

Vilniaus universitetas

Fizikos fakultetas

Taikomosios elektrodinamikos ir telekomunikacijų institutas

Frydrichas Mireckas

**DAUGIAFAZIŲ KOMPOZITŲ SU VIENASIENIAIS IR DAUGIASIENIAIS ANGLIES
NANOVAMZDELIAIS ŽEMADAŽNIO TRIUKŠMO CHARAKTERISTIKOS**

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Fotonikos ir nanotechnologijų studijų programa

Studentas

Frydrichas Mireckas

Darbo vadovė

dr. Sandra Pralgauskaitė

Recenzentas

dr. Edvardas Kazakevičius

Instituto direktorius

dr. Robertas Grigalaitis

Vilnius 2023

Turinys

Įvadas.....	3
1. Įvairios struktūros anglies nanodariniai.....	5
1.1. Grafenas.....	5
1.2. Anglies nanovamzdeliai.....	7
1.3. Anglies nanodalelių kompozitinės medžiagos.....	10
1.4. Krūvio pernašos reiškiniai anglies nanodalelių kompozituose.....	11
1.5. Daugiafaziai anglies nanodalelių kompozitai.....	14
2. Kompozituose su anglies nanodalelėmis stebimi triukšmai.....	16
2.1. Šiluminis triukšmas.....	16
2.2. $1/f$ triukšmas.....	17
2.3. Impulsinis triukšmas.....	19
2.4. Šratinis triukšmas.....	20
2.5. Generacinis–rekombinacinis triukšmas.....	21
2.6. Triukšmai anglies nanodalelių atsitiktiniuose tinkluose.....	23
3. Tiriamų kompozitinių medžiagų charakteristikos.....	25
4. Tyrimo metodika.....	28
4.1. Žemadažnio triukšmo charakteristikų matavimo metodai.....	28
4.2. Matuojamų triukšmų analizės metodai.....	29
4.3. Krūvio pernašos mechanizmų analizės metodai.....	31
4.4. Triukšmo spektrinio tankio komponentių analizės metodai.....	32
5. Rezultatai.....	33
5.1. Varžinės charakteristikos.....	33
5.2. Krūvio pernašos mechanizmų analizė.....	37
5.3. Įtampos fliktuacijos kambario temperatūroje.....	39
5.4. Temperatūrinės įtampos fliktuacijų charakteristikos.....	40
Išvados.....	44
Summary.....	45
Literatūros sąrašas.....	46
Priedai.....	55

Ivadas

Anglies nanodalelės – nanometrų eilės dydžio struktūros, sudarytos iš anglies atomų – yra didžiulio mokslo bendruomenės dėmesio sulaukę tyrimų objektai. Nuo pirmųjų mėginimų nagrinėti šias medžiagas, kai 1991 m. S. Iijima pirmasis apibūdino anksčiau pastebėtų anglies nanovamzdelių sintezę [1], ar 2004 m., kai A. Geim pavyko pakartotinai nuplėšiant plonus atomų sluoksnius nuo makroskopinio grafito paviršiaus gauti nanoskalės grafeną [2], iki dabartinių tyrimų bei taikymų, anglies nanodalelės domino mokslininkus dėl jų išskirtinės struktūros nulemtų charakteristikų – puikių elektrinių ir šiluminių laidžių, mechaninio tvirtumo, galimybės kurti struktūras kurios yra arba labai pralaidžios šviesai, arba gerai ją atspindinčios. [3, 4]

Norint efektyviai pritaikyti anglies nanodaleles, įprastai naudojamos ne pavienės ir grynos nanodalelės, o įvairūs junginiai, sudėtyje turintys nanodalelių [5]. Taip anglies nanodalelės yra stabilizuojamos, sudaroma galimybė šiuos objektus perkelti į makro– skalės lygmenį, kurį būtina pasiekti norint plačiau pritaikyti anglies nanodaleles, pavyzdžiui, saulės celių gamybos [6] ar elektros energijos kaupimo [7] tikslams. Viena iš tokių hibridinių anglies nanodalelių medžiagų kategorijų yra kompozitai, sudaromi nanodaleles patalpinus į polimerines matricas. Tokie kompozitai, apjungiantys anglies nanodaleles ir sąlyginai nesudėtingai – nereikalaujant aukšto slėgio ar temperatūros – iš tirpalų ruošiamus polimerus [8], jau dabar yra taikomi elektronikos srityje. [8, 9]

Viena iš anglies nanodalelių kompozitų ypatybių yra krūvio pernašos pobūdis kompozite. Kadangi medžiagos elektrinis laidis, o kartu ir kitos elektrinės savybės, yra susijusios su morfologine struktūra ir sudėtimi [10, 11], kiekvienas anglies nanodalelių kompozitas reikalauja tyrimų, nagrinėjančių šiuos sąryšius ir jų įtaką galimam medžiagos pritaikymui.

Šio darbo tikslas:

Ištirti daugiafazių kompozitinių medžiagų su vienasieniais ir daugiasieniais anglies nanovamzdeliais varžinių ir žemadažnio triukšmo charakteristikų ypatybes.

Šis darbas yra tęstinis: Frydrichas Mireckas, „Kompozitų su anglies nanodalelėmis žemadažnio triukšmo charakteristikos“, Fotonikos ir nanotechnologijų magistrinių studijų programos mokslo tiriamasis darbas (2022).

Dalis šio darbo rezultatų pristatyti 66-ojoje tarptautinėje konferencijoje konferencijoje *Open Readings 2023*: Mireckas, F. (2023) *Resistivity and Low-Frequency Noise Characteristics of Hybrid Composites with Carbon Nanotubes and Graphene*. 66th International Conference for Students of Physics and Natural Sciences.

Dėkoju dr. Jan Macutkevič už tyrimui suteiktus bandinius ir prof. dr. (HP) Jonui Matukui už patarimus atliekant matavimus.

1. Įvairios struktūros anglies nanodariniai

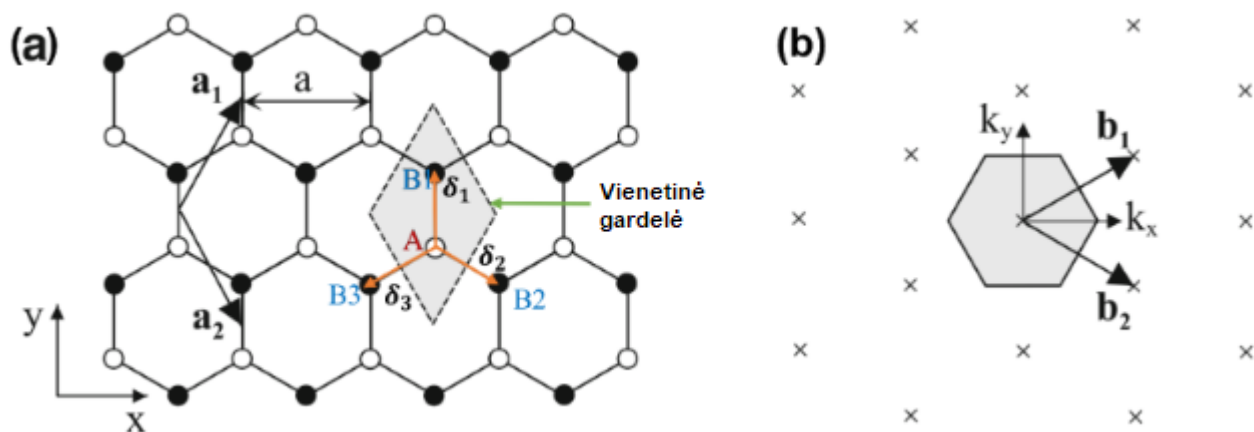
Šio darbo tiriamieji objektai yra kompozitinės medžiagos, sudarytos iš polimero ir anglies nanovamzdelių. Taigi, šiame skyriuje bus aptarti keli anglies nanodarinių tipai bei anglies nanodalelių kompozitai.

1.1. Grafenas

Šiame poskyryje pateikta grafeno ypatybių ir gamybos apžvalga.

Grafenas gali būti apibūdinamas kaip grafito monosluoksnis – dvidimensinė (2D) nanomedžiaga. Dengiant grafeno sluoksnius vieną ant kito, gauname daugiasluoksnės grafeno struktūras. Griežta universali riba, kurią peržengus daugiasluoksnė 2D nanomedžiaga tampa įprasta medžiaga (angl. *bulk material*) nėra nusakoma, nes ši riba keičiasi priklausomai nuo to, kokias nanomedžiagos ir įprastos medžiagos savybės lyginame tarpusavyje [12]. Elektrinių grafeno sluoksnių savybių atveju sakoma, kad struktūra gali būti laikoma grafenu tol, kol ji yra iki dešimties sluoksnių storio – peržengus šią ribą, stebimos grafitui būdingos elektrinės savybės [13, 14].

Grafenas pasižymi šešiakampiu (angl. *honeycomb*) anglies atomų išsidėstymų gardelėje. Gretimi atomai gardelėje yra susieti ryšiais, kurie pasižymi sp^2 hibridizacija [14]. Dėka kaimyninių anglies atomų ryšių sp^2 hibridizacijos, ryšiai grafeno gardelėje yra stipresni nei ryšiai tarp anglies atomų deimante. Dėl šios priežasties, monosluoksnis grafenas yra itin mechaniškai tvirtas – jo Jungo modulis gali siekti 1 TPa [15].



1.1.1 pav. (a) Grafeno kristalinės gardelės struktūra. Čia balti ir juodi taškai nurodo anglies atomus, esančius atitinkamai A ir B pozicijose. Pilka spalva pažymėta vienietinė gardelė. (b) Atvirkštinė grafeno gardelė, kur pilka spalva pažymėta Briliueno zona [16].

Monosluoksniu grafeno atveju, tarpas tarp laidumo ir valentinių juostų yra lygus nuliui dėl pusiau užpildytos π juostos, kuri įgalina laisvą elektronų judėjimą π -konjuguotoje struktūroje [13, 14, 17]. Dėl tokių struktūros ypatumų, grafenas pasižymi itin dideliu krūvininkų judriu [18, 19, 20] ir šiluminiu laidžiu [21]. Daugiasluoksniu grafeno struktūrose, atskirus grafeno monosluoksnius sieja Van der Valso ryšiai, elektronų pernaša tarp gretimų grafeno sluoksnių yra žymiai silpnesnė nei sluoksniu plokštumoje [13, 14, 22].

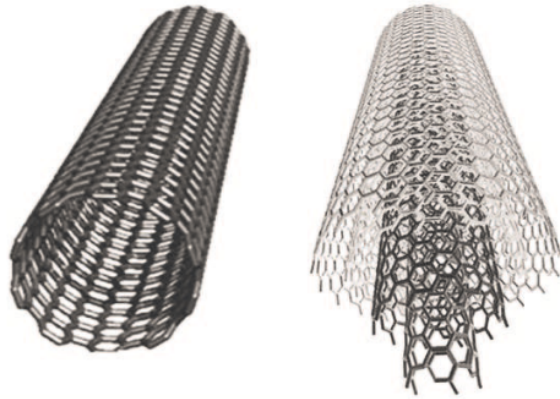
Pagrindiniai grafeno gamybos būdai yra:

- *Chemini nusodinimas iš garų fazės (CVD)*. Šio metodo metu, prekursorius – H_2/CH_4 dujų mišinys – yra įleidžiamas į reaktorių ir patekęs į karštąją zoną skyla į anglies radikalus ant metalinio padėklo paviršiaus, taip sudarydamas vieno ar kelių sluoksnių grafeną. Metalinis padėklas – dažnai tai yra nikelis ar varis, tačiau galimi ir kitų pereinamųjų metalų padėklai – veikia kaip katalizatorius ir taip pat lemia grafeno nusodinimo mechanizmą, o atitinkamai ir gaunamo sluoksniu kokybę. CVD metodas leidžia gaminti didelio ploto grafeno sluoksnius, tačiau jei grafenas yra perkeliamas nuo padėklo, ant kurio buvo užaugintas, tai gali pakenkti sluoksniu kokybei [23].
- *Epitaksinis auginimas ant silicio karbido (SiC) padėklo*. Šio metodo metu, SiC padėklas yra kaitinamas ir paviršiuje esantis silicis, kurio savitųjų garų slėgis yra didesnis nei anglies, sublimuoja, o likusi anglis sudaro grafeno sluoksniu, kurio struktūra atitinka padėklą. Šio metodo privalumas yra tai, kad gautą grafeno sluoksniu nebūtina perkelti ant kito padėklo – kadangi SiC yra puslaidininkis, gaunamos heterostruktūros gali būti pritaikomos elektronikos prietaisų gamybai jų neardant. Dėl aukštos proceso temperatūros, gaunami tvarkingi grafeno sluoksniu [24].
- *Eksfoliavimas*. Tai yra metodų kategorija, kurių metu grafeno sluoksniu yra gaunami atplėšiant jo sluoksnius nuo grafito paviršiaus. Tai gali būti mechaniniai procesai, kaip ankstyvasis atplėšimu lipnia juosta metodas, arba cheminiai procesai, kurių metu grynas ar modifikuotas grafitas yra paveikiamas įvairiais tirpikliais siekiant susilpninti Van der Valso ryšius tarp grafeno sluoksnių. Tada šie sluoksniu yra atskiriami tirpalą kaitinant, paveikiant ultragarsu ar elektriniu lauku [25].

1.2. Anglies nanovamzdeliai

Šiame poskyryje pateikta anglies nanovamzdelių ypatybių ir gamybos apžvalga.

Anglies nanovamzdeliai pagal jų struktūrą yra skirstomi į vienasienius (angl. *single-walled nanotubes*; *SWCNT*) ir daugiasienius (angl. *multi-walled nanotubes*; *MWCNT*).



1.2.1. pav. Skirtingų struktūrų anglies nanovamzdelių principinės schemas:

SWCNT (kairėje) ir MWCNT (dešinėje) [26].

Vienasienis anglies nanovamzdelis gali būti suvokiamas kaip grafeno sluoksnis, kuris yra susuktas į vamzdelį. Priklausomai nuo to, kaip šis vamzdelis yra susuktas, gaunami skirtingų tipų nanovamzdeliai (1.2.2 pav.) [27]. Šiuos tipus apibūdinti yra naudojamas chiraliskumo kampas θ , nusakomas pagal chiraliskumo vektoriaus \vec{C}_h koordinatės. Chiraliskumo vektorius \vec{C}_h yra apibrėžiamas kaip bazinių vektorių suma:

$$\vec{C}_h = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2, \quad (1.2.1)$$

kur \vec{a}_1 ir \vec{a}_2 yra grafeno gardelės baziniai vektoriai, o sveikųjų skaičių pora (m, n) yra chiraliskumo vektoriaus koordinatės. Šias koordinatės ir chiraliskumo kampą θ sieja sąryšis

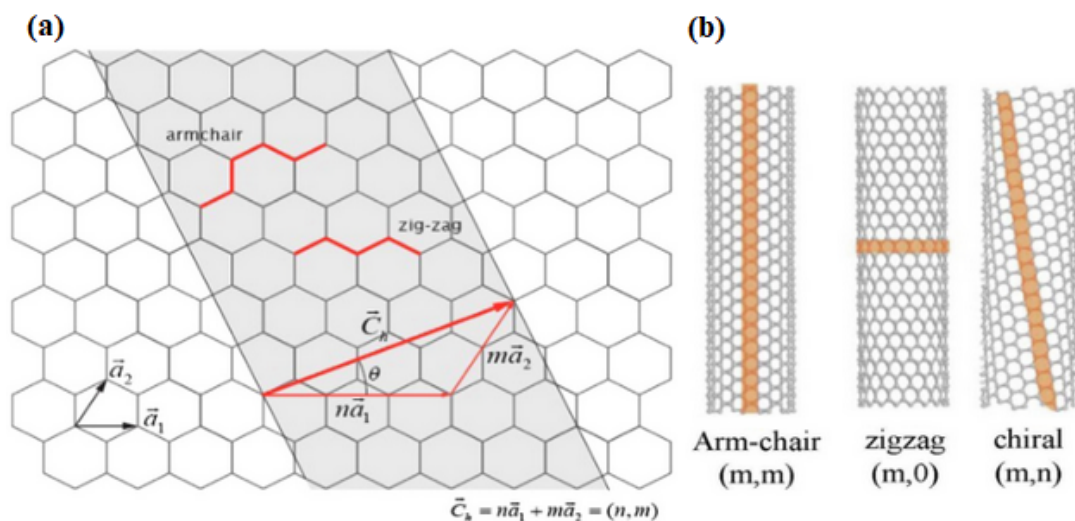
$$\theta = \arccos\left(\frac{2n+m}{2\sqrt{m^2+mn+n^2}}\right). \quad (1.2.2)$$

Pagal šio kampo dydį, SWCNT yra skirstomi į *armchair* ($\theta = 30^\circ$), *zigzag* ($\theta = 0^\circ$) ir *chiral* ($0^\circ < \theta < 30^\circ$) tipus (1.2.2(b) pav.).

Pagal chiraliskumo vektoriaus koordinatės taip pat galime nusakyti SWCNT diametrą:

$$d = \frac{a}{\pi} \sqrt{m^2 + mn + n^2}, \quad (1.2.3)$$

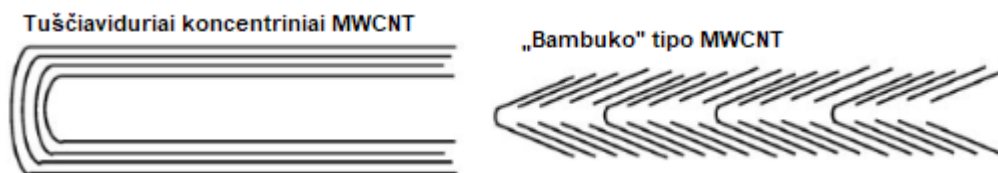
kur a – ryšio tarp dviejų anglies atomų ilgis, lygus 1,42 Å.



1.2.2. pav. Anglies nanovamzdelių struktūrinis modelis: (a) grafeno gardelės principinė diagrama; pilka spalva pažymėta sritis, atitinkanti gaunamą nanovamzdelį; (b) *armchair*, *zigzag* ir *chiral* tipo anglies nanovamzdeliai [27].

Taigi, žinodami chiralizmo vektorius koordinatės, galime nusakyti tiek anglies nanovamzdelio struktūrą, tiek jo diametrą. Taip pat nustatyta, kad šie SWCNT tipai skiriasi ir savybėmis – *armchair* tipo SWCNT elektrinės savybės yra panašios į metalų, o *zigzag* ir *chiral* tipų elektrinės savybės yra panašios į puslaidininkių [26, 28].

MWCNT yra skirstomi pagal atskirų vamzdelių, sudarančių daugiasienę struktūrą, tarpusavio išsidėstymą. Tuščiaviduriai koncentriniai (angl. *hollow tube*) MWCNT sudaryti iš skirtingų diametrų nanovamzdelių, patalpintų vienas į kitą. „Bambuko“ tipo MWCNT yra sudaryti iš tarpusavyje sunertų prizmių [29]. Gretimi sluoksniai šiose struktūrose pasižymi tarp sluoksniniu atstumu, lygiu atstumui tarp atskirų grafeno sluoksnių grafito [26].



1.2.3 pav. Schematiniai skirtingų morfologijų MWCNT skerspjūvių vaizdai [29].

Dėka cilindrinės struktūros, anglies nanovamzdeliai yra tvirtesni nei grafeno sluoksniai, SWCNT Jungo modulis priklauso nuo nanovamzdelių diametro ir chiralizmo, ir gali siekti vertes nuo 1 TPa iki 1,8 TPa. Tuščiavidurių koncentrinų MWCNT Jungo modulis priklauso nuo šoninių sienų skaičiaus [30].

Kaip ir grafenas, CNT pasižymi geru šiluminiu laidžiu, nors jis yra kiek mažesnis nei grafeno [31]. Priešingai nei draustinio tarpo neturinčio grafeno atveju, SWCNT draustinis tarpas priklauso nuo chirališkumo vektoriaus kampo. Kaip jau minėta, visi *armchair* ($n = m$) tipo SWCNT pasižymi metalų elektrinėmis savybėmis. Kai chirališkumo vektoriaus koordinatėms galioja lygybė:

$$n - m = 3k, \quad (1.2.4)$$

ir k yra sveikas skaičius, nelygus nuliui, tai SWCNT pasižymi puslaidininkio, turinčio siaurą draustinės juostos tarpą, savybėmis. Visais kitais atvejais, SWCNT pasižymi puslaidininkio, kurio draustinės juostos tarpas atvirkščiai priklauso nuo vamzdelio diametro, savybėmis [30, 32].

Pagrindiniai anglies nanovamzdelių (CNT) gamybos būdai yra:

- *Chemini nusodinimas iš garų fazės (CVD)*. Šio metodo principas yra analogiškas grafeno gamybos atvejui – dujų fazės prekursorius paveiktas temperatūros ant padėklo formuoja anglies nanostruktūrą. Anglies nanovamzdelių atveju, galimi du auginimo atvejai: (1) jei katalizatoriaus ir padėklo sąveika silpna, anglies atomai difunduoja tarp katalizatoriaus ir padėklo, ir augimas vyksta tol, kol ant nanovamzdelio galo esantis katalizatorius yra visiškai padengiamas anglies atomais (viršūninis augimas, angl. *tip-growth*); (2) jei katalizatoriaus ir padėklo sąveika stipri, katalizatoriaus dalelės nėra išstumiamos ir augimas vyksta nuo paviršiaus į viršų (šakninis augimas, angl. *root growth*). CVD metodas leidžia valdyti gaunamų CNT morfologiją ir savybes keičiant sintezės parametrus [8, 26, 33].
- *Lankinis išlydis*. Šio metodo metu, inertinių dujų atmosferoje yra sukuriamas lankinis išlydis tarp dviejų grafito elektrodų. Šio metodo pagrindinis trūkumas yra pašalinių anglies produktų susidarymas – anglies nanovamzdeliai turi būti atskiriami. Kai nėra naudojamas katalizatorius, CNT augimas vyksta ant katodo. Kai naudojamas metalinis katalizatorius, CNT įprastai aptinkami kartu su suodžiais ant kameros sienelių [26, 34].
- *Lazerinė abliacija*. Šio metodo metu, į aukštos temperatūros kamerą patalpintą grafito taikinį nukreipiamas lazerio spindulys. Vykstant lazerinei abliacijai, iš grafito gaunami CNT yra surenkami inertinių dujų srauto. Įprastai šiuo metodu yra gaunamos mikrometrų eilės ilgio nanovirvelės, kurios turi būti padalintos norint gauti mažesnio ilgio nanovamzdelius [26, 35].

1.3. Anglies nanodalelių kompozitinės medžiagos

Kompozitinės medžiagos yra medžiagos, sudarytos iš dviejų ar daugiau skirtingų medžiagų. Jų savybės priklauso tiek nuo atskirų kompozito sudedamųjų dalių, tiek nuo sąveikos tarp jų bendroje struktūroje [9, 26].

Dėl itin didelio mechaninio tvirtumo ir šiluminio laidžio, anglies nanovamzdeliai ir grafenas yra patrauklūs kompozitų užpildai, leidžiantys pagerinti polimerinės matricos tvirtumą ir stabilumą ženkliai nedidinant medžiagos masės, taip gaunant lengvas, tačiau deformacijai ir temperatūros pokyčiams atsparias struktūras [8, 36]. Dėl jų elektrinių savybių, anglies nanovamzdelių ir grafeno užpildai taip pat gali pagerinti polimerų elektrinį laidį kelis ar net daugiau nei dešimt kartų [36]. Keisdami anglies nanodalelių sintezės metodus ir parametrus, galime gauti skirtingų pavidalų ir dydžių nanodaleles, kas leidžia valdyti gaunamų kompozitų savybes [10].

Kitą vertus, norint, kad anglies nanodalelių savybės būtų panaudojamos norimomis savybėmis pasižyminčių kompozitų gamybai, yra svarbu nepažeidžiant nanodalelių struktūros kuo tolygiau paskirstyti jas polimerinės matricos tūryje arba priešingai, nanodaleles paskirstyti netolygiai. Priklausomai nuo nanodalelių formos, gali būti aktualu kontroliuoti ir dalelių išsidėstymo kryptį; anglies nanovamzdelių atveju pastebima, kad savybės prastėja kai išsidėstymas yra visiškai atsitiktinis [26, 36]. Taip pat turi būti užtikrinama kuo geresnė nanodalelių ir polimero fazių sandūra, ypač norint išlaikyti gaunamos medžiagos mechaninį tvirtumą [9, 26, 36]. Dėl šios priežasties, nanodalelių dispersijos valdymas yra svarbus faktorius, gaminant anglies nanodalelių kompozitus [10, 37].

Pagrindiniai anglies nanovamzdelių (CNT) kompozitų gamybos metodai yra:

- *Tirpalų apdorojimas.* Šio metodo metu, norint išvengti CNT agregacijos, nanovamzdeliai visų pirma yra įmaišomi į pasirinktą tirpiklį. Pasiekus gerą CNT dispersiją tirpiklyje, jis yra sumaišomas su polimero tirpalu ir gautą mišinį liejant ant padėklų ir išgarinant tirpiklius gaunamas nanokompozito sluoksnis. Taikant šį metodą, svarbu yra nemišyti tirpiklio su CNT pernelyg agresyviai, kitaip rizikuojama sumažinti CNT ilgį, kas gali paveikti kompozito savybes. Dar vienas šio metodo trūkumas – dėl ilgų tirpiklių garavimo trukmių CNT gali re-aglomeruoti, kas lemia nehomogenišką nanodalelių pasiskirstymą polimero matricoje [8, 26].
- *Lydalo apdorojimas.* Šio metodo metu, termoplastiko matricos polimeras yra išlydomas ir į jį įmaišomos nanodalelės. Maišant šį mišinį, termoplastiko klampumas

yra panaudojamas nanodalelių dispersijai įgyvendinti. Gerai paskirsčius nanodaleles, mišinys yra atšaldomas ir taip gaunamas kompozitas, kurio forma priklauso nuo indo, kuriame atvėsiname lydalą [26, 36].

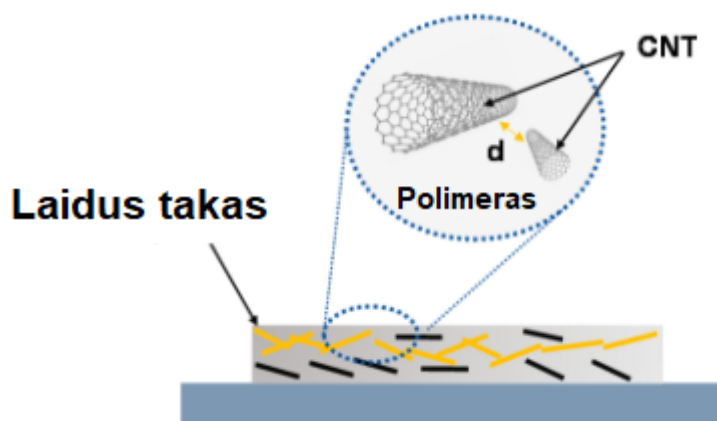
- *In-situ polimerizacija*. Šis metodas tinkamas kompozitams, kurių sudėtyje esantis polimeras yra netirpus ar termiškai nestabilus. Šio metodo metu, CNT dispersija yra atliekama monomere, kuris tada polimerizuojamas. Šiuo metodu ruošiami kompozitai pasižymi gera dispersija ir gera fazių sandūra tarp anglies nanodalelių ir polimero [8, 36].

Anglies nanodalelių kompozitai šiuo metu yra pritaikomi elektronikos srityje, pavyzdžiui, apsaugai nuo elektromagnetinės interferencijos [8, 36], kur jų pranašumą lemia mažas tankis ir geras elektrinis laidumas, ar kaip mechaniškai tvirti ir šilumai atsparūs superkondensatorių elektrodai [8, 9]. Dėl didelių krūvininkų judrių lemiamos krūvio pernašos, anglies nanovamzdelių polimerai yra tinkami naudoti heterosandūrinėse saulės celėse [6, 8].

1.4. Krūvio pernašos reiškiniai anglies nanodalelių kompozituose

Šiame skyriuje aptariami krūvio pernašos reiškiniai, kurie gali pasireikšti darbo tiriamuosiuose objektuose – kompozitinėse medžiagose su anglies nanovamzdeliais ir grafenu.

Pagrindiniai mikroskopiniai krūvio pernašos mechanizmai anglies nanovamzdelių kompozituose yra šuoliavimas tarp lokalizuotų būsenų (priemaišų ir defektų) ir krūvio pernaša nanovamzdeliuose per paviršinius atomus [59, 60].



2.1 pav. Schematinis perkoliacijos tinklo vaizdas. Laidus takas pažymėtas geltona spalva. Išnaše atvaizduoti atskiri anglies nanovamzdeliai, kuriuos atstumu d skiria polimeras [62].

Makroskopiniame lygmenyje, anglies nanovamzdelių kompozitų laidumas gali būti aiškinamas remiantis perkoliacijos teorija. Pagal šią teoriją, perkoliacijos tinklas yra sudarytas iš

takų, kurie nebūtinai tiesiogiai kontaktuoja tarpusavyje. Šių takų susidarymas priklauso nuo laidžių dalelių – šiuo atveju, anglies nanovamzdelių – tarpusavio išsidėstymo polimere [60]. Kai laidžios dalelės yra integruotos į polimero matricą, tarp laidžių dalelių esantis polimeras sudaro potencialią barjerą, ir krūvio pernaša struktūroje vyksta dėl krūvininkų kvantinio tuneliavimo. Elektronai, tuneliuodami nuo vieno anglies nanovamzdelio iki kito, suformuoja laidų taką struktūroje (2.1 pav.) [62, 63].

Pagal perkoliacijos teoriją, tinklo laidumui σ galioja lygtis

$$\sigma = \sigma_0 (\rho - \rho_c)^t, \quad (1.4.1)$$

kur σ_0 yra fizikinis parametras, sietinas su laidžių dalelių elektriniu laidžiu, t yra laipsnio rodiklis, sietinas su sistemos dimensija, ρ yra laidžių dalelių koncentracija, o ρ_c yra perkoliacijos slenkstis – kritinė laidžių dalelių koncentracija struktūroje, kurią pasiekus staigiai pakyla sistemos elektrinis laidis. Didėjant laidžių dalelių koncentracijai, kinta potencialus barjeras – atstumas tarp laidžių dalelių (2.1 pav. *d*) – ir didėja tikimybė suformuoti nenutrūkstantį laidų taką krūvininkų pernašai vyksti. Dėl šios perkoliacijos slenkščio sąsajos su atstumu tarp laidžių dalelių, elektrinis laidis anglies nanovamzdelių kompozituose priklauso nuo anglies nanovamzdelių matmenų ir tarpusavio išsidėstymo [62].

Kompozitų elektrinis laidis taip pat priklauso nuo temperatūros, kadangi vykstant šiluminiam polimero matricos plėtimuisi ar susitraukimui, atitinkamai kinta atstumas tarp laidžių dalelių. Šis poveikis yra palygintinas su mechaninės deformacijos daromu poveikiu perkoliacijos tinklo struktūrai (2.2a-b pav.) [62, 64].



2.2a-b pav. Deformacijos poveikis perkoliacijos tinklui (a) tempimo ir (b) spaudimo atvejais [62].

Šio darbo tiriamieji objektai – vienasienių ir daugiasienių anglies nanovamzdelių kompozitai – yra daugiafaziai kompozitai. Šių kompozitų perkoliacijos riba priklauso nuo abiejų užpildų koncentracijos struktūroje [56, 57].

Kompozitinėse medžiagose krūvio pernaša gali vykti dėl lokalizuotų krūvininkų šuoliavimo. Šį mechanizmą pirmasis apibūdino *N. F. Mott* [65], kuris teigė, kad mažėjant temperatūrai, didėja elektronų šuolio ilgis. Elektronai gali peršokti į toliau esančias lokalizuotas būsenas, taip pasiekdami mažesnės energijos būseną ir sumažindami energijos nuostolius. Šis fenomenas vadinamas Moto šuoliniu laidumu (angl. *variable-range hopping, VHR*), ir apibūdina krūvio pernašą netvarkiose medžiagose su lokalizuotomis būsenomis žemos temperatūros srityje [66].

Pagal Moto šuolinio laidumo modelį, savitajai varžai ρ_{Mott} galioja lygtis:

$$\rho_{Mott} = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{d+1}}, \quad (1.4.2)$$

kur ρ_0 – varžos parametras, susijęs su lokalizacijos ilgiu, T_0 – temperatūros parametras, susijęs su būsenų tankiu, T – absoliutinė temperatūra, d – laidžių dalelių erdvės dimensija, kuri anglies nanovamzdeliams yra $d = 1$, o grafenui $d = 2$ [61, 67].

Kompozito savitosios varžos sąryšiui su temperatūra nusakyti taip pat gali būti taikoma Arenijaus (angl. *Arrhenius*) formulė, apibūdinanti krūvio pernašą, vykstančią dėl krūvininkų šiluminės aktyvacijos. Krūvininkų pagavimo centrų būseną lemia kvantinį tuneliavimą ir krūvininkų šuoliavimą, dėl to temperatūros pokytis gali turėti įtaką šiems procesams [61].

Pagal Arenijaus šiluminės aktyvacijos modelį, savitajai varžai ρ_{Arr} galioja lygtis:

$$\rho_{Arr} = \rho_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (1.4.3)$$

čia ρ_0 – varžos konstanta, ΔE – aktyvacijos energija, T – absoliutinė temperatūra, k_B – Bolcmano konstanta.

Krūvio pernašai kompozituose apibūdinti taip pat gali būti taikomas fliuktuacijų sukulto tuneliavimo (angl. *fluctuation-induced tunneling, FIT*) modelis, kurį pirmąsyk apibūdino *P. Sheng* [76]. Pagal šį modelį, netvarkiose medžiagose, krūvio pernaša vyksta dėl elektronų pernašos tarp didelių krūviui laidžių segmentų (pavyzdžiui, anglies nanovamzdelių), vienas nuo kito atskirtų potenciniu barjeru (polimerinės matricos). Elektronų tuneliavimas šiose struktūrose vyksta grečiausiuose taškuose tarp atskirų laidžių dalelių, kurie yra jautrūs įtampos fliuktuacijoms dėl šiluminės aktyvacijos [77].

Pagal fliuktuacijų sukulto tuneliavimo modelį, savitajai varžai galioja lygtis:

$$\rho_{FIT} = \rho_0 \exp\left(\frac{T_1}{T + T_0}\right), \quad (1.4.4)$$

čia ρ_0 – varžos konstanta, T_0 – charakteringoji temperatūra, žemiau kurios krūvio pernaša vyksta dėl nuo temperatūros nepriklausomo tuneliavimo, T_1 – parametras, susijęs su energija, reikalinga perkelti elektroną per potencinį barjerą, T – absoliutinė temperatūra [81].

Yosida et. al. [78] atliko porėtos daugiasienių anglies nanovamzdelių (MWCNT) sistemos krūvio pernašos mechanizmų tyrimą, kurio metu nustatyta, kad temperatūros intervale $1,50 \text{ K} < T < 50 \text{ K}$, krūvio pernaša šiuose kompozituose gerai apibūdina Moto šuolinio laidumo modelis tridimensinėms struktūroms. *Yosida et. al.* [79] taip pat atliko porėtos vienasienių anglies nanovamzdelių (SWCNT) sistemos krūvio pernašos mechanizmų tyrimą, kurio metu nustatyta, kad temperatūros intervale $1,43 \text{ K} < T < 60 \text{ K}$ Moto šuolinio laidumo modelis taikytinas ir SWCNT struktūrai.

Barone et. al. [77] atliko didelio tankio polietileno (HDPE) kompozitų su MWCNT užpildu krūvio pernašos mechanizmų tyrimą, kurio metu nustatyta, kad temperatūros intervale $10\text{--}325 \text{ K}$ krūvio pernaša šiuose kompozituose gali būti apibūdinama Moto šuolinio laidumo modeliu, tačiau mažiausios paklaidų vertės gautos taikant fliuktuacijų sukkelto tuneliavimo modelį.

Tanty et. al. [78] atliko polianilino (PANI) kompozitų su MWCNT užpildu savitosios varžos tyrimą žemos temperatūros srityje, kurio metu nustatyta, kad savitosios varžos priklausomybei nuo temperatūros galioja Moto dėsnis – dominuojantis krūvio pernašos reiškinys yra Moto šuolinis laidumas.

1.5. Daugiafaziai anglies nanodalelių kompozitai

Kompozitinės medžiagos, kurių sudėtyje yra daugiau nei vienas skirtingas užpildas, yra laikomi daugiafaziais ar hibridiniais kompozitais. Dėl užpildų sąveikos tarpusavyje ir sandūros su polimero matrica skirtumų, daugiafazių kompozitų savybės gali žymiai skirtis nuo atskirų užpildų kompozitų savybių [37, 56]. Kitaip tariant, daugiafaziuose kompozituose gali būti stebimas sinergijos efektas, kartais dar vadinamas $1 + 1 > 2$ fenomenu, kuomet sąveikos tarp elementų rezultatas yra kitoks nei tiesiog individualių elementų suma [57, 58].

Anglies nanodalelių kompozitų atveju, sinergijos efektas gali būti itin pravartus siekiant gauti norimų savybių kompozitus nereikalaujant didelės užpildų koncentracijos, kadangi didesnė užpildų koncentracija lemia didesnę nanodalelių aglomeracijos tikimybę [56]. Daugiafazių anglies

nanovamzdelių ir grafeno kompozitų atveju, dažnai stebimas teigiamas sinergijos efektas – formuojant šiuos kompozitus, gaunamų kompozitų mechaninis tvirtumas, šiluminis laidis ir elektrinis laidumas yra didesni [56, 57].

L. Weikang et. al. [72] atliko daugiafazių MWCNT ir grafeno nanoplokštelių (GNP) epoksido kompozitų mechaninių savybių tyrimą. Šio tyrimo metu tarpusavyje lyginti CNT, GNP vienos fazės kompozitai, bei daugiafaziai kompozitai sudaryti iš CNT ir GNP mišinio bei CNT-GNP hibrido – tiesiogiai ant grafeno nanoplokštelių CVD metodu užaugintų CNT. Tyrimo metu nustatyta, kad esant 0.5 wt% suminei užpildų koncentracijai, daugiafazių CNT-GNP hibrido kompozitų Jungo modulis yra 40 % didesnis nei epoksido – ženkliai didesnis nei vienos fazės CNT (8 %), GNP (5 %) ir CNT/GR mišinio (14 %). Šis sinergijos efektas autorių sietinas su CNT-GNP hibridų architektūra, kurios dėka sudaroma geresnė sandūra tarp užpildų ir polimerinės matricos fazių.

Yu et. al. [73] atliko daugiafazių MWCNT ir GNP polikarbonato kompozitų šiluminių savybių tyrimą, kurio metu nustatyta, kad 20 wt% GNP kompozitų šiluminio laidžio maksimali vertė (1,13 W/mK) gali būti padidinta iki 1,39 W/mK mažinant santykinį GNP užpildo kiekį, pakeičiant jį MWCNT. Pasak autorių, šis sinergijos efektas į struktūrą įterpus MWCNT pasireiškia dėl efektyvaus šilumai laidaus tridimensinio tinklo suformavimo.

Rollo et. al. [74] atliko tyrimą, kurio metu buvo lyginami porėti termoplastinio poliuretano (TPU) kompozitai su 1 wt % MWCNT bei MWCNT ir grafeno (GR) mišiniu (70/30 wt/wt). Tyrimo metu nustatyta, kad hibridinių MWCNT/GR kompozitų savitoji varža yra mažesnė, ypač lyginant spaudimo paveiktas struktūras. Pasak autorių, galima sinergijos efekto priežastis šiuose daugiafaziuose kompozituose – efektyvesnio perkoliacijos tinklo formavimas.

Kitą vertus, sinergijos efektas taip pat gali būti neigiamas. *Chandrasekaran et. al.* [75] atliko termiškai redukuoto grafeno oksido (TRGO) ir MWCNT daugiafazių epoksido kompozitų tyrimą, kurio metu nustatyta, kad TRGO/MWCNT kompozitų elektrinis laidis ($\sim 1 \cdot 10^{-5}$ S/m) yra kelis kartus mažesnis nei MWCNT kompozito ($\sim 1 \cdot 10^{-3}$ S/m). Pasak autorių, TRGO sluoksniai apriboja MWCNT išsidėstymą, kas lemia didesnę MWCNT aglomeraciją ir mažesnę tikimybę suformuoti efektyvias sandūras, dėl ko šių kompozitų elektrinės savybės yra prastesnės.

Taigi, dėl kompozitų užpildų kylantis sinergijos efektas gali sudaryti sąlygas keisti daugiafazių anglies nanodalelių kompozitų savybės, tačiau reikalauja tyrimų norint nusakyti efekto teigiamą ar neigiamą pobūdį.

2. Kompozituose su anglies nanodalelėmis stebimi triukšmai

Signalų analizės kontekste, triukšmai yra apibrėžiami kaip nenaudingos fliktuacijos, stebimos signale jo detekcijos, perdavimo ar konversijos metu [38]. Elektrinis triukšmas yra kvantuoto krūvio pasekmė – dėl tikimybinių elektronų pernašos procesų medžiagose pasireiškia atsitiktinės krūvio fliktuacijos [39]. Šiame skyriuje aptariami triukšmai, kurie gali būti stebimi šio darbo tiriamuosiuose objektuose – kompozitinėse medžiagose su anglies nanovamzdeliais.

2.1. Šiluminis triukšmas

Šiame poskyryje pateikta šiluminio triukšmo apžvalga.

Šiluminis triukšmas kartais dar vadinamas *Johnson–Nyquist* triukšmu, taip įvardijant pirmuosius jį pastebėjusius ir aprašiusius mokslininkus. 1927 m. J. Johnson stiprintuvo išėjime pastebėjo spontaniškai vykstančias įtampos fliktuacijas, kurios pasireiškėdavo prie stiprintuvo įėjimo prijungus rezistorių [40]. Triukšmo stiprintuvo išėjime didėjimas didinant įėjimo varžą buvo pastebėtas dar prieš J. Johnson eksperimentą, tačiau J. Johnson pirmasis nustatė, kad šios fliktuacijos priklauso ne nuo stiprintuvo charakteristikų, o nuo jungiamų rezistorių varžos ir temperatūros [41].

Šiuos J. Johnson eksperimentinius duomenis 1928 m. siekė paaiškinti H. Nyquist [42]. Remdamasis ekvipartacijos teorema, H. Nyquist pateikė tokią šiluminio triukšmo įtampos kvadrato formulę:

$$E_v^2 dv = 4 R_v k_B T dv, \quad (2.1.1)$$

čia $E_v^2 dv$ – įtampos kvadratas dažnių intervale dv , R_v – tiriamojo elemento varža, k_B – Boltzmano konstanta, T – absoliutinė matavimų temperatūra. Pagal šią išraišką, įtampos fliktuacijų spektrinis tankis S_U atitinkamai yra lygus

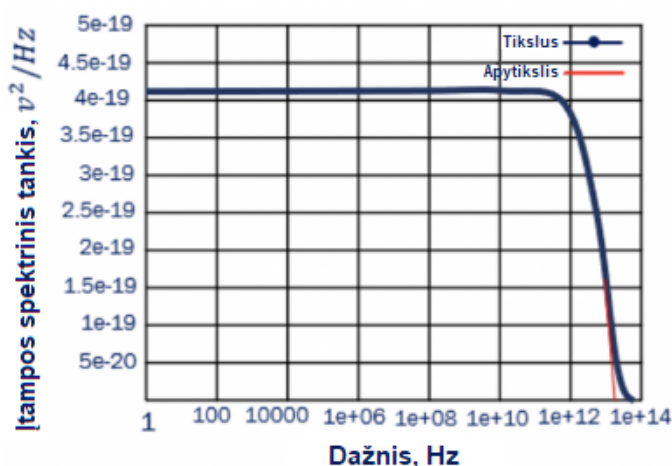
$$S_U = 4 R_v k_B T. \quad (2.1.2)$$

Pagal H. Nyquist, įtampos fliktuacijų spektrinis tankis, yra proporcingas nagrinėjamo elemento varžai ir temperatūrai, kas atitinka J. Johnson eksperimentinius duomenis. Taip pat matome, kad įtampos šiluminių fliktuacijų spektrinis tankis nepriklauso nuo dažnio.

Svarbu paminėti, kadangi H. Nyquist savo išvedime panaudojo ekvipartacijos teoremą, kiekvienam laisvės laipsniui priskiriama energija yra lygi

$$k_b T = \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) - 1}, \quad (2.1.3)$$

čia h – Planko konstanta, ν – dažnis. Ši energija nusako dažnių, kuriems galioja H. Nyquist formulės, ribą. Kambario temperatūroje, H. Nyquist formulės galioja dažniams iki 10^{12} Hz eilės [39]. Peržengus šią ribą, nebegalime teigti, kad šiluminio triukšmo spektrinis tankis nepriklauso nuo dažnio.



2.1.1 pav. Šiluminio triukšmo įtampos spektrinio tankio priklausomybė nuo dažnio [43].

Kadangi šiluminis triukšmas atsiranda dėl krūvininkų fliktuacijų laidininke, visiškai pašalinti šiluminį triukšmą yra neįmanoma, tačiau jį galima minimizuoti sumažinant temperatūrą ar varžą [44].

2.2. $1/f$ triukšmas

Šiame poskyryje pateikta $1/f$ triukšmo apžvalga.

$1/f$ triukšmas yra aptinkamas daugelyje sistemų – pirmąsyk užfiksuotas vakuuminio išlydžio lempos, šio pavidalo triukšmas stebimas srovės stiprio svyravimuose rezistoriuose, intensyvumo nuokrypiuose muzikoje, net neuronų signalų fliktuacijose žmogaus smegenyse. Elektronikoje $1/f$ triukšmas sietinas su dvejais pagrindiniais mechanizmais: puslaidininkiuose šis triukšmas tipiškai asocijuojamas su krūvininkų skaičiaus fliktuacijomis, o metaluose – su krūvininkų judrio svyravimais dėl sklaidos centrų fliktuacijų [45].

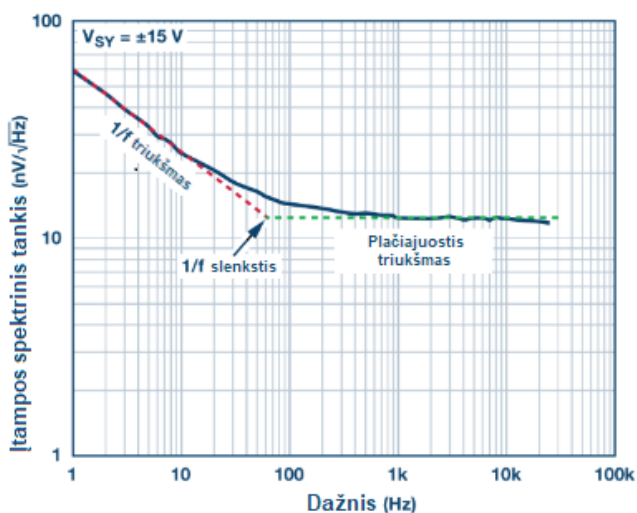
Priešingai nei 2.1 poskyryje aptartas šiluminis triukšmas, kurio spektrinis tankis iki tam tikros ribos nepriklauso nuo dažnio, $1/f$ triukšmo spektrinis tankis yra dažnio funkcija [44]. Šių fliktuacijų priklausomybė nuo dažnio yra atvirkštinio pavidalo ir gali būti nusakoma formule:

$$S(f) = \frac{K}{f^\alpha}, \quad (2.2.1)$$

kur K – proporcingumo koeficientas, α – laipsnio rodiklis, lygus apytiksliai $0,8 < \alpha < 1,4$ [46].

$1/f$ triukšmas yra sietinas su defektų skaičiaus kitimu dėl naujų defektų susidarymo ir defektų pasiskirstymo kitimu dėl esamų defektų difuzijos [47]. Prastas sąlytis ar įtempties jėgos tarp medžiagų sluoksnių, dislokacijų ir priemaišų lemia krūvininkų sklaida, lemia didesnę stebimą $1/f$ triukšmo intensyvumą [46, 47]. Dėl šio sąryšio su medžiagos defektais, $1/f$ triukšmo spektrinis tankis gali būti naudojamas norint įvertinti tiriamos struktūros kokybę.

Įtampos fliktuacijų spektrinio tankio kreivę galima padalinti į $1/f$ triukšmo ir plačiajuosčio (angl. *broadband*) triukšmo sritis (2.2.1 pav.). Žemų dažnių srityje dominuoja $1/f$ triukšmas, kurį pereinant į didesnių dažnių sritį tampa vis sunkiau išmatuoti – aukštesnių dažnių srityje šiluminis triukšmas yra daug intensyvesnis nei $1/f$ triukšmas. Dažnis, ties kuriuo $1/f$ triukšmo spektrinis tankis yra lygus šiluminio triukšmo spektriniam tankiui, yra vadinamas slenkstiniu ar kampiniu dažniu (angl. *corner frequency*) f_c , ir leidžia įvertinti $1/f$ triukšmo komponentės indėlį į bendrą sistemos triukšmą [45, 48].



2.2.1 pav. Stiprintuvo *ADA4622-2* įtampos fliktuacijų spektrinio tankio kreivė.

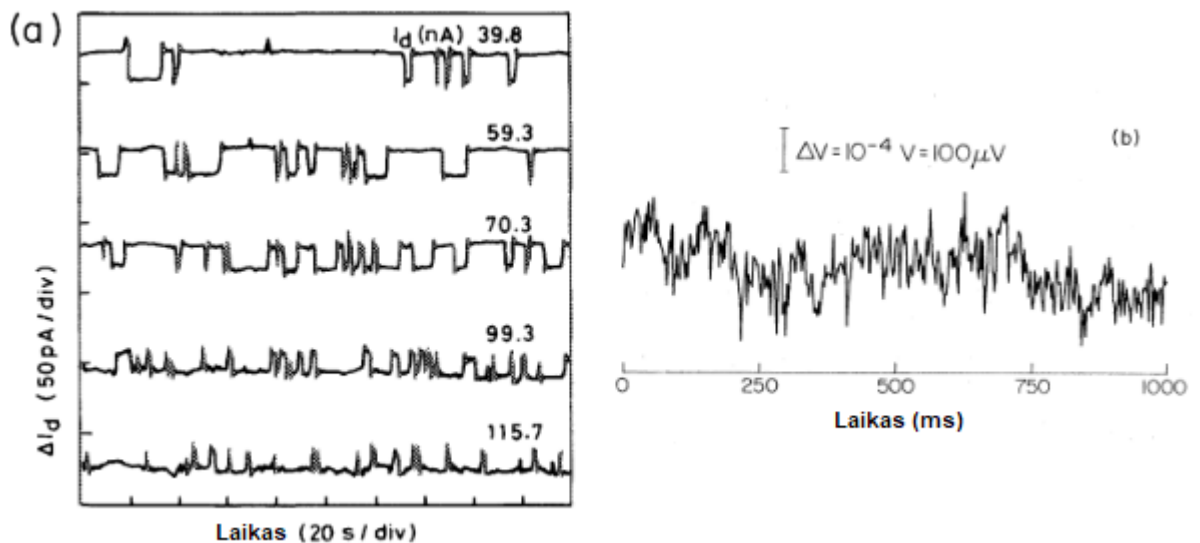
Pažymėta $1/f$ triukšmo sritis ir jos slenkstis [48].

$1/f$ triukšmo intensyvumas nusako sensorių jautrumo ribą. Jei triukšmui galioja sąryšis $S(f) = 1/f^\alpha$ ir laipsnio rodiklis $\alpha \geq 1$, sistemos jautris negali būti pagerintas didinant matavimo trukmę, kadangi sukaupta $1/f$ triukšmo energija didėja sparta, kuri yra bent ekvivalenti matavimo trukmei. Taigi, ypač elektrinio signalo atsaką matuojančių sensorių jautrumas yra apribojamas defektų lemiamo $1/f$ triukšmo [45].

2.3. Impulsinis triukšmas

Šiame poskyryje pateikta impulsinio triukšmo apžvalga.

Impulsinis triukšmas, dar vadinamas atsitiktiniu telegrafo signalu (angl. *random telegraph signal*), yra stebimas puslaidininkinėse struktūrose ir pasižymi atsitiktinėmis, diskrečiomis srovės fliktuacijomis ar perjungimo (angl. *switching*) vyksmais [49, 50]. Signalų oscilogramose impulsinis triukšmas tipiška pasireiškia kaip stačiakampio pavidalo distorsijos (2.3.1a pav.).



2.3.1 pav. (a) Impulsinių triukšmų signalai MOSFET prietaiso išėjime, esant skirtingiems santakos srovės stipriams I_d [51]; (b) palyginimui, įtampos $1/f$ triukšmo pavidalas silicio rezistoriuje [46].

Impulsinis triukšmas yra sietinas su kristalografiais defektais, dėl kurių vyksta krūvininkų sklaida ar lokalizacija, kas sukelia diskrečius varžos pokyčius šių defektų aplinkoje [51, 52]. Taip pat pastebėta, kad šis triukšmas koreliuoja su pašalinėmis srovėmis, kurios atsiranda tranzistoriuose ir p–n sandūrose dėl krūvininkų tuneliavimo ar nuotėkio per defektus arti paviršiaus ar tūryje [49].

Manoma, kad $1/f$ triukšmas ir impulsinis triukšmas gali būti susiję – *Uren et al.* [51] teigia, kad MOSFET prietaisuose $1/f$ triukšmas yra atskirų impulsinių triukšmų Lorencų superpozicija. Teigtina, kad krūvininkų pagava ir emisija atskiruose pagavos centruose (relaksatoriuose) yra pagrindinis tiek $1/f$ triukšmo, tiek impulsinio triukšmo šaltinis, ir kai relaksatorių, pasižyminčių tam tikrais relaksacijos laikais, skaičius yra daug didesnis nei vidutinis skaičius relaksatorių, turinčių kitokius relaksacijos laikus, iš $1/f$ triukšmo galima išskirti dominuojančius relaksatorius atitinkantį Lorencio tipo spektrą [52].

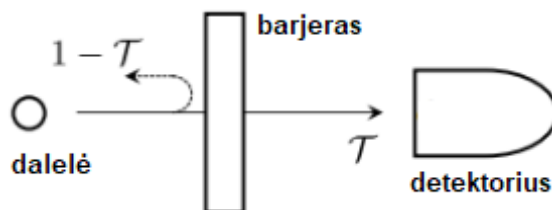
2.4. Šratinis triukšmas

Šiame poskyryje pateikta šratinio triukšmo apžvalga.

Šratinis triukšmas (angl. *shot noise*) sistemoje pasireiškia dėl krūvininkų tuneliavimo per potencialią barjerą. Tuneliavimo metu, elektronas gali arba kirsti potencialią barjerą ir patekti į detektorius, arba būti išsklaidytas. Kai pralaidos tikimybė yra maža, šratinio triukšmo intensyvumas S_{shot} yra nusakomas formule:

$$S_{\text{shot}} = 2e \langle I \rangle, \quad (2.4.1)$$

kur e – elementarusis krūvis, I – srovės stipris [53]. Tarkime, iš šaltinio potencialią barjerą pasiekia N dalelių, ir šios dalelės nepriklausomai viena nuo kitos gali arba tuneliuoti ir pasiekti detektorius, arba būti atspindėtos (2.4.1 pav.).



2.4.1 pav. Dalelės sklaida ties potencialiu barjeru. Atspindžio ir pralaidos tikimybės yra atitinkamai $1 - T$ ir T [53].

Tikimybė detektuoti N_1 dalelių yra binominio pasiskirstymo pavidalo:

$$P_N(N_1) = T^{N_1} \binom{N}{N_1} (1 - T)^{N - N_1}. \quad (2.4.2)$$

Tada statistinis vidurkis $\langle N_1 \rangle$ ir dispersija $\langle \Delta N_1^2 \rangle$ yra lygūs:

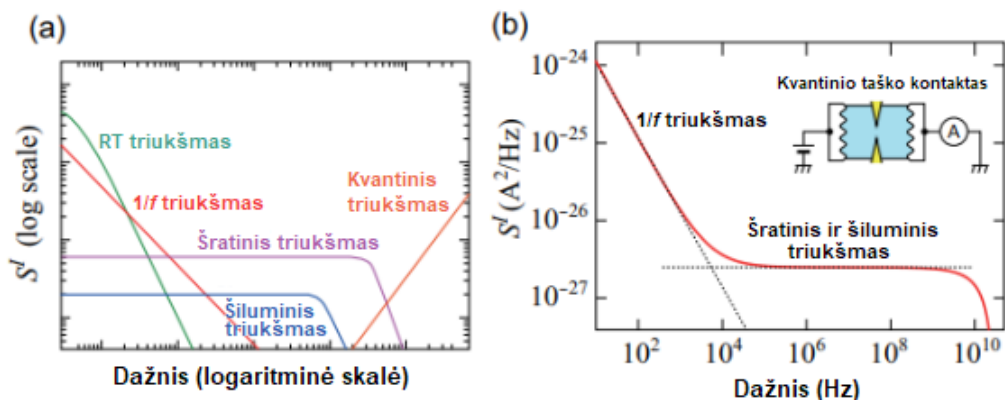
$$\langle N_1 \rangle = NT; \quad \langle \Delta N_1^2 \rangle = \langle (N_1 - \langle N_1 \rangle)^2 \rangle = NT(1 - T) = \langle N_1 \rangle(1 - T). \quad (2.4.3)$$

Kai tuneliavimo tikimybė labai maža ($T \ll 1$), vidurkis ir dispersija abu yra lygūs NT – tai yra būdinga Puasono skirstiniui. Dėl šios priežasties šratinis triukšmas kartais dar vadinamas Puasono triukšmu. Įsistatę vidurkio ir dispersijos vertes į (3.4.1) gauname:

$$\frac{S_{\text{shot}}}{\langle I \rangle} = 2e \frac{\langle \Delta N_1^2 \rangle}{\langle N_1 \rangle} = 2e. \quad (2.4.4)$$

Taigi, šratinis triukšmas atspindi krūvininkų diskretiškumą.

Kaip jau minėta 2.2 poskyryje, fluktuacijų spektrinio tankio kreivė gali būti padalinta į $1/f$ triukšmo ir plačiajuosčio triukšmo sritis. Šratinis triukšmas patenka į plačiajuosčio triukšmo sritį kartu su šiluminiu triukšmu (2.4.2b pav.). Analogiškai, šratinio triukšmo spektrinis tankis nepriklauso nuo dažnio tol, kol nepasiekiami ekvipartacijos teoremos nusakoma dažnio riba. Kadangi į šratinio triukšmo spektrinio tankio formulę yra įtrauktas elementarusis krūvis, šio triukšmo tyrimai gali būti panaudoti krūvininkų pernašos analizei [53].

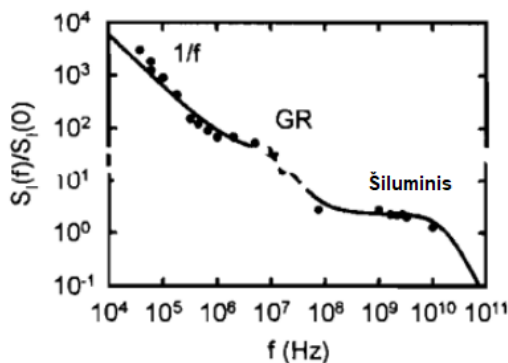


2.4.2 pav. (a) Schematinis paveikslas, iliustruojantis kelių skirtingų triukšmų srovės fluktuacijų spektrinius tankius. (b) Kvantinio taško kontakto srovės fluktuacijų spektrinio tankio modelis [53].

2.5. Generacinis–rekombinacinis triukšmas

Šiame poskyryje pateikta generacinio ir rekombinacinio triukšmo apžvalga.

Generacinis–rekombinacinis triukšmas puslaidininkiuose kyla dėl laisvų krūvininkų skaičiaus fluktuacijų struktūroje. Šios fluktuacijos pasireiškia dėl atsitiktinai vykstančių krūvininkų būsenų šuolių iš valentinės juostos į laidumo juostą generacijos atveju, ir atvirkščiai rekombinacijos atveju, tačiau taip pat ir dėl šuolių iš laidumo juostos į lokalizuotas būsenas draustiniame energijų tarpe [54].



2.5.1 pav. Srovės fluktuacijų spektrinio tankio grafikas, kuriame pažymėtos $1/f$ triukšmo, generacinio–rekombinacinio (GR) triukšmo ir šiluminio triukšmo sritys [54].

Generacinio–rekombinacinio triukšmo komponentę galima atpažinti nubrėžus triukšmo spektrinio tankio kreivę dvigubo logaritmo skalėje. Tokiu atveju, generacinis–rekombinacinis triukšmas gali būti išskiriamas iš $1/f$ triukšmo – kreivėje matomas pikas (2.5.1 pav. GR sritis). Šiame pavyzdyje pavaizduotas spektras yra kiek supaprastintas – bendru atveju, keli generaciniai ir rekombinaciniai procesai gali vykti vienu metu ir paveikti vienas kitą, todėl spektre gali atsirasti papildomų pikų [54].

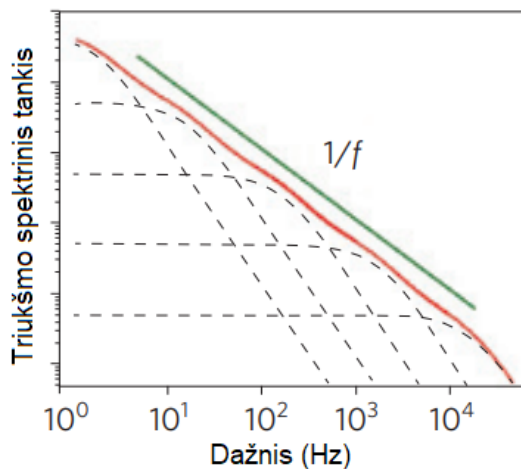
Generacinis–rekombinacinis triukšmas taip pat sietinas su $1/f$ triukšmu – žemų dažnių srityje $1/f$ triukšmas gali būti apibūdinamas kaip generacinių–rekombinacinių triukšmų superpozicija [45]. Vykstant krūvininkų generacijai, sugeneruojamas skaičius N krūvininkų, kurie gyvuoja laiko trukmę τ_N ir tada rekombinuoja. Tada krūvininkų skaičiaus fliktuacijų spektriniam tankiui S_N galioja lygtis:

$$S_N(\omega) = 4 \overline{\delta N^2} \int_{\tau_1}^{\tau_2} g(\tau_N) \frac{\tau_N}{(1 + \omega \tau_N)^2} d\tau_N, \quad (2.5.1)$$

čia ω – kampinis dažnis ($\omega = 2\pi f$), δN – krūvininkų skaičiaus pokytis, $g(\tau_N)$ – krūvininkų gyvavimo trukmių pasiskirstymo funkcija, τ_1 ir τ_2 – pasirinktos ribinės krūvininkų gyvavimo trukmės. Integruodami (3.5.1) lygtį taip, kad

$$g(\tau_N) = \left(\tau_N \cdot \ln \left(\frac{\tau_2}{\tau_1} \right) \right)^{-1}, \quad (2.5.2)$$

gauname $1/f$ triukšmo spektrinį tankį srityje, apribotoje τ_1 ir τ_2 [45].



2.5.2 pav. $1/f$ triukšmo kaip generacinio ir rekombinacinio triukšmo komponentių superpozicijos modeliavimas [45].

2.6. Triukšmai anglies nanodalelių atsitiktiniuose tinkluose

Šiame poskyryje pateiktos elektrinių triukšmų anglies nanodalelių atsitiktiniuose tinkluose ypatybės. Dėmesys yra skiriamas kompozitams, tačiau kaip pavyzdžiai taip pat pasitelkiamos ir kitos nekompozitinės struktūros, pasižyminčios atsitiktiniu išsidėstymu – anglies nanovamzdelių tinklai ir ploni sluoksniai.

Barone et. al. [77] atliko didelio tankio polietileno (HDPE) kompozitų su daugiasienių anglies nanovamzdelių (MWCNT) užpildu triukšmo spektroskopijos tyrimą, kurio metu nustatyta, kad dažnių intervale nuo 10 Hz iki 70 kHz, temperatūros intervale nuo 10 K iki 300 K šie bandiniai pasižymi $1/f$ tipo triukšmu. Autoriai teigia, kad šiuose kompozituose $1/f$ triukšmas gali būti aiškinamas remiantis dviejų lygmenų tuneliuojančių sistemų modeliu (angl. *two-level tunneling systems, TLTS*). Pagal šį modelį, atomai ar jų grupės gali užimti dvi būsenas – sistemą sudaro dvi potencinės duobės, atskirtos potenciniu barjeru. Krūvininkai gali tuneliuoti iš vieno barjero į kitą, ir šių tuneliavimo reiškinių relaksacijos trukmė τ nusako šių reiškinių lemiamo triukšmo tipą. Kai $f \ll 1/(2\pi\tau)$, triukšmas yra $1/f$ tipo, o kai $f \leq 1/(2\pi\tau)$, triukšmas yra Lorencio tipo. Pasak autorių, TLTS modelis šiems kompozitams taikytinas iki kritinės temperatūros $T_c \approx 177$ K. Virš šios temperatūros, $1/f$ triukšmo kilmė sietina su šiluminės aktyvacijos reiškinių lemiamų temperatūros fliuktuacijų.

Tretjak et. al. [61] atliko daugiafazių poliuretano kompozitų su MWCNT ir svogūno pavidalo anglimi (OLC) žemadažnio triukšmo tyrimą, kurio metu nustatyta, kad dažnių intervale nuo 10 Hz iki 20 kHz, temperatūros intervale nuo 75 K iki 380 K, triukšmas šiuose kompozituose sudarytas iš $1/f^\alpha$ ir Lorencio tipo komponentų. Autoriai šiuos triukšmus sieja su krūvininkų pagava struktūroje esančiuose defektuose, dėl kurių atsitiktinai kinta laisvų krūvininkų skaičius struktūroje. Kai krūvininkų pagavos ir relaksacijos trukmės yra pasiskirsčiusios dideliame verčių intervale, jų superpozicija lemia $1/f^\alpha$ tipo triukšmą. Generacinių–rekombinacinių procesų atveju, krūvininkų pagavos ir relaksacijos trukmės yra pasiskirsčiusios ženkliai mažesniame intervale, stebimi Lorencio tipo spektrai. Šio tyrimo metu, tokie Lorencio tipo spektrai, pasižymintys charakteringa trukme nuo 0,1 μ s iki 10 μ s, identifikuoti 94–148 K temperatūros intervale vienafaziui bandiniui su 7 wt% OLC, tačiau šio tipo spektrai daugiafaziui bandiniui su 7 wt% OLC ir 1 wt% MWCNT nebuvo pastebėti. Tyrimo autoriai pažymi, kad šių generacinių–rekombinacinių centrų aktyvumas įprastai lengviau pastebimas žemose temperatūrose dėl mažesnio laisvųjų krūvininkų skaičiaus.

Prietaisuose, kuriuose naudojami anglies nanovamzdelių tinklai, $1/f$ triukšmo intensyvumas yra proporcingas prietaiso varžai ir susijęs su prietaiso geometrija. *Snow et. al.* [59] atlikto prietaisų,

sudarytų iš vienasienių anglies nanovamzdelių (SWCNT) dvidimensinių tinklų, tyrimo metu pastebėta, kad ekvivalenčių varžų prietaisuose, $1/f$ triukšmo lygmuo yra mažesnis tuose prietaisuose, kurių plotas yra didesnis. Taip pat pastebėta, kad $1/f$ triukšmo intensyvumas šiose struktūrose yra proporcingas įtampos kvadratui U^2 . Autoriai teigia, kad $1/f$ triukšmas šiose struktūrose yra tikėtinas reiškinys, kadangi krūvio pernaša anglies nanovamzdeliuose vyksta paviršiniaisiais atomais, kurie yra lengvai perturbuojami lokalių krūvio fliktuacijų.

Soliveres et. al. [60] atliko plonų sluoksnių su atsitiktiniais anglies nanovamzdelių tinklais tyrimą, kurio metu nustatyta, kad $1/f$ triukšmo lygmuo taip pat sietinas su nanovamzdelių tankiu ir išsidėstymo homogeniškumu – $1/f$ triukšmo intensyvumas yra didesnis plonuose sluoksniuose, kuriose nanovamzdelių tankis yra mažesnis, ir mažesnis tada, kai struktūra yra labiau homogeniška. Autoriai teigia, kad $1/f$ triukšmas anglies nanovamzdelių tinkluose yra susijęs tiek su triukšmu, kylančiu dėl krūvio pernašos atskiruose anglies nanovamzdeliuose, tiek su vykstančiais perkoliacijos procesais. Dėl šios priežasties, triukšmo šaltiniai gali būti priemaišos ir defektai tiek pačiuose anglies nanovamzdeliuose, tiek bendroje makrostruktūroje [59, 60].

Pralgauskaitė et. al. [81] atliko epoksido kompozitų su skirtingomis SWCNT koncentracijomis žemadažnio triukšmo tyrimą, kurio metu nustatyta, kad dažnių intervale nuo 10 Hz iki 20 kHz, temperatūros intervale nuo 73 K iki 380 K, triukšmas šiuose kompozituose sudarytas iš $1/f^a$ tipo komponentų. Taip pat pastebėta, kad perkoliacijos slenksčio vertė turi ženkliai įtaką įtampos fliktuacijų priklausomybėms nuo temperatūros – bandiniai, kurių užpildo koncentracijos vertė artima perkoliacijos slenksčiui, triukšmo lygmuo didėja dėl tuneliavimo per polimerinę matricą, ir mažėja dėl matricos šiluminės plėtos. Bandiniams, kurių užpildo koncentracija gerokai didesnė nei perkoliacijos slenkstis, polimerinės matricos šiluminė plėtra turėjo ženkliai mažesnę poveikį.

3. Tiriamų kompozitinių medžiagų charakteristikos

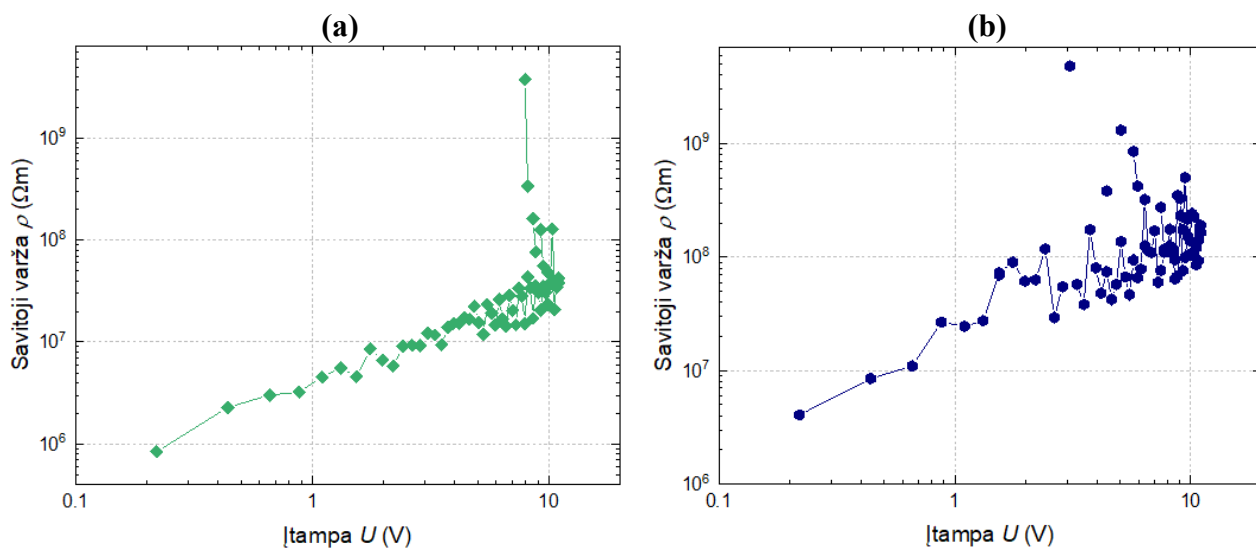
Šiame darbe tiriamos kompozitinės medžiagos, sudarytos iš polimero ir dviejų užpildų – vienasienių (SWCNT) ir daugiasienių (MWCNT) anglies nanovamzdelių. Lentelėje 3.1 pateiktos bandinių užpildų koncentracijos, jų matmenys, nurodyti formatu *ilgis x plotis x storis*, ir savitosios varžos vertės kambario temperatūroje, kai įtampa $U = 4,4$ V. Lentelėje taip pat nurodyta pastovios įtampos vertė, palaikoma temperatūrinių charakteristikų matavimo metu, ir apkrovos varžos vertė įtampos fliktuacijų matavimų metu.

Lentelė 3.1. Darbe tiriamų bandinių charakteristikos ir atliktų matavimų sąlygos.

Nr.	Kompozito užpildas	Bandinio matmenys (mm)	Savitoji varža ($U = 4,4$ V)	Pastovi įtampa	Apkrovos varža
1	2 wt % SWCNT	4,91 x 6,39 x 2,65	$\rho = 1,28 \Omega\text{m}$	27,652 V	18,27 k Ω
2	1 wt % SWCNT	5,15 x 5,20 x 2,23	$\rho = 4,41 \Omega\text{m}$	4,5860 V	18,27 k Ω
3	1 wt % SWCNT 1 wt % MWCNT	5,59 x 5,97 x 2,85	$\rho = 2,79 \Omega\text{m}$	4,5883 V	18,27 k Ω
4	0,5 wt % SWCNT 0,5 wt % MWCNT	5,14 x 5,22 x 2,42	$\rho = 11,08 \Omega\text{m}$	4,5861 V	18,27 k Ω
5	1 wt % MWCNT	4,06 x 5,84 x 2,29	$\rho = 1,7 \cdot 10^7 \Omega\text{m}$	–	–
6	2 wt % MWCNT	4,89 x 6,39 x 2,16	$\rho = 7,4 \cdot 10^7 \Omega\text{m}$	–	–

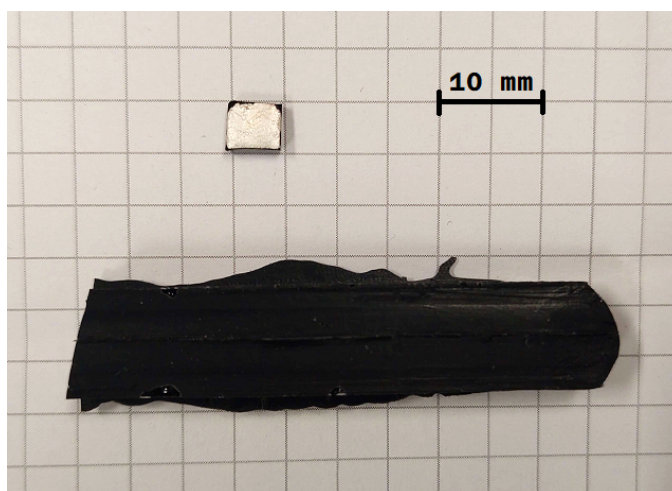
Darbo metu tiriami keturi kompozitiniai bandiniai – du vienfaziai kompozitai, kurių užpildas yra SWCNT (Nr. 1-2), ir du daugiafaziai kompozitai, kurių užpildai yra SWCNT ir MWCNT (Nr. 3-4). Į lentelę taip pat įtraukti du vienfaziai kompozitai, kurių užpildas yra MWCNT (Nr. 5-6), kurių savitoji varža yra itin didelė ir chaotiškai kintanti (3.1 pav.), dėl to tolimesnė šių bandinių analizė vadovaujantis tyrimo metodika nėra įmanoma.

Kompozitų gamybai naudojamas bespalvis elastomeras polidimetilsiloksanas (PDMS). Kompozitų gamybai naudojami SWCNT ir MWCNT pagaminti CVD metodu. SWCNT vidutinis skersmuo 1,1 nm, ilgis 15-50 μm [69]. MWCNT išorinis skersmuo 10-20 nm, vidinis skersmuo lygus 5-10 nm, ilgis 10-30 μm [70].



3.1a-b pav. Bandinių su 1 wt% (a) ir 2 wt% (b) MWCNT varžinės charakteristikos kambario temperatūroje.

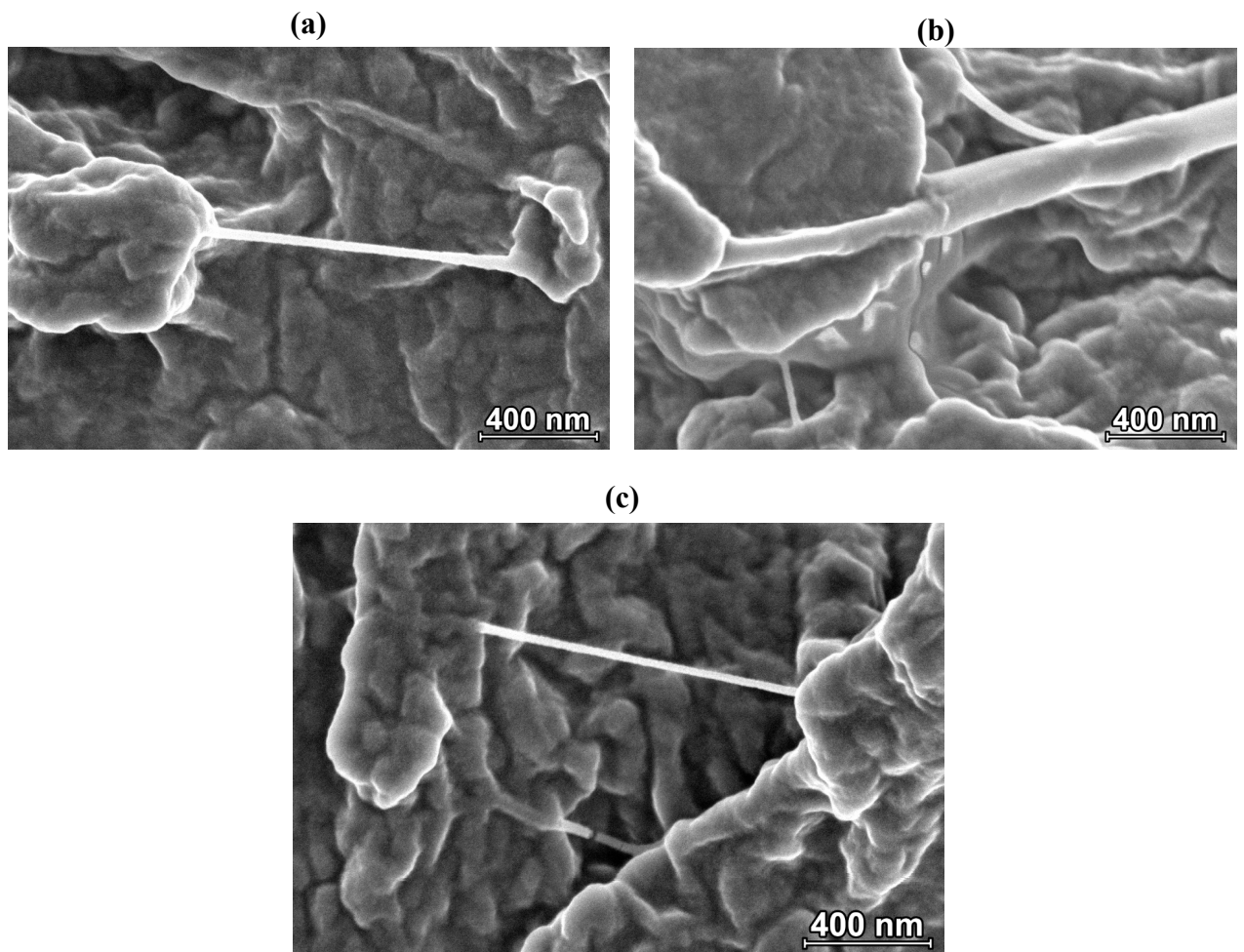
Tiek vienos fazės (SWCNT/PDMS ir MWCNT/PDMS), tiek daugiafaziai (SWCNT/MWCNT/PDMS) bandiniai yra ruošiami vadovaujantis įprastine procedūra užpildų dispersijai polimerinėje matricoje [82, 83]. Alkoholio tirpiklyje paruoštos užpildų suspensijos mechaniškai maišomos 30 min ir po to veikiamos ultragarsu 2 val, siekiant išvengti užpildų aglomeracijos. Į suspensijas įpilama PDMS bazė ir mišinys vėl veikiamas ultragarsu 3 val, kol pasiekama homogeniška užpildų dispersija ir išgaruoja alkoholis. Į mišinį įpilamas PDMS kietiklis, mišinys palengva maišomas ranka 10 min ir perkeliamas į formą. Gauta kompozitinė medžiaga kaitinama 100 °C temperatūroje 40 min. Kontaktai suformuojami bandinių paviršių padengus sidabro pasta.



3.2 pav. Vienas iš darbe tiriamų bandinių (viršuje) ir kompozitinė medžiaga, iš kurios padarytas bandinys (apačioje).

Kompozitinės medžiagos ir vieno kompozitinio bandinio pavyzdys, užfiksuotas fotoaparatu, pateiktas 3.2 pav. Tiriamasis anglies nanodalelių kompozitas yra juodos spalvos. Bandinio paviršius įgyja sidabrinę spalvą jį padengus sidabro pasta.

Kompozitinių medžiagų nanostruktūros pavyzdžiai, užfiksuoti skenuojančiu elektroniniu mikroskopu, pateikti 3.3 pav. Šiose nuotraukose matomi kompozitinėje matricoje išsidėstę anglies nanovamzdeliai.



3.3a-c pav. SEM užfiksuoti anglies nanovamzdelių kompozitų nanostruktūros pavyzdžiai:

(a) 2 wt% SWCNT, (b) 1 wt % SWCNT ir 1 wt % MWCNT, (c) 2 wt % MWCNT.

4. Tyrimo metodika

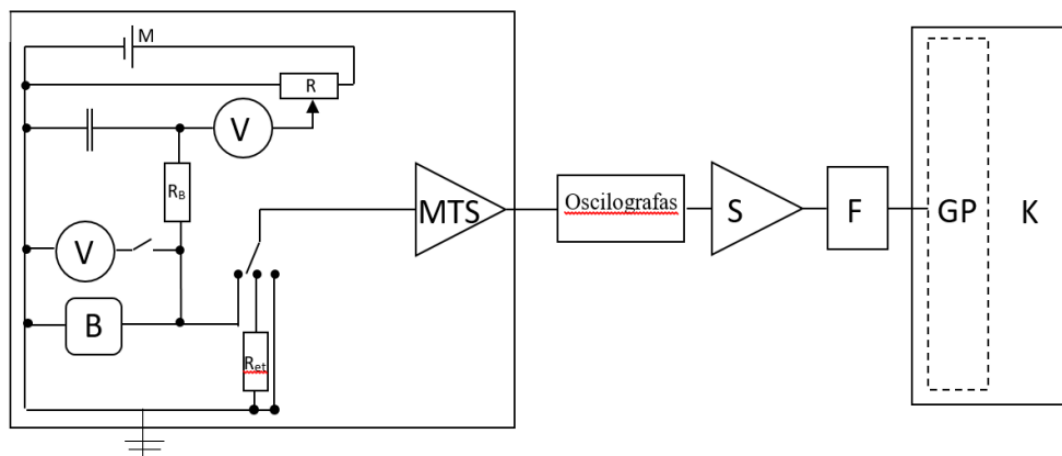
Šiame skyriuje aptariama kompozitinių medžiagų su vienasieniais ir daugiasieniais anglies nanovamzdeliais žemadažnio triukšmo charakteristikų tyrimo metodika, apibūdinti matavimo metodai ir gautų duomenų apdorojimo eiga.

4.1. Žemadažnio triukšmo charakteristikų matavimo metodai

Šiame poskyryje apibūdinti kompozitų su anglies nanodalelėmis žemadažnio triukšmo charakteristikų matavimo metodai.

Bandinių voltamperinės ir varžinės charakteristikos visų pirma išmatuotos skaitmeniniu analizatoriumi *Agilent Technologies B1500A*. Prijungus tiriamąjį bandinį prie šio prietaiso, matuojama įtampa esant kintamo dydžio srovės stipriui. Šie duomenys užfiksuoti ir naudojami kaip atskaitiniai tolimesniems tyrimams, pavyzdžiui, parenkant elektrinių triukšmų matavimų metu naudojamą apkrovos varžą.

Voltamperinių ir varžinių charakteristikų tyrimas pakartotas naudojant skaitmeninį multimetą *Mastech MS8050*. Tiriamąjį bandinį nuosekliai prijungus prie apkrovos varžos atlikti įtampos ir temperatūriniai matavimai. Įtampos matavimų metu, kambario temperatūroje keičiama nuolatinė šaltinio įtampa ir fiksuojamas bandinio įtampos kitimas. Temperatūrinių matavimų metu, šaltinio įtampa yra pastovi, fiksuojamas bandinio įtampos kitimas dėl keičiamos temperatūros lemiamų varžos pokyčių.



4.1.1 pav. Kompozitinių medžiagų elektrinio triukšmo matavimo schema: M – maitinimo šaltinis, R – potenciometas, 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. Pagal [55].

Triukšmų matavimai atlikti naudojantis elektrinio triukšmo matavimo stendu (4.1.1 pav.). Matavimai su šiuo stendu atlikti Fizikos fakulteto Triukšmų tyrimo laboratorijoje, kuri yra tinkamai ekranuota tam, kad tiriamieji bandiniai būtų apsaugoti nuo pašalinių elektromagnetinių laukų poveikio, galinčio iškraipyti matuojamus triukšmo signalus. Bandinys matavimo schemoje yra tvirtinamas į laikiklį, kuris įdedamas į sandarų, amortizuotą kriostatą. Taip bandinys yra apsaugomas nuo signalą paveikti galinčių mechaninių vibracijų poveikio. Esant poreikiui, kita matavimo metu naudojama įranga papildomai ekranuojama naudojant laboratorijoje esančius metalinius objektus.

Elektrinis triukšmas – bandinio įtampos fliktuacijos – fiksuojami matuojant apkrovos varžos įtampos svyravimus. Šie matavimai yra atliekami naudojant mažo triukšmo stiprintuvą, stiprintuvą $\mathcal{A} 4C - 75/1$, filtrų sistemą ir kompiuterį, kurio garso plokštė naudojama kaip skaitmeninis analogo keitiklis. Signalo pavidalui stebėti papildomai naudojamas oscilografas *Matrix MOS - 620*.

Triukšmo charakteristikų priklausomybės nuo įtampos matavimų metu, kambario temperatūroje keičiama šaltinio įtampa. Temperatūrinių charakteristikų matavimų metu, pasirinkus pastovią įtampą bandinys kaitinamas nuo 75 K iki 355 K, tada vėl atvėsinaamas iki 270 K ir pakartotinai kaitinamas iki 355 K. Toks temperatūros kitimo režimas pasirinktas norint įvertinti, ar bandinyje dėl temperatūros kitimo pasireiškia negrįžtami pokyčiai ir nustatyti, kokia yra galima šių pokyčių pasireiškimo priežastis.

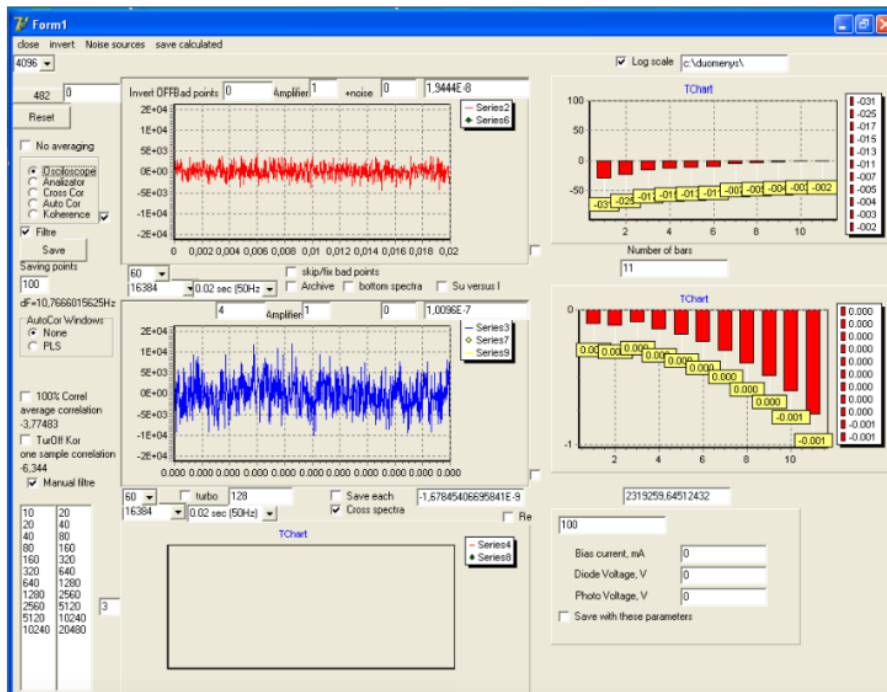
4.2. Matuojamų triukšmų analizės metodai

Elektriniai triukšmai fiksuojami naudojantis programa *Analizatorius garso plokštei*, kuri leidžia matuoti į kompiuterio garso plokštę patenkančią triukšmo signalą. Ši programa gali atlikti osciloskopo ir signalo analizatoriaus vaidmenį.

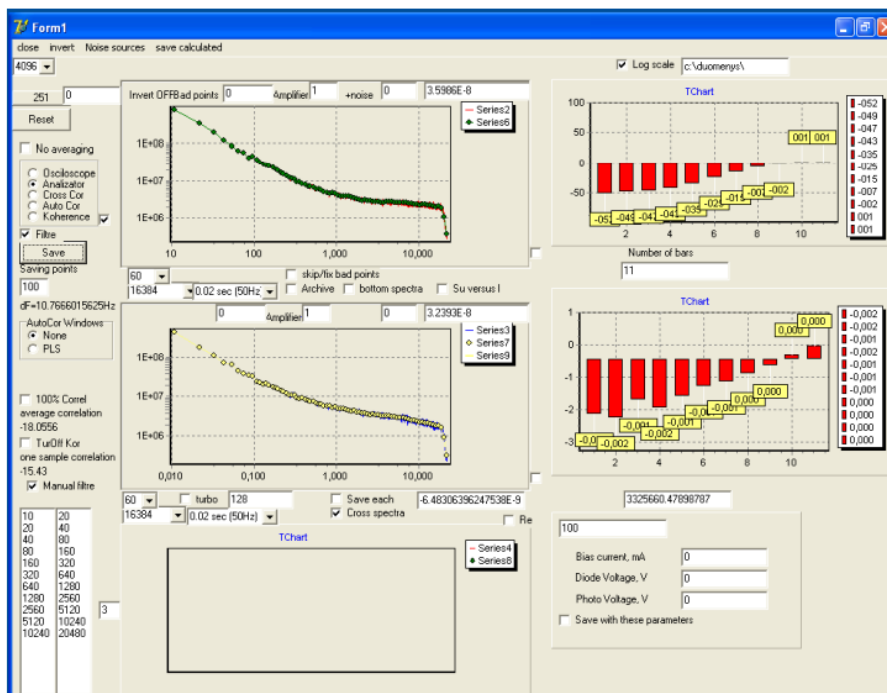
Oscilloscope veikoje (4.2.1 pav.), programos lange galima stebėti signalo laikinį pavidalą. Šis režimas yra naudojamas norint parinkti tinkamą stiprintuvo stiprinimo koeficientą matavimo metu. *Analizator* veikoje (4.2.2 pav.), triukšmo signalui yra atliekama Furjė transformacija ir laikinis vidurkinimas, ir galime stebėti triukšmo spektrinio tankio priklausomybę nuo dažnio. Būtent *Analizator* veikoje gaunama informacija yra išsaugoma.

Triukšmo charakteristikų matavimai atlikti dažnių intervale nuo 10 Hz iki 20 kHz. Toks dažnių intervalas yra naudojamas dėl garso plokštės techninių charakteristikų.

Naudojama garso plokštė turi du įėjimus, kas leidžia vienu metu matuoti du atskirus signalus ir fiksuoti jų koreliaciją, tačiau šio darbo metu tiriamas tik vienas triukšmo signalas ir dėl to šios funkcijos nenaudojamos.



4.2.1 pav. Skaitmeninės triukšmų analizės programos langas *Oscilloscope* veikoje. Pagal [55].



4.2.2 pav. Skaitmeninės triukšmų analizės programos langas *Analizator* veikoje. Pagal [55].

Norint iš gautų duomenų išskirti būtent bandinio triukšmo komponentę, papildomai matuojami stiprintuvo trumpojo jungimo triukšmas ir etaloninės ar apkrovos varžos triukšmas. Tada gali būti apskaičiuojamas bandinio įtampos triukšmo spektrinis tankis.

Kai apkrovos varža yra bent dešimt kartų didesnė nei bandinio varža, bandinio triukšmo spektriniam tankiui $S_{U_{el}}(f)$ galioja formulė:

$$S_{U_{el}}(f) = 4k_B TR_{et} \left(\frac{S_{el}(f)K_3 - S_{tr}(f)K_1}{S_{et}(f)K_2 - S_{tr}(f)K_1} \right), \quad (4.2.1)$$

čia k_B – Boltzmano konstanta, T – absoliutinė temperatūra, R_{et} – etaloninė varža, $S_{el}(f)$ – matavimų metu užfiksuotas triukšmo spektrinis tankis, $S_{tr}(f)$ – trumpojo jungimo triukšmo spektrinis tankis, $S_{et}(f)$ – etaloninės varžos triukšmo spektrinis tankis, K_1, K_2, K_3 – stiprinimo koeficientai.

Jei negalime parinkti apkrovos varžos taip, kad būtų išpildyta sąlyga $R_{ap} > 10R_{band}$, bandinio triukšmų spektrinis tankis yra apskaičiuojamas pagal alternatyvią formulę:

$$S_{U_{el}}(f) = 4k_B TR_{ap} \left(\frac{S_{el}(f)K_3 - S_{ap}(f)K_4}{S_{ap}(f)K_4} \right) \left(\frac{R_{band} + R_{ap}}{R_{ap}} \right), \quad (4.2.2)$$

čia $S_{ap}(f)$ – apkrovos varžos triukšmo spektrinis tankis, R_{ap} – apkrovos varža, R_{band} – bandinio varža, K_4 – stiprinimo koeficientas. Kiti žymėjimai analogiški 4.2.1.

Šio tyrimo metu, sąlygą $R_{ap} > 10R_{band}$ pavyko išpildyti visiems bandiniams, todėl bandinių triukšmo spektriniai tankiai apskaičiuojami pagal 4.2.1 formulę. Duomenys apdorojami ir grafikais brėžiami naudojant programą *Origin 2018*.

4.3. Krūvio pernašos mechanizmų analizės metodai

Norint įvertinti bandiniuose vykstančius krūvio pernašos procesus, savitosios varžos priklausomybei nuo temperatūros taikyti Moto šuoliavimo, Arenijaus šiluminės aktyvacijos ir fliktuacijų sukkelto tuneliavimo modeliai, aprašomi pagal antrame skyriuje pateiktas 1.4.2-4 lygtis. Moto modelis leidžia nusakyti laidžių dalelių dimensiją d , Arenijaus modelis leidžia nusakyti aktyvacijos energiją ΔE , o fliktuacijų sukkelto tuneliavimo modelis – charakteringą temperatūrą T_0 .

Duomenų analizė atliekama naudojantis šiam darbui parašytu *Python* programiniu kodu (Priedas Nr. 1). Modeliavimui naudojamas *SciPy* paketas, kurio *curve_fit* funkcija leidžia įvertinti duomenų atitiktį nurodytai lygčiai ir apskaičiuoja optimalias parametrų vertes. Temperatūros

intervalas, kuriame taikomi modeliai, pasirenkamas pagal mažiausias apskaičiuotas parametrų d , ΔE ir T_0 paklaidų vertes. Grafikų brėžimui naudojamas *Matplotlib* paketas.

4.4. Triukšmo spektrinio tankio komponenčių analizės metodai

Elektrinio triukšmo – bandinio įtampos fliktuacijų – spektrinis tankis gali būti išskaidomas į atskiras spektrines $1/f$, $1/f^\alpha$ ir Lorencio tipo komponentes. Tokiu atveju, spektriniam tankiui galioja formulė:

$$S_{el\text{sum}}(f) = \frac{A_{el1/f}}{f} + \frac{A_{el1/f^\alpha}}{f^\alpha} + \frac{A_{elgr\tau}}{1+(2\pi f\tau)^2}, \quad (4.4.1)$$

kur parametrai A_j nusako triukšmo komponentės intensyvumą, o parametras τ – dominuojančio rekombinacinio proceso rekombinacijos trukmę. Lorencio tipo komponenčių gali būti keletas, jų skaičius priklauso nuo suminio spektro sudėtingumo. Toks triukšmo spektrinio tankio skaidymas į komponentes atliekamas darant prielaidą, kad atskiros triukšmo komponentės yra statistiškai nepriklausomos viena nuo kitos [71].

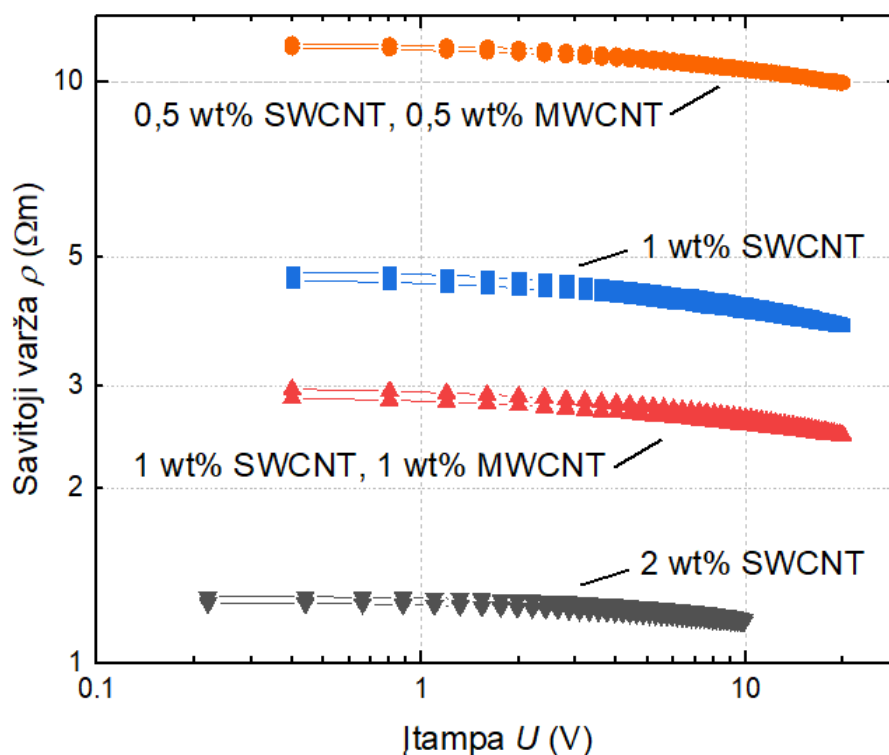
Siekiant identifikuoti atskirus triukšmo šaltinius tiriamose kompozitinėse meždiagose, atliekamas pasirinktų spektrinių tankių modeliavimas pagal (4.4.1) lygtį. Duomenys apdorojami naudojant programą *Origin 2018*.

5. Rezultatai

Šiame skyriuje pateikti kompozitinių medžiagų su vienasieniais (SWCNT) ir daugiasieniais (MWCNT) anglies nanovamzdeliais, aprašytų trečiame skyriuje, varžinių charakteristikų ir žemo dažnio triukšmo ypatybių tyrimo rezultatai.

5.1. Varžinės charakteristikos

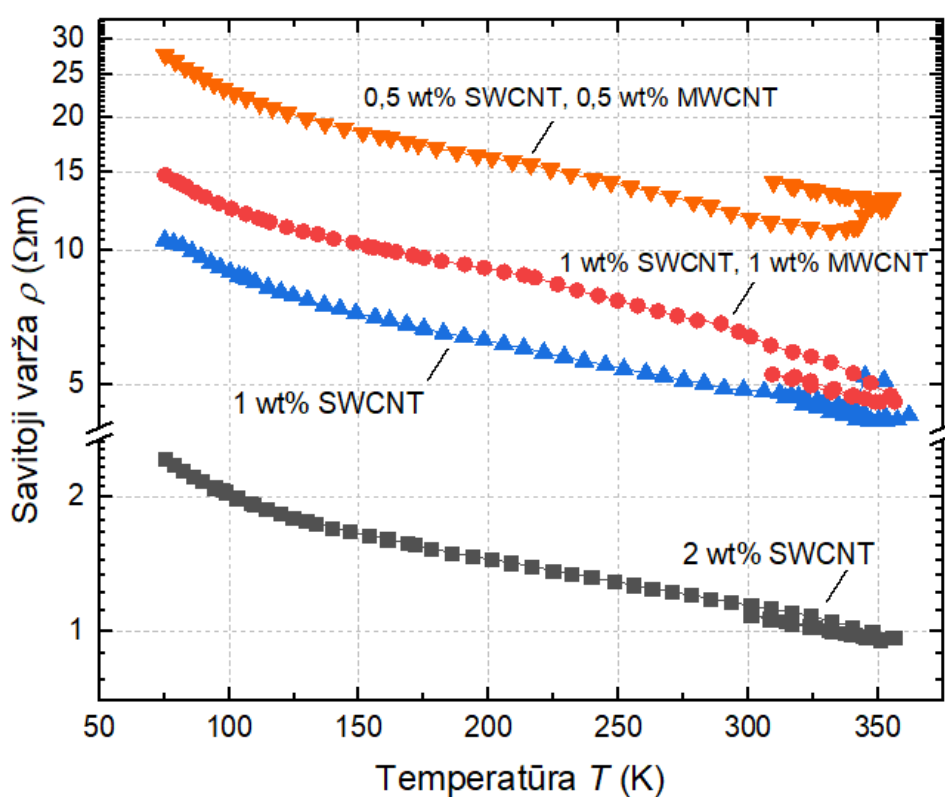
Tiriamų kompozitinių medžiagų savitosios varžos charakteristikos kambario temperatūroje pateiktos 5.1.1 pav. Šie matavimai atlikti analizatoriumi, įtampą didinant nuo 0 V iki 10–20 V, tada mažinant nuo 10–20 V iki 0 V.



5.1.1 pav. Kompozitų su vienasieniais ir daugiasieniais anglies nanovamzdeliais savitosios varžos charakteristikos kambario temperatūroje.

Mažiausia savitąja varža pasižymi kompozitas, kurio sudėtyje yra 2 wt% SWCNT, o didžiausia savitąja varža – kompozitas, kurio sudėtyje yra 0,5 wt% SWCNT ir 0,5 wt% MWCNT. Daugiafazių SWCNT/MWCNT kompozitų savitosios varžos vertės yra didesnės nei palygintino užpildo kiekio vienfazių SWCNT kompozitų. Turint omenyje, kad vienfazių MWCNT kompozitų varžos yra daugelį kartų didesnės (3.1a-b pav.), teigtina, kad mažinant santykinį MWCNT užpildo kiekį daugiafaziam kompozite, kompozito savitoji varža yra sumažinama.

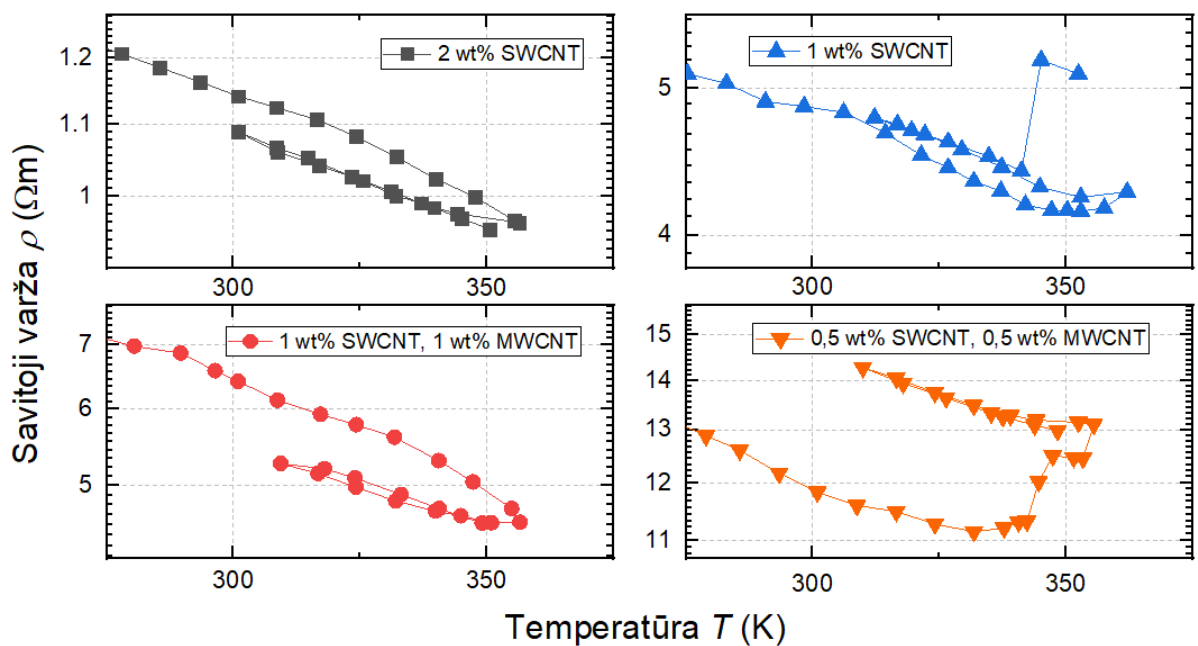
Pagal multimetru išmatuotas įtampos vertės apskaičiuotos bandinių savitosios varžos esant kintamai temperatūrai (4.1 poskyris) pateiktos 5.1.2 pav. Šie rezultatai sutampa su kambario temperatūroje gautais rezultatais: mažiausia savitąja varža pasižymi kompozitas, kurio sudėtyje yra 2 wt% SWCNT, o didžiausia savitąja varža – kompozitas, kurio sudėtyje 0,5 wt% SWCNT ir 0,5 wt% MWCNT. Pastebėta, kad atlikus temperatūrinių charakteristikų matavimus, kompozito su 1 wt% SWCNT ir 1 wt% MWCNT savitoji varža tapo palygintina kompozito su 1 wt% SWCNT savitajai varžai. Tai galėtų būti sietina su polimerinės matricos šilumine deformacija dėl temperatūros pokyčio – kompozito plėtimasis ir traukimasis gali turėti įtakos tiek kompozito paviršiuje esantiems sidabro pastos kontaktams, tiek kompozito tūryje esančiam laidžiam tinklui.



5.1.2 pav. Kompozitų su vienasieniais ir daugiasieniais anglies nanovamzdeliais savitosios varžos priklausomybė nuo temperatūros (pastovios įtampos vertės nurodytos 3.1 lentelėje).

Didinant temperatūrą iki apytiksliai 350 K, tirtų kompozitinių medžiagų su anglies nanodalelėmis savitoji varža mažėja. Kompozitą pakartotinai atvėsinant, stebimas staigus savitosios varžos pokytis – kompozitų su 2 wt% SWCNT, 1 wt% SWCNT bei 1 wt% SWCNT ir 1 wt% MWCNT savitoji varža sumažėja, o bandinio su 0,5 wt% SWCNT ir 0,5 wt% MWCNT savitoji varža padidėja (5.1.3 pav.). Atšaldant ir pakartotinai kaitinant kompozitą, šis savitosios varžos pokytis išlieka pastebimas daugumai bandinių. Išimtis – kompozitas su 1 wt% SWCNT, kurį pakartotinai kaitinant virš ~345 K pastebėtas staigus savitosios varžos padidėjimas (5.1.3 pav.).

mėlyna kreivė). Taigi, stebima koreliacija tarp kompozitinių bandinių savitosios varžos kitimo priklausomybės nuo temperatūros ir kompozito šiluminio atsako – atlikus temperatūrinių charakteristikų matavimus, kompozitų su didesniu užpildų kiekiu savitoji varža matavimo laiko intervale negrįžtamai sumažėjo, o kompozitų su mažesniu užpildų kiekiu savitoji varža padidėjo. Šis fenomenas gali būti sietinas su kompozitų perkoliacijos slenksčiu – kai užpildų kiekis yra artimesnis perkoliacijos slenksčiui, polimerinės matricos šiluminė deformacija turi didesnę įtaką kompozito savitajai varžai [81]. Mažesnis užpildų kiekis lemia didesnę tikimybę, kad laidus tinklas, sudarytas iš anglies nanovamzdelių, kompozitui plečiantis bus nutrauktas.

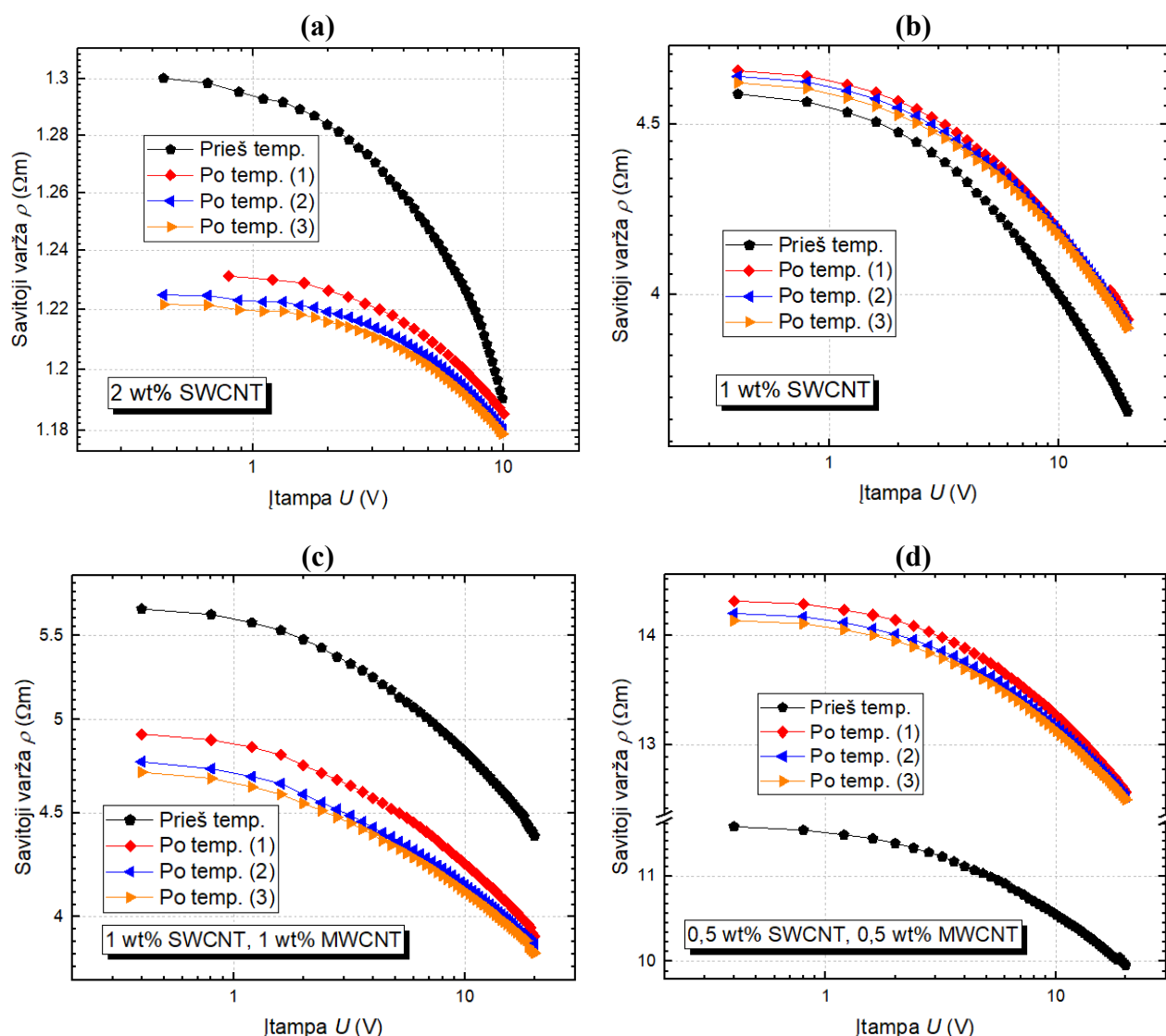


5.1.3 pav. Kompozitų su vienasieniais ir daugiasieniais anglies nanovamzdeliais savitosios varžos priklausomybė nuo temperatūros ($T = 275\text{--}355\text{ K}$).

Siekiant įvertinti, ar temperatūrinių charakteristikų matavimo metu pastebėtas kompozitų savitosios varžos pokytis yra negrįžtamas, atlikti pakartotiniai kompozitų savitosios varžos matavimai kambario temperatūroje, kurių rezultatai pateikti 5.1.4 pav. Šie matavimai atlikti analizatoriumi bandiniams atvėsus, praėjus keletui dienų nuo temperatūrinių charakteristikų matavimų.

Matome, kad temperatūrinių charakteristikų matavimo metu pastebėtas kompozitų savitosios varžos pokytis yra negrįžtamas – kompozitų su didesniu užpildų kiekiu (5.1.4 a ir c pav.) savitoji varža liko sumažėjusi, o kompozitų su mažesniu užpildų kiekiu (5.1.4 b ir d pav.) savitoji varža liko padidėjusi. Šis pokytis yra žymesnis daugiafaziams SWCNT/MWCNT bandiniams (5.1.1 lentelė), kurių savitosios varžos santykinis pokytis po temperatūrinių charakteristikų matavimo yra

lygus 15–19 %, kas indikuoja, kad kompozitai kurių sudėtyje yra MWCNT yra jautresni polimerinės matricos šiluminės deformacijos poveikiui.



5.1.4a-d pav. Kompozitų su vienasieniais ir daugiasieniais anglies nanovamzdeliais savitosios varžos charakteristikos kambario temperatūroje, užfiksuotos prieš ir po temperatūrinių charakteristikų matavimų.

Taip pat pastebėta, kad tiriamų kompozitinių bandinių savitosios varžos vertės kinta laike juos pakartotinai paveikiant įtampa – atliekant pakartotinius savitosios varžos matavimus po temperatūrinių charakteristikų tyrimo, kompozitų savitoji varža mažėja. Šis pokytis labiausiai pastebimas kompozitui su 1 wt% SWCNT ir 1 wt% MWCNT, kurio savitosios varžos santykinis pokytis pakartotinai kompozitą paveikiant įtampa yra lygus 1–3 %.

Lentelė 5.1.1. Santykinis varžos pokytis po temperatūrinių charakteristikų matavimo bei kompozitą pakartotinai paveikiant įtampa.

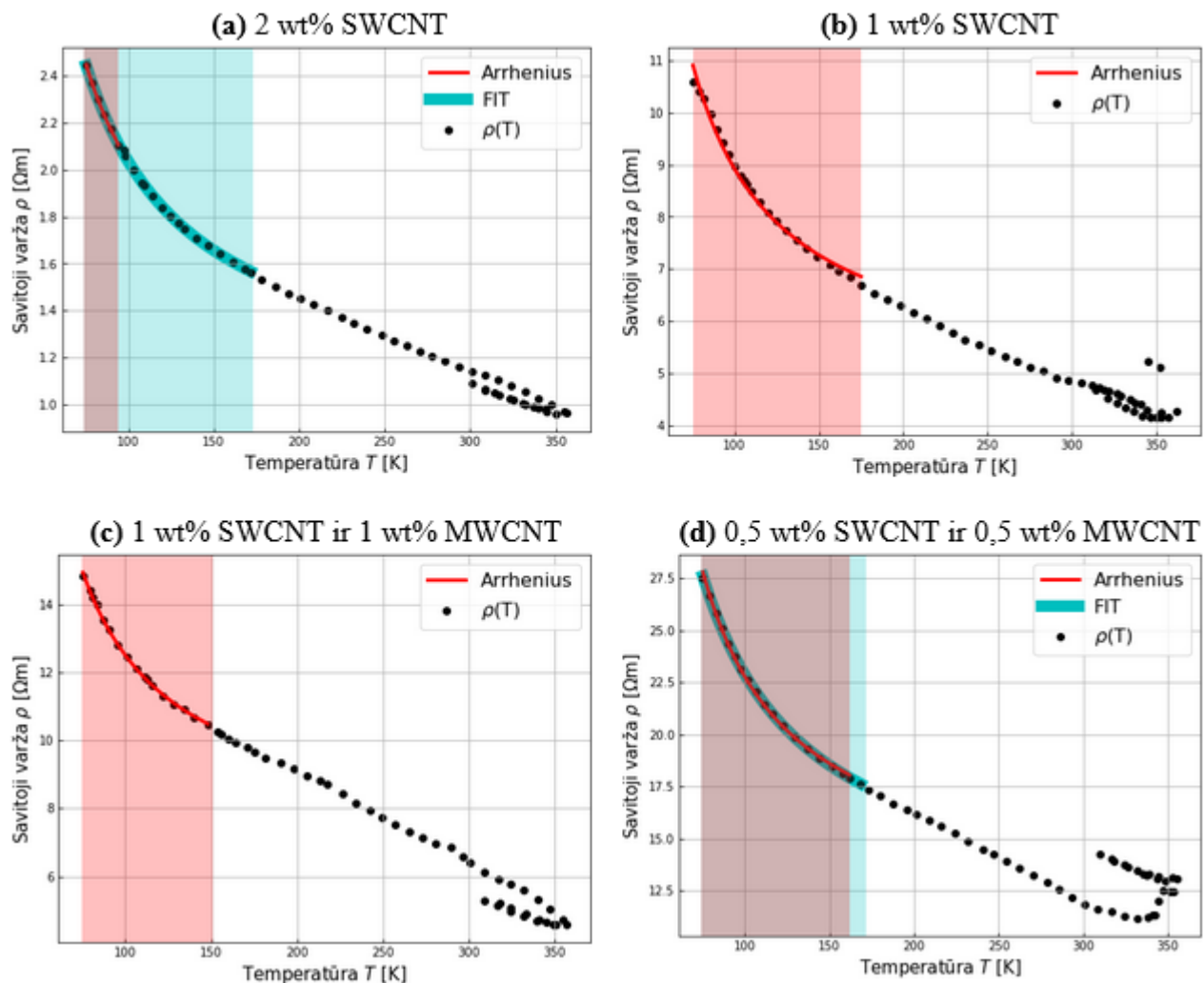
Nr.	Kompozito užpildas	Santykinis savitosios varžos pokytis, %		
		Po temperatūrinių charakteristikų matavimo	Pakartotinai paveikus įtampa (I)	Pakartotinai paveikus įtampa (II)
1	2 wt % SWCNT	5,43	0,303	0,264
2	1 wt % SWCNT	2,47	0,424	0,492
3	1 wt % SWCNT 1 wt % MWCNT	15,14	3,380	1,181
4	0,5 wt % SWCNT 0,5 wt % MWCNT	19,14	0,863	0,482

5.2. Krūvio pernašos mechanizmų analizė

Šiame poskyryje pateikti krūvio pernašos mechanizmų analizės pagal Moto, Arenijaus ir fliktuacijų sukkelto tuneliavimo modelius rezultatai. Pagal modelių atitiktį bandinių savitosios varžos priklausomybei nuo temperatūros daromos išvados apie krūvio pernašos mechanizmus, vykstančius tiriamose kompozitinėse medžiagose.

Kompozitų savitosios varžos priklausomybės nuo temperatūros kreivės ir joms pritaikyti modeliai pateikti 5.2.1 pav. Arenijaus šiluminės aktyvacijos modelis sėkmingai pritaikytas visiems bandiniams, fliktuacijų sukkelto tuneliavimo modelis sėkmingai pritaikytas tik bandiniams Nr. 1 ir Nr. 4, o Moto šulinio laidumo modelis netaikytinas nė vienam iš bandinių.

Apskaičiuotos parametrų vertės – aktyvacijos energija ΔE , charakteringoji temperatūra T_0 , parametrai ρ_0 ir T_1 – pateiktos 5.2.1 lentelėje. Šioje lentelėje taip pat pateikta viršutinė temperatūros intervalo riba T_{\max} , iki kurios yra taikytinas atitinkamas modelis. Matome, kad Arenijaus modelis (5.2.1a-d pav. raudona kreivė) taikytinas temperatūros intervale nuo 75 K iki (94,3–175,1) K, o fliktuacijų sukkelto tuneliavimo modelis taikytinas bandiniams Nr. 1 ir 4 temperatūros intervale nuo 75 K iki (168,4–171,5) K. Kadangi abu šie krūvio pernašos modeliai aprašo krūvio pernašą dėl šiluminės krūvininkų aktyvacijos, teigtina, kad šiuose kompozituose krūvio pernaša temperatūros intervale nuo 75 K iki (147,9–175,1) K yra termoaktyvuotas krūvininkų šuoliavimas.



5.2.1a-d pav. Bandinių savitosios varžos priklausomybės nuo temperatūros $\rho(T)$ ir jos atitiktys Arenijaus (*Arrhenius*) ir fliktuacijų sukulto tuneliavimo (*FIT*) modeliams.

Lentelė 5.2.1. Krūvio pernašos analizės rezultatai.

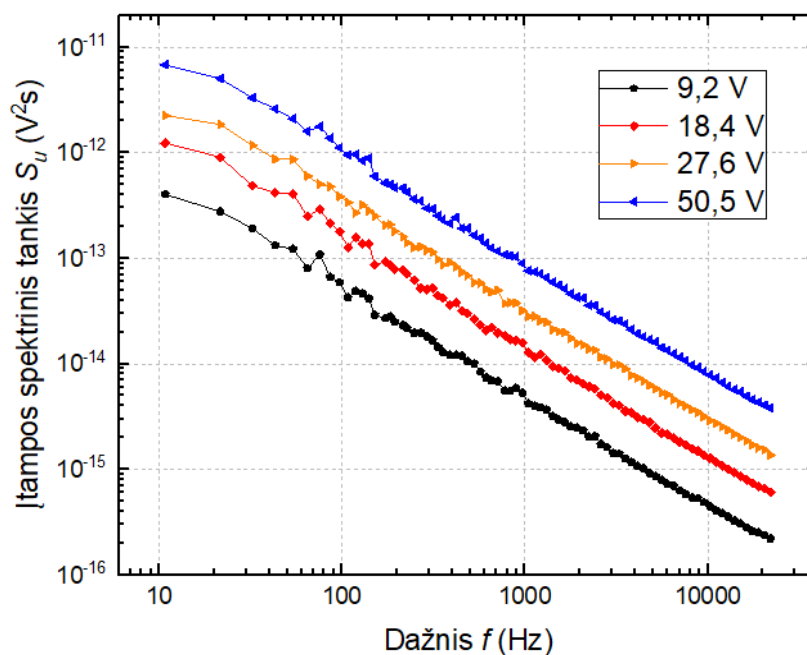
Kompozito užpildas	Arenijaus šiluminė aktyvacija			Fliktuacijų sukeltas tuneliavimas			
	ΔE , meV	ρ_0 , Ωm	T_{\max} , K	T_0 , K	T_1 , K	ρ_0 , Ωm	T_{\max} , K
2 wt% SWCNT	4,84	1,16	94,3	17,20	80,66	1,02	171,5
1 wt% SWCNT	5,27	4,83	175,1	–	–	–	–
1 wt% SWCNT 1 wt% MWCNT	4,67	7,27	147,9	–	–	–	–
0,5 wt% SWCNT 0,5 wt% MWCNT	5,23	12,43	162,2	84,52	18,59	11,23	168,4

Stebima aktyvacijos energijos ΔE vertės koreliacija su užpildų koncentracijomis kompozitiniuose bandiniuose – kompozitų, kurių užpildų koncentracija yra didesnė, aktyvacijos energija yra mažesnė. Šis rezultatas tikėtinas, turint omenyje, kad mažesnė užpildų koncentracija lemia didesnius atstumus tarp laidžių dalelių – potencialis barjeras, kurį turi įveikti krūvininkas, yra didesnis.

5.3. Įtampos fliuktuacijos kambario temperatūroje

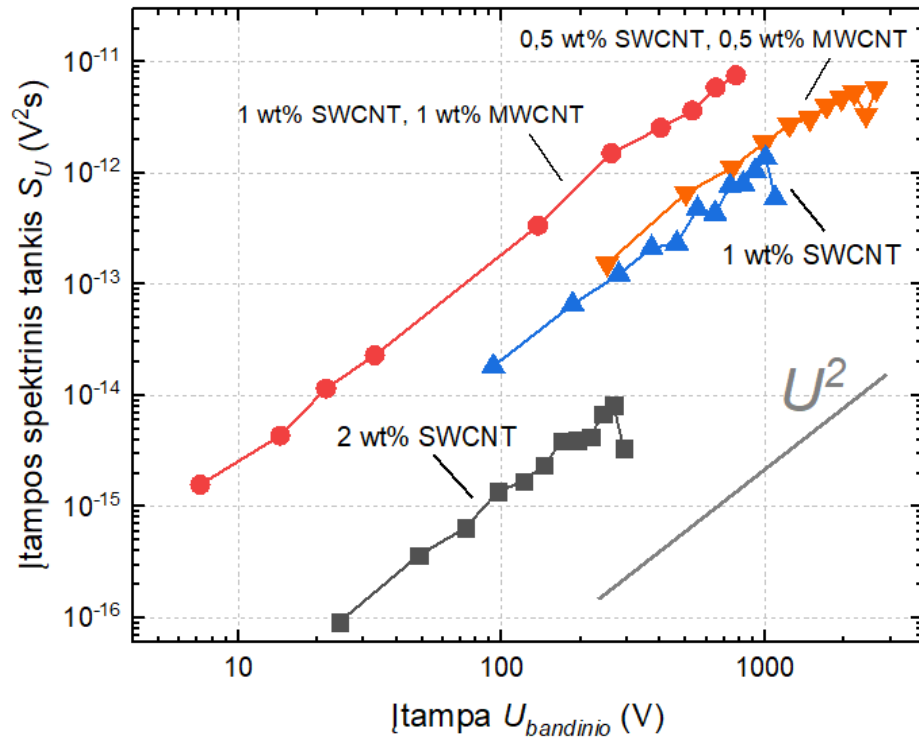
Šiame poskyryje pateiktos kompozitinių bandinių su SWCNT ir MWCNT įtampos fliuktuacijų charakteristikų priklausomybė nuo įtampos. Pagal šias charakteristikas įvertinama kompozitinės medžiagos kokybė ir užpildo koncentracijos įtaka triukšmams.

Kambario temperatūroje, tiriamajame dažnių intervale (10 Hz – 20 kHz), kompozitų įtampos fliuktuacijų spektrai yra $1/f$ ir $1/f^a$ tipo. Impulsinio ar generacinio–rekombinacinio (Lorenco spektro tipo) pobūdžio triukšmai nepastebėti. Būdingų spektrinio tankio kreivių pavyzdžiai yra pateikti bandiniui Nr. 2 (5.3.1 pav.).



5.3.1 pav. Įtampos fliuktuacijų spektrai skirtingai įtampai kambario temperatūroje bandiniui Nr. 2 (1 wt% SWCNT).

Kompozitų įtampos fliuktuacijų spektrinių tankių priklausomybės nuo įtampos kambario temperatūroje 86 Hz dažniui pateiktos 5.3.2 pav. Visų kompozitų elektrinio triukšmo įtampos fliuktuacijų spektrinio tankio priklausomybės nuo įtampos yra proporcingos įtampos kvadratui U^2 .



5.3.2 pav. Įtampos fliktuacijų spektrinio tankio priklausomybės nuo įtampos kambario temperatūroje 86 Hz dažniui. Pilka kreivė nurodo proporcingumą įtampos kvadratui.

Įtampos fliktuacijų spektro priklausomybės nuo įtampos nėra tiesiogiai sietinos su kompozitų varžinėmis charakteristikomis (5.1.1 pav.) – ties 86 Hz dažniu, daugiafazių SWCNT/MWCNT kompozitų atveju, intensyviausi triukšmai stebimi kompozitui su didesniu kiekiu MWCNT (1 wt% SWCNT ir 1 wt% MWCNT), nors šio kompozito savitoji varža yra mažesnė nei kompozito su 0,5 wt% SWCNT ir 0,5 wt% MWCNT. Vienfazių SWCNT kompozitų atveju, didesnis triukšmų intensyvumas yra stebimas kompozitui su 1 wt% SWCNT, kurio savitosios varžos vertė yra didesnė. Teigtina, kad vienfazių SWCNT kompozitų atveju stebima triukšmų intensyvumo priklausomybė nuo savitosios varžos, o daugiafazių SWCNT/MWCNT kompozitų atveju – triukšmo intensyvumo priklausomybė nuo MWCNT kiekio.

Kaip minima 2.2 poskyryje, $1/f$ triukšmo intensyvumas apriboja jutiklių jautrį. Kadangi šių kompozitų $1/f$ triukšmo intensyvumas gali būti sietinas su bandinio savitąja varža, šios kompozitinės medžiagos nėra labai tinkamos jutiklių gamybai.

5.4. Temperatūrinės įtampos fliktuacijų charakteristikos

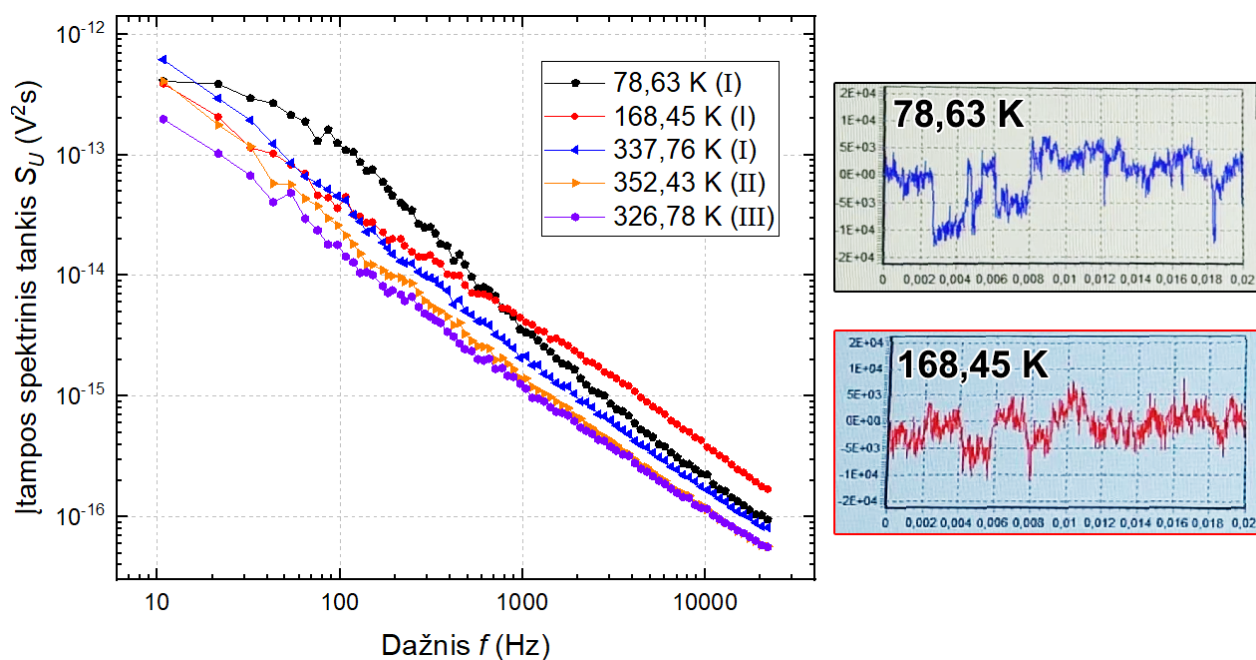
Šiame poskyryje pateiktos kompozitinių bandinių su vienasieniais (SWCNT) ir daugiasieniais (MWCNT) anglies nanovamzdeliais įtampos fliktuacijų charakteristikų priklausomybė nuo temperatūros.

Temperatūros kitimo režimas, nurodytas 4.1 poskyryje, gali būti dalinamas į atskiras dalis:

- (0) kambario temperatūroje esantis bandinys atvėsinamas iki 75 K;
- (I) bandinys kaitinamas nuo 75 K iki 355 K;
- (II) bandinys atvėsinamas nuo 355 K iki 270 K;
- (III) bandinys pakartotinai kaitinamas nuo 270 K iki 355 K.

Matavimai atliekami pirmos–trečios dalies metu. Siekiant nurodyti, kurios proceso dalies metu užfiksuoti pateikti rezultatai, 5.4.1 pav. legendoje prie temperatūros rašoma (I) kai duomenys užfiksuoti pirmos dalies metu, (II) kai jie užfiksuoti antros dalies metu ir (III) kai jie užfiksuoti trečios dalies metu.

Tiriamajame dažnių intervale (10 Hz – 20 kHz), bandinių triukšmo spektrai yra $1/f$, $1/f^\alpha$ ir Lorencio tipo. Būdingų spektrinio tankio kreivių ir keletą iš jų atitinkančių oscilogramų pavyzdžiai yra pateikti bandiniui Nr. 2 (5.4.1 pav.).



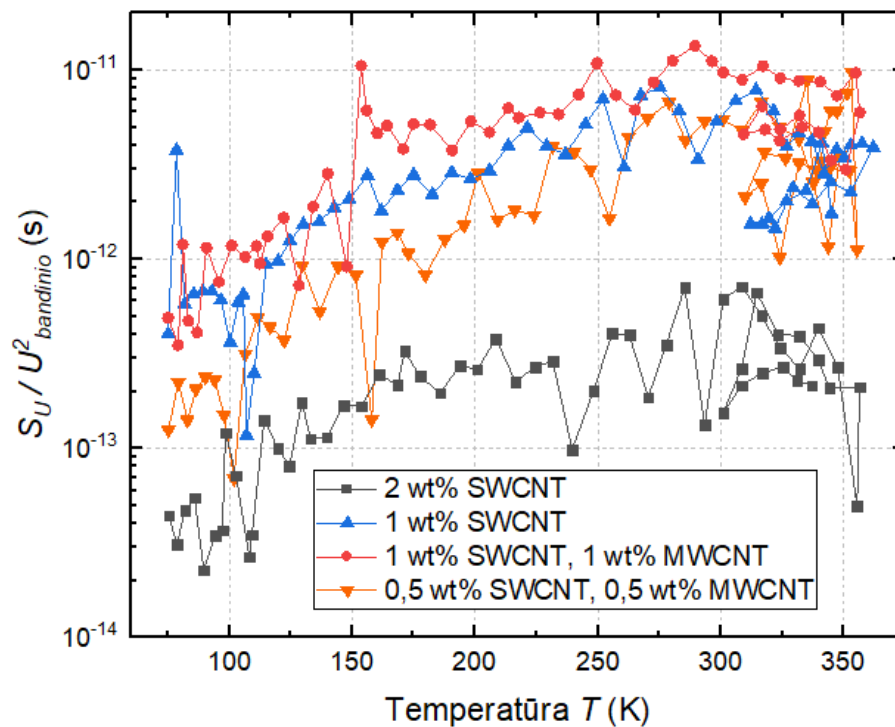
5.4.1 pav. Įtampos fliktuacijų spektrai skirtingai temperatūrai bandiniui Nr. 2 (1 wt% SWCNT, $U = 4,59$ V). Dešinėje pateikti triukšmo oscilogramų pavyzdžiai.

Žemos temperatūros srityje ($T = 75\text{--}100$ K), dėl mažesnio laisvųjų krūvininkų skaičiaus [61] pastebimi generaciniai–rekombinaciniai triukšmai, kuriems būdingas Lorencio tipo spektras. Atlikus triukšmo komponentių matematinę analizę nustatyta, kad Lorencio tipo triukšmų charakteringa trukmė τ yra 1 ms eilės.

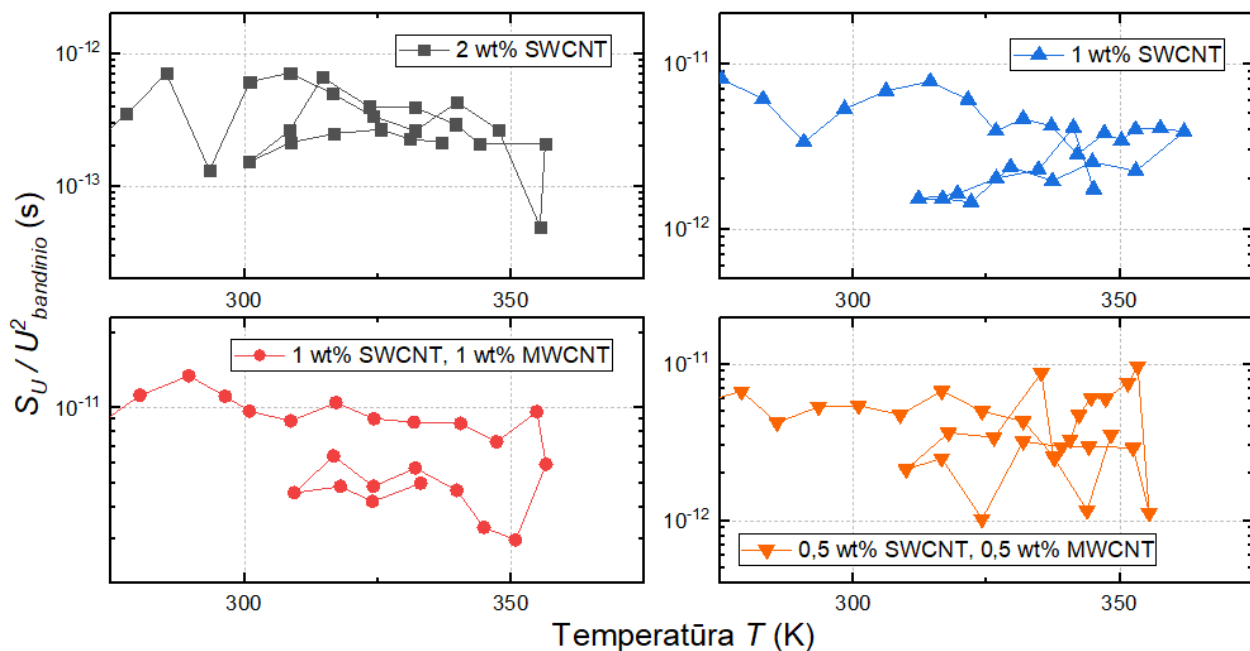
Matavimų metu stebimas atsitiktinai pasireiškiantis impulsinis triukšmas, sietinas su polimerinės matricos šiluminiu atsaku. Kaip minima 2.3 poskyryje, impulsinio triukšmo kilmė siejama su defektais, dėl kurių vyksta krūvininkų sklaida ar lokalizacija ir šių defektų aplinkoje pasireiškia lokalūs varžos pokyčiai. Vykstant kompozito deformacijai dėl šiluminio poveikio, kinta perkoliacijos tinklo struktūra, dėl ko atitinkamai kinta savitoji varža impulsinį triukšmą lemiančių defektų aplinkoje.

Priešingai nei įtampos fliktuacijų spektrinio tankio priklausomybės nuo įtampos tyrimo atveju, kai visi bandiniai buvo vienodos kambario temperatūros, temperatūrinės priklausomybės matavimo metu šaltinio įtampa buvo skirtinga visiems kompozitiniams bandiniams (3.1 lentelė). Dėl šios priežasties, kompozitų įtampos fliktuacijų spektrinio tankio priklausomybės nuo temperatūros 86 Hz dažniui, pateiktos 5.4.2 pav. yra padalintos iš bandinio įtampos kvadrato – taip sudarome sąlygas šiuos rezultatus lyginti tarpusavyje.

Analogiškai fliktuacijų priklausomybės nuo įtampos tyrimui, ties 86 Hz dažniu, daugiafazių SWCNT/MWCNT kompozitų atveju, intensyviausi triukšmai stebimi kompozite su didesniu kiekiu MWCNT (1 wt% SWCNT ir 1 wt% MWCNT), o vienfazių SWCNT kompozitų atveju, didesnis triukšmų intensyvumas yra stebimas kompozitui su 1 wt% SWCNT, kurio savitosios varžos vertė yra didesnė.



5.4.2 pav. Normuotos įtampos fliktuacijų spektrinio tankio priklausomybės nuo temperatūros 86 Hz dažniui.



5.4.3 pav. Normuotos įtampos fliuktuacijų spektrinio tankio priklausomybės nuo temperatūros 86 Hz dažniui ($T = 275\text{--}355$ K).

Bandinių Nr. 1 ir Nr. 3 (2 wt% SWCNT bei 1 wt% SWCNT ir 1 wt% MWCNT atitinkamai) atveju, negrįžtamas kompozito savitosios varžos sumažėjimas (5.1.3 pav.) koreliuoja su triukšmo intensyvumo sumažėjimu. Kompozito su 1 wt% SWCNT atveju, stebimas savitosios varžos padidėjimas, tačiau triukšmo intensyvumas taip pat sumažėjo. Kompozito su 0,5 wt% SWCNT ir 0,5 wt% MWCNT savitoji varža taip pat padidėjo, tačiau šio kompozito triukšmo intensyvumo lygmuo aukštoje temperatūroje yra labiausiai nestabilus (5.4.3 pav.). Kaip minima 2.2 poskyryje, $1/f$ triukšmo kilmė sietina su defektų skaičiaus kitimu dėl naujų defektų susidarymo ir defektų pasiskirstymo kitimu dėl esamų defektų difuzijos. Taigi, $1/f$ triukšmo intensyvumo pokytis šiuose kompozituose gali būti sietinas su defektų pasiskirstymo pokyčiu dėl polimerinės matricos šiluminės deformacijos.

Išvados

1. Ištyrus kompozitinių medžiagų su vienasieniais (SWCNT) ir daugiasieniais (MWCNT) anglies nanovamzdeliais varžines charakteristikas nustatyta, kad vienfazių SWCNT kompozitų savitoji varža yra mažesnė nei palygintinos suminės užpildo koncentracijos daugiafazių SWCNT ir MWCNT kompozitų. Daugiafazių kompozitų savitoji varža mažėja mažinant santykinį MWCNT kiekį.
2. Kompozitines medžiagas su SWCNT ir MWCNT pakaitinus virš 350 K atvėsinant, stebimas negrįžtamas savitosios varžos pokytis: kompozitų su mažesniu užpildo kiekiu savitoji varža padidėja (2,5–19) %, o kompozitų su didesniu užpildo kiekiu savitoji varža sumažėja (5,4–15) %. Šis pokytis yra žymesnis ((15–19) %) daugiafaziams kompozitams, kurių sudėtyje yra MWCNT.
3. Kompozitinėse medžiagose su SWCNT ir MWCNT dominuojantis krūvio pernašos mechanizmas temperatūros intervale nuo 75 K iki (147,9–175,1) K yra termoaktyvuotas krūvininkų šuoliavimas, kurio būdinga aktyvacijos energija yra (4,67–5,27) meV.
4. Kompozitinėse medžiagose su SWCNT ir MWCNT, įtampos fliktuacijos susideda iš $1/f$ ir $1/f^\alpha$ triukšmo, impulsinio triukšmo ir generacinio–rekombinacinio triukšmo, o įtampos fliktuacijų spektrinis tankis kambario temperatūroje yra proporcingas įtampos kvadratui.
5. Vienfazių kompozitinių medžiagų su SWCNT elektrinio triukšmo intensyvumas yra proporcingas bandinio savitajai varžai. Daugiafazių kompozitinių medžiagų su SWCNT ir MWCNT elektrinio triukšmo intensyvumas yra proporcingas MWCNT koncentracijai kompozite.

Vilnius University, Physics Faculty, Institute of Applied Electrodynamics and Telecommunications

Frydrichas Mireckas

**Low-Frequency Noise Characteristics of Hybrid Composites with
Single-Wall and Multi-Wall Carbon Nanotubes**

Masters Studies Thesis

Summary

The purpose of this work is to investigate the resistivity, charge transfer mechanisms and low-frequency noise characteristics of hybrid composites with single-wall (SWCNT) and multi-wall (MWCNT) carbon nanotubes.

Investigated composite materials were prepared by combining polydimethylsiloxane (PDMS) and different concentrations of CNTs. Measurements of specific resistivity and low-frequency (10 Hz – 20 kHz) electric noise voltage fluctuation characteristics were carried out at room temperature in a voltage range of (4.5–55) V, as well as under fixed voltage in a temperature range of (75–355) K.

The specific resistance of the investigated composites relates to the filler concentration; composites with higher filler concentrations exhibit lower specific resistance. SWCNT composites exhibit lower specific resistance than hybrid SWCNT/MWCNT composites with equivalent total filler concentrations.

At low temperatures ((75–175) K), the temperature dependence of specific resistance is well-fitted by Arrhenius' thermal activation and fluctuation-induced tunneling models. The dominant charge transfer mechanism in this temperature range is said to be thermal activation of charge carriers with activation energies of (4.67–5.27) meV.

After being heated at temperatures above 350 K, the specific resistance of the composites exhibits irreversible change upon cooling due to the changes in the percolation network induced by the thermal expansion and constriction of the polymer matrix.

Voltage fluctuations of the investigated composites consist largely of $1/f$ and $1/f^\alpha$ type noise. Generative–recombinative components with characteristic times of 1 ms are identifiable at low temperatures ((75–100) K) At room temperature, the low-frequency voltage noise spectra are proportional to the voltage square U^2 .

Literatūros sąrašas

- [1] Iijima, S. (1991). *Helical microtubules of graphitic carbon*. *Nature*, 354(6348), 56–58. doi:10.1038/354056a0
- [2] Novoselov, K. S. (2004). *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. *Science*, 306(5696), 666–669. doi:10.1126/science.1102896
- [3] Baughman, R. H. (2002). *Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications*. *Science*, 297(5582), 787–792. doi:10.1126/science.1060928
- [4] Xiong, Y., Schneider, J., Ushakova, E. V., & Rogach, A. L. (2018). *Influence of molecular fluorophores on the research field of chemically synthesized carbon dots*. *Nano Today*. doi:10.1016/j.nantod.2018.10.010
- [5] Spitalsky, Z., Tasis, D., Papagelis, K., & Galiotis, C. (2010). *Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties*. *Progress in Polymer Science*, 35(3), 357–401. doi:10.1016/j.progpolymsci.2009
- [6] Moore, K., & Wei, W. (2021). *Applications of carbon nanomaterials in perovskite solar cells for solar energy conversion*. *Nano Materials Science*. doi:10.1016/j.nanoms.2021.03.005
- [7] Iqbal, S., Khatoon, H., Hussain Pandit, A., & Ahmad, S. (2019). *Recent Development of Carbon based Materials for Energy Storage Devices*. *Materials Science for Energy Technologies*. doi:10.1016/j.mset.2019.04.006
- [8] Khan, W., Sharma, R., & Saini, P. (2016). *Carbon Nanotube-Based Polymer Composites: Synthesis, Properties and Applications*. *Carbon Nanotubes - Current Progress of Their Polymer Composites*. doi:10.5772/62497
- [9] Díez-Pascual, A. M. (2020). *Carbon-Based Polymer Nanocomposites for High-Performance Applications*. *Polymers*, 12(4), 872. doi:10.3390/polym12040872
- [10] Hanemann, T., & Szabó, D. V. (2010). *Polymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications*. *Materials*, 3(6), 3468–3517. doi:10.3390/ma3063468

- [11] Lim, J.-V.; Bee, S.-T.; Tin Sin, L.; Ratnam, C.T.; Abdul Hamid, Z.A. (2021). *A Review on the Synthesis, Properties, and Utilities of Functionalized Carbon Nanoparticles for Polymer Nanocomposites*. *Polymers* 2021, 13, 3547. doi.org/10.3390/polym13203547
- [12] International Organization for Standardization (2017). *Nanotechnologies – Vocabulary – Part 13: Graphene and related two-dimensional (2D) materials*. ISO/TS 80004-13:2017(en) <<https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:ts:80004:-13:ed-1:v1:en>> [žiūr. 2023-04-29]
- [13] Partoens, B., & Peeters, F. M. (2006). *From graphene to graphite: Electronic structure around the K point*. *Physical Review B*, 74(7). doi:10.1103/physrevb.74.075404
- [14] Yang, G., Li, L., Lee, W. B., & Ng, M. C. (2018). *Structure of graphene and its disorders: a review*. *Science and Technology of Advanced Materials*, 19(1), 613–648. doi:10.1080/14686996.2018.1494493
- [15] Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., & Hone, J. (2008). *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*. *Science*, 321(5887), 385–388. doi:10.1126/science.1157996
- [16] McCann, E. (2011). *Electronic Properties of Monolayer and Bilayer Graphene*. *NanoScience and Technology*, 237–275. doi:10.1007/978-3-642-22984-8_8
- [17] Gutzler, R., & Perepichka, D. F. (2013). *π -Electron Conjugation in Two Dimensions*. *Journal of the American Chemical Society*, 135(44), 16585–16594. doi:10.1021/ja408355p
- [18] Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., Kim, K. S., ... Hong, B. H. (2009). *Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes*. *Nature*, 457(7230), 706–710. doi:10.1038/nature07719
- [19] Morozov, S. V., Novoselov, K. S., Katsnelson, M. I., Schedin, F., Elias, D. C., Jaszczak, J. A., & Geim, A. K. (2008). *Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer*. *Physical Review Letters*, 100(1). doi:10.1103/physrevlett.100.016602
- [20] Gosling, J. H., Makarovskiy, O., Wang, F., Cottam, N. D., Greenaway, M. T., Patanè, A., Fromhold, T. M. (2021). *Universal mobility characteristics of graphene originating from charge scattering by ionised impurities*. *Communications Physics*, 4(1). doi:10.1038/s42005-021-00518-2

- [21] Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., & Lau, C. N. (2008). *Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene*. *Nano Letters*, 8(3), 902–907. doi:10.1021/nl0731872
- [22] Allen, M. J., Tung, V. C., & Kaner, R. B. (2010). *Honeycomb Carbon: A Review of Graphene*. *Chemical Reviews*, 110(1), 132–145. doi:10.1021/cr900070d
- [23] Zhang, Y., Zhang, L., & Zhou, C. (2013). *Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications*. *Accounts of Chemical Research*, 46(10), 2329–2339. doi:10.1021/ar300203n
- [24] Yazdi, G., Iakimov, T., & Yakimova, R. (2016). *Epitaxial Graphene on SiC: A Review of Growth and Characterization*. *Crystals*, 6(5), 53. doi:10.3390/cryst6050053
- [25] Chem, Turk & Moosa, Ahmed & Abed, Mayyadah. (2021). *Graphene preparation and graphite exfoliation*. *Turkish Journal of Chemistry*. 45. 493-519. doi:10.3906/kim-2101-19
- [26] Choudhary, V., & Gupt, A. (2011). *Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites*. *Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites*. doi:10.5772/18423
- [27] Boumia, L., Zidour, M., Benzair, A., & Tounsi, A. (2014). *A Timoshenko beam model for vibration analysis of chiral single-walled carbon nanotubes*. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 59, 186–191. doi:10.1016/j.physe.2014.01.020
- [28] He, H., Pham-Huy, L. A., Dramou, P., Xiao, D., Zuo, P., & Pham-Huy, C. (2013). *Carbon Nanotubes: Applications in Pharmacy and Medicine*. *BioMed Research International*, 2013, 1–12. doi:10.1155/2013/578290
- [29] Masheter, A. T., Abiman, P., Wildgoose, G. G., Wong, E., Xiao, L., Rees, N. V., ... Compton, R. G. (2007). *Investigating the reactive sites and the anomalously large changes in surface pKa values of chemically modified carbon nanotubes of different morphologies*. *Journal of Materials Chemistry*, 17(25), 2616. doi:10.1039/b702492d
- [30] Rathinavel, S., Priyadarshini, K., & Panda, D. (2021). *A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application*. *Materials Science and Engineering: B*, 268, 115095. doi:10.1016/j.mseb.2021.115095
- [31] Hone, J., Llaguno, M. C., Biercuk, M. J., Johnson, A. T., Batlogg, B., Benes, Z., & Fischer, J. E. (2002). *Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials*.

- Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 74(3), 339–343.
doi:10.1007/s003390201277
- [32] Baughman, R. H. (2002). *Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications*. *Science*, 297(5582), 787–792. doi:10.1126/science.1060928
- [33] Wang, X.-D., Vinodgopal, K., & Dai, G.-P. (2019). *Synthesis of Carbon Nanotubes by Catalytic Chemical Vapor Deposition*. *Perspective of Carbon Nanotubes*. doi:10.5772/intechopen.86995
- [34] Arora, N., & Sharma, N. N. (2014). *Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review*. *Diamond and Related Materials*, 50, 135–150. doi:10.1016/j.diamond.2014.10.001
- [35] Ismail, R. A., Mohsin, M. H., Ali, A. K., Hassoon, K. I., & Erten-Ela, S. (2020). *Preparation and characterization of carbon nanotubes by pulsed laser ablation in water for optoelectronic application*. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 119, 113997. doi:10.1016/j.physe.2020.113997
- [36] Choudhary, V., Singh, B. P., & Mathur, R. B. (2013). *Carbon Nanotubes and Their Composites*. *Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites*. doi:10.5772/52897
- [37] Kinloch, I. A., Suhr, J., Lou, J., Young, R. J., & Ajayan, P. M. (2018). *Composites with carbon nanotubes and graphene: An outlook*. *Science*, 362(6414), 547–553. doi:10.1126/science.aat7439
- [38] Vyacheslav Tuzlukov (2010). *Signal Processing Noise, Electrical Engineering and Applied Signal Processing Series*, CRC Press. 688 p. ISBN 9781420041118
- [39] Dörfel, G. (2012). *The early history of thermal noise: The long way to paradigm change*. *Annalen Der Physik*, 524(8), 117–121. doi:10.1002/andp.201200736
- [40] Johnson, J. B. (1927). *Thermal Agitation of Electricity in Conductors*. *Nature*, 119(2984), 50–51. doi:10.1038/119050c0
- [41] Johnson, J. B. (1928). *Thermal Agitation of Electricity in Conductors*. *Physical Review*, 32(1), 97–109. doi:10.1103/physrev.32.97

- [42] Nyquist, H. (1928). *Thermal Agitation of Electric Charge in Conductors*. *Physical Review*, 32(1), 110–113. doi:10.1103/physrev.32.110
- [43] Sarkar, S., Sarrafinazhad, A., Ghoncheh, A. (2021). *Different Types of Noise in RF Devices*. <<https://rahsoft.com/2021/05/10/different-types-of-noise-in-rf-devices/>> [žiūr. 2023-04-29]
- [44] AlHinai, N. (2020). *Introduction to biomedical signal processing and artificial intelligence*. *Biomedical Signal Processing and Artificial Intelligence in Healthcare*, 1–28. doi:10.1016/b978-0-12-818946-7.00001-9
- [45] Balandin, A. A. (2013). *Low-frequency 1/f noise in graphene devices*. *Nature Nanotechnology*, 8(8), 549–555. doi:10.1038/nnano.2013.144
- [46] Weissman, M. B. (1988). *1/f noise and other slow, nonexponential kinetics in condensed matter*. *Reviews of Modern Physics*, 60(2), 537–571. doi:10.1103/revmodphys.60.537
- [47] Orlov, V. B., & Yakimov, A. V. (1990). *A further interpretation of Hooge's 1/f noise formula*. *Physica B: Condensed Matter*, 162(1), 13–20. doi:10.1016/0921-4526(90)90087-b
- [48] Kiely, R. (2017) *Understanding and Eliminating 1/f Noise*. *Analog Dialogue* 51-05. <<https://www.analog.com/en/analog-dialogue/articles/understanding-and-eliminating-1-f-noise.html>> [žiūr. 2023-04-29]
- [49] Cook, K. B., & Brodersen, A. J. (1971). *Physical origins of burst noise in transistors*. *Solid-State Electronics*, 14(12), 1237–1242. doi:10.1016/0038-1101(71)90112-2
- [50] Campbell, J. P., Qin, J., Cheungl, K. P., Yu, L., Suehlel, J. S., Oates, A., & Sheng, K. (2008). *The Origins of Random Telegraph Noise in Highly Scaled SiON nMOSFETs*. 2008 *IEEE International Integrated Reliability Workshop Final Report*. doi:10.1109/irws.2008.4796097
- [51] Uren, M. J., Day, D. J., & Kirton, M. J. (1985). *1/f and random telegraph noise in silicon metal-oxide-semiconductor field-effect transistors*. *Applied Physics Letters*, 47(11), 1195–1197. doi:10.1063/1.96325
- [52] Palenskis, V. (2016). *The charge carrier capture–emission process – the main source of the low-frequency noise in homogeneous semiconductors*. *Lithuanian Journal of Physics*, Vol. 56, No. 4, pp. 200–206. doi:10.3952/physics.v56i4.3416

- [53] Kobayashi, K., & Hashisaka, M. (2021). *Shot Noise in Mesoscopic Systems: from Single Particles to Quantum Liquids*. *Journal of the Physical Society of Japan* 90, 102001. doi:10.48550/arXiv.2110.02697
- [54] Mitin, V., Reggiani, L., & Varani, Luca. (2002). *Generation-Recombination Noise in Semiconductors*. American Scientific Publishers. ISBN 1-58883-000-4
- [55] Tretjak, M. (2017). *Kompozitinių medžiagų su anglies nano dalelėmis varžos ir žemo dažnio triukšmo charakteristikos*. Telekomunikacijų fizikos ir elektronikos magistrinių studijų programos baigiamasis darbas. 41 p.
- [56] Kumar, A., Sharma, K., & Dixit, A. R. (2019). *Carbon nanotube- and graphene-reinforced multiphase polymeric composites: review on their properties and applications*. *Journal of Materials Science*. doi:10.1007/s10853-019-04196-y
- [57] Zhang, H., Zhang, G., Tang, M., Zhou, L., Li, J., Fan, X., ... Qin, J. (2018). *Synergistic effect of carbon nanotube and graphene nanoplates on the mechanical, electrical and electromagnetic interference shielding properties of polymer composites and polymer composite foams*. *Chemical Engineering Journal*, 353, 381–393. doi:10.1016/j.cej.2018.07.144
- [58] Szeluga, U., Kumanek, B., & Trzebicka, B. (2015). *Synergy in hybrid polymer/nanocarbon composites. A review*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 73, 204–231. doi:10.1016/j.compositesa.2015.02.021
- [59] Snow, E. S., Novak, J. P., Lay, M. D., & Perkins, F. K. (2004). *1/f noise in single-walled carbon nanotube devices*. *Applied Physics Letters*, 85(18), 4172–4174. doi:10.1063/1.1812838
- [60] Soliveres, S., Gyani, J., Delseny, C., Hoffmann, A., & Pascal, F. (2007). *1/f noise and percolation in carbon nanotube random networks*. *Applied Physics Letters*, 90(8), 082107. doi:10.1063/1.2709853
- [61] Tretjak, M., Pralgauskaitė, S., Matukas, J., Macutkevič, J., Banys, J., Shenderova, O. (2019). *Low Frequency Noise and Resistivity Characteristics of Hybrid Composites with Onion-Like Carbon and Multi-Walled Carbon Nanotubes*. *Fluctuation and Noise Letters*, 18

- [62] Kanoun, O., Bouhamed, A., Ramalingame, R., Bautista-Quijano, J. R., Rajendran, D., & Al-Hamry, A. (2021). *Review on Conductive Polymer/CNTs Nanocomposites Based Flexible and Stretchable Strain and Pressure Sensors*. *Sensors*, 21(2), 341. doi:10.3390/s21020341
- [63] Gau, C., Kuo, C.-Y., & Ko, H. S. (2009). *Electron tunneling in carbon nanotube composites*. *Nanotechnology*, 20(39), 395705. doi:10.1088/0957-4484/20/39/395705
- [64] Cen-Puc, M., Oliva-Avilés, A. I., & Avilés, F. (2018). *Thermoresistive mechanisms of carbon nanotube/polymer composites*. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 95, 41–50. doi:10.1016/j.physe.2017.09.001
- [65] Mott, N. F. (1968). *Conduction in glasses containing transition metal ions*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1(1), 1–17. doi:10.1016/0022-3093(68)90002-1
- [66] Ortuño, M., Estellés-Duart, F. and Somoza, A.M. (2022). *Numerical Simulations of Variable-Range Hopping*. *Phys. Status Solidi B*, 259: 2100340. doi.org/10.1002/pssb.202100340
- [67] Mott, N. F. (2004). *Metal-Insulator Transitions*. Taylor & Francis: London, 1990; ISBN 978-0-19-851288-2
- [68] The Dow Chemical Company. *SYLGARD™ 184 Silicone Elastomer Technical Data Sheet*. <<https://www.dow.com/content/dam/dcc/documents/en-us/productdatasheet/11/11-31/11-3184-sylgard-184-elastomer.pdf>> [žiūr. 2023-04-29]
- [69] US Research Nanomaterials, Inc. *Research Grade Super High Purity SWCNTs*. <<https://www.us-nano.com/inc/sdetail/378>> [žiūr. 2023-04-29]
- [70] US Research Nanomaterials, Inc. *MWCNTs* <<https://www.us-nano.com/inc/sdetail/224>> [žiūr. 2023-04-29]
- [71] Palenskis, V., Matukas, J., Šaulys, B. (2009). *Analysis of Electrical and Optical Fluctuations of Light-Emitting Diodes by Correlation Method*. *Lithuanian Journal of Physics*, Vol. 49, No. 4, pp. 453–460. doi:10.3952/lithjphys.49408
- [72] Li, W., Dichiara, A., & Bai, J. (2013). *Carbon nanotube–graphene nanoplatelet hybrids as high-performance multifunctional reinforcements in epoxy composites*. *Composites Science and Technology*, 74, 221–227. doi:10.1016/j.compscitech.2012.11.015

- [73] Yu, J., Choi, H. K., Kim, H. S., & Kim, S. Y. (2016). *Synergistic effect of hybrid graphene nanoplatelet and multi-walled carbon nanotube fillers on the thermal conductivity of polymer composites and theoretical modeling of the synergistic effect*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 88, 79–85. doi:10.1016/j.compositesa.2016.05.022
- [74] Rollo, G., Ronca, A., Cerruti, P., Gan, X. P., Fei, G., Xia, H., ... Ambrosio, L. (2020). *On the Synergistic Effect of Multi-Walled Carbon Nanotubes and Graphene Nanoplatelets to Enhance the Functional Properties of SLS 3D-Printed Elastomeric Structures*. *Polymers*, 12(8), 1841. doi:10.3390/polym12081841
- [75] Chandrasekaran, S., Faiella, G., Prado, L. A. S. A., Tölle, F., Mülhaupt, R., & Schulte, K. (2013). *Thermally reduced graphene oxide acting as a trap for multiwall carbon nanotubes in bi-filler epoxy composites*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 49, 51–57. doi:10.1016/j.compositesa.2013.02.008
- [76] Sheng, P. (1980). *Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials*. *Physical Review B*, 21(6), 2180–2195. doi:10.1103/physrevb.21.2180
- [77] Barone, C., Pagano, S., & Neitzert, H. C. (2011). *Transport and noise spectroscopy of MWCNT/HDPE composites with different nanotube concentrations*. *Journal of Applied Physics*, 110(11), 113716. doi:10.1063/1.3666052
- [78] Yosida, Y., & Oguro, I. (1998). *Variable range hopping conduction in multiwalled carbon nanotubes*. *Journal of Applied Physics*, 83(9), 4985–4987. doi:10.1063/1.367302
- [79] Yosida, Y., & Oguro, I. (1999). *Variable range hopping conduction in bulk samples composed of single-walled carbon nanotubes*. *Journal of Applied Physics*, 86(2), 999–1003. doi:10.1063/1.370838
- [80] Tanty, N., Patra, A., Maity, K. P., & Prasad, V. (2019). *Tuning magnetoresistance and electrical resistivity by enhancing localization length in polyaniline and carbon nanotube composites*. *Bulletin of Materials Science*, 42(5). doi:10.1007/s12034-019-1890-5
- [81] Pralgauskaitė, S., Matukas, J., Tretjak, M., Macutkevic, J., Banys, J., Selskis, A., ... Celzard, A. (2017). *Resistivity and low-frequency noise characteristics of epoxy-carbon composites*. *Journal of Applied Physics*, 121(11), 114303. doi:10.1063/1.4978417

- [82] Bychanok, D., Gorokhov, G., Meisak, D., Kuzhir, P., Maksimenko, S., Wang, Y., ... & Yue, H. (2017). *Design of carbon nanotube-based broadband radar absorber for ka-band frequency range*. *Progress In Electromagnetics Research M*, 53, 9–16. doi:10.2528/pierm16090303
- [83] Palaimiene, E., Schaefer, S., Macutkevicius, J., Banys, J., Selskis, A., Fierro, V., & Celzard, A. (2020). *Electrical percolation and electromagnetic properties of polydimethylsiloxane composites filled with Ag nanoparticles of different sizes*. *Polymer Composites*, 41(11), 4750-4756. doi:10.1002/pc.25748

Priedai

PRIEDAS NR. 1 – *Python* programinis kodas, naudojamas krūvio pernašos mechanizmų analizei.

```

import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
import pandas as pd
from scipy.optimize import curve_fit

### load data ###
data_full = pd.read_csv('ro(T).csv')

### define functions for fitting ###
def VRH(x, ro0, T0, d):
    y = ro0 * np.exp((T0/x)**(1/(1+d)))
    return y
def ARR(x, ro0, dE):
    y = ro0 * np.exp(dE/(x*1.380649e-23))
    return y
def FIT(x, ro0, T0, T1):
    y = ro0 * np.exp(T1/(x+T0))
    return y

### VRH starting parameters ###
VRH_start_ro0 = 10
VRH_start_T0 = 100
VRH_start_d = 1
VRH_start_params = np.array([VRH_start_ro0, VRH_start_T0, VRH_start_d])

### ARR starting parameters ###
ARR_start_ro0 = 10
ARR_start_dE = 1.6e-20 # ~0.1 eV
ARR_start_params = np.array([ARR_start_ro0, ARR_start_dE])

### FIT starting parameters ###
FIT_start_ro0 = 10
FIT_start_T0 = 50
FIT_start_T1 = 100
FIT_start_params = np.array([FIT_start_ro0, FIT_start_T0, FIT_start_T1])

### iterating for d from VRH ###
d_deviation = []
VRHstart = 5 # starting amount of points needed for fit to converge
for i in range(len(data_full)):
    count = VRHstart + i
    data = data_full.head(count)
    parameters, covariance = curve_fit(VRH, data.temp, data.ro, p0=VRH_start_params,
maxfev=4000)
    fit_ro0 = parameters[0]
    fit_T0 = parameters[1]
    fit_d = parameters[2]
    sd = np.sqrt(np.diag(covariance))
    sd_ro0 = sd[0]
    sd_T0 = sd[1]
    sd_d = sd[2]
    d_deviation.append(sd_d)

### iterating for dE from ARR ###
dE_deviation = []
ARRstart = 5 # starting amount of points needed for fit to converge
for i in range(len(data_full)):
    count = ARRstart + i
    data = data_full.head(count)
    parameters, covariance = curve_fit(ARR, data.temp, data.ro, p0=ARR_start_params,
maxfev=4000)
    fit_ro0 = parameters[0]

```

```

        fit_dE = parameters[1]
        sd = np.sqrt(np.diag(covariance))
        sd_ro0 = sd[0]
        sd_dE = sd[1]
        dE_deviation.append(sd_dE)

### iterating for T0 from FIT ###
T0_deviation = []
FITstart = 5 # starting amount of points needed for fit to converge
for i in range(len(data_full)):
    count = FITstart + i
    data = data_full.head(count)
    parameters, covariance = curve_fit(FIT, data.temp, data.ro, p0=FIT_start_params,
maxfev=4000)
    fit_ro0 = parameters[0]
    fit_T0 = parameters[1]
    fit_T1 = parameters[2]
    sd = np.sqrt(np.diag(covariance))
    sd_ro0 = sd[0]
    sd_T0 = sd[1]
    sd_T1 = sd[2]
    T0_deviation.append(sd_T0)

### selecting lowest standard deviations ###
d_min_index = np.argmin(d_deviation)
VRH_index = d_min_index + VRHstart

dE_min_index = np.argmin(dE_deviation)
ARR_index = dE_min_index + ARRstart

T0_min_index = np.argmin(T0_deviation)
FIT_index = T0_min_index + FITstart

### selecting final fit data ###
VRH_data = data_full.head(VRH_index)
VRH_ro = VRH_data['ro'].to_numpy()
VRH_T = VRH_data['temp'].to_numpy()
ARR_data = data_full.head(ARR_index)
ARR_ro = ARR_data['ro'].to_numpy()
ARR_T = ARR_data['temp'].to_numpy()
FIT_data = data_full.head(FIT_index)
FIT_ro = FIT_data['ro'].to_numpy()
FIT_T = FIT_data['temp'].to_numpy()

### VRH fitting & calculating standard deviation ###
VRH_parameters, VRH_covariance = curve_fit(VRH, VRH_data.temp, VRH_data.ro,
p0=VRH_start_params, maxfev=4000)
VRH_ro0 = VRH_parameters[0]
VRH_T0 = VRH_parameters[1]
VRH_d = VRH_parameters[2]
VRH_sd = np.sqrt(np.diag(VRH_covariance))
VRH_sd_ro0 = VRH_sd[0]
VRH_sd_T0 = VRH_sd[1]
VRH_sd_d = VRH_sd[2]
VRH_Tmax = VRH_T[-1]
print(F'VRH parameters:')
print(F'ρ0 = {VRH_ro0:.5f} ± {VRH_sd_ro0:.5f} [Ωm]')
print(F'T0 = {VRH_T0:.5f} ± {VRH_sd_T0:.5f} [K]')
print(F'd = {VRH_d:.5f} ± {VRH_sd_d:.5f}')
print(F'Tmax = {VRH_Tmax} [K]')

### ARR fitting & calculating standard deviation ###
ARR_parameters, ARR_covariance = curve_fit(ARR, ARR_data.temp, ARR_data.ro,
p0=ARR_start_params, maxfev=4000)
ARR_ro0 = ARR_parameters[0]
ARR_dE = ARR_parameters[1]
ARR_sd = np.sqrt(np.diag(ARR_covariance))
ARR_sd_ro0 = ARR_sd[0]

```



```

ARR_sd_dE = ARR_sd[1]
ARR_dE_eV = ARR_dE * 6.242e+18
ARR_sd_dE_eV = ARR_sd_dE * 6.242e+18
ARR_Tmax = ARR_T[-1]
print(F' ')
print(F'Arrhenius parameters:')
print(F' $\rho_0 = \{ARR\_ro0:.5f\} \pm \{ARR\_sd\_ro0:.5f\} [\Omega m]'$ )
print(F' $\Delta E = \{ARR\_dE\_eV:.5f\} \pm \{ARR\_sd\_dE\_eV:.5f\} [eV]'$ )
print(F'Tmax = {ARR_Tmax} [K]')

### FIT fitting & calculating standard deviation ###
FIT_parameters, FIT_covariance = curve_fit(FIT, FIT_data.temp, FIT_data.ro,
p0=FIT_start_params, maxfev=4000)
FIT_ro0 = FIT_parameters[0]
FIT_T0 = FIT_parameters[1]
FIT_T1 = FIT_parameters[2]
FIT_sd = np.sqrt(np.diag(FIT_covariance))
FIT_sd_ro0 = FIT_sd[0]
FIT_sd_T0 = FIT_sd[1]
FIT_sd_T1 = FIT_sd[2]
FIT_Tmax = FIT_T[-1]
print(F' ')
print(F'FIT parameters:')
print(F' $\rho_0 = \{FIT\_ro0:.5f\} \pm \{FIT\_sd\_ro0:.5f\} [\Omega m]'$ )
print(F' $T_0 = \{FIT\_T0:.5f\} \pm \{FIT\_sd\_T0:.5f\} [K]'$ )
print(F' $T_1 = \{FIT\_T1:.5f\} \pm \{FIT\_sd\_T1:.5f\} [K]'$ )
print(F'Tmax = {FIT_Tmax} [K]')

### full plot with fit overlay ###
VRH = VRH(VRH_T, VRH_ro0, VRH_T0, VRH_d)
ARR = ARR(ARR_T, ARR_ro0, ARR_dE)
FIT = FIT(FIT_T, FIT_ro0, FIT_T0, FIT_T1)
plt.figure(figsize=(8, 6))
plt.scatter(data_full.temp, data_full.ro, c='k', zorder=1, label='$\rho(T)')
plt.plot(VRH_T, VRH, '-', c='c', zorder=0, label='Mott', linewidth=4, alpha=1)
plt.plot(ARR_T, ARR, '-', c='r', zorder=2, label='Arrhenius', linewidth=3, alpha=1)
plt.plot(FIT_T, FIT, '-', c='y', zorder=-1, label='FIT', linewidth=10, alpha=1)
plt.xlabel('Temperatūra $T$ [K]', fontsize=15)
plt.ylabel('Savitoji varža $\rho$ [$\Omega m]$', fontsize=15)
plt.tick_params(direction="in")
plt.legend(fontsize=16)
plt.grid()
plt.show()

### export parameters ###
params = {
    'd': VRH_d,
    ' $\Delta E [eV * 10^{-3}]$ ': ARR_dE_eV * 1000,
    'T0': FIT_T0,
    'Tmax Mott [K]': VRH_Tmax,
    'Tmax Arrhenius [K]': ARR_Tmax,
    'Tmax FIT [K]': FIT_Tmax,
}
parameters = pd.DataFrame(params, index=[0])
parameters = parameters.round(3)
parameters.to_csv('params.csv')

```