

Tartu Ülikool
Füüsika-keemiateaduskond
Orgaanilise ja bioorgaanilise keemia instituut
Füüsika instituut

Valter Reedo

**Madaladimensionaalsete optiliste materjalide valmistamine
sool-geel-meetodil**

Orgaanilise keemia eriala

Magistritöö

Juhendajad: teadur Tanel Tätte
laborijuhataja Ants Lõhmus
dotsent Uno Mäeorg

Tartu 2004

Sisukord

Sisukord	2
1. Sissejuhatus	4
2. Kirjanduse ülevaade.....	7
2.1. Ülevaade optiliste materjalide valmistamise arengust.....	7
2.2. Optiliste pooljuhtkilede valmistamise meetodid.....	8
2.2.1. Termiline aurustus-sadestusmeetod	8
2.2.2. Elektronjoaga aurustus-sadestusmeetod	9
2.2.3. Keemiline aurustus-sadestamise meetod.....	10
2.2.4. TiO ₂ ja ZrO ₂ pooljuhtkilede rakendused	10
2.3. Optiliste fiibrite valmistamise meetodid.....	11
2.3.1. Optiliste fiibrite valmistamise meetodid.....	11
2.3.2. Optiliste fiibrite rakendused	12
2.4. Sool-geel-meetodi ülevaade.....	13
2.5. Geelide liigitus ja nende valmistamine.....	15
2.5.1. Polümeersed geelid.....	15
2.5.2. Kolloidsed geelid	17
2.5.3. Geeli järeltöötlus.....	18
2.6. Termiline töötlus.....	19
2.7. Fiibrite valmistamine sool-geel-meetodil.....	21
2.9. Sool-geel-kilede valmistamise meetodid.....	22
2.9.1. Sukelduspindamise meetod	22
2.9.2. Vurr-katmismeetod	23
3. Eksperimentaalne osa	25
3.1. Kasutatud ainete füüsikalised omadused.....	25
3.2. Ainete puhastamine ja kuivatamine.....	26
3.3. Eksperimendiks kasutatud seadmete kirjeldus ja andmed.....	27
3.3.1. Solvendi eemaldamise aparatuur	27
3.3.2. Kilede paksuse mõõtmine	27
3.3.3. Materjalide luminesentskarakteristikute mõõtmine	27
3.3.4. Vurr-katmiseks kasutatud seadmestik.	28

3.3.4. Sukelduspindamiseks kasutatud seadmestik	28
3.3.5. Fiibri tõmbetugevuse mõõtmise seade	28
3.3.6. Tehnika kilede ja fiibrite järeltöötlemiseks	29
3.3.7. Kiledele AFM mõõtmised	29
3.4 Alkoksiidsoolide valmistamine	29
3.4.1 Sooli saamine titaan(IV)butoksiidist	30
3.4.2. Sm^{+3} ioone sisaldava titaan(IV)butoksiidsooli valmistamine	31
3.4.3. Eu^{+3} ioone sisaldava titaan(IV)butoksiidsooli valmistamine	32
3.4.4. Sooli valmistamine tsirkoonium(IV)butoksiidist kasutades analoogiat titaan(IV)butoksiidiga	33
3.4.5 Tsirkoonium(IV)butoksiidsooli valmistamine	33
3.4.6. Sm^{+3} ioone sisaldava tsirkoonium(IV)butoksiidsooli valmistamine	33
3.4.7. Eu^{+3} ioone sisaldava tsirkoonium(IV)butoksiidsooli valmistamine	34
3.5. Kilede valmistamine sukelduskatmismeetodil	34
3.6. Kilede valmistamine vurr-katmismeetodil	35
3.7. Fiibrite valmistamine	36
3.8. Tõmbetugevuse mõõtmine	37
3.9. Optilise kaabli ühendamine TiO_2 fiibriga	37
3.10. Kilede järeltöötlus	38
4. Tulemuste analüüs	39
5. Kokkuvõte ja järeldused	46
6. Summary	49
7. Kasutatud kirjanduse loetelu	50
8. Lisad	54

1. Sissejuhatus

Kuigi optiliste materjalide kasutamise ja valmistamise ajalugu ulatub tagasi aastatuhandete taha, ei näita huvi nende vastu siiani ammendumise märke. See on tingitud üha kasvavast vajadusest kõrgtehnoloogiliste materjalide järele. Teiste seas on viimase aja kõrgtehnoloogia võimsamateks arengumootoriteks kujunenud sellised uued suunad nagu nanotehnoloogia ja telekommunikatsioon, esitades kasutatavatele materjalidele üha raskemini täidetavaid nõudmisi nii mõõtmete, vastupidavuse, kui kvaliteedi osas.

Erilise koha tehnoloogias on viimasel ajal omandanud madaladimensionaalsus. Nii räägitakse nüüd 0D, 1D, 2D materjalidest, seades nanoosakeste (0D), nanofiibrite (1D) ja nanokilede (2D) dimensionaalsuse vastavusse sellega, mitu makroskoopilist mõõdet nanotasemele jõudmise järel materjalile alles on jäänud. Sealjuures ei ole vastavad süsteemid käsitletavad mitte ainult väga väikeste „bulk“, süsteemidena. Nii näiteks on tõestatud, et räni, millel suurema tükina luminescents puudub, hakkab mõõtmete kahandamisel 0D kvantpunktini ($d \sim 4\text{nm}$) emiteerima ergastamisel valgust lainepikkusega, mis sõltub osakese diameetrist. Mida väiksem osake, seda sinisemalt ta luminesceerub. Sama nähtus esineb ka süsiniknanotorude korral, millede puhul on mindud juba niikaugemale, et peagi on turule jõudmas esimesed nanotorude luminescentsil baseeruvad monitorid.

Viimase kümnendi jooksul on uurijate huviorbiiti kerkinud laia keelutsooniga optiliste keraamikate valmistamine. Nende seas on enim huvi pakkuvateks kujunenud ZrO_2 ja TiO_2 nanomeetrilise paksusega pooljuhtkiled ning fiibrid. Vastavate materjalide rakendustena on välja pakutud eeskätt päikesepatareid, mitmesugused sensorid, kaasaegsed valguse võimendid ja lainejuhid, fotokatalüsaatorid ja palju muud. Kasvavat huvi ZrO_2 ja TiO_2 kilede valmistamise vastu demonstreerib laialt kasutatava andmebaasi SciFinder Scholar 2004 abil teostatud analüüs, mis näitab publikatsioonide arvu peaaegu kahekordistumist aastast aastasse viimase viie aasta lõikes.

Ühe huvitava rakendusena laia keelutsooniga keraamiliste materjalide puhul võiks arvesse tulla nende kasutamine teritatud fiibril baseeruvate, luminesceeruvate nanosensoritena. Omades potentsiaalselt huvitavaid rakendusi punktvalgusallikatena, ei ole vastavate sensoritega siiani tegeldud. Ühe põhjusena võiks välja tuua sobilike terava otsaga fiibrite valmistamise meetodika puudumise. Meie uurimisgrupi poolt publitseeritud töödega [38-48] sai hiljuti välja pakutud meetodika vastava probleemi lahendamiseks. Kasutades

solvendivaba eelpolümeeriseeritud tina(IV)butoksiidi ja titaan(IV)butoksiidi kiiret geelistumist niiskes õhus, tõestati, et sool-geeli valdkonnas juba klassikaks kujunenud fiibriliseerimise protsessi kasutades on võimalik valmistada teravikke tipuraadiusega ~50 nm või alla selle. Sealjuures saavutati tipu selline teravus meesarnase viskoosse ja reaktsioonivõimelise sooljoa katkemisel niiskes õhus. Päril hiljutise tulemusena on teravike valmistamisel õnnestunud tõestada, et nende tipunurk sõltub tõmbamise kiirusest. Mida aeglasem on tõmbamise kiirus, seda suurema nurga all sooljuga teravikuks kahaneb. Legeerides teravikke antimoniga ja kuumutades 520 °C-ni on võimalik tagada nende STM-i sensorina kasutamiseks sobilik elektrijuhtivus laias temperatuuride vahemikus (6-300 K). Uudse rakendusena on nüüdseks vastavaid teravikke testitud STM-i ja paralleelselt STM-ga tunnelvoolu põhjustatud optilise luminesentsi režiimis. Vastavate sensorite arendamine toimub koostöös Max Plancki Polümeeride Uurimise Instituudiga Saksamaal Mainzis.

Välja pakutud teravike valmistamise meetodi näol on tegu puhtakujulise sool-geel protsessiga, kus amorfse struktuuriga fiibri teke toimub sooli joa geelistumisel niiskes õhus. Sool-geel protsess on tehnoloogia, mis ilmus teadlaste huviorbiiti 1970. aastatel ja on senini vahelduva eduga osutunud üha huvitavamaks teemaks.

Käesoleva töö eesmärgid püstitati autori poolt 2002 aastal TÜ keemiaosakonnas kaitstud bakalaureusetöö [36] raames kogutud tulemustest ja sellega omandatud kogemustest lähtudes. Vastava töö tulemusena oli näidatud, et tina(IV)oksiidist valmistatud juhtivate skaneeriva teravikmikroskoopia sensorite saamiseks sobilikku meetodikat on võimalik üldistada oksiidide laiemale ringile. Viimane avab võimaluse asuda disainima vastavatel teravikel baseeruvaid oksiidseid nanoskoopiliste mõõtmetega sensoreid. Võimalikuks uudeks lahenduseks selliste sensorite puhul oleks neile lasermaterjali omaduste andmine. Vastava eesmärgi lõplik realiseerimine võimaldaks luua punktvalgusallikana töötava nanoskoopilise valgusallika. Potentsiaalseteks rakendusteks sellisel valgusallikal oleksid skannerimisel baseeruvad pinna analüüsi meetodikad ja tehnoloogilised lahendused. Kuna TiO_2 ja ZrO_2 on oma laia keelutsooni tõttu sobilikuks maatriksiks paljudele luminesseeruvatele lisanditele on tegu hea lähtematerjaliga luminesseeruvate 1D nanosensorite disainimisel. Fiibriliste objektide spektroskoopiline uurimine on kiledega võrreldes tehniliselt oluliselt keerukam. Seetõttu otsustati materjali karakteriseerimist alustada kiledest. Töö eesmärgiks seati madaldimensionaalsete optiliste materjalide: TiO_2 ja ZrO_2 kilede (2D) ja fiibriliste (1D) valmistamine ja karakteriseerimine. Eesmärgi saavutamisel uuriti

vurr-katmis- ja sukelduskatmismeetodi rakendatavust dopeerimata ja lantanoididega dopeeritud TiO_2 ja ZrO_2 kilede valmistamiseks.

Autori osa antud uurimises seisnes kilede ja fiibrite valmistamiseks sobilike lähtematerjalide sünteesimises, kilede ja fiibrite valmistamises, ning valmistamiseks kasutatud aparatuuri konstrueerimises. Samuti on töö autor osalenud objektide ettevalmistamisel spektroskoopilisteks ja aatomjõumikroskoopilisteks (AFM) mõõtmisteks. Kiledel läbiviidud spektroskoopilised mõõtmised teostati TÜ Füüsika Instituudi vanemteadur Ilmo Sildose juhitud töögrupi poolt. Aatomjõumikroskoopilised mõõtmised teostati TÜ Füüsika Instituudi teadurite Tanel Tätte ja Kristjan Saali poolt.

Töö on liigendatud sissejuhatuseks, millele järgneb ülevaade probleemist kirjanduse põhjal. Seejärel on toodud meetodika, aparatuuri ja kasutatud ainete kirjeldused ning eksperimentaalne osa. Lõpuks tuuakse ära uurimustöö tulemused, tulemuste arutelu ja järeldused.

2. Kirjanduse ülevaade

2.1. Ülevaade optiliste materjalide valmistamise arengust

Optiliste seadmete ja seega ka optiliste materjalide ajalugu ulatub tagasi umbes 1200 e. Kr., mil peeglite valmistamiseks kasutati poleeritud vaske ja pronksi. Põletatud klaasist valmistatud läätsede kohta pärineb info ajast 424 e. Kr. Aastatest 32-79 p. Kr. on teateid sellest, et roomlased kasutasid kristall- ja klaaskuule, mille eesmärgiks oli tõenäoliselt tule süütamine. 13-14 sajandil tekkis idee kasutada läätsesid nägemise parandamiseks ja teleskoopide konstrueerimiseks. Nende nõudmiste rahuldamine panigi aluse üha kasvavale vajadusele järjest paremate optiliste materjalide järele.

Optika arenedes kasvas ka vajadus uute ja eriotstarbeliste materjalide järele, mis võimaldaksid valgusega (elektromagnetlainetega) manipuleerimist.

Kvantmehaanika rakendamine valguse leviku ja olemuse kirjeldamiseks 20. sajandi alguses lõi uue arusaama valguse loomusest ja rakendusvõimalustest. 1950-ndatel tekkis idee valmistada valguse toel tohutu kiirusega töötav digitaalne arvuti. Selline tehniline lahendus nõudnuks aga väga keerukaid ja miniatuurseid optilisi süsteeme. Seegi idee süvndas huvi madaladimensionaalsete optiliste materjalide järele.

Õpiti valmistama õhukesti, ühe- ja mitmekihilisi (peegeldavaid ja neelavaid) kilesid. Samal ajal algas fiiberoptika praktikasse juurutamine ja sellega seoses kilekujuliste lainejuhtide uurimine. Uute materjalidena võeti anorgaaniliste oksiidide ja klaaside kõrval kasutusele plastikud, millest valmistati fiibreid, läätsi jms.

Esimene laser ehitati valmis 1960-1 aastal ning praktiliselt kümnendiga suudeti laserid tööle panna kogu elektromagnetlainete spektri ulatuses infrapunasest ultravioletini. Tänapäeval kasutatakse lasereid kõikjal ja nende mõõtmed on tänu pooljuhtdiodlaserite loomisele kahanenud mitmeid suurusjärke [1].

70-ndate keskel töötati välja skaneeriv optiline teravikmikroskoop, mille töötava optilisest materjalist teraviku tipu diameetrist on tänapäevaks jäänud alles kümnendik valguse lainepikkusest. Seega võib öelda, et optilised seadmed ja nendes kasutatavate materjalide dimensioonid lähenevad kaasajal üha enam aatomite suurusjärgule [2].

Kuna uute tehniliste lahenduste arv optikas kasvab pidevalt, siis on ka järjest suurenenud vajadused erinevate omaduste ning mõõtmetega optiliste materjalide järele.

2.2. Optiliste pooljuhtkilede valmistamise meetodid

Tänapäeval on üheks huvitavaks ja kiirelt arenevaks valdkonnaks õhukeste optiliste pooljuhtkilede valmistamine, kuna need võimaldavad rakendusi, näiteks päikesepatareides (sellega tegeletakse ka Eestis [3]), mikroprotsessorites, sensorites, vedelkristallekraanides ja mitmel pool mujal.

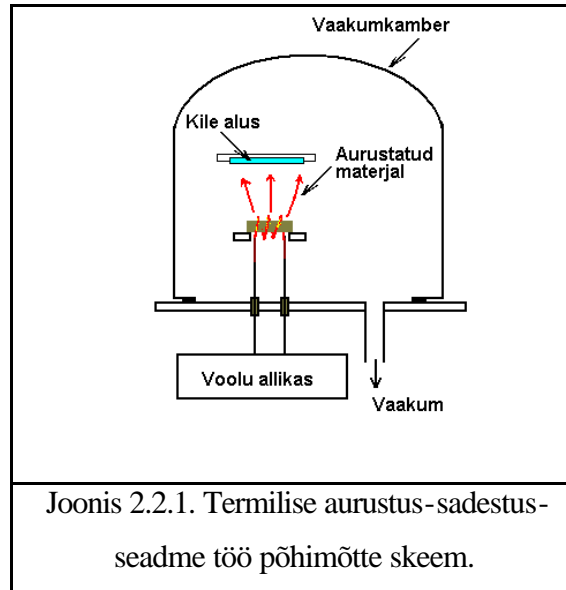
Tänapäeval kasutatakse õhukeste pooljuhtkilede valmistamiseks mitmeid erinevaid meetodeid. Populaarsemad nendest oleksid termiline ja keemiline aurust sadestamine ning elektronjoaga aurustamise meetod [4]. Termilist aurustus-sadestamist ning elektronjoaga aurustus-sadestamist kasutatakse rohkem elektrit juhtivatest materjalidest kilede valmistamiseks. Keemilist aurustus-sadestamist kasutatakse põhiliselt oksiidsete materjalide sadestamiseks õhukese kilena [5].

Viimase kümnendi jooksul on üha populaarsemaks muutunud sool-geel-meetodi rakendamine kilede valmistamiseks. Selle meetodi populaarsuse põhjusteks võiks lugeda nii aparatuuri kui ettevalmistusprotseduuri lihtsust [4].

Esimese kolme meetodi lühike kokuvõte on toodud järgnevates punktides. Kuna antud töö raames kasutatakse kilede valmistamiseks just sool-geel-metoodikat, siis sellel teemal peatutakse hiljem pikemalt.

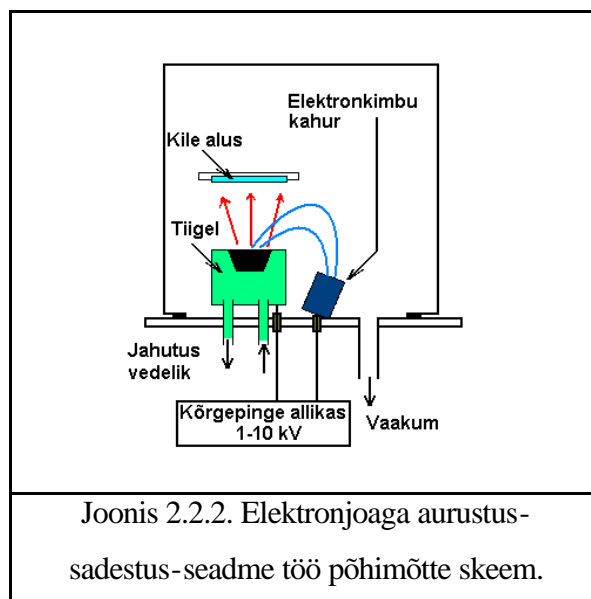
2.2.1. Termiline aurustus-sadestusmeetod

Termilise aurustus-sadestusmeetodi korral kuumutatakse sadestatavat materjali vaakumis väga kõrge (1200-1500 °C) temperatuurini, mille käigus aine sulab ja hakkab aurustuma. Aurustatava materjali ligiduses on objekt, kuhu kondenseeruvad aurud moodustavad aurustatavast materjalist õhukese kile. Kuumutamiseks kasutatakse tavaliselt kas tantaalist, molübreenist või volframist aluseid, mis on kaetud inertse A_2O_3 killega. Vastava seadme põhimõtteline skeem on toodud joonisel 2.2.1. Selle meetodiga saab sadestada suhteliselt madala sulamistemperatuuriga aineid nagu SiO_2 , Al, Au [5].



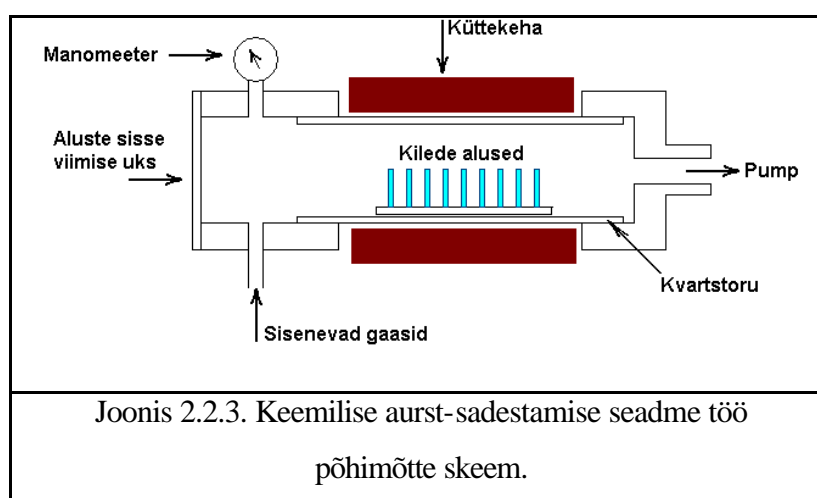
2.2.2. Elektronjoaga aurustus-sadestusmeetod

Elektronjoaga aurustus-sadestusmeetod on oma põhimõttelt sarnane termilise aurustus-sadestusmeetodiga. Kuid sadestatava materjali kuumutamiseks ja sulatamiseks kasutatakse elektronkiirte kimpu. Sellel meetodil on võimalik sadestada ka kõrge sulamistemperatuuriga aineid, nagu W, Ta, C. Vastava seadme skeem on toodud joonisel 2.2.2. Selle meetodi korral on võimalik täpselt reguleerida lähtematerjali aurustamise ulatust, mis tagab tõhusama kontrolli moodustuva kile paksuse üle [5].



2.2.3. Keemiline aurust-sadestamise meetod

Keemilise aurust-sadestamise korral pumbatakse kvartsist reaktorisse sadestatava materjali lähtekomponendid gaasilisel kujul. Seejärel gaasid reageerivad omavahel ning tekkinud tahke aine sadeneb reaktorisse viidud alustele. Vastava seadme skeem on toodud joonisel 2.2.3. Keemilise reaktsiooni kõrvalproduktid pumbatakse reaktorist välja. Sellise meetodi abil on võimalik saada Si, ZrO₂, Al₂O₃, GaN ja paljude teiste materjalide kilesid [5].



2.2.4. TiO₂ ja ZrO₂ pooljuhtkilede rakendused

Titaan- ja tsirkooniumoksiidi baasil valmistatud keraamika on pälvinud viimastel aastatel suurt tähelepanu. Andmebaasi „SciFinder Scholar,, abil teostatud analüüs näitas, et nende materjalide valmistamise alal on publikatsioonide arv viimase viie aasta jooksul aasta lõikes peaaegu igal aastal kahekordistunud.

Titaanoksiidkilede põhilised rakendusvaldkonnad on fotokatalüsaatorid, gaasi sensorid ja fotoelektrilised komponendid. Haruldaste muldmetallidega dopeeritud TiO₂ kilesid kasutatakse luminesceerivate materjalidena. Samuti kasutatakse TiO₂ kilesid päikesepatareides, fotokatalüsaatorites ja hapniku ning teiste gaaside detekteerimiseks. Viimane loetletud rakendustest põhineb TiO₂ kilede elektriliste omaduste muutumisel erinevates gaasikeskkondades [6-8].

Tänu oma termilisele stabiilsusele ja keemilisele inertsusel on ZrO_2 leidnud rakendust meditsiinis ja DNA-ga modifitseeritud kiledena [9], samuti oma mehaanilise tugevuse ja vähese soojuspaisuvuse tõttu elektroonikas [10]. Haruldaste muldmetallidega dopeeritud ZrO_2 kilet saab edukalt rakendada ka optilistes lainejuhtides [11].

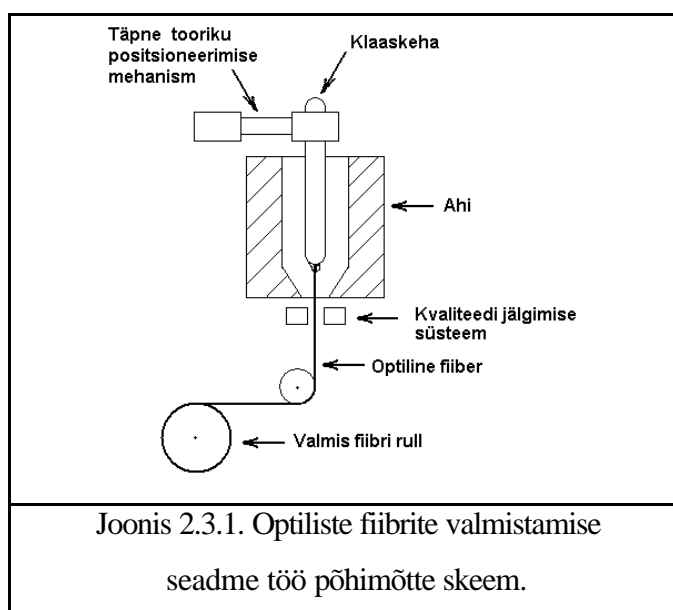
2.3. Optiliste fiibrite valmistamise meetodid

2.3.1. Optiliste fiibrite valmistamise meetodid

Traditsiooniline optiliste fiibrite valmistamise meetodika koosneb tänapäeval põhiliselt kahest etapist. Esimeses staadiumis valmistatakse 10-20 cm diameetriga ja 50-100 cm pikkusega silikaatne keha. Teises staadiumis toimub saadud toorikust soovitud läbimõõduga optilise fiibri tõmbamine.

Oksiidne toorik saadakse SiO_2 pulbri (osakeste diameeter u. 100 nm) sadestamisel gaasilise $SiCl_4$ oksüdatsioonil hapniku keskkonnas, mis siis kõrgel temperatuuril (2000 °C) sulas olekus silindriliseks monoliidiks vormitakse. Selleks, et modifitseerida saadud materjali optilisi omadusi (murdumisnäitaja), legeritakse teda valmistamise käigus lisanditega (näiteks $GeCl_4$)

Fiibri valmistamist saadud klaaskehast illustreerib joonis 2.3.1. Fiibri saamiseks asetatakse klaaskeha ahju, kus tema ots kuumutatakse sulamiseni. Alla voolav viskoosne suland moodustab jahtudes fiibri.



Joonis 2.3.1. Optiliste fiibrite valmistamise seadme töö põhimõtte skeem.

Tänapäeval on elujõulised neli põhilist meetodit aurufaasis sadestatud monoliidi saamiseks fiibri valmistamise tarbeks. Nendeks on väline aurust sadestus (outside vapour deposition, OVD), modifitseeritud keemiline aurust sadestus (modified chemical vapour deposition, MCVD), plasma aktiveeritud keemiline aurust sadestus (plasma-activated chemical-vapor deposition, PCVD) ja vaakumsadestus (vapor-axial deposition, VAD) [12].

Lisaks loetletud meetodikatele on labori Lucent Bell Labs [13] poolt hiljuti tutvustatud uudset meetodikat, mis baseerudes sool-geel-tehnoloogial võimaldab valmistada ligemale meetripikkusi oksiidseid monoliite, kasutamata superkriitilist ekstraktsiooni. Viimane on väga märkimisväärne tulemus, kuna veel 25 aastat tagasi peeti sellist protsessi teoreetiliselt võimatuks [14].

Üha enam kogub populaarsust ka optiliste fiibrite valmistamine sool-geel-meetodil. Selle meetodi eelisteks on võimalus valmistada uute omadustega anorgaanilisi ja anorgaanilisi-orgaanilisi segafiibreid. Veel on meetodi eeliseks võimalus valmistada keraamilisi fiibreid [15], mida eelpool mainitud meetoditega on võimatu valmistada, kuna need ained lagunevad enne sulamispunkti. Ülevaade sool-geel-meetodil valmistatud fiibritest on toodud sool-geel meetodit tutvustava peatüki lõpus punktis 2.7.

2.3.2. Optiliste fiibrite rakendused

Põhiliselt kasutatakse optilisi fiibreid telekommunikatsioonis andmeside signaalide edastamiseks suurte kauguste taha. Seda eeskätt optilise kaabli suurema info-hulga läbilaskmise võime tõttu võrreldes tavalise elektri signaaliga vaskjuhtmetes.

Üheks suurt huvi pakkuvaks valdkonnaks, optiliste pooljuhtfiibrite rakendamisel, on fiiber-laserite valmistamine. Andmebaasi „SciFinder Scholar“, abil teostatud publikatsioonide analüüs näitas, et uurimine selles valdkonnas on tõusujoonel. Seda väidet kinnitab fakt, et aastas ilmuvate publikatsioonide arv on viimase nelja aasta jooksul pisut rohkem kui kahekordistunud. Suur huvi optiliste pooljuhtfiibrite vastu on tingitud sellest, et nende abil on võimalik valmistada odavaid ja väikesi seadmeid valguse võimendamiseks kaasaegsetes telekommunikatsiooni süsteemides [16].

Fiiberlaserite üha intensiivistuv uurimine on viinud ka paljude teiste huvitavate rakendusteni. Reguleeritava lainepikkusega fiiber-lasereid kasutatakse sensorites ja spektroskoopias [17]. Suure võimsusega laserid on leidnud rakendust meditsiinis [18].

Optiliste pooljuhtfiibrite uudseks rakenduseks on nende kasutamine skaneeriva lähivälja optilise mikroskoobi (SNOM) sensorina. Sellise sensori valmistamist ja rakendusi uuritakse ka TÜ Füüsika Instituudi teadlaste poolt [19].

2.4. Sool-geel-meetodi ülevaade

Sool-geel-keemia mõiste selgitamiseks lugejatele soovivad mitmed autorid vaadelda teda nõ. kitsamas kui ka laiendatud tähenduses. Mõiste kitsama tähendusena oleks loomulik mõista antud tehnoloogiana all otseselt seda osa suuremast hulgast meetodikate kompleksist, milles toimub soolina tuntud aineoleku muundumine geeliks. Seega mõiste sool-geel otsetõlkes - see on sooli muundamine geeliks. Kuna geel ise ei ole kuigi sageli tehnoloogilise protsessi lõppesmärgiks, siis enamasti käsitletakse sool-geel tehnoloogia alases kirjanduses laiemat meetodikate ringi. Reeglina algavad sellised protsessid monomeerse alkosiidi hüdrolüüsist ja polümerisatsioonist, millest siis geelistumise ja termilise järeltöötuse tulemusena saadakse suuremal või vähemal määral kristalse struktuuriga aine [20].

1970-date aastate paiku rakendama hakatud sool-geel-metoodika on edukalt konkureerinud ja täiendanud traditsioonilist klaasi ja keraamiliste materjalide tootmist - valdkonda, mis on läbi aegade olnud kõrgtemperatuursete protsesside keemia. Ahju on reaktorina kasutatud aastatuhandeid, sellega antakse vee ja savi segust saadud plastilisestest materjalidest valmistatud keraamilistele esemetele nende tugevus ja vastupidavus. Klaasi puhul näiteks tekib siduv kolmedimensionaalne Si-O-Si sidemete võrgustik sula klaasiliiva allajahutamisel.

Sool-geel-tehnoloogia kasutuselevõtt on mitmeti muutnud senist olukorda. Kuigi protsessi lõplik viimistlemine viiakse läbi kõrgetel temperatuuridel, toimub põhiline keemiline töötus siiski küllaltki madalatel temperatuuridel. Näiteks viies läbi happekatalüütilist hüdrolüüs-polümerisatsiooni, saavutatakse "sula" klaasjas olek juba suhteliselt madalatel temperatuuridel (<100°C). Nii moodustub materjali kolmedimensionaalne klaasisarnane struktuur solvendi keskkonnas olevate osakeste omavaheliste reaktsioonide tulemusena tekkivate ristsidemete tõttu. Uudne on ka nüanss, et kui traditsiooniline keraamika on olnud peaaegu täielikult anorgaaniliste ühendite keemia siis sool-geel tehnoloogia puhul leiavad lähteainetena kasutust peamiselt orgaanilised ja metallorgaanilised ühendid [21].

Oma olemuselt on sool ehk kolloidlahus mikroheterogeene kolloidosakestest koosnev süsteem solvendi keskkonnas. Kolloidosakesed on aatomite, molekulide, ionide agregaadid (*mitsellid*) või suurte mõõtmetega makromolekulid. Kolloidosakeste mass võib ulatuda sadade tuhandete ja miljonite süsinikühikuteni. Juhul kui sool ei geelistu on ta sama stabiilne kui lahus, sest osakeste väiksuse tõttu on gravitatsiooniline mõju neile väga väike. Geeli puhul on disperseerunud osakesed moodustanud kogu süsteemi hõlmava struktuuri, mistõttu kolloidlahus on kaotanud voolavuse (süsteem on omandanud elastsuse) [22].

Sooli geelistumiseks on tavaliselt kaks erinevat võimalust: 1) sooli osakesed on võimelised andma polümeerisatsioonireaktsiooni tulemusel keemilist sidet (polümeersed soolid), või 2) vedelasse keskkonda disperseeritud kolloidosakesed on võimelised struktureerima vastastikuste tõmbe-tõuke-jõudude tulemusena (dispersed soolid).

Sool-geel-metoodika on kujunemas üha huvitavamaks ja kasulikumaks tehnoloogiaks, seda eriti rakendustes, kus määravaks on energiasäästlikus või vajadus kõrge homogeensusega materjalide järele.

Veel peaks siinkohal käesoleva töö lugejaid hoiatama kirjanduses ette tulevate mõistete väärkäsitluste eest. Nimelt on publitseeritud hulgaliselt töid, kus sool-geel-metoodikaks nimetatakse mitmeid tehnikaid, mis tegelikkuses ei sisalda sooli geelistumise etappi. Nii näiteks leiavad ekslikult sool-geelina esitlemist mitmed jämedisperssete osakeste lahusest väljasadestamisel baseeruvad meetodid, samuti on mõistega harjutud liiga kergekäeliselt seostama kogu alkoksiidide keemiat [20].

2.5. Geelide liigitus ja nende valmistamine.

Sool-geel tehnoloogias kasutust leidvate keraamiliste materjalide eellased – sobilikud lähtegeelid jaotatakse oma struktuurilt kolloidseteks ja polümeerseteks. Kolloidset tüüpi geelide korral on tegu dispersse struktuuriga nanoosakesi sisaldavate soolide geelistumisel tekkinud struktureerunud süsteemidega, millede püsivuse määravad ära ennekõike osakestevahelised tõmbe-tõukejõud. Polümeerset tüüpi geelide teke ja püsivus sõltub ennekõike polümeersete lähtemolekulide ühinemises keemiliste sidemete (ristsidemete) tekke läbi. Ära tuleb mainida, et polümeerset tüüpi geelide lähtematerjalina kasutatakse peaaegu eranditult metallide alkosiidide, ränioksiidsete geelide korral leiavad kasutust ka ränihapped. Enim ongi uuritud sool-geel-tehnoloogia rakendamist SiO₂ baseeruvate süsteemide saamisel [23].

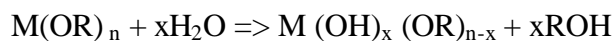
2.5.1. Polümeersed geelid.

Enamasti saadakse polümeersed geelid metallialkoksiidide polümerisatsiooni tulemusena vee toimel. Lähtealkoksiidi kirjeldab üldvalem M(OR)_n, kus M tähistab metalli tsentraalaatomit ja OR teda ümbritsevaid alkoksürühmi. Reaktsioonil vee liiaga hüdrolyüsuvad alkoksiidid täielikult. Sobiliku konsistentsiga lähtematerjalide saamiseks tuleb aga lisada vett teatavas stöhhiomeetrilises vahekorras alkoksiidiga. Seejuures, lisades vett vahemikus $R = C_{\text{vesi}}/C_{\text{alkoksiid}} = 1-2$ saadakse enamasti lineaarse ahelaga polümeersed osakesed. Osakeste lineaarsus kajastub materjalile omases tõmmatavuses (spinnability). Suurema hulga vee lisamisel ($R > 2$) saadakse peamiselt hargnenud ahelaga polümeerseid materjale või granulaarse struktuuriga osakesi ($R > 20$).

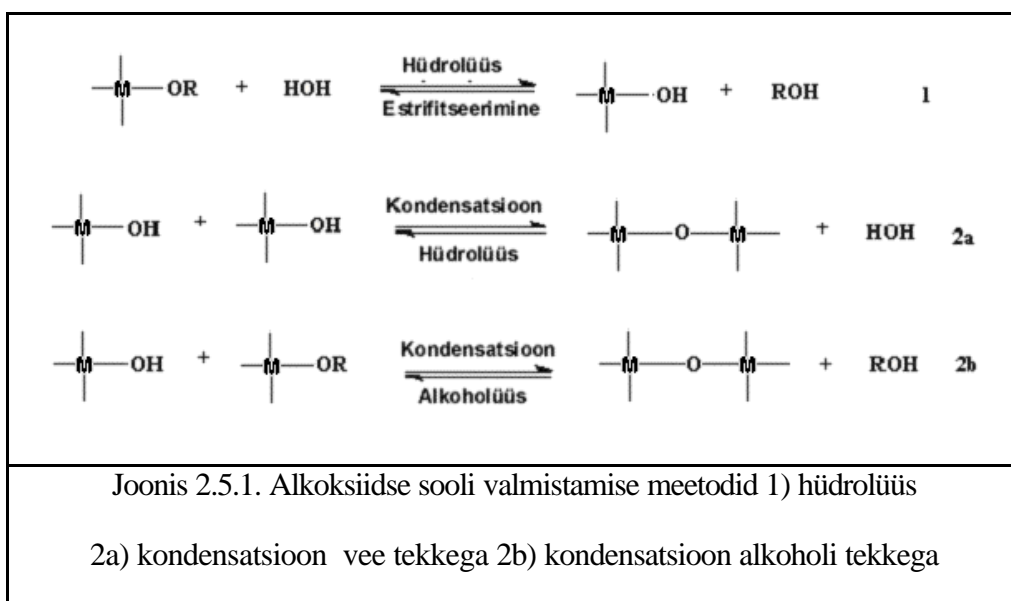
Hüdrolyüsi ja polümerisatsiooni kiiruste mõistmisele aitab kaasa nende vaatlemine Sn₂ tüüpi nukleofiilsete asendusreaktsioonidena. Sellise reaktsiooni kiirus sõltub otseselt tsentraalse metalliaatomi koordinatsiooniarvust (mida suurem on koordinatsiooniarv seda lihtsam on atakeerival rühmal jõuda atakeeritava tsentraalaatomini) ja metalli laengust. Koordinatsiooniarv ise aga on seda suurem, mida suurem on metalliaatomi ioniraadius (suurema ioniraadiuse korral mahub ligi rohkem rühmi). Alljärgnevasse tabelisse 2.5.1. on koondatud erinevate metallide isopropoksiidide omadused järjestatuna ülevalt alla vastavalt nende reaktsioonivõime kasvule [23].

Tabel 2.5.1.				
Alkoksiid	Elektronegatiivsus	Osalaeng	Iooniraadius	Tüüpiline kordinatsiooniarv
Si(OPr ^t) ₄	1.74	+0.32	0.4	4
Ti(OPr ^t) ₄	1.32	+0.6	0.64	6
Zr(OPr ^t) ₄	1.29	+0.64	0.87	7
Ce(OPr ^t) ₄	1.17	+0.75	1.02	8

Alkoksiidi hüdrolyüüsi kirjeldab skeem:



Hüdrolyüüsunud materjali polükondensatsiooni kirjeldavad joonisel 2.5.1 toodud võrrandid.



Vastavalt Yoldase ja Partlow soovitatud skeemile on eelpolümeeriseeritud alkoksiidide geelistumiseks kaks võimalust. Neist esimesel võimalusel lastakse dispersioonikeskkonnaks olevat solventi aeglaselt lahuse pinnalt aurustuda, mis viib osakestevaheliste ristsidemete tekkele, kuni mingis kriitilises punktis materjali viskoosus kasvab järsult ja segu omandab elastsuse (geelistub). Geelistumise teise võimalusena leiab ristsidemete teke aset iseeneslikult, ilma solvendi eemaldamiseta, kuni materjal omandab elastsuse. Polümerisatsiooni edasisel

kulgemisel lähenevad tardunud faasi osaksed üksteisele kuni emalahusest eraldumiseni anuma kujulise kehandina (sünerees) [24].

Nagu öeldud sõltub polümeerse geeli valmistamisprotsessi edukus enim vee ja alkoksiidi suhtest. Siiski tuleb tõdeda, et lisaks sellele on oluline kontrollida veel keskkonna happesust (polümerisatsiooni katalüsaatorina kasutatakse nii happeid kui aluseid), temperatuuri, alkoksiidi kontsentratsiooni ja kasutada sobilikku solventti.

2.5.2. Kolloidsed geelid

Enamasti saadakse kolloidsed geelid kas sooladest (nitraadid, sulfaadid, kloriidid), oksiididest või hüdroksiididest. Kollidse geelitüübi näol on tegu granullaarset tüüpi kolloidosakestest koosneva süsteemi struktureerumisel tekkivate tarretega. Sellist tüüpi kollidide teke ja omadused on otseselt seotud osakeste vaheliste van der Waalsi jõududega. Kuna üldiselt on kolloidset tüüpi tarrete näol tegu hüdrofoobsete süsteemidega siis on need käsitletavad DLVO teooria alusel, mille pakkusid 1945 a. välja Derjagin ja Landau [25].

Vastava teooria kohaselt on kollidosakeste püsivus seotud nende vaheliste tõmbe- tõukejõududega. Lähendades kahte osakest kauguseni 10^{-5} cm hakkavad nende vahel mõjuma tõukejõud, mis stabiilsete soolide korral ületavad tunduvalt osakestevahelist tõmbejõud. Kauguse vähenemisel kasvavad tõukejõud kiiresti, viies osakesi stabiliseerivate ionkatete osalise ümberpaigutumiseni. Kauguseni 10^{-7} - 10^{-8} cm kasvavad osakeste vahelised tõukejõud ekponentsiaalselt, edaspidisel lähenemisel aga kahanevad kiiresti nullini ja ülekaalu saavutavad osakestevahelised tõmbejõud. Tõmbejõudede ülekaal viib osakeste liitumise tulemusena koagulatsiooni ja süsteemi struktureerumiseni.

Stabiilsete soolide rakendatavus sool-geel-tehnoloogias on seotud võimalusega neid geelistada. Geelistamise läbiviimise üheks enamlevinud võtteks on solvaatkatete koosseisus olevate osakeste stabiliseerimisest mitte osavõtvate ionide lisamine süstemile. Siinkohal on osakeste koaguleeriv mõju seda suurem, mida suurem on lisatud iooni laeng.

Tuleb veel märkida, et soolides, kus kolloidosakeste vahelised jõud on tugevad osutub DVLO teooria kas kasutuks, või siis tuleb teda märgatavalt modifitseerida. Põhiline efekt, mida sellistes süsteemides arvesse tuleb võtta on osakeste pinnalaengu vähenemine või ümberlaadumine.

Klassikaliste kollidset tüüpi soolide näiteiks sobivad: kroomhüdroksoid, alumiiniumoksiid, raud(III) oksiid, titaanoksiid jne. Soovitusena tarrete saamiseks kontsentreeritud sooldest on Dell välja pakkunud stabiliseeriva iooni eemaldamist, vee eemaldamist ja happe eemaldamist. Süsteemselt on alumiinium oksiidi soole uurinud Yoldas ja leidnud, et neid on maksimaalselt võimalik kokku suruda, kuni ruumalani, mil oksiid moodustab 25% sooli massist. Samuti näitas Yoldas, et sooli gelistumine sõltub suurel määral sooli happesusest, tõestades seda sooli gelistamiseks ammoniaaki lisades. Dell on mitmete oksiidide segude korral tõestanud, et soolide gelistamiseks on edukalt rakendatav ka happe välja ekstrasheerimise võtte [26].

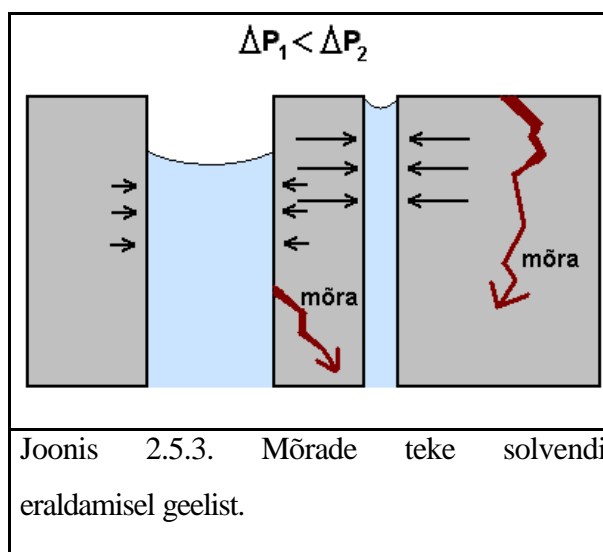
2.5.3. Geeli järeltöötlus

Kuna geel ise on enamasti ainult vaheetapiks tihedama struktuuriga oksiidsete kehandite saamisel, siis kerkib esile küsimus: Kuidas toimida edasi?

Asudes paagutama tihedamaks geeli – süsteemi, mis on oma olemuselt struktureerunud oksiidsete osakeste võrgustik solventkeskkonnas, osutub möödapääsma-tuks solvendi eelnev eemaldamine sellest süsteemist. Geeli solvendivabaks muutmise protsessi tuntakse ingliskeelses kirjanduses kuivatamise nime all (drying).

Kuivatamisprotsessiga seotud probleemidering on taandatav üheks põhi-küsimuseks: kuidas vältida mehhanilistest pingetest põhjustatud mörade teket materjalis?

Vastuse leidmiseks sellele küsimusele vaatame joonist 2.5.3., millel on näidatud kahe erineva suurusega poori pinnalt toimuva solvendi aurustumise tõttu arenevate mörade teke.



Kui solvendi aurustumine pooride kaudu viib meniski tekkimisele, põhjustavad pooride erinevad raadiused erineva tugevusega kapillaarjõude. Kui selliselt tekkinud kapillaarjõudude erinevused lokaalselt ületavad geeli kooshoidvate jõudude suuruse, siis tekivad materjalis mōrad.

Kuivamisest tingitud mōrade vältimiseks vōib:

1. muuta geelivōrgustikku tugevamaks
2. suurendada pooride lābimōõtu
3. kasutada vāiksema pindpinevusega vedelikke
4. eemaldada solvent superkriitilises olekus

Efektiivseim loetletud meetodikatest on kindlasti solvendi eemaldamine superkriitilistes tingimustes, kus puudub vedelik-aur piirpind seega ka vōimalus kapillaarjõududest tingitud mehhaaniliste pingete tekkimiseks. Sellisel menetlusel on saadud monoliitseid aerogeele (geelid, millest on kōrvaldatud solvent) lābimōõduga kuni mõni meeter. Selliste materjalide omadusteks on vāga vāike tihedus, vāga suur soojuse isolatsiooni vōime, eripind mitusada ruutmeetrit grammi kohta ja suhteliselt kōrge survetaluvus. Aerogeeleid monoliite kasutatakse peamiselt vaheetapina suuremate klaasjate kehandite saamisel.

Teised loetletud meetodikatest ei vōimalda eemaldada solvendi suurematest tükikestest, kui seda on maksimaalselt mõne sentimeetri suurused oksiiditükid. See-eest on nendel meetoditel saadud kehandid oluliselt suurema tihedusega, vōrreldes superkriitilistes tingimustes kuivatatud materjalidega [23].

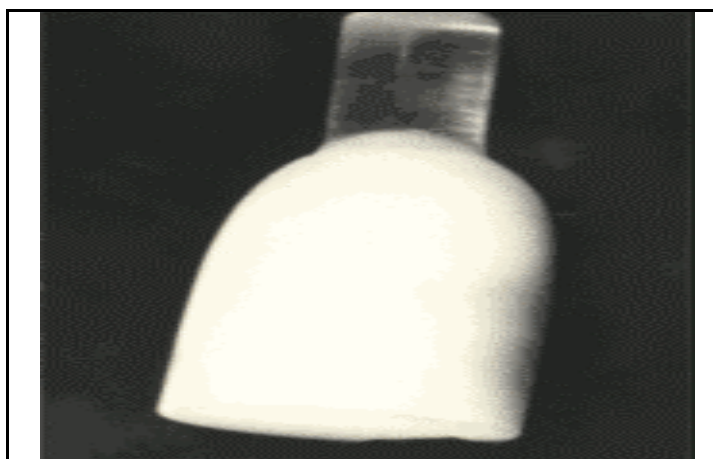
2.6. Termiline tōõtlus

Kui solvendid on geelist eemaldatud ja geel sellega nō. kuivatatud olekusse viidud on enamuses uuringutes jārgmiseks eesmārgiks materjali struktuuri tihedamaks muutmine. Vastav eesmārk on saavutatav geeli termilisel tōõtlusel. Valides erinevate režiimide vahel, on sōltuvalt geelist vōimlikud jārgmised termilisel tōõtlusel kulgevad protsessid: soola lagunemine, orgaaniliste ainete jāakide lagunemine, solvendijāakide eraldumine, dehüdratatsioon (polümerisatsioon), mikropooride vōi vahu teke gaasi eraldumisel, nanopooride sulgumine, materjali tihenemine ja kristallisatsioon.

Kui protsessi eesmärgiks on saada pulbrilist materjali siis ei ole monoliidi lagunemisele tähelepanu osutamine enamasti oluline ja kuumutusprotsessi läbiviimine on lihtne. Tähelepanu tuleb pöörata vaid sellele, et ei hakkaks toimuma mittesooovitavat vaba süsinikku tekkest tingitud materjali tumenemist või gaasi eraldumisest tingitud materjali vahutamist või tursumist.

Kui eesmärgiks on aga materjali paagutamine ühtseks monoliidiks tuleb erilist tähelepanu pöörata vee, solventide ja laguproduktide väljaviimisele materjalist enne polümeerisatsioonist tingitud pooride sulgumist [26].

Pärast aeglast ja ettevaatlikku kuivatusprotsessi võib materjali siiski jääda märgatav hulk hüdroksüülrühmi ja orgaaniliste ainete jääke. SiO₂ geelidega läbiviidud uuringutes on täheldatud, et erinevatel temperatuuridel toimuvad materjalis erinevad füüsilised keemilised protsessid. Temperatuuridel 100-200 °C toimub vee eraldumine läbi materjali nanopooride, vahemikus 300-500 °C toimub materjalis leiduvate orgaaniliste ainete lagunemine CO₂-ks, vahemikus 400-500 °C väikeste pooride kollapseerumine, vahemikus 700-900 °C suurte pooride kollapseerumine ja vahemikus 100-700 °C polümeerisatsioon. Erinevad autorid rõhutavad, et suuremaid monoliite on võimalik valmistada vaid juhul, kui viia gaasilisel kujul materjalist eralduvad ained välja enne pooride kollapseerumist [27]. Parimaks lähtematerjaliks paagutamisele on superkriitilistes tingimustes kuivatatud geelid. On näidatud, et superkriitilistes tingimustes kuivatatud geelid on oma struktuurilt



Joonis 2.6. Foto ühest otsast 1150 °C-ni paagutatud SiO₂ aerogeelist.

oluliselt hõredamad, sisaldades erinevama suurusega poore. Kuna laguproduktidel on võimalik sellistest materjalidest lihtsasti eralduda, siis on superkriitiliselt kuivatatud

materjalidele võimalik rakendada suhteliselt kiireid paagutusrežiime. Joonisel 2.6. on toodud foto ühest otsast 1150 °C-ni paagutatud SiO₂ aerogeelist. Õhus kuivatatud geelidele on omasemad oluliselt väiksemad poorid, mis muudavad nad reaktsioonivõimalisemateks ja viivad termilisel töötlemisel materjali tihenemisele oluliselt madalamal temperatuuril.

Termilise töötuse tulemust on võimalik lisaks temperatuurirežiimile mõjutada ka sobivat gaasikeskonda kasutades. Nii näiteks on täheldatud, et vaakumis või argooni keskkonnas paagutatud TiO₂ kilede murdumisnäitaja on ligemale 10% kõrgem õhu või hapniku keskkonnas paagutatud kiledest. Viimane on tingitud materjali täielikumast tihenemisest hapnikuvabas keskkonnas kuumutamisel [28].

Termilise töötuse kulgu on võimalik iseloomustada mitmete analüüsimeetodite abil. Hüdroksüülrühmade M-OH asendumist metalliaatomite vaheliste hapniksildadega M-O-M on võimalik vaadelda IP spektroskoopia ja Raman spektroskoopia abil [29], aine massi vähenemist, kristallisatsiooni ja termilisi efekte on võimalik jälgida termogravimeetria abil, amorfse aine üleminekut kristalliliseks saab jälgida röntgendifraktsiooni ja tahke keha tuuma magnetresonants spektroskoopia meetodil.

2.7. Fiibrite valmistamine sool-geel-meetodil

Sool-geel-tehnoloogia avas võimaluse valmistada SiO₂ fiibreid temperatuuridel alla 1000 °C, mis on suure tehnoloogilise tähtsusega. Praegu valmistatakse pikkadest SiO₂ fiibritest riideid, isoleerpaelu, paberit ja matte. Samuti valmistatakse segaoksiidfiibreid näiteks: SiO₂-TiO₂, SiO₂-ZrO₂-Na₂O, SiO₂-ZrO₂ ZrO₂. SiO₂-TiO₂ fiibreid iseloomustab see, et nende temperatuuriline paisumiskoeffitsient on nulli lähedane.

Liitium-niobiumoksiid LiNbO₃ fiibrid on piesolektrilised. Neid valmistatakse LiOC₂H₅ ja Nb(OC₂H₅)₅-H₂O-C₂H₅OH viskoosest soolist. Värskest valmistatud geel- fiibreid kuumutatakse kristalliseerimiseks 450-600°C juures.

Valmistatakse ka nitrüüdfiibreid. Näiteks TiN-fiibrid saadakse sool-geel-meetodil valmistatud TiO₂ fiibrite kuumutamisel 900 °C juures ammoniaagi atmosfääris. Saadud fiibrid on värvuselt kuldsed ja neil on metalliline juhtivus[30].

Veel valmistatakse ferroelektriliste omadustega BaTiO₃-fiibreid. PbTiO₃-fiibreid valmistatakse kasutamiseks mittelineaarses optikas. YBa₂Cu₃O_{7-x} ja Bi-(Pb)-Ca-Sr-Cu-O

materjalidest saadud fiibritel on kõrgtemperatuurse (kuni 85 K) ülijuhi omadused. Si-O-N-fiibrid on SiO₂-fiibritega võrreldes suurema elastsusega [31].

2.9. Sool-geel-kilede valmistamise meetodid

Sool-geelmeetodil valmistatud lähtematerjalist kile saamiseks on välja töötatud mitmeid erinevaid tehnikaid. Neist populaarsemad on sukelduspindamise meetod (dip-coating) ja vurr-katmise meetod (spin-coating). Aga kasutatakse veel voolutus-katmis- (flow-coating), kapillaar-katmis- (capillari coating) ja pihustus-katmis- (spray coating) meetodeid [32].

Kuna käesoleva uurimustöö raames rakendati kilede saamiseks kahte esimest meetodit, siis neist antakse pikem ülevaade järgmistes punktides.

2.9.1 Sukelduspindamise meetod

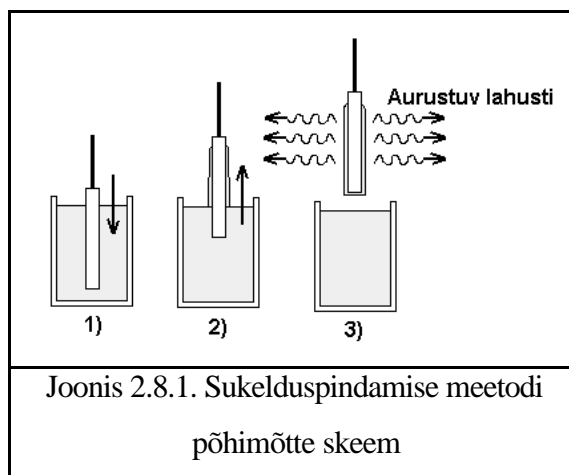
Sukelduspindamise meetod on oma põhimõttelt suhteliselt lihtne. Katmiseks valmistatakse sool-geel meetodil lähtematerjal - osaliselt polümeriseeritud alkoksiidi sisaldav lahus. Seejärel kastetakse kaetav objekt eelpool valmistatud lahusesse ning tõstetakse lahusest kontrollitud tingimustel (temperatuur, õhu niiskus) välja. Moodustunud kile paksus sõltub paljudest parameetritest, millest olulisemad oleksid lahusest väljatõstmise kiirus, aine iseloom ja lahuse viskossus. Katte paksuse saab ligikaudu arvutada Landau-Levuich'i valemiga (valem 2.9.1).

$$h = 0,94 \cdot \frac{(n \cdot \nu)^{2/3}}{k_{LV}^{1/6} \cdot (r \cdot g)^{1/2}} \quad \text{valem 2.9.1.}$$

h = kile paksus, n = viskossus,

k_{LV} = vedelik gaas pindpinevus, r = tihedus, g = raskuskiirendus

See valem on rakendatav hästi silikaatide korral. Katte paksust on võimalik varieerida vahemikus 20 nm-50 µm. Sukelduspindamise meetodit kirjeldab joonis 2.9.1 [32].



2.9.2. Vurr-katmismeetod

Vurr-katmismeetodil pannakse kaetav objekt vurrina pöörlema ning seejärel kantakse tema pinnale sooli lahus. Sellel meetodil valmistatud kilede paksus varieerub sadadest nanomeetritest kuni kümne mikromeetrini. Katmise kvaliteet sõltub põhiliselt katmiseks võetud lahuse koostisest, temperatuurist, õhuniiskusest ja kaetava objekti pöörlemiskiirusest. Vältida tuleb turbulentsi teket atmosfääri ja moodustuva kile vahel. Tekkinud katte paksust saab hinnata valemiga (valem 2.9.2).

$$h = \left(1 - \frac{r_A}{r_{A0}}\right) \cdot \left(\frac{3 \cdot n \cdot m}{2 \cdot r_{A0} \cdot w^2}\right)^{\frac{1}{3}}$$

valem 2.9.2.

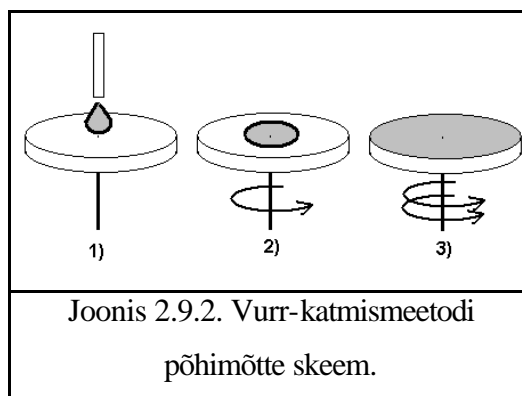
r_A = sooli tihedus,

r_{A0} = lahusti tihedus, h = saadava kile paksus,

n = viskoossus, w = nurkkiirus, m = lahusti aurustumist iseloomustav koefitsent

Meetodi põhimõtte skeem on toodud joonisel 2.9.2 [32]. Füüsilisest seisukohast vaadatuna erinevad vurr-katmine ja sukelduspindamine vaid ainet pinnal laiali ajavate jõudude

erinevuses. Kui sukelduspindamis meetodika korral on alust lahusest välja tõmmates sellele moodustunud kiles aineosakestele mõjuv välisjõud võrdeline maa raskuskiirendusega g siis vurr-katturis võib aga ainele mõjuv väline jõud olla tsentrifugaaljõududest tingituna suurusjärke suurem.



3. Eksperimentaalne osa

3.1. Kasutatud ainete füüsikalised omadused

Töös kasutatud kemikaalide konstandid on toodud alljärgnevas tabelis 3.1 [33].

Tabel 3.1. Kasutatud ainete füüsikalised omadused					
Aine nimetus	Aine valem	Molekul- mass	Tihedus g/ml	St, °C	Kt, °C
Titaan(IV)butoksiid	Ti(OBu) ₄	340.328			laguneb
Zirkoonium(IV)butoksiid	Zr(OBu) ₄	383.668			labuneb
Heptaan	C ₇ H ₁₆	100.198	0,68	98	-91
Butanool	C ₄ H ₉ OH	74.12	0,81	117,7	-90
Vesinikkloriidhape	HCl	36.458	38%, 1,19		
Metanool	CH ₂ OH	31.034			64,7
Kaltsiumhüdriid	CaH ₂	42.096			
3-oksobutaanhappe etüülester (EtoAcAc)	C ₇ H ₁₂ O ₃	144.166			
Samaariumkloriid heksahüdraat	SmCl ₃ x6H ₂ O	364.806	2,383	SmCl ₃ xH ₂ O (110 °C)	
Samaariumkloriid monohüdraat	SmCl ₃ x1H ₂ O	274.726		678	
Euroopiumkloriid heksahüdraat	EuCl ₃ x6H ₂ O	366.416			
Vesi	H ₂ O	18.016	1	0	100
Heksaan	C ₆ H ₁₄	86.172	0.66	69	-95
Kvarts	(SiO ₂) _n	60.09		1200	

3.2 Ainete puhastamine ja kuivatamine

Kaltsiumhüdriid CaH_2 : Osteti firmast ALDRICH. CaH_2 on ohtlik kokkupuutel veega, kuna reaktsioonil eraldub kergesti süttiv vesinik. Hoiduda tuleb aine sattumisest nahale või silma.

Butanool: osteti firmast YA-KEMIA OY, destilleeriti enne kasutamist lihtdestillaatsioonil. Kuivatava reagentina kasutati destillatsioonil kaltsiumhüdriidi.

Titaan(IV)butoksiid: Osteti firmalt Alfa Aesar, Johnson Matthey GmbH. Enne kasutamist destilleeriti, vaakum destillatsioonil (18 mmHg, 197 °C). Aine on tuleohtlik, samuti tuleb vältida aine sattumist silma ja nahale.

Heksaan: Vene päritolu (Reakhim, Venemaa), destilleeriti enne kasutamist lihtdestillaatsioonil (69 °C). Kuivatavaks reagentiks kasutati naatriumi.

Heptaan: Vene päritolu (Reakhim, Venemaa), destilleeriti enne kasutamist lihtdestillaatsioonil (98 °C). Kuivatava reagentina kasutati destillatsioonil naatriumit.

Tsirkoonium(IV)butoksiid: 80% lahus butanoolis osteti firmast ALDRICH. Aine on tuleohtlik, samuti tuleb vältida aine sattumist silma ja nahale.

Samaarium(III)kloriidheksahüdraat, $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Osteti firmast ALDRICH.

Samaarium(III)kloriidmonohüdraat, $\text{SmCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Valmistati samaarium(III) kloriid heksahüdraadi kuumutamisel 140 °C juures konstantse kaaluni.

Euroopium(III)kloriidheksahüdraat, $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Osteti firmast ALDRICH.

3-oksobutaanhappeetiülester, EtoAcAc: Vene päritolu, destilleeriti enne kasutamist vaakumdestillaatsioonil (20 mm Hg, 83 °C).

3.3. Eksperimendiks kasutatud seadmete kirjeldus ja andmed

3.3.1. Solvendi eemaldamise aparatuur

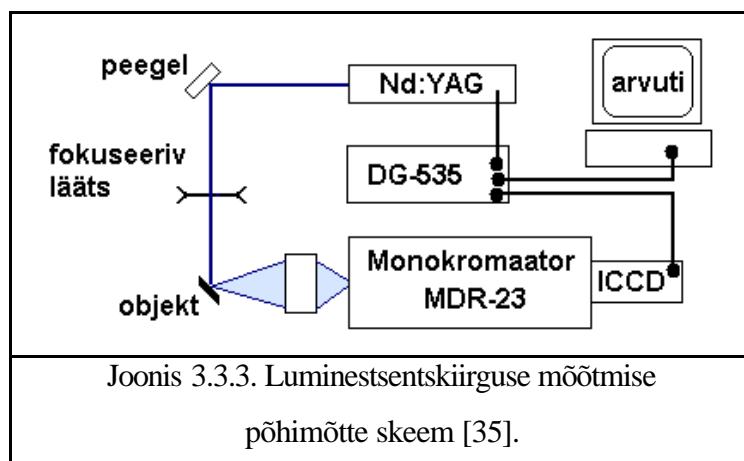
Solventide eemaldamiseks soolidest kasutati rotaatoraurustit Büchi Rotavapor R-124 mis oli varustatud kaheosalise membraanvaakumpumba ja digitaalse juhtimis-süsteemiga.

3.3.2. Kilede paksuse mõõtmine

Kilede paksused mõõdeti Tartu Ülikooli Füüsika Instituudi poolt kasutades Swanepoel meetodit [34]. Kilede läbilaskvusspektrid mõõdeti spektrofotomeetriga JASCO-570 vahemikus 200-500 nm.

3.3.3. Materjalide luminesentskarakteristikute mõõtmine

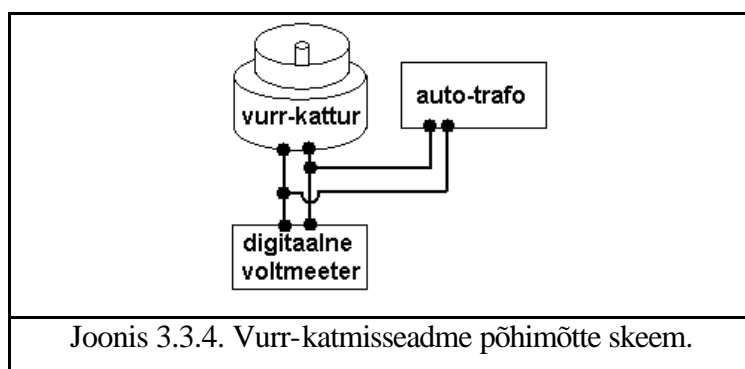
Fiibrite ja kilede luminesentskarakteristikud mõõdeti Tartu Ülikooli Füüsika Instituudis. Fotoluminesentsi registreerimiseks kasutati firma ANDOR poolt valmistatud ICCD kaamerat. TiO_2 kile ergastamiseks kasutati Nd:YAG impulss laseri kolmandat harmoonikut 3,49 eV (355 nm) ja registreeritava kiirguse spektraalseks lahutamiseks monokromaatorit LOMO MDR-23 lahutusvõimega 0,5 nm. Katse skeem on toodud joonisel 3.3.3. ZrO_2 kilede ergastamiseks kasutati ArF gaasil töötavat eksimerlaserit lainepikkusega 193 nm (6,4 eV). Objekti madaltemperatuurse (kuni 5 K) luminesentskarakteristikute mõõtmiseks asetati objekt akendega varustatud kürostaati UTREUS. Objekti luminesentskiirguse intensiivsuse sõltuvust ümbritseva gaasikoostisest uuriti toatemperatuuril, kasutades akendega varustatud vaakumkambrit.



Joonis 3.3.3. Luminesentskiirguse mõõtmise põhimõtte skeem [35].

3.3.4. Vurr-katmiseks kasutatud seadmestik.

Kilede valmistamiseks vurr-katmise meetodil kasutati autotrafo reguleeritavat pöörlemehhanismi. Seadme pöörlemiskiirust reguleeriti autotrafo LATR-1M, 233 V, 50 Hz. Pöörlemiskiiruse iseloomustamiseks kasutati vahelduvpinge mõõtmist, mida teostati seadme toite klemmidelt firma MASTECH® digitaalse multimeetriga MAS830B, piirkonnas 200 V AC. Pöörlemiskiirus oli hinnanguliselt 2000 pöört/ minutis. Vastava eksperimendi skeem on toodud joonisel 3.3.4.

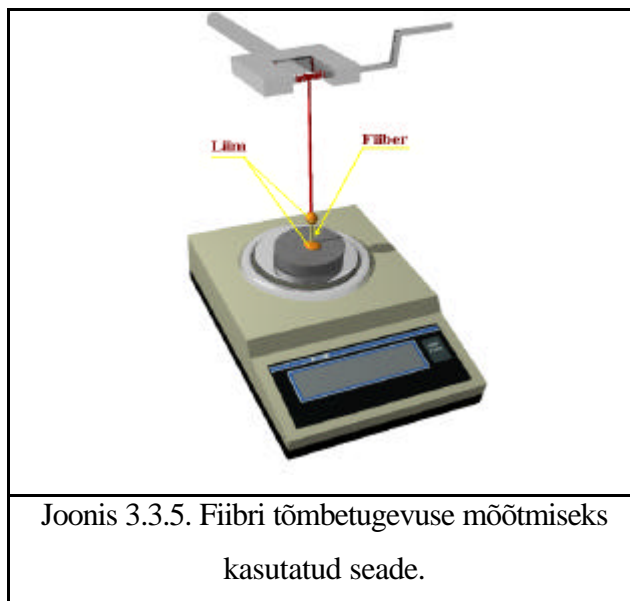


3.3.4. Sukelduspindamiseks kasutatud seadmestik

Kilede valmistamiseks sukelduspindamis meetodil kasutati FI-s valmistatud seadet. Seade koosneb mootorist, reguleeritavast mehaanilisest ülekandemehhanismist kiiruse varieerimiseks ja kelguna üles-alla liikuva objekti hoidjast. Vastava seadme foto 1. on ära toodud lisas.

3.3.5. Fiibri tõmbetugevuse mõõtmise seade

Fiibri tõmbetugevuse dünamomeetriliseks mõõtmiseks kasutati joonisel 3.3.5. kujutatud seadet, mis koosneb kaalust, kummipaelast, statiivist ja pingutist. Katse käigus mõõdetakse fiibri katki venimiseks rakendatavat jõudu. Olles eelnevalt mõõtnud fiibri läbimõõdu saab tulemustest välja arvutada tõmbetugevuse (fiibri puruks-rebimiseks rakendatud jõu suuruse ühikulise ristlõike pinna kohta).



3.3.6. Tehnika kilede ja fiibrite järeltöötlemiseks

Kilede ja fiibrite järeltöötamiseks kasutati programmeeritavat ahju NABERTHERM[®] L5 11/S27.

3.3.7. Aatomjõu mikroskoopilistel mõõtmistel kasutatud aparatuur

Mõõtmistes kasutati aparati SMENA-B (NTMDT, Venemaa). Mõõdeti puutkontaktse režiimis, õhu keskkonnas, õhu niiskuses ~30 %. Kasutati mittekontaktse režiimi räni teravikke, resonantssagedusega 50 KHz (NTMDT, Venemaa, teravike tüüp NS620).

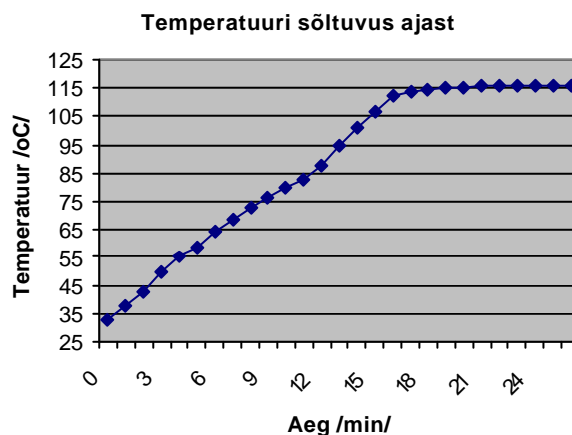
3.4 Alkoksiidsoolide valmistamine

Sünteesides, kus kasutati titaan(IV)butoksiidi lähtuti kogemustest ja andmetest, mis omandati autori poolt bakalaureusetöö raames [36]. Käesolevas töös kasutatud soolid valmistati analoogsel moel. Erinevate titaan(IV)butoksiidsoolide süntees on toodud alljäärnevalt punktides 3.4.1-3.4.3.

Sünteesides, kus kasutati tsirkoonium(IV)butoksiidi, prooviti valmistada sooli analoogiliselt titaan(IV)butoksiidi sooli sünteesiga. Tsirkoonium(IV)butoksiidi suure reaktsioonivõime tõttu katse ebaõnnestus. Eksperimendi kirjeldus on toodud punktis 3.4.4. Edaspidi lähtuti juhiseist [37], modifitseerides seda vastavalt vajadusele. Erinevate tsirkoonium(IV)butoksiidist lähtunud soolide süntees on toodud alljäärnevana punktides 3.4.5-3.4.7.

3.4.1 Sooli saamine titaan(IV)butoksiidist

50 ml keeduklaasi viidi 8,049 g (0,1086 mol) butanooli ja lisati 0,338 g (0,0188 mol) vett, saadud lahust segati magnetsegajal 10 minutit. Keeduklaasi viidi 4,004 g (0,0118 mol) titaan(IV)butoksiidi, 1,998 g (0,0270 mol) butanooli ja segati seejärel magnetsegajal 5 minutit, lisades selle aja jooksul 4 tilka (~40 mg) kontsentreeritud vesinikkloriid hapet. Seejärel ühendati valmistatud lahused 50 ml keeduklaasi ja asetati magnetsegajaga pliidile. Lahusele lisati vett vee ja alkoksiidi moolsuhteni $R=1,6$. Tabel eksperimendi temperatuurirežiimi andmetega on toodud lisas. Temperatuurirežiimi iseloomustav temperatuuri ja aja kõver on toodud joonisel 3.4.1.



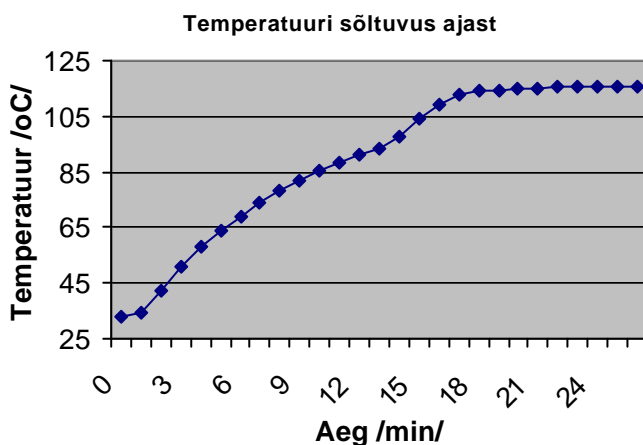
Joonis 3.4.1. Temperatuurirežiimi iseloomustav temperatuuri ja aja kõver.

Reaktsiooni lõppedes lahustati reaktsiooniprodukt kuivas heptaanis ja aurustati rotatsioonaurutil 20 minutit rõhul 6 mm Hg ja temperatuuril 60 °C. Seejärel lahustati ja aurustati saadud materjal uuesti samadel tingimustel. Lõpptulemusena saadi 1,752 g

($m=2,25$ g, jääkmass 43,8 %) solvendivaba prekursorit-lähtematerjali järgnevateks katseteks. Prekursorist valmistati 9,928 g heptaani lisamisega 15,00 % lahus, mida kasutati lähteainena kilede ja fiibrite valmistamisel.

3.4.2. Sm^{+3} ioone sisaldava titaan(IV)butoksiidsooli valmistamine

50 ml keeduklaasi viidi 8,048 g (0,1086 mol) butanooli ja lisati 0,338 g (0,0181 mol) samaarium(III)kloriidi 3,591% vesilahusena. Saadud lahust segati magnetsegajal 10 minutit. Keeduklaasi viidi 4,000 g (0,0118 mol) titaan(IV)butoksiidi ja 2,001 g (0,0270 mol) butanooli ning segati saadud lahust 5 minutit magnetsegajal, lisades selle aja jooksul 4 tilka (~40 mg) kontsentreeritud vesinikkloriidhapet. Seejärel ühendati eelpool valmistatud lahused keeduklaasis ja asetati magnetsegajaga pliidile. Lahusele lisati vett vesi/alkoksiid moolsuhteni $R=1,5$. Eksperimendis kasutatud temperatuurirežiim on toodud lisas. Temperatuurirežiimi iseloomustav kõver on toodud joonisel 3.4.2.

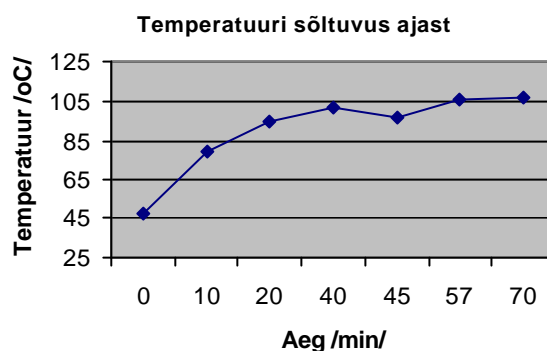


Joonis 3.4.2. Temperatuurirežiimi iseloomustav temperatuuri ja aja kõver

Reaktsiooni lõppedes lahustati reaktsiooniprodukt kuivas heptaanis ja aurustati rotatsioonaurutil 20 minutit rõhul 6 mm Hg ja temperatuuril 60 °C. Seejärel lahustati ja aurustati saadud materjal uuesti samadel tingimustel. Lõpptulemusena saadi 1,695 g ($m=2,31$ g, jääkmass 42,2 %) solvendivaba prekursorit. Prekursorist valmistati 9,607 g heptaani lisamisega 15,00 % lahus, mida kasutati edasistes katsetes lähteainena kilede ja fiibrite valmistamisel.

3.4.3. Eu^{+3} ioone sisaldava titaan(IV)butoksiidsooli valmistamine

50 ml keeduklaasi viidi 9,146 g (0,0268 mooli) titaan(IV)butoksiidi, lisati 19,948 g (0,269 mooli) butanooli ja 0,768 g (0,0427 mol) euroopium(III)kloriidi vesilahust (sisaldas 5,9 μmooli EuCl_3), saadud lahust segati 10 minutit magnetsegajal, ning lisati seejärel titaan(IV)butoksiidile. Lahus asetati magnetsegajaga varustatud pliidile ning lisati 4 tilka (~40 mg) kontsentreeritud vesinikkloriidhapet. Lahusele lisati vett vesi/alkoksiid moolsuhteni $R=1,6$. Eksperimendi temperatuurirežiim on toodud lisas. Temperatuurirežiimi iseloomustav temperatuuri ja aja kõver on toodud graafikul 3.4.3.



Graafik 3.4.3 Temperatuurirežiimi iseloomustav temperatuuri ja aja kõver.

Reaktsiooni lõppedes lahustati reaktsiooniprodukt kuivas heptaanis ja aurustati rotatsioonaurutil 60 °C temperatuuril 20 minuti jooksul rõhu 6 mm Hg püsijäämiseni. Seejärel lahustati ja aurustati saadud materjal uuesti samadel tingimustel. Lõpptulemusena saadi 4,927 g ($d_m=4,219$ g jääkmass 46,1 %) solvendivaba prekursorit. Prekursorist valmistati 17,581 g heptaani lisamisega 22 % lahust, mis oli lähteaineks kilede ja fiibrite valmistamisel.

3.4.4. Sooli valmistamine tsirkoonium(IV)butoksiidist kasutades analoogiat titaan(IV)butoksiidiga

50 ml keeduklaasi viidi 7,980 g (0,108 mol) butanooli ja lisati 0,288 g (0,016 mol) vett, saadud lahust segati 10 minutit magnetsegajal. Seejärel valmistati lahus 5,231 g 80 %-lisest (sisaldas 0,012 mooli alkoksiidi) tsirkoonium(IV)butoksiidist butanoolis ja 0,958 g (0,0270 mol) kuivast butanoolist. Saadud lahusele lisati 5 minuti jooksul magnetsegajal segades 4 tilka (~40 mg) kontsentreeritud vesinikkloriidhapet. Seejärel valati eelpool valmistatud lahused 50 ml keeduklaasi ja asetati magnetsegajaga varustatud pliidile. Lahusele lisati vett vesi/alkoksiid moolsuhteni $R=1,6$. Peale mõneminutilist segamist reaktsioonisegu geelistus.

3.4.5 Tsirkoonium(IV)butoksiidsooli valmistamine

100 ml keeduklaasi viidi 4,788 g 80 %-list (sisaldas 0,01 mooli alkoksiidi) tsirkoonium(IV)butoksiidi lahust butanoolis. Sellele lisati 32,604 g (0,440 mol) kuiva butanooli ja 1,424 g (0,01 mol) 3-oksobutaanhapeetüülesterit, EtoAcAc. Saadud lahus asetati 30 minutiks magnetsegajale. Seejärel lisati reaktsioonisegule 0,356 g (0,02 mooli) veest ja 6,470 g (0,087 mooli) kuivast butanoolist valmistatud lahus. Segu segati magnetsegajal temperatuuril 27 °C üks tund. Reaktsiooni lõppedes aurustati segu rotatsioonaurustil 25 minutit kuni rõhu 17 mm Hg (temperatuur 60 °C) püsijäämiseni. Saadi produkt massiga 4,131 g. Saadud materjalile lisati 15,263 g kuiva heptaani ja saadi 21,3 % lahus, mida kasutati lähteainena kilede valmistamisel.

3.4.6. Sm^{+3} ioone sisaldava tsirkoonium(IV)butoksiidsooli valmistamine

100 ml keeduklaasi viidi 5,548 g 80 %-list (sisaldas 0,0145 mooli alkoksiidi) tsirkoonium(IV)butoksiidi lahust butanoolis. Sellele lisati 36,231 g (0,500 mooli) kuiva butanooli ja 1,957 g 3-oksobutaanhape etüülesterit (EtoAcAc). Saadud lahus asetati 30 minutiks magnetsegajale. Seejärel lisati reaktsioonisegule 0,421 g (0,024 mol) samaarium(III)kloriidi 3,591 % vesilahust (sisaldas 58,4 μmol SmCl_3) ja 6,249 g (0,0843 mol) kuivast butanoolist valmistatud lahust. Segul lasti 26 °C temperatuuril reageerida

magnetsegajal 1 tund. Reaktsiooni lõppedes aurustati produkti rotatsioonaurustil 60 °C temperatuuril 25 minuti jooksul kuni rõhu 17 mm Hg püsijäämiseni. Saadud produkti massiks kaaluti 4,131 g. Saadud prekursorile lisati 16,183 g kuiva heptaani, mille tulemusena saadi 20,3 % lahus mida kasutati lähteainena kilede valmistamisel.

3.4.7. Eu^{+3} ioone sisaldava tsirkoonium(IV)butoksiidsooli valmistamine

100 ml keeduklaasi viidi 4,782 g 80 %-list (sisaldas 0,01 mooli alkoksiidi) tsirkoonium(IV)butoksiidi lahust butanoolis. Sellele lisati 35,339 g (0,476 mooli) kuiva butanooli ja 1,819 g EtoAcAc (0,01 mooli), ning asetati 30 minutiks magnetsegajale. Seejärel lisati reaktsioonisegule 0,461 g (0,025 mooli) EuCl_3 vesilahusest (sisaldas 0,2 % e. 3,5 μmooli EuCl_3) ja 6,257 g (0,085 mooli) kuivast butanoolist valmistatud lahust. Segul lasti magnetsegajal reageerida temperatuuril 26 °C 1 tund. Reaktsiooni lõppedes aurustati segu rotatsioonaurustil 25 minutit temperatuuri 60 °C juures, rõhu 17 mm Hg püsijäämiseni. Saadud prekursorile 3,952 g lisati 13,732 g kuiva heptaani ja saadi 22 % lahus, mida kasutati edasistes katsetes lähteainena kilede valmistamisel.

3.5. Kilede valmistamine sukelduskatmismeetodil

Kilede saamiseks valmistati punktides 3.4.1-3.4.7 kirjeldatud lahustest 5% lahused kuivas heptaanis. Seejärel viidi saadud lahus 25 ml keeduklaasi ja kasutades erinevaid meetodeid prooviti valmistada kilesid kvartsalustele. Esimeseks meetodiks oli kile valmistamine käsitsi, sest sellel hetkel puudus veel tõmbamiskiiruse varieerimiseks sobilik seade. Teiseks meetodiks oli kilede valmistamine punktis 3.3.4. kirjeldatud seadmega.

Käsitsi valmistatud kilede alusteks olid 25x25 kvartsplaadid. Kilede väljatõstmise kiirus oli umbes 1 cm/s. Saadud kiled olid visuaalsel hinnangul siledad, kuid varjeeruva paksusega kogu pinna ulatuses. Saadud kiledest tehtud fotod on toodud lisa.

Kilede valmistamisel saadud tulemusi punktis 3.3.4. kirjeldatud seadmega iseloomustab alltoodud tabel 3.5.

Tabel 3. Erineva väljatõmbamiskiirusega valmistatud kiled			
kile materjal	Kile alus /mm/	hinnanguline kile kvaliteet	tõmbamise kiirus /10 ⁻³ m/s/
Sm ⁺³ dopeeritud TiO ₂	klaas 25X75	kehva	0,0375
Sm ⁺³ dopeeritud TiO ₂	klaas 25X75	rahuldav	0,15
Sm ⁺³ dopeeritud TiO ₂	klaas 25X75	hea	0,6
Sm ⁺³ dopeeritud TiO ₂	klaas 25X75	rahuldav	2,4
Sm ⁺³ dopeeritud TiO ₂	klaas 25X75	kehva	9,6
TiO ₂	klaas 25X75	rahuldav	0,15
TiO ₂	klaas 25X75	hea	0,6
TiO ₂	klaas 25X75	rahuldav	2,4

3.6. Kilede valmistamine vurr-katmismeetodil

Kilede saamiseks valmistati punktides 3.4.1, 3.4.2, ja 3.4.5 kirjeldatud meetodil valmistatud lahustest nende 5% lahused kuivas heptaanis. Seejärel võeti 2 ml lahust 5 ml süstlasse, käivitati vurr-kattur ning fikseeriti toitepinge. Kilede saamiseks tilgutati pöörlevale 10x10 mm kvartsalusele lähtematerjali 30 sekundiliste ajaintervallidega. Eksperimendi tulemused on kantud tabelisse 3.6.

Tabel 3.6. Vurr-katmismeetodil valmistatud kilede omadused				
Kile materjal	kile alus /mm/	tilkade arv	meetodiga 3.3.2 hinnatud kile paksus /nm/	vurr-katturi toite pingeline /V/
ZrO ₂	10x10 kvarts	3	ei saa määrata	36,3
TiO ₂	10x10 kvarts	6	50	36,3
TiO ₂	10x10 kvarts	10	ei saa määrata	45,3
TiO ₂	10x10 kvarts	20	ei saa määrata	45,4
TiO ₂	10x10 kvarts	30	70	45,5
Sm ⁺³ dopeeritud TiO ₂	10x10 kvarts	10	100	45,4
Sm ⁺³ dopeeritud TiO ₂	10x10 kvarts	20	118	45,5
Sm ⁺³ dopeeritud TiO ₂	10x10 kvarts	30	210	45,4

3.7. Fiibrite valmistamine

Fiibrite valmistamiseks võeti punktides 3.4.1, 3.4.2, ja 3.4.5 kirjeldatud meetodil valmistatud lahused ning eemaldati solvent rotaatoraurutiga, järelejäänud viskosest prekursorist tõmmati klaaspulga abil fiiber. Fiibrite valmistamist iseloomustab koondtabel 3.7.

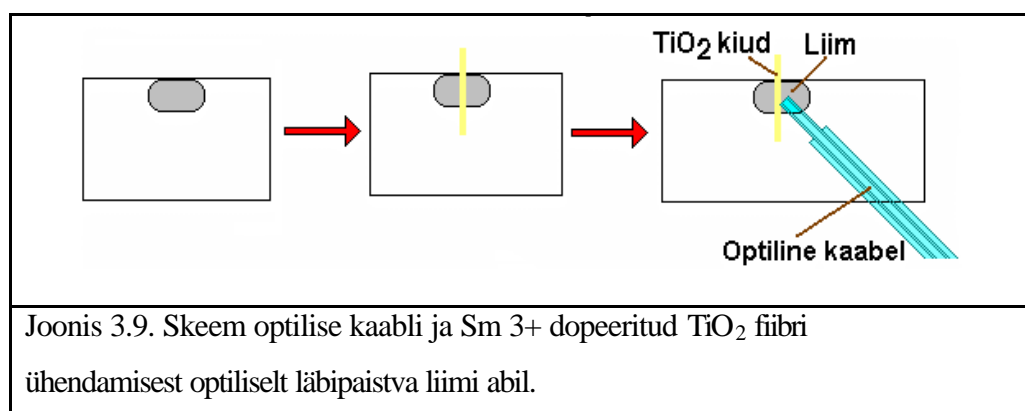
Tabel 3.7. Termiliselt töödeldud fiibrite iseloomustus	
Fiibri materjal	Kommentaariid
ZrO ₂	valmistatud fiibrid muutusid järeltöötluses mustaks ja läbipaistmatuks
TiO ₂	Saadi läbipaistev oksiidfiiber millele mõõdeti tõmbetugevus
Sm ⁺³ dopeeritud TiO ₂	Saadi läbipaistev oksiidfiiber, mõõdeti luminescentsents Sm ⁺³ iooni spekter punktis 3.3.3. kirjeldatud meetodiga

3.8. Tõmbetugevuse mõõtmine

Titaanfiibritele teostatud tõmbetugevuse määramine viidi läbi dünamomeetrilisel meetodil. Selleks määrati kui suure raskuse mõjumisel termiliselt töödeldud fiiber puruneb. Käesolevas katses mõõdeti vastavks raskuseks 15 g. Samuti mõõdeti ära fiibri läbimõõt milleks oli 0.058 mm. Nende tulemuste alusel arvutati fiibri tõmbetugevus, mille väärtusesks saadi 58.5 N/mm².

3.9. Optilise kaabli ühendamine TiO₂ fiibriga

Optilise kaabli ühendamine TiO₂ fiibriga viidi läbi laseri kiirguse viimiseks fiibrisse. Fiibri ja kaabliotsa sobilikuks positsioneerimiseks kasutati kommertsiaalse läbipaistva liimi „Superatak,, abil loodud liimühendust (vaata joonist 3.9). Liimühenduse loomiseks sukeldati fiiber otsapidi klaasplaadile viidud liimipiiska. Seejärel sukeldati samasse liimipiisaka optilise kvarts kaabli (läbimõõduga 0,11 mm) orgaanilisest kaitsekihist puhastatud ots. Juhtides liimühenduse loomise ajal optilisse kaablis laseri punast kiirgust leiti silmaga kiu helendamise intensiivsust hinnates sobilikuim nurk (15-20⁰) oksiidist kiu ja optilise kaabli vahel.



TiO₂ fiibri luminessentskarakteristikute hindamiseks juhiti kiudu optilise kaabli abil 355 nm lainepikkusega optilist kiirgust emiteeriva laseri valgust. Laseri kiirguse langemisega kiu pinnale kaasnes kiu punakas luminessents. Eralduv sekundaarne kiirgus detekteeriti spektromeetri JASCO-570 abil.

3.10. Kilede järeltöötlus

Kilede ja fiibrite järeltöötuseks kuumutati neid programmeeritava temperatuurirežiimiga ahjus. Enne kuumutamist lasti saadud geelkiledel ja fiibritel õhu käes täiendavalt 48 h hüdroliiisuda.

TiO₂ kilede ja fiibrite saamiseks kasutatud temperatuurirežiim oli järgmine: toatemperatuurilt temperatuurini 520 °C tõsteti temperatuur 2 h jooksul. Seejärel hoiti temperatuuri muutumatuna 520 °C juures 1 h, misjärel jäeti ahi 12 tunniks jahtuma.

ZrO₂ kilede ja fiibrite saamiseks kasutatud temperatuurirežiim oli järgmine: toatemperatuurilt temperatuurini 620 °C tõsteti temperatuur 2 h ja 30 min jooksul. Seejärel hoiti temperatuuri muutmata 620 °C juures, misjärel jäeti ahi 12 tunniks jahtuma.

4. Tulemuste analüüs

Käesoleva töö eesmärgiks püstitatud dopeerimata ja Sm^{3+} ning Eu^{3+} dopeeritud ZrO_2 ja TiO_2 sool-geel-kilede valmistamisel rakendati kahte soolmaterjali pinnale kandmise metoodikat: vurr-katmist (spin coating) ja sukelduspindamist (dip coating). Samuti uuriti võimalusi analoogsetest soolmaterjalidest kiudude saamiseks.

Eksperimentaalse osa esimese etapina saadi sobilikud lähtematerjalid, milleks kasutati vee aeglast lisamist titaan(IV)butoksiidi või tsirkoonium(IV)butoksiidile. Butoksiidide hüdrolüüsi tulemusena saadi polümeerse struktuuriga värske mee sarnase viskoossusega ollused, millede 5 % lahuseid heksaanis kasutati lähtematerjalidena kilede saamisel.

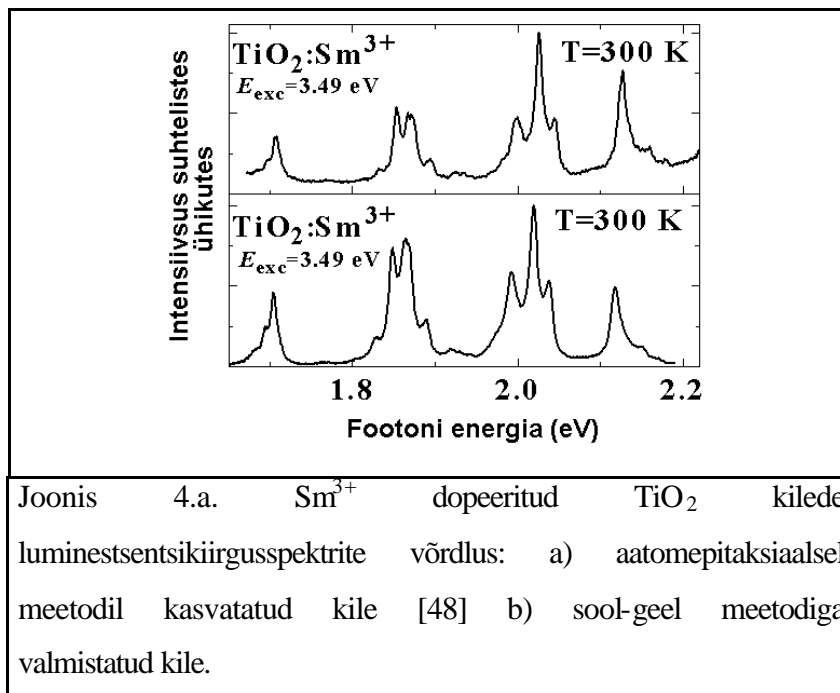
Titaanoksiidkilede jaoks sobiliku lähtematerjali sünteesil lähtuti bakalaureusetöö raames väljatöötatud metoodikast, kus vee lisamisel titaan(IV)butoksiidile saadi sobilik viskoosne lähtematerjal oksiidfiibrite valmistamiseks. Metoodika edasiarenduseks võib lugeda materjali legeerimist erinevate lantanoidide sooladega, milleks antud töös olid $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ja $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Lisandsoolade ühtlasema jaotumise saavutamiseks lisati neid polümerisatsiooni käivitamiseks kasutatavasse vette (vt. 3.4.1-3.4.3.)

Tsirkoonium(IV)butoksiidi eelpolümerisatsiooni läbiviimisel uuriti võimalust titaanbutoksiidiga analoogse meetodi kasutamiseks (vt 3.4.4.). Katse korduv läbiviimine lõppes aga materjali heterogeense süsteemiga, kus vedelamas vähempolümeriseerunud butoksiidi keskkonnas hõljusid enampolümeriseerunud geeljad tükid. Vastavate tükikeste suhteliselt tugev struktuur ja murenemine mehhanilisel mõjutamisel, samuti lahustumatus alkaanides ja butanoolis viitasid neis sisalduvatele kolmedimensionaalsete oksiidsidemete võrgustikele. Saadud materjal ei osutunud oma heterogeense struktuuri ja elastsuse tõttu sobilikuks katmisprotsessi lähtematerjaliks. Ühtlase ja homogeense lähtematerjali saamine õnnestus läbi viia kirjandusest leitud metoodika abil, kus tsirkoonium(IV)alkoksiidi stabiliseeriti enne vee lisamist 3-oksobutaanhappeetülestri lisamisega. Kirjanduse põhjal moodustab lisatud ester metallalkoksiididega komplekse, kasutades ära nende võimalused kordinatiivsete sidemete andmiseks. See muudab aga täiendavate rühmade juurdepääsu tsentraalsele metalli aatomile keerulisemaks ja seega süsteemi stabiilsemaks. Reaktsiooni tulemusena saadi väga stabiilne ja homegeenne lähtematerjal, mis sobis nii kilede kui ka geelfiibrite saamiseks. Lantanoidide lisandamiseks materjalile rakendati titaan(IV)butoksiidi

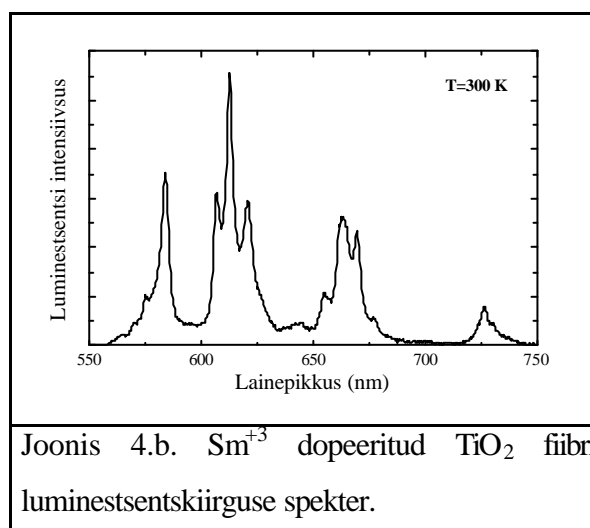
puhul kasutatud tehnikat lisades vastavaid sooli vesilahustena hüdrolüüsiks vajaliku veega. Vastavad lähtematerjalide sünteesi kirjeldused on toodud punktis 3.4.5-3.4.7.

Esmalt otsustati valmistada kiled kvartsaluse sukeldamisel vastavasse lähtelahusesse (sisaldas 5 %, vastava butoksiidi polümerisatsioonil tekkinud polümeeri). Sukelduseks võeti vastav kvartsalus pintsettide vahele ja sukeldati mõneks sekundiks lahusesse, risti vedeliku pinnaga ja võeti samal moel välja. Katse tulemusena saadi läbipaistvad amorfsed kiled, mis olid siledad, kuid varieeruva paksusega kogu pinna ulatuses. TiO_2 kiledele mõõdeti lisandite luminesentskiirguse spekter, mis Sm^{+3} lisandi korral oli aatomepitaktsiaalselt kasvatatud kiledega analoogne (vaata joonist 4.a). Eu^{+3} dopeeritud kilede korral mõõdeti laiaribaline ja nõrkade joontega luminesentsi spekter. Saadud tulemustest võib välja lugeda, et $\text{Sm}^{+3}:\text{TiO}_2$ lisandatud kilede korral kandus matriksis neeldunud laseri energia (lainepikkusega 355 nm) üle Sm^{+3} kiirgustsentritele kust see siis Sm^{3+} -le karakteristliku kiirgusena eraldus. Eu^{+3} lisandatud materjalide korral see protsess kas ei käivitunud, või siis toimus väga vähesel määral. Viimane on seletatav Eu^{+3} energianivoode mittesobivusega TiO_2 keelutsooni sisse, mille tulemusena maatriks (TiO_2) küll ergastub, aga puudub mehhanism energia ülekandeks kiirgustsentritele (Eu^{+3}).

Kokkuvõtteks võib öelda, et sünteesi lähtematerjalidest on võimalik valmistada väga lihtsal moel kilesid, millel on sarnased spektraalsed karakteristikud aatomepitaktsiaalselt valmistatud kiledega [48]. Viimane viitab sellele, et saadud sool-geel-kiledesse viidud kiirgustsentrleid sattusid aatomepitaktsiaalsel teel saadud kiledega sarnasesse ümbrusse. Mõlematel juhtudel oli näha spektrijoonte peenstruktuur, mis viitas sellele, et kiirgustsenter oli sattunud väga korrastunud ümbrusse (kristallvõresse, mitte klaasi). See on väga huvitav tulemus, mis võib omada ka tehnoloogilist tähtsust, kuna sool-geel kilede saamine on aatomepitaktsiaalse kilekasvatusega võrreldes oluliselt odavam ja lihtsam.



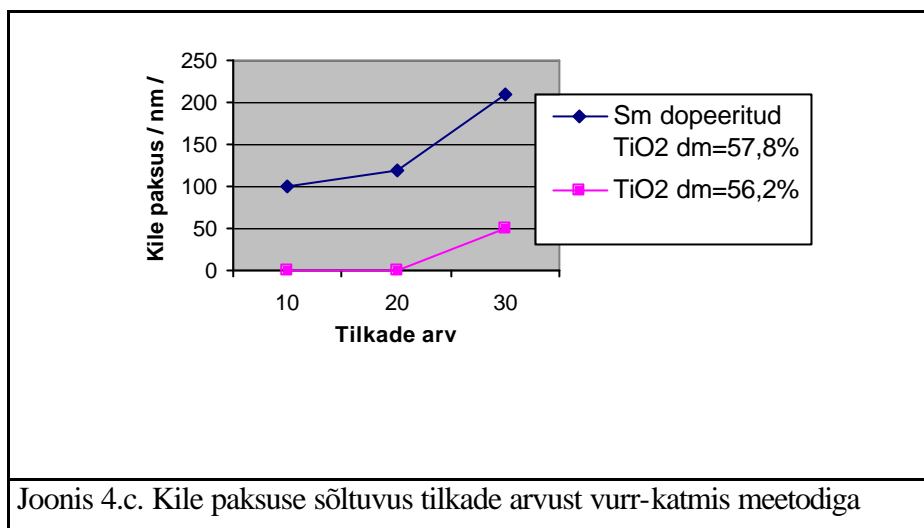
Fibrite saamiseks kasutati juba traditsiooniks muutunud tehnoloogiat, kus viskooset, sobivalt dopeeritud, õhus kiiresti geelistuvat polümeerset materjali tõmmatakse niiskesse atmosfääri klaaspulga abil. Saadud fibrite iseloomustus on toodud kokkuvõtvalt punktis 3.7. Saadud Sm^{3+} dopeeritud TiO_2 fiibrile mõõdeti vastava iooni luminesents-spekter, mis oli sarnane samast lähtematerjalist valmistatud kiledega. Seega on eelpolümeriseeritud lähtebutoksiididest võimalik valmistada nii luminesseeruvaid fiibreid kui ka kilesid.



Eksperimendi käigus selgus, et peale järeltöötlust vt. 3.10. muutuvad tsirkoonium(IV)butoksiidi baasil valminud fiibrid mustaks ja häguseks. Selleks põhjuseks võib olla vastava materjali stabiliseerimiseks kasutatud 3-oksobutaanhappe etüülestri termiline lagunemine süsinikuks, mis jääb materjali koostisesse. Sellise efekti puudumine analoogselt materjalist kiledel on seletatav sellega, et vastavad kiled on väga õhukesed, alla 50 nm. Seega suudab stabilisaator lenduda ja kiled jäävad läbipaistvad. Fiibrite korral on aga materjali läbimõõt mitu suurusjärku suurem: 50-100 μm ja nii ei suuda stabilisaator enne termilisest tööstusest tingitud pooride sulgumist materjalist välja difundeeruda ja fiibrid muutuvad mustaks ja häguseks. Kokkuvõtteks võiks öelda, et stabilisaatori kasutamine fiibrite valmistamiseks ei õigustanud end ning vastavate fiibrite saamiseks tuleks läbi viia kas siis optimeerimisprotsess, mille käigus oleks võimalik valmistada vastav materjal ilma stabilisaatorita, või leida meetodikaid stabilisaatorite kahjutustamiseks enne termilist töötust.

Saadud TiO_2 fiibritel teostati nende tõmbetugevuste mõõtmised ja saadi tulemus, mis jäi vahemikku 50-100 N/mm^2 ja olles seega võrreldav kvartsi tugevusega.

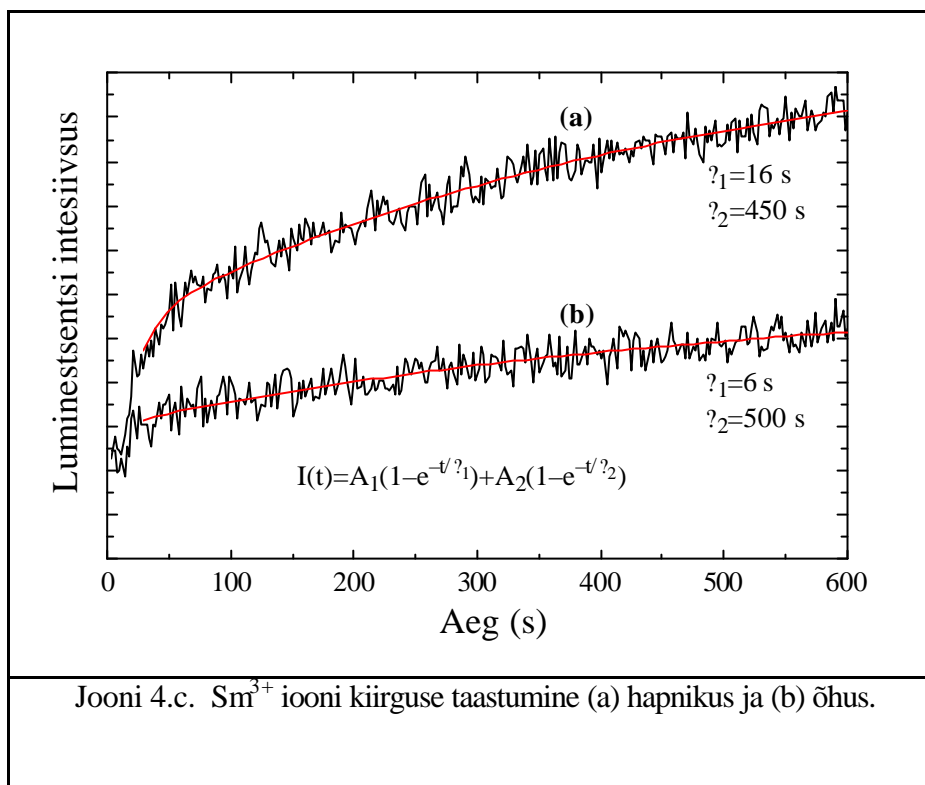
Järgnevalt viidi läbi TiO_2 kilede valmistamine titaan(IV)butoksiidist lähtuvalt kasutades vurr-katmismetoodikat. Vurr-katmismetoodika korral saavutatakse kattmaterjali jaotumine üle pinna tsentrifugaaljõude abil, tilgutades kattmaterjali pööratava aluse keskele. Eksperimendi läbiviimiseks koostati seade (vt. 3.3.4.) Tulemusi kirjeldab koondtabel punktis 3.6. Kuna oli teada, et vastavatest materjalist kiled 5 % lähteaine lahuse korral jäävad alla kilede paksuse määramiseks vajaliku piiri siis otsustati uudse momendina proovida kilede korduvat katmist, et saavutada kilede mõõdetav paksus. Eksperiment näitab, et eksisteerib seos tilkade arvu ja kilepaksuse vahel, see tähendab, et tilkade arvu kasvades kasvab ka kile paksus. Tulemused võtab kokku alltoodud koondtabel 4.c.



Kuna saadud kiled olid siledad ja ühtlased, siis võib öelda, et fiibrite valmistamiseks kasutatud eelpolümeeriseeritud lähtealkoksiid on sobilik prekursor ka kilede valmistamisel.

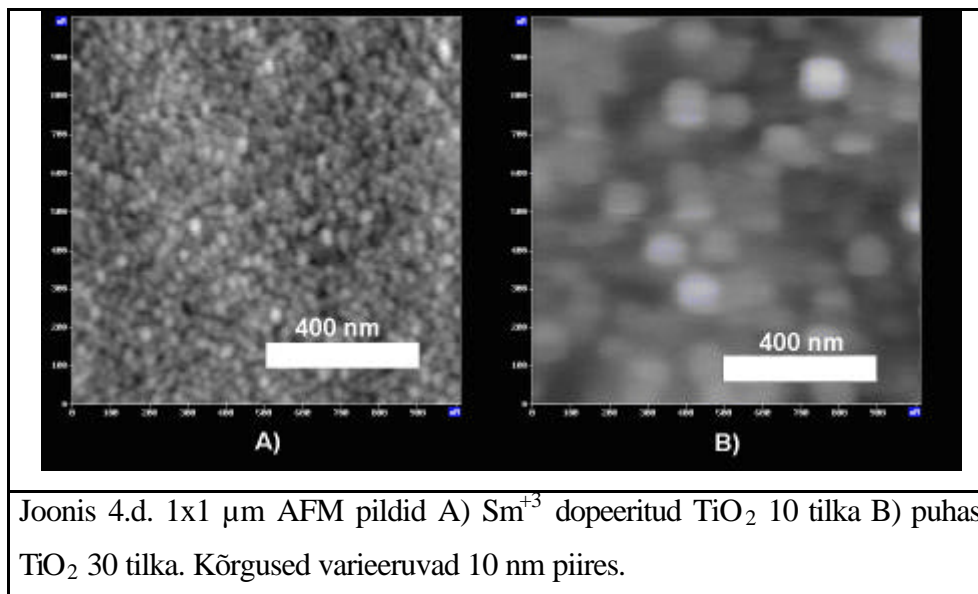
Titaan(IV)butoksiidi baasil läbiviidud lähteainete sünteesist järeldati, et saadud materjali viskoosus on sõltuv suurusest, mida oleks sobilik nimetada massijäägiks. Jätkmassina tuleb siinjuures mõista aine seda hulka, mis vastavast puhtast alkoksiidist hüdrolüüsi ja polümeerisatsiooni laguproduktide lendumise järel alles on jäänud. Massijäägina on tegu suurusega, mis on otseses sesoses sellega kui suurel määral on võetud puhast alkoksiidi polümeeriseeritud. Mida suuremal määral on polümeerisatsioon kulgenud seda rohkem on vabanenud alkoholi ja seda väiksem on vastava aine jääk. Samas, mida kaugemale on polümeerisatsioon läinud, seda pikemad on materjalil leiduvad polümeeri ahelad ja seda suurem on materjali viskoosus. Seda näitas ka eksperiment kus pöörlevale alusele tilgutatud tilkade ühesuguse arvu korral saadi väiksema jääkmassiga materjalist (42,2 %) paksem kile, kui suurema jääkmassiga (43,8 %) lähtematerjalist. Vurr-katmisel saadud kiledel mõõdeti Sm^{+3} luminesentsi spekter toatemperatuuril. Võrreldi Sm^{+3} spektrijoonte summaarse intensiivsuse sõltuvust vaakumis ja õhus normaal rõhul. Tähelepanuväärse nähtusena ilmnes, et õhemate kile korral on näha luminesentsi kiirguse järsk ja oluline kasv õhu juhimisel vakumeeritud kambrisse. Kuna analoogset tüüpi materjalide elektrijuhtivuse sõltuvust gaasi keskkonnast kasutatakse hapniku sensorites siis oli alust arvata, et vastav hüpe oli tingitud hapniku mõjust kiledele. Spektrijoonte intensiivsuse kasvul hapniku keskkonda viimisel oli täheldatav kaks faasi: kiire ja aeglane faas. Kiire faas võiks sealjuurel olla seotud materjali pinna kokkupuutest hapnikuga, aeglane faas hapniku edasise difusiooniga materjali sisse. Arvestades efekti ulatust, on alust arvata, et valmistatud materjalid on sobilikud

gaasisensoritena kasutamiseks. Seejuures oleks sensorina kasutamiseks vaja valmistada võimalikult õhuke kile, et viia difusioonist tingitud aeglane faas „saba,, miinimumini. Eksperimenti iseloomustab toodud joonis 4.c.



Jooni 4.c. Sm^{3+} iooni kiirguse taastumine (a) hapnikus ja (b) õhus.

Saadud kilesid iseloomustati ka AFM-i mõõtmistega, mis tehti materjalile enne ja pärast termilist järeltöötlust 520°C -ni. Saadud kujutistel on näha kuumutamise tulemusena tekkinud nanokristallidid kile pinnal. Sealjuures olid kristallidid dopeeritud kile pinnal diameetriga vahemikus 20-30 nm, dopeerimata kile pinnal diameetriga vahemikus 90-120 nm. Kristallitide väiksemad mõõtmed dopeeritud kiledel võiksid olla selletatavad dopandist tingitud kristallisatsioonitsentrite suurema hulga vastavatel kiledel.



Järgnevalt konstrueeriti TÜFI-s varieeritava kiirusega lineaarliiguti, mis võimaldas asuda uurima tõmbamiskiiruse mõju fiibrile ja kilede struktuurile. Konstrueeritud seadme kirjeldus on toodud punktis 3.3.4. Esialgu otsustati valmistada kilesid sukeldusmeetodil kasutades lähtematerjalina nii Sm^{3+} dopeeritud kui dopeerimata titaan(IV)butoksiidi baasil valminud polümeeride 5 % lahuseid. Vastava eksperimendi tulemus on toodud punkti 3.5. tabelis 3.5.b. Eksperimendi tulemusena saadi kiled, mis olid oluliselt ühtlasemad, kui lihtsalt käega tõmmates saadud kiled. Veel täheldati, et kilede struktuur sõltus silmnähtavalt tõmbamiskiirusest. Ühtlaseimad kiled saadi kiiruse $0,6 \times 10^{-3}$ m/s juures. Saadud kilede visuaalsel vaatlemisel ebakorrapärasusi ei täheldatud. Seega võib teha järelduse et eelpool mainitud meetodiga saadud lähtematerjali 5 % lahuse korral on kõige optimaalsem režiim TiO_2 kilede valmistamiseks tõmbamiskiiruse kiiruse $0,6 \times 10^{-3}$ m/s ümbruses. Vastav tulemus võiks olla seletatav kilede lahusest väljatõmbamise kiiruse ($0,6 \times 10^{-3}$ m/s) kokkulangemisega kilede kuivamise kiirusega.

5. Kokkuvõte ja järeldused

Käesoleva töö eesmärgiks seati Sm^{3+} ja Eu^{3+} ioonidega dopeeritud TiO_2 ja ZrO_2 kilede saamine sool-geel-metoodil. Eesmärgi saavutamiseks kasutati vurr-katmis- ja sukelduspindamismeetodit. Samu lähtematerjale kasutati ka vastavate kiudude saamisel. Töö eesmärgina püstitatud sihid täideti suures ulatuses. Sealjuures lahendati eesmärkide saavutamiseks ära järgmised ülessanded:

- 1) Sünteesiti titaan(IV)butoksiidist ja tsirkoonium(IV)butoksiidist sobilikud lähtematerjalid nii kilede, kui fiibrile valmistamiseks.
- 2) Leiti sobilik metoodika lisandite (Sm^{3+} ja Eu^{3+}) viimiseks materjali.
- 3) Tõestati nii vurr-katmis-, kui sukeldusmeetodika sobivust valmistatud lähtematerjalide kandmiseks kvarts alustele.
- 4) Määrati saadud fiibriliste materjalide tõmbetugevust.
- 5) Mõõdeti termiliselt töödeldud materjalide luminesentsi spekterid.
- 6) Sünteesitud materjale iseloomustati aatomjõu mikroskoopiliste mõõtmistega.
- 7) Hinnati valmistatud kilede paksust kasutades selleks spektroskoopilisi meetodeid.

Tööst saab teha järgmised järeldused

- 1) Vurr-katmis ja sukelduspindamise meetodikad on sobilikud ZrO_2 ja TiO_2 kilede saamiseks eelpolümeriseeritud titaan(IV)butoksiidi ja tsirkoonium(IV)butoksiidi eelpolümeriseeritud lahuseid kasutades. Sukelduspindamise metodika eeliseks on võimalus katta suuri siledaid pindu. Vurr-katmismetoodika on paremini rakendatav väiksemate pindade puhul. Sukelduspindamismetoodika puuduseks on suhteliselt madal aluste lahusest väljatõmbamise optimaalne kiirus (0,6 cm/min), võimalus katta pindu ainult mõlemalt poolt, tulemuse suur müratundlikkus. Vurr-katmismetoodika puuduseks on see, et saadud kiled on keskelt paksemad, kui servadest
- 2) Sm^{3+} luminesentskiirguse peenstruktuuri ilmnemine spektris viitab kilestruktuuri korrastatusele vastavate kiirgustsentrite lähiümbruses. Luminesentsi spektrite sarnasus aatomepitaksiilsete kilede omadega viitab nende materjalide sarnasele struktuurile.

3) TiO_2 kiledesse viidud Sm^{3+} ionide luminessents-kiirguse mõõtmisel ilmnes luminessentsi intensiivsuse sõltuvus keskkonnaks oleva gaasi koostisest. Õhu juhtimisel vaakumkambrisse ilmnes luminessentsi intensiivsuse kasvamine, milles oli täheldatav nii kiire, kui aeglane faas.

4) Näidati, et vee lisamisest tingitud metallibutoksiididele polümerisatsiooni määra on võimalik iseloomustada hüdrolüüsi- ja kondensatsiooniproduktide lendumisel allesjääva aine massi (jääkmassi) kaudu. Mida väiksem on polümerisatsiooni tulemusena allesjäänud aine hulk (jääkmass) seda kaugemale on kulgenud reaktsioon ja seda viskoossem on saadud lähtematerjal.

Lähtudes mõõdetud tulemustest võib valmistatud materjale pakkuda välja järgmisteks rakendusteks:

1) Kuna Sm^{3+} ionidega legeritud TiO_2 luminessentsi intensiivsus sõltus tugevalt hapniku hulgast ümbrusgaasi keskkonnas, siis võiksid vastavad materjalid leida rakendust gaasi sensorites. Eriti huvitavaks muudab antud materjali sellise rakenduse seisukohalt luminessentsi intensiivsuse kasvamise kiirefaasi lühike kestus materjali viimisel vaakumist hapniku keskkonda.

2) Kuna lisaks antud töös saadud tulemustele on juba autori bakalaureuse töös pakutud välja meetoodika nanomeetrilise teravusega fiibrite valmistamiseks, siis võivad vastavad materjalid leida rakendust ka nanovalgusaliikadena näiteks teravikmikroskoopias.

3) Kuna Sm^{3+} ionidega legeritud TiO_2 kilede ja fiibrite korral õnnestus registreerida intensiivset luminessentskiirgust siis võivad vastavad materjalid leida rakendust ka nii fiiber kui ka dioodlasereite loomisel.

Käesoleva töö raames esitatud tulemused on publitseeritud CC-tasemel rahvusvahelises ajakirjas *Physics of Low Dimensional Structures* [41], esitatud publitseerimiseks CC tasemel rahvusvahelisse ajakirja *Applied Surface Science* [46], publitseeritud teesidena konverentsidel [38-40;42-45,47]: The 4. Nordic Baltic Scanning Probe Microscopy Workshop 2002 (NB SPM 2002, Tartu, Eesti), Scanning Probe Microscopy 2002 (SPM 2002, Nizhny Novgorod, Venemaa), 7th International Conference on Nanometer-Scale Science and Technology + 21st European Conference on Surface Science (Nano-7/Ecoss-21 2002, Malmö, Rootsi), The 3rd International Conference on Advanced

Optical Materials and Devices (AOMD-3 2002, Riia, Läti), X Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids (2003, Parma, Itaalia), Trends in Nanoteshnology 2003 (TNT 2003, Salamanca, Hispania). Lisaks loetletud teesidele on esitatud ja vastuvõetud temaatika osavõtuks konverentsidest: Trends in Nanoteshnology 2004 (TNT 2004, Segovia, Hispania), The 4rd International Conference on Advanced Optical Materials and Devices (AOMD-4 2004, Tartu, Eesti).

Lisaks publitseeritud teaduslikele tulemustele tuleb ära mainida, et käesoleval töö on ka suur tehnoloogiline tähtsus meie töögrupi jaoks. Optiliste materjalide valmistamisel on meie instituudis pikk ajalugu. Käesoleva töö raames kasutusele võetud meetodikad on olemasolevatele oluliseks täienduseks ja saavad olema aluseks analoogsetele uuringutele tulevikus.

Lähtudes antud töö tulemustest ja tekkinud eksperimentaalsest kogemusest oleks otstarbekas jätkata alustatud uuringuid väljapakutud valdkondades. Rõhutada tuleb, et antud töö teostamisega on esmakordselt saadud eksperimentaalne kogemus mitmete kaasajal aktuaalsete tehnoloogiate rakendamisel meie instituudis ja ka Eestis.

6. Summary

The aim of this work was to study the preparation and characterization of undoped and Sm^{+3} and Eu^{3+} doped TiO_2 and ZrO_2 thin films using spin coating and dip coating methods. Using the same precursor material also the preparation of fibers was successfully performed.

For this purpose the pre-polymerized precursor materials from titanium(IV)butoxide and zirconium(IV)butoxide were prepared. Suitable method for dopant addition was found and adapted for spin coating and dip coating for preparation of thin films on quartz plate. It was revealed that titanium(IV)butoxide based precursor is suitable for fiber preparation. All materials prepared were characterized by AFM and luminescence methods as well as thickness and density strength measurements.

Following conclusions were made:

- 1) Spin coating and dip coating are suitable methods for preparation of thin films from titanium(IV)butoxide and zirconium(IV)butoxide precursor solutions.
- 2) The narrow Sm^{+3} luminescence radiation lines in spectrum reveal ordered structure of the TiO_2 derived sol-gel films.
- 3) It was demonstrated that mass-decrease is suitable parameter for determination of the extent of polymerisation.
- 4) The intense luminescence of Sm^{+3} doped TiO_2 materials makes them valuable in design of fiber- and diode lasers.

7. Kasutatud kirjanduse loetelu

- [1] Hecht E., Optics, Addison-Wesley, 1987, 1-11.
- [2] Wolf J. F., Hilner P. E., Bilewicz R., Kölsch P., Rabe J. P., Novel scanning near-field optical microscope (SNOM)/scanning confocal optical microscope based on normal force distance regulation and bent eched fiber tips. *Review Scientific Instruments*, 1999, **6**, 70, 2751-2756.
- [3] Oja I., Sabataityte J., Volobujeva O., Krunks M., Development of porous TiO₂ thin films by sol-gel process, The 4rd International Conference Advanced optical materials and devices, 6-9 july, 2004, <http://www.physic.ut.ee/aomd/abstracts.html>
- [4] Galatsis K., Li Y.X., Wlodarski W., Comini E., Sberveglieri G., Cantalini C., Santucci S., Passacantando M., Comparasion of single and binary oxide MoO₃, TiO₂ and WO₃ sol.gel gas sensor., *Sensors and Actuators*, 2002, **B 83**, 276-280.
- [5] Glocker D. A., *Handbook of thin film process technology*, IOP Publishing Ltd, London, 1995, part A-part B.
- [6] Shi Z. M., Yu W. G., Brayana X., Study of crystallisation behavior of Ce⁴⁺-modified titania gels., *Spirita Materjala*, 2004, **50**, 885-889.
- [7] Zakrzewska K., Gas sensing mechanism of TiO₂-based thin films, *Vacuum*, 2004, **74**, 335-338.
- [8] Brasja A., Szaniawska K., Barczynski R. J., Murawski L., Koscielska B., Vomavs A., Pomoni K., The photoconductivity of sol-gel derived TiO₂ films, *Optical Materials*, trükis (in press).
- [9] Zhu N., Zhang A., Wang Q., He P., Fang Y., Electrochemical detection of DNA hybridization using methylene blue and electro-deposited zirconia thin films on gold electrodes, *Analytica Chimica Acta*, 2004, **510**, 163–168.
- [10] Hrovat M., Belavic D., Benc A., Holc J., Thick-film resistors on zirconia substrates for possible strain gauge applications, *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, **23**, 1441-1448.
- [11] Mignotte C., EXAFS studies on erbium-doped TiO₂ and ZrO₂ sol-gel thin film, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, **291**, 56-77.

- [12] Mynbaev K., Lowell L., Fiber-Optic Communications Technology Scheiner
<http://zone.ni.com/devzone/conceptd.nsf/webmain/F196D78E6BFCD91686256C3D008129EB>
- B**
- [13] Lucent Technologies, <http://www.bell-labs.com/org/physicalsciences/projects/solgel/solgel.html>
- [14] Prassas M., <http://www.solgel.com/articles/april01/aerog4.htm>
- [15] Sakka S., Yoko T., Fibers from gels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1992, **147&148**, 394-403.
- [16] Bayrat D., Erbium-doped and Raman fiber amplifiers, *C. R. Physique*, 2003, **4**, 65-74.
- [17] Yun S. H., Richardson D. J., Kim B. Y., Interrogation of fiber grating sensor arrays with a wavelength-swept fiber laser, *Optics Letters*, 1998, **23**, 11, 843-845.
- [18] Dominic V., MacCormack S., Waarts R., Sanders S., Bicknese S., Dohle R., Wolak E., Yeh P. S., Zucker E., 110 W fiber laser, *CLEO '99 Postdeadline Papers*, paper CPD11, 1999.
- [19] Tätte T., Avarmaa T., Lõhmus R., Mäeorg U., Pistol M.-E., Raid R., Sildos I., Lõhmus A., Transparent and conductive Sb-doped tin oxide SPM tips prepared by sol-gel method, *Material Science and Engineering C* 2002, **19**, 101-104.
- [20] Kamaya K., Sol-Gel Fabrication of Glass Fibers for Optics, *Sol-Gel Optic Processing and Application*, Klein C.L., Kulwer, 1994, 109-139.
- [21] Rabinovich E. M., Sol-Gel Processing-General Principles, *Sol-Gel Optic Processing and Application*, Klein C.L., Kulwer, 1994, 1-29.
- [22] Palm U., Past V., *Füüsikaline keemia*, Valgus, 1974, 392-393
- [23]. Zelinski B. J. J., Uhlmann D. R., Gel Technology in Ceramics, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 1984, **45**, 10, 1069-90.
- [24] Partlow D. P., Yoldas B. E., Colloidal versus polymer gels and monolithic transformation in glass-forming systems, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1981, **46**, 2, 61-153.
- [25] Kulman A. G., *Füüsikaline keemia ja kolloidkeemia*, „Valgus,, , Tallinn 1967
- [26] Yoldas B. E., Alumina gels that form porous transparent aluminum oxide. *Journal of Materials Science*, 1975, **10**, 11, 1856-60.
- [27] Brinker C.J., Scherer G.W., Sol-Gel-Glass: I. Gelation and Gel Structure, *Journal of non-Crystalline Solids*, 1985, **70**, 301-322.

- [28] Yoldas B.E., Deposition and properties of optical oxide coatings from polymerized solutions, *Applied Optics*, 1982, **21**, 16.
- [29] Prassas M., Silica Glass from Aerogels,
<http://www.solgel.com/articles/april01/aerog3.htm>
- [30] Livage J., Betelle F., Roux C., Charty P., Davidson P., Sol-Gel Synthesis of oxide materials. *Acta materials*, 1998, **46**, 3, 743-750.
- [31] Sakka, S., Yoko T., Fibers From gels. *Journal of Non-Chrystalline Solids*, 1992, **147&148**, 394-403.
- [32] Schmidt H., Mennig M. Wet Coating Technologies for Glass,
<http://www.solgel.com/Tutorials/tutframe.htm>
- [33] Weast R.C. *Handbook of Chemistry and Physics*, The Chemical Rubber CO 52nd 1971-72.
- [34] Swanepoel R., Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 1983, **16**, 12, 1214-22.
- [35] Lange S., Haruldaste muldmetallidega implanteeritud TiO₂ kilede optilised omadused ja potentsiaalsed rakendused, *Bakalaureuse töö*, Tartu, 2003, 15-16.
- [36] Reedo V., Lähivälja mikroskoobi teraviku lähtematerjali sünteesi optimeerimine, *Bakalaureusetöö*, Tartu, 2002.
- [37] Yamada K., T. Chow Y., Horihata T., Nagata M., A Low Temperature Synthesis of Zirconium Oxide Coating Using Chelating Agents. *Journal of Non-Chrystalline solids*, 1988, **100**, 316-320.
- [38] Reedo V., Lange S., Kiisk V., Tätte T., Sildos I., Influence Of Ambient Gas To The Photoluminescence Of Rare-Earth Ions In Sol-Gel Derived Metaldioxide Films, *The 4rd International Conference Advanced optical materials and devices*, 6-9 July, 2004,
<http://www.physic.ut.ee/aomd/abstracts.html> .
- [39] Tätte T., Reedo V., Avarmaa T., Lõhmus R., Mäeorg U., Pistol M.-E., Lõhmus A., Novel Sb:SnO₂ tips for realising of STM/SNOM hybrid microscopy, *Trends In Nanotechnology (TNT2003)*, 15-19 September, 2003, Salamanca, Spain.
- [40] Tätte T., Reedo V., Avarmaa T., Kink I., Lõhmus R., Mäeorg U., Pistol M.E., Lõhmus A., Low Temperature SNOM-STM Hybride Microscopy Tips Prepared By Sol-Gel Method, *X Conference on the Physics of non-christalline solids*, 13-17 July, 2003, Parma, Italy.

- [41] Tätte T., Reedo V., Adamovich M., Avarmaa T., Lõhmus R., Mäeorg U., Pistol M.-E., Subbi J., Lõhmus A., Metal Oxide Based SPM Tips Prepared by Sol-Gel Method, *Physic of Low-Dimensional Structures*, 2002, **5/6**, 31-38.
- [42] Reedo V., Tätte T., Avarmaa T., Lõhmus R., Mäeorg U., Pistol M.-E. I, Subbi J., Lõhmus A., Metal oxide based SPM tips prepared by sol-gel method, *The 3rd International Conference Advanced optical materials and devices*, August 19-22, 2002, Riga, Latvia.
- [43] Tätte T., Reedo V., Avarmaa T., Lõhmus R., Mäeorg U., Pistol M.-E., Subbi J., Lõhmus A., Sb-SnO₂ tips for realising of Shybrid microscopy at liquid helium temperature, *7th international conference on nanometer-scale science and technology + 21st european conference on surface science NANO-7/ECOSS-21*, 24-28 June 2002, Malmö, Sweden.
- [44] Tätte T., Reedo V., Avarmaa T., Lõhmus R., Mäeorg U., Pistol M.-E., Subbi J., Lõhmus A., Production of Sb:SnO₂ Tips for STM/SNOM Hybrid Microscopy, *The 4th Nordic-Baltic SPM Workshop*, May 29-31, 2002, Tartu, Estonia.
- [45] Tätte T., Reedo V., Adamovich M., Avarmaa T., Lõhmus R., Mäeorg U., Pistol M.-E., Lõhmus A., Subbi J., Metal oxide based SPM tips prepared by sol-gel method, *Proceedings of the International Conference "Scanning Probe Microscopy"*, March 3-6, 2002, Nizhny Novgorod, Russia.
- [46] Kiisk V., Sildos I., Lange S., Reedo V., Tätte T., Kirm M., Aarik J., Photoluminescence characterization of pure and Sm³⁺-doped thin metaloxide films, *Applied Surface Science*, saadetud (submitted)
- [47] Tätte T., Reedo V., Avarmaa T., Lõhmus R., Mäeorg U., Pistol M.-E., Subbi J., Lõhmus A., Sb:SnO₂ Realasing of STM/SNOM Hybrid Microscopy at liquid helium temperature, *Trends In Nanotechnology (TNT2004)*, 2004, Segovia, Spain.
- [48] Sildos I., Lange S., Tätte T., Kiisk V., Kirm M., Aarik J., Emission of rare earth ions incorporated into metal oxide thin film and fibers, *Proceedings MRS 2003*, Boston, USA

8. Lisad

Töö lisana on ära toodud:

1. Fotod töö tulemusena valminud kiledest ja kasutatud aparatuurist
2. Eksperimendi andmed
3. Koopiad tööga seoses publitseeritud materjalidest.

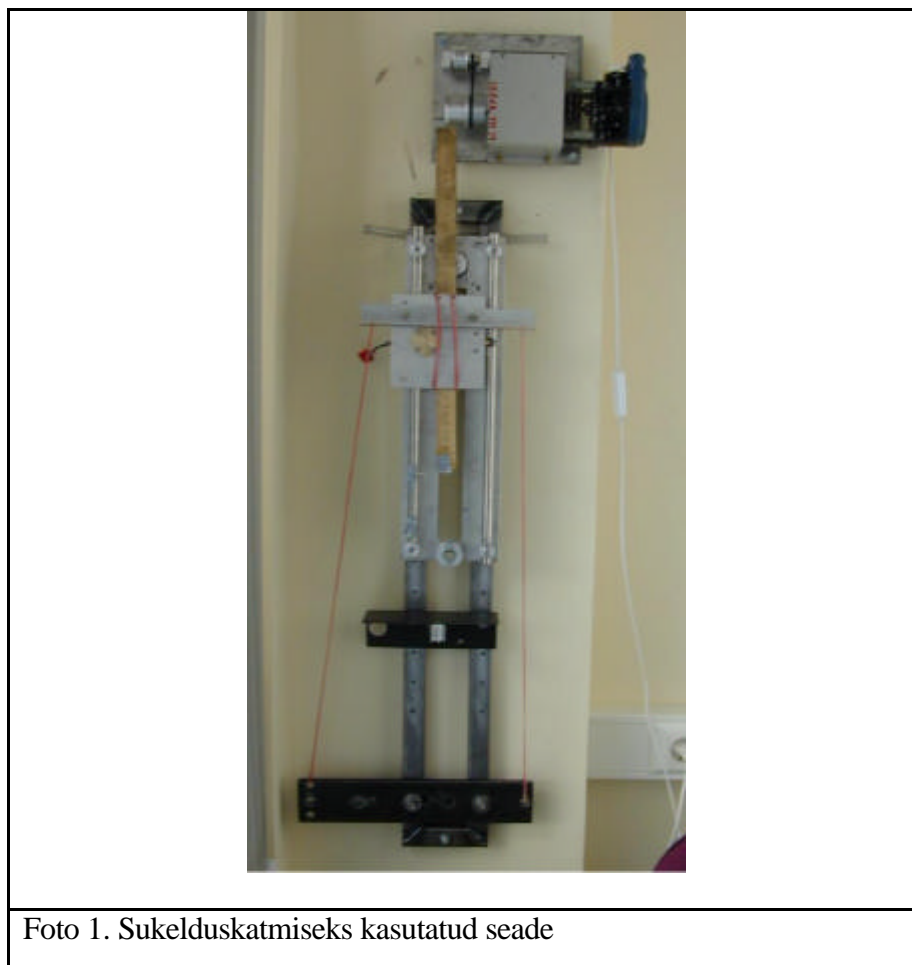


Foto 1. Sukelduskatmiseks kasutatud seade

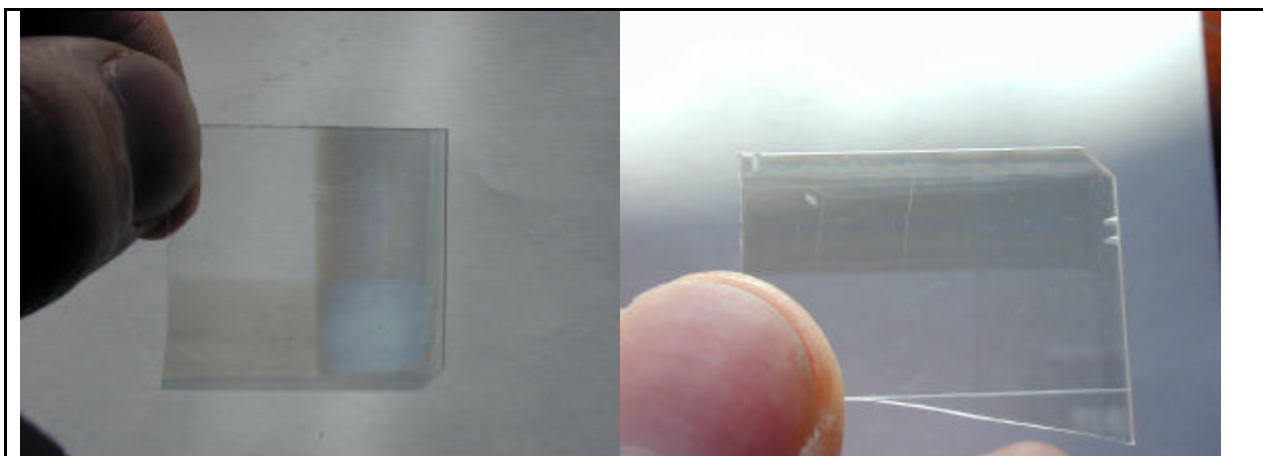


Foto 2. Käsitsi valmistatud kiled

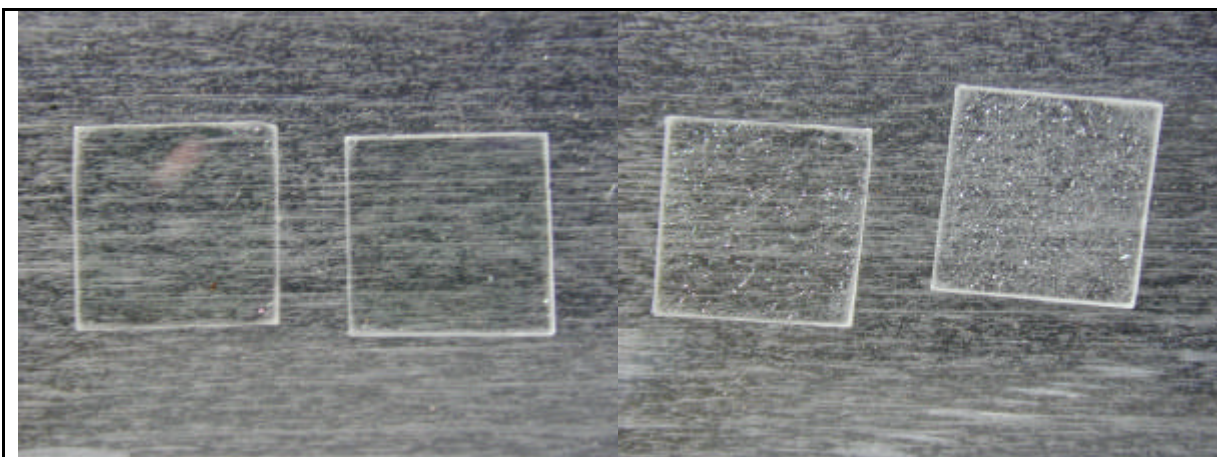


Foto 3. Vurr-katmis meetodiga valmistatud kiled

Sünteeside temperatuuri režiimide andmed punkti 3.4.1-3.4.3 juurde

Aeg /s/	Temperatuur, °C/	Aeg /s/	Temperatuur, °C/
0	33	0	33
1	38	1	34
2	42,5	2	42,5
3	49,5	3	51
4	55	4	58
5	59	5	64
6	64,5	6	69
7	69	7	74
8	73	8	78
9	76,5	9	82
10	80	10	85,5
11	83	11	88,5
12	88	12	91
13	94,5	13	93,5
14	101	14	98
15	107	15	104
16	112	16	109,5
17	114	17	113
18	114,5	18	114
19	115	19	114,5
20	115	20	115
21	115,5	21	115
22	115,5	22	115,5
23	115,5	23	115,5
24	115,5	24	115,5
25	116	25	116
26	116	26	116

Aeg /s/	Temperatuur, °C/
0	47
10	80
20	95
40	102
45	97
57	106
70	107

Punkti 3.4.1 juurde	Punkti 3.4.2. juurde	Punkti 3.4.3. juurde
---------------------	----------------------	----------------------