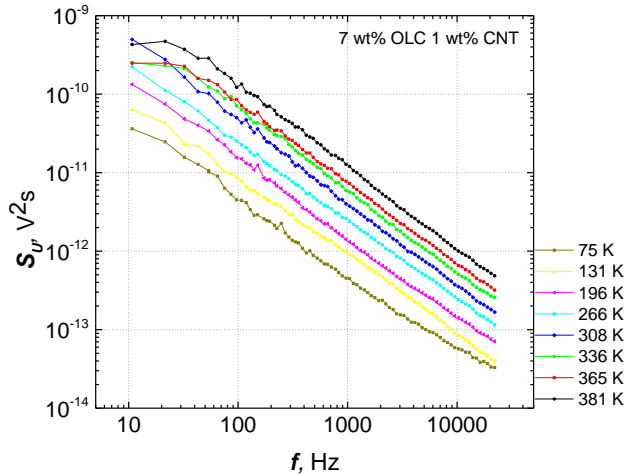
Bandinys su 7 wt % OLC ir 1 wt % CNT užpildu, įtampai artėjant prie pramušimo įtampos (viršijus 5 V), pasižymėjo staigiu triukšmų augimu, atitinkančiu  $U^3$  dėsnį (4.2.5 pav. kreivė pažymėta(1)). Pramušimo metu buvo stebima stipri triukšmų generacija. Tokie bandiniai gali būti panaudoti signalo generavimui pasiekus tam tikrą įtampos lygį.

Kompozitinių medžiagų su anglies nano dalelėmis temperatūrinės elektrinio triukšmo charakteristikos, išmatuotos esant pastoviai įtampai, pateiktos 4.2.7-11 pav. 4.2.12-13 pav. pavaizduota triukšmų spektrinio tankio priklausomybė nuo savitosios varžos.

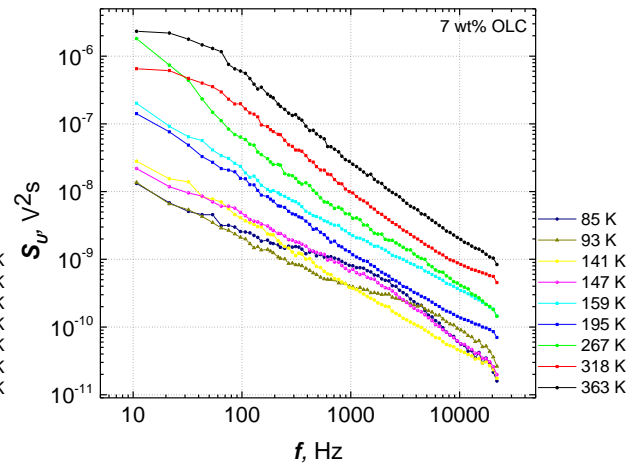
Tirtųjų kompozitinių medžiagų su anglies nano dalelėmis elektrinių fliuktuacijų spektrai skirtingose temperatūrose susideda iš  $1/f$ ,  $1/f^\gamma$  ir Lorencio tipo spektrų. Bandinių, kurių užpildas yra svogūno tipo anglies nano dalelės ir anglies nano vamzdeliai, visame tirtame temperatūros intervale triukšmų spektrinis tankis pasižymi  $1/f$  ir  $1/f^\gamma$  tipo spektrais (4.2.7, 4.2.9 ir 4.2.10 pav.).



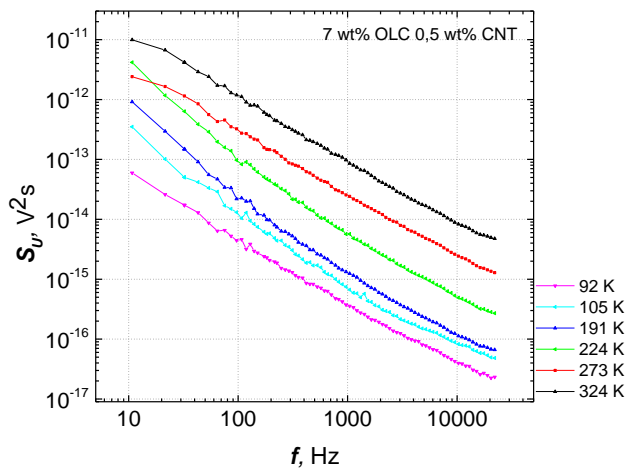
Kompozito, kurio užpildas yra tik svogūno pavidalo anglies nano dalelės, charakteristikose žemos temperatūros srityje (žemiau 160 K) išryškėja generacinių – rekombinacinių fliktuacijų dedamoji – stebimas Lorencio tipo spektras (4.2.8 pav.). Būdingas stebimų generacinių – rekombinacinių vyksmų relaksacinis dažnis yra keletas kilohercų. Intensyvūs generaciniai – rekombinaciniai triukšmai rodo didesnę bandinio defektiškumą.



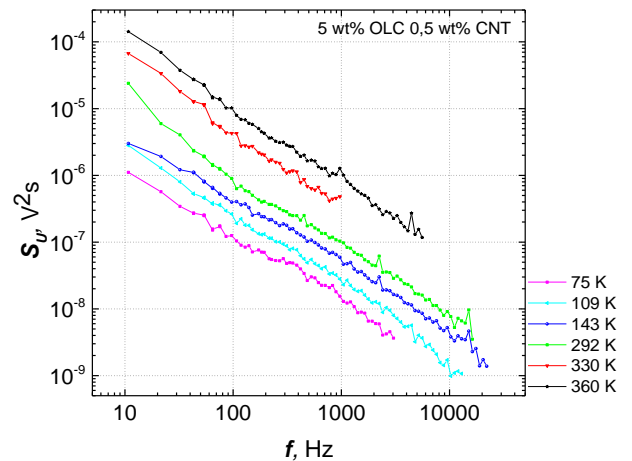
4.2.7 pav. Kompozitinės medžiagos su 7 wt % OLC ir 1 wt % CNT įtampos fliktuacijų spektrai skirtingoms temperatūros vertėms (įtampa – 0,724 V).



4.2.8 pav. Kompozitinės medžiagos su 7 wt % OLC įtampos fliktuacijų spektrai skirtingoms temperatūros vertėms (įtampa – 9,056 V).



4.2.9 pav. Kompozitinės medžiagos su 7 wt % OLC ir 0,5 wt % CNT įtampos fliktuacijų spektrai skirtingoms temperatūros vertėms (įtampa – 1 V).

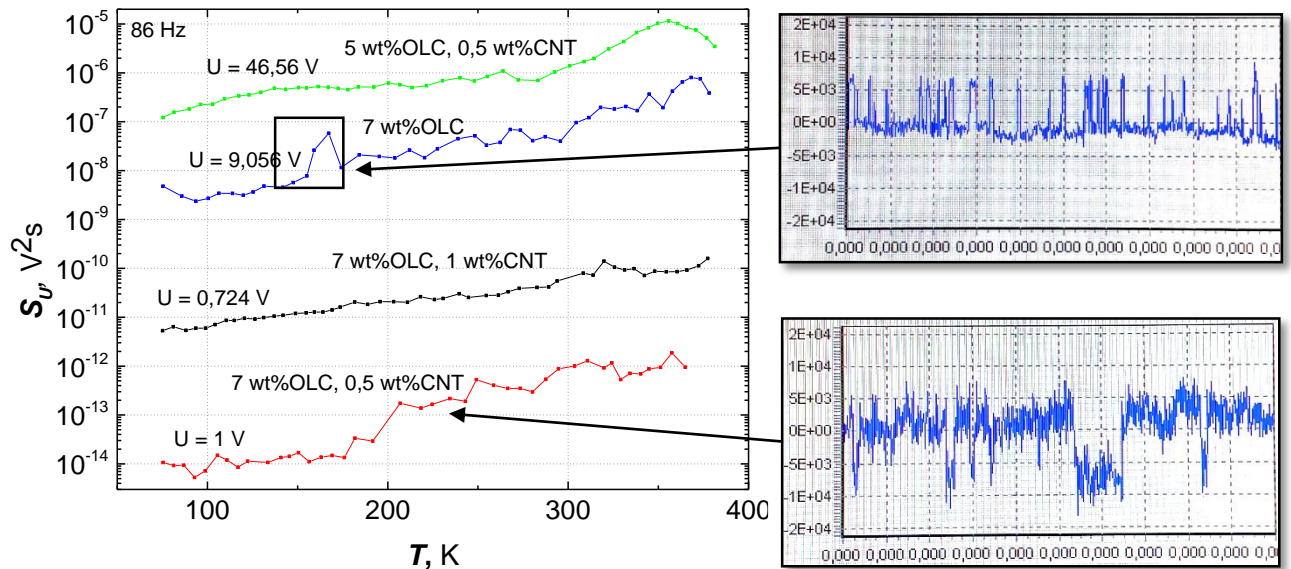


4.2.10 pav. Kompozitinės medžiagos su 5 wt % OLC ir 0,5 wt % CNT įtampos fliktuacijų spektrai skirtingoms temperatūros vertėms (įtampa – 46,56 V).

Elektrinių triukšmų įtampos fliktuacijų spektrinis tankis visame tirtame temperatūros intervale tolydžiai auga didėjant temperatūrai (4.2.11 pav.). Varžos temperatūrinėse



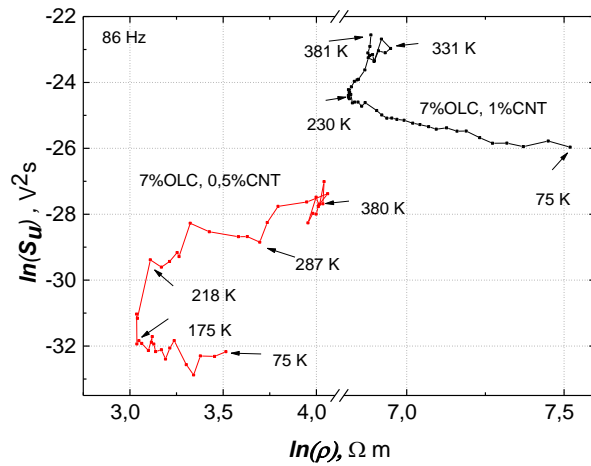
priklausomybėse (4.1.3 pav.) buvo stebimas netolygumas temperatūros intervale nuo 328 K iki 334 K. Tačiau triukšmų charakteristikose šiame temperatūros intervale nieko nestebima. Todėl galima sakyti, kad įvykstant matricos plėtimuisi dėl temperatūros, laidžių anglies nano dalelių struktūra kompozite nekinta ir neatsiranda naujų defektų.



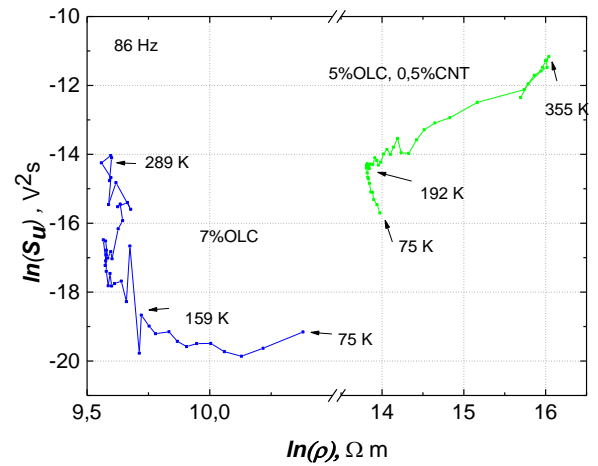
4.2.11 pav. Elektrinio triukšmo įtampos fluktuacijų spektrinio tankio priklausomybė nuo temperatūros fiksuotam 86 Hz dažniui.

Kompozitai su užpildais 7 wt % OLC ir 0,5 wt % CNT, 7 wt % OLC pasižymėjo nestabiliu triukšmo spektrinio tankio didėjimu - buvo stebimas impulsinis triukšmas (4.2.11 pav.). Kompozitas su 7 wt % OLC turėjo nežymų triukšmų padidėjimą ties 165 K - šioje srityje buvo stebimi pavieniai impulsiniai triukšmai. Tokie impulsai dažniausiai stebimi esant pavieniams krūvininkų pagavimo centrams. Ties šia temperatūra pakito ir triukšmų pobūdis: Lorencio tipo spektro dedamoji išnyko, ir liko tik  $1/f$ . Kompozitas su 7 wt % OLC ir 0,5 wt % CNT pasižymėjo kitokio pobūdžio impulsiniu triukšmu (4.2.11 pav.). Toks impulsinis triukšmas atsiranda dėl dviejų nepriklausomų krūvininkų pagavimo centrų [37]. Tokį triukšmą gali lemti anglies nano vamzdelių gardelės dislokacijos. 4.2.12 ir 4.2.13 paveiksluose pavaizduota triukšmo intensyvumas kitimas kintant bandinio varžai (kintant temperatūrai). Didžiausi triukšmų spektrinio tankio pokyčiai stebimi tuomet, kai bandinio varža nuo temperatūros nepriklauso. Ryškiausiai tai stebima kompozitinėje medžiagoje su 7 wt % OLC užpildu nuo 160 K iki 289 K (4.2.13 pav.). Šiuose temperatūros intervaluose pastebėti ir didžiausi triukšmo charakteristikų pokyčiai: generacines-rekombinacines fluktuacijas užgožia  $1/f$  triukšmas. Kompozito su 7 wt % OLC ir 0,5 wt % CNT ir kompozito su 7 wt % OLC elektrinių triukšmų spektrinio tankio bendra kreivės tendencija yra:

triukšmas mažėja didėjant bandinio savitosios varžos natūriniam logaritmui. Šios priklausomybės parodo, ties kokia temperatūra keičiasi triukšmo charakteristikų pobūdis.



4.2.12 pav. Triukšmų spektrinio tankio priklausomybės nuo bandinio savitosios varžos (86 Hz).



4.2.13 pav. Triukšmų spektrinio tankio priklausomybės nuo bandinio savitosios varžos (86 Hz).

## Išvados

1. Ištyrus kompozitinių medžiagų su anglies nano dalelėmis charakteristikas nustatyta, kad svogūno pavidalo anglies nano dalelių koncentracija turi didesnę įtaką kompozito laidumui nei anglies nano vamzdelių koncentracija.
2. Tirtųjų kompozitinių medžiagų su anglies nano dalelėmis savitosios varžos temperatūrinės charakteristikos gerai aproksimuojamos  $1/T$  dėsnio temperatūros srityje nuo 75 K iki 175 K. O savitosios varžos maksimumas temperatūros intervale nuo 328 K iki 334 K yra susijęs su poliuretano matricos šiluminiu plėtimusi.
3. Kompozitinėse medžiagose su anglies nano dalelėmis elektrinės fliuktuacijos susideda iš  $1/f^a$  triukšmo ir generacinių - rekombinacinių fliuktuacijų. Įtampos fliuktuacijų spektrinis tankis yra proporcingas įtampos kvadratui – triukšmo priežastis yra varžos fliuktuacijos.
4. Žemos temperatūros srityje stebimos Lorencio tipo triukšmų spektro dedamosios ir impulsinis triukšmas rodo, kad vyksta intensyvūs generaciniai – rekombinaciniai vyksmai per pavienius krūvininkų pagavimo centrus. Svogūno pavidalo anglies nano dalelės kompozitinėje medžiagoje žemoje temperatūroje pasižymi pavienių kvantinių taškų savybėmis.

## Literatūra

- [1] Endo, M.; PhD thesis, Nagoya University, Japan, (1978).
- [2] W. R. DAVIS, R. J. SLAWSON & G. R. RIGBY. "An Unusual Form of Carbon" JOURNAL Nature 171, 756 (25 April 1953).
- [3] Meyyappan, M.; "Carbon nanotubes science and applications"; CRC Press: Boca Raton, FL, (2005).
- [4] Harris, P. J. F.; "Carbon nanotubes and related structures new materials for the twenty-first century"; Cambridge University Press: Cambridge, (2001).
- [5] Kataura, H.; Kumazawa, Y.; Maniwa, Y.; Umezu, I.; Suzuki, S.; Ohtsuka, Y.; Achiba, Y.; "Optical properties of single-wall carbon nanotubes", Synthetic Metals 103 (1-3), 2555-2558, (1999).
- [6] Wu, H. L.; Ma, C. C. M.; Yang, Y. T.; Kuan, H. C.; Yang, C. C.; Chiang, C. L.; "Morphology, electrical resistance, electromagnetic interference shielding and mechanical properties of functionalized MWNT and poly(urea urethane) nanocomposites", Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics 44 (7), 1096-1105, (2006).
- [7] Andrews, R.; Jacques, D.; Qian, D. L.; Rantell, T.; "Multiwall carbon nanotubes: Synthesis and application", Accounts of Chemical Research 35 (12), 1008-1017, (2002).
- [8] Kumar, S.; Dang, T. D.; Arnold, F. E.; Bhattacharyya, A. R.; Min, B. G.; Zhang, X. F.; Vaia, R. A.; Park, C.; Adams, W. W.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E.; Ramesh, S.; Willis, P. A.; "Synthesis, structure, and properties of PBO/SWNT composites", Macromolecules 35 (24), 9039-9043, (2002).
- [9] O'Connell, M. J.; "Carbon nanotubes properties and applications"; CRC Taylor & Francis: Boca Raton, (2006).
- [10] Coleman, J. N.; Khan, U.; Blau, W. J.; Gun'ko, Y. K.; "Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites", Carbon 44 (9), 1624-1652, (2006).
- [11] С. Н. Колокольцев. Углеродные материалы: свойства, технологии, применения. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», (2012).
- [12] B.S. Sreeja, S.Radha. „Optimized 2.4GHz voltage controlled oscillator with a high-Q MWCNT network-based pulse-shaped inductor“ Microelectronics Journal p. 1 – 12 (2012)
- [13] Tuo Li, Xiaowei Liu, Changchun Dong, Liang Yin. Single chip integration of MWCNTs/SiO<sub>2</sub> thin film humidity sensor based on standard CMOS IC process Microelectronics Journal p. 155 – 158 (2014).
- [14] П. Н. Дьячков. “Электронные свойства и применение нанотрубок” Москва, Бином, Лаборатория знаний, (2012).
- [15] D. S. Vychanok, A. G. Paddubskaya, P. P. Kuzhir, S. A. Maksimenko, C. Brosseau, J. Macutkevicius, and S. Bellucci. “A study of random resistor-capacitor-diode networks to assess

the electromagnetic properties of carbon nanotube filled polymers.” *Applied physics letters* 103, 243104 (2013).

- [16] А. А. Захарченко, Б. К. Петров, Е. Н. Бормонтов “Структурные характеристики однослойных углеродных нанотрубок” *Журнал: Вестник Воронежского государственного технического университета* Выпуск № 8, том 5 (2009).
- [17] Nano News Net “Трехстенные углеродные нанотрубки могут быть гораздо полезнее одностенных“ (22 февраля, 2013).
- [18] Maciej Olek. Desertation „Carbon nanotube composites – mechanical, electrical, and optical properties“ (2006).
- [19] Томишко М.М., Алексеев А.М., Томишко А.Г., Клинова Л.Л., Путилов А.В. Демичева О.В., Шклярова Е.И., Чмутин И.А., Балаклиенко Ю.М., Мармер Э.Н. Шило Д.В. *Нанотехника, Российский химический журнал*, № 1, с. 10—15, (2004).
- [20] Huang, Z. P.; Carnahan, D. L.; Rybczynski, J.; Giersig, M.; Sennett, M.; Wang, D. Z.; Wen, J. G.; Kempa, K.; Ren, Z. F.; "Growth of large periodic arrays of carbon nanotubes", *Applied Physics Letters* 82 (3), 460-462, (2003).
- [21] Zhou, W.; Ooi, Y. H.; Russo, R.; Papanek, P.; Luzzi, D. E.; Fischer, J. E.; Bronikowski, M. J.; Willis, P. A.; Smalley, R. E.; "Structural characterization and diameter-dependent oxidative stability of single wall carbon nanotubes synthesized by the catalytic decomposition of CO", *Chemical Physics Letters* 350 (1-2), 6-14, (2001).
- [22] Journet, C.; Bernier, P.; "Production of carbon nanotubes", *Applied Physics A-Materials Science & Processing* 67 (1), 1-9, (1998).
- [23] Journet, C.; Maser, W. K.; Bernier, P.; Loiseau, A.; delaChapelle, M. L.; Lefrant, S.; Deniard, P.; Lee, R.; Fischer, J. E.; "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique", *Nature* 388 (6644), 756-758, (1997).
- [24] Kokai, F.; Koshio, A.; Shiraishi, M.; Matsuta, T.; Shimoda, S.; Ishihara, M.; Koga, Y.; Deno, H.; "Modification of carbon nanotubes by laser ablation", *Diamond and Related Materials* 14 (3-7), 724-728, (2005).
- [25] Thostenson, E. T.; Ren, Z. F.; Chou, T. W.; "Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review", *Composites Science and Technology* 61 (13), 1899-1912, (2001).
- [26] J. Macutkevic, P. Kuzhir, A. Paddubskaya, S. Maksimenko, J. Banys, A. Celzard, V. Fierro, S. Bistarelli, A. Cataldo, F. Micciulla and S. Bellucci “Electrical transport in carbon black-epoxy resin composites at different temperatures” *J. Appl. Phys.* v. 114, pp. 033707 (9), (2013).
- [27] Rumiana Kotsilkova, Evgeni Ivanov, Dmitry Bychanok, Alesya Paddubskaya, Marina Demidenko, Jan Macutkevic, Sergey Maksimenko, Polina Kuzhir „Effects of sonochemical modification of carbon nanotubes on electrical and electromagnetic shielding properties of epoxy composites“ *Journal Composites Science and Technology* 106 (2015).

- [28] Chung, D. D. L. "A review of exfoliated graphite". *Journal of Materials Science*. 51 (1): 554–568, (2015).
- [29] Abdelkader, A. M.; Cooper, A. J.; Dryfe, R. A. W.; Kinloch, I. A. "How to get between the sheets: a review of recent works on the electrochemical exfoliation of graphene materials from bulk graphite". *Nanoscale*. 7 (16), (2015).
- [30] Kurzweil accelerating intelligence news „More-efficient solar-powered steam“ (July 22, 2014).
- [31] Armada X., Herlina N., Voicub I., Cauchetiera M. „Fullerene synthesis by laser pyrolysis of hydrocarbons“ *J. Phys. and Chem. Solids*. 58, No 11. - P. 1853-1859 (1997).
- [32] Galveza A., Herlin-Boime N., Reynaudb C. et al „Carbon nanoparticles from laser pyrolysis“ *Carbon* - 40, No 15. - P. 2775-2789, (2002).
- [33] Chen X. H., Deng F. M., Wang J. X. et al. „New methods of carbon onion growth by radio-frequency plasmaenhanced chemical vapor deposition“ *Chem. Phys. Lett.* - 336. - P. 201-204, (2001).
- [34] Vul Ya., Aleksenskiy A. E., Dideykin A. T. Detonation nanodiamonds: technology, properties and applications // *Nanosciences and Nanotechnologies in Encyclopedia of Life Support Systems*. — Oxford, UK, (2009).
- [35] Ieva Kranauskaite, Jan Macutkevicius, Juras Banys, Ewa Talik, Vladimir Kuznetsov, Nicholas Nunn and Olga Shenderova. „Synergy effects in the electrical conductivity behavior of onion-like carbon and multiwalled carbon nanotubes composites“ *Journal Phys. Status Solidi B* 252, No. 8, 1799–1803 (2015).
- [36] <http://abob.libs.uga.edu/bobk/caseof.html> žiūrėta 2017. 06. 03
- [37] V. Palenskis. *Fliktuacijos elektroninėse sistemose*. Vilnius: VU FF Radiofizikos katedra, p.322, (1998).
- [38] Биккенин Р. Р., Чесноков М. Н. *Теория электрической связи*. — М.: Издательский центр «Академия», 329, (2010).
- [39] Joseph F. Stephany. A theory of 1/f noise. *Journal of Applied Physics* 83, p. 3139, (1998).
- [40] Lumileds Lighting U.S., Technical Datasheet DS23 - Power Light source Luxeon Star, p.19, (2005).
- [41] D. Ursutiu, B. K. Jones. Low-frequency noise used as a lifetime test of LEDs. *Semiconductor Science and Technology* 11, p.1133 – 1135, (1996).
- [42] S. Hsu, R. J. Whitter, C. A. Mead. Physical model for burst noise in semiconductor devices. *Solid-State Electronics*, 13(7), p.1050 - 1070, (1970).
- [43] G. Blasquez. Excess noise sources due to defects in forward biased junctions. *Solid-State Electron*, 21(1112), p.1420 - 1430, (1978).

- [44] J. Xu, D. Abbott, Y. Dai.  $1/f$ ,  $g-r$  and burst noise used as a screening threshold for reliability estimation of optoelectronic coupled devices. *Microelectronics Reliability*, 40, p.170 - 180, (2000).
- [45] А.В. Якимов. “Физика шумов и флуктуаций параметров”, электронное учебное пособие, ст. 85, (2013).
- [46] X. L. Wu, A. van der Ziel, A. N. Birdas, A. D. van Rheenen. Burst type mechanisms in bipolar transistors. *Solid-state Electron*, 32 (11), p.1039 - 1042, (1989).
- [47] T. Kawaharaa, S. Yamaguchia, Y. Ohnob, K. Maehashib, K. Matsumotob, S. Mizutanic, K. Itakad, *Applied Surface Science* 267, 101 (2013).
- [48] T. Li, X. Liu, Ch. Dong, L. Yin, *Microelectronic Engineering* 119, 155 (2014).
- [49] P. G. Collins, M. S. Fuhrer, A. Zettl, *Appl. Phys. Lett.* 76, 894 (2000).
- [50] E. S. Snow, J. P. Novak, M. D. Lay, and F. K. Perkins, “ $1/f$  noise in single-walled carbon nanotube devices,” *App. Phys. Lett.*, vol.85, September 2004.
- [51] S. Soliveres, A. Hoffmann, F. Pascal, C. Delseny, M. S. Kabir, O. Nur, A. Salesse, M. Willander, and M. J. Deen, “Excess low frequency noise in single-wall carbon nanotube,” *Fluct. Noise Lett.*, vol. 6, 2006.
- [52] S. Soliveres, A. Hoffmann, F. Pascal, C. Delseny, A. Salesse, M. S. Kabir, S. Bengtsson, O. Nur, M. Willander, and M. J. Deen, “Low Frequency Noise in Contacted Single-Wall Carbon Nanotube,” *AIP Conf. Proc.*, Vol.780, pp. 462-465, 2005.
- [53] V. L. Kuznetsov, Yu. V. Butenko, A. L. Chuvilin, A. I. Romanenko, and A. V. Okotrub „Electrical resistivity of graphitized ultra-disperse diamond and onion-like carbon“ *Chem. Phys. Lett.* 336, 397 (2001).
- [54] J. Macutkevic, I. Kranauskaite, J. Banys, S. Moseenkov, V. Kuznetsov, and O. Shenderova, „Metal-insulator transition and size dependent electrical percolation in onion-like carbon/polydimethylsiloxane composites“ *J. Appl. Phys.* 115, 213702, (2014).
- [55] J. Macutkevic, D. Seliuta, G. Valusis, J. Banys, V. Kuznetsov, S. Moseenkov, and O. Shenderova, „High dielectric permittivity of percolative composites based on onion-like carbon“ *Appl. Phys. Lett.* 95, 112901 (2009).
- [56] Sennett, M.; Welsh, E.; Wright, J. B.; Li, W. Z.; Wen, J. G.; Ren, Z. F.; "Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polycarbonate", *Applied Physics A-Materials Science & Processing* 76 (1), 111-113, (2003).
- [57] Chen, W.; Tao, X. M.; Xue, P.; Cheng, X. Y.; "Enhanced mechanical properties and morphological characterizations of poly(vinyl alcohol)-carbon nanotube composite films", *Applied Surface Science* 252 (5), 1404-1409, (2005).
- [58] Sandler, J. K. W.; Kirk, J. E.; Kinloch, I. A.; Shaffer, M. S. P.; Windle, A. H.; "Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites", *Polymer* 44 (19), 5893-5899, (2003).

- [59] Shaffer, M. S. P.; Windle, A. H.; "Fabrication and characterization of carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composites", *Advanced Materials* 11 (11), 937-942, (1999).
- [60] Weisenberger, M. C.; Grulke, E. A.; Jacques, D.; Rantell, T.; Andrews, R.; "Enhanced mechanical properties of polyacrylonitrile/multiwall carbon nanotube composite fibers", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 3 (6), 535-539, (2003).
- [61] Zhang, X. F.; Liu, T.; Sreekumar, T. V.; Kumar, S.; Moore, V. C.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E.; "Poly(vinyl alcohol)/SWNT composite film", *Nano Letters* 3 (9), 1285-1288, (2003).
- [62] Zhang, X. F.; Liu, T.; Sreekumar, T. V.; Kumar, S.; Hu, X. D.; Smith, K.; "Gel spinning of PVA/SWNT composite fiber", *Polymer* 45 (26), 8801-8807, (2004).



Marina Tretjak

**Resistivity and low frequency noise characteristics of epoxy carbon composites**

Master thesis

**Summary**

The purpose of this work was to investigate resistivity and low frequency noise characteristics of composites with carbon nano particles.

Investigated materials were made with different concentration of multi-walled carbon nano tubes (MWCNT) and onion like carbon (OLC) in polyurethane matrix. The carbon nanostructures, which were investigated in this work, are semiconductors. Investigations were carried out in two steps. The first step: investigations were carried out at room temperature for a wide range of voltage. The second step: investigations were carried out at fixed voltage for a wide range of temperature (75 K - 365 K). Electrical noise spectra were measured in the frequency range from 10 Hz to 20 kHz.

Resistivity dependence on temperature for investigated materials is well approximated by  $1/T$  in temperature range from 75 K to 175 K. It was shown that onion like carbon particles have larger influence on the composite conductivity comparing to MWCNTs.

Electrical fluctuations of the investigated composites comprise from  $1/f$ ,  $1/f^\alpha$  and generation-recombination components.

The largest  $1/f^\alpha$  noise is in the lower frequency range (up to 1000 Hz) and over all frequency range has  $1/f^\alpha$  character. At certain temperature recombination – generation fluctuations were observed. Noise spectral density is proportional to the square of voltage. Therefore, noise is originated from resistance fluctuations.