

TARTU ÜLIKOOL  
Loodus- ja Tehnoloogiateaduskond  
Füüsika Instituut

Robert Matias Mononen

**TiO<sub>2</sub>-ga infiltreeritud süsiniknanotorufibrite valmistamine ja  
karakteriseerimine**

Magistritöö materjaliteaduse erialal

Juhendajad: Margo Plaado  
Kristjan Saal

Tartu, 2012

# SISUKORD

1. TÖÖ MOTIVATSIOON JA EESMÄRK .....	5
1.1 Autori osa töös.....	6
2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE .....	7
2.1 Süsiniknanotorud .....	7
2.1.1 Süsiniknanotorude struktuurid .....	7
2.1.2 Süsiniknanotorude omadused.....	11
Süsiniknanotorude mehaanilised omadused .....	11
Süsiniknanotorude elektrilised omadused.....	11
Süsiniknanotorude lahustuvus .....	12
2.2 CNT-fiibrid.....	12
2.2.1 CNT-fiibri tõmbamine vedelast faasist .....	13
2.2.2 CNT-fiibri tõmbamine tahkest faasist .....	15
2.2.3 Dielektoforeetilised fiibrid.....	16
2.3 Titaandioksiid .....	18
2.4 Aatomkihtsadestamine.....	19
3. EKSPERIMENTAALNE OSA .....	20
3.1 CNT-fiibrite valmistamine .....	20
3.2 TiO <sub>2</sub> sadestus CNT-fiibrile.....	20
3.3 Fiibrite omaduste määramine .....	22
3.4 Elektronmikroskoopilised uuringud .....	22
4. TULEMUSED JA ARUTELU .....	24
4.1 CNT-fiibrite valmistamine ja omadused .....	24
4.2 TiO <sub>2</sub> -ga infiltreeritud CNT-fiibrite omadused.....	28
5. KOKKUVÕTE .....	32
6. SUMMARY .....	33

7.	TÄNUAVALDUS .....	34
8.	KASUTATUD KIRJANDUS .....	35
9.	LISAD .....	42
9.1	Artikkel: M. Plaado et al Nanotechnology 2011, 22, 305711 .....	42
9.2	Tänu kiri 2010. a üliõpilaste teadustööde riiklikult konkursilt .....	48
9.3	Tõend osalemisest rahvusvahelisel konverentsil „TNT2011“ .....	49
9.4	Konverentsi „TNT2011“ poster .....	50
9.5	Tunnistus talvekoolist „Nanotribology: Theory and applications“ .....	51
9.6	TÜ Füüsika Instituudi üliõpilasstipendiumi konkursi diplom.....	52

Töös kasutatud lühendid:

CNT	süsiniknanotoru
ALD	aatomkihtsadestus
MWNT	mitmeseinaline süsiniknanotoru
SWNT	üheseinaline süsiniknanotoru
SEM	skaneeriv elektronmikroskoop
HRTEM	kõrglahutusega transmissioon elektronmikroskoop
DEP	dielektoforees
SDS	naatriumdodetsüülsulfaat
TMB	tetrametüülammooniumbromiid
LDS	liitiumdodetsüülsulfaat
PVA	polüvinüülalkohol
CVD	keemiline sadestus aurufaasist
FEF	välja tugevnemise faktor
PVP	polüvinüülpürrolidoon
CCD	laengsideustusseadis
FIB	ioonsond
EDS	energiadispersiivne röntgenspektromeeter
TEM	transmissioon elektronmikroskoop
XRF	röntgenfluorestsents

# 1. TÖÖ MOTIVATSIOON JA EESMÄRK

Süsiniknanotorud (CNT) ning nende unikaalsed mehaanilised ja elektrilised omadused on pälvinud teadusmaailma intensiivset tähelepanu ning inspireerinud erinevaid rakendusvaldkondi alates ehitusmaterjalidest, sporditarvetest, sõjatööstusest, lennundus- ja kosmosetehnoloogiast kuni kosmoseliftideni välja [1]. Üks märkimisväärsmaid viimase aja saavutusi CNT rakendustes on CNT-l baseeruv kunstlihas, mida äsja demonstreeriti mainekas teadusajakirjas Science [2]. Tuleb aga tõdeda, et selle kahekümne aasta jooksul, mis on möödunud nn. „CNT-buumi“ põhjustanud S. Iijima tööst [3], ei ole nende unikaalsete omaduste makroskaalasse ekstrapoleerimine kulgenud kuigi kiires tempos. CNT rakendustest levinuimad on erinevad komposiidid, kus CNT funktsiooniks on põhikomponenti armeerida – mitmesugused vaigud, plastikud jm. polümeerid [4-6]. Samas on selge, et niisugused rakendused ei võimalda ära kasutada CNT tegelikku potentsiaali, kuna komposiitmaterjalides jääb domineerima maatriksmaterjali mõju. CNT kombineerimiseks makrostruktuuriks on põhimõtteliselt kolm võimalust: nn. CNT-metsad, -kiled ja -fiibrid. CNT-mets on materjal, mille moodustavad tihedalt üksteise kõrvale kasvatatud ühepikkused CNT-d. Materjali rakendusvaldkondadeks on välja pakutud elektroode, elektroonikakiipe ja sensoreid [7]. CNT-kiledel on tänu oma suurepärasele omadustele (keemiline stabiilsus, mehaaniline stabiilsus, paindumus, hea elektri- ja soojusjuhtivus) palju potentsiaalseid rakendusi. Eriti on CNT-kiled mõjutanud painduvate ja venitatavate, õhukestel kiledel baseeruva elektroonika ja optoelektronika arengut [8]. CNT-fiibrite puhul põimitakse CNT-d makroskoopilisteks niitideks. Niisuguste struktuuride algne idee oli luua vastupidavat madaltiheduslikku elektrit juhtivat fiibrit, mis oleks võimeline konkureerima metalltraadiga. Hiljem, pidades silmas, et CNT-fiibrid on struktuurilt väga poorsed, on lisandunud ka idee valmistada nende baasil materjale, kus poorsusel on oluline roll (nt. nanopoorsed elektroodid). Ka CNT-fiibrite eksploatatsioon on piirdunud peamiselt komposiitidega – neid on immutatud vaikude jm. polümeeridega, saavutamaks paremaid mehaanilisi omadusi.

Käesoleva töö eesmärgiks oli uurida dielektroforeetilisi CNT-fiibreid ja nende katmist  $\text{TiO}_2$ -ga aatomkihtsadestusmeetodil (ALD). Kuigi dielektroforees kui meetod CNT-fiibrite valmistamiseks pakuti välja juba 2003. a. [9], ei ole protseduuri senini detailsemalt iseloomustatud. Käesoleva töö (ning töö üheks komponendiks oleva artikli [10]) näol on püütud seda lünka täita: näidatakse, kuidas sõltuvad fiibri karakteristikud valmistamise parameetritest. Töö teise poole, fiibrite aatomkihtsadestuse teel katmise temaatika kohta

kirjanduses viited puuduvad. Töös antakse ülevaade, kuidas jaotub TiO<sub>2</sub> fiibris ning kuidas see mõjutab fiibri mehaanilisi omadusi.

### **1.1 Autori osa töös**

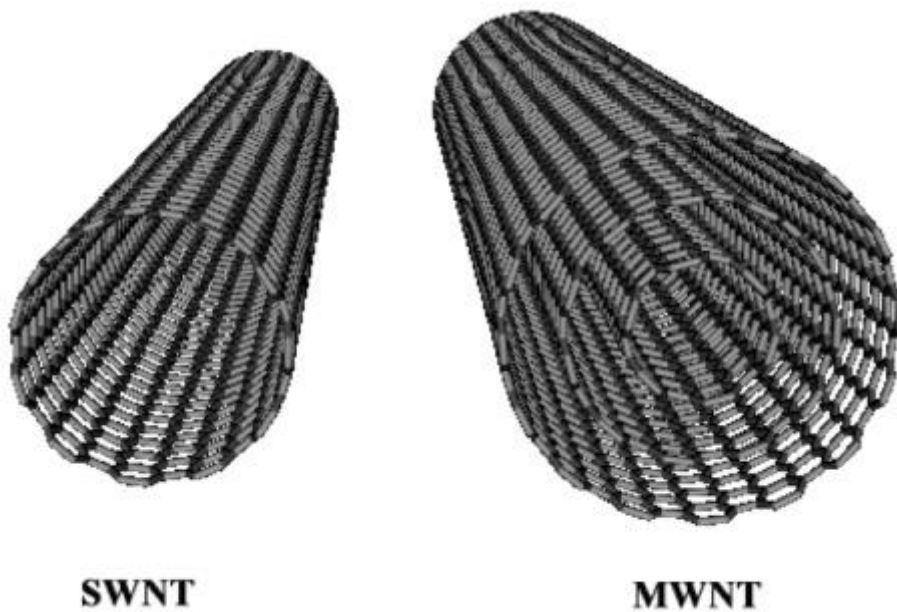
Autor osales koos Margo Plaado, Kristjan Saali ja Rünno Lõhmusega CNT-fiibrite mehaaniliste omaduste karakteriseerimiseks tõmbekatseseadme väljatöötamise ja tõmbekatsete planeerimise juures. Koostöös Jaan Aariku ja Lauri Aarikuga toimus katsete planeerimine CNT-fiibrite katmiseks TiO<sub>2</sub>-ga. Margo Plaado juhendamisel toimusid CNT-fiibri proovide ettevalmistus ALD reaktorisse viimiseks, tõmbekatsed, mõõtmised optilise mikroskoobiga ning tulemuste analüüs.

## 2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

### 2.1 Süsiniknanotorud

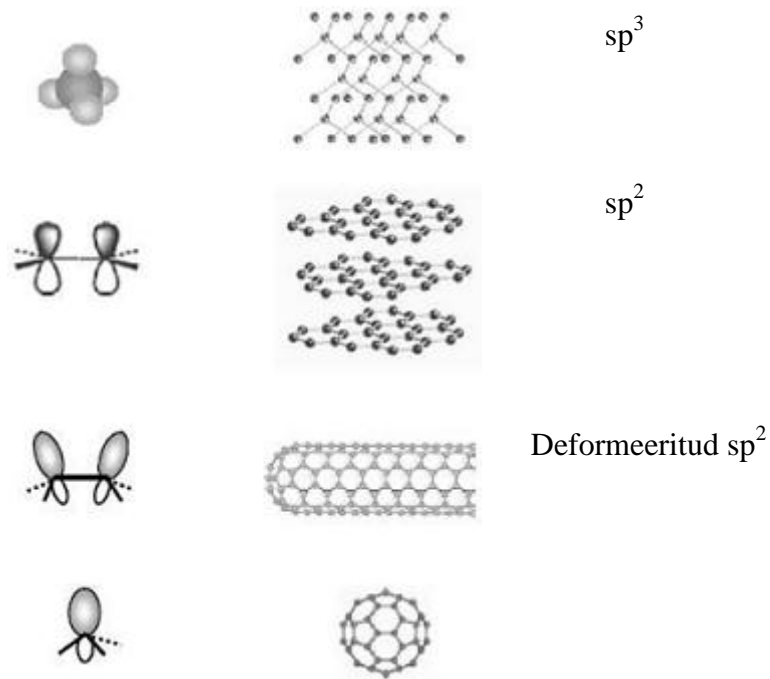
#### 2.1.1 Süsiniknanotorude struktuurid

Mitmeseinalised süsiniknanotorud (MWNT) avastati Sumio Iijima poolt aastal 1991 [3]. Üheseinalised süsiniknanotorud (SWNT) avastati kaks aastat hiljem paralleelselt Iijima ja Bethune poolt [11,12].



*Joonis 1. SWNT ja MWNT [13].*

Mõistmaks süsiniknanotoru struktuuri ja omadusi, tuleb enne vaadelda süsiniku aatomite sidemete struktuuri. Süsiniku aatomil on kuus elektroni, millest kaks täidavad 1s orbitali. Ülejäänud neli valentselektroni täidavad teemandis, grafiidis, nanotorudes või fullereenides  $sp^3$  või  $sp^2$  hübriidorbitali (joonis 2) [14].



Joonis 2. Ültalt alla: süsiniku sideme tüübid teemandis, grafiidis, nanotorus ja fullereenis [14].

Teemandis paiknevad iga süsiniku aatomi neli valentselektroni  $sp^3$  hübriidorbitaalil ja moodustavad neli ekvivalentset kovalentset  $\sigma$ -sidet nelja süsinikuga tetraedrilises suunas [15]. Selline kolmemõõtmeline struktuur teeb teemandist kõige kõvema teadaoleva materjali. Kuna puuduvad delokaliseeritud  $\pi$ -sidemed, siis käitub teemant dielektrikuna, omades samas ebaharilikult kõrget soojusjuhtivust.

Grafiidis paiknevad süsiniku aatomi kolm väliskihi elektroni planaarsel  $sp^2$  hübriidorbitaalil, moodustades kolm  $\sigma$ -sidet, ja üks mittetasapinnalisel  $\pi$ -orbitaalil [16]. Moodustub planaarne heksagonaalne struktuur, mille kihte hoiavad koos van der Waalsi jõud. Mittetasapinnalise  $\pi$ -orbitaali elektron on delokaliseeritud üle kihi, mis annab grafiidile parema elektri- ja soojusjuhtivuse.

Süsiniknanotorus on süsiniku sidemed põhiliselt  $sp^2$ -hübriidses olekus, kuid toru kumerus deformeerib seda. Kolm  $\sigma$ -sidet on tasapinnast väljas ja tasakaalustatud sellega, et  $\pi$ -side väljaspool toru on rohkem delokaliseeritud. See teeb CNT grafiidist mehaaniliselt tugevamaks, paremaks elektri- ja soojusjuhiks ning keemiliselt- ja bioloogiliselt aktiivsemaks. Sellise rehübridisatsiooni tõttu võivad CNT heksagonaalsesse struktuuri tekkida ka

pentagonid ja heptagonid, tekitades vigaseid, kõverdunud, toroidseid ning muude defektidega torusid [14].

Fullereenid ( $C_{60}$ ) koosnevad 20-st heksagonist ja 12-st pentagonist [17]. Sideme tüüp fullereenis on  $sp^2$ , kuid sisaldab ka kumerusest tingitud  $sp^3$  sidet. Selline rehübridisatsioon koos  $\pi$ -elektronidega annab sarnaselt nanotorudele ka fullereenidele erilised keemilised ja füüsikalised omadused.

Üheseinalist süsiniknanotoru võib vaadelda kui seest õõnsat silindriliseks kokkukeeratud grafiidi kihti. Sõltuvalt kokkukeeramise nurgast on nanotorud metallilised või pooljuhid. Mitmeseinaline süsiniknanotoru on grupp koaksiaalseid üheseinalisi süsiniknanotorusid. SWNT saab kirjeldada vektoriga  $\vec{C}_h$  (joonis 3), mis sisaldab kahte täisarvu (n,m) ja kahte grafiidi kihi vektorit  $a_1$  ja  $a_2$ .

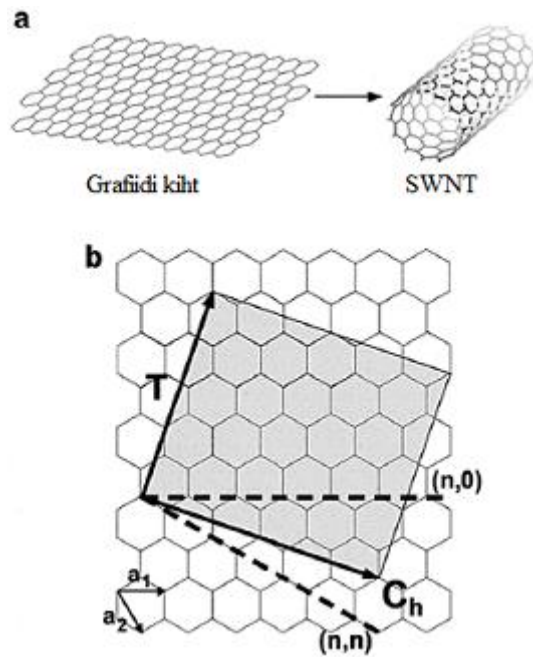
$$\vec{C}_h = na_1 + ma_2, \quad (1.1)$$

SWNT moodustub grafiidi kihist nii, et vektori  $\vec{C}_h$  otspunktid kattuvad. Toru tähistatakse kui (n, m) toru, mille diameeter avaldub valemiga

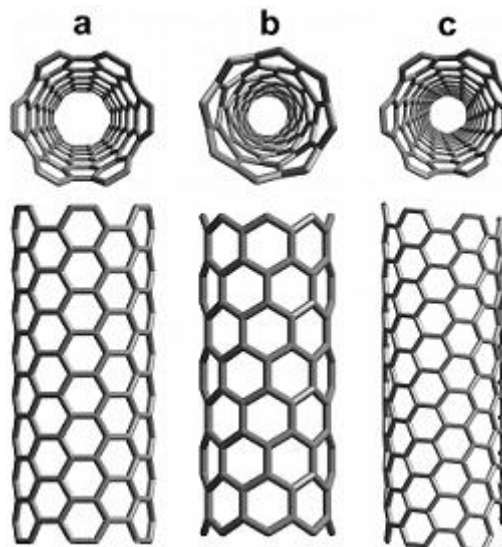
$$D = |\vec{C}_h|/\pi = a(n^2 + nm + m^2)^{1/2}/\pi, \quad (1.2)$$

kus  $a = |a_1| = |a_2|$  on grafiidi kihi konstant. Kui  $m=n$ , siis on tegemist „tugitool“ nanotorudega ja  $m=0$  korral „sikk-sakk“ nanotorudega (joonis 4). Ülejäänud struktuuridega nanotorusid nimetatakse kiraalseteks, kiraalsuse nurgaga  $\Theta$ , mis on defineeritud kui vektori  $\vec{C}_h$  ja „sikk-sakk“ struktuuri suuna  $a_1$  vaheline nurk.

$$\Theta = \tan^{-1}[3^{1/2}m/(m+2n)]. \quad (1.3)$$



Joonis 3. Grafiidi kihi kokkukeeramisel mööda vektorit  $\vec{C}_h = na_1 + na_2$ , saame SWNT  $(n, m)$ . Kui  $m=n$ , siis on tegemist „tugitool“ nanotorudega ja  $m=0$  korral „sikk-sakk“ nanotorudega. Ülejäänud struktuuridega nanotorusid nimetatakse kiraalseteks, kiraalsuse nurgaga  $\Theta$ , mis varieerub  $0^\circ$  ja  $30^\circ$  vahel [18].



Joonis 4. SWNT erinevad struktuurid: a) tugitool, b) sikk-sakk, c) kiraalne [19].

## 2.1.2 Süsiniknanotorude omadused

### Süsiniknanotorude mehaanilised omadused

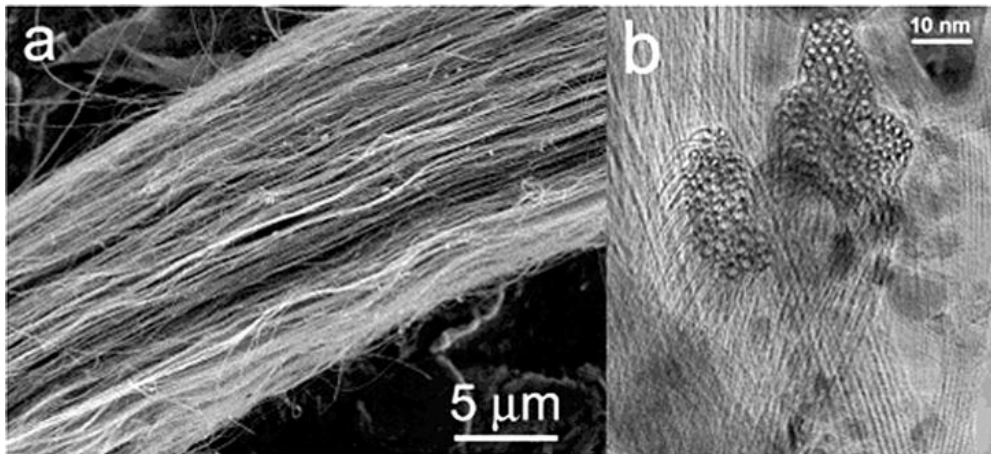
CNT koosneb  $\sigma$ -sidemetega seotud  $sp^2$  hübriidisatsioonis süsinikuaatomitest. Kuna  $\sigma$ -side on kõige tugevam keemiline side, siis on süsiniknanotorud piki oma telge väga tugevad. Teoreetilised arvutused ja eksperimentaalsed mõõtmised ongi näidanud, et nanotorud on ühed suurima Young'i mooduli ja tõmbetugevusega materjalid. Young'i moodul ei sõltu nanotorude kiraalsusest, küll aga sõltub diameetrist. Suurimad Young'i mooduli väärtused on 1-2 nm diameetriga nanotorudel, umbes 1 TPa. Suurema diameetriga nanotorude mehaanilised omadused lähenevad diameetri kasvades grafiidi mehaanilistele omadustele ja väiksema diameetriga kui 1-2 nm ei ole enam stabiilsed. MWNT Young'i moodul on summa suurima Young'i mooduliga SWNT ja koaksiaalsete üheseinaliste süsiniknanotorude vahelistest van der Waals'i jõududest. MWNT Young'i moodul jääb tavaliselt 1.1-1.3 TPa vahele. 20 nm SWNT kõie või kimbu Young'i moodul on madalam, umbes 100 GPa, sest van der Waals'i jõud lubavad torude nihkumist üksteise suhtes [14,20].

### Süsiniknanotorude elektrilised omadused

Süsiniknanotorude uurimisel ja rakendamisel tuntakse kõige suuremat huvi elektriliste omaduste ja elektronide liikuvuse vastu. Nende väga väikesed mõõtmed ja kõrge sümmeetriaga struktuur lubavad eeldada huvitavaid kvantefekte ning elektrilisi ja magnetilisi omadusi. SWNT juhtivus sõltub oluliselt struktuuri tüübist ja diameetrist. Grafiidi elektriliste omaduste valemeid on rakendatud ka nanotorudele. Üldiselt on grafiidi takistus toatemperatuuril suurem kui SWNT või MWNT kõie takistus, sest CNT deformeeritud  $sp^2$  hübriidisatsioonis on  $\pi$ -elektronid tunduvalt rohkem delokaliseeritud kui grafiidis. Ainult „tugitool“ struktuuriga torud on metallilise juhtivusega ja need moodustavad 1/3 kõikvõimalikest erinevate kiraalsustega nanotorudest, ülejäänud on pooljuhid [14].

## Süsiniknanotorude lahustuvus

Mitmed rakendused vajavad nanotorude keemilist modifitseerimist, aga see on raskendatud, kuna nanotorud on raskesti lahustuvad ja hüdrofoobsed ning tuntud orgaanilised lahustid ei sobi nende lahustamiseks [21]. SWNT-d on siledaseinalised, kõrge polariseeritavusega materjalid ja kahe nanotoru vahel eksisteerivad van der Waalsi jõud 0.5 eV nanomeetri kohta. Sellest põhjustatult eksisteerivad nad pundardena (joonis 5). Puntrate lahti harutamiseks tuleb need jõud ületada ja tavaliselt kasutatakse selleks ultraheli. Suspensiooni stabiliseerimiseks kasutatakse pindaktiivset ainet ning nanotorude funktsionaliseerimist. Lahustuvus sõltub ka nanotorude pikkusest ja diameetrist. Mida lühemad ja jämedamad on torud, seda kergem on nendega manipuleerida [22].



Joonis 5. a) SEM pilt nanotoru köiest, mis koosneb tuhandetest nanotorudest. b) HRTEM pilt nanotoru köiest [18].

## 2.2 CNT-fiibrid

Kirjanduse põhjal on CNT-fiibrite valmistamise motiiviks olnud peamiselt soov ekstrapoleerida nanotorude unikaalseid omadusi makroskaalasse. Fiibrite valmistamiseks on erinevaid meetodeid – tõmbamine vedelast või tahkest faasist ning dielektroforees (DEP). Fiibrite omadused varieeruvad palju, sõltuvalt kasutatavatest CNT-dest ja valmistamismeetodist. Behabtu jt. on koostanud ülevaate vedelast/tahkest faasist tõmmatud CNT-fiibritest [23]. Selle põhjal on üks parimaid CNT-fiibreid (tahkest faasist tõmmatud, vintstruktuuriga) Young'i mooduliga 263 GPa ja tõmbetugevusega 3,3 GPa (algselt artiklis [24]). Fiibrite tihedus varieerus 0,2-1 g/cm<sup>3</sup>. Võrdluseks: kõrge tõmbetugevusega terase tõmbetugevus on 0,5-2 GPa (Young'i moodul ~200 GPa) [25]. Seega on CNT-fiibrite tugevus võrreldav või isegi parem tugevaimatest terastest. Võttes arvesse terase märgatavalt suuremat tihedust (~7,8 g/cm<sup>3</sup>), on CNT-fiibritel potentsiaali rakendusteks erinevates tehnoloogiates.

DEP CNT-fiibritel on näidatud väga kõrget jäikust (Young'i moodul 265 GPa) [26]. Need fiibrid olid valmistatud eelnevalt töötlemata lühikestest üheseinalistest CNT-dest (pikkus 2  $\mu\text{m}$ ). Pundardel, millest fiiber koosnes, oli Young'i moodul 650 GPa; see on suurem kui volframkarbiidil. Kuna nanotorufiibrite pakkumine sõltus DEP jõududest siis jõuti järeldusele, et jäikuse ja tõmbetugevuse näitajaid võiks veelgi suurendada [26].

Kuigi CNT-fiibritele on saavutatud suurepärased mehaanilised omadused, on need paraku saadud üksnes nanomõõtmeter katsekehade korral. On näidatud, et fiibrite tõmbetugevus väheneb, kui nende diameeter suureneb [26]. See on eeldatav, sest mida peenem on fiiber, seda lähedasem on see üksikule CNT-le. Sarnaselt ka fiibrite lühem pikkus annab suuremaid tõmbetugevusi ja bimodaalse tugevuste jaotuse [27]. Sel juhul madala tugevuse piik vastab olukorrale, kui fiibri ulatuses esineb defekt; suure tugevuse piigi korral pole fiibrites selliseid defekte ja seda nimetatakse seetõttu „tõeliseks tugevuseks“ [27]. Selleks, et CNT-fiibrid saaksid teiste materjalidega konkureerida, tuleb ületada tehnoloogilised piirangud defektideta fiibrite valmistamiseks.

CNT-fiibritele saadud madalaim eritakistus on 1,68  $\text{m}\Omega \text{ cm}$  [28]. See on parem kui kommertsiaalsel süsinikul ja süsinikfiibritel kuid kolm suurusjärku madalam kui parima juhtivusega metallidel. Fiibrite juhtivust on suurendatud kaks korda lihtsate järeltöötlustega, nagu lõõmutamine, kuid edasiseks parendamiseks on vaja keerulisemat lähenemist [28].

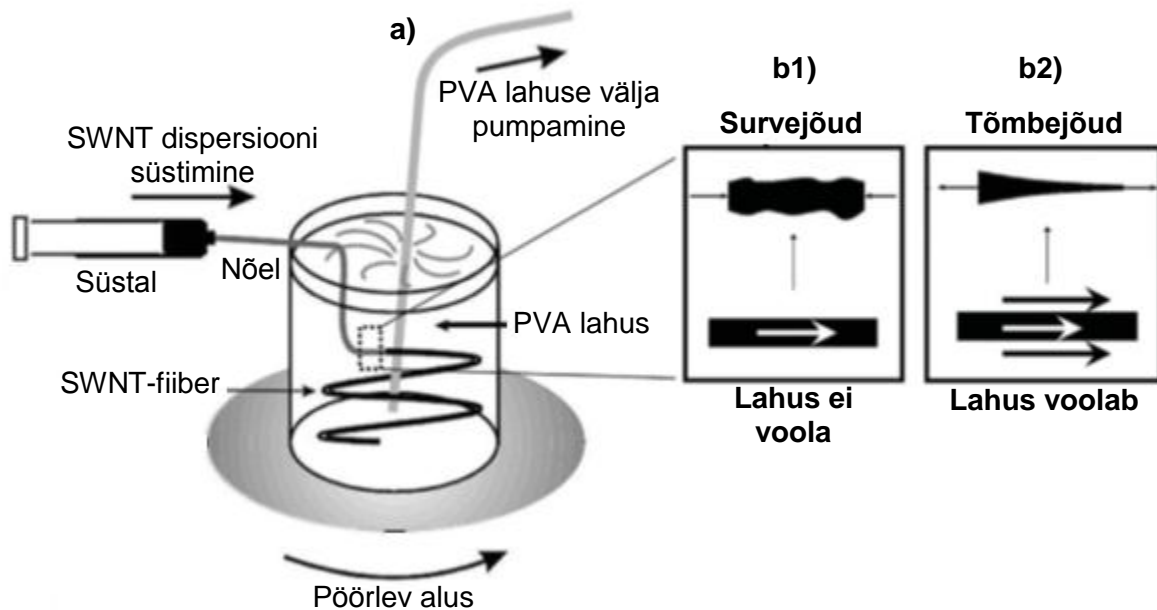
## 2.2.1 CNT-fiibri tõmbamine vedelast faasist

### 2.2.1.1 Fiibri tõmbamine CNT ja pindaktiivse aine lahusest

CNT-d disperseeritakse pindaktiivset ainet sisaldavasse lahusesse ning CNT pundarde lahti harutamiseks töödeldakse lahust ultraheliga. Moodustunud CNT/mitsell struktuurid on kineetiliselt stabiilsed, sest CNT on ümbritsetud pindaktiivse aine molekulidega, mis ei lase CNT-del uuesti agregeeruda [29]. SWNT ja MWNT disperseerimiseks on pindaktiivse ainena kasutatud näiteks naatriumdodetsüülsulfaati (SDS), tetrametüülammooniumbromiidi (TMB) ja liitiumdodetsüülsulfaati (LDS) [30-33].

Vigolo jt. olid esimesed, kes valmistasid kõrge SWNT sisaldusega (üle 60%) fiibreid [34]. Selles protsessis süstitakse SWNT suspensiooni polüvinüülalkoholi (PVA)/vesi keskkonda, kus toimub koagulatsioon – PVA asendab pindaktiivse aine ja SWNT-dest moodustub geeljas fiiberstruktuur (joonis 6). PVA-d jääb fiibrisse (kuni 40%) ja see on järeltöötlustega

eemaldatav. PVA peab voolama kiiremini kui CNT-fiiber, et toimuks CNT-de joondumine (joonis 6 b2).



Joonis 6. a) Fibri valmistamise skeem SWNT suspensioonist pöörleva koagulatsioonivanniga. b1) Kui koagulatsioonivann ei pöörle (PVA lahus ei voola) siis mõjuvad fibrile ainult keskkonna survejõud. b2) Kui koagulatsioonivann pöörleb (PVA lahus voolab koos fibriga), siis mõjub fibrile ka tõmbejõud ja CNT-de joondumine paraneb [34].

Polümeeridest vabade fibrile valmistamiseks on kasutatud PVA/vesi asemel koagulandina happeid, aluseid ning etanool/glüserool ja etanool/glükool segusid [32,35]. Polümeeridest vabad CNT-fiibrid on elektrijuhid, kuid neil on CNT/PVA-fiibritest kehvemad mehaanilised omadused.

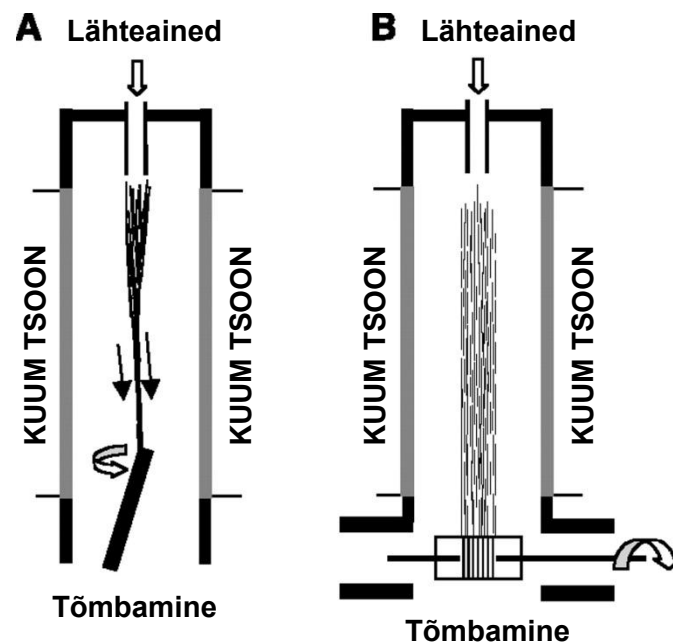
#### 2.2.1.2 Fibri tõmbamine CNT ja superhappe lahusest

SWNT-d lahustuvad superhappes otsese protoneerimise teel (täielikult pöörduv) ning elektrostaatiliselt tõukejõud hakkavad toimima van der Waalsi jõududele vastu [36]. SWNT-d käituvad superhappe lahuses jäikade kepikestena ning sõltuvalt kontsentratsioonist on eristav kolm faasi. Madalatel kontsentratsioonidel paiknevad SWNT-d happes juhuslikult (isotroopne). Keskmistel kontsentratsioonidel eksisteerib isotroopse ja vedelkristallilise faasi tasakaal ning kõrgetel kontsentratsioonidel esineb täielikult vedelkristalliline lahus. Faasiüleminekud sõltuvad erinevatest parameetritest, näiteks SWNT pikkus, polüdisperssus ja lahusti kvaliteet [37]. SWNT ooleumi lahusest fibrile valmistamiseks on koagulandina kasutatud vett, lahjendatud väävelhappe lahust ja eetrit. Töötlemata fibrilil on happe sisalduse

tõttu väike eritakistus ja Young'i moodul. Kuumentamine 850°C juures inertgaasi atmosfääris parandab fiibri Young'i moodulit, kuid tõstab ka eritakistust suurusjärgu võrra [38].

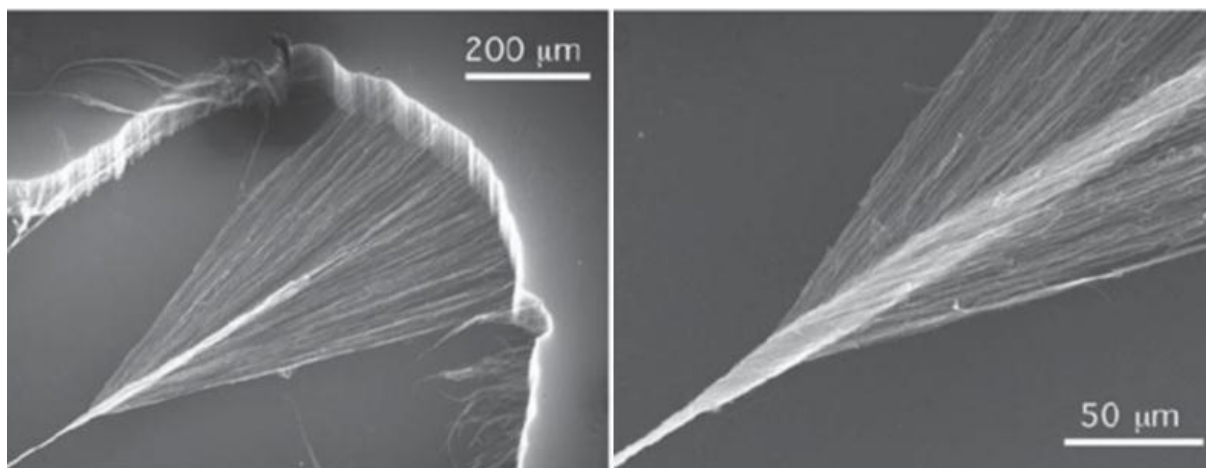
### 2.2.2 CNT-fiibri tõmbamine tahkest faasist

CNT-fiibreid on valmistatud tahkest faasist tõmbamisega kahel viisil: fiibri tõmbamine CNT-metsast ja fiibri tõmbamine CNT-aerogeelist otse kasvatusahjust. Esimesed CNT-fiibrid valmistati CNT-de keemilisel aurufaasist sadestamisel (*chemical vapour deposition, CVD*), need olid 10-20 cm pikad ja läbimõõduga ~5-20  $\mu\text{m}$  [39]. Li jt. suutsid tõmmata fiibrit reaktsioonitsoonis moodustunud CNT aerogeelist pidevalt, kasutades sama CVD reaktsiooni (joonis 7) [40].



Joonis 7. Fiibri valmistamise skeem otse reaktsioonitsoonist. Lähteained juhitakse kuuma tsooni, kus moodustub nanotorude aerogeel. See aerogeel keritakse ümber varda (A) või madalamal temperatuuril ümber trumli (B) [40].

Jiang jt. kasutasid fiibri tõmbamiseks vertikaalselt kasvatatud CNT-metsa (joonis 8) [41]. CNT-fiibri tõmbamisel tahkest faasist mängivad rolli CNT pikkus, diameeter ja seinte arv ning amorfse süsiniku hulk proovis [40,42].

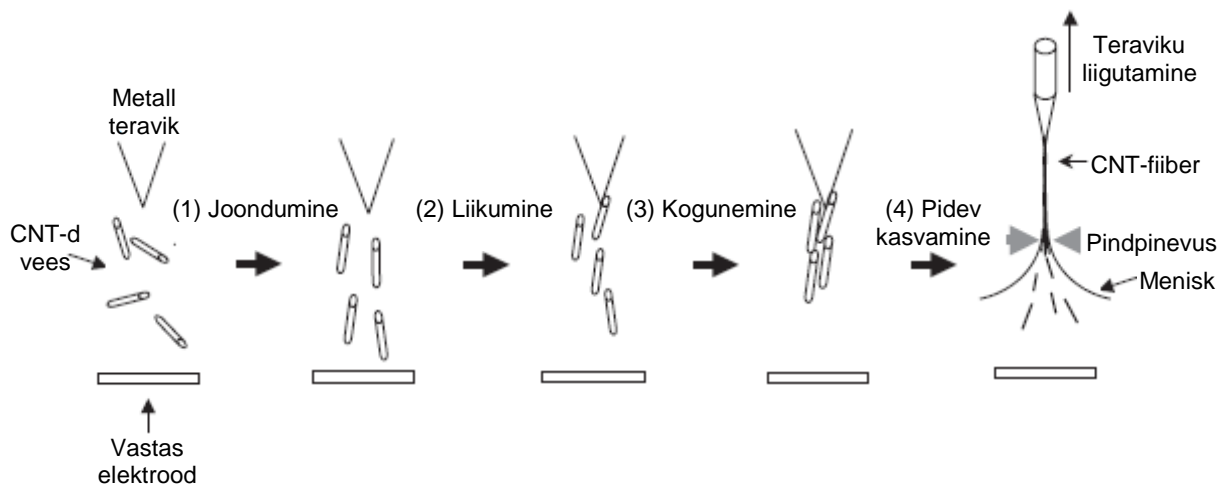


Joonis 8. SEM pildid CNT-fibri tõmbamisest CNT-metsast [43].

### 2.2.3 Dielektroforeetilised fiibrid

Dielektroforees on nähtus, kus dielektriline osake, mis paikneb ebaühtlases elektriväljas, hakkab liikuma tihedama väljatugevuse suunas sellele avalduva nn. dielektroforeetilise (*dielectrophoretic*, DEP) jõu tõttu. Kõik osakesed omavad dielektroforeetilist aktiivsust elektriväljades, aga mõjuva jõu suurus sõltub tugevalt keskkonna ja osakese elektrilistest omadustest, osakese kujust ja suurusest ning elektrivälja sagedusest. DEP-jõud peab ületama osakeste Browni liikumise ja muud jõud, mis neile vedelikus mõjuvad [44]. Kindla sagedusega elektriväljaga saab osakesi hea selektiivsusega manipuleerida. Seda on kasutatud näiteks bioloogiliste rakkude lahutamisel ja nanoosakeste manipuleerimisel [45-47].

CNT-fiibreid valmistatakse DEP-meetodil järgnevalt: fiiber tõmmatakse alusele kantud CNT suspensioonist terava metallist nõelaga, rakendades vahelduvpinget nõela ja aluse vahele [9,10]. CNT-d liiguvad DEP jõu mõjul nõelelektroodi tippu ning nõela tõmbamisel põhjustavad pindpinevusjõud suspensiooni pinnal CNT-de kollapseeumise fiibriks. CNT suspensiooni kontsentratsioon määrab CNT-de kättesaadavuse protsessi jaoks. Tang'i jt. poolt pakutud mitmeetapilist protsessi on illustreeritud joonisel 9 [9].



Joonis 9. Pakutud mehhanism CNT-de paigutumiseks ühtlaseks fiibriks ebahühtlases elektriväljas. Samm 1: Dispergeeritud CNT-d joonduvad välja suunas nende anisotroopse polariseeritavuse tõttu. Samm 2: Teatud vahelduvvoolu sagedusel ja õiges keskkonnas liiguvad CNT-d kõrgema välja tihedusega piirkonda. Samm 3: Fiiiber kinnitub teravikule ja kasvab vastas elektroodi suunas. Samm 4: Volframteravikku hakatakse vaikselt vedelikust kaugemale liigutama. Meniski pinna kapillaarrõhk parandab fiibri joondumist ja adhesiooni [9].

Ajaliselt keskmistatud DEP jõud, mis mõjub elektriväljas joondunud CNT-le antakse valemiga

$$F_{DEP} = \frac{1}{6} \pi r^2 l \varepsilon_m \operatorname{Re}(K_A) \nabla |E|^2 \quad (2.1)$$

$$K_A = \frac{\varepsilon_p^* - \varepsilon_m^*}{\varepsilon_m^*} \quad (2.2)$$

$$\varepsilon^* = \varepsilon - i \frac{\sigma}{\omega}, \quad (2.3)$$

kus  $r$  ja  $l$  on CNT raadius ja pikkus,  $\varepsilon$  on absoluutne dielektriline läbitavus ( $\varepsilon_m$  – keskkonna,  $\varepsilon_p$  – osakese),  $\sigma$  on juhtivus ja  $\omega$  on elektrivälja sagedus. Clausius-Mosotti faktor  $K_A$  on seotud osakese ( $\varepsilon_p^*$ ) ja keskkonna ( $\varepsilon_m^*$ ) kompleksse dielektrilise läbitavuse konstandiga [48-51]. Kõrgedel sagedustel  $\operatorname{Re}(K_A) \rightarrow (\varepsilon_p - \varepsilon_m)/\varepsilon_m$ . Elektrivälja tugevuse ruudu gradient koonustasapind elektroodide konfiguratsiooni jaoks antakse valemiga

$$\nabla |E|^2 = \nabla |J|^2 \frac{U_{RMS}^2}{S^3}, \quad (2.4)$$

kus  $U_{RMS}$  on pinge ruutkeskmine väärtus rakendatud välisest pingest ( $U_{RMS} \approx 0.7 U_{pp}/2$ ),  $S$  on nõel- ja plaatelektroodide vaheline kaugus ja  $J$  on välja tugevnemise faktor (*field enhancement factor* - FEF) [50,51]. Nõelelektroodi tipu läheduses on FEF ruudu gradiendi väärtus suur (kuni  $10^7-10^8$ ) ja see väheneb kiiresti kauguse suurenedes ( $\sim R^{-2.54}$ ) tipust [50]. DEP jõud on tugevam nõela tipu lähedal asuvatele, pikematele ja jämedamatele CNT-dele. Kui CNT-d on palju pikemad kui tipu kõverusraadius, siis ei ole tipu mõõtmisel olulist mõju DEP jõule [48]. Jõudu saab suurendada ka tekitades suurema elektriväljatugevuse gradiendi, näiteks rakendades suuremat potentsiaalide vahet nõel- ja plaatelektroodide vahel (elektrivälja sagedus jääb eeldatavasti 1-10 MHz vahemikku, mis sobib CNT-de liikumiseks [48]). CNT liikumise kiirust DEP jõu mõjul saab väljendada DEP jõu ja vedeliku hõõrdefaktori jagatisega

$$v_{CNT} = \frac{F_{DEP}}{f} \quad (2.5)$$

$$f = \frac{3\pi\eta l}{\ln \frac{l}{r}}, \quad (2.6)$$

kus  $\eta$  on vedeliku viskoossus. Valemitest (2.1), (2.5) ja (2.6) järeldub, et pikemad ja jämedamad CNT-d liiguvad DEP jõu mõjul kiiremini. Teised olulised jõud on pindpinevusjõud, mis on määratud nõela teraviku nurgaga ja märgavusega [51]. Pindpinevusjõud tagavad, et nõelelektroodi tõmbamisel püsib moodustava fiibri ots vedelikus. Pindpinevusjõud on tavaliselt mitu suurusjärku suuremad, kui DEP jõud [51]. Jang jt. on näidanud, et fiibreid saab tõmmata ka ilma DEP jõuta [52]. See näitab, et pindpinevusjõud on kogu protsessi taga. Aga seda situatsiooni ei saa otseselt võrrelda DEP fiibri tõmbamisega, sest CNT-de juurdevool on erinev (välise elektrivälja puudumisel ei ole CNT-d joondunud).

### 2.3 Titaandioksiid

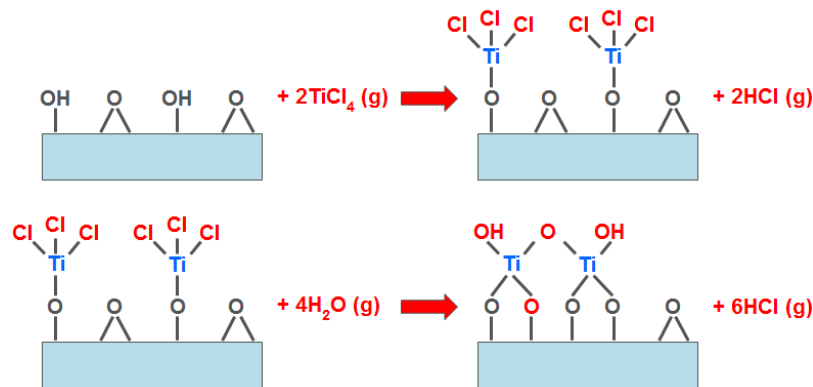
Titaandioksiid ( $TiO_2$ ) on looduslikult esinev oksiid, mis leiab laia rakendust erinevates valdkondades. Kõige rohkem kasutatakse seda valge pigmendina (värvides, lakkides, plastikutes, paberis ja toiduvärvina (E171)). Titaandioksiidi ja selle nanoosakesi kasutatakse lisaks veel tekstiilides, klaasides, ravimites, nahahooldustoodetes, päikesepatareides, gaasisensorites, fotokatalüsaatorina jne. Titaandioksiidi kõige levinumad kristallstruktuurid on anataas, rutiil ja brukiit [53].

## 2.4 Aatomkihtsadestamine

Aatomkihtsadestamine (ALD) on kilekasvatusmeetod, kus lähteaine gaasid suunatakse alusele vaheldumisi ja toimub kemisorptsioon või lähteainete pinnareaktsioon [54]. Reaktsioonikamber puhastatakse lähteainepulsside vahel inertgaasiga. Õigetal kasvutingimustel tekib tahkisekile järjestikuste iseküllastuvate sammudega ning sellisel juhul on kile kasv stabiilne ja paksuse kasv on iga sadestustsükliga konstantne [55]. Ühtlase kilega on võimalik katta ka poorseid materjale, samuti nanoskaalas traate ja vagusid [56-59]. Erinevate lähteainete kasutamisel saab kasvatada mitmekihilisi struktuure (nanolaminaate) [60]. Need eelised teevad ALD-st atraktiivse meetodi mikroelektronika jaoks, et valmistada järgmise põlvkonna integraallülitusi [61].

ALD tsüklil koosneb neljast etapist: 1) esimese lähteaine juhtimine reaktsioonikambrisse esimese pinnareaktsiooni läbiviimiseks, 2) kambri puhastamine inertgaasi abil gaasilistest reaktsiooniproductidest ja lähteaine ülejääkidest, 3) oksüdeeriva lähteaine juhtimine kambrisse teise reaktsiooni läbiviimiseks, 4) kambri puhastamine [62].

Titaandioksiidi kile kasvu reaktsioonimehhanismi, kasutades lähteainetena  $\text{TiCl}_4$  ja veeauru, on illustreeritud joonisel 10 [63].



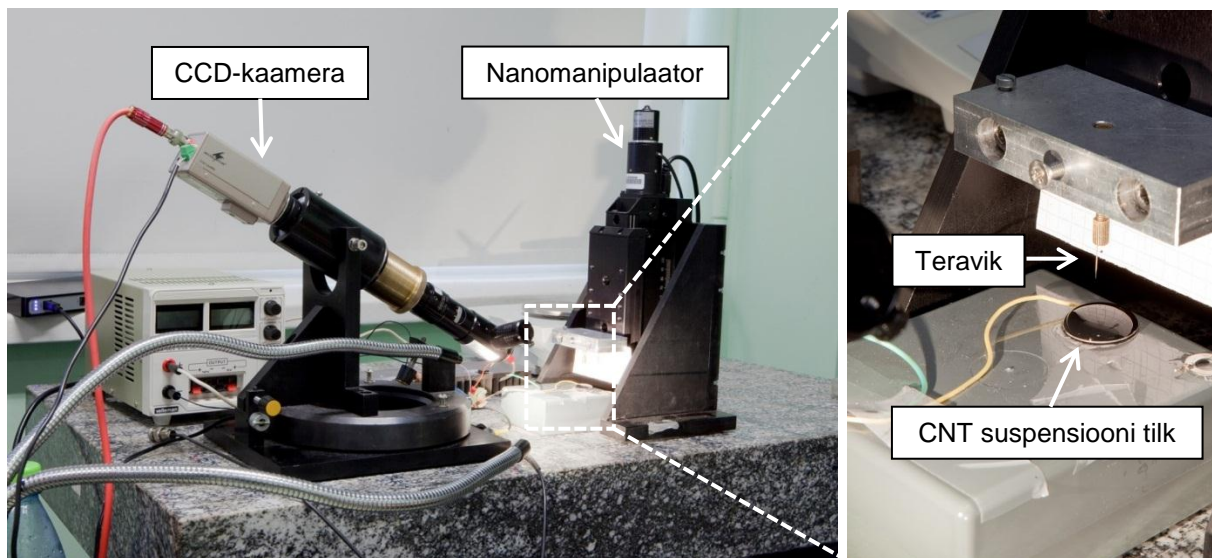
Joonis 10. Titaandioksiidi kile kasvu reaktsioonimehhanism.

### 3. EKSPERIMENTAALNE OSA

#### 3.1 CNT-fiibrite valmistamine

MWNT-d osteti firmast Sigma-Aldrich (välisdiameeter 7-15 nm, sisediameeter 3-6 nm, pikkus 0,5-200  $\mu\text{m}$ ). CNT-d disperseeriti deioniseeritud vees pindaktiivse ainega polüvinüülpürrolidoon (PVP) (keskmine molekulmass 40000, Sigma-Aldrich) ja sonikeeriti (ultrahelisond UPS200S, Hielscher) 2 tundi 50% amplituudiga. PVP, CNT-d ja vesi segati vastavalt massiosade vahekorras 1:4:1000.

CNT-fiibrid valmistati DEP meetodil [9]. Keemilisel söövitusel valmistatud volframteravik (0,1  $\mu\text{m}$ ) liigutati roostevabast terasest alusel (läbimõõt 2 cm) oleva CNT-suspensiooni tilga sisse ning protsessi jälgiti CCD-kaameraga (joonis 11). Teraviku ja aluse vahele rakendati vahelduvpinge (0-450  $V_{pp}$ , 2 MHz). Teravikku tõmmati (NTS-100 nanomanipulaator, Discovery Technology International) (kiirusega kuni 400  $\mu\text{m s}^{-1}$ ), kuni moodustus soovitud pikkusega fiiber. Nõel- ja aluselektroodi vaheline kaugus (tilga kõrgus) oli enne fiibri tõmbamist 5 mm. CNT-fiibrid valmistati läbimõõduga 30-400  $\mu\text{m}$ .

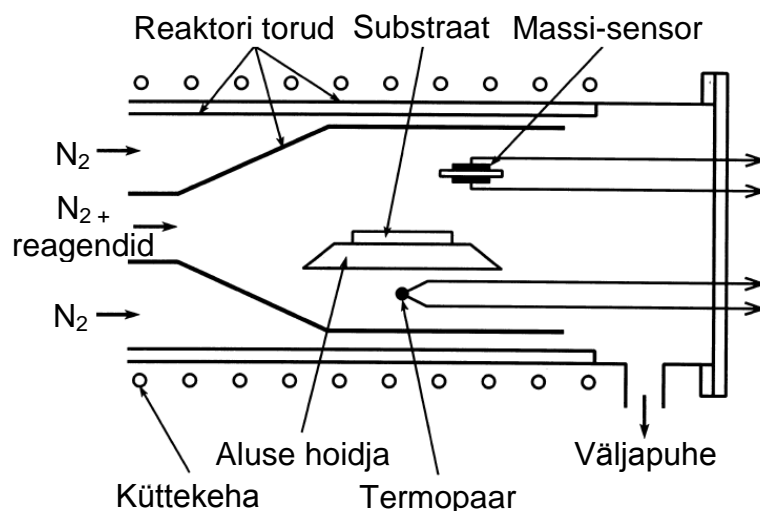


Joonis 11. Pildid seadmest.

#### 3.2 TiO<sub>2</sub> sadestus CNT-fiibrile

Aatomkihtsadestamine teostati Jaan Aariku poolt juhitas töörühmas. TiO<sub>2</sub> sadestamiseks kasutati ALD gaasivoolureaktorit (joonis 12) [64]. Üks pikk CNT-fiiber (~10 cm) lõigati neljaks tükiks (pikkus ~20 mm), millest kolm kaeti TiO<sub>2</sub>-ga ning üks jäeti võrdlusprooviks. CNT-fiibrite viimiseks reaktorisse liimiti (hõbepastaga) 8-12 fiibrit (pikkus ~20 mm) roostevabast terasest alusele (~3×5 cm). Võimalike lahusti jääkide eemaldamiseks ja CNT-de

pinna eeltöötlemiseks kuumutati CNT-fiibreid enne sadestust 100°C üle sadestustemperatuuri. Referentsproovide jaoks sadestati TiO<sub>2</sub> kile samaaegselt ka Si (100) alustele. Si (100) aluseid söövitati HF-s ja loputati seejärel deioniseeritud veega, et eemaldada oksiid ja puhastada alused.



Joonis 12. ALD reaktori skeem [64].

TiO<sub>2</sub> sadestati kaheetapilises protsessis, kasutades lähteainetena TiCl<sub>4</sub> ja H<sub>2</sub>O (tabel 1) [65]. Esimeses etapis sadestati adhesioonikiht 10 ALD tsükliga 100°C juures. Need tsüklid koosnesid 10 s TiCl<sub>4</sub> pulsist, 10 s reaktori puhastusest N<sub>2</sub>-ga (AGA, 99,999%), 10 s H<sub>2</sub>O pulsist ja teine puhastus 20 s N<sub>2</sub>-ga. Teises etapist tõsteti aluse temperatuur 150-400°C-ni ja tehti 75-350 sadestustsüklit, mis koosnesid 5-10 s TiCl<sub>4</sub> pulsist (t<sub>1</sub>), puhastusest 5-10 s (t<sub>2</sub>), 5-10 s H<sub>2</sub>O pulsist (t<sub>3</sub>) ja teisest puhastusest 10-20 s (t<sub>4</sub>).

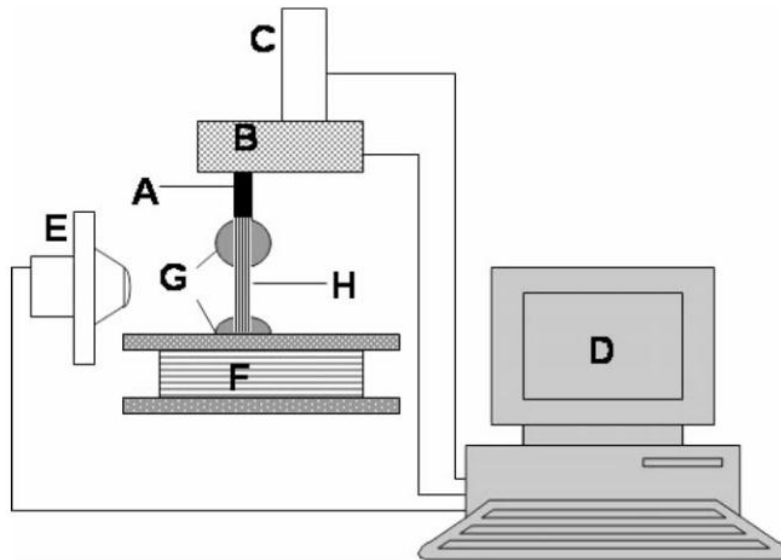
Kasvu nr.	Aluse temperatuur, °C	Tsükli ajad, s, t <sub>1</sub> /t <sub>2</sub> /t <sub>3</sub> /t <sub>4</sub>	Tsüklite arv	Hinnanguline paksus, nm
1916	150	5/5/5/10	350	20
1917	150	5/5/5/10	225	10
1918	150	5/5/5/10	150	5
1957	150	5/5/5/10	150	5
1958	150	5/5/5/10	75	2.5
1959	400	5/5/5/10	150	5
1960	150	10/10/10/20	150	5

Tabel 1. ALD partiid ja vastavad teise etapi kasvutingimused.

Hinnanguline paksus on saadud TiO<sub>2</sub> kile mõõtmisel Si(100) alustelt röntgenfluorestsents meetodil (XRF).

### 3.3 Fiibrite omaduste määramine

Fiibrite mehaaniliste omaduste määramiseks tehti tõmbekatseid isevalmistatud seadmega, sarnast on kasutanud Xiao jt. (joonis 13) [66].

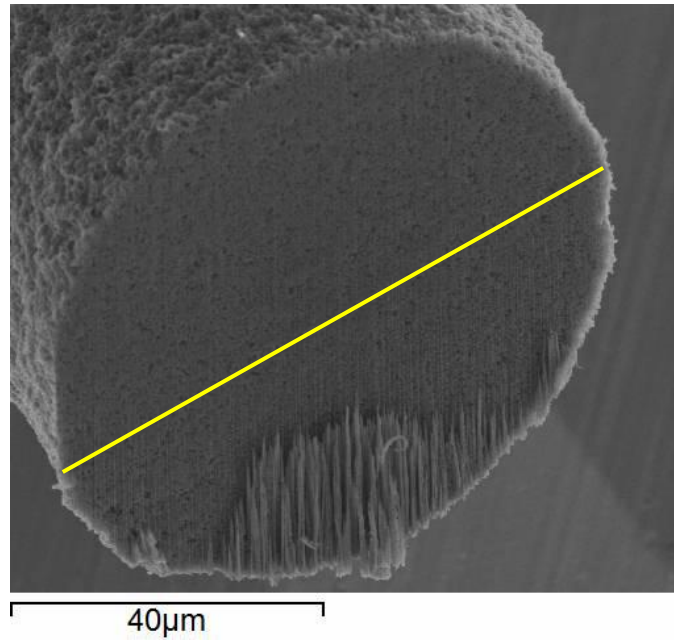


Joonis 13. Tõmbekatse seadme skeem: (A) traat, (B) jõuandur, (C) nanomanipulaator, (D) arvuti, (E) CCD kaamera, (F) alus, (G) epoksiidliim, (H) CNT-fiiber [66].

Jõuandur (TRI202PAD, Panlab või FSH02665, Futek) kalibreeriti enne katseid eelnevalt kaalutud vihtidega. Katsetes kasutati ~15 mm pikkusega fiibreid ja need kinnitati seadmesse epoksiidliimiga. Fiibri pikenemine tõmbekatses saadi nanomanipulaatori tagasisidest (liigutamise kiirusest) ja samaaegselt mõõdeti rakendatavat jõudu (jõu ja deformatsiooni graafik oli reaajas jälgitav). Jõusensori enda pikenemise arvestamiseks tehti tõmbekatseid volframtraadiga (mis praktiliselt ei deformeeru nendel koormustel). Need andmed võeti hiljem arvesse CNT-fiibrite pinge-deformatsiooni graafikute koostamisel. Fiibrite läbimõõdud määrati optilise mikroskoobiga (Olympus BX 51). Tihedused määrati materjali massi (kaal Radwag XA 60/220) ja ruumala kaudu.

### 3.4 Elektronmikroskoopilised uuringud

Fiibrite mikrostruktuuri ja infiltreerunud TiO<sub>2</sub> uurimiseks kasutati skaneerivat elektron- ja ionsond mikroskoopi (SEM/FIB) (Helios NanoLab 600, FEI) koos energiadispersiivse röntgenspektromeetriga (EDS). Fiiber lõigati pooleks ning elemendiline koostis mõõdeti piki fiibri ristlõiget (Joonis 14).



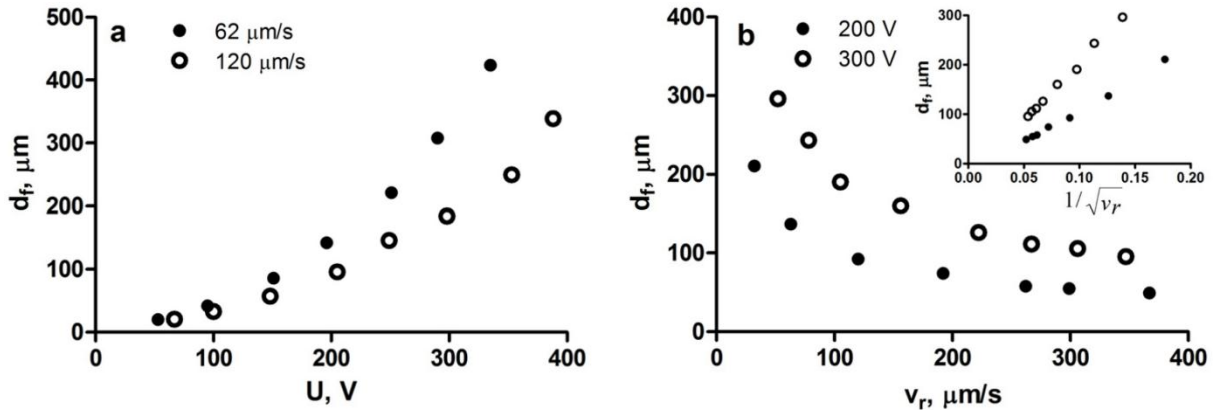
*Joonis 14. SEM pilt lõigatud fiibrist. Elemendiline koostis mõõdeti piki fiibri ristlõiget (kollane joon).*

Kõrglahutuse saamiseks fiibritest kasutati transmissioon-elektronmikroskoopi (TEM) (Tecnai 10, Philips Electron Optics B.V.).

## 4. TULEMUSED JA ARUTELU

### 4.1 CNT-fiibrite valmistamine ja omadused

Joonisel 15 on kujutatud fiibri diameetri sõltuvust rakendatud pingest ja tõmbamiskiirusest. Diameeter suureneb rakendatud pinge suurenedes ja on pöördvõrdelises seoses tõmbamiskiirusega. Tulemused on kooskõlas varasemate eksperimentaalsete ja teoreetiliste töödega (tulemused on avaldatud artiklis [10]).



Joonis 15. Fiibri diameetri sõltuvus rakendatavast pingest (a) ja tõmbamiskiirusest (b). Sõltuvus tõmbamiskiirusest (b) on näidatud ka lineariseeritud kujul (ülal paremal nurgas), vastavalt valemile (4.1) [10].

Hulman ja Tajmar on näidanud, et seos väliste parameetrite (pinge ja tõmbamiskiirus) ja DEP-fiibri diameetri vahel on lihtne [50]. Eeldades, et kõik teraviku külge kinnitunud CNT-d moodustavad fiibri, siis CNT-de arv fiibris on  $N = n_f \pi r_f^2 v_r$ , kus  $n_f$ ,  $r_f$  ja  $v_r$  on vastavalt CNT tihedus fiibris, fiibri raadius ja teraviku tõmbamise kiirus.  $N$  on võrdne ka ühes sekundis teraviku pinnale lähenevate CNT-de arvuga. Seega  $N \sim v_{CNT}$ . CNT liikumise kiirus on proportsionaalne DEP jõuga (vaata 2.5), mis omakorda on võrdeline  $U^2$  ( $U$  – rakendatud pinge). Sellest tulenevalt on fiibri diameeter esitatav valemiga:

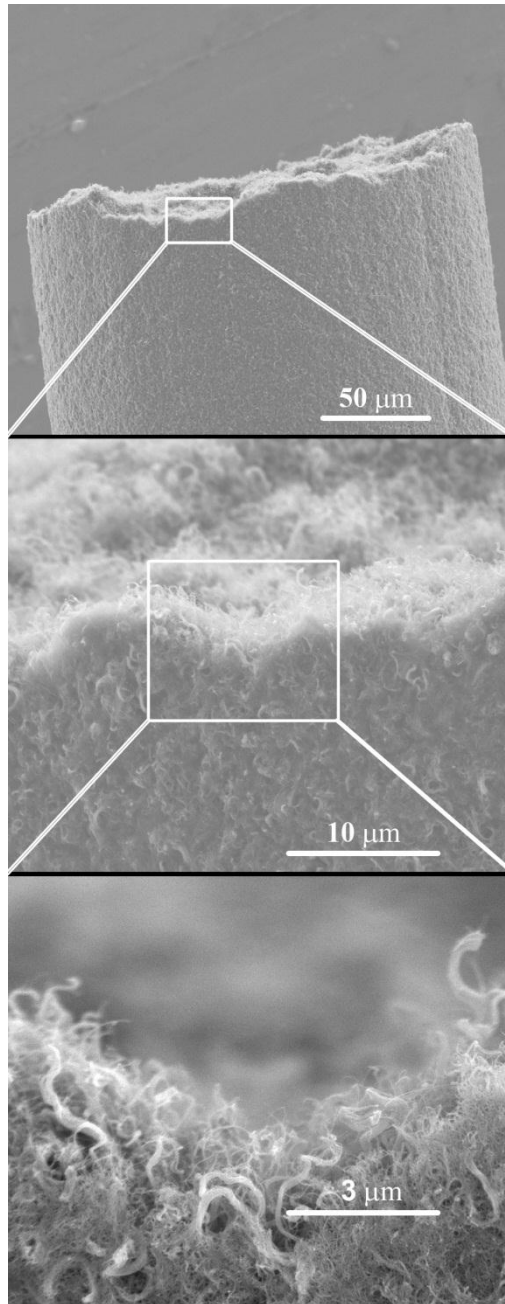
$$d_f = Const \times \frac{U}{\sqrt{v_r}}. \quad (4.1)$$

Konstant selles valemis ühendab erinevaid parameetreid – CNT-de mõõtmed, CNT-de pakketihedus fiibris ja CNT-de ning keskkonna elektrilised ja hõõrdeomadused. Hulman ja Tajmar kinnitasid fiibri diameetri lineaarset sõltuvust rakendatud pingest [50]. Nad jälgisid pinge vahemikku kuni 7 V, ning omistasid mõõtetulemuste suhteliselt suure hajumise parameetrite ebapiisavale kontrollile.

Wei jt. on ka uurinud diameetri ja pinge seost [51]. Nad said asümptootse sõltuvuse, mis tähendab, et ühel teatud pingel ( $\sim 10$  V) fiibri diameetri kasv praktiliselt lõppes (mõõtsid kuni 20 V). Nad spekuleerisid, et selline lahknevus eksperimentaalsete tulemuste ja teoreetiliste eelduste vahel oli põhjustatud vedelikus esinevate juhuslike jõudude (Browni liikumine ja vedeliku liikumine) arvestamata jätmise tõttu. Need autorid jõudsid otsusele, et kõrgemaid pingeid ( $>10$  V) peaks vältima, sest neil on vähe mõju nanofiibri mõõtmetele [51]. Meie leiame, et asümptootse sõltuvuse põhjustas pigem CNT suspensiooni ülimald kontsentratsioon ( $3 \mu\text{g mL}^{-1}$ ), mille tõttu polnud CNT juurdevool teraviku läheduses piisav [10].

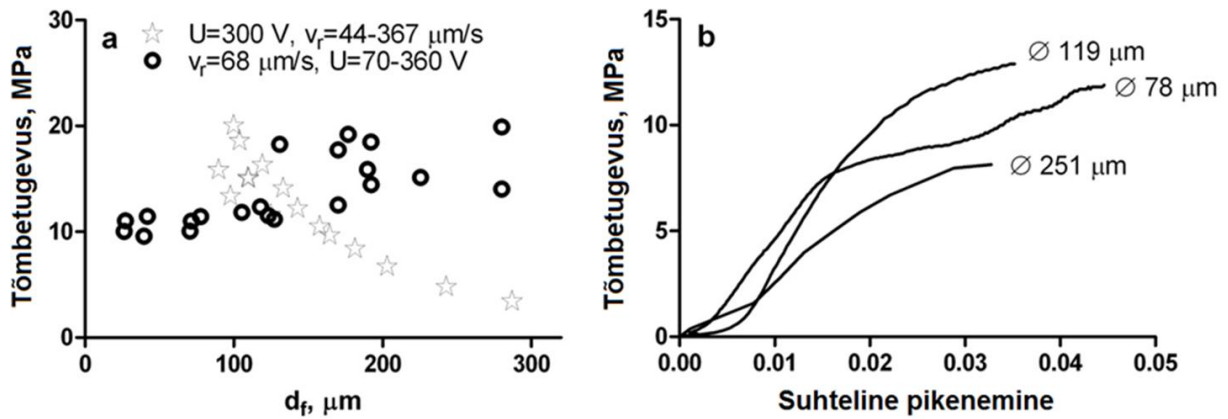
Artiklis [10] uurisime kontrollitavate väliste parameetrite (pinge kuni  $350 V_{pp}$  ja tõmbamiskiirus kuni  $400 \mu\text{m s}^{-1}$ ) mõju DEP fiibri diameetritele. Erinevalt viitest [51] saime diameetri ja pinge vaheliseks sõltuvuseks nõgusa kõvera (joonis 15a). Selle saab omistada valemis (4.1) tehtud lihtsustustele, millest kõige olulisem on CNT suspensiooni kontsentratsiooni efekt. Nimelt CNT-de arv fiibris ei ole proportsionaalne mitte ainult CNT-de kiirusega, vaid ka kontsentratsiooniga teraviku tipu läheduses,  $N \sim v_{CNT} \times c_{CNT}$ . See kontsentratsioon on suurem kui CNT-de algkontsentratsioon ja sõltub rakendatud pingest [67]. Seega kõvera tõus (*Const*) valemis (4.1) sisaldab pingest sõltuvat muutujat ( $c_{CNT} = f(U)$ ) ja rikub seeläbi diameetri ja rakendatud pinge lineaarset sõltuvust. Seega seost diameetri ja pinge vahel iseloomustab poolempiiriline sõltuvus  $d_f \sim U^k$ . Koefitsient  $k=1,6$  leiti katsepunktidest vähimruutude meetodil, see kajastab katsetingimusi fiibri moodustumisel. Fiibri diameetri sõltuvus tõmbamiskiirusest (joonis 15b) vastab väga hästi valemile (4.1). Varasemas töös väideti, et tõmbamiskiirus ( $15\text{-}300 \mu\text{m/s}$ ) mõjutab fiibri diameetrit kuid mitte oluliselt [68]. Seda tulemust ei saa vaidlustada, sest vastavaid sõltuvusi ei olnud avaldatud. Kuid pinged, mida selles töös kasutati, olid madalad ( $10 V_{pp}$ ) ning fiibrid olid peenikesed (läbimõõt  $200 \text{ nm} - 2 \mu\text{m}$ ) ja seega võis diameetri hinnang ebatäpsem olla, põhjustades mõõtetulemuste suuremat hajumist.

Joonisel 16 on SEM pilt CNT-fiibrist. Materjal on poorne ja ei saa seetõttu olla suure tõmbetugevusega. Kuid kõrge poorsus võib olla kasulik nende rakendamisel näiteks gaasiabsorberitena või elektroodidena.



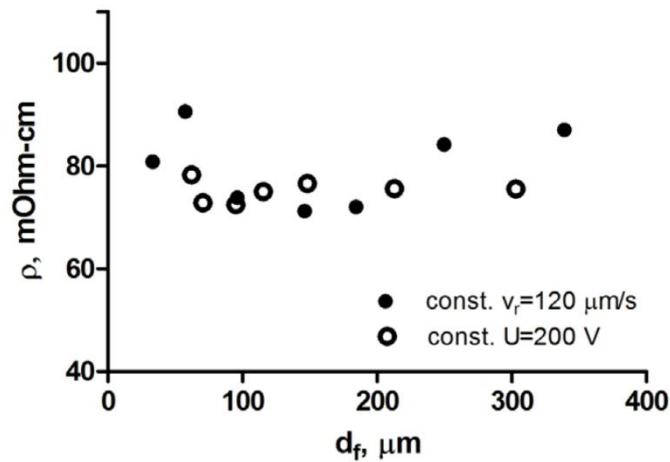
*Joonis 16. SEM pilt CNT-fibriist. Pildil on tõmbekatse käigus pooleks tõmmatud fiiber.*

Joonisel 17 on kujutatud fiibrite tõmbetugevuse sõltuvust diameetrist (a) (mida varieeriti kas pinge või tõmbamiskiirusega) ja fiibrite tüüpilised pinge-deformatsiooni graafikud (b).



Joonis 17. Fiiibrite tõmbetugevuse sõltuvust diameetrist (a), varieerides pinget ( $\circ$ ) ja tõmbekiirust ( $\star$ ). Näited erinevate fiiibrite pingede-deformatsiooni graafikutest (b) [10].

Fiiibritel, mille puhul varieeriti tõmbamiskiirust, esines sõltuvus tõmbetugevuse ja diameetri vahel (jämedamad fiibrid olid nõrgemad). Sarnast seost on näidatud ka tahkest faasist tõmmatud CNT-fiiibritel [69]. Suurema diameetriga fiiibritel on rohkem defekte ja nõrkasid katkemiskohti CNT-de vahel, mille tõttu purunevad need madalamatel pingetel, võrreldes väiksema diameetriga fiiibriga [69]. Pinge varieerimisel saadud fiiibritel ei esinenud sellist sõltuvust diameetri ja tõmbetugevuse vahel, mis viitab sellele, et rakendatud pinged mõjutab CNT-de pakkumist fiibris [10]. CNT-fiiibrite tugevuse suhteliselt suur hajumine tundub olevat neile karakteristiklik. Viited [69,70] märgivad, et samades tingimustes valmistatud fiibrid võivad erineda tühimike jaotuse ja lokaalse pakkutiheduse poolest tingituna valmistamise protsessist ehk sama diameetriga fiiibrile on omane tugevuse varieerumine. Nagu süsinikfiiibrile iseloomulik, on materjal habras (deformatsioon purunemisel ~4%). Fiiibrite Young'i moodul on 0,5-3 GPa. Fiiibrite tihedus määrati esimest korda otse materjali massi ja ruumala kaudu; varasemates töödes on kasutatud materjali koguseid, mida ei ole saanud usaldusväärselt kaaluda [10]. Tihedused määrati kolmel viisil valmistatud fiiibrile: 1)  $v_r = 57 \mu\text{m s}^{-1}$ ,  $U = 155 \text{ V}$ , 2)  $v_r = 57 \mu\text{m s}^{-1}$ ,  $U = 255 \text{ V}$ , and 3)  $v_r = 112 \mu\text{m s}^{-1}$ ,  $U = 255 \text{ V}$ ; tihedused olid vastavalt 0,30, 0,36 ja 0,34  $\text{g cm}^{-3}$ . Tulemustest on näha, et fiiibri tihedus võib olla mingil määral mõjutatud rakendatud pingest, kuid erinevused leitud tiheduste vahel pole piisavalt selged, et seda kinnitada. Need tulemused on heas kooskõlas tõmbekatte tulemustega, sest tihedamad fiibrid sisaldavad rohkem CNT-sid ja järelikult on neis kõrgem hõõrdumine CNT-de piirpindade vahel. DEP CNT-fiiibrite eritakistuseks toatemperatuuril oli ~70  $\text{m}\Omega \text{ cm}$ , mis on samas suurusjärgus teiste CNT-fiiibriga [23,10]. Eritakistus ei sõltunud fiiibri diameetrist ega valmistamisparameetritest (joonis 18).

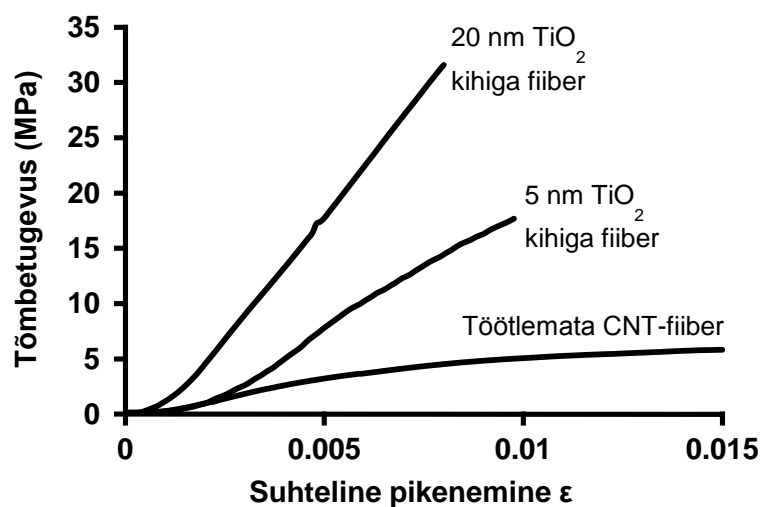


Joonis 18. Fiiibrite eritakistused sõltuvalt diameetrist, mida varieeriti kas pinge (●) või tõmbamiskiirusega (○) [10].

CNT-fiiibrite eritakistused on tavaliselt mitmeid suurjärke kõrgemad kui üksikutel nanotorudel. Li jt. pakkusid, et CNT-de piirpindade kontakttakistusel on oluline roll fiibri juhtivuse kujunemisel [28]. Sellest järeldub, et fiibri valmistamisparameetritel (rakendatud pinge ja tõmbamiskiirus) ei ole olulist mõju CNT-de piirpindade kontaktidele fiibri juhtivuse seisukohast.

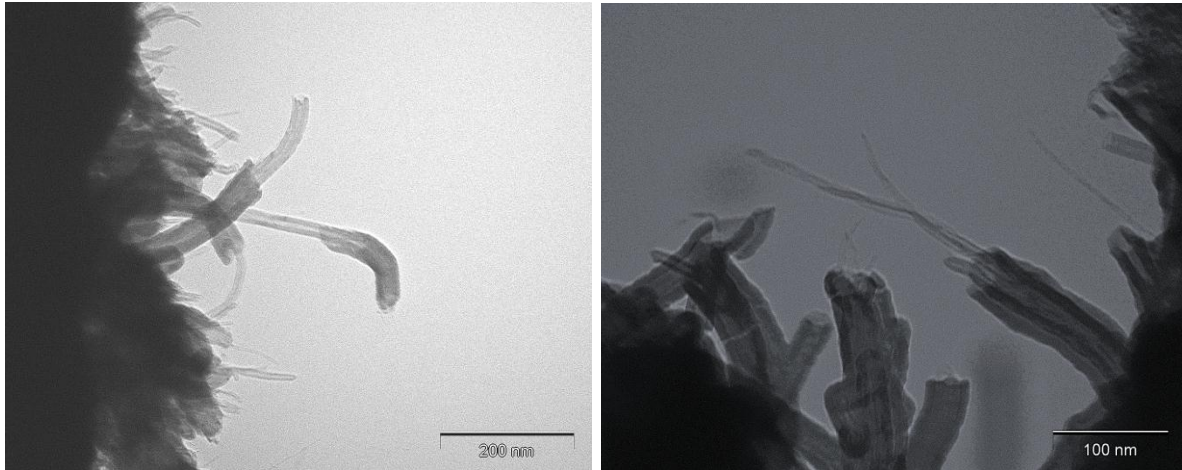
#### 4.2 TiO<sub>2</sub>-ga infiltreeritud CNT-fiiibrite omadused

Tõmbekatsed näitasid, et TiO<sub>2</sub> sadestamine CNT-fiiibritele suurendab nende tõmbetugevust ja Young'i moodulit, kuid suhteline pikenemine väheneb (joonis 19). Töötlemata fiiibrite ja TiO<sub>2</sub>-ga kaetud fiiibrite Young'i moodul on vastavalt ~0,7 GPa ja ~2,7 GPa.



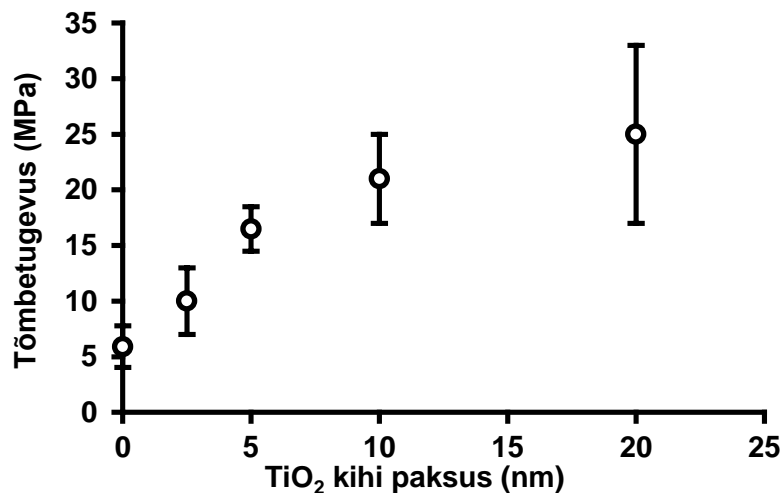
Joonis 19. Näited töötlemata ja TiO<sub>2</sub>-ga infiltreeritud CNT-fiiibrite pinge-deformatsiooni graafikutest. Erineva paksusega TiO<sub>2</sub> kihtide sadestamiseks on varieeritud ALD tsüklite arvu.

Töötlemata CNT-fibriis on CNT-d seotud van der Waals'i jõududega, mis lasevad CNT-del üksteise suhtes tõmbamisel nihkuda. Sadestamisel seotakse CNT-d oma lähimate naabritega fibris  $\text{TiO}_2$  kihiga ning struktuur muutub jäigemaks ja tugevamaks (joonis 20).



Joonis 20. TEM pildid  $\text{TiO}_2$ -ga infiltreeritud CNT-fibriitest. CNT-d on kaetud  $\text{TiO}_2$  kihiga.

$\text{TiO}_2$  kihi paksuse suurendamine tõstab fiibrile tõmbetugevust (joonis 21).

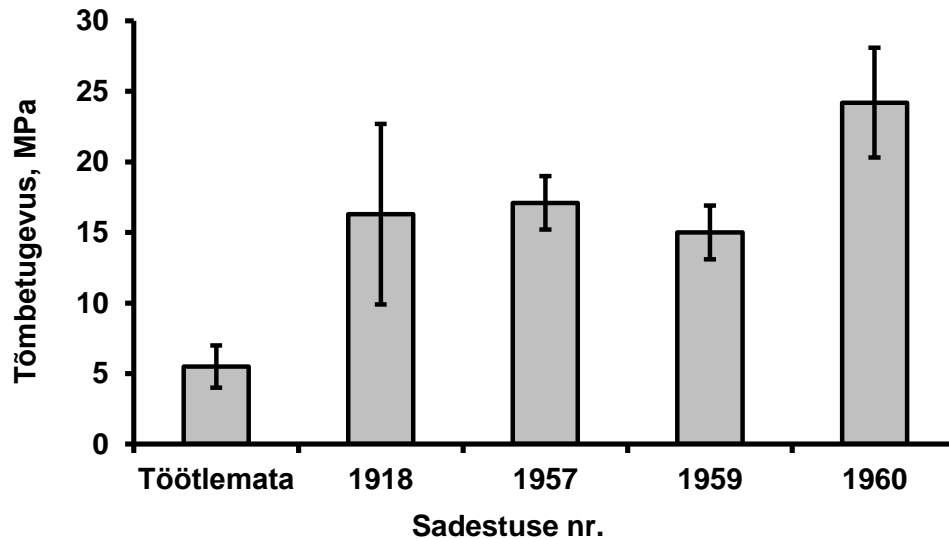


Joonis 21. CNT-fibriile tõmbetugevuse sõltuvus sadestatud  $\text{TiO}_2$  kihi paksusest. Erineva paksusega  $\text{TiO}_2$  kihtide sadestamiseks on varieeritud ALD tsüklite arvu, tsükli ajad on samad (5/5/5/10 s).

Algul on tõmbetugevuse kasv kiire (kuni hinnangulise  $\text{TiO}_2$  kihi paksuseni ~5 nm), sest moodustub CNT-sid ühendav  $\text{TiO}_2$  struktuur. Selles piirkonnas muutuvad fiibri omadused kvalitatiivselt. Edasisel  $\text{TiO}_2$  kihi kasvamisel tõmbetugevuse kasv aeglustub ja jõuab lõpuks

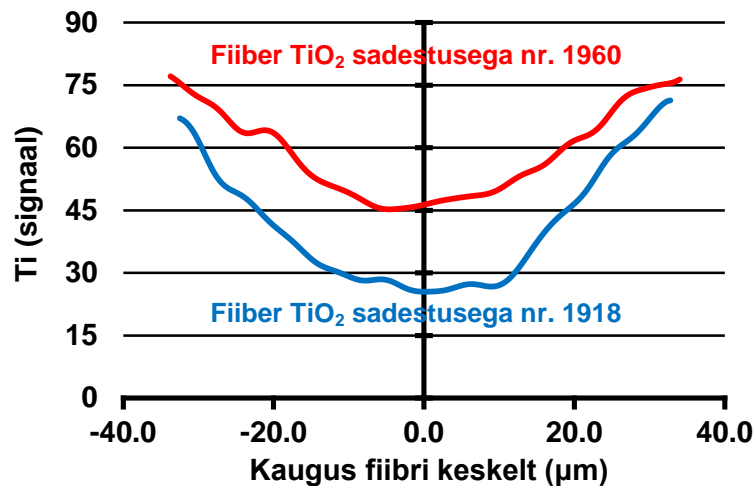
platoole. Selles piirkonnas ei mõjuta  $\text{TiO}_2$  lisandumine enam CNT-de vahelisi kontakte, toimub lihtsalt  $\text{TiO}_2$  kihi paksenemine.

$\text{TiO}_2$  sadestustemperatuuri tõstmine  $400^\circ\text{C}$ -ni ei parandanud fiibri parameetreid ning fiibrid, millele sadestati  $\text{TiO}_2$  madalamatel temperatuuridel, olid tugevamad (joonis 22).



Joonis 22.  $\text{TiO}_2$  sadestusparameetrite mõju CNT-fiibrite tõmbetugevusele. Kõikides sadestustes on  $\text{TiO}_2$  hinnanguline paksus 5nm (vaata tabel 1). Sadestustel nr. 1918 ja 1957 on kasutatud samu parameetreid, sadestusel nr. 1959 on kasutatud kõrgemat temperatuuri ja sadestusel nr. 1960 on kasutatud pikemaid tsükliägu.

Võimalik põhjus selleks võib olla  $\text{TiO}_2$  aglomeratsioon ja kristalliseerumine kõrgematel temperatuuridel [71-73]. Need protsessid on seotud pinna osakeste migratsiooniga kõrgematel temperatuuridel, mis põhjustab ebahütlase paksusega kile kasvu, mille tõttu väheneb fiibrite tugevus [71]. Fiibrite omadusi võiks parandada adhesioonikihi optimeerimisega, mis selles töös oli tehtud  $100^\circ\text{C}$  juures. ALD protsessi ajaparametreid, temperatuuri ja lähteainete varieerimine võib anda ühtlasemaid kihte ning parandada kihi nakkumist CNT-dele.  $\text{TiO}_2$  sadestustsüklite pikendamine suurendab fiibrite tõmbetugevust (joonis 22) ning tagab fiibri mõnevõrra ühtlasema katmise läbi ristlõike (joonis 23). Elementanalüüs läbi  $\text{TiO}_2$ -ga infiltreeritud CNT-fiibrite ristlõike näitab, et  $\text{TiO}_2$  jaotus pole siiski päris ühtlane kasutatud ALD parameetrite juures (joonis 23).



Joonis 23.  $TiO_2$  sisaldus läbi fiibrите ristlõike. Mõlemas sadestustes on  $TiO_2$  hinnanguline paksus 5nm (vaata tabel 1). Sadestuse nr. 1918 tsükli ajad on 5/5/5/10 s ja sadestusel nr. 1960 on kasutatud pikemaid tsükli aegu 10/10/10/20 s.

$TiO_2$  kontsentratsioon fiibri keskel oli 2-3 korda väiksem kui fiibri pinnal. Kontsentratsiooni muutus oli suurem lühemate ALD tsüklite korral, nagu võis ka eeldada, sest lühemate lähteainete pulsside korral pole gaasilistel lähteainetel piisavalt aega, et difundeeruda fiibrisse ja sealt välja. Seetõttu on  $TiO_2$  kiht fiibri sees õhem, kui ideaalse ALD kasvu korral. Liiga lühikeste puhastusperioodide korral ei eemaldu fiibrist CNT seintele mitte-absorbeerunud liigne lähteaine. Selline olukord põhjustab keemilise aurufaasist sadestamise tüüpi reaktsioone ja tekib paksem kiht kui ideaalse ALD korral. Kihi paksuse suurenemine on kõige märgatavam fiibri pinnal. Pikemad lähteaine pulsid ja puhastusperioodid annavad ühtlasema  $TiO_2$  jaotuse fiibris ja suurendavad fiibri tõmbetugevust. Tuleb arvestada, et sel juhul on töötlemisajad pikemad ja lähteainete kadu suurem. Seepärast pole selles töös kasutatud üle 50 s ALD tsükleid.

## 5. KOKKUVÕTE

Käesolevas töös uuriti valmistamise parameetrite (tõmbamiskiirus ja rakendatav pinge) mõju dieleketroforeetiliste CNT-fiibrite karakteristikutele (läbimõõt, tihedus, tõmbetugevus, eritakistus). Töö teises osas uuriti, kuidas fiibrite katmine TiO<sub>2</sub>-ga aatomkihtsadestamise meetodil mõjutab fiibrite mehaanilisi omadusi ning kuidas TiO<sub>2</sub> fiibris jaotub.

Saadud tulemused näitavad, et fiibri diameeter sõltub tõmbamiskiirusest ja rakendatud pingest ning need on heas kooskõlas teoreetiliste eeldustega üle suure muutujate ulatuse (rakendatud pinge kuni 350 V<sub>pp</sub>, tõmbamiskiirus kuni 400 μm s<sup>-1</sup>). Rakendatud pinge mõjutab ka fiibri mehaanilisi omadusi, kuid ei oma olulist mõju fiibri eritakistusele. Fiibrite katmine TiO<sub>2</sub>-ga suurendab fiibrite tõmbetugevust ja Young'i moodulit. TiO<sub>2</sub> sadestustemperatuuri tõstmine 400 °C-ni ei parandanud mehaanilisi omadusi, küll aga parandas sadestustsüklite pikendamist. Viimane andis ka ühtlasema TiO<sub>2</sub> jaotuse läbi fiibri ristlõike.

## 6. SUMMARY

The purpose of current research was to study the effect of external preparation parameters (driving voltage and drawing speed) to the characteristics (diameter, density, tensile strength, electrical resistivity) of dielectrophoretic CNT-fibers. In the second part the influence of atomic layer deposited TiO<sub>2</sub> coating on fibers mechanical properties and distribution of TiO<sub>2</sub> inside the fiber was studied.

The study shows that fibers diameter is affected by drawing speed and driving voltage in accordance with theoretical predictions over a wide range of variables (driving voltage up to 350 V<sub>pp</sub>, drawing speed down from 400 μm s<sup>-1</sup>). The magnitude of the applied voltage seemingly contributes to the mechanical strength of the fibers, but has no significant effect on their electrical resistivity. TiO<sub>2</sub> coating on fibers increases their tensile strength and Young's modulus. Increase of the deposition temperature of TiO<sub>2</sub> to 400 °C did not cause improvement in fiber mechanical properties but using longer ALD cycle times gave better performance. Longer cycle times gave also more uniform distribution through fibers cross section.

## 7. TÄNUAVALDUS

Autor soovib tänada kõiki, kes aitasid käesoleva töö teostamisele kaasa. Eelkõige tahaks tänada juhendajaid Margo Plaadot, Kristjan Saali ja Rünno Lõhmust mitmekülgse abi eest. Samuti soovib autor tänada Jaan Aarikut ja Lauri Aarikut, kes viisid läbi TiO<sub>2</sub> aatomkihtsadestuse; Ilmar Kinku, kes teostas mõõtmised SEM/FIB-iga ning Rein Laiverikut TEM mõõtmiste eest.

Käesoleva töö teostamist toetati Eesti teadusfondi uurimustoetuste nr. 8420, 8428; Eesti sihtfinantseeritud teadusteema SF0180058s07; Eesti teaduse tippkeskuse MESO; *Eurocores Fanas Nanoparma Program* ja Eesti Nanotehnoloogia Arenduskeskuse vahenditest.

## 8. KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] L. Zyga, „Long, Stretchy Carbon Nanotubes Could Make Space Elevators Possible,“ (2009), <http://www.physorg.com/news151938445.html>.
- [2] J. Foroughi, G. M. Spinks, G. G. Wallace, J. Oh, M. E. Kozlov, S. Fang, T. Mirfakhrai, J. D. W. Madden, M. K. Shin, S. J. Kim, R. H. Baughman, „Torsional Carbon Nanotube Artificial Muscles,“ *Science*, 334, 6055, 494-497 (2011).
- [3] S. Iijima, „Helical microtubules of graphitic carbon,“ *Nature*, 354, 56 (1991).
- [4] L. Kalaugher, „Ice hockey stick glides ahead with nanotubes,“ (2006), <http://nanotechweb.org/cws/article/tech/24383>.
- [5] L. Kalaugher, „Nanotube bike enters Tour de France,“ (2005), <http://nanotechweb.org/cws/article/tech/22597>.
- [6] L. Mgrdichian, „Carbon Nanotubes Toughen a Common Plastic,“ (2009), <http://www.physorg.com/news158326124.html>.
- [7] Y. Jiang, P. Wang, L. Lin, „Characterizations of contact and sheet resistances of vertically aligned carbon nanotube forests with intrinsic bottom contacts,“ *Nanotechnology*, 22, 365704 (2011).
- [8] L. Liu, W. Ma, Z. Zhang, „Macroscopic Carbon Nanotube Assemblies: Preparation, Properties, and Potential Applications,“ *Small*, 7, 11, 1504–1520 (2011).
- [9] J. Tang, B. Gao, H. Geng, O. Velez, L. C. Qin, O. Zhou, „Assembly of 1D Nanostructures into Sub-Micrometer Diameter Fibrils with Controlled and Variable Length by Dielectrophoresis,“ *Adv. Mater.*, 15, 1352–1355 (2003).
- [10] M. Plaado, R. M. Mononen, R. Lõhmus, I. Kink, K. Saal, „Formation of thick dielectrophoretic carbon nanotube fibers,“ *Nanotechnology*, 22, 305711 (2011).
- [11] S. Iijima, T. Ichihashi, „Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter,“ *Nature*, 363, 603 (1993).
- [12] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. DeVries, G. Gorman, R. Savoy, R. Beyers, „Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls,“ *Nature*, 363, 605, (1993).

- [13] [http://itech.dickinson.edu/chemistry/wp-content/uploads/2008/04/swnt\\_mwnt.jpg](http://itech.dickinson.edu/chemistry/wp-content/uploads/2008/04/swnt_mwnt.jpg).
- [14] M. Meyyappan, *Carbon nanotubes: science and applications* (CRC Press, Boca Raton, 2005).
- [15] M. A. Prelas, G. Popovici, L. K. Bigelow, *Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films* (Marcel Dekker, New York, 1997).
- [16] B. T. Kelly, *Physics of Graphite* (Applied Science, London, 1981).
- [17] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, „C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene,“ *Nature*, 318, 162 (1985).
- [18] F. F. Komarov, A. M. Mironov, „Carbon nanotubes: Present and Future,“ *Physic and chemistry of solid state*, 5, 411-429 (2004).
- [19] M. Terrones, „Science and technology of the twenty-first century: synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes,“ *Annual Review of Materials Research*, 33, 419-501 (2003).
- [20] J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, N. H. Thomson, A. J. Kulik, L. Forro, W. Benoit, L. Zuppiroli, „Mechanical properties of carbon nanotubes,“ *Applied Physics A Materials Science Processing*, 69, 255 (1999).
- [21] J. L. Bahr, E.T. Mickelson, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, „Dissolution of small diameter single-wall carbon nanotubes in organic solvents,“ *Chemical Communications*, 193-194 (2001).
- [22] C. A. Dyke, J. M. Tour, „Overcoming the Insolubility of Carbon Nanotubes Through High Degrees of Sidewall Functionalization,“ *Chem. Eur. J.*, 10, 812-817 (2004).
- [23] N. Behabtu, M. J. Green, M. Pasquali, „Carbon Nanotube-based Neat Fibers,“ *Nano Today*, 3, 24 (2008).
- [24] X. Zhang, Q. Li, T. G. Holesinger, P. N. Arendt, J. Huang, P. D. Kirven, T.G. Clapp, R. F. DePaula, X. Liao, Y. Zhao, L. Zheng, D. E. Peterson, Y. Zhu, „Ultrastrong, Stiff, and Lightweight Carbon-Nanotube Fibers,“ *Adv. Mater.*, 19, 4198 (2007)
- [25] <http://www.cnci.org.za/Uploads/Fibre%20Reinforced%2001102010.pdf>.

- [26] H. Zhang, J. Tang, P. W. Zhu, J. Ma, L. C. Qin, „High tensile modulus of carbon nanotube nano-fibers produced by dielectrophoresis,“ *Chemical Physics Letters*, 478, 230 (2009).
- [27] K. Koziol, J. Vilatela, A. Moisala, M. Motta, P. Cunniff, M. Sennett, A. Windle, „High-Performance Carbon Nanotube Fiber,“ *Science*, 318, 1892 (2007).
- [28] Q. W. Li, Y. Li, X. F. Zhang, S. B. Chikkannanavar, Y. H. Zhao, A. M. Dangelewicz, L. X. Zheng, S. K. Doorn, Q. X. Jia, D. E. Peterson, P. N. Arendt, Y. T. Zhu, „Structure-Dependent Electrical Properties of Carbon Nanotube Fibers,“ *Advanced Materials*, 19, 3358 (2007).
- [29] M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, R. E. Smalley, „Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes,“ *Science*, 297, 593 (2002).
- [30] P. Miaudet, S. Badaire, M. Maugey, A. Derré, V. Pichot, P. Launois, P. Poulin, C. Zakri, „Hot-Drawing of Single and Multiwall Carbon Nanotube Fibers for High Toughness and Alignment,“ *Nano Letters*, 5, 2212 (2005).
- [31] J. M. Razal, J. N. Coleman, E. Muñoz, B. Lund, Y. Gogotsi, H. Ye, S. Collins, A. B. Dalton, R. H. Baughman, „Arbitrarily Shaped Fiber Assemblies from Spun Carbon Nanotube Gel Fibers,“ *Advanced Functional Materials*, 17, 2918 (2007).
- [32] M. E. Kozlov, R. C. Capps, W. M. Sampson, V. H. Ebron, J. P. Ferraris, R. H. Baughman, „Spinning Solid and Hollow Polymer-Free Carbon Nanotube Fibers,“ *Advanced Materials*, 17, 614 (2005).
- [33] P. Poulin, B. Vigolo, P. Launois, „Films and fibers of oriented single wall nanotubes,“ *Carbon*, 40, 1741 (2002).
- [34] B. Vigolo, A. Pénicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Journet, P. Bernier, P. Poulin, „Macroscopic Fibers and Ribbons of Oriented Carbon Nanotubes,“ *Science*, 290, 1331 (2000).
- [35] J. Steinmetz, M. Glerup, M. Paillet, P. Bernier, M. Holzinger „Production of pure nanotube fibers using a modified wet-spinning method,“ *Carbon*, 43, 2397 (2005).

- [36] S. Ramesh, L. M. Ericson, V. A. Davis, R. K. Saini, C. Kittrell, M. Pasquali, W. E. Billups, W. W. Adams, R. H. Hauge, R. E. Smalley, „Dissolution of Pristine Single Walled Carbon Nanotubes in Superacids by Direct Protonation,“ *J. Phys. Chem. B*, 108, 8794 (2004).
- [37] V. A. Davis, L. M. Ericson, A. N. G. Parra-Vasquez, H. Fan, Y. Wang, V. Prieto, J. A. Longoria, S. Ramesh, R. K. Saini, C. Kittrell, W. E. Billups, W. W. Adams, R. H. Hauge, R. E. Smalley, M. Pasquali, „Phase Behavior and Rheology of SWNTs in Superacids,“ *Macromolecules*, 37, 154 (2004).
- [38] W. Zhou, J. Vavro, C. Guthy, K. I. Winey, J. E. Fischer, L. M. Ericson, S. Ramesh, R. Saini, V. A. Davis, C. Kittrell, M. Pasquali, R. H. Hauge, R. E. Smalley, „Single wall carbon nanotube fibers extruded from super-acid suspensions: Preferred orientation, electrical, and thermal transport,“ *J. Appl. Phys.*, 95, 649 (2004).
- [39] H. W. Zhu, C. L. Xu, D. H. Wu, B. Q. Wei, R. Vajtai, P. M. Ajayan, „Direct Synthesis of Long Single-Walled Carbon Nanotube Strands,“ *Science*, 296, 884 (2002).
- [40] Y. L. Li, I. A. Kinloch, A. H. Windle, „Direct Spinning of Carbon Nanotube Fibers from Chemical Vapor Deposition Synthesis,“ *Science*, 304, 276 (2004).
- [41] K. Jiang, Q. Li, S. Fan., „Nanotechnology: Spinning continuous carbon nanotube yarns,“ *Nature*, 419, 801 (2002).
- [42] Q. Li, X. Zhang, R. F. DePaula, L. Zheng, Y. Zhao, L. Stan, T. G. Holesinger, P. N. Arendt, D. E. Peterson, Y. T. Zhu, „Sustained Growth of Ultralong Carbon Nanotube Arrays for Fiber Spinning,“ *Advanced Materials*, 18, 3160 (2006).
- [43] M. Zhang, K. R. Atkinson, R. H. Baughman, „Multifunctional Carbon Nanotube Yarns by Downsizing an Ancient Technology,“ *Science*, 306, 1358 (2004).
- [44] H. A. Pohl, *Dielectrophoresis* (Cambridge University Press, Cambridge, 1978).
- [45] T. B. Jones, *Electromechanics of Particles* (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
- [46] H. Morgan, N. G. Green, *AC Electrokinetics: Colloids and Nanoparticles* (Research Studies Press, Ltd. Baldock, Hertfordshire, 2003).

- [47] K. Yamamoto, S. Akita, Y. Nakayama, „Orientation and purification of carbon nanotubes using ac electrophoresis,“ *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31 (1998).
- [48] M. Dimaki, P. Bøggild, „Dielectrophoresis of carbon nanotubes using microelectrodes: a numerical study,“ *Nanotechnology*, 15, 1095 (2004).
- [49] J. E. Kim, C. S. Han, „Use of dielectrophoresis in the fabrication of an atomic force microscope tip with a carbon nanotube: a numerical analysis,“ *Nanotechnology*, 16, 2245 (2005).
- [50] M. Hulman, M. Tajmar, „The dielectrophoretic attachment of nanotube fibres on tungsten needles,“ *Nanotechnology*, 18, 145504 (2007).
- [51] H. Wei, A. Craig, B. D. Huey, F. Papadimitrakopoulos, H. L. Marcus, „Electric field and tip geometry effects on dielectrophoretic growth of carbon nanotube nanofibrils on scanning probes,“ *Nanotechnology*, 19, 455303 (2008).
- [52] E. Y. Jang, T. J. Kang, H. Im, S. J. Baek, S. Kim, D. H. Jeong, Y. W. Park, Y. H. Kim, „Macroscopic Single-Walled-Carbon-Nanotube Fiber Self-Assembled by Dip-Coating Method,“ *Advanced Materials*, 21, 4357 (2009).
- [53] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, „Photoinduced reactivity of titanium dioxide,“ *Progress in Solid State Chemistry*, 32, 33–177 (2004).
- [54] T. Suntola, „Atomic layer epitaxy,“ *Materials Science Reports*, 4, 261 (1989).
- [55] M. Ritala, M. Leskelä, J.-P. Dekker, C. Mutsaers, P. J. Soininen, J. Skarp, „Perfectly Conformal TiN and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films Deposited by Atomic Layer Deposition,“ *Chemical Vapor Deposition*, 5, 7 (1999).
- [56] M.A. Cameron, I.P. Gartland, J.A. Smith, S.F. Dias, S.M. George, „Atomic Layer Deposition of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> in Alumina Tubular Membranes: Pore Reduction and Effect of Surface Species on Gas Transport,“ *Langmuir*, 16, 7435 (2000).
- [57] M. Rooth, A. Johansson, K. Kukli, J. Aarik, M. Boman, A. Hårsta, „Atomic layer deposition of iron oxide thin films and nanotubes using ferrocene and oxygen as precursors,“ *Chemical Vapor Deposition*, 14, 67 (2008).

- [58] M. Knez, K. Nielsch, L. Niinistö, „Synthesis and Surface Engineering of Complex Nanostructures by Atomic Layer Deposition,“ *Advanced Materials*, 19, 3425 (2009).
- [59] I. Jõgi, M. Pärs, J. Aarik, A. Aidla, M. Laan, J. Sundqvist, L. Oberbeck, J. Heitmann, K. Kukli, „Conformity and structure of titanium oxide films grown by atomic layer deposition on silicon substrates,“ *Thin Solid Films*, 516, 4855 (2008).
- [60] K. Kukli, M. Ritala, M. Leskelä, „Tailoring the dielectric properties of HfO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanolaminates,“ *Applied Physics Letters*, 66, 3737 (1996).
- [61] M. Ritala, K. Kukli, Antti Rahtu, P. I. Räisänen, M. Leskelä, T. Sajavaara, J. Keinonen, „Atomic Layer Deposition of Oxide Thin Films with Metal Alkoxides as Oxygen Sources,“ *Science*, 288, 319 (2000).
- [62] L. Niinistö, J. Päiväsaari, J. Niinistö, M. Putkonen, M. Nieminen, „Advanced electronic and optoelectronic materials by Atomic Layer Deposition: An Overview with special emphasis on recent progress in progressing of high-k dielectrics and other oxide materials,“ *Physica Status Solidi (a)*, 7, 1443-1452 (2004).
- [63] J. Aarik, *Käitehnoloogia I konspekt*, lk.98 (Tartu, 2011).
- [64] J. Aarik, A. Aidla, A.-A. Kiisler, T. Uustare, V. Sammelselg, „Influence of substrate temperature on atomic layer growth and properties of HfO<sub>2</sub> thin films,“ *Thin Solid Films*, 340, 110 (1999).
- [65] J. Aarik, A. Aidla, H. Mändar, T. Uustare, „Atomic layer deposition of titanium dioxide from TiCl<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O: investigation of growth mechanism,“ *Applied Surface Science*, 172, 148 (2001).
- [66] T. Xiao, Y. Ren, K. Liao, P. Wu, F. Li, H. M. Cheng, „Determination of tensile strength distribution of nanotubes from testing of nanotube bundles,“ *Composites Science and Technology*, 68, 2937 (2008).
- [67] A. Kumar, A. Acrivos, B. Khusid, D. Jacqmin, „Electric field-driven formation of particle concentration fronts in suspensions,“ *Fluid Dynamics Research*, 39, 169 (2007).
- [68] J. Ma, J. Tang, H. Zhang, N. Shinya, L. C. Qin, „Ultrathin Carbon Nanotube Fibrils of High Electrochemical Capacitance,“ *ACS Nano*, 3, 3679 (2009).

- [69] F. Deng, W. Lu, H. Zhao, Y. Zhu, B.-S. Kim, T.-W. Chou, „The properties of dry-spun carbon nanotube fibers and their interfacial shear strength in an epoxy composite,“ *Carbon*, 49, 1752 (2011).
- [70] I. J. Beyerlein, P. K. Porwal, Y. T. Zhu, K. Hu, X. F. Xu, „Scale and twist effects on the strength of nanostructured yarns and reinforced composites,“ *Nanotechnology*, 20, 485702 (2009).
- [71] M. Ritala, M. Leskelä, E. Nykänen, P. Soininen, L. Niinistö, „Growth of titanium dioxide thin films by atomic layer epitaxy,“ *Thin Solid Films*, 225, 288 (1993).
- [72] E.-L. Lakomaa, S. Haukka, T. Suntola, „Atomic layer growth of TiO<sub>2</sub> on silica,“ *Appl. Surf. Sci.*, 60/61, 742 (1992).
- [73] J. Aarik, A. Aidla, T. Uustare, V. Sammelselg, „Morphology and structure of TiO<sub>2</sub> thin films grown by atomic layer deposition,“ *Journal of Crystal Growth*, 148, 268 (1995).

## 9. LISAD

### 9.1 Artikkel: M. Plaado et al Nanotechnology 2011, 22, 305711

# Formation of thick dielectrophoretic carbon nanotube fibers

Margo Plaado, Robert Matias Mononen, Rünno Lõhmus,  
Ilmar Kink and Kristjan Saal

Institute of Physics, University of Tartu, and Estonian Nanotechnology Competence Centre,  
142 Riia Street, 51014 Tartu, Estonia

E-mail: [saal@fi.tartu.ee](mailto:saal@fi.tartu.ee)

Received 28 February 2011, in final form 9 June 2011

Published 6 July 2011

Online at [stacks.iop.org/Nano/22/305711](http://stacks.iop.org/Nano/22/305711)

## Abstract

The aim of this work was to study the formation process of dielectrophoretic (DEP) carbon nanotube fibers (CNT-fibers) and characterize the fiber properties relevant to their technological applications. The fiber diameter was shown to increase when applied voltage was increased (up to 350 V<sub>pp</sub>) and when retraction speed was decreased (down from 400 μm s<sup>-1</sup>) in accordance with theoretical expectations. This paper represents the first demonstration of the formation of thick DEP CNT-fibers (up to ~∅0.4 mm). This is an intriguing result, as it expands the diversity of possible applications of the fibers and facilitates their characterization by analytical methods that require large quantities of the material. The performance of these thick fibers was as follows: a density of ~0.35 g cm<sup>-3</sup>, a tensile strength of ~15 MPa, a Young's modulus of ~1 GPa, and an electrical resistivity of ~70 mΩ cm.

## 1. Introduction

The development of carbon nanotube (CNT) fiber technologies is motivated by the promise of obtaining thread-like micro- and macro-scale structures that carry a significant fraction of the extraordinary mechanical and electrical properties of individual CNTs. The methods of fiber production involve liquid- and solid-state spinning [1] and dielectrophoresis (DEP) [2]. In liquid-state spinning, the CNT suspension is injected through a tiny nozzle, followed by immediate solvent evaporation and formation of the fiber. There are two methods of solid-state spinning: either the synthesized CNT aerogel is spun into a fiber directly in the reaction zone [3], or the pre-grown CNT forest is twisted into a yarn [4]. In the case of DEP, the fiber is drawn from a CNT suspension with an ultra-sharp metal needle while applying an AC voltage between the needle and the substrate where the suspension droplet rests [2]. The properties of the fibers vary greatly according to the CNT sample and the production method. Behabtu *et al* have recently reviewed different liquid/solid-state spun fibers [1]. According to this survey, one of the best CNT-fiber performances (solid-state spun, twisted fiber) was a Young's modulus of 263 GPa and a tensile strength of 3.3 GPa (originally in [5]). The density of the fibers varied from 0.2 to 1 g cm<sup>-3</sup>. For comparison, the tensile strength of high-tensile-strength steel is 2–2.5 GPa (Young's modulus ~200 GPa) [6]. Thus, the strength of CNT-

fibers can be comparable to, or even better than, that of the strongest steels. Taking into account the considerably higher density of steel (~7.8 g cm<sup>-3</sup>), CNT-fibers have extraordinary potential for application in various technologies.

DEP CNT-fibers have been previously shown to have a very high stiffness (Young's modulus 265 GPa) [7]. These fibers were made of short single-walled CNTs (2 μm in length), and the specimens were not processed in any way. The bundles forming the fiber had Young's modulus of 650 GPa, i.e., exceeding that of tungsten carbide. As the nanofiber packing depended on the DEP forces, it was concluded that room exists for further improvement in the stiffness and tensile strength of these fibers [7].

Although excellent mechanical properties have been achieved for CNT-fibers, the best numbers have been obtained for those with nano-scale dimensions. The tensile strength of these fibers has been shown to decrease with increasing diameter [7]. This is expected because the thinner the fiber is, the more closely it approximates an individual nanotube. Similarly, short gauge lengths (1–2 mm instead of the most commonly used 10 mm) provide higher tensile values and a bimodal strength distribution [8]. The lower-strength peak corresponds to the chance occurrence of a defect within the gauge length, and the upper peak to the absence of any such defect, and is therefore referred to as the 'intrinsic strength' [8]. Thus, the technological limitations to producing CNT-fibers

without defects must be overcome to enable these fibers to compete with other materials technologies.

The lowest electrical resistivity reported for neat CNT-fibers is 1.68 m $\Omega$  cm [9]. This is better than those of commercial carbon and carbon fiber, but three orders of magnitude below the value of the best conducting metals. Simple post-treatments, like annealing, have been shown to produce a two-fold improvement in conductivity [9], but more sophisticated approaches are required to achieve further improvements.

The motivation of this work was to characterize the DEP fiber formation process and to demonstrate the performance of as-prepared, unprocessed fibers. We show that by controlling the two key variables of the method—driving voltage and drawing speed—it is possible to control the fiber diameter up to 0.4 mm. The strength and conductivity of the fibers are shown to be sufficient as starting points for further improvements by specific approaches.

## 2. Experimental section

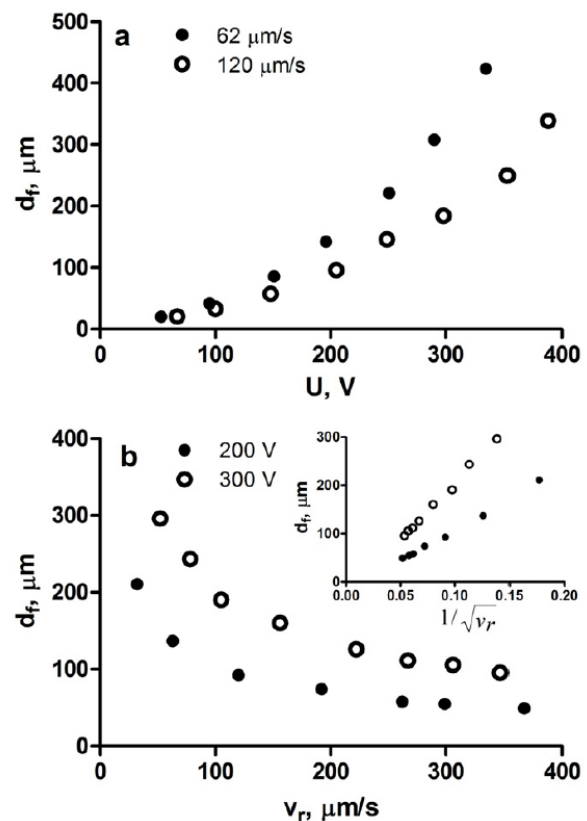
### 2.1. Fiber preparation

Multi-wall carbon nanotubes (MWCNT) were purchased from Sigma-Aldrich (O.D.  $\times$  I.D.  $\times$  L = 7–15 nm  $\times$  3–6 nm  $\times$  0.5–200  $\mu$ m). The CNTs were dispersed in deionized water containing polyvinylpyrrolidone as a surfactant (PVP, average mol. wt 40000, Sigma-Aldrich) and sonicated with a UPS200S (Hielscher) ultrasonic processor for 30 min at 50% amplitude. The PVP, CNTs, and water were mixed at 1:4:1000 w/w/w, respectively. The surfactant was used to stabilize the dispersion for extended periods of time.

The fibers were prepared according to the method described by Tang *et al* [2]. Briefly, the tip of a chemically etched  $\varnothing$ 0.1  $\mu$ m tungsten needle was inserted into a droplet of CNTs suspended in deionized water on a stainless steel plate ( $\varnothing$ 2 cm). Then, an AC voltage was applied between the tungsten tip and the metal plate (0–350 V<sub>pp</sub>, 2 MHz), and the tungsten tip was withdrawn until a CNT-fiber of the desired length was formed. The initial spacing between the needle and plate electrodes (i.e., the height of the droplet) was 3 mm. The retraction of the needle was performed with an NTS-100 nanopositioner (Discovery Technology International).

### 2.2. Characterization of the fibers

Tensile measurements were performed using a self-designed apparatus similar to that in [10], consisting of the nanopositioner, a force transducer (TRI202PAD, Panlab, and FSH02665, Futek), and a side-view long distance CCD camera-microscope. The force transducers were calibrated before the experiments with known weights. The gauge length of the specimens was 15 mm. The CNT-fiber was mounted between the force transducer and the nanopositioner and was fixed at the endpoints with an epoxy adhesive. Displacement recorded by the feedback of the nanopositioner, and force were recorded simultaneously during loading (i.e., the real-time evolution of the stress–strain curve was monitored). Several full-scale pull tests were performed on the force sensor using



**Figure 1.** Fiber diameter as a function of applied voltage (a) and drawing speed (b). Two sets of parameters are shown for each dependence. The inset in (b) represents the linearization according to equation (7) (see text).

a tungsten rod (which is practically undeformable at the given loads) in order to measure the displacement of the sensor itself; and these data were later taken into account in analysis of the stress–strain curves of the CNT-fibers.

The electrical resistivity of the fibers was measured by the two-point probe method. The electrical contacts were applied with a silver paste.

The fiber densities were estimated by measuring their dimensions (by microscopy) and masses (with an analytical balance). For reliable estimations, a suitable amount (5 mg) of the material was weighed. To our knowledge, this is the first direct estimation of the density of DEP CNT-fibers from the material's mass and volume, as earlier studies have used unweighable quantities of the material.

The prepared fibers were examined with a scanning electron microscope (Helios NanoLab 600, FEI).

## 3. Results and discussion

Figure 1 depicts the dependence of the fiber diameter on driving voltage (a) and drawing speed (b). The diameter increases with increasing driving voltage, while the diameter is inversely related to drawing speed. Both results are consistent

with earlier experimental and theoretical works. We briefly describe the theoretical aspects of fiber formation on the basis of earlier studies. The CNT-fiber formation is defined by the DEP and capillary forces and by the concentration of the CNT suspension.

The DEP force makes the CNTs travel to the apex of the needle electrode, while capillary forces cause these CNTs to collapse as a fiber at the surface of the liquid upon retraction of the needle, and the concentration of the CNT suspension determines the availability of CNTs for the process. The time-averaged force acting on a CNT aligned along the electric field line is given by

$$F_{\text{DEP}} = \frac{1}{2}\pi r^2 l \varepsilon_m \text{Re}(K_A) \nabla |E|^2 \quad (1)$$

$$K_A = \frac{\varepsilon_p^* - \varepsilon_m^*}{\varepsilon_m^*} \quad (2)$$

$$\varepsilon^* = \varepsilon - i \frac{\sigma}{\omega}, \quad (3)$$

where  $r$  and  $l$  are the radius and length of a CNT,  $\varepsilon$  is the permittivity ( $\varepsilon_m$ —medium,  $\varepsilon_p$ —particle),  $\sigma$  is the conductivity, and  $\omega$  is the frequency of the electric field. The Clausius–Mossotti factor,  $K_A$ , is related to the complex dielectric constant of the particle ( $\varepsilon_p^*$ ) and that of the medium ( $\varepsilon_m^*$ ) [11–14]. At high frequencies,  $\text{Re}(K_A) \rightarrow (\varepsilon_p - \varepsilon_m)/\varepsilon_m$ . For a cone-plane electrode configuration, the gradient of the square of the magnitude of the electric field is given by

$$\nabla |E|^2 = \nabla |J|^2 \frac{U_{\text{RMS}}^2}{S^3}, \quad (4)$$

where  $U_{\text{RMS}}$  is the root mean square (RMS) voltage of the external applied voltage ( $U_{\text{RMS}} \approx 0.7U_{\text{pp}}/2$ ),  $S$  is the spacing between the needle and plate electrodes, and  $J$  is the field enhancement factor (FEF) [13, 14]. The magnitude of the gradient of FEF squared,  $\nabla |J|^2$ , is large (up to  $10^7$ – $10^8$ ) in the proximity of the apex and decreases rapidly with increasing distance ( $\sim R^{-2.54}$ ) from the apex [13]. The DEP force acting on the CNTs is stronger for longer and thicker CNTs and for those situated closer to the needle apex. We assume that the CNTs are much longer than the curvature radius of the tip, so that the actual dimensions of the tip do not have any significant influence on the DEP force [11] (that assumption is valid, as typically the curvature radius of the tip is  $\sim 30$  nm, while the length of the CNTs is  $0.5$ – $200$   $\mu\text{m}$ ). The force can also be increased by inducing greater electric field intensity gradients, e.g., by applying a higher potential difference between the needle and plate electrodes (the frequency of the electric field is assumed to remain in the range of  $1$ – $10$  MHz that is suitable for the motion of CNTs [11]). The velocity of a CNT moving under the DEP force can be expressed as the quotient of the DEP force and the friction factor of the fluid [11, 14]:

$$v_{\text{CNT}} = \frac{F_{\text{DEP}}}{f} \quad (5)$$

$$f = \frac{3\pi\eta l}{\ln \frac{l}{r}}, \quad (6)$$

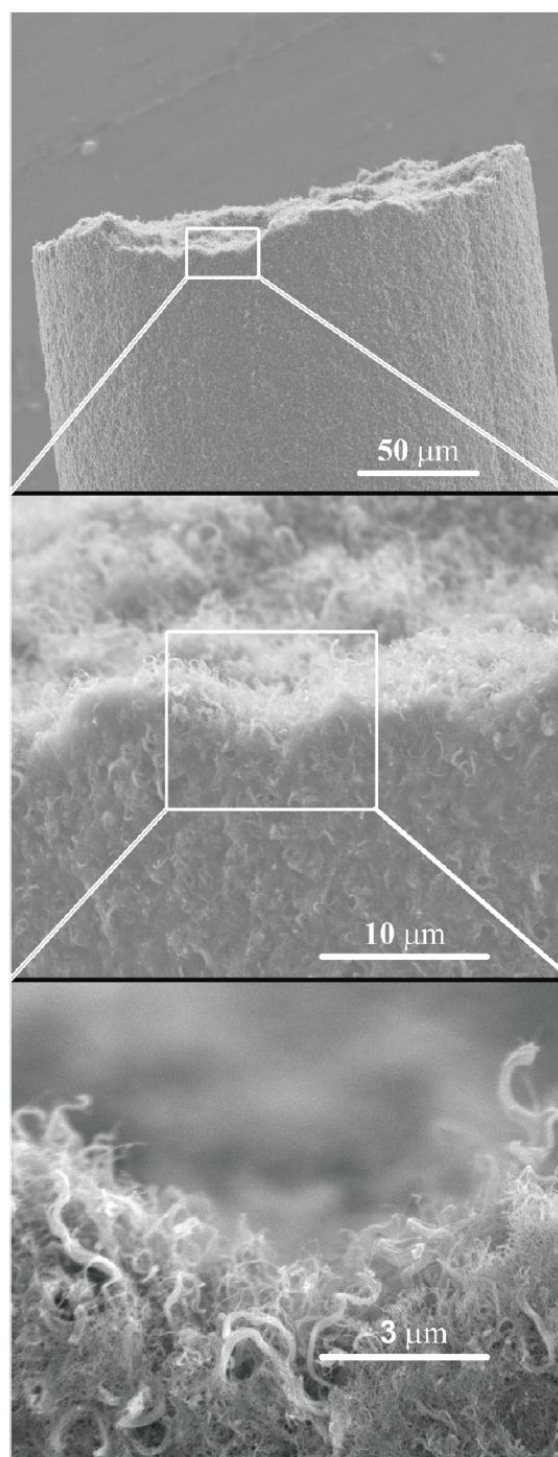
where  $\eta$  is the viscosity of the fluid. It follows from combining equations (1), (5) and (6) that longer (and thicker) CNTs move faster under the DEP force. The other important forces, capillary forces, are determined by the surface tension of the liquid and by the cone angle and wettability of the needle [14]. Put simply, capillary forces ensure that the end of the forming fiber remains in liquid upon the withdrawal of the needle electrode. The capillary force is several orders of magnitude greater than typically applied DEP forces [14]. In fact, the fibers can be drawn even without applying any DEP force at all, as was recently shown by Jang *et al* [15]. This indicates that the capillary force is responsible for the whole process. However, this situation cannot be directly compared to DEP fiber drawing because in this case the influx of the CNTs is different (because the CNTs are not aligned in the absence of an external electric field). Given the practical considerations of DEP fiber drawing, we were interested in coupling the controllable external parameters (i.e., the applied voltage and retraction speed of the needle electrode) to the diameter of the formed fiber. According to [13], this relation is simple. Assuming that all the CNTs attached on the needle merge into a fiber, we have for the number of CNTs in the fiber  $N = n_f \pi r_f^2 v_r$ , where  $n_f$ ,  $r_f$  and  $v_r$  are the CNT density within the fiber, the fiber radius and the retraction velocity of the needle, respectively. On the other hand,  $N$  also equals the number of CNTs approaching the surface of the needle per second. Thus,  $N \sim v_{\text{CNT}}$ . The latter is proportional to the DEP force (see equation (5)) and scales as  $U^2$  ( $U$ —applied voltage). From this, we get for the diameter of the fiber:

$$d_f = \text{Const} \times \frac{U}{\sqrt{v_r}}. \quad (7)$$

The constant in this equation combines different parameters such as the electrical and friction properties of the CNTs and the medium, the dimensions of the CNTs, and the packing density of the CNTs in the fiber. The linear relation of the diameter with the driving voltage was confirmed by Hulman and Tajmar [13]; however, they only observed the voltage range up to  $7$  V (in our work it was up to  $350$  V). They attributed the relatively large scattering of experimental points in their plot to the insufficient control over other parameters that the diameter depends on. The diameter–voltage relationship has also been investigated by Wei *et al* [14]. They obtained an asymptotic curve for the relation, meaning that at some certain voltage ( $\sim 10$  V), the growth of the fiber diameter virtually ceased (up to  $20$  V). They speculated that this discrepancy between the experimental results and theoretical expectations was due to the lack of consideration of random forces present in the solution (thermal Brownian motion and possible fluid motion). These authors concluded that higher voltages ( $>10$  V) should be avoided because they have little effect on the nanofibril dimensions. However, it seems more likely that the actual cause of the asymptotic curve was the ultra-low concentration of the CNT suspension that they used in their experiment— $3$   $\mu\text{g ml}^{-1}$ . If we take the length of a CNT to be  $1$   $\mu\text{m}$  and the diameter to be  $10$  nm (from the discussion in the paper [14]) and the density of CNTs to be  $1.35$   $\text{g ml}^{-1}$  (not provided in the paper,

so we use an approximate value for the density of a single-wall CNT), then at  $3 \mu\text{g ml}^{-1}$ , each  $\sim 35.5 \mu\text{m}^3$  space unit (i.e.,  $\sim 3.3^3 \mu\text{m}^3$ ) contains one nanotube on average. The electric field enhancement factor and consequently the velocity of CNTs under the DEP field (at least  $230 \mu\text{m s}^{-1}$  for the nanotubes of the above-mentioned dimensions [14]) decreases rapidly with the distance from the tip, namely  $\sim R^{-2.54}$  ( $R$  is distance from the apex) [13], so that the velocity of CNTs at e.g.  $1 \mu\text{m}$  from the tip is  $\sim 350$  times greater than that at  $10 \mu\text{m}$  from the tip. Therefore, in this particular case the depletion of CNTs in the proximity of the tip may not have been compensated for by their influx even at very low applied voltages. However, in our case the concentration of the CNT suspension was  $4 \text{ mg ml}^{-1}$ ,  $\sim 1300$  times higher than that in [14], meaning that the corresponding space unit occupied by one CNT would be  $\sim 0.3^3 \mu\text{m}^3$ , less than the length of the CNT ( $1 \mu\text{m}$  in this hypothetical scenario, and up to  $200 \mu\text{m}$  in our experiment). Therefore, in this case the concentrated suspension of CNTs forms a continuous flow toward the tip, and the depletion of CNTs cannot occur. In contrast to [14], we obtained an upwardly bent curve of diameter versus voltage (figure 1(a)). We attribute this to the simplifications used in constructing equation (7), of which the most significant one is presumably the omission of the effect of the concentration of the CNT suspension. Consequently, the number of CNTs in the fiber is proportional not only to the velocity of the CNTs, but also to their concentration in the vicinity of the tip, i.e.  $N \sim v_{\text{CNT}} \times c_{\text{CNT}}$ . This concentration is greater than the bulk (initial) concentration of the CNTs, and depends on the applied voltage [16]. Thus, the slope (Const) in equation (7) actually contains a voltage-dependent variable (i.e.  $c_{\text{CNT}} = f(U)$ ), thereby corrupting the linear relationship of the fiber diameter upon the applied voltage. Although detailed clarification of the physical nature of the phenomenon lies beyond the scope of the current research, a semi-empirical relation  $d_f \sim U^k$  describes the relation between the diameter and voltage. The coefficient  $k = 1.6$  was found from a least square fit of our experimental data points, reflecting the experimental conditions during the formation of the fibers. As of now the concentration gradients evolving in CNT suspensions subjected to high-gradient AC electric fields have remained unattended in the literature. On the other hand, the fiber's diameter–drawing speed relationship corresponds very well to equation (7) (figure 1(b)). An earlier study asserted that the drawing speed ( $15\text{--}300 \mu\text{m s}^{-1}$ ) affects the fiber diameter, although not dramatically [17]. We cannot dispute this statement, because the corresponding dependences were not presented in the paper. However, as the voltages used in that work were low ( $10 \text{ V}_{\text{pp}}$ ), the fibers were very thin ( $\varnothing 200 \text{ nm}\text{--}2 \mu\text{m}$ ) and so the diameter estimation might have been less accurate, resulting in the higher scattering of the measurement points.

Figure 2 presents an SEM image of a CNT-fiber. The material appears very porous and thus cannot exhibit a high tensile strength. However, this high porosity might enable valuable applications such as gas absorbers or electrodes. Figure 3 depicts the fiber's tensile strength dependence (a) on its diameter, varied either by voltage or by retraction speed, and typical stress–strain curves for the fibers (b). It



**Figure 2.** SEM micrograph of a CNT-fiber. The fiber was broken in a tensile test prior to imaging to reveal its inner structure.

is interesting to note that in the case of the speed-varied fibers there is a correlation between diameter and strength, i.e. thicker fibers are weaker. A similar tendency has been

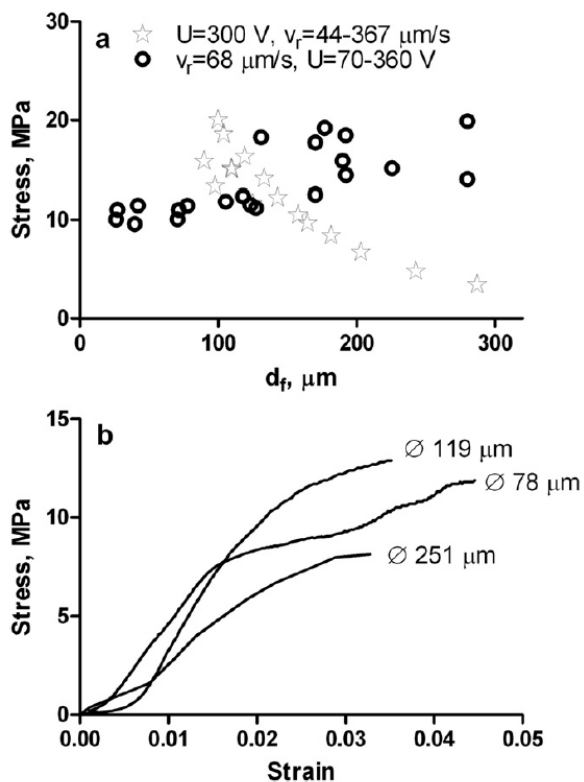


Figure 3. (a) Tensile strength relative to the fiber diameter, varied either by voltage ( $\circ$ ) or retraction speed ( $\star$ ), and (b) samples of the stress-strain curves of the fibers across the diameter range.

reported for dry-spun CNT-fibers by Deng *et al* [18]; they concluded that in fibers with larger diameters there are more defects and weak CNT end-to-end joints and thus the fibers are broken more easily at lower load compared to smaller diameter fibers. In the case of voltage-varied fibers there is no such correlation. This implies that the applied voltage affects the packing of the CNTs in the fiber. The relatively high scattering in strength seems to be characteristic to CNT-fibers in general. Beyerlein *et al* reported two sources of fiber strength variation: the strength of the constituent CNTs and the inhomogeneous fiber micro- or nano-structure [19]. References [18, 19] conclude that fibers prepared at the very same conditions could differ in void space distribution and local packing density induced in the fiber fabrication process; i.e. there are inherent strength variations also for fibers of the same diameter. Characteristically of carbon fibers in general, the material had low strain ( $\sim 4\%$ ). The Young's moduli (i.e. the slopes of the linear regions of the stress-strain curves) of the fibers were 0.5–3 GPa. The densities of the fibers were obtained for three sets of preparation parameters: (1)  $v_r = 57\ \mu\text{m s}^{-1}$ ,  $U = 155\text{ V}$ , (2)  $v_r = 57\ \mu\text{m s}^{-1}$ ,  $U = 255\text{ V}$ , and (3)  $v_r = 112\ \mu\text{m s}^{-1}$ ,  $U = 255\text{ V}$ ; the densities were 0.30, 0.36, and  $0.34\ \text{g cm}^{-3}$ , respectively. This suggests that the fiber density might be somewhat affected by the applied voltage, but the differences between the obtained numbers are not clear enough to confirm that. However, such a relation would be

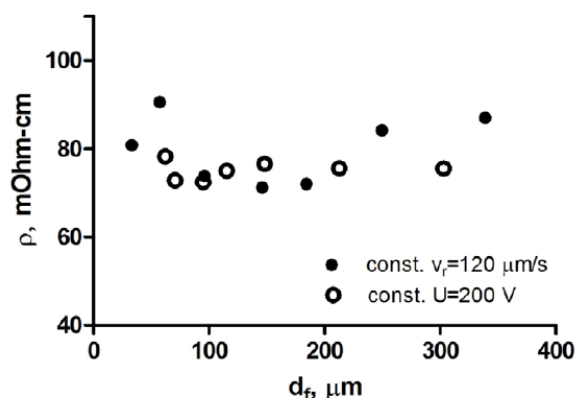


Figure 4. The electrical resistivity of the fibers relative to the fiber diameter, varied either by voltage ( $\bullet$ ) or by retraction speed ( $\circ$ ).

in accordance with the tensile measurements, as denser fibers would contain more CNTs and, consequently, exhibit higher interfacial friction. The electrical resistivity of the fibers at room temperature was  $\sim 70\ \text{m}\Omega\ \text{cm}$ , which is of the same order of magnitude as that reported for other CNT-fibers [1]. The electrical resistivity did not depend on the fiber diameter regardless of the diameter variation method used, i.e. voltage or retraction speed (figure 4). Typically, the resistivities of the CNT-fibers are several orders of magnitude higher than those of individual CNTs. Li *et al* suggested that the contact resistances at the interfacial connections of CNTs play a significant role in the conduction of a CNT-fiber [9]. Consequently the fiber preparation parameters, retraction speed and applied voltage, have little effect on these interfacial connections in terms of affecting the electrical conductivity.

#### 4. Conclusions

The formation mechanism of dielectrophoretic CNT-fibers was studied, with the results indicating that the fiber diameter is controlled by the external preparation parameters such as driving voltage and drawing speed. Both parameters affected the diameter in accordance with theoretical predictions over a wide range of variables (driving voltage up to  $350\ \text{V}_{\text{pp}}$ , drawing speed down from  $400\ \mu\text{m s}^{-1}$ ). The magnitude of the applied voltage seemingly contributes to the mechanical strength of the fibers, but has no significant effect on their electrical resistivity. This work represents the first report of thick (up to  $\sim 0.4\ \text{mm}$ ) CNT-fibers, and in principle there are no restrictions prohibiting a further increase in the diameter by choosing appropriate preparation parameters. This achievement could expand the possible uses of CNT-fibers, and also suggests that the fiber fabrication process could be scaled up for certain applications, such as the design of gas absorbents and nanoporous electrodes.

#### Acknowledgments

This work was supported by the Estonian Competence Centre Programme (grant EE29996), Estonian Science Foundation grant nos 8428, 8420, and the European Eurocores Project

'Nanoparma'. The authors would also like to acknowledge Dr Martin Timusk for helpful discussions.

## References

- [1] Behabtu N, Green M J and Pasquali M 2008 *Nano Today* **3** 24
- [2] Tang J, Gao B, Geng H Z, Velez O D, Qin L C and Zhou O 2003 *Adv. Mater.* **15** 1352
- [3] Li Y L, Kinloch I A and Windle A H 2004 *Science* **304** 276
- [4] Zhang M, Atkinson K R and Baughman R H 2004 *Science* **306** 1358
- [5] Zhang X F *et al* 2007 *Adv. Mater.* **19** 4198
- [6] Izumida H, Kawabe N, Takamura S, Morita H and Murai T 2005 *SEI Techn. Rev. No. 60* 24
- [7] Zhang H, Tang J, Zhu P W, Ma J and Qin L C 2009 *Chem. Phys. Lett.* **478** 230
- [8] Koziol K, Vilatela J, Moisala A, Motta M, Cunniff P, Sennett M and Windle A 2007 *Science* **318** 1892
- [9] Li Q W *et al* 2007 *Adv. Mater.* **19** 3358
- [10] Xiao T, Ren Y, Liao K, Wu P, Li F and Cheng H M 2008 *Compos. Sci. Technol.* **68** 2937
- [11] Dimaki M and Bøggild P 2004 *Nanotechnology* **15** 1095
- [12] Kim J E and Han C S 2005 *Nanotechnology* **16** 2245
- [13] Hulman M and Tajmar M 2007 *Nanotechnology* **18** 145504
- [14] Wei H, Craig A, Huey B D, Papadimitrakopoulos F and Marcus H L 2008 *Nanotechnology* **19** 455303
- [15] Jang E Y, Kang T J, Im H, Baek S J, Kim S, Jeong D H, Park Y W and Kim Y H 2009 *Adv. Mater.* **21** 4357
- [16] Kumar A, Acrivos A, Khusid B and Jacqmin D 2007 *Fluid Dyn. Res.* **39** 169
- [17] Ma J, Tang J, Zhang H, Shinya N and Qin L C 2009 *ACS Nano* **3** 3679
- [18] Deng F, Lu W, Zhao H, Zhu Y, Kim B-S and Chou T-W 2011 *Carbon* **49** 1752
- [19] Beyerlein I J, Porwal P K, Zhu Y T, Hu K and Xu X F 2009 *Nanotechnology* **20** 485702



# TÄNUKIRI

**ROBERT MONONEN**

Tunnustan

loodusteaduste ja tehnika valdkonnas  
rakenduskõrgharidus- ja bakalaureuseõppe  
üliõpilaste astmes  
2010. a üliõpilaste teadustööde riiklikul  
konkursil osalenud

konkursitöö „Dieleketroforeetiliste  
süsiniknanotorufiibrite mehaaniliste omaduste  
karakteriseerimine“ eest.

  
Tõnis Lukas  
minister

15. detsember 2010  
Tartu

Haridus- ja Teadusministeerium

### 9.3 Tõend osalemisest rahvusvahelisel konverentsil „TNT2011“



Tenerife – Canary Islands (Spain)  
November 21, 2011

This is to certify that

**Robert Matias Mononen**

from

University of Tartu, (Estonia)

has presented a poster entitled: “Enhanced tensile strength of thick dielectrophoretic carbon nanotube fibers by TiO<sub>2</sub> infiltration” – **Authors** (Robert Matias Mononen, Margo Plaado, Jaan Aarik, Lauri Aarik, Rünno Lõhmus, Ilmar Kink, Kristjan Saal) at TNT2011 International Conference (Tenerife – Canary Islands-Spain, November 21-25, 2011) .

On behalf of the Organising Committee



Dr. Antonio Correia  
Phantoms Foundation, Spain

#### TNT2011 Local Organising Committee


Phantoms Foundation - Calle Alfonso Gomez 17 / Planta 2 - Loft 16 / 28037 Madrid (Spain) - www.phantomsnet.net

## 9.4 Konverentsi „TNT2011“ poster

### Enhanced tensile strength of thick dielectrophoretic carbon nanotube fibers by TiO<sub>2</sub> infiltration



Robert Matias Mononen<sup>1,2</sup>, Margo Plaado<sup>1,2</sup>, Jaan Aarik<sup>1</sup>, Lauri Aarik<sup>1</sup>, Rünno Lõhmus<sup>1,2</sup>, Ilmar Kink<sup>1,2</sup>, Kristjan Saal<sup>1,2</sup>



<sup>1</sup>Institute of Physics, University of Tartu, and <sup>2</sup>Estonian Nanotechnology Competence Centre, 142 Riia Street, 51014 Tartu, Estonia

#### Introduction

The development of carbon nanotube (CNT) fiber technologies is motivated by the promise of obtaining thread-like micro- and macro-scale structures that carry a significant fraction of the extraordinary mechanical and electrical properties of individual CNTs. Properties of fibers based on CNT-s that are shorter than the fiber itself evidently depend on the sticking of CNT-s to each other. One possibility to strengthen a fiber is to use a compound which ensures sufficient bonding of individual CNT-s to their closest neighbors. Inorganic compounds that would result in sufficiently strong bonding of CNT-s, be stable at high temperatures and simultaneously protect CNT-s, e.g. in oxidizing ambient, can be synthesized by atomic layer deposition (ALD). Earlier the ALD method has been applied for marked enhancement of mechanical properties of biological fibers [1] but, in principle, a similar approach should allow strengthening of artificial (inorganic) fibers as well. Therefore in this work, we investigate the effect of ALD processing on CNT-fibers.

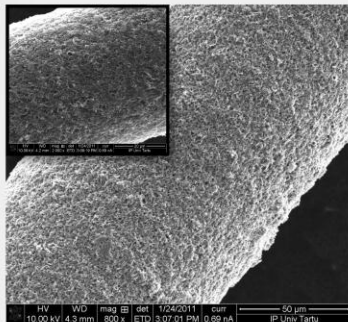


Figure 1: SEM image of a TiO<sub>2</sub> infiltrated CNT-fiber; inset: untreated CNT-fiber.

#### Materials and Methods

Multi-wall carbon nanotubes were purchased from Sigma-Aldrich (O.D. × I.D. × L = 7–15 nm × 3–6 nm × 0.5–200 μm). For fiber preparation, we use dielectrophoresis (DEP), the fiber is drawn from a CNT suspension with an ultrasharp metal needle while applying an AC voltage between the needle and the substrate where the suspension droplet rests. Polarized neutral particles with high dipole moment in non-uniform electric field are attracted to the metal tip, where the electric field is stronger.

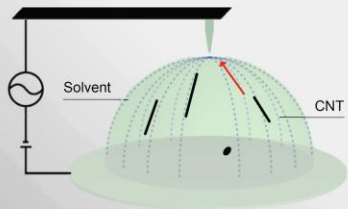


Figure 2: Schematic representation of a dielectrophoresis setup designed for preparation of the CNT-fibers.

The ALD method is based on successive surface reactions and for this reason allows uniform coating of porous materials as well as nanodimensional wires and trenches with thin films. The thin TiO<sub>2</sub> films are deposited on thick DEP CNT-fibers [2] framework from TiCl<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O [3] using a flow-type low-pressure ALD reactor [4]. Film thickness was measured from reference samples of Si(1 0 0) substrates.

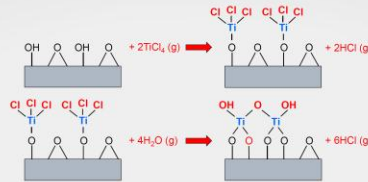


Figure 3: Schematic of a single ALD cycle.

Tensile measurements were performed using a self-designed apparatus consisting of the nanopositioner and a force transducer. The CNT-fiber (gauge length was ~15 mm) was mounted between the force transducer and nanopositioner and fixed at the endpoints with an epoxy adhesive. Displacement and force were recorded simultaneously during loading (i.e., the real-time evolution of a stress-strain curve was monitored) [2].

The microstructure of the fibers and presence of the infiltrated TiO<sub>2</sub> inside the treated fibers was examined using a scanning electron microscope (SEM) (Helios NanoLab 600, FEI) equipped with a focused ion beam (FIB) and energy-dispersive x-ray spectrometer (EDX). For high-resolution characterisation of the fibers a transmission electron microscope (TEM) was used.

#### Results

The performance of untreated thick CNT-fibers is as follows: a density of ~0.35 g cm<sup>-3</sup>, a tensile strength of ~6 MPa, a Young's modulus of ~1 GPa, and an electrical resistivity of ~70 mΩ cm. The TiO<sub>2</sub> coating increase their tensile strength and Young's modulus, while the inner texture of the CNT-fibers remains virtually intact.

#### Stress-strain curves for CNT-fibers

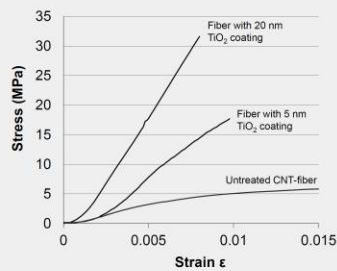


Figure 4: Samples of the stress-strain curves of the untreated and TiO<sub>2</sub> infiltrated CNT-fibers.

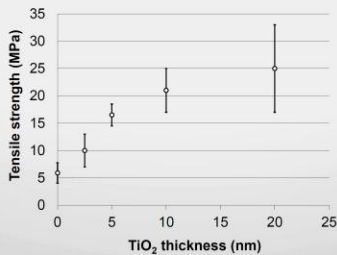


Figure 5: Tensile strength of the CNT-fibers relative to the thickness of the TiO<sub>2</sub> coating.

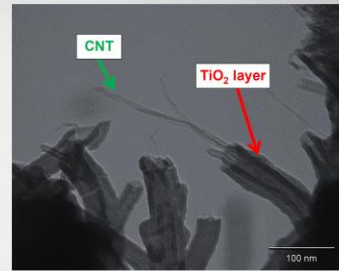


Figure 6: TEM image of a TiO<sub>2</sub> infiltrated CNT-fiber.

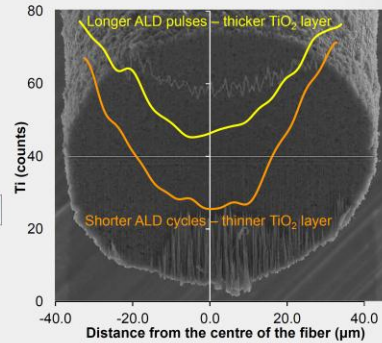


Figure 7: SEM image of a TiO<sub>2</sub> infiltrated CNT-fiber etched by FIB. Element concentration data from EDX analysis was scanned along the fiber cross-section. TiO<sub>2</sub> thoroughly infiltrates the CNT-fiber and its thickness depends of ALD cycles.

#### Conclusion

The performance of treated fibers is outstanding, as the TiO<sub>2</sub> coating of 10 nm thickness (estimated from TEM pictures) provides up to fivefold increase in their tensile strength and Young's modulus, while the inner texture of the fibers remains virtually intact. High-resolution electron microscopy and elemental analysis reveal that the ALD parameters can be adjusted so that the TiO<sub>2</sub> coating thoroughly infiltrates the CNT-fiber, yielding thin layer of TiO<sub>2</sub> on the CNT framework that constitutes the fiber. Thus, the structure and porosity of the initial fiber is largely maintained. We propose the ALD-coating infiltration method being effective and perspective alternative in developing novel lightweight and mechanically strong CNT based materials.

#### References

- [1] S.-M. Lee, E. Pippel, U. Gösele, C. Dreshach, Y. Qin, C.V. Chandran, T. Bräuniger, G. Hause, M. Knez, Science 324 (2009) 488
- [2] M. Plaado, R. M. Mononen, R. Lõhmus, I. Kink, K. Saal Nanotechnology 2011, 22, 305711
- [3] J. Aarik, A. Aidla, H. Mändar, T. Uustare, Appl. Surf. Sci. 172 (2001) 148
- [4] J. Aarik, A. Aidla, A.-A. Kiisler, T. Uustare, V. Sammelselg, Thin Solid Films 340 (1999) 110.

#### Acknowledgment

This work was supported by the Estonian Science Foundation grant no 8420, 8428, Estonian targeted research project SF0180058s07, Estonian Centre of Excellence MESO, Eurocores Fanas Nanoparma Program and by the Estonian Nanotechnology Competence Center.

Corresponding author: mononen@fi.tartu.ee

## 9.5 Tunnistus talvekoolist „Nanotribology: Theory and applications“



# Grade transcript

**Robert Mononen**

Born 1 September 1987 has at the Technical University of Denmark passed the following PhD courses:

Year	ECTS points		7-grades-scale	ECTS
W11	5.0	Nanotribology: Theory and applications	PA	

The scale of marks used is:

- 7-grades-scale with the marks: -3 00 02 4 7 10 12
- PA/FA for passed/failed.

Kgs. Lyngby 8 February 2012

  
Pia Christoffersen  
Clerk

## 9.6 TÜ Füüsika Instituudi üliõpilasstipendiumi konkursi diplom



Tartu Ülikool · FÜÜSIKA INSTITUUT  
INSTITUTE OF PHYSICS · University of Tartu

# *DIPLOM*

TÜ Füüsika Instituut tunnustab  
üliõpilasstipendiumiga (50 eurot)

*Robert Matias Mononeni*

(juhendaja Margo Plaado)

Konkursikomisjoni  
liikmed

Tartus,  
9.mail 2012.a.