

TARTU ÜLIKOOL
Füüsika-keemiateaduskond
Orgaanilise ja bioorgaanilise keemia instituut
Füüsika instituut

MADIS PAALO

**SÜSINIKNANOTORUDEGA DOPEERITUD OKSIIDSETE FIIBRITE
VALMISTAMINE**

Magistritöö orgaanilise keemia erialal

Juhendajad: dots. UNO MÄEORG
Dr. TANEL TÄTTE

Tartu 2007

Sisukord

1.Sissejuhatus	6
2. Kirjanduse ülevaade	8
2.1. Nanotorud	8
2.1.1. Süsiniku ajalugu ja nanotorude avastamine.....	8
2.1.2. Erinevad süsiniku struktuurid ja defektivabad ühekihilised nanotorud.....	9
2.1.3. Nanotorude elektrilised omadused.....	12
2.1.4. Nanotorude optilised ja optoelektronilised omadused.....	14
2.1.5. Nanotorude mehaanilised omadused.....	17
2.1.6 Nanotorude keemilised omadused, oksüdeerimine ja derivatiseerimine.....	18
2.1.7. Nanotorude märgamine ja täitmine.....	18
2.1.8. Adsorptsioon ja laenguülekanne.....	19
2.1.9. Nanotorude oksüdeerimine ja funktsionaliseerimine.....	19
2.1.10. Nanotorude edasine funktsionaliseerimine ja derivatiseerimine.....	23
2.2. SWCNT-ega dopeeritud fiibrid	26
2.2.1. Fiibrite valmistamine CNT sünteesil.....	26
2.2.2. CNT fiibrite valmistamine elektroforeetilisel meetodil.....	27
2.2.3. Traditsionaalsed fiibritõmbamise meetodid.....	28
2.2.4. Sulast olekust tõmmatud SWCNT fiibrid.....	31
2.2.5. SWCNT fiibri tõmbamine vedelikust.....	32
2.2.5.1. SWCNT/vedelkristall polümeerkomposiitfiibrid.....	32
2.2.5.2. SWCNT/detergent dispersioonist valmistatud fiibrid.....	33
2.2.5.3. SWCNT/Superhappe dispersioonist valmistatud fiibrid.....	37
2.3. Sool-geel meetodil valmistatavad fiibrid	40
2.3.1. Sool-geel tehnoloogia.....	41
2.3.2. Põhilisi homometalliliste alkoksiidide sünteesimeetodeid.....	42
2.3.3. Alkoksiidide hüdrolyüs.....	44
2.3.4. Geelistumise protsessid.....	45
2.3.5. Polümeersest geelist fiibri tõmbamine.....	45

3. Eksperimentaalne osa	48
3.1. Kasutatud ainete füüsikalised omadused.....	48
3.2. Kasutatud ainete puhastamine ja kuivatamine.....	49
3.3. Sn(OBu) ₄ süntees.....	50
3.4. Sn(OPr) ₄ süntees.....	51
3.5. SWCNT-e lahustamine kloroformis.....	51
3.6. Sn(OPr) ₄ polümeriseerimine SWCNT-e lisamisega.....	52
3.7. Sn(OBu) ₄ polümeriseerimine.....	52
3.8. Ti(OEt) ₄ polümeriseerimine.....	53
3.9. Fiibrite valmistamine.....	53
3.10. Fiibrite järeltöötlus.....	53
3.11. Fiibrite manipuleerimise tehnoloogia.....	54
3.12. Kujutise saamine fiibritest TEM-i abil.....	55
3.13. Fiibrite elektrijuhtivuse mõõtmine.....	58
4. Arutelu	59
5. Kokkuvõtte	66
6. Järeldused	67
7. Summary	68
8. Kasutatud kirjandus	69
9. Lisad.....	73
9.1. Väljavõte V.Reedo bakalaureusetööst tina(IV)butoksiidi polümerisatsiooni kohta.....	73
9.2. Sb-doped tin oxide tips and their use as sensors of tunnelling/tunnelling induced light hybrid microscopy.....	75
9.3. Formation of the Needle for Near Field Optical Microscope. Theoretical Simulation.....	77
9.4. Preparation of Sb Doped SnO ₂ SPM Tips and their Use as Transparent Probes in STM Induced Light Hybrid Microscopy.....	78
9.5. Sb doped SnO ₂ SPM tips and their use as transparent probes in STM induced light hybrid microscopy.....	79
9.6. Preparation of oxide fibres doped with oriented carbon nanotubes.....	85

9.7. Pinching of alkoxide jets—a route for preparing nanometre level sharp oxide fibres.....	87
9.8. Preparation of structured sol–gel films using tape casting method.....	92
9.9. Sol-Gel Derived SnO ₂ Nanometric Fibers.....	97
9.10. Preparation of semi-1D transition metal oxide structures.....	102

Töös kasutatud lühendid:

PMMA	polümetüülmetakrülaad
SWCNT	ühekihilised süsiniknanotorud
MWCNT	mitmekihilised süsiniknanotorud
TEM	transmissioon elektronmikroskoop
STM	skaneeriv tunnelmikroskoop
SEM	skanneeriv elektronmikroskoop
UV-VIS-NIR	ultraviolet-nähtav-lähiiinfrapuna
CNT	süsiniknanotorud
DDQ	2,3-dikloro-5,6-ditsüano-1,4-bensokinoon
FTIR	Fourier transformatsioon infrapunaspektroskoopia
DRIFTS	difuusse peegeldusega Fourier transformatsioon infrapunaspektroskoopia
XPS	röntgen fotoelektronspektroskoopiat
THF	tetrahydofuraan
HiPco	kõrgrõhu-süsinikmonooksiid meetod süsiniknanotorude sünteesimiseks
CVD	keemiline aurufaasist sadestusmeetod
DMF	n,n-dimetüülformamiid
PPTA	polüfenüleenitereftalamiid
SDS	naatriumdodeküülsulfaat
PMMA	polümetüülmetakrülaati
PP	polüpropüleen
PBO	polüphenüleenbensoksobistiasool
PPA	polüfosforhappes
PAN	polüakrüülnitriili
PVA	polüvinüülalkohol

1.Sissejuhatus

Kui 20. sajandil oli peamiseks konstruktsioonimaterjaliks teras, siis millest ehitatakse majad, autod, lennukid ning elektroonikaseadmed 21. sajandil? On põhjust oletada et süsinikust. Süsiniku kõige tugevama struktuuri, nanotoru, mehaanilised omadused on terasest kümneid kordi paremad. Inimkonna võime nanotorude omadusi rakendada võiks viia mitmete seni kättesaamatute ja ulmelisena tunduvate rakendusteni (n:kosmoselift, nanorobotid).

Kuniks aga nanotorusid ei ole võimalik toota sellises mahus nagu terast (eelmise sajandi lõpus 780 miljonit tonni aastas), oleks lahenduseks erinevad nanotorukomposiitmaterjalid. On ju teada, et võrreldes puhta rauaga annab ka terasele tema iseloomulikud omadused 0,02% kuni 1,7% süsinikusisaldus. Uuringud on näidanud, et isegi keskajal valmistatud legendaarne Damaskuse teras sisaldab süsiniknanotorusid, andes mõõkadele erakordse teravuse ja tugevuse [1].



Joonis1. Damaskuse terasest taskunuga.

Kuigi teras on paljudes valdkondades põhiline toormaterjal, on mitmetes valdkondades teras asendunud plastikute ja sünteetiliste materjalidega. Näiteks DuPont™-i Kevlarit® (fiibreid), mille tõmbetugevus on terasest peaaegu 10 korda suurem, kasutatakse kuulivestide, kaitseriietuse, tulekindlate madratsite, kuulikindlate masinate, lennukiosade ja tornaadovarjendite valmistamiseks [2].

On näidatud, et tuntud polümeerfiibrite (polüüretaani, PMMA) dopeerimisel nanotorudega, paranevad fiibrite mehaanilised omadused ning materjalid omandavad elektrijuhtivuse [3]. Mehaaniliste omaduste ja elektrijuhtivuse paranemist põhjendatakse fiibri tõmbamisel orienteeruvate nanotorudega. Tööstuslikult toodetavate fiibermaterjalide dopeerimine süsiniknanotorudega on üks võimalus viia nanotorud igapäevastesse rakendustesse.

Sellised fiibrid leiaksid kasutust näiteks elektroonikas elektrijuhtidena, mehaaniliselt tugevaks kangaks kootuna või riidekangas elektri ning soojusjuhtidena.

Polümeerfiibrite puuduseks on optilise läbipaistvuse puudumine, mis on hädavajalik näiteks optoelektronilistes lahendustes. Head optilised omadused on erinevatel metallioksiididel (n: SiO₂, SnO₂, TiO₂ jne). Paljudest oksiidsetest materjalidest ei ole aga klassikaliste fiibritõmbamise meetoditega võimalik fiibreid tõmmata, sest oksiidid lagunevad enne sulamistemperatuurini jõudmist. Selliste oksiidide fiibriks töötlemisel kasutatakse sool-geel tehnoloogiat, mille eeliseks on lihtne meetodika ja suhteliselt madal töötemperatuur.

Siiani on valmistatud sool-geel meetodil peamiselt nanotorudega dopeeritud ränioksiid klaasmaterjale [4-5] (kiled, pulbermaterjalid), kuid metallioksiididest nanotorudega dopeeritud keraamilisi objekte on valmistatud vähe [6] ning fiibreid ei ole üldse valmistatud.

Meie uurimisgrupi poolt on varasemalt 2002.a. publitseeritud uurimistöö, kus käsitleti antimoniga legeeritud tina(IV)oksiidi saamist sool-geel meetodil. Vastav uurimus oli esimene, milles käsitleti sool-geel meetodika kasutamist teravikmikroskoopia sensorite saamisel. Esmakordselt sünteesiti pooljuhtteravik, mis oli samaaegselt nii elektritjuhtiv, kui ka läbipaistev. Käesolev magistr töö on edasiarendus autori bakalaaurusetööst, mis käsitles sool-geel meetodil saadavate tinaoksiidteravike parameetrite sõltuvust valmistamistingimustest.

Käesoleva töö eesmärgiks seati SWCNT-ga dopeeritud sool-geel fiibrite sünteesiks sobiliku meetodika väljatöötamine ja sünteesitud fiibrite elektriliste ja optiliste omaduste hindamine. Fiibrite sünteesimeetodika väljatöötamisel varieeriti käesolevas töös põhiliselt: lähtealkoksiidi [M-(OR)₄; M-Ti, Sn; OR – Bu, Pr, Et], nanotorude kontsentratsiooni, kuumutusrežiime ja kuumutusatmosfääri.

2. Kirjanduse ülevaade

2.1. Nanotorud

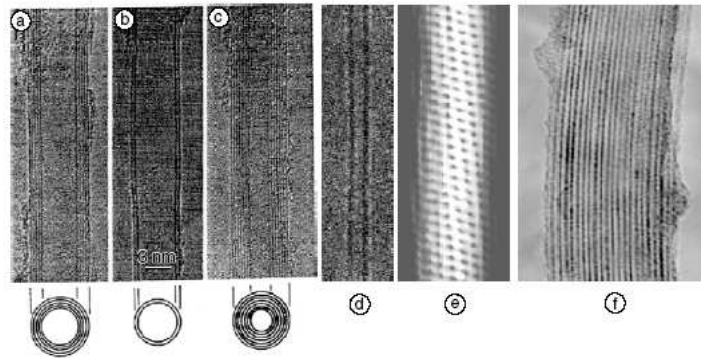
2.1.1. Süsiniku ajalugu ja nanotorude avastamine

Vaatamata asjaolule, et süsinik ei ole levinuim element maakeral, moodustades vaid 0,20 % maakera massist, ega ka mitte universumis, on ta kogu elava looduse aluseks. Nagu on täheldanud keemik ning kirjanik Primo Levi[7]: süsinikku iseloomustab omadus end kergesti teiste süsinike ja teiste kergete aatomitega seostuda, kulutades selleks minimaalselt energiat. See süsiniku omadus on aluseks kogu orgaanilisele keemiale, mis omakorda on aluseks biokeemiale ja elule maakeral.

Esimest korda mainib sõna „süsinik“ oma töödes 1789 aastal Antoine Laurent Lavoisier. Sajand hiljem aktsepteeriti keemikute poolt koos Dmitri Mendelejevi poolt loodud elemente klassifitseeriva tabeliga, süsinik kui element. Mistscherlich'i loodud polümorfismi kontseptsiooni abil identifitseeriti 19. sajandil süsiniku looduslikud vormid grafiit ja teemant. Peale röntgenifraktsioonanalüüsi kasutuselevõttu 1912 aastal suudeti kindlaks teha kaks kristallvõre tüüpi: kuubilise teemandi ja heksagonaalse grafiidi kristallvõre tüübid [8].

Peale teist maailmasõda on üleüldine huvi süsinikühendite ja süsiniku polümorfismi vastu kasvanud ning uuritud on erinevaid süsiniku vorme. 1985 aastal avastati suur grupp suletud ahelaga sfäärilisi süsinikumolekule, nende hulgas ka molekul C_{60} , mida hakati nimetama fullereeniks [9]. 1991 aastal tegi Iijima kindlaks mitmekihiliste süsiniknanotorude (ing. *MultiWall Carbon NanoTubes* (MWCNT)) olemasolu [10] ning peagi, 1993 aastal, avastati paralleelselt kahe töögrupi, Iijima[11] ja Bethune[12] poolt, ka nn. ühekihilised süsiniknanotorud (ing. k. *Single Wall Carbon NanoTube* (SWCNT)). Siinkohal peab märkima, et juba enne Iijima ja teiste töögruppide avastusi 90`ndate alguses, oli täheldatud mitmesuguste nanofilamentide ja süsiniknanokristallide olemasolu (1952 a. Radushkevich ja Lukyanovich [13], 1976 a. Oberlin, Endo ja Koyama [14], 1981 a. grupp Ukraina teadlasi [15] ja 1987 a. patent Tennenti nimel [16]). Hoolimata eelnevate artiklite olemasolust, juhtis Iijima esmakordselt üldsuse tähelepanu nanotorude unikaalsetele omadustele ja nende rakenduslikele võimalustele ning omandas sellega

nanotorude avastaja tiitli. Tänapäevaks on kindlaks tehtud juba rohkemate süsinikustruktuuride olemasolu. Olgu näiteks toodud TEM kujutis joonisel 2, millel on näha 1996 aastal Thessi töögrupi poolt avastatud ühekihiliste nanotorude köis (ing.k. *SWCNT rope*).

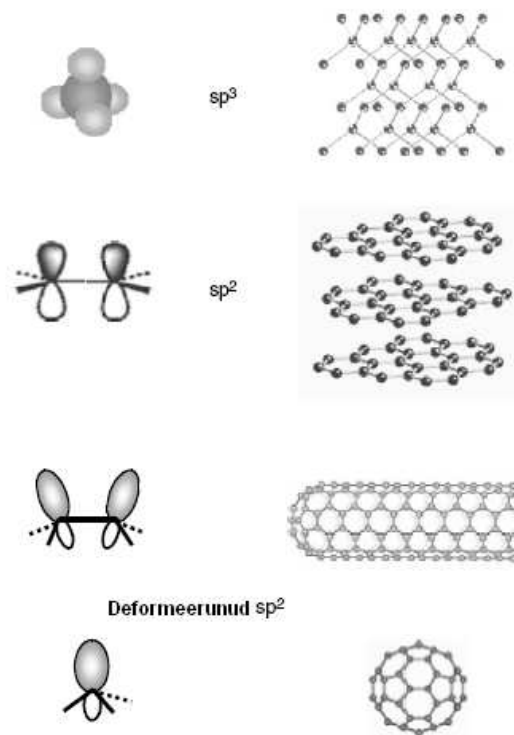


Joonis 2. Homogeensed heksagonaalse struktuuriga nanotorud: (a),(b) ja (c) on 1991 aastal Iijima poolt mõõdetud TEM kujutised mitmekihilistest nanotorudest [10], (d) on 1993 aastal sama töögrupi poolt mõõdetud TEM kujutis ühekihilisest nanotorust [11,12], (e) aatomlahutusega STM kujutis ühekihilisest nanotorust ja (f) 1996 aastal Thessi poolt mõõdetud TEM kujutis ühekihilise nanotoru köiest (*SWCNT rope*)[17].

2.1.2. Erinevad süsiniku struktuurid ja defektivabad ühekihilised nanotorud

Et mõista nanotorude struktuuri ja omadusi, tuleb esmalt arvesse võtta seotud süsiniku aatomi omadusi. Süsiniku aatomil on kuus elektroni, millest kaks täidavad 1s orbitaali. Ülejäänud neli täidavad teemandis, grafiidis ning nanotorus ja fullereenis vastavalt sp^3 , sp^2 või sp hübriidorbitali (joonis 3). Kui grafiidi leht rullida nanotoruks, deformeeritakse sp^2 hübriidorbitaalid. Selline sp^2 hübriidorbitaalide deformeerumine ja π -orbitalide delokaliseerumine toru pinnal annavadki nanotorudele unikaalse mehaanilise tugevuse, elektri- ja soojusjuhtivuse ning keemilise ja bioloogilise aktiivsuse [18].

Teemandis [19] asuvad kõik süsiniku neli valentselektroni sp^3 hübriidorbitaalil ja moodustavad neli omavahel võrdset σ kovalentset sidet mis on seotud nelja süsiniku aatomiga neljas tetraeedrilises suunas. Selline struktuur muudabki teemandi meile tuntud materjalidest kõige kõvemaks. Kuna teemandis puuduvad delokaliseeritud π -sidemed, käitub teemant kui isolaator, omades siiski samal ajal ebaharilikult suurt soojusjuhtivust.



Joonis3. Teemandi, grafiidi, nanotoru ja fullereeni sidemetüübid [18].

Grafiidi [20] struktuuris hõivavad kolm elektroni tasapinnalise sp^2 hübriidorbitaali ja moodustavad nii kolm tasapinnalist σ -sidet ja ühe mittetasapinnalise π -sideme. Selle tulemusena moodustuvad tasapinnalised heksagonaalsed võrgustikud, mida hoitakse omavahel koos van der Waalsi jõududega. Mittetasapinnaline π -side või elektron on ühtlaselt jaotunud mööda grafiidi tasapinda, andes grafiidile parema elektri- ja soojusjuhtivuse.

Ühekihilisi süsiniknanotorusid [18] võib vaadelda, kui seest õõnsaid, silindriliseks rullitud grafiidi tasapindu. Nanotorudes on süsiniku aatomite sidemetüüp valdavalt sp^2 , kuid toru kumerus põhjustab σ -sidemete tasapinnast nihkumise. Selle tasakaalustamiseks on π -side rohkem delokaliseerunud mööda nanotoru välispinda. Selline rehübridisatsioon teeb nanotorud mehaaniliselt tugevamaks, rohkem elektrit ja soojust juhtivaks ning keemiliselt ja bioloogiliselt aktiivsemaks, kui on grafiit. Rehübridisatsiooni tõttu võivad nanotoru heksagonaalsesse struktuuri tekkida ka pentagonid ja heptagonid, tekitades vigaseid, kõverdunud, toroidseid ning muude defektidega torusid. Sellepärast nimetatakse defektivabadeks nanotorudeks vaid heksagonidest koosnevaid nanotorusid.

Fullereenid [21] (C_{60}) moodustuvad 20 heksagonist ja 12 pentagonist. Sarnaselt nanotorudele on ka fullereenis sideme tüüp sp^2 , mis on kumeruse tõttu segunenud sp^3 sidemetüübiga. Selline sidemetüübi segunemine annab sarnaselt nanotorudele, ka fullereenidele huvitavad füüsikalised ja keemilised omadused.

Nagu eelpool öeldud, võib nanotorusid vaadelda, kui silindriks rullitud grafiidi tasapindu. Seda protsessi iseloomustab vektor \mathbf{C} (joonis 4), mis seob endas kahte täisarvu (n,m) ja kahte grafiidi tasapinna vektorit \mathbf{a}_1 ja \mathbf{a}_2 ,

$$\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (1.1)$$

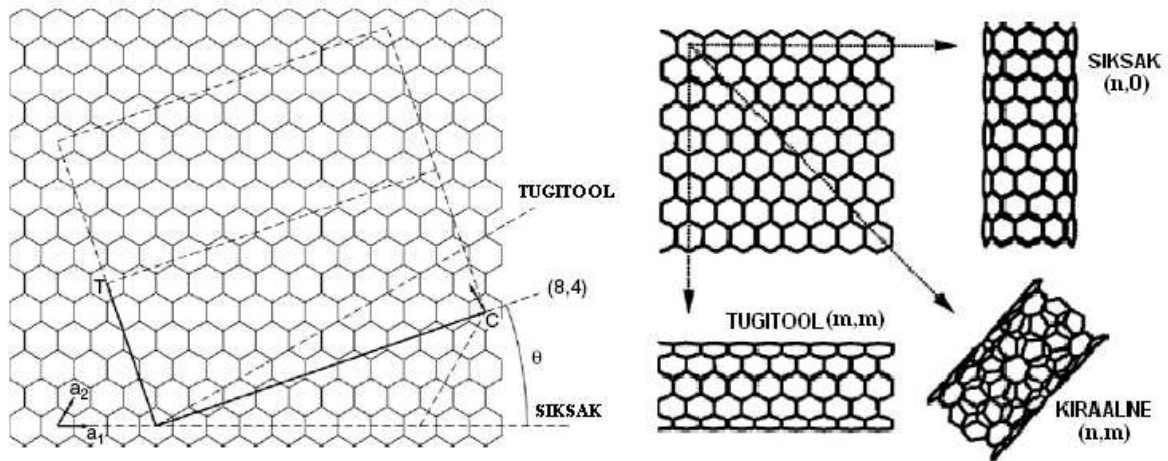
SWCNT moodustub tasapinna kokkurullimisel nii, et vektori \mathbf{C} mõlemad otspunktid kattuvad. Toru tähistatakse, kui (n,m) toru, mille diameeter avaldub

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

kus $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$ on grafiidi tasapinna võrekonstant. Nanotorusid, kus $m=n$, nimetatakse „tugitool“ (ing.k. *armchair*) torudeks ning torusid, kus $m=0$, nimetatakse siksak nanotorudeks. Ülejäänud struktuuriga nanotorusid nimetatakse kiraalseteks. Kiraalsetel nanotorudel on kiraalne nurk, Θ , mis on defineeritud vektori \mathbf{C} ja siksak suuna \mathbf{a}_1 vahelise nurgana,

$$\theta = \tan^{-1} \left[\frac{3^{1/2} m}{m + 2n} \right] \quad (1.3)$$

Kiraalne nurk Θ varieerub 0 (siksak toru, $m=0$) ja 30° (*armchair* toru, $m=n$) vahel.



Joonis 4. Grafiidi tasapinna kokkurullimisel mööda kiraalsusvektorit $C=na_1+ma_2$, saame nanotoru (n,m) , kus a_1 ja a_2 on grafiidi võrekonstandid (vasakul). Grafiidi tasapinna erinevas suunas kokkurullimisel saadavad sikksak, „tugitooli“ (armchair) ja kiraalse struktuuriga nanotoru (paremal) [22].

2.1.3. Nanotorude elektrilised omadused

Kõige suuremat huvi nanotorude uurimisel ja rakendamisel tuntakse nanotorude elektrijuhtivuse ja elektronide liikuvuse vastu. Nanotorude väga väikesed mõõtmed ja kõrge sümmeetria lubavad oletada huvitavaid kvantefekte ning elektrilisi, magnetilisi ja struktuuriomadusi. Need oletused on leidnud juba kinnitust teoreetiliste arvutuste ja hilisemate eksperimentaalsete mõõtmiste näol.

Kõige lihtsama mudeli järgi näeb nanotoru elektrijuhtivuse valem, mis on tuletatud grafiidi laine vektorite (k_x, k_y) abil, välja järgmiselt

$$E(k_x, k_y) = \pm \gamma \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right\}^{1/2}, \quad (1.4)$$

kus γ on lähima „naabri-leidmise“ parameeter ja a on võrekonstant. Erinevate allikate andmeil on $\gamma=2,5-3,2$ eV ja võrekonstandi a väärtus 0,246 nm. Kui grafiidi leht rullida nanotoruks, tekib

perioodiline ja pidev äär suunal \mathbf{C} . Eelneva seaduspärasuse tulemusena võime kahedimensionaalse lainevektori suunal \mathbf{C} avaldada $\mathbf{k}=(k_x, k_y)$. Kui q on täisarv, siis võime \mathbf{k} kaudu avaldada võrrandi $\mathbf{kC}=2\pi q$. Eelnevast võrrandist saame tuletada metallilise juhtivuse toimimise tingimuse:

$$(n - m) = 3q \quad (1.5)$$

Valemi (1.5) järgi võib oletada, et 1/3 torusid on metallilise juhtivusega ja 2/3 on pooljuhid.

Pooljuhtnanotoru keelutsooni laius on määratud

$$E_g = 2d_{cc} \gamma / D \quad (1.6)$$

Võrrandist (1.6) võib järeldada, et 1-nm diameetrise toru keelutsooni laius on umbes 0,7 eV kuni 0,9 eV, mida on tõestanud ka STM mõõtmised SWCNT-iga. Elektri juhtivuse tulemus grafiidi tasapinnast ei võta arvesse nanotorude kumerusest tulenevat σ - π rehübridisatsiooni. Uuringud on näidanud, et σ - π rehübridisatsioon avab väikse keelutsooni laiuse (~0,02 eV) väikse diameetriteliste (<1,5 nm) „tugitool“ struktuuriga metallilistele nanotorudele. STM uuring kinnitab samamoodi väikest keelutsooni laiuse lisandumist $n-m=3q$ nanotorudele. Siiski kehtib antud efekt ainult väikese diameetriga torudele ja väheneb drastiliselt toru diameetri kasvamisel. Kokkuvõttes on ainult „tugitool“ struktuuriga torud metallilise juhtivusega.

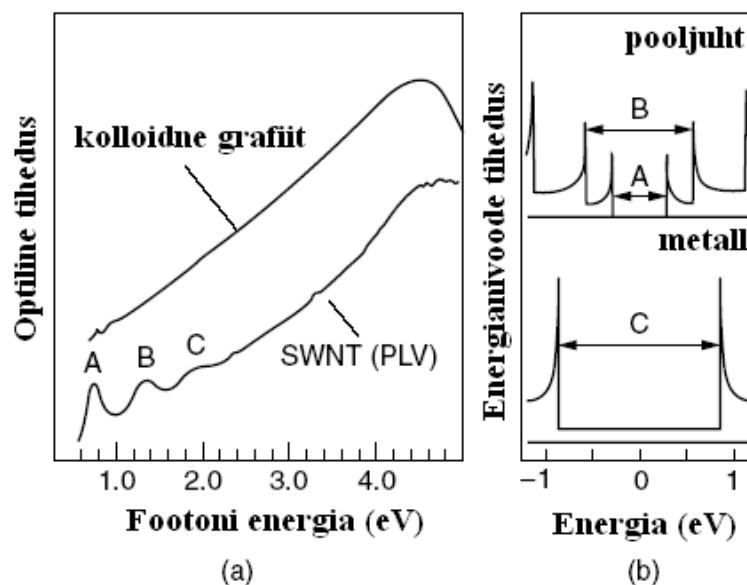
Raskem on võrrelda SWCNT köite või MWCNT-e elektritakistusi grafiidi tasapinna elektritakistusega, kuna grafiidi tasapinna elektrimõõtmised olenevad suuresti proovi kvaliteedist. Siiski võib öelda, et kõrgekvaliteedilise grafiidi tasapinna takistus toatemperatuuril on suurem kui 0,4 $\mu\Omega$ m. Puhastatud SWCNT köite või MWCNT-e elektri juhtivus on aga tunduvalt madalam kui 0,4 $\mu\Omega$ m. Põhjus on selles, et π -elektronid on σ - π rehübridisatsiooni tõttu defektivabas nanotorus tunduvalt rohkem delokaliseeritud, kui grafiidi tasapinnas. Tulemuseks võiks olla grafiidist tunduvalt suurem elektri juhtivus. Nagu näha jooniselt 3, on nanotoru välisküljel asuvad π -orbitaalid rohkem delokaliseeritud ja sellest tulenevalt on nanotorudel suurem elektri juhtivus.

Nanotorude uued elektrilised omadused on pälvinud suurt tähelepanu nanoelektronilistes rakendustes. Pooljuht SWCNT-st üritatakse valmistada transistoreid, elektroonseid mälusid ja loogika mehhanisme, kuna neil on nanoelektronikas suurem liikuvus ja tugevamad väljaefektid. Elektrilisi omadusi üritatakse kooskõlastada mehaaniliste, keemiliste, bioloogiliste, soojuslike ja magnetiliste vastastiktoimetega. Tulemuseks on paremad süsiniknanotorude elektromehaanilised, elektrokeemilised, soojuselektronilised ja

elektromagneetilised omadused, mida rakendatakse sensoritel, käivitajatel (ing. k. *actuators*), emitteritel, patareidel, kütuselementidel, kondensaatoritel ja mitmetel teistel seadmetel.

2.1.4. Nanotorude optilised ja optoelektronilised omadused

Defektivabadel nanotorudel, eriti SWCNT-el, on väga selge otsene tsoon-tsoon üleminek, hästi määratletud alanivood. Need omadused on ideaalsed optilisteks ja optoelektronilisteks rakendusteks. Optiliste omaduste uurimiseks on üksikuid SWCNT-e ja SWCNT-i köisi uuritud resonantse Raman, fluorestsens ning ultraviolet-nähtav-lähiinfrapuna (UV-VIS-NIR) spektroskoopiaga. Tüüpiline SWCNT köiest tehtud optiline spekter on joonisel 5(a). Võrdluseks on toodud joonisele grafiidi optiline spekter.



Joonis 5. UV-VIS-NIR spekter erinevatest SWCNT proovidest. (a) SWCNT köie spekter võrdluses kolloidse grafiidi spektriga (selguse mõttes nihutatud). (b) A, B ja C põhijooned võivad omistada sümmeetrilistele üleminekutele pooljuhttorudel (A, B) ja metallilistel torudel (C) mis toimuvad vastavatel madalamatel alanivoodel.

Nagu jooniselt näha, ei ole tasapinnalise grafiidi spektris kolme piiki, mis on SWCNT köie spektris. Need piigid on tekitatud sümmeetrilistest üleminekutest madalamate energianivoode vahel ning kuuluvad pooljuht nanotorudele (A ja B) ja metallilistele

nanotorudele (C). Tavaliselt ongi spetsiaalselt puhastamata või kasvatamata nanotorude proovid segu pooljuht- ja metallilistest torudest. Mõõdetud piikide asukohad ja intensiivsused on korrelatsioonis nanotorude elektronstruktuuriga (n,m) ja kiraalsusega (D,Θ). Selle pärast kasutataksegi optilisi analüüsimeetodeid SWCNT proovide sisalduse kindlaks tegemiseks.

Nanotorude optilised ja optoelektronilised omadused tulenevad nende tsoonistruktuurist ja energianivoode tihedusest (ing.k. *density of state* ehk DOS). SWCNT ühedimensionaalse DOS-i võib tuletada grafiidi ühedimensionaalsest DOS-ist. Sel juhul avalduv võrrand järgmiselt:

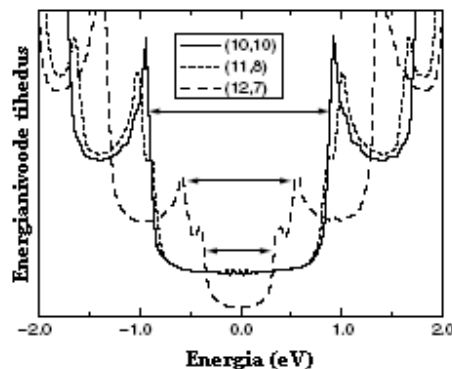
$$\rho(\varepsilon) = \frac{4}{l} \frac{2}{\sqrt{3}\gamma a} \sum_{m=-\infty}^{\infty} g(\varepsilon, \varepsilon_m) \quad (1.7)$$

kus

$$g(\varepsilon, \varepsilon_m) = |\varepsilon| / \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_m^2}, \text{ kui } |\varepsilon| > |\varepsilon_m|$$

$$\text{siis } g(\varepsilon, \varepsilon_m) = 0, \text{ kui } |\varepsilon| < |\varepsilon_m|$$

$$\text{siis } |\varepsilon_m| = \frac{|3q - n + m|\gamma a}{\sqrt{3}D}.$$



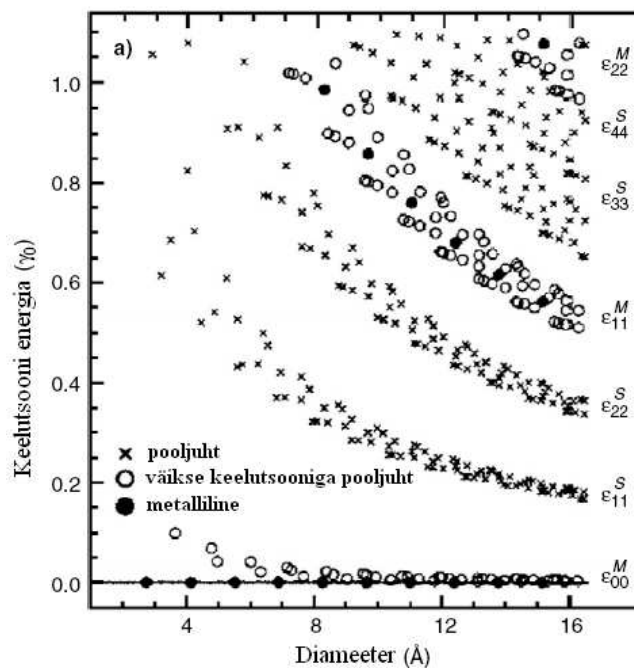
Joonis 6. Teoreetiline energianivoode tiheduse graafik metalliliste (10,10) ja (11,8) ning pooljuhttorude (12,7) jaoks. Fermi nivoo on asetatud nulli.

Joonisel 6 on näha teoreetiliselt arvatud elektronnivoode asustatus metalliliste (10,10), (11,8) ja pooljuhtnanotorude (12,7) jaoks. Fermi nivoo on asetatud nulli. Fermi nivoost vasakul ja paremal asuvad valents- ja juhtivusnivood. Optiline üleminek toimub, kui elektronid või augud ergastatakse ühelt energianivoolt teisele (tähistatakse E_{pq}). Sisenivoode üleminekute jaoks, mis oleksid Fermi nivoo suhtes sümmeetrilised, kehtib valikureegel $p-q=0$. Valikureegli järgi on

ergastuseks vaja toru teljega paralleelselt polariseeritud valgust, mille tulemusel tekivad spektrisse piigid A,B ja C (joonis 5). Teist valikureeglit, mis vajaks toru teljega risti polariseeritud valgust, ei ole võimalik liiga väikese ülemineku tõttu optiliselt mõõdetud spektrilt tuvastada. Sümmetrisel ülemineku $p=q$ energia pooljuht-(S) ja metallilistes (M) torudes võib avaldub koos p-orbitaali lähendusega:

$$E_{pp,S} = 2pd_{cc}\gamma/D \quad \text{ja} \quad E_{pp,M} = 6pd_{cc}\gamma/D \quad (1.8)$$

Väärtust p ($p=1,2,\dots$) kasutatakse Fermi nivooga pralleelselt asetsevate valents- ja juhtivusnivoode järjekorra märkimiseks. Olukord $p=1$ defineerib pooljuhttoru juhtivustsooni laiuse. Sellisel meetodil saab erinevaid metalliliste ja pooljuhtnanotorude p ja D väärtusi kasutades koostada kaardi (joonis 7)



Joonis 7. Sümmetrisel üleminekute energiad sõltuvana SWCNT-e diameetrist [23].

Jooniselt 6 võib järeldada, et kumerusest tingitud s-p rehübridisatsiooni tulemusena on metalliliselt juhtivad ainult „tugitool“ tüüpi nanotorud. Ülejäänud, mis rahuldavad võrrandit $n-m=3q$, on poolmetallilise juhtivusega ja väikese keelutsooni laiusega. Joonisel 6 on energiaühikuks γ eV. Võttes $\gamma=2,5$ (madal energianivoo) ja $3,0$ eV (kõrge energianivoo), saame et pooljuhtnanotoru lainepikkus ($=hc/E$) võib varieeruda 300 kuni 3000 nm. Selline oletus lubab

pooljuhtnanotorusid rakendada optoelektronilistes lahenduses sinisest laserist kuni infrapuna detektoriteni.

2.1.5. Nanotorude mehaanilised omadused

Kõige tugevam keemiline side on σ -side. Kuna nanotoru on struktureeritud σ -sidemetega, on torud piki oma telge väga tugevad. Teoreetilised arvutused ja praktilised katsed ongi tõestanud, et nanotorud on kõrgeima Young'i mooduli ja tõmbetugevusega tugevamad isegi teemandist. Enamus teoreetilistest arvutustest käsitleb ideaalseid struktuure ning annavad kooskõlalisi tulemusi. Tabelis 2.1. on ära toodud (10,10) SWCNT-i, SWCNT-e kimbu ja MWCNT-e teoreetiliselt arvutatud Young'i moodul (toru telje suunaline elastsuskonstant) ning tõmbetugevus. Võrdluseks on tabelis näidatud ka grafiidi ja terase elastsuskonstant ning tõmbetugevus.

	Young'i moodul (GPa)	Tõmbetugevus (GPa)	Tihedus (g/cm ³)
MWCNT	1200	~150	2,6
SWCNT	1054	75	1,3
SWCNT-e kimp	563	~150	1,3
Grafiit (tasapinnaline)	350	2,5	2,6
Teras	208	0,4	7,8

Tabel 2.1. Teoreetiliselt arvutatud nanotorude mehaanilised omadused [24].

Enamasti langevad teoreetiliselt arvutatud ja eksperimentaalselt mõõdetud väärtused kokku. Suurimad lahknevused eksperimentaalsetes mõõtmistes esinevad MWCNT-e korral, sest MWCNTe-s olevate defektide arv sõltub torude sünteesimeetodist. Üldiselt on siiski erinevad defektivabad nanotorud grafiidist tugevamad. Põhjuseks on σ -sidemete aksiaalse komponendi suur kasv grafiidi lehe rullimisel ühtlase silindrilise struktuuriga SWCNT-iks. Young'i mooduli väärtus ei olene nanotoru kiraalsusest, kuid sõltub toru diameetrist. Kõrgeimad väärtused (~1 TPa) on torudel, mille diameeter jääb 1 nm ja 2 nm vahele. Suurema diameetriga torude

mehaanilised omadused lähenevad diameetri kasvuga grafiidi mehaanilistele omadustele ning väiksemad, kui 1-2 nm, ei ole mehaaniliselt enam nii stabiilsed. MWCNT koosneb üksteise sees asuvatest erineva diameetriga SWCNT-idest ja selle pärast on MWCNT-i Youngi σ moodul summa erineva diameetriga SWCNT-e Youngi moodulitest ja nanotorudevahelisest van der Waalsi jõust. Selle tõttu on mitmekihilise nanotoru elastsuskonstant suurem kui SWCNT-l, tüüpiliselt 1,1 kuni 1,3 TPa. SWCNT-i köie või kimbu Youngi σ moodul on MWCNT-ist madalam, sest van der Waalsi jõud põhjustavad torude nihkumist üksteise suhtes, nõrgendades struktuuri mehaanilisi omadusi.

Nanotorude elastsus on tähelepanuväärne. Kui enamus suure kõvadusega materjale puruneb erinevate defektide ja dislokatsioonide tulemusel materjali venitamisel maksimaalselt 1%-ni algsest olekust, siis nanotorud taluvad enne purunemist kuni 15%-list venitust. Eksperimentaalsed tulemused ja teoreetilised arvutused näitavadki üksiku nanotoru tõmbetugevuseks kuni 150 GPa. Nii kõrge mehaanilise pinget taluvus tuleb elastsest pikipaindest, mille kaudu mehaaniline pinget vabaneb. Kõik nanotoruga aset leidvad elastsed deformatsioonid (venitus, kokusurumine, vääne ja paine) on mittelineaarsed, põhjustadeski nanotorude 15%-lise elastse pikipaine. Selline nanotorude unikaalne omadus on sp^2 rehübridisatsiooni tulemus.

2.1.6. Nanotorude keemilised omadused, oksüdeerimine ja derivatiseerimine

Nanotorud on väikeste mõõtmete, suure eripinna ja σ - π rehübridisatsiooni tõttu keemiliste ja bioloogiliste rakenduste jaoks väga atraktiivsed. CNT-id (ing.k. *Carbon NanoTubes* ehk süsiniknanotorud) on väga tundlikud keemiliste ja keskkonna vaheliste vastasmõjude suhtes. Rakenduste leidmiseks ja arendamiseks on siiski kõigepealt vaja tunda nanotorude keemilisi omadusi. Selliste teadmiste olemasolul oleks võimalik valmistada näiteks erinevaid sensoreid või elektroonika sedameid.

2.1.7. Nanotorude märgamine ja täitmine [18]

Nanotorud on hüdrofoobsed ja enamus vesilahused neid ei märga. Märgamist on täheldatud mitmete orgaaniliste solventide, HNO_3 , S, Cs, Rb, Se, ja mitmete oksiidide (näiteks Pb ja Bi korral). Nanotorudele rakendub kapillaarrõhk, mis on proportsionaalne toru diameetriga

(1/D). Järelikult on võimalik kapillaarrõhku ja märgavaid reagente kasutades täita nanotorude sisemust. Mittemärgavate ainetega nanotorude täitmiseks tuleb, rakendada kapillaarrõhust suuremat välisrõhku.

2.1.8. Adsorptsioon ja laenguülekanne [18]

Juba toatemperatuuril on täheldatud hapniku tugevat adsorbeerumist ja laengu ülekannet CNT-e pinnale. Gaaside adsorptsioon pinnale ja laengu ülekandevõime on funktsioonid gaasi molekulidest ja asukohas kuhu molekul adsorbeerub. Molekul võib adsorbeeruda tühimikesse nanotorude kimbus, kahe kõrvuti asetseva nanotoru vahele, torus asetsevasse nanopoori ja nanotorude pinnale. Adsorptsiooni ja laengu ülekande võime kahanevas järjekorras:

Gaasid ja gaasilises olekus ained: DDQ, O₂, C₆H₁₂, C₆H₆, NO₂, H₂O, NH₃, CH₄, CO₂, N₂, H₂, Ar.

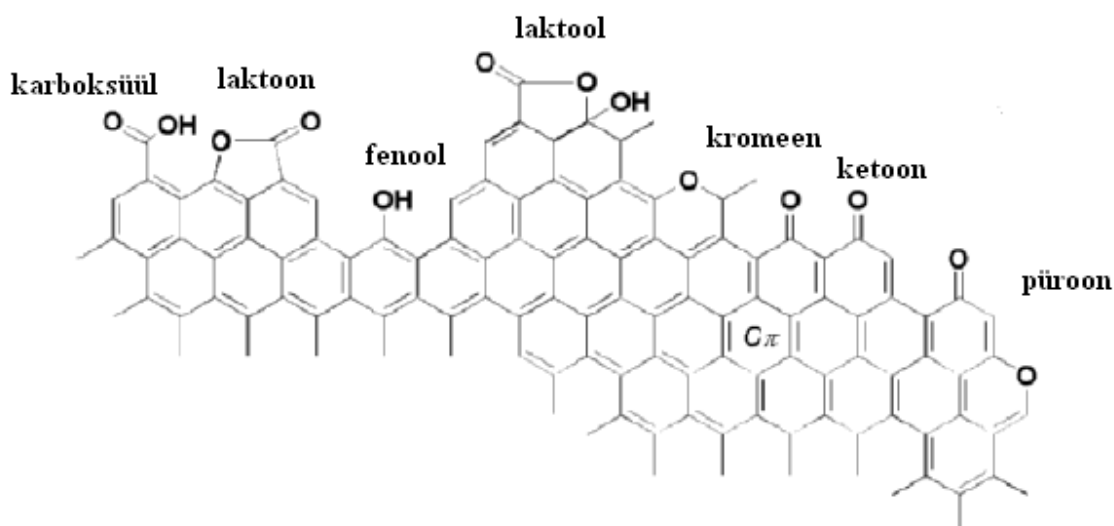
Tasakaaluline kaugus molekuli ja lähima nanotoru vahel varieerub 0,193 nm (NO₂) kuni 0,332 nm (Ar). Adsorptsioonienergiad varieeruvad 30,6 kJ/mol (2,3-dikloro-5,6-ditsüano-1,4-bensokinoon e. DDQ) kuni ~1kJ/mol (Ar), osalaengud 0,212- st (DDQ) kuni 0,01-ni N₂. DDQ, O₂ ja NO₂ on aktseptoorsete omadustega ja omandavad nanotorult negatiivse laengu, ülejäänud gaasid on doonorsete omadustega. Molekulide adsorbeerumisega toru pinnale muutub nanotorude elektrijuhtivus. Sellisel meetodil on võimalik valmistada nanotorugaasisensoreid.

2.1.9. Nanotorude oksüdeerimine ja funktsionaliseerimine

Nagu eelpool mainitud, koguneb hapnik süsiniku (s.h. nanotorude) pinnale juba toatemperatuuril, moodustades erinevaid funktsionaalseid rühmi. Kõrgemal temperatuuril (300-400 °C juures) ja oksüdeeriva gaasi (O₂, CO₂,...) juuresolekul kemisorbeerub nanotorude külge märgatavalt rohkem hapnikku. Selliseid oksiidseid funktsionaalrühmi saab nanotorudele tekitada ka süsiniknanotorude töötlemisel oksüdeerijatega (HNO₃, KMnO₄+ H₂SO₄, H₂O₂, NaOCl, (NH₄)₂S₂O₈,...) vedelas faasis. Oluline on kontrollida oksüdeerijate kontsentratsiooni ja reaktsiooni temperatuuri. Oksüdeerumise määr oleneb oksüdeerijast ja nanotorude valmistamise

viisist (näiteks on kaarleek meetodil (ing. *arc-discharge*) valmistatud nanotorud oksüdeerimisele vastupidavamad, kuna neil on struktuuris vähem defekte). Kõik eelnevad oksüdeerimismeetodid atakeerivad põhiliselt nanotorude tippu, vähemal määral ka seintes asuvaid defekte. Nanotoru tipud on oksüdeerimisprotsessile atraktiivsemad, kuna seal leidub katalüsaatori osakesi, struktuuris leidub pentagone ning toru otste kumerus on suurem.

Oksüdeerumisel tekkinud hapnikku sisaldavad pindrühmad on toatemperatuuril stabiilsed, kuid kõrgemal temperatuuril lagunevad süsinikdioksiidiks, veeks ja süsinikmonoksiidiks. Funktsionaalsete rühmade määramiseks kasutatakse tiitrimist, reaktsioone kindlate reagentidega, infrapunast spektroskoopiat (FTIR ja DRIFTS), röntgen fotoelektron-spektroskoopiat (XPS), potentsiomeetrilisi mõõtmisi jne.



Joonis 8. Hapnikku sisaldavad funktsionaalrühmad süsiniku pinnal. [25].

Joonis 8 illustreerib võimalike hapnikku sisaldavaid funktsionaalrühmi süsinikul. Edasise derivatiseerimise seisukohast tuleb kõige tähtsamaks rühmaks pidada karboksüülrühma. Tiitrimismeetoditega on kindlaks tehtud, et peale üheseinaliste süsiniknanotorude töötlemist lämmastikhappega on karboksüülrühmade tihedus nanotorudel 1-2 % kõigist süsiniku aatomistest [26].

SWCNT-e on võimalik funktsionaliseerida ka fluoriga [27]. Fluoriga töödeldud SWCNT-e (F-SWCNT) sünteesitakse elementaarse fluori juuresolekul kõrgematel temperatuuridel. Sellistel ühenditel on väga kõrge funktsionaliseerumisaste, isegi kuni $F/C=1/2$. F-SWCNT

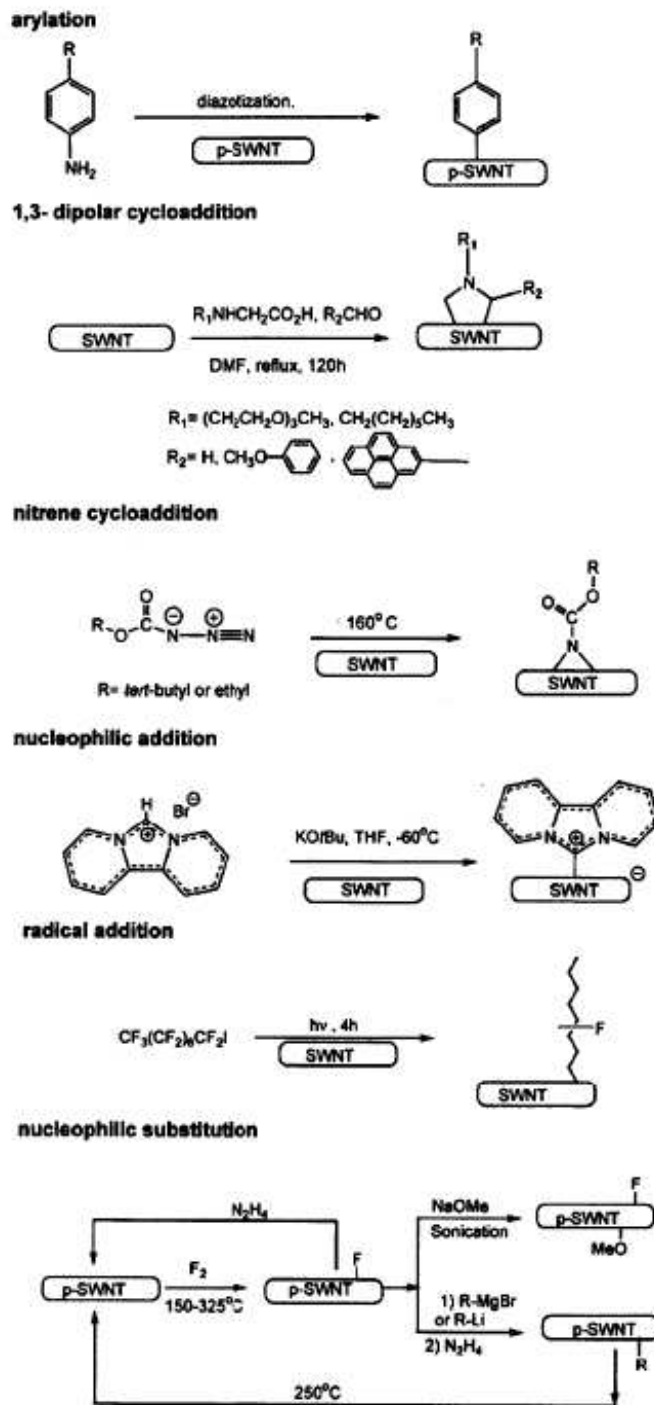
huvitavamate omadustena võiks välja tuua nende lahustuvuse alkoholides ja võimaluse edasiseks derivatiseerimise nukleofiilidega.

Nanotorusid on funktsionaliseeritud AFM nanotoruteravikel [28]. Selleks kasutatakse erinevates gaasikeskkondades teravike elektrilist laadimist (ing. k. *discharge method*). Niimoodi funktsionaliseeritud nanotoru sensorid leiavad rakendust materjali keemilise kujutise loomisel, seda eriti biomolekulide puhul.

Alternatiivse võimalusena kasutatakse nanotoru seina funktsionaliseerimist. CNT-i seina funktsionaliseerimiseks ei kasutata defekte nanotoru struktuuris vaid ainult sp^2 -hübriidseid süsinikuaatomeid. Üks võimalus selliselt funktsionaliseeritud nanotorusid saada, on elektrokeemiliselt nanotorude juuresolekul redutseerida arüüldiasooniumsoolasid (joonis 9) [29]. Funktsionaalrühmi on nanotorude seina külge võimalik siduda ka iooniliselt, ja anda sellega hea lahustuvus väikese diameetriga nanotorudele [30]. Nanotorude funktsionaliseerimiseks kasutatakse veel nitreenide liitumist (ing. k. *nitrene addition*), hüdrogeenimist, fluorimist, alküülimist, arüülimist ja 1,3-dipolaarset tsüklilist liitumist (ing.k. *1,3-dipolar cycloaddition*) (joonis 9).

Nanotoru seina funktsionaliseerimine häirib tugevalt elektronide tsoonstruktuuri (*ing.k. electronic band structure*) nanotorus. Elektranspektroskoopia abil on näidatud, et 2% pooljuht-SWCNT-s asuvate süsinikuaatomite funktsionaliseerimisel on keelutsooni üleminekud täielikult häiritud.

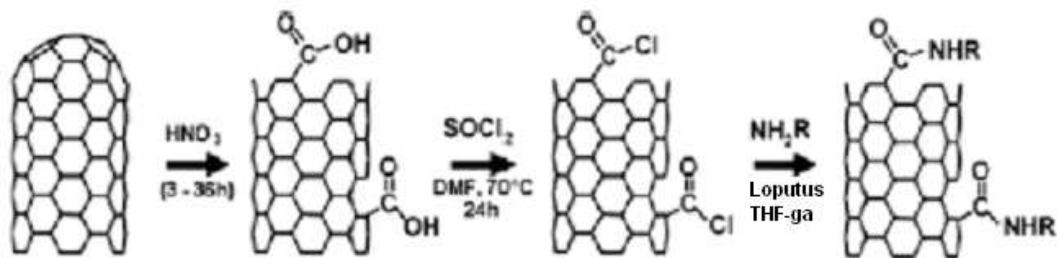
SWCNT-e on võimalik funktsionaliseerida ka suuremate molekulide ja kolloidosakestega. Oksüdeeritud nanotoru otstele ja külgedele on võimalik siduda kolloidosakesi või polüamiini dendrimeere. Viimased on leidnud kasutust glükoosi sensorites [31]. Teiste seas uuritakse palju nanotorude biomolekulidega (proteiinid, DNA) sidumist, mis annaks võimalike rakendusi nanobioelektronikas ja biosensorite valdkonnas.



Joonis 9. Nanotoru seina funktsionaliseerimine.

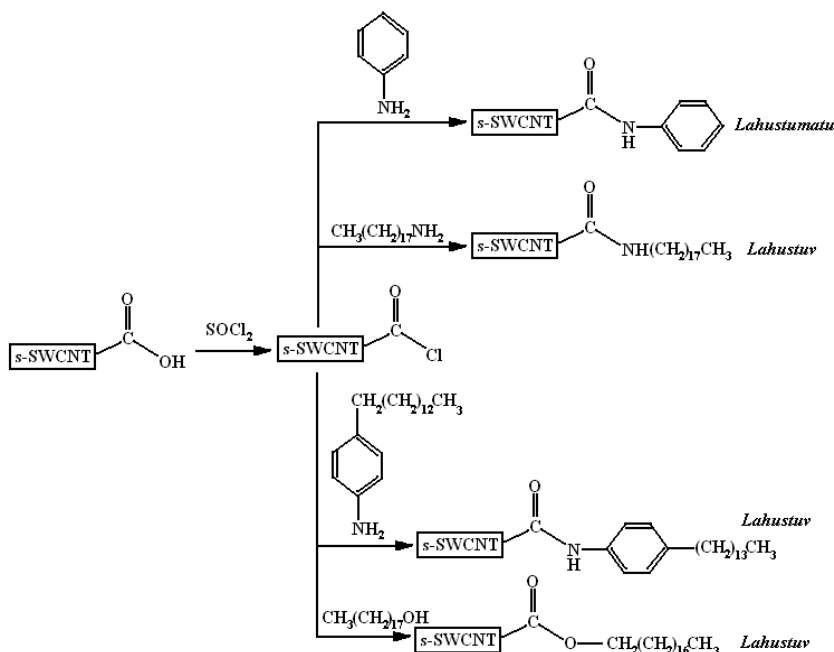
2.1.10. Nanotorude edasine funktsionaliseerimine ja derivatiseerimine

Tavaliselt alustatakse süsiniknanotorude funktsionaliseerimist karboksüülrühmast. Nagu näidatud joonisel 10, sünteesitakse tionüülkloriidi abil atsüülkloriid, mis reageerib edasi nanotorudele lisatud funktsionaalrühmaga.



Joonis 10. Üldskeem oksüdeeritud süsiniknanotorude funktsionaliseerimisest SOCl_2 kaudu [8].

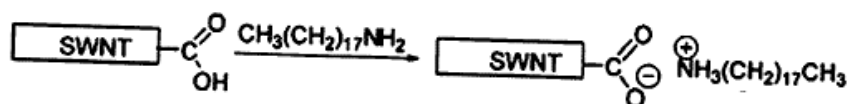
Üks selline näide on SWCNT-e funktsionaliseerimine oktaadetsüülamiiniga, mille tulemusena muutuvad SWCNT lahustuvaks CHCl_3 -s, CH_2Cl_2 -s, aromaatses solventides ja CS_2 -s (joonis 11).



Joonis 11. Oksüdeeritud tippudega lühikeste nanotorude (ing.k. short-SWCNT e. s-SWCNT) kovalentne funktsionaliseerimine [32].

Aniliiniga ja 4-tetradetsüülaniliiniga funktsionaliseerides saavutatakse samuti lahustuvuse paranemine. 4-tetradetsüülaniliiniga funktsionaliseeritud SWCNT muutuvad lahustuvaks THF-s, CS₂-s ja aromaateses solventides, samal ajal aniliini derivaat jääb lahustuvaks vaid aniliinis (joonis 11). Võib järeldada, et süsivesinike pikk ahel mängib tähtsat rolli CNT-e omavaheliste van der Waalsi jõudude lõhkumisel ja kompenseerimisel.

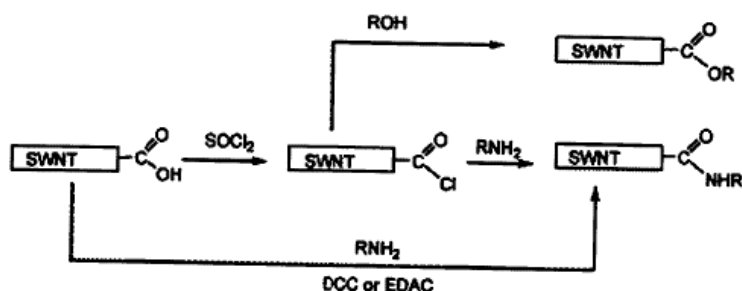
Pikad SWCNT on tähtsad nanomõõtmeliste juhtmete valmistamisel. Selleks saab s-SWCNT-e funktsionaliseerimise asemel kasutada oksüdeeritud SWCNT-e otsereaktsiooni pikaahelaliste amiinidega. Selle tulemusel saavutatakse iooniline lahustuvus THF-is ja CH₂Cl₂-is (joonis 12).



Joonis 12. SWCNT-e iooniline funktsionaliseerimine.

Ioonilisel funktsionaliseerimisel on teatud eelised. Esiteks, hape-alus reaktsioon on lihtsaim ja odavam võimalus lahustada SWCNT-e. Teiseks, ioonilise sideme SWCNT-COO⁻⁺NH₃(CH₂)₁₇CH₃ katiooni ⁺NH₃(CH₂)₁₇CH₃ on võimalik lihtsasti orgaaniliste ja anorgaaniliste katioonidega asendada. Selle kaudu on võimalik siduda SWCNT-e ja bioloogilisi molekule, mis on aluseks bioühilduvate SWCNT-e rakendustele.

Mitmete teadusgruppide poolt on välja töötatud meetodid pikkade külghelate sidumiseks nanotorudega (joonis 13).



Joonis 13. Karboksüülhapperühmaga nanotorude derivatiseerimine pikkade külghelatega rühmadega.

Funktsionaliseerimisel tekib kas amiid- või esterside. CNT-e funktsionaliseerimine glükoosamiiniga viib nanotorude lahustuvusele isegi vees [33]. Estritega funktsionaliseerides on pH muutmisega võimalik funktsionaalsus elimineerida [34].

2.2. SWCNT-ega dopeeritud fiibrid

Eelmises peatükis tutvustati üheseinaliste nanotorude omadusi.. Kuid üksikute nanotorude omadusi suudavad ära kasutada vaid mõned mikroelektronika ning materjalide uurimisega seotud rakendused (näiteks aatomjõu mikroskoobi teravik). Paljud rakendused vajavad aga SWCNT-e suuri koguseid. SWCNT-e odavaks ja efektiivseks sünteesimiseks loodetakse lahendust leida kõrgrõhu-süsinikmonooksiid meetodist (ing. k. *high-pressure carbon monoxide process (HiPco)*) [35]. Samas on vaja meetodeid makroskoopiliste nanotorukomposiitmaterjalide valmistamiseks, kus oleksid ära kasutatud nanotorude unikaalsed omadused. Mitmetes uuringutes on näidatud, et nanotorude lisamine materjali võimaldab oluliselt tõsta elektrijuhtivust, soojusjuhtivust ja mehaanilist vastupidavust. Sellisteks objektideks võiksid olla ka nanotorudega dopeeritud polümeersed fiibrid.

Makroskoopilised süsiniknanotorufiibrid võiksid olla väga tugevad, väga kerged, head soojus- ja elektri juhid ning palju odavamad, kui teised SWCNT-e struktuurid (näiteks nanotorumatt (ing. k. *bucky paper*))[36]. Selliseid fiibreid võiks kasutada elektri- või soojusjuhtmetena. Nanotorude suur eripind (üle 300 m²/g) lubab neid kasutada superkondensaatorites, elektrokeemiliselt juhitavates kunstlihastes, vesiniku salvestamisel, jne.

SWCNT-e sisaldavaid fiibreid valmistatakse põhiliselt neljal meetodil: tahkefaasilisel kasvatamisel, elektroforeetilisel kasvatamisel, sulast olekust tõmbamisel ja lahusest e, vedelast faasist tõmbamisel. Tööstuslikuks tootmiseks sobivad paremini fiibrite tõmbamine sulandist või vedelast faasist, sest sellistel meetoditel on fiibreid võimalik valmistada pideva protsessina, ning see on suhteliselt kiire meetod.

2.2.1. Fiibrite valmistamine CNT sünteesil

Keemilisel aurufaasist sadestusmeetodil (ing. k. *chemical vapor deposition (CVD)*) on valmistatud nanotorufiibreid pikkuste vahemikus mikromeetritest millimeetriteni. Näiteks oksüdeerunud SWCNT-e 1,3-ditsükloheksüülkarbodiimidiga polümeriseerides on võimalik sünteesida kiude pikkusega kuni 20 µm ja diameetriga 50-150 nm [37]. Happega töödeldud oksüdeerunud nanotorude kuumutamisel 100 °C-ni on saadud linte (laius 50–140µm, paksus 4–40µm ja pikkus 100 mm), mille grafiidistamisel (ing. k. *graphitization*) 2200 °C juures argoonis

ja rõhul 0.5 MPa, saavutati lintide tiheduse suurenemine 1,1 kuni 1,5 g/cm³ ja Young'i moodul suurenemine 24-lt 60-e GPa-ni [38]. Sellisel meetodil töödeldud lintide elektritakistus toatemperatuuril on ligemale 1 mΩcm.

Elektrivälja toimel on SWCNT-e võimalik orienteerida. CVD-meetodil ja elektrivälja toimel orienteeritud nanotorude kasvatamisel ja tõmbamisel läbi paarisaja mikromeetriste vagude, moodustuvad kuni 30 cm pikkused „iseeneselikult kokku kasvanud“ niidid. Protsess sarnaneb siidi niidi tõmbamisele kookonist [39]. Selliseid niite on kasutatud hõõgniidi ja polarisaatori valmistamisel töötamiseks valguse ultraviolettpiirkonnas.

Lenduva katalüsaatori meetodil on võimalik kasvatada vertikaalses ahjus kuni 20 cm pikkusega fiibreid diameetriga mitusada mikromeetrit. Selleks pürolüüsitakse väävliühendite ja vesiniku juuresolekul katalüütiliselt n-heksaani. Sünteesil temperatuuril 800 °C tekivad MWCNT-id, kuid 1000 °C juures saadakse MWCNT ja SWCNT sialdav segu. Kuigi niitjad fiibrid sisaldasid 5% rauda ja amorfset süsiniku, võimaldab temperatuuri ja gaasi voolukiiruse optimeerimine valmistada SWCNT fiibreid pideva protsessina [40]. SEM analüüsi abil on näidatud, et fiibri sisemuses asuvad orienteeritud nanotorud, mis asetsevad kahedimensionaalses kolmnurkses võrgustikus. Fiibrite Young'i moduliks hinnati keskmiselt 49 kuni 77 GPa.

Li ja kaastöötajad on kirjeldanud CVD meetodil sünteesitavate SWCNT ja MWCNT fiibrite sünteesiprotsessi. Protsessi käigus keerutatakse pidevalt ahju kuumas tsoonis tekkivat kõrge puhtusastmega nanotorude aerogeeli pöörlevale vardale. Vastavalt varda pöörlemisnurga ja ahju telje vahelise nurga muutmisele on võimalik valmistada erinevalt põimunud fiibreid. Vastavalt reaktori tingimuste muutmisele (temperatuur, gaasi voolukiirus) on võimalik kontrollida SWCNT-e või MWCNT-e sünteesimist. Meetodi puuduseks on madal puhtusaste, SWCNT-e korral 50% ja MWCNT korral 10%. Sünteesitud fiibrite elektritakistuseks on mõõdetud 0.12 mΩcm, mehaaniliseks tugevuseks 0.1 to 1 GPa ja fiibrite tiheduseks 2 g/cm³ [41].

2.2.2. CNT fiibrite valmistamine elektroforeetilisel meetodil

Elektroforeetilisel meetodil fiibrite tõmbamiseks lahustati puhastatud ning laser aurustusmeetodil sünteesitud SWCNT-d n,n-dimetüülformamiidis (DMF). Lahuse kontsentratsioon oli 0.01 mg/ml [42]. Kommertsiaalsed fiibrid diameetriga 8 µm ja pikkusega 12

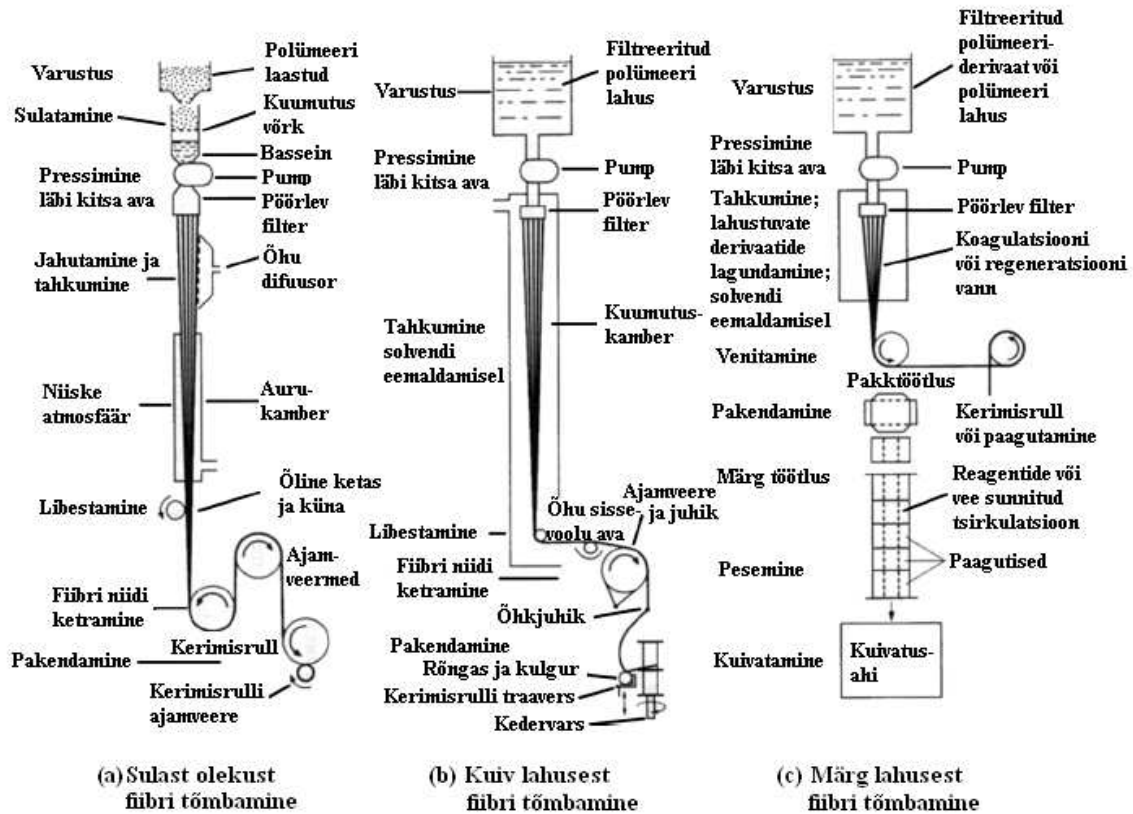
mm ühendati elektrit juhtiva traadi külge. Traadi teine ots ühendati samm-mootoriga varustatud tõmbamisseadme külge. Seejärel sukeldati fiiber mõne millimeetri sügavusele suspensiooni lahusesse ja muudeti süsinikfiiber pinge rakendamisega positiivseks elektroodiks. DMF lahuses olevad negatiivselt laetud nanotorud moodustasid süsinikfiibri ümber „pilve“, millest fiibri lahusest välja tõmbamisel moodustus „vana“ viibri külge „uus“ fiiber. Tekkinud fiibri pikkust limiteerisid SWCNT-e „pilve“ suurus ja fiibri tõmbamise teepikkus ning sujuvus. Fiibrid olid mitme sentimeetri pikkused diameetriga 2 kuni 10 μm . Torude mass allpool vedeliku piiri ja pindpinevus soodustasid SWCNT-e kimpude aksiaalset orienteerumist ning koalestsentsi.

2.2.3. Traditsionaalsed fiibritõmbamise meetodid

Põhilisi kommertsiaalselt kasutuses olevaid fiibritõmbamise meetodeid on kolm (joonis 14): sulast olekust tõmbamine (ing. k. *melt spinning*), kuivlahusest tõmbamine (ing. k. *dry solution spinning*) ja märg lahusest tõmbamine (ing. k. *wet solution spinning*) [43]. Sulast olekust tõmbamist kasutatakse mitmete polümeerfiibrite, nagu nailon ja polüetüleenterefalaat, valmistamiseks. Kuigi seda meetodit on siiani kasutatud peamiselt majapidamistarvete tootmiseks, sobib meetod ka komposiitfiibrite valmistamiseks. Sulast olekust tõmbamise meetodis sulatatakse fiibri lähtematerjal, surutakse seejärel rõhu all läbi ava ning juhitakse külma õhu kätte. Fiiber tahkestatakse jahtumisel. Kuna SWCNT hävivad sulamata 400 °C õhu atmosfääris [44] ja 2000 °C inertatmosfääris, ei ole sellisel meetodil võimalik valmistada ainult SWCNT-est koosnevaid fiibreid. Enamus SWCNT fiibreid on valmistatud lahusest tõmbamise meetodil. Vedelast olekust tõmbamise meetod on sulast olekust tõmbamise meetodist keerulisem, kuna fiibri tahkestumise protsessiks on vaja täita lisatingimusi. Fiibritõmbamise materjal peab olema solvendis hästi lahustunud või ühtlaselt dispergeeritud ning peale fiibri tõmbamist tuleb fiibrist eemaldada solvent. Eelpool toodud põhjustel kasutatakse vedelikust tõmbamise meetodikat materjalide korral, mis lagunevad enne sulamistemperatuuri saavutamist või millel puudub fiibri tõmbamiseks vajalik viskoossus. Protsess on sobiv jäikadest polümeeridest nagu polüfenüleentereftalamiidist e. PPTA-st fiibrite valmistamiseks.

Vedelikust tõmbamisega on saavutanud mitmed teadusgrupid SWCNT fiibrite masstootmise (pideva fiibri pikkus üle 1 m). Protsessi võib jagada nelja etappi: (1) fiibermaterjali lahuses dispergeerimine või lahustamine, (2) dispersioonilahuse segamine, (3) koagulatsioon ja

materjali tõmbamine tahkeks fiibriks, (4) fiibri järeltöötlus pesemise, kuivatamise ja lõõmutamisega.



Joonis 14. Kolm põhilist fiibri tõmbamise meetodit: sulast olekust tõmbamine, kuiv lahusest tõmbamine ja märj lahusest tõmbamine [43].

Vedelikust tõmbamise mehhanismi võib jagada kaheks: kuiv vedelikust tõmbamiseks ja märj vedelikust tõmbamiseks (joonis 14). Mõlemal juhul lahustatakse polümeer ning surutakse seejärel läbi pöörlevate väikeste avade (pöörlev filter). Peale seda eemaldatakse solvent ja toimub fiibri tahkumine. Tavaliselt on polümeeride sisaldus fiibrites vähem kui 30%, mõnikord isegi vähem kui 10%. Kuiv vedelikust tõmbamist kasutatakse süsteemide korral, kus solvent on piisavalt lenduv ja eemaldub fiibri moodustumisel kiiresti (tselluloosatsetaat atsetoonis). Märj lahusest tõmbamist kasutatakse juhul, kui polümeer on lahustunud mittelenduvas solvendis. Mittelenduv solvent eemaldatakse fiibrast teise lahusega, mis seguneb hästi esimese lahusega, kuid ei lahusta fiibri tõmbamiseks kasutatavat materjali. Sellisel meetodil valmistatakse näiteks DuPont Kevlarit™, mille sünteesimisel lahustatakse PPTA väävelhappes. Enne

koagulatsioonivanni jõudmist läbib lahus õhu või inertgaasiga täidetud ala. Kuna antud joonisel (joonis 14) on tegemist kuiv-juga märgtõmbamisega (ing. k. *dry-jet wet spinning*), võimaldab õhu või inertgaasiga täidetud ala fiibriks tõmmataval lahusel enne koagulatsiooni venida ja jahtuda. Ala olemasolu ja pikkus sõltuvad polümeerilahuse võimest pöörlevatest avadest väljuda ning võimest ületada koagulatsioonivanni sisenemisel vastupidised pindpinevusjõudud. Vedelad filamendid on pindlainete, mida võimendab pindpinevus, suhtes väga tundlikud. Suur pindpinevus ja väike filamendi diameeter võimendavad seisulaineid, mis lõpuks filamendi tilkadeks lõhuvad. Kui filament ei talu üldse õhuala, sukeldatakse pöörlevad avad otse koagulatsioonivanni ja kogu protsessi nimetatakse märg-juga märgtõmbamiseks (ing. k. *wet-jet wet spinning*).

Koagulatsioonivanni sisenemisel toimub kagulandi (mitte solvent) ja tõmmatava lahuse lahusti vahel massiülekanne, mille tulemusena moodustub nn. eelfiiber. Koagulatsiooni eesmärk ongi nn.eelfiibri külmutamine ja fiibri tahkestamine. Fiibri omadused sõltuvad põhiliselt algsest polümeeri lahusest, koagulatsiooni protsessist, fiibri tõmbamisest ja järeltöötlustest (teistkordne fiibri pesemine või kuivatamine).

Esimene samm, nanotorude lahustamine solvendis, ei ole lihtne. Van der Waalsi jõududest tingituna on SWCNT-e võimalik orgaanilistes (näiteks diklorobenseen) ja vesilahustes (milles kasutatakse pindpinevusainena naatriumdodeküülsulfaati e. SDS) lahustada vähem kui 0,5%. Tugevad happed suudavad mõnevõrra rohkem nanotorusid lahustada. Funktsionaliseerimine võiks aidata nanotorusid fiibri tõmbamiseks sobivates lahustes suurema kontsentratsiooniga lahustada.

Peale sobiva lahustamisvõimaluse leidmise on vaja SWCNT fiibrите valmistamiseks tunda dispersioonifaaside käitumist. Dispersioonifaaside käitumine ja reoloogilised omadused mõjutavad tõmmatava lahuse kontsentratsiooni, tõmbamis- ja koagulatsiooniprotsesside muutujaid ja orienteeritust värskelt tõmmatud fiibris. Kuid need omadused koos järgnevat pesemis-, tõmbamis-, kuivatamis- ja kuumutamisprotsessidega määravadki lõplikud fiibri omadused.

2.2.4. Sulast olekust tõmmatud SWCNT fiibrid

SWCNT-e väikeste koguste materjali viimisel paranevad materjali omadused tunduvalt. Peamiselt tuntakse huvi elektri- ja soojuhtivuse parandamise vastu, kuid vähemtähtis ei ole ka mehaanilise tugevuse parandamine.

Üks esimesi, kes sulast olekust SWCNT fiibreid valmistas, oli Andrews koos kaastöötajatega [45]. SWCNT-d puhastati ning segati isotroopse petrooliumi vaigu e. bituumeniga kinoliinis. Pärast ultrahelivannis segamist ja solvendi eemaldamist tõmmati fiibrid, mida kuumutati õhu ning lämmastiku atmosfääris. Fiibritel, milles oli 1% kuni 5% nanotorusid, paranesid elektri juhtivus ja mehaanilised omadused (Tabel 2.2).

Proov	Tõmbetugevus (MPa)	Elastsusmoodul (GPa)	Eritakistus (Ωm)
Bituumen	480	33	8,4
Bituumen/1 % SWCNT-e	620	41	2,5
Bituumen/5 % SWCNT-e	850	77	2,2

Tabel 2.2. SWCNT7bituumen fiibrite omadused [45].

SWCNT-d on viidud polümetüülmetakrülaati (PMMA) [46]. Selleks suspendeeriti SWCNT-d PMMA-s ja dimetüülformamiidis (DMF) ning segati saadud segu ultraheli abil. Peale DMF-i eemaldamist, saadi SWCNT/PMMA graanulid, mis sulatati ja segati ning millest seejärel tõmmati fiibrid. Nanotorude kontsentratsiooni suurendamisel suurenes sula materjali viskoossus. Viskoossuse suurenemisega tekkisid sulasse ainesse mõrad, mille tulemusena muutus fiibri pind karedaks ja fiibri diameeter ebahütlaseks. Eelnimetatud põhjustel hakkasid fiibrid tõmbamisel purunema. Fiibrite elektri juhtivus ning mehaanilised omadused olenevad nanotorude kontsentratsioonist. Fiibrid olid väga anisotroopsed ning seepärast oli nende juhtivus allpool detekteerimispiiri. 8% SWCNT-e sisaldusega fiibri elastsusmoodul suurenes 3,1 GPa-lt 6 GPa-ni. Tõmbamiskiirusest sõltub ainult pingetugevus, mis antud olukorras kasvas tõmbamiskiiruse suurenedes 7,5 korda, 65-lt 130 MPa-ni.

Samuti on tehtud esmased katsetused SWCNT-e viimiseks polüpropüleeni (PP) [47]. Selleks puhastati nanotorud, segati PP-ga 240 °C juures ning filtreeriti suurematest agregaatidest. Seejärel tõmmati fiibrid. Nanotorusid ei suudetud piisavalt hästi lahustada ning sellepärast jäid nanotorufiibrite mehaanilised omadused võrreldes PP fiibritega muutumatuks.

2.2.5. SWCNT fiibri tõmbamine vedelikust

2.2.5.1. SWCNT/vedelkristall polümeerkomposiitfiibrid

SWCNT- e viimine heade omadustega polümeerfiibritesse (polüphenüleenbensoksobistasool (PBO)) võiks leida kasutust mitmetes kommertsiaalsetes rakendustes. Kommertsiaalne PBO fiiber (Zylon™) on üks tugevamaid fiibreid pingetaluvusega 5,8 GPa. Kumar [41] sünteesis PBO nanotorufiibreid, lahustades PBO ja HiPco meetodil kasvatatud nanotorud polüfosforhappes (PPA). Nanotorude kontsentratsioon fiibrites oli 5% ja 10%. Nanotorude hea lahustuvus vedelkristallilises PBO/PPA lahuses oli optilise mikroskoopiga jälgitav. Vedelkristalliline lahus tõmmati kuiv-juga märgtõmbamismeetodil vesikoagulatsiooni vanni. Nanotorude viimine fiibritesse parandas fiibrite pingemoodulit, pingetugevust ja venitustugevust. Vastavalt tabelile 2.3. parandas fiibermaterjalile 10% nanotorude lisamine materjali mehaanilisi omadusi 20%, 60% ning 40%.

Proov	Pingemoodul (GPa)	Deformatsioon enne purunemist (%)	Pingetugevus (GPa)	Survetugevus (GPa)
PBO	138±20	2,0±0,2	2,6±0,3	0,35±0,6
PBO/5% SWCNT-e	156±20	2,3±0,3	3,2±0,3	0,4±0,6
PBO/10% SWCNT-e	167±15	2,8±0,3	4,2±0,5	0,50±0,6

Tabel 2.3. SWCNT/PBO fiibrite mehaanilised omadused [48].

Samasuguste tulemuste saavutamine kommertsiaalsete Zylon™ fiibritega (laboratoorselt valmistatud kaks korda tugevamad) võimaldaks fiibrite pingetugevust üle 8 GPa. Samuti paraneks tunduvalt nanotorude lisamisega fiibrite survetugevus. 10% nanotorude sisaldusega

fiibrites vähenes soojuspaisumine (-6 ppm/K knui -4 ppm/K). Samas ei õnnestunud fiibritel detekteerida elektrijuhtivust.

Polüakrüülnitriili (PAN) kasutatakse süsinikfiibri lähtematerjalina ja poorse aktiivsüsiniku valmistamiseks (kasutatakse katalüüsprotsessides, elektrokeemias, ainete eraldamisel, energia salvestamisel). Sreekumar [49] valmistas PAN/SWCNT fiibreid kuiv-juga märg tõmbamismeetodil. Nanotorude lisamisel paranesid fiibri omadused märgatavalt. Pinge moodul kasvas 7,9 GPa-lt (puhas PAN fiiber) 14,2 GPa-ni (5% SWCNT fiiber) ja 16,2 GPa (10% SWCNT fiiber). Pingetugevus nii palju ei kasvanud: puhta PAN fiibri pingetugevus 0,23 GPa ning nanotorudega dopeeritud fiibritel 0,36 ja 0,33 GPa vastaval torude sisaldusega 5% ja 10%. Kõik fiibrid pidasid vastu kuni 10%-sele deformatsioonile. SWCNT- lisamine suurendas fiibrite termilist stabiilsust, suurendades klaasistumissiiret 103 °C-lt (puhas fiiber) 114 °C-ni (5% SWCNT fiiber) ja 143 °C-ni (10% SWCNT fiiber). Kõrgetel temperatuuridel säilitasid SWCNT/PAN fiibrid puhastest PAN fiibritest elastsusmoodulit paremini.

2.2.5.2. SWCNT/detergent dispersioonist valmistatud fiibrid

Esimeses pideva fiibri valmistamise protsessis, mis sisaldas põhiliselt või ainult SWCNT-e, kasutati polümeerina polüvinüülalkoholi (PVA). Nanotorud disperseeriti detergentide abil vesilahusesse ja süstiti seejärel voolavasse PVA lahusesse. Polümeer on võimalik eemaldada fiibreid korduvalt pestes ning kuumutades, nii et temperatuurirežiim jääb polümeeri ja SWCNT-e lagunemistemperatuuride vahele. SWCNT suspensioonid on väga analoogsed kepikeste-kujuliste polümeeride või anisotroopsetele kolloidlahustele. Detergentide roll faaside käitumisel on sama klassikaliste kolloidide ja nanotorude korral. Nii näiteks lahustatakse nanotorud ultraheliga SDS vesilahuses, kus anioonne pindaktiivne aine adsorbeerub SWCNT-e kimpudele. Sarnane adsorbtsioon toimub katioonse pindaktiivse aine, näiteks tetrametüülammooniumbromiidi, juuresolekul.

Pindaktiivsete ainete ja erinevate SWCNT-e (kaarleek meetodil, laser aurustamis- ja HiPco meetodil valmistatud nanotorud) optimaalseid dispersioone SDS-s on uurinud Vigolo [50, 51]. Stabiliseeriv mehhanism tundub olevat tasakaalustatud elektrostaatiliste tõukejõudude ja van der Waalsi tõmbejõududega. Elektrostaatilisi tõukejõudusid tekitavad pindaktiivse aine laetud

rühmad. Tõmbejõudusid põhjustavad SWCNT-e (või SWCNT-e kimpude) omavahelised van der Waalsi tõmbejõud.

Kui pindaktiivse aine kontsentratsioon on madal, ei ole detergendi molekulide arv peale ultraheliga segamist SWCNT-e väikestel pundardel piisav ja molekulid ei suuda kaugeleulatuvaid van der Waalsi jõudusid tasakaalustada. Van der Waalsi jõud kahe silindri vahel hääbuvad $r^{-1.5}$ korral, kus r on silindrite vaheline kaugus [52]. Selle pärast liituvad puntrad peale ultraheliga töötlemist jälle üksteisega, moodustades suuri tihedalt pakitud klastreid. Kui pindaktiivse aine molekulid, mis nanotorudel ei adsorbeeru, on lahuses liias, moodustuvad nad nanomeetriseid mitselle. Kui kaks pundart üksteisele lähenevad, suruvad nad endi vahelt mitsellid välja, tekitades osmootse rõhu muutust. Erinevus osmootsetes rõhkudes omakorda tõmbab puntraid üksteisele lähemale. Tulemuseks on segu kokku kogunenud ja hästi dispergeerunud puntratest. Edasise detergendi kontsentratsiooni kasvamisega klastrite mõõtmed kasvavad.

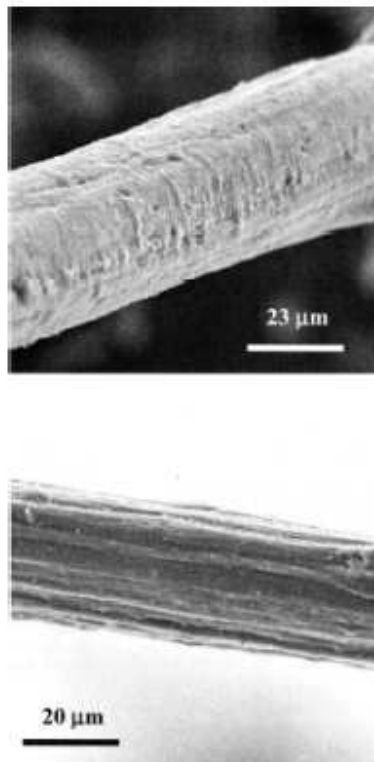
Vahepealse SDS kontsentratsiooniga süsteemides moodustub segu homogeenest faasist ja hästi dispergeeritud väikeste puntratega faasist. Kaarleek meetodil valmistatud nanotorude korral moodustus homogeenne faas 0,35% SWCNT-e ja 1% SDE lahusesse viimisel. Sarnaselt käitusid ka teistel meetoditel valmistatud nanotorud (laser aurustamis- ja HiPco meetodil), kuid tõenäoliselt pikkuste ja diameetrite erinevuse tõttu erines faaside piirpindade käitumine erineval meetodil kasvatatud nanotorude korral. HiPoc meetodil valmistatud nanotorudega dopeeritud fiibermaterjalist oli võimalik fiibreid tõmmata homogeenest dispersioonist ning ka mittehomoogeensest materjalist. Homogeensete ning ühtlase diameetriga fiibrite valmistamiseks võis HiPco nanotorusid materjali viia umbes 0,15%. HiPoc meetodil sünteesitud torud võimaldasid stabiilse fiibri moodustumist ning häid fiibri mehaanilisi omadusi.

Nanotorude lahuse süstimisel voolava polümeeri joasse on fiibri moodustumisel kaks eelist. Süstitava joa ja polümeerijoa vaheline kiiruste erinevus suunab nanotorusid mööda eelfiibri telge. Pöörlev vann liigutab profiifibrit koagulatsioon esimestes etappides ja enne tahkumist. Pöörleva koagulatsioonivanni puudumisel tuleks fiiber käsitsi tõmmata, mis oleks piisava viskoossuse ja eelfiibri tõmbamispinge puudumisel võimatu. Koagulatsiooni käigus eemaldatakse enamus detergendist ning PVA molekulid seovad fiibris endaga SWCNT-d. SEM analüüs näitas fiibri ribadel eelistatult telje suunalist orientatsiooni. Madala viskoossusega PVA

lahusest tõmmatud fiibritel oli polümeerimolekulide orienteerumine väiksem, sest molekulid ei suutnud fiibri tahkumiseni telje suunalist orientatsiooni säilitada.

Nelja punkti meetodil mõõdetud fiibrite elektritakistus toatemperatuuril oli ligemale $0,1\Omega\text{cm}$.

Algse protsessi täiustamisel pestud ja kuivatatud fiibrid märgatakse, fiibrid punduvad ning toimub kuivatamine pinge all. Fiibreid võis venitada kuni pikkuseni 160% algsest pikkusest ning nad ei lagunenu isegi polümeeri hästi lahustavates lahustes. See lubab oletada, et SWCNT-id ja adsorbeerunud molekulid moodustavad hästi sidestatud võrgustiku, mida on kerge deformeerida. Fiibrite venitamise kvalitatiivne efekt struktuuri morfoloogiale ja orienteerumised on näha jooniselt 15.



Joonis 15. Fiibrid enne ja pärast pinge all kuivatamist.

Pinge all kuivatamise tulemusena kasvas fiibrite Young'i moodul 10 GPa-lt (järeltöötlemata fiiber) 40 GPa-ni ning pingetugevus 125 MPa-lt 230 MPa-ni. Venitusprotsessi efektiivsus sõltus solvendist, mida kasutati fiibri märgamiseks: PVA –i vähem lahustavate lahustitega töötlemisel saavutati parem orienteeritus.

SWCNT-e stabiliseerimiseks disperesioonides on kasutatud ka DNA-d [46]. Tõmmatud fiibrid olid 50 cm pikad ja diameetriga 20 kuni 30 μm . Young'i moodul ja pingetugevus olid SWCNT-SDS disperesioonist tõmmatud fiibritest kaks kuni kolm korda suuremad: vastavalt 19 GPa ja 130 MPa. Fiibrite elektrijuhtivus oli SWCNT-SDS disperesioonist tõmmatud fiibritest rohkem kui 50% suurem [53].

Baughman disperseeris nanotorud liitiumdodeküülsulfaadi vesilahuses ja kasutas PVA-d koagulandina [54,55]. Sellisel juhul süstitakse disperesioon liikuva fiibri tõmbamise nõelaga koaksiaalselt voolava koagulandi joasse. Eelfiibrit, mis kedratakse kerimisrullile, töödeldakse atsetoonis ja vees. Seejärel toimub fiibri venitamine ja solventi eemaldamine. Sellisel meetodil on võimalik tõmmata fiibreid 100 cm/min ja toota mitmesaja meetri pikkuseid pidevaid fiibreid diameetriga 50 μm . Fiibrid sisaldavad 60% ulatuses SWCNT-e ja 40% ulatuses PVA-d [56]. Sarnaselt Vigolole, leidis ka Baughman, et HiPco meetodil sünteesitud nanotorudega on fiibreid võimalik tõmmata palju laiemas SWCNT-e kontsentratsioonide vahemikus. Lisaks sellele on fiibrid mehaanilisemalt tugevamad. Käsitletaval meetodil valmistatud fiibritel on rakendustes kasutamiseks muljetavaldavad elektrilised ja mehaanilised omadused. Pingetugevus on peaaegu kaks korda tugevam (3,2 GPa), kui kõige tugevama loodusliku fiibril – ämblikuniidil. Fiibrite Young'i moodul on 80 GPa, mis on sarnane lenduva katalüsaatori meetodil (fiibrite valmistamine CNT sünteesil) valmistatud fiibritega ja kaks korda suurem Vigolo valmistatud fiibrite Young'i moodulist. Kuigi terasest on fiibrid 20 korda tugevamad, jääb fiibri Young'i moodul suurusjärgu võrra väiksemaks kõrgkvaliteedilise grafiitfiibri ja üksiku SWCNT-i vastavatest väärtustest..

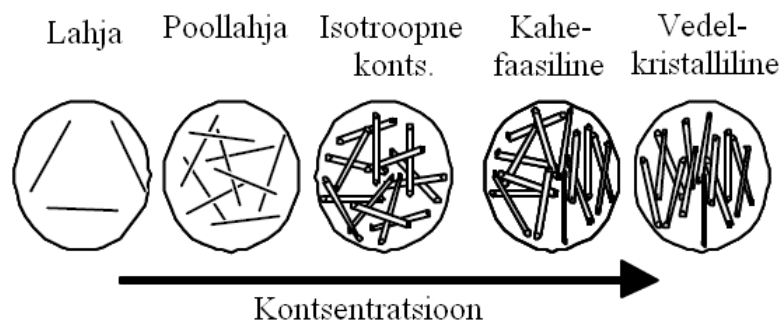
Dalton [55] on proovinud kasutada koaguleeruvate polümeeridena peale PVA ka teisi kõrgema ioonilise juhtivusega polümeere. Saadud tulemused on leidnud kommertsiaalsed rakendused mikrokirurgias mikrokateetrite liigutajatena, liikuvate nõeltena pimedate kirja kuvaritel, kolmedimensionaalsete optiliste fiibrite ja teisejärgulise komponendina elektroonilises tekstiilitööstuses. Fiibreid, mis käituvad superkondensaatoritena, on kootud tekstiili ja kasutatud energia salvestamiseks suurtes vesi-elektrolüüt superkondensaatorites. Kootavaid SWCNT/PVA fiibreid saab rakendada hajutatud sensoritena, elektrooniliste ühendustena, elektromagneetiliste kilpidena, antennidena ja patareidena. Fiibrite tugevust saab rakendada satelliitide antimeteoriitiliste/antiballistiliste kilpidena, kuulikindlates vestides, plahvatuskindlates tekkides

lennukite kaubaruumides. Kaugemas plaanis saab selliseid fiibreid kasutada tehisliahastena proteesimisel ja vaenulikes keskkondades (planeetide uurimisel või lennukimootorites) [56].

2.2.5.3. SWCNT/Superhappe dispersioonist valmistatud fiibrid

Kõrge orientatsiooniga ainult SWCNT-st koosnevaid fiibreid on valmistatud märgtõmbamise meetodil SWCNT/superhappe dispersioonist [57]. Üheseinaliste süsiniknanotorude otsene protoneerimine superhappetes võimaldab nanotorusid võrreldes teiste pindaktiivsete ainete või solventidega paremini dispergeerida. Vedeliku voolamis ja mikroskoopiline analüüs näitasid, et superhappetes käituvad SWCNT-d sarnaselt kepikeste-sarnastele polümeeridele lahuses (näiteks PPTA väävelhappes), mida kasutatakse lahusest fiibri tõmbamiseks nemaatilistest vedelkristallidest.

Kepikeste-sarnaste polümeeride faasikäitumine lahustes on toodud joonisel 16



Joonis16. Jäikade kepikeste faasikäitumine lahuses.

Lahjades ja poollahjades lahusesüsteemides (joonis 16) ei puutu kepikesed omavahel kokku, isotroopses lahuses on takistatud kepikeste kulg- ja pöördliikumine. Suurema kontsentratsiooniga lahuses, ülevalpool perkolatsiooni piiri, põhjustavad steerilised efektid süsteemi jagunemise vedelkristalliliseks faasiks ja isotroopseks kontsentreeritud faasiks.

Edasisel kontsentratsiooni kasvamisel kasvab vedelkristallilise faasi osakaal, kuni kogu süsteem muutub täielikult vedelkristalliliseks.

Superhappetes moodustavad positiivselt laetud nanotorud negatiivsete happe-anioonidega laenguülekandega komplekse. Sellised laenguülekandega kompleksid tõukuvad üksteisest elektrostaatilisete jõudude mõjul. Kuna komplekse ümbritseb hape, mis laenguid varjestab,

hääbuvad elektrostaatilisest jõud nanotorude vahelise kauguse suurenemisel järsult. Selle tõttu rakenduvad SWCNT-ide van der Waalsi tõmbejõud, mis mõjuvad pikkade silindriliste objektide (nanotorud) olemasolul kaugelt. Kaugelt ulatuvad van der Waalsi jõud ongi põhjuseks, miks nn. spagettifaas tekib madalamatel kontsentratsioonidel, kui seda võiks eeldada mitteinterakteeruvate kepikete teooriast. Spagettifaas sisaldab orienteeritud mobiilseid SWCNT/hape komplekse, mida ümbritsevad happeanioonid. Piisavalt kõrge kontsentratsiooni korral (umbes 4% HiPco meetodil valmistatud nanotorusid, pikkus-laius suhtega 470, dispergeeritud 102% väävelhappes (on säilitatud kasutatud kirjanduses kasutatud kuju, kuid tegemist on ooleumiga [58])), SWCNT-ide spagettid koalestseeruvad, moodustades nemaatilised vedelkristallid. Sellises dispersioonis on võimalikud erinevat liiki orientatsioonid.

SWCNT fiibrite valmistamiseks 102% H_2SO_4 -st, peab dispersiooni segama veevabas keskkonnas. Niiskuse sattumine dispersioonilahusesse mõjub lahusele destabiliseerivalt. Dispersiooni orienteeritus hõlbustab kõrge orienteeritusega SWCNT fiibrite valmistamist isegi lihtsatel tõmbamismeetoditel. Dispersiooni surumisel läbi 125 μm süstlanõela dietüületrit sisaldavasse koagulatsioonivanni saadakse fiibrid pikkus-diameetersuhtega 12 : 1 (mõõdetud Raman spektroskoopiaga). Tõmbamismehhanismi täiustamisel on saadud parem nanotorude orientatsioon ja fiibri omadused. Fiibreid on valmistatud 4%-st kuni 10%-st puhastatud SWCNT-st 102%-es väävelhappes.

Tüüpilisemad SWCNT/superhappe koagulandid on dietüüleeter, lahja väävelhappe vesilahus ning vesi. Dietüüleeter on väga efektiivne koagulant, sest ta seguneb väävelhappes ja aurustub koagulatsioonivannis eemaldades kiiresti. Nii ei jää koagulatsiooni käigus nanotorudele võimalust ümber orienteeruda ning fiiber „variseb kokku“, moodustades tiheda struktuuri. Lahja väävelhappe vesilahus ja vesi hõlbustavad 102% väävelhappe eemaldumist fiibrist, mille tulemusel moodustub ebahüüdnem, kuid tihedama struktuuriga fiiber. Kõigil juhtudel on fiibrisse jäänud vääveli eemaldamiseks vaja fiibreid 600 kuni 800 °C-ni lõõmutada.

Fiibrite kuumutamisel, 1100 °C-ni argoonis või 1150 °C-ni vaakumis, ei olnud mingit efekti orienteeritusele. Samuti ei olnud kuumutamisel mingit efekti fiibrite soojusjuhtivusele. Soojusjuhtivus 300 K juures oli kõige rohkem orienteeritud ja kõige vähem orienteeritud fiibrite korral vastavalt 17 W/mK ja 5 W/mK, mis on grafiidi paralleelsete tasandite soojusjuhtivusega võrreldes madalad väärtused. Kuid fiibrite kuumutamine mõjutas oluliselt nende elektrijuhtivust. Värskest valmistatud fiibritel on 300 K juures metalliline juhtivus takistusega 0.64 kuni 0.25 Ωm .

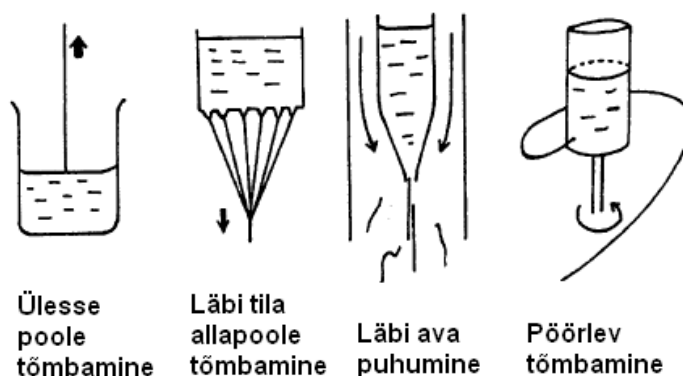
Kuumutamine eemaldas fiibrisse jäänud happe dopandid, põhjustades 300 K juures suurusjärgu võrra suurema takistuse ning mittemetallilise temperatuurisõltuvuse.

Fiibrite mehaanilised omadused sõltusid SWCNT-e kontsentratsioonist, orienteeritusest ja koagulandist. 50 mikromeetriste ja kümnete meetrite pikkuste fiibrite Young'i mooduliks on mõõdetud 120 GPa, pingejõuks 120 MPa. Pingejõudu on edasiste optimeerimistega suudetud parandada.

2.3. Sool-geel meetodil valmistatavad fiibrid [59]

Keraamilised ja klaasmaterjalid on üldiselt väga haprad. Materjalide viimine fiibri kujule, suurendab struktuuri pingetugevust ning paindlikust, mis võimaldab keraamilisi ja klaasmaterjale kasutada rakendustes, kus fiibrid asetseksid niidi või riide kujul.

Konventsionaalselt valmistati klaasfiibreid klaasisulamist tõmbamisel. Keraamilisi fiibreid on valmistatud orgaanilistest kiulistest prekursormaterjalidest termilisel lagundamisel (süsinik või grafiitfiibrite valmistamine orgaanilistest polümeerfiibritest, SiC fiibrite valmistamine polükarbosiilaanist), metallisoolade lahusega immutatud poorsete orgaaniliste fiibrite pürolüüsil (näiteks ZrO_2), läbi kitsa ava pressitud õhukeste kepikeste kuumpressimisel ($PbTiO_3$) ja CVD meetodil metaalltraadikeste või süsinikfiibrite elektrilisel kuumutamisel. Eelpoolnimetatud meetodite puuduseks on see, et kindel meetod töötab vaid spetsiifiliste fiibrite valmistamisel, kuid ei ole lihtsasti rakendatav teistsuguste keraamiliste ja klaasjate fiibrite valmistamiseks. Sool-geel meetod (Sakka ja Kamiya, 1980; Brinker ja Scherer; 1990), mis põhineb lihtsatel keemilistel reaktsioonidel ja võimaldab keraamiliste objektide valmistamist madalatel temperatuuridel, avas alternatiivse võimaluse klaasjate ja keraamiliste fiibrite valmistamiseks. Sool-geel meetodil saavutatud viskoosset soolist on fiibreid võimalik valmistada fiibermaterjali ülespoole tõmmates, läbi tila allapoole tõmmates, läbi ava puhudes ja pöörlemise pealt läbi ava välja surudes e. pöörleval tõmbamisel (ing. k. *rotation spinning*) (joonis 17).



Joonis17. Sool-geel fiibrite tõmbamismeetodid.

2.3.1. Sool-geel tehnoloogia

Sool-geel tehnoloogiast rääkides, tuleks kõigepealt defineerida mõisted sool ja geel. Sool ehk kolloidlahus on mikroheterogeenne kolloidosakestest koosnev süsteem solvendi keskkonnas. Kui ei toimu sooli muutumist geeliks (geelistumist), on sool stabiilne, sest osakeste väikeste mõõtmete tõttu on neile mõjuvad gravitatsioonilised jõud tühised. Osakeste agregeerudes ja raskemaks muutudes nad aga sadenevad. Kui osakesed moodustavad kogu süsteemi hõlmava struktuuri (tavaliselt kolmedimensionaalne), siis kaotab sool oma voolavuse (süsteem omandab elastsuse) ja moodustub geel. Geel on sool-iga samal määral solvendi sisaldav aine olek, mida eristab soolist tema mitmeid suurusjärke suurem elastsus.

Traditsioonilised keraamika ja klaasi valmistamise tehnoloogiad on olnud kõrgtemperatuurised. Peale vee ja savi segamist ning vormimist, kasutatakse ahju keemilise reaktorina, kus antakse esemetele soovitud tugevus ja vastupidavus. Klaasi puhul saavutatakse kõrgel temperatuuril kolmedimensionaalne Si-O-Si sidemete võrgustik, mis allajahutamisel säilib.

Nagu eelpool mainitud on sool-geel tehnoloogia seda olukorda mitmeti muutnud. Kuigi protsessid lõpevad siingi reeglina kõrgematel temperatuuridel, käib põhiline keemiline töötlus madalatel temperatuuridel. Näiteks happe-katalüütilise hüdrolüüs-polümeerisatsiooni protsessi korral saavutatakse Si-O-Si sidemete teke, klaasjas „sula“ olek juba toatemperatuuril või sellest veidi kõrgemal ($<100\text{ C}^0$). Niimoodi moodustub kolmedimensionaalne klaasisarnane struktuur solvendi keskkonnas. Traditsiooniline keraamika on olnud peaaegu täiesti anorgaaniline, sool-geel protsessi aga „alustatakse“ enamasti metallorgaanilistest või orgaanilistest lähteainetest ja mõned materjalid (ORMOSILS, ORMOCERS) sisaldavad ka valmisproduktina orgaanilisi ühendeid või rühmi.

Sooli geelistamiseks on kaks võimalust: 1) sooli osakesed on võimelised polümeriseeruma ja selle tulemusena andma keemilisi sidemeid (polümeersed soolid), või 2) vedelas keskkonnas disperseerunud osakesed moodustavad vastastikuste tõmbe- ja tõukejõudude abil struktuuri (dispersed soolid).

Sool-geel tehnoloogia sisaldab alljärgnevat protsesse:

- 1) sooli valmistamine või vastava pulbri sadestamine, sooli geelistamine, või teist järku sooli valmistamine sadestatud pulbrist ja selle sooli geelistamine, või pulbri vormimine geelistumisprotsessideta;
- 2) geeli kuivatamine solvendist;
- 3) termiline järeltöötlus e. paagutamine.

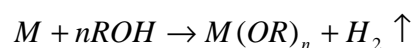
See on siiski lihtsustatud skeem, kust on välja jäetud mitmed protsessid lõpp-produkti modifitseerimiseks. Näiteks anorgaaniliste soolade lisamine poorsetele struktuuridele.

2.3.2. Põhilisi homometalliliste alkoksiidide sünteesimeetodeid [60]

Metallide alkoksiidid on keemilised ühendid, kus tsentraalne metalli aatom on ümbritsetud alkoksürühmadest -OR. Alkoksiidid jaotatakse kahte suurde rühma: homometallilised ja heterometallilised alkoksiidid. Heterometallilised alkoksiidid on ühendid mis sisaldavad rohkem kui ühe metalli aatomeid, näiteks $Zn_2Ta_4O_4(O^iPr)_{16}$. Homometallilise alkoksiidi näitena sobib hästi käesolevas töös kasutatav tina(IV)propoksiid - $Sn(OPr)_4$ – kus tsentraalset tina aatomit ümbritsevad neli alkoksürühma. Kuna selles töös leiavad kasutust homometallilised alkoksiidid siis piirduakse käesolevas töös vaid neid käsitleva kirjandusega.

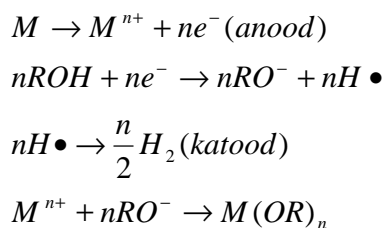
Nagu eelpool mainitud kirjeldab homometallilist alkoksiidi (edaspidi lihtsalt alkoksiid) valem $[M(OR)_x]_n$, kus M tähistab tsentraalaatomit ja OR alkoksürühmi selle ümber.

Kuna metallalkoksiidid on väga niiskustundlikud, peavad kõik reagentid, solvendid, aparatuur ja laborinõud olema veevabad. Sünteesimeetod, mida tuleb mingi konkreetse metalli puhul kasutada, oleneb põhiliselt selle elemendi elektronegatiivsusest. Tugevalt elektropositiivsed metallid nagu leelismetallid, leelismuldmetallid ja lantanoidid reageerivad otse alkoholiga, eraldades vesinikku ja moodustades vastava alkoksiidi:



Natuke vähem elektropositiivsed metallid nagu alumiinium ja magneesium vajavad alkoksiidi moodustamiseks katalüsaatori (I_2 või $HgCl_2$) abi. Põhiliselt metallipinna puhastamiseks ja aktiveerimiseks.

Väga paljulubav meetod alkoksiidide saamiseks metallidest (nagu: Sc, Y, Ti, Zr, Nb, Fe, Co, Ni, Cu, Pb) ja pooljuhtidest (Si ja Ge) on vastavate metallide elektrokeemiline lahustamine kuivas alkoholis:



Elektrokeemilise meetodi eelisteks on kõrge saagis ja segavate kõrvalproduktide puudumine, lisandina eraldub ainult vesinik. Seda sünteesimeetodit kasutataksegi kõige enam alkoksiidide tööstuslikul saamisel.

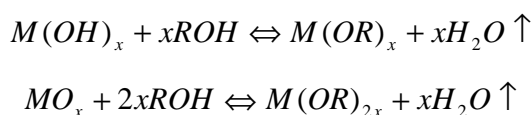
"Eksootilise" sünteesimeetodina kasutatakse metalli aurude ja alkoholi vahelist reaktsiooni. See meetodika on suhteliselt universaalne ja võimaldab saada väga paljude erinevate metallide alkoksiidide, kuid meetodika puuduseks on selle kõrge hind.

Kõige tavalisem meetodika alkoksiidide sünteesil seisneb halogeeni asendamises alkoksü rühmaga erinevates metallihalogeniidides.

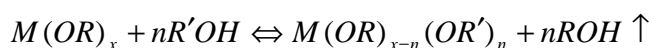


Sünteesimeetodi puuduseks on see, et mida elektropositiivsem on tsentraalne metalliaatom, seda raskem on selles asendada kloriidrühma alkoksü-rühmaga ja reaktsiooni lõpuni viia.

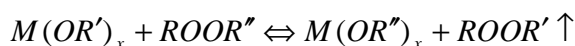
Põhiliselt elektronegatiivsete elementide puhul laia rakendust leidev alkoksiidide sünteesi meetodika seisneb metallide hüdroksiidide või oksiidide estrifikatsioonis alkoholi toimel, pideva vee eemaldamisega saadustest:



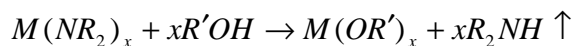
Väga häid tulemusi annab mitmete s-, d-, f- ja p-rühma elementide alkoksüderivaatide saamisel metallialkoksiidide alkoholüüs. Tingimustes, kus alkoholil R'OH on kõrgem keemistemperatuur kui ROH-l saab reaktsiooni tasakaalu nihutada kergesti uue derivaadi tekkimise suunas, kui fraktsioneeriva destillatsiooni abil eemaldada tekkiv ROH:



Samalaadset skeemi kasutatakse ka metallialkoksiidide ümberesterifitseerimisel:



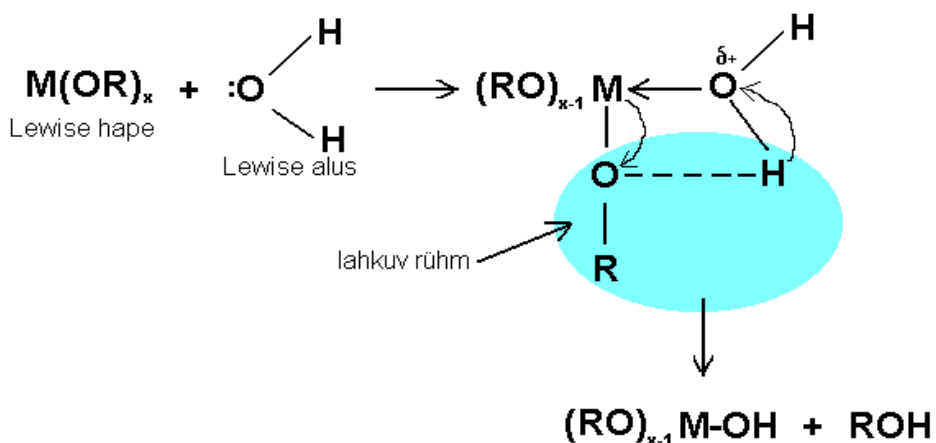
Antud uurimistöös kasutatakse Sn(OBu)₄ ja Sn(OPr)₄ sünteesil metalli dialküülamiidi reaktsiooni alkoholiga:



Meetodi eeliseks on dialküülamiinist vabanemise lihtsus tema segust välja aurustamisel. Seda sünteesivõtet kasutatakse enamasti siis, kui teised meetodid tulemust ei anna või on liiga tülikad. Meetodiga on võimalik peale tina(IV)butoksiidi ja tina(IV)propoksiidi valmistada ka näiteks selliseid ühendeid nagu: $U(OBu)_4$, $V(OBu)_4$, $Cr(OBu)_4$, $Zr(OBu)_4$.

2.3.3. Alkoksiidide hüdrolüüs [60]

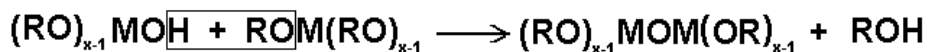
Alkoksiidide reaktsioonil veega toimuvad keerulised hüdrolüüsi ja polümeerisatsiooni protsessid. Hüdrolüüsil asendatakse alkoksürühm (OR) kas hüdroksü (OH) või oksü (O^{2-}) rühmaga. Reaktsiooni mõjutavad mitmed parameetrid: alküülrühma (R) iseloom, solvendi iseloom, vee ja alkoksiidi moolsuhe, temperatuur. Arvatavat nukleofiilset reaktsiooni, kus vee molekul seotakse hapniku kaudu metalli aatomiga, kirjeldab alljärgnev skeem:



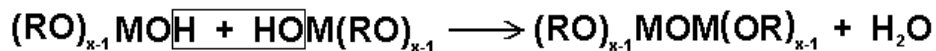
Joonis 18. Alkoksiidi hüdrolüüs, mille tulemusena tekib osaliselt hüdrolüüsunud alkoksiid ja alkohol.

Edasine kondensatsioon, kus moodustuvad M-O-M sidemed, võib toimuda kahel viisil:

1)alkoholi eraldumisega



2)vee eraldumisega



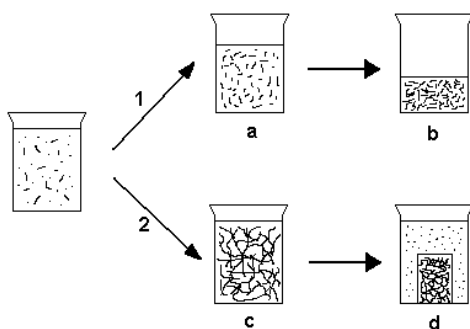
2.3.4. Geelistumise protsessid

Geelistumisel prekursorlahusest (nt: alkoksiid, ränihape) võib moodustuda, kas polümeerset või kolloidset tüüpi geel. Kolloidses geelis tagavad stabiilsuse laengujaotus ja sterilised efektid, seevastu polümeerses geelis on stabiilsust tagavateks teguriteks keemiliste protsesside ulatus (polümerisatsioon) ja lähteosakeste suurus. Geelistumise protsessi on uuritud kõige rohkem ränihapete ja alkoksiidide puhul. Siiski tuleks ära märkida, et ränialkoksiidide ja ränihapete puhul lahustuvad polümerisatsiooni produktid kasutatavas lahuses.

2.3.5. Polümeersest geelist fiibri tõmbamine [61]

Kuna antud töös kasutatakse polümeerseid geele, piirdatakse ainult neid käsitleva kirjandusega. Vee ja alkoksiidi moolsuhte, katalüsaatori kontsentratsiooni, alkoksiidi kontsentratsiooni ja teiste parameetrite kaudu on võimalik hüdrolüüsi protsessi mõjutada nii, et tekivad pikad lineaarsed või hargnenud ahelatega polümeeriosakesed.

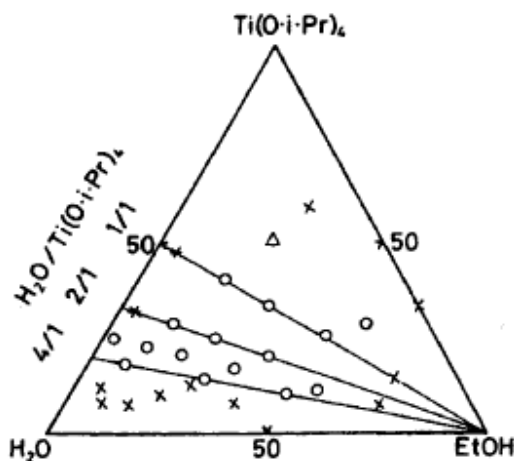
Partlow ja Yoldas [62-63] on välja pakkunud skeemi, mille kohaselt saab geeli olekut saavutada kahel viisil (joonis 19).



Joonis19. Polümeersete geelide moodustumine. Esimesel juhul (üleval) eemaldatakse solventi, teisel juhul (all) kestavad lahuses dehüdratsiooni ja hüdrolüüsi reaktsioonid.

Esimesel juhul vähenevad polümeeriosakeste vahelised kaugused solvendi eemaldamisel, kuni nad on võimelised andma ristsuunalisi sidemeid. Kui piisav ristsidemete arv on saavutatud, kasvab viskoossus kiiresti kuni moodustub geel. Teisel juhul kestavad lahuse vananemisel vee ja alkoholi eraldumise reaktsioonid edasi kuni polümeeriosakesed omavahel agregeeruvad. Järgneva polümerisatsiooni tulemusena moodustub polümeerne võrgustik ja toimub geelistumine. Tekkinud geeli eristab tema eellasest, soolist elastsus, mis on tingitud materjali võrkstruktuurist. Teist tüüpi polümeerne geel tõmbub moodustumisel kokku, tõrjudes endast välja emalahust.

Polümeersete geelide saamine sõltub peamiselt hüdrolüüsi- ja polümerisatsiooniprotsesside kontrollimisest. Üheks kontrollitavaks parameetrik on vee ja alkoksiidi moolsuhe. Vee hulga suurendamine kiirendab hüdrolüüsi protsessi võrreldes kondensatsiooni protsessiga, samal ajal ka lahust lahjendades ja sellega viskoossust vähendades. Kuna polümerisatsioonireaktsioon viiakse tihti läbi katalüsaatorit kasutades, siis on tähtis parameeter ka katalüsaatori kontsentratsioon lahuses või lahuse pH. Vähem tähtis pole ka temperatuuri mõju hüdrolüüsile, vee ja alkoholi eraldumise protsessidele.



Joonis 20. $Ti(O-iC_3H_7)_4/H_2O/C_2H_5OH/HCl$ lahuse tõmmatavus fiibriks 30 °C juures: (O) tõmmatav, (Δ) tõmmatav, kuid fiibri moodustumine on raskendatud, (X) mittetõmmatav[59].

Ülal toodud reaktsioonide eksperimentaalsel uurimisel on võimalik määrata soolist fiibri tõmmatavuse parameetrid. Olgu näiteks toodud $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{HCl}$ lahuse uurimisel koostatud graafik, millelt näha et antud sool on tõmmatav väikeste R (vee ja alkoksiidi moolsuhe) väärtuste korral (joonis 20).

3. Eksperimentaalne osa

3.1. Kasutatud ainete füüsikalised omadused

Tabel 3.1. Kasutatud ainete füüsikalised omadused

Aine nimetus	Aine valem	Molekulmass g/mol	Tihedus g/ml	st, °C	kt, °C
Butanool	C ₄ H ₉ OH	74.1224	0.81	-89.5	117.6
Vesinikkloriidhape	HCl	36.4609	0.909	-114.24	-85.06
Vesi	H ₂ O	18.016	1	0	100
Heksaan	C ₆ H ₁₄	86.1766	0.6548	-95	69
Dietüülamiin	C ₄ H ₁₁ N	73.1376	0.7074	-50	55.5
Tina(IV)kloriid	SnCl ₄	260.502	2.226	-33	114
Kaltsiumhüdriid	CaH ₂	42.0958	1,90	816	
Propanool	C ₃ H ₈ O	60.0956	0.803	-126	97.2
Kloroform	CHCl ₃	119.3779	1.49845	-63.7	61.7
Titaan(IV)etoksiid	C ₈ H ₂₀ O ₄ Ti	228.1106	1.09		150 - 152 10 mm Hg juures
Etanool	C ₂ H ₆ O	46.0688	0.789	-114.1	78.3

Andmed on pärit interneti leheküljelt <http://chemfinder.cambridgesoft.com>.

3.2. Kasutatud ainete puhastamine ja kuivatamine

Butanool: ostetud firmast YA-KEMIA OY. Puhastati lihtdestillatsiooni teel. Kuivatava reagentina kasutati kaltsiumhüdriidi.

Etanool: toodetud endises NSVL-s (Reakhim). Puhastatud lihtdestillatsiooni teel. Kuivatava reagentina kasutati kaltsiumhüdriidi.

Kaltsiumhüdriid: ostetud firmast ALDRICH.

Heksaan: toodetud endises NSVL-s (Reakhim). Puhastati lihtdestillatsiooni teel. Kuivatava reagentina kasutati naatriumit.

Dietüülamiin: toodetud endises NSVL-s (Reakhim). Puhastati lihtdestillatsiooni teel. Kuivatava reagentina kasutati kaltsiumhüdriidi.

Tina(IV)kloriid: toodetud endises NSVL-s (Reakhim). Puhastati lihtdestillatsiooni teel.

Naatrium: toodetud endises NSVL-s (Reakhim).

Propanool: toodetud endises NSVL-s (Reakhim). Puhastati lihtdestillatsiooni teel. Kuivatava reagentina kasutati kaltsiumhüdriidi.

Kloroform: ostetud firmast ALDRICH.

Titaan(IV)etoksiid: ostetud firmast ALDRICH.

SWCNT nanotorud: ostetud firmast CHEAP TUBES Inc. Nanotorude välisdiameeter 1-2 nm, pikkus 5-30 μm ja puhtus >90 %.

3.3. Sn(OBu)₄ süntees

Kasutatud aparatuur:

- Magnetsegaja koos magnetsegaja pulgaga
- Rotaatoraurusti Rotavapor® R210 (*Büchi*, varustatud kaheastmelise membraanvaakumpumba ja elektroonilise vaakumkontrolleriga)

1,5-le liitrile heksaanile lisati 188,88 g (0,72 mol) SnCl₄. Seejärel asetati reaktsioonikolvile suur CaCl₂-e toru ja lisati väga vähehaaval, aegajalt reaktsiooninõud loksutades, 239,83 g (3,29 mol) dietüülamiini. Dietüülamiini lisamisel tekkis pinnale valge sade. Seejärel kaaluti 295,35g (3,99 mol) butanooli ja lisati see samuti väga vähehaaval ja reaktsiooninõud aegajalt loksutades heksaani, tina(IV)kloriidi ja dietüülamiini segule. Peale butanooli lisamist jäi reaktsiooninõu põhja vedeliku kiht, mis ei reageerinud faaside eraldatuse tõttu. Kihid segati läbi magnetsegajal. Tekkinud lahuse värvus oli helekollakas-pruunikas.

Peale 24 tunnist seismist tekkis sade, mis eraldati filtreerimisel. Alkoksiidi olemasolu filtraadis tõestati tema tilgutamisega vett (vee pinnale tekkis tinaoksiidi kile). Teistkordne filtreerimine viidi läbi klaasfiltril, kasutades tseliiti. Saadud lahus oli peale filtreerimist pruunikat värvi.

Peale filtreerimist valati vedelik väiksemasse ümarkolbi ja aurutati rootoraurutil 70-80 °C juures kokku, vähendades rõhku aeglaselt kuni 10 mm Hg. Selle tulemusena saadi ligikaudu 150 grammi tina(IV)butoksiidi.

3.4. Sn(OPr)₄ süntees

Kasutatud aparatuur:

- Magnetsegaja koos magnetsegaja pulgaga
- Rotaatoraurusti Rotavapor® R210 (*Büchi*, varustatud kaheastmelise membraanvaakumpumba ja elektroonilise vaakumkontrolleriga)

2,5 liitrisesse kolbi lisati 1 liiter heksaani. Seejärel lisati kolbi 110,56 g SnCl₄ ja 146,82 g dietüülamiini. Dietüülamiini lisamisel tekkis reaktsiooninõusse paks sade. Saadud segu segati 1 min ning lasti ~5 min seista. Vahepeal kuumenenud kolbi jahutati vesivannis. Seejärel lisati reaktsioonisegusse vähehaaval 122,40 g propanooli, lahust aegajalt segades. Propanooli lisamisel tuli kolbi vesivannis jahutada.

Peale 24 tunnist seismist tekkis sade, mis eraldati filtreerimisel. Teistkordne filtreerimine viidi läbi klaasfiltril, kasutades tseliiti. Saadud lahus oli peale filtreerimist pruunikas-punakat värvi.

Peale filtreerimist valati vedelik väiksemasse ümarkolbi ja aurutati rotaatoraurutil 80 °C juures kokku, vähendades järk-järgult rõhku kuni 70 mm Hg. Peale roteerimist lisati alkoksiidile juurde algsest ruumalast 1/3 kogus heksaani.

3.5. SWCNT-e lahustamine kloroformis

Kasutatud aparatuur:

- Ultrahelivann Elma S 30 H, Elmasonic

0,0054% SWCNT-e lahuse valmistamine: 250 ml kloroformile lisati 0,02 g SWCNT-d. Peale nanotorude lisamist töödeldi lahust ultrahelivannis 48 tundi.

0,067% SWCNT-e lahuse valmistamine: 50 ml kloroformile lisati 0,05 g SWCNT-d. Peale nanotorude lisamist töödeldi ultrahelivannis 48 tundi.

Nanotorulahuseid doseeriti kolvist mikropipetiga, lahuseid samal ajal ultrahelivannis segades.

3.6. Sn(OPr)₄ polümeriseerimine SWCNT-e lisamisega

Kasutatud aparatuur:

- Rotaatoraurusti Rotavapor® R210 (*Büchi*, varustatud kaheastmelise membraanvaakumpumba ja elektroonilise vaakumkontrolleriga)
- Ultrahelivann Elma S 30 H, Elmasonic

Polümerisatsioon viidi läbi 100 ml ümarkolvis. Ümarkolbi kaaluti 10-11 grammi Sn(OPr)₄-i lahust heksaanis ning eemaldati rotaatoraurusti abil heksaan. Peale heksaani eemaldamist lahustati alkoksiid umbes 5 ml kloroformis. Seejärel lisati kolbi umbes 1,8 grammi 8% vee lahust propanoolis, mida oli eelnevalt hapestatud mõne tilga konts. HCl-ga. Vastavalt soovitavale nanotorude kontsentratsioonile, lisati lahusesse lahustamata nanotorusid või eelnevalt kloroformis lahustatud nanotorusid. Nanotorudega alkoksiidi lahust töödeldi ultrahelivannis 30 minutit. (Alkoksiidide lahuseid, kuhu oli nanotorusid lisatud neid eelnevalt kloroformis lahustamata, segati ultrahelivannis 60 minutit.) Kloroform ja propanool eemaldati lahusest rotaatoraurusti abil temperatuuril 60 °C ja rõhul kuni 20 mm/Hg. Rotaatoraurustiga solvendi eemaldamise ajal töödeldi segu ultrahelivannis.

3.7. Sn(OBu)₄ polümeriseerimine

Kasutatud aparatuur:

- Rotaatoraurusti Rotavapor® R210 (*Büchi*, varustatud kaheastmelise membraanvaakumpumba ja elektroonilise vaakumkontrolleriga)

Polümerisatsioon viidi läbi 100 ml ümarkolvis. Sn(OBu)₄-i lahust kaaluti ümarkolbi 10-11 grammi ning Seejärel lisati vastavalt soovitavale viskoossule kolbi umbes 7,5 grammi 8% vee lahust butanoolis, mida oli eelnevalt hapestatud mõne tilga konts. HCl-ga. Butanool eemaldati rotaatoraurusti abil temperatuuril 80 °C ja rõhul kuni 20 mm/Hg.

3.8. Ti(OEt)₄ polümeriseerimine

Kasutatud aparatuur:

- Rotaatoraurusti Rotavapour® R210 (*Büchi*, varustatud kaheastmelise membraanvaakumpumba ja elektroonilise vaakumkontrolleriga)

Polümerisatsioon viidi läbi 100 ml ümarkolvis. Ti(OEt)₄-i kaaluti ümarkolbi ligikaudu 10 grammi ning lisati vastavalt soovitavale viskoossule kolbi umbes 6,6 grammi 10% vee lahust absoluutses etanoolis, mida oli eelnevalt hapestatud mõne tilga konts. HCl-ga. Etanool eemaldati rotoaurusti abil temperatuuril 80 °C ja rõhul kuni 170 mm/Hg.

3.9. Fiibrite valmistamine

Fiibrite tõmbamiseks viidi klaaspulga üks ots eelmisteks eksperimentides valmistatud polümeersesse lähtematerjali ning eemaldati seejärel järsu lineaarse liigutusega. Moodustunud fiibrid jäeti rippuvas vertikaalasendis õhu keskkonda. Umbes tunni jooksul fiibrid eraldusid kinnituskohtadest ja langesid nende alla asetatud paberile, millelt nad viaali koguti. Sellisel meetodil tõmmati 30-50 fiibrit pikkusega 3-10 cm (olenevalt SWCNT-e kontsentratsioonist).

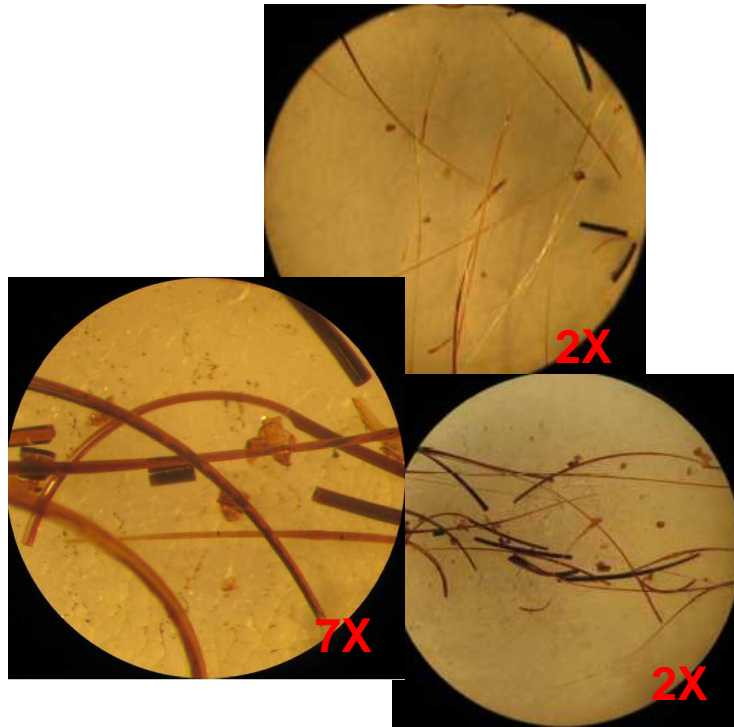
3.10. Fiibrite järeltöötlus

Kasutatud aparatuur:

- Toruahi *Nabertherm* HTRH 70/150/18, maksimumtemperatuur 1800 °C
- Kvartsalused
- Viaalid
- Optiline mikroskoop MBC-10, valmistatud endises NSVL-s
- Digitaalne fotokaamera *Nikon COOLPIX 950*

Peale tõmbamist jäeti fiibrid viaalidesse 24 tunniks õhu atmosfääri hüdrolüüsumana. Peale hüdrolüüsumist asetati fiibrid kvartsalustel toruahju. Kuumutamine viidi läbi õhu keskkonnas, tõstes temperatuuri 10 tunni jooksul 340 °C-ni ja hoides seejärel konstantsena 2 tundi.

Kuumutamise lõppedes lasti ahjul jahtuda toatemperatuurini (ca 5 tundi). Kuumutamise tulemusena saadud fiibrid olid sõltuvalt kontsentratsioonist ja läbimõõdust läbipaistvad kollase tooniga kuni mustad ja läbipaistmatud.



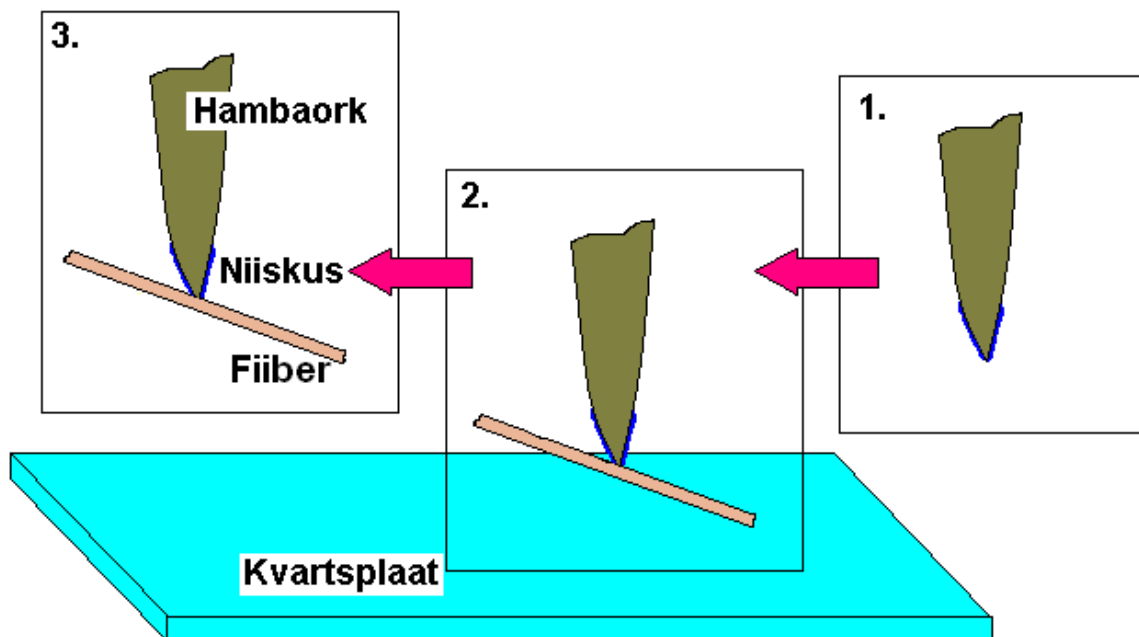
Joonis 21. SWCNT-ega dopeeritud tina(IV)oksiid fiibrid peale kuumutamist. Vasakpoolse kujutise suurendussetse korda, paremal ja üleval asuvate kujutiste suurendus 2 korda.

3.11. Fiibrite manipuleerimise tehnoloogia

Kasutatud aparatuur:

- Hambatikud
- Kvartsalused

Järeltöötamise tulemusena saadi fiibrid kvartsalusel. Esmase vaatluse tulemusena sobiliku pikkusega fiibri leidmisel tõsteti fiiber kvartsaluselt üles otsast niisutatud hambatikuga (joonis 22). Fiibreid oli kõige mugavam tõsta, lähendades niisutatud hambatikku fiibri keskkohale.



Joonis 22. Fiibritega manipuleerimistehnika niiske hambaorgi abil.

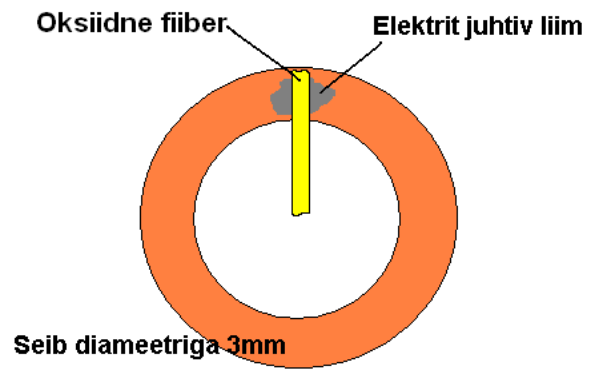
Hambaorgi otsa püütud fiibrid püsisid sealt ära kukkumata mitu minutit. Selline lihtne tehnika võimaldas viia läbi kõik järgnevad fiibrite teisaldamist ja liimimist vajavad katsed.

3.12. Kujutise saamine fiibritest TEM-i abil

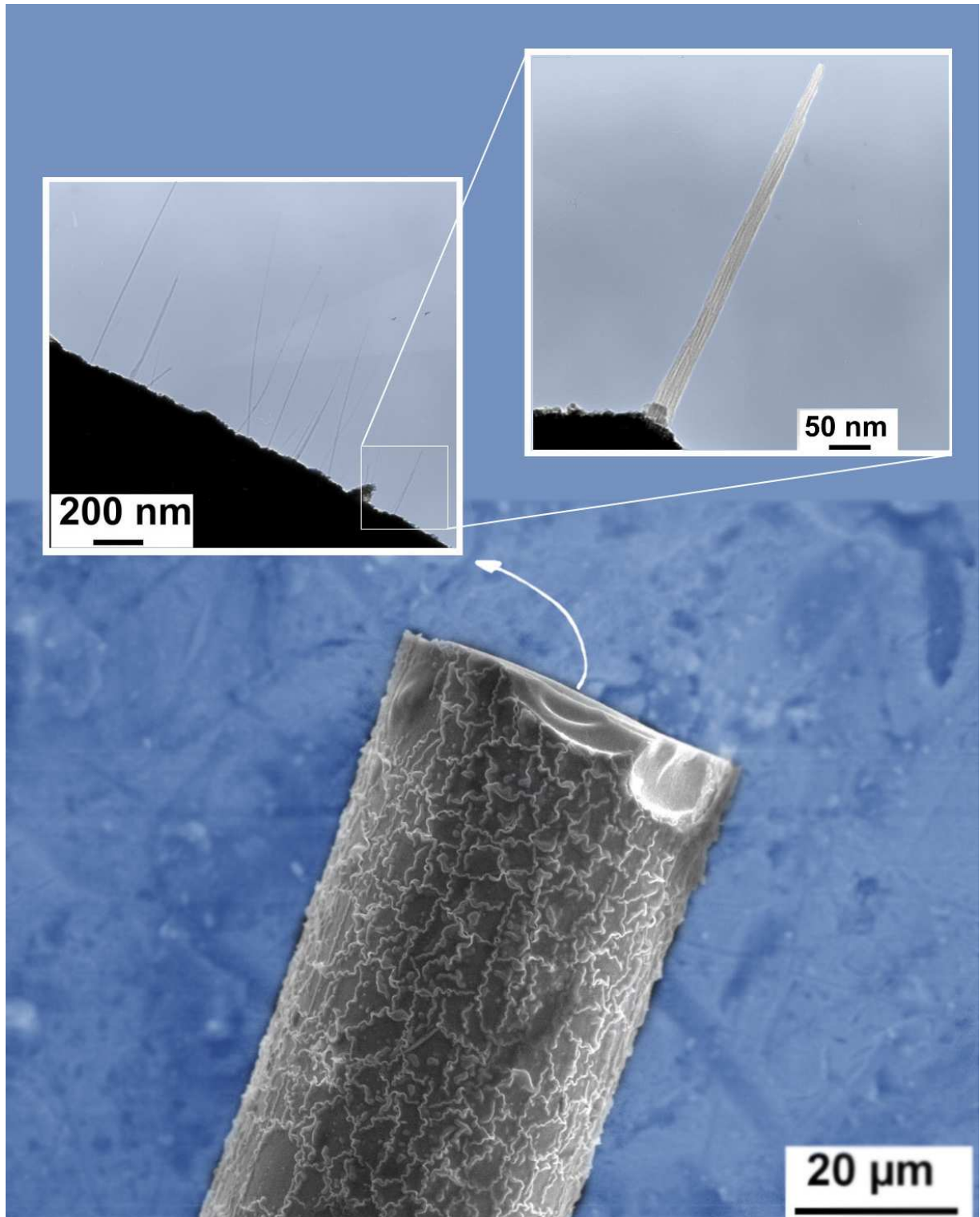
Kasutatud aparatuur:

- Hõbeda pulbrit sisaldav juhtiv liim Electrolube®, tootja HK Wentworth Ltd.
- Valgevasest seibid (paksus 0,05 mm, diameeter 3 mm, sisemine diameeter 2 mm)
- Hambatikud
- TEM "Philips TECNAI 10"

Fiibrite hindamiseks TEM-i abil liimiti fiibrid valgevasest seibile nii, et fiibri üks ots satuks võimalikult seibis oleva ava keskele. Seoses vajadusega juhtida eemale elektronkiirte poolt põhjustatud laengut, kasutati liimimiseks hõbeda pulbrit sisaldavat liimi. Seibile paigutatud fiibreid hoiti spetsiaalselt konstrueeritud karbis.



Joonis 23. Fiibrates asuvate nanotorude orientatsiooni hindamiseks TEM--iga kasutatud seade.



Joonis 24. TEM kujutis murtud fibriist, millel on näha murdumiskohast fibri teljega parallelselt välja ulatuvaid nanotorusid.

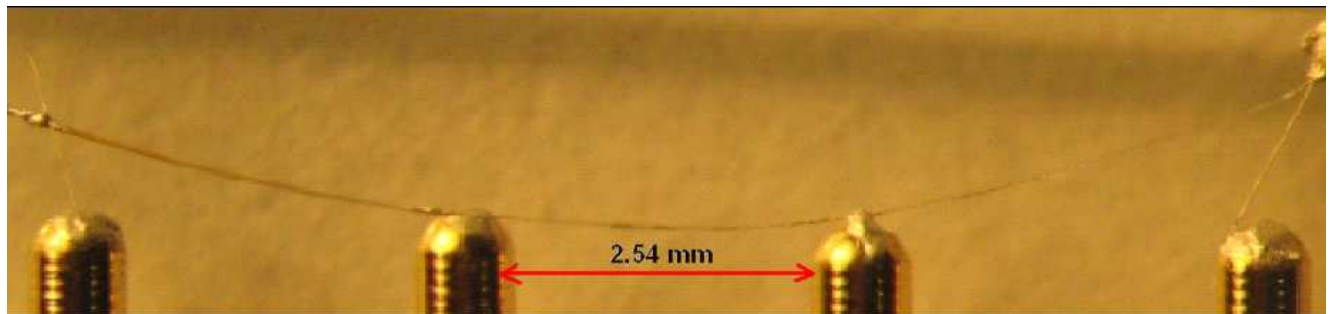
3.13. Fiibrite elektrijuhtivuse mõõtmine

Kasutatud aparatuur:

- Hõbeda pulbrit sisaldav juhtiv liim Electrolube®, tootja HK Wentworth Ltd.
- Hambatikud
- Kuldraat diameetriga 0,01 mm ja puhtusega 99,99%
- Ribakontaktid 4841940, ostetud firmast RS-Electronics
- Voltmeeter Keithley 240
- Elektromeeter Keithley 6517A
- Optiline mikroskoop МБС-10, valmistatud endises NSVL-s
- Digitaalne fotokaamera *Nikon COOLPIX 950*

Elektrimõõtmiste läbiviimiseks kinnitati fiibrid elektrit juhtiva liimi (ja vajadusel kuldraadi) abil ribakontaktidele. Seejärel lasti liimil umbes 30 minutit kuivada.

Elektrimõõtmised viidi läbi nelja punkti meetodil.



Joonis 25. Elektroodide külge liimitud fiiber.

4. Arutelu

4.1. Sn(OBu)₄ süntees

Lähtematerjalina kasutatud tina(IV)butoksiidi valikul lähtuti varasematest kogemustest vastava ühendiga töötamisel. Varasemalt on näidatud, et vastav materjal on sobilik nanomeetri suurusjärgus teravate fiibrite saamiseks. Butoksiidi süntees viidi läbi vastavalt patenteeritud juhisele [64]. Meie poolt läbiviidud sünteesi kulg oli sarnane juhises toodule. Reaktsiooni saagist võib hinnata väga heaks (u.80-90%). Täpse väärtuse andmine saagisele on raske järgnevatel põhjustel: solventi on keerukas saadud ainest kogu ulatuses eemaldada, saadud materjali hüdrolüüsiastet on väga keerukas määrata.

4.2. Sn(OPr)₄ süntees

Lähtematerjalina kasutatud tina(IV)propoksiidi sünteesimisel lähtuti varasematest kogemustest tina(IV)butoksiidiga töötamisel ja propoksiidi sünteesietapid sarnanesid tina(IV)butoksiidi omadega [64]. Reaktsiooni saagist võib hinnata samuti väga heaks (u. 90%). Täpse väärtuse andmine saagisele on sarnaselt tina(IV)butoksiidiga raske.

4.3. SWCNT-e lahustamine kloroformis

Nanotorude lahustamisel kloroformis toetuti kirjanduses viidatud andmetele [65]. Erineva SWCNT-d kontsentratsiooniga lahused valmistati nanotorude täpsemate koguste fiibermaterjali viimiseks. Lahuseid prepareeriti ultrahelivannis, sest segamise lõppedes hakkasid lahusest kohe välja sadenema suured agregaadid.

4.4. Sn(OPr)₄ ja polümeriseerimine SWCNT-e lisamisega

Lihtsustatult kujul viidi polümerisatsioon läbi sarnaselt V.Reedo [66] ja T.Tätte [67] magistritöös kirjeldatule (vt. Punkt 9.1.).

Madala nanotorude kontsentratsiooniga (0,001% ja 0,005%) lahustes toimus visuaalsel vaatlusel (makroskoopiline lahustuvus) lahustumine hästi. Lahuse kergel segamisel kadusid kõik nanotorudest koosnevad agregaadid. Kontsentratsiooni kasvamisel jäid olenemata ultraheli vannil töötlemisest lahusesse nanotorudest koosnevad tükikesed ja agregaadid. Lahusti eemaldamisel, muutus kogu süsteem viskoossemaks ning homogensemaks. Võib oletada, et lahuse viskoossuse kasvades on nanotorude liikuvus polümeerahelate kasvu tõttu piiratud. Kloroformis lahustamata nanotorud, mis alkoksiidi lahusesse lisati, jäid kogu polümeriseerimisprotsessi vältel suurematesse või väiksematesse agregaatidesse. Tulevikus on paremate tulemuste saamiseks vaja nanotorusid enne prekursorainesse lisamist lahustada. Agregaatide teket võib seostada nn. nanotorude piirlahustuvusega alkoksiidilahuses. Peale teatud piirlahustuvuse saavutamist agregeeruvad liias olnud nanotorud omavahel.

Peale umbes 120 minutilist lahuste seismist sadenesid nanotorud välja ka kõige lahjematest lahustest.

4.5. Sn(OBu)₄ polümeriseerimine

Lihtsustatult kujul viidi polümerisatsioon läbi sarnaselt V.Reedo [66] ja T.Tätte [67] magistritöös kirjeldatule (vt. Punkt 9.1.).

4.6. Ti(OEt)₄ polümeriseerimine

Polümerisatsioon viidi läbi sarnaselt punktile 4.5. Vee lahust etanoolis tuli lisada väga väikeste (0,20-0,40 grammi) koguste kaupa, sest vee lisamisel tekkis lahuse pinnale sade, mis segamisel kadus.

4.7. Fiibrite valmistamine

Peale fiibri tõmbamist ei olnud toimunud täielikku hüdrolüüsi ja selle pärast olid värskelt tõmmatud fiibrid veel kleepuvad. Kleepuvuse tulemusena sai klaaspulga külge kleepunud fiibreid metallvardale asetada. Tõmmatud fiibrite pikkus olenes prekursormaterjali viskoossusest ning nanotoruagregaatide olemasolust. Nanotorude suurematel kontsentratsioonidel (0,5 ja 1%) jäid polümeerisemisest fiibermaterjali suured (diameetriga <1 mm) agregaadid, mis takistasid homogeense fiibri tekkimist. Paarikümne minuti jooksul peale fiibrite tõmbamist, lagunesid enamused väga pikad fiibrid lühemateks. Liiga jämedad fiibrid hävisid pinna geelistumisest tingitud pingete tõttu. Purunesid ka fiibrid, milles oli visuaalselt märgatavaid ebahomogeensusi. Fiibrite „kuivatamiseks“ kasutatud metallvarda kõrgust reguleeriti vastavalt tõmmatud fiibrite algsele pikkusele. Umbes 1 tunni pärast olid enamused fiibritest metallvarda küljest alla kukkunud ja paberil olnud fiibreid sai lihtsasti viaali viia. Fiibrite kukkumisel terveks jäämine on seletatav geelistumise tulemusena tekkinud amorfse fiibristruktuuri elastsusega.

4.8. Fiibrite järeltöötlus

Fiibrite hüdrolüüs viidi läbi selleks, et teravikest eemaldada orgaanilisi jääke. Toimunud hüdrolüüsi protsessi tulemusena võis märgata fiibrite mõningast murdumist. Terveks jäid enamasti süümeetrilised ja alla 1,5 mm diameetriga fiibrid. Termilise järeltöötluse eesmärk oli hüdrolüüsunud fiibreid, SWCNT-e oksüdeerimata, kristalliseerida ja sellega fiibritele optilise läbipaistvuse andmine.

Termogravimeetrilise analüüsi tulemustest on teada, et SWCNT-d oksüdeeruvad õhu atmosfääris 400 °C juures täielikult [44]. Sellest tulenevalt määrati optimaalne temperatuurirežiim, kus toimuks fiibril maksimaalne orgaaniliste jääkide eemaldamine, säilitades samal ajal võimalikult palju SWCNT-sid. Fiibrite kuumutamisel 520 °C-ni argooni atmosfääris peaks saavutatama maksimaalne kristallilisus ja fiibris peaksid säilima kõik nanotorud, kuid hapniku puudumisel keskkonnas ei saa orgaanilised jäägid CO ning CO₂-e kujul fiibri struktuurist väljuda. 520 °C-ni õhu atmosfääris fiibrite kuumutamisel saavutatakse

orgaaniliste jääkide eemaldamisel läbipaistvad fiibrid, kuid kuumutusprotsessis häviksid ka kõik nanotorud (tabel 3.2.).

	520 °C, argooni atmosfäär	520 °C, õhu atmosfäär	340 °C, õhu atmosfäär
Sn(OBu)₄	O	X	O
Sn(OPr)₄	O	X	X
Ti(OEt)₄	O	X	O

Tabel 3.2. Erinevate alkoksiidide polümeeridest tõmmatud fiibrite erinevatel temperatuuridel ja erinevas atmosfääris kuumutamise tulemused:(O) tähistab peale kuumutusprotsessi mustaks ja läbipaistmatuks muutunud fiibreid ning (X) tähistab peale kuumutusprotsessi läbipaistvaks jäänud fiibreid

Erinevatest alkoksiidi polümeeridest tõmmatud fiibrite kuumutamisel 340 °C-ni õhu atmosfääris võiksid fiibrites säilida vähemalt pooled nanotorud. Katsete tulemusel leiti, et peale kuumutamist 340 °C-ni õhu atmosfääris säilis läbipaistvus vaid Sn(OPr)₄-st tõmmatud fiibritel. Tulemust võiks seletada erinevatest alkoksiididest valmistatud polümeeride struktuuri tihedusega. Võib oletada, et tsentraalse metalli aatomi küljes olevad orgaanilised rühmad ei pääse antud temperatuuril struktuurist välja. Samal ajal võib olla nii madalal temperatuuril erinevatel alkoksiidsetel polümeeridel erinev võime pinnale hapnikku adsorbeerida. Adsorbeerunud hapnik peab jõudma ka fiibri sisemusse, mis võib jällegi struktuuri tihedusest ja fiibri diameetrist sõltuvana olla takistatud. See seletaks ka asjaolu, miks jämedamad (>1,5 mm) tina(IV)propoksiidist valmistatud fiibrid kaotasid kuumutamisel läbipaistvuse. Samuti võis vaatlusel optilise mikroskoobiga jälgida mõnedesse fiibritesse jäänud musti orgaanilisi agregate, mis enne kuumutusprotsessi fiibrites puudusid (joonis 26).



Joonis 26. Tina(IV)propoksiidist tõmmatud fiibrite kuumutamisel kaotasid kõige jämedamad fiibrid (>1,5 mm) läbipaistvuse ning osadesse fiibritesse jäid mustad alad (orgaanilise aine lagunemise jäägid). Kujutise suurendus 2 korda.

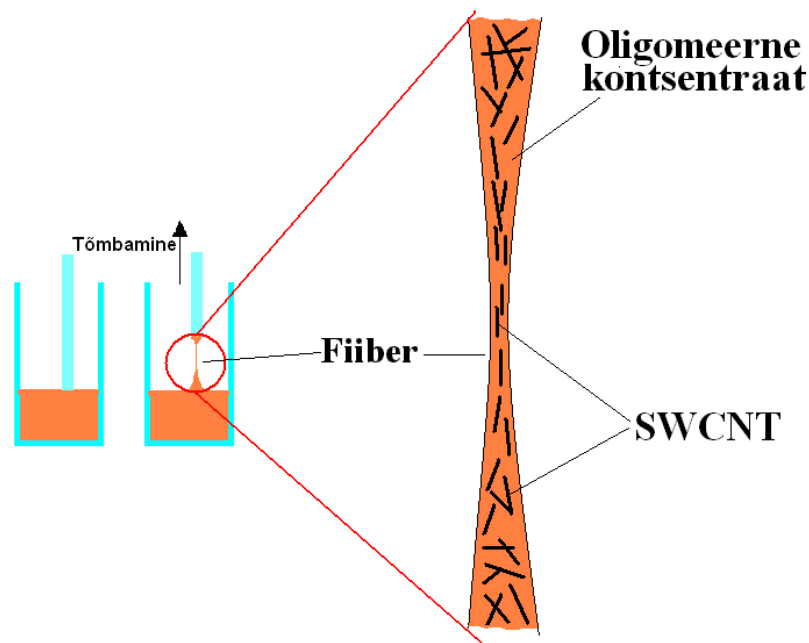
Kuumutamise tulemusena saavutasid alla 0,5 mm diameetriga fiibrid homogeense optilise läbipaistvuse terve fiibri ulatuses. Peale kuumutamist saavutati optiline läbipaistvus fiibritel, mis ka enne kuumutamist olid läbipaistvad (<0,1% SWCNT-sid fiibermatejalis).

4.9. Teravike manipuleerimise tehnoloogia

Teravike manipuleerimine hambaorkidega on seletatav puidu ja teraviku vahel mõjuvate adhesioonijõududega. Hambaorgiga tõstes on teravik piisavalt hästi viimase külge fikseerunud ja nii on võimalik teravikke mitmel moel liigutada. Samas ei ole mõjuvad jõud liiga tugevad ja peale sobiva liigutuse läbiviimist teravikuga, vabaneb teravik kergesti hambaorgi küljest.

4.10. Kujutise saamine fiibritest transmissioonelektronmikroskoobi (TEM) abil

Fiibrite vaatlemine TEM-i (TEM „Philips TECNAI 10“) abil oli vajalik fiibrites olevate nanotorude orientatsiooni ja paiknemise (tiheduse) hindamiseks. TEM analüüsist selgus, et nanotorude orientatsiooni jaotus oli märkimisväärselt anisotroopne omades maksimumi fiibri telje suunas (joonis 24 punktis 3.12). Protsess on seletatav oligomeerse kontsentradi (polümeriseerunud alkoksiid) fiibriks tõmbamisel nanotorudele rakenduvate fiibri telje suunaliste jõududega (joonis 27). Fiibri tõmbamisel liiguvad fiibri geelistumata osas (fiibri sees) mööda fiibri tõmbamise suunda lineaarsed polümeeriahelad, mis nende vahel olevaid nanotorusid endaga kaasa haaravad ja orienteerivad. Fiibri tõmbamise algstaadiumis on fiibri diameeter võrreldes nanotorude ja lineaarsete polümeeriahelatega suur ja geelistumata materjal liigub fiibri sisemuses suhteliselt aeglaselt. Selle tõttu ei toimu ka erilist nanotorude teljesuunalist orienteerimist. Fiibri „välja venitamisel“ väheneb fiibri diameeter ning fiibri sisemuses olev materjal on sunnitud fiibri tõmbamise suunas intensiivsemalt liikuma. Selle tõttu suurenevad ka nanotorusid orienteerivad jõud (joonis 27).



Joonis 27. Materjali fiibriks tõmbamisel orienteeruvad nanotorud fiibri tõmbamise suunas.

4.11. Fiibrite elektrijuhtivuse mõõtmine

Igast kuumutusprotsessi läbinud fiibrite partiist mõõdeti elektrijuhtivus 2-5 fiibril. Algselt optilised läbipaistvad fiibrid, mis peale kuumutusprotsessi muutusid mustaks ja läbipaistmatuks, käitusid isolaatoritena. Tulemus on seletatav fiibrite sisemusse jäänud amorfse süsiniku ja orgaanilise aine jääkidega, mis käituvad elektrijuhtivuse mõõtmisel isolaatoritena.

Samuti käitusid isolaatoritena 520 °C-ni õhus kuumutatud läbipaistvad fiibrid. Tulemus on kooskõlas kirjandusega [44], mille järgi antud temperatuuril õhu atmosfääris kõik nanotorud oksüdeeruvad.

340 °C-ni õhus kuumutatud nanotorudega dopeerimata läbipaistvad tina(IV)propoksiidist tõmmatud fiibrid käitusid isolaatoritena (juhtivus suurusjärgus 10^{-10} S/m).

Erinevate SWCNT-e kontsentratsioonidega fiibritel õnnestus detekteerida elektrijuhtivust, kuid edasiste järelduste tegemiseks olid tulemused liiga hajuvad. Võib vaid ära märkida, et maksimaalseks erijuhtivuseks mõõdeti 500 S/m. Tulemuste suurt hajuvust võib seletada nanotorude mittehomoogeense lahustuvuse (nanotasandil), orgaaniliste jääkide esinemisega fiibris, mikrotasandil fiibrite ebahürtlase kujuga ning nanomõõtmeliste pragudega fiibris, mis pole optilise mikroskoobiga jälgitavad.

5. Kokkuvõtte

Töö eesmärk – töötada välja meetod SWCNT-ga dopeeritud sool-geel fiibrite sünteesiks – täideti. Mõõdeti sünteesitud fiibrite elektrijuhtivused ning hinnati fiibrite optilisi läbipaistvusi. Samuti uuriti nanotorudega dopeeritud fiibreid TEM-i abil.

Selleks:

- sünteesiti tina(IV)butoksiid ja tina(IV)propoksiid,
- polümeriseeriti erinevaid alkoksiide (Sn(OBu)_4 , Sn(OPr)_4 ja Ti(OEt)_4),
- leiti sobiv meetodika nanotorude lisamiseks sool-geel lähtematerjalidele

ja näidati esmakordselt nende sobilikkust fiibrite valmistamiseks,

- leiti termilise töötamise režiim, mis võimaldab kristalliseerida oksiidse maatriksi oksüdeerimata seejuures lisandatud nanotorusid,
- näidati, et tina(IV)propoksiidist tõmmatud optiliselt läbipaistvad fiibrid säilitasid vastavad omadused ka peale kuumutusrežiimi,
- näidati TEM analüüsi abil, et tõmmatud fiibrites asuvad nanotorud orienteeritult fiibri teljega paralleelses suunas,
- näidati, et nanotorudega dopeerimisel saavutasid fiibrid elektrijuhtivuse kuni 500 S/m.

6. Järeldused

Esmakordselt:

- Valmistati sool-geel meetodil SWCNT-ga dopeeritud elektrit juhtivad ja optiliselt läbipaistvad fiibrid.

Sellest tööst saab teha järgmised järeldused:

- Sool-geel meetodil on võimalik sünteesida nanotorudega dopeeritud oksiidseid fiibreid.
- Fiibri tõmbamine orienteerib materjalis asuvad nanotorud.
- Nanotorude lisamise tulemusena paraneb oksiidsete fiibrite elektrijuhtivus.

Antud töö põhjal on plaanis avaldada rahvusvaheline publikatsioon.

Käesoleva töö raames esitatud tulemused on esitatud konverentsil „FM&NT-2007“ (Riia, Läti, 2-4 aprill) [68], kus esitatud tulemusi tõsteti esile postriauhinnaga. Samuti on autor pälvinud antud uurimuse eest Tartu Ülikooli Füüsika Instituudi 2007. aasta üliõpilasstipendiumi.

Abi eest käesoleva töö teostamisel soovib autor tänada oma juhendajaid U. Mäeorgu T. Tättet. Samuti soovib autor tänada U. Viski, kes viis läbi elektrilised mõõtmised, I. Kinku, A.Lõhmust, J. Shulgad, T. Avarmaad, , K. Saali, V. Reedot, V. Kisandit, M. Järvekülge, S. Mäeorgu ja Tartu Ülikooli Füüsika Instituudi ja Keemia osakonna sõbralikke kollektiive.

7. Summary

Preparation of SWCNT doped oxide fibers

The aim of this work was preparation of SWCNT doped sol-gel fibers and to analyze electrical conductivity and optical transparency of the fibers.

The aim was achieved by carrying out following experiments:

- Tin(IV)butoxide and tin(IV)propoxide was synthesized.
- Precursors with were synthesised by adding water to tin(IV)butoxide titanium(IV)ethoxide.
- A suitable method was developed for doping the synthesised polymers with SWCNT-s.
- SWCNT doped fibers were baked up to 340 °C.
- Optical microscopy was used to study the fibers' optical transparency.
- TEM images from the fibers were obtained and these showed that SWCNT-s were oriented along the axis of a fiber.
- Electrical conductivities of the fibers were measured.

Conclusions can be made from obtained results:

- It is possible to obtain SWCNT doped fibers with sol-gel method.
- Pulling of the fibres orients carbon nanotubes in gel jet.
- SWCNT-doping significantly improves the conductivity of fibers (up to 500 S/m).

The results of this work were published in „FM&NT-2007“ (Riga, Latvia, 2-4 april) [68], where posteraward was obtained. This project was awarded a student research scholarship of Institute of Physics, University of Tartu.

8. Kasutatud kirjandus

- [1]. Reibold, M., Paufler, P., Levin, A. A., Kochmann, W., Paetzke, N., Meyer, D. C., *Materials: Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre*, Nature, 2006, 444, 286, 7117.
- [2]. <http://www2.dupont.com/Kevlar>
- [3]. Chen, W., Tao, X., Liu, Y., *Carbon nanotube-reinforced polyurethane composite fibers*, Composites Science and Technology, 2006, 66, 3029-3034.
- [4]. Berguiga, L., Bellessa, J., Vocanson, F., Bernstein, E., Plenet, J. C., *Carbon nanotube silica glass composites in thin films by the sol-gel technique*, Optical Materials, 2006, 38, 167-171.
- [5]. Ning, J., Zhang, J., Pan, Y., Guo, J., *Surfactant assisted processing of carbon nanotube-reinforced SiO₂ matrix composites*, Ceram. Int., 2004, 30, 63-67.
- [6]. Vincent, P., Briuode, A., Journet, C., Rabaste, S., Purcell, S. T., Le Brusq, J., Plenet, J. C., *Inclusion of carbon nanotubes in a TiO₂ sol-gel matrix*, J. Non-Cryst. Solids, 2002, 311, 130-137.
- [7]. Levi, P., *The periodic table*, Schoken books, New York, 1984.
- [8]. Loiseau, A., Launois, P., Petit, P., Roche, S., Salvétat, J.-P., *Understanding carbon nanotubes – From Basics to Applications*, Springer, Berlin, 2006.
- [9]. Kroto, H. W., Heath, J. P., O'Brien, S. C., Curl, R. F., Smalley, R. E., Nature, 1985, 318, 162.
- [10] Iijima, S., Nature, 1991, 354, 56.
- [11] Iijima, S., Ichibashi, T., Nature, 1993, 363, 603.
- [12] Bethune, D. S., Klang, C. H., de Vries, M. S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J., Beyers, R., Nature, 1993, 365, 605.
- [13] <http://carbon.phys.msu.ru/publications/1952-radushkevich-lukyanovich.pdf>
- [14] Oberlin, A., Endo, M., Koyama T., J. Cryst. Growth, 1976, 32, 335.
- [15] Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metals. 1982, #3, p.12-17
- [16] <http://www.freepatentsonline.com/4663230.html>
- [17]. Thess A., et al., Science, 1996, 273, 483.
- [18]. Meyyappan, M., *Carbon nanotubes – science and applications*, CRC Press, Boca Raton, 2005.

- [19]. Prelas, M.A., Popovici, G., Bigelow, L.K., Eds. *Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films*, Marcel Dekker, New York, 1997.
- [20]. Kelly, B.T., *Physics of Graphite*, Applied Science, London, 1981.
- [21]. Kroto, H.W. et al., *Nature*, 1985, 318, 162.
- [22]. Dresselhaus, M., Dresselhaus, G., Eklund, P., *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, 1996.
- [23]. Hagen, A., Hertel, T., *Nano Lett.*, 2003, 3, 383.
- [24]. Lu, J., Han, J., *Int. J. High Speed Electron. Sys.* 1998, 9, 101.
- [25]. Montes-Mor´an, M.A., Su´arez, D., Men´endez, J.A., Fuentes, E., *Carbon*, 2004, 42, 1219.
- [26]. Hu, H., Bhowmik, P., Zhao, B., Hamon, M. A., Itkis, M. E., Haddon, R. C., *Chem. Phys. Lett.*, 2001, 345, 25.
- [27]. Mickelson, E. T., Chiang, I. W., Zimmermann, J. L., Boul, P. J., Lozano, J., Liu, J., Smalley, R. E., Hauge, R. H., Margrave, J. L., *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103, 4318.
- [28]. Wong, S. S., Wooley, A. T., Joselevich, E., Lieber, C. M., *Chem. Phys. Lett.*, 1999, 306, 219.
- [29]. Bahr, J. L., Yang, J., Kosynkin, D. V., Bronikowski, M. J., Smalley, R. E., Tour, J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 6536.
- [30]. Bahr, J. L., Mickelson, E. T., Bronikowski, M. J., Smalley, R. E., J. M. Tour, *Chem. Commun.*, 2001, 193.
- [31]. Davis, J. J., Coleman, K. S., Azamian, B. R., Bagshaw, C. B., Green, M. L. H., *Chem. Eur. J.*, 2003, 9, 3732.
- [32]. Rao, C. N. R., Govindaraj, A., *Nanotubes and Nanowires*, RSC Publishing, 2005.
- [33]. Pompeo, F., Resasco, D. E., *Nano Lett.*, 2002, 2, 369.
- [34]. Fu, K., Huang, W., Lin, Y., Riddle, L.A., Carroll, D.L., Sun, Y.P.: *Nano Lett.*, 2001, 1, 439.
- [35]. Bronikowski, M.J., Willis, P.A., Colbert, D.T., Smith, K.A., Smalley, R.E., *J. Vac. Sci. & Technol., A-Vac. Surf. and Films*, 2001, 19, 1800–1805.
- [36]. Zhou, W., Vavro, J., Guthy, C., Winey, K.I., Fischer, J.E., Ericson, L.M., Ramesh, S., Saini, R., Davis, V.A., Kittrell, C., Pasquali, M., Hauge, R.H., Smalley, R.E., *J. Appl. Phys.*, 2004, 95, 649–655.
- [37]. Li, X.H., Zhang, J., Li, Q.W., Li, H.L., and Liu, Z.F., *Carbon*, 2003, 41, 598–601,.
- [38]. Li, Y.H., Wei, J.Q., Zhang, X.F., Xu, C.L., Wu, D.H., Lu, L., and Wei, B.Q., *Chem.*

- Phys. Lett., 2002, 365, 95–100.
- [39]. Jiang, K.L., Li, Q.Q., and Fan, S.S., *Nature*, 2002, 419, 801–801.
- [40]. Zhu, H.W., Xu, C.L., Wu, D.H., Wei, B.Q., Vajtai, R., and Ajayan, P.M., *Science*, 2002, 296, 884–886.
- [41]. Li, Y.L., Kinloch, I.A., and Windle, A.H., *Science*, 2004, 304, 276–278.
- [42]. Gommans, H.H., Alldredge, J.W., Tashiro, H., Park, J., Magnuson, J., and Rinzler, A.G., *J. Appl. Phys.*, 2000, 88, 2509–2514.
- [43]. Griskey, R.G., *Polymer Process Engineering*, Chapman and Hall, New York, 1995
- [44]. <http://www.msel.nist.gov/Nanotube2>
- [45]. Andrews, R.J., Rao, D., Rantell, A.M., Derbyshire, T., Chen, F., Chen, Y., J. Haddon, R.C., *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75, 1329.
- [46]. Haggemueller, R., Gommans, H.H., Rinzler, A.G., Fischer, J.E., and Winey, K.I., *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 330, 219–225.
- [47]. Bhattacharyya, A.R., Sreekumar, T.V., Liu, T., Kumar, S., Ericson, L.M., Hauge, R.H., and Smalley, R.E., *Polymer*, 2003, 44, 2373–2377.
- [48]. Kumar, S., Dang, T.D., Arnold, F.E., Bhattacharyya, A.R., Min, B.G., Zhang, X.F., Vaia, R.A., Park, C., Adams, W.W., Hauge, R.H., Smalley, R.E., Ramesh, S., and Willis, P.A., *Macromolecules*, 2002, 35, 9039–9043.
- [49]. Sreekumar, T.V., Liu, T., Min, B.G., Guo, H., Kumar, S., Hauge, R.H., and Smalley, R.E., *Adv. Mater.*, 2004, 16, 58–61.
- [50]. Poulin, P., Vigolo, B., and Launois, P., *Carbon*, 2002, 40, 1741–1749.
- [51]. Vigolo, B., Penicaud, A., Coulon, C., Sauder, C., Paillet, R., Journet, C., Bernier, P., and Poulin, P., *Science*, 2000, 290, 1331–1334.
- [52]. Israelchvili, J.N., *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed., Academic Press, London, 1992.
- [53]. Neimark, A.V., Ruetsch, S., Kornev, K.G., and Ravikovitch, P.I., *Nano Lett.*, 2003, 3, 419–423.
- [54]. Lobovsky, A., Matrunich, J., Kozlov, M., Morris, R.C., Baughman, R.H., and Zakhidov, A.A., *Spinning, Processing, and Applications of Carbon Nanotube Filaments, Ribbons and Yarns*, US 2002/0113335 A1, 2002.
- [55]. Dalton, A.B., Collins, S., Munoz, E., Razal, J.M., Ebron, V.H., Ferraris, J.P., Coleman,

- J.N., Kim, B.G., and Baughman, R.H., *Nature*, 423, 2003, 703–703.
- [56]. Dalton, A.B., Collins, S., Razal, J., Munoz, E., Ebron, V.H., Kim, B.G., Coleman, J.N., Ferraris, J.P., and Baughman, R.H., *J. Mater. Chem.*, 2004, 14, 1–3.
- [57]. Smalley, R.E., Saini, R., Sivarajan, R., Hauge, R.H., Davis, V.A., Pasquali, M., Ericson, L.M., *Fibers of Aligned Single-Wall Carbon Nanotubes and Process for Making the Same*, US2003/0170166 A1, 2003.
- [58]. Schulz, M. J., Kelkar, A. D., Sundaresan, M. J., *Nanoengineering of Structural, Functional and Smart Materials*, CRC Press, New York, 2005.
- [59]. Sakka, S., *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 2005.
- [60]. Bradley, D. C., Mehrotra, R. C., Rothwell, I. P., Singh, A., *Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals*, Academic Press, San Diego, 2001.
- [61]. Zelinski, B. J. J., Uhlmann, D. R., *Gel technology in ceramics*, *J. of Physics and Chemistry of Solids*, 1984, 45, 10, 1069-1090.
- [62]. Yoldas, B. E., *Introduction and effects of structural variations in inorganic polymers and glass network*, *J. Non-Chryst. Solids*, 1982, 51, 105-121.
- [63]. Partlow, D. P., Yoldas, B. E., *Colloidal versus polymer gels and monolithic transformation in glass-forming systems*, *J. Non- Chryst. Solids*, 1982, 46, 153-161.
- [64]. Thomas, J.M., *Method for producing stannic tertiary alkoxide*, US 3946056, 1976.
- [65]. Ham, H. T., Choi, Y. S., Chung, I. J., *An explanation of dispersion states of single-walled carbon nanotubes in solvents and aqueous surfactant solutions using solubility parameters*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 286, 216-223.
- [66]. Reedo, V., *Madaladimensionaalsete optiliste materjalide valmistamine sool-geel meetodil*, magistratöö, Tartu Ülikool, 2004.
- [67]. Tätte, T., *Antimoniga legeritud tina(IV)oksiidist läbipaistvate ja elektritjuhtivate skaneeriva teravikmikroskoopia sensorite valmistamine sool-geel meetodil*, magistratöö, Tartu Ülikool, 2002.
- [68]. Paalo, M., Tätte, T., Talviste, R., Visk, U., Saal, K., Shulga, J., Lõhmus, A., Mäeorg, U., Kink, I., *Preparation of oxide fibres doped with oriented carbon nanotubes*, „FM&NT-2007“, 02.04-04.04, Riia, Läti.

9. Lisad

9.1. Väljavõte V.Reedo magistritööst [66] tina(IV)butoksiidi polümerisatsiooni kohta

3.8. Soolide valmistamine alkoksiididest vee lisamise meetodil

Soolide valmistamisel alkoksiididest vee lisamise meetodil lähtuti Sakka uurimisgrupi [20] poolt kirjeldatud parameetritest, mis olid antud ränialkoksiidi sooli valmistamiseks. Süntees viidi läbi magnetsegajaga varustatud keeduklaasis. Keeduklaas oli sünteesi jooksul avatud. Kuna titaani ja tina jaoks antud tingimusi kirjeldatud ei olnud, siis tuli nende soolide sünteesi puhul lähtuda analoogiast.

3.8.4. Sooli valmistamine Tina(IV)butoksiid vee lisamise meetodil

Magnetsegajaga varustatud keeduklaasi (kabariidid: $d=100$ mm ja $h=200$ mm) kaaluti 16.6 g (0.052 mol) tina(IV)butoksiidi, lisati 0.73 g (0,041 mol) vee lahus 15 g (0,2 mol) kuivas butanoolis. Katalüsaatorina kasutati 2-3 tilka kontsentreeritud väävelhapet. Segu kuumutati viskoosse massi tekkeni. Reaktsioon peatati 15 g külma kuiva butanoliga. Saadud produktist eemaldati lenduvad lisandid rotaatoraurutil 7 mm Hg ja 50 °C juures. Vee eemaldamiseks süsteemist lahustati roteerimisel saadud aine heptaanis, eemaldati tekkinud sade ja korrati roteerimist 5 mm Hg ja 50 °C juures. Produkt säilitati suletud nõus edasiseks uurimiseks. Saadud prekursorist oli võimalik valmistada fiibreid.

**5th Nordic-Baltic Scanning
Probe Microscopy Workshop 2004**



**June 16-19, 2004
Trondheim , Norway**

Copyright 2003© NTNU

Foto: Tor Åsmund Evjen , Webmaster: Marianne Sjøholtstrand

9.2. Sb-doped tin oxide tips and their use as sensors of tunnelling/tunnelling induced light hybrid microscopy.

M. Paalo^{1,2}, V. Reedo^{1,2}, T. Tätte^{1,2}, K. Saal^{1,2}, I. Sildos¹, I. Kink¹, U. Mäeorg², A. Lõhmus¹
¹*Institute of Physics, Tartu University, 142 Riia St., 51014, Tartu, Estonia;* ²*Institute of Organic and Bioorganic Chemistry, Tartu University, 2 Jakobi St., 51014, Tartu, Estonia*
madis533@hotmail.com

V. Jacobsen, M. Kreiter

Max Planck-Institute for Polymer Research, Ackermannweg 10, D-55128, Mainz, Germany

Since the invention of STM, microscopy technologies have been able to benefit from sharp tips on probing surfaces at nanometre level. In one of our early publications we have outlined the protocol for preparation of novel nanometre level sharp tin oxide fibres at sol-gel technique¹.

Pointing at highly reactive viscous material, we have polymerized self-prepared tin n-butoxide using any of complexing additives. Suitable homogeneous precursors were obtained at dropping acidified water/alcohol mixture for neat alkoxide. After removing solvents in vacuum, highly viscous material were spun for fibres. Sharp tips were received at breaking of sol jet in humid atmosphere. After aging 2-3 weeks in humid atmosphere and baking for 520⁰C, suitable electrical conductivity and optical transparency were measured (from 5.5 to 300K) at Sb-doped tin oxide for using it as sensor material for the hybrid of scanning tunnelling and near-field optical microscopy (STM/SNOM hybrid).

Our explanation of phenomena which consist in formation of nanometre level sharp fibres is based on high viscosity gradient at spinning caused by extremely quick formation of gelled layer on the surface of sol jet at its pulling to humid atmosphere. To improve this idea, we have carried out measurements to study how tip characteristics like angle and radius depend on spinning speed of the sol jet and viscosity of precursor. In addition, we have discussed the formation of fibres round like cross-sections and their dependence on viscosity, reactivity and content of solvents in precursor.

To improve suitability of the tips for STM sensors, we debut bulky antimony doped tin oxide STM tips and we tested them on etched gold crystals, getting lateral resolution 1-2 nm. Finally, optical luminescence caused by tunnelling electrons was studied as a function of applied bias voltage as well as simultaneously recording STM topography of ITO films coated by irregular gold islands.

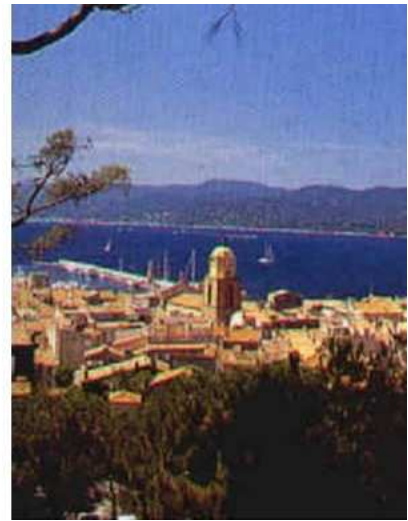
[1] T. Tätte et.al Mat. Sci.& Eng. C 19 (2002) 101-104.

4th ESF Nanotribology Workshop

June, 18-22 2005

Hôtel Club IGESA

Porquerolles, France



9.3. Formation of the Needle for Near Field Optical Microscope. Theoretical Simulation

H.Siimon, T.Tätte, M.Paalo.

Near field optical microscopy is a technique for surface investigations where a nanoscale needle scans over the surface. The quality of the results gained by this technique depends on the properties of the needle. In the University of Tartu, Institute of Physics, efforts have been made to elaborate these needles [1-2]. In the current work we tried to explain the formation of the needle theoretically by computer simulations.

The needles are made from highly viscous stannoxane solution. Formation of the needle takes place during it is drawn out from the liquid precursor. The following heating, necessary to crystallize the structure, does not change the proportions of the needle tip any more. Choice of suitable precursor, humidity and pulling speed allows to obtain needles with tip radii lower than 10 nm.

The shape of the needle is determined by the viscous flow of the precursor and depends on the coefficient of viscosity and the solidification rate, as well as on the pulling rate and outer conditions, the temperature and the humidity. We tried to investigate theoretically the effect of the coefficient of viscosity and the polymerization rate to the formation of the needle. In the simulations we proceeded from the Navier-Stokes' equations for incompressible fluid at constant temperature. The initial amount of the precursor was divided into elements with equal volumes, and the equations were solved discretely for each point of the set of the volume elements.

The n-th time step consisted of three stages. First, an intermediate velocity was calculated without taking into account the gradient of the pressure, then the change of the pressure was determined. At the last stage the next, n+1-th step velocities and respective new coordinates for the volume elements were calculated.

The boundary conditions are determined by the pulling rate, surface tension, and polymerization rate of the precursor. For the elements on the lower surface, the velocity was equal to zero, and for the upper layer elements a constant vertical velocity was used. In the numerical experiments the velocity of the reservoir and the viscosity coefficient were varied to determine the dependence of the needle shape on these parameters. Effect of the polymerization rate is also discussed.

Literature.

- [1] T. Tätte, T. Avarmaa, R. Lõhmus, U. Mäeorg, M.-E. Pistol, R. Raid, I. Sildos, A. Lõhmus, A., Transparent and conductive Sb-doped tin oxide SPM tips prepared by sol-gel method, *Material Science & Engineering C*, 19 (1-2): 101-104.
- [2] T. Tätte, V. Reedo, M. Adamovich, T. Avarmaa, R. Lõhmus, U. Mäeorg, M.-E. Pistol, J. Subbi, A. Lõhmus, Metal oxide based SPM tips prepared by sol-gel method, *Physics of Low-dimensional Structures*, 5-6: 31-37 2002.
- [3] S.V.Patankar, *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, Hemisphere, Washington, D.C., 1980.

Nanotech 2005 Vol. 3

Technical Proceedings of the 2005 Nanotechnology Conference and Trade Show, Volume 3

9.4. Preparation of Sb Doped SnO₂ SPM Tips and their Use as Transparent Probes in STM Induced Light Hybrid Microscopy

T. Tätte, V. Jacobsen, M. Paalo, R. Branscheid, M. Kreiter, U. Mäeorg, K. Saal, A. Löhmus and I. Kink

Development of various kinds of sharp needles has been in focus of investigators since their application as sensors in scanning probe microscopy. Although transparent and conductive tips lead to several fascinating applications like STM/SNOM hybrid microscopy, they have received less attention mainly because of difficulties in preparing such tips. Recently as a potential breakthrough in this field we propose a new method based on pulling of Sb doped SnO₂ tips from the mixture of stannoxanes [1]. In this work we will further demonstrate suitability of the probes for applications. We measured several critical parameters such as tip radii ~50nm; transparency up from 400 nm and conductivity approximately 2₀. We proved that stable STM image with atomic vertical and nanometre lateral resolution is possible with the tips. Also, applied voltage over 7-8 volts caused emission of photons generated by tunneling current resulting in photon maps of the scanned area. We present new results on optimizing tips preparing process. The influence of pulling speed, humidity and viscosity on the tip radius and angle were measured. Finally we will propose a method for making large tip arrays instead of single tips. [1] T. Tätte et.al. Material Science and Engineering C 19 (2002) 101-104.

NANOPOWDERS, NANOSTRUCTURED MATERIALS AND COATINGS

Book of Abstracts



March 17, 2005
Tallinn, ESTONIA

SB DOPED SnO_2 SPM TIPS AND THEIR USE AS TRANSPARENT PROBES IN STM INDUCED LIGHT HYBRID MICROSCOPY

T. Tätte*, M. Paalo*, V. Jacobsen**, R. Branscheid**, M. Kreiter**, U. Mäeorg***, K. Saal*,
A. Lõhmus* and I. Kink*

*Institute of Physics, University of Tartu, 142 Riia St., 51014 Tartu, Estonia

**Max Planck Institute for Polymer Research, D-55021 Mainz, Germany

***Institute of Organic and Bio-Organic Chemistry, University of Tartu, 2 Jakobi St., 51014 Tartu, Estonia

ABSTRACT

Development of various kinds of sharp needles has been in focus of investigators since their application as sensors in scanning probe microscopy. Although transparent and conductive tips lead to several fascinating applications like STM/SNOM hybrid microscopy, they have stayed somewhat out of focus mainly because of difficulties in preparing such tips. Recently as a potential breakthrough in this field we proposed a new method based on pulling of Sb doped SnO_2 tips from the mixture of stannoxanes. We showed that stable STM image with atomic vertical and nanometre lateral resolutions are possible with the tips. Also, electric potential more than 7-8 volts between the tip and surface caused emission of photons generated by tunneling current. Since these photons are characteristic for confined spot they can be used to map the scanned area. In this work we present new results on optimizing tips preparing process. The influence of pulling speed, humidity and viscosity on the tip radius and angle has been studied.

Keywords: SNOM tips, STM, tunnelling induced luminescence, optical fibres, sol-gel

1 INTRODUCTION

Demand for better optical resolutions than classical $\lambda/2$ has led to new techniques that enable to focus light more than optical lenses do.

Metal-coated SiO_2 needles are the most frequently applied for this purpose. By now different methods based on cutting and etching of silica fibres have been developed and commercialized. By a crude division two different kind of tips, aperture and aperturless, are designed for use as SNOM probes [1]. Surprisingly metal oxides have found very limited attention as sensor materials, although they have many of interesting and potentially valuable properties like extremely high strength in the case of HfO_2 , electrical conductivity simultaneously with optical transparency in the case of doped SnO_2 , high-yield fluorescence in the case of TiO_2 , etc. Therefore, we have made many efforts for finding possibilities to sharpen such metal oxide fibres down to nanometer scale needles and use them as SPM probes. In our first paper we presented a technology to prepare Sb^{3+} doped SnO_2 tips from thermally degraded $\text{Sn}(\text{O}i\text{Bu})_4$ with tip radius less than 50 nm [2]. Afterwards we found that suitable precursors for tips can be obtained by slow addition of water to $\text{Sn}(\text{O}i\text{Bu})_4$. Then we improved universality of the method by preparing sharp needles from TiO_2 . In our recent paper we focused on luminescence

generated by tunnelling current when operating in STM mode and applying voltages higher than 7 volts between the tip and surface.

2 EXPERIMENTAL

$\text{Sn}(\text{OBU})_4$ used in our experiments was prepared by method described previously [2]. All chemicals were distilled prior usage, except $\text{Sn}(\text{OBU})_4$, which decomposes when heated [2].

Tip precursors were prepared by dropping ~5% solution of water in butanole to acidified $\text{Sn}(\text{OBU})_4$ at boiling temperature of butanole, until it turned to suitable viscous matter. Viscosity of obtained materials was measured in closed vessels by Stokes method using metal balls with diameter 1mm and mass 0.032 g. Tips were obtained by pulling material to the atmosphere at room temperature and relative humidity 25-35%. Pulling speed of tips was varied from 0.004 to 4,2 m/s.

After keeping tips some days at room conditions, final mechanical stability and conductivity were attained by baking at 520 °C for 2 hours.

Prepared tips were glued to top of metal wire with conductive epoxy [4,5]. For testing STM operation with Sb doped SnO_2 tips an atomically flat Au(111) surface coated by self-assembled octanedithiol were prepared by method described in Ref. [3].

Samples for STM/tunnelling induced photon experiments were prepared by thermally evaporating gold onto an indium tin oxide coated microscopy slide. Average thickness of the layer was 5 nm, however, it consisted of separated gold nanoparticles rather than forming of a continuous film. These particles show a strong STM-induced electroluminescence due to plasmonic excitation of the particles.

The STM measurements were performed using a home-built microscope with a commercial controller unit (SPM1000, RHK technology) operated in air. On the backside of the sample an oil immersion objective (Nikon, NA=1.4, 60x) is attached. This configuration has a photon detection angle of 5.5 sterad. In addition to Sb- SnO_2 tips ordinary Pt/Ir-tips that were mechanically cut from a Pt(90%)Ir(10%) wire (Mateck), were used for comparison. The photons were counted by a photomultiplier (Hamamatsu, H7421-40) which is sensitive for wavelengths shorter than 700 nm with a maximum quantum efficiency of 40% at $\lambda = 580$ nm.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Preparation of Tips

Optimum pulling speed for tips preparation were found to be around 1 cm/s that forms tips with cone angle 10-15° from the precursors with viscosities from 500 to some thousand poises. Lower speeds led to larger tip angles and lowered reproducibility of the tip shapes. Higher speeds led to tips with tip angle less than 10° that typically were bent and mechanically unstable.

Phenomena of converging of sol jet during the pulling are essential for understanding the mechanism of tip formation. In principle the fibre brakes in a point where its viscosity is the lowest. Viscosity depends on complicated interplay of several phenomena like polymerization of the fibre surface caused by water vapour in air, dynamics of the orientation of the molecules in moving jet, etc. Creation of an exact model remains for future studies.

3.2 STM/Tunnelling Induced Light Measurements

STM-micrographs of the octanedithiol SAM test sample taken with the Sb-SnO₂-tip and with a standard Pt/Ir tip are compared. Firstly, it is clear that STM operation with the transparent tip is possible without any extra effort. Monatomic steps at the edges of gold terraces and at the rim of round etch-pitches are clearly resolved proving that the vertical resolution is significantly better than 2.36 Å, which is the distance between two Au(111) planes. An upper limit for the lateral resolution in the range of a few nanometers is estimated.

It must be noted that the Sb-SnO₂-tip is not suited to resolve the structure of the octanedithiol film (with a vertical contrast below 1 Å and a lateral periodicity around 1 nm as seen in the reference image taken with the Pt/Ir tip. One possible reason is a reduced vertical sensitivity due to higher noise level of the tunnelling current, which masks the signal caused by the sub-angstrom corrugation of the molecular pattern.

Imaging performance of the transparent tip is somewhat reduced compared to a Pt/Ir tip but good enough to provide sub-nm resolution in an STM measurement.

It is important to note that stable imaging was possible with this tip for extended times (at least some ten minutes), leading to the conclusion that tip deformation does not occur continuously. Since a degradation of tip conductivity after storage under ambient conditions for some weeks was observed, we propose that the conductivity of the material at the tip surface decreases even quicker, probably carbon-rich coatings which are reported for tin-oxide materials have to be considered as an additional factor, especially after imaging in a scanning electron microscope. Since the feedback mechanism of the STM approaches the tip to the sample until the setpoint current is reached, this surface layer is mechanically removed, exposing fresh tip material. At this point the importance of a massive tip becomes obvious since removing the conducting layer from coated tips makes them useless for STM operation.

The next central question for the envisaged applications is whether the Sb-SnO₂-tip can be used to inject hot tunnelling electrons in the sample, which then generate photons in the visible spectral range.

In both experimental runs photon emission starts around 7-8 V with an additional pronounced increase in intensity around 10-12 V. From experiments with metallic tips an emission onset is expected at voltages corresponding to the lower limit of the spectral response of the photomultiplier ($\lambda = 700$ nm, $E = 1.8$ V) with additional enhancement at the voltage corresponding to the particle plasmon energy of Au (2.5 V).

We conclude that the real tunnelling voltage is lower than the externally applied bias voltage, which is a hint that the resistance of the Sb-SnO₂ material does not vanish in comparison with the tunnelling gap.

The photon intensity obtained is high enough to acquire photon maps of the surface. In luminescent areas of the sample >1000 photons per second are detected. The luminescent areas in the photon map coincide with those in the simultaneously acquired back scan. The image shows a contrast in the optical image which partly correlates with the topography. Effective light emission seems to be restricted to certain topographic features, thus allowing to determine the local photon emission

efficiency for each spot on the surface, possibly due to localised optical resonances. This image is different from earlier STM-generated photon maps that the optical properties of the sample are not significantly influenced by the tip.

4 CONCLUSION

As a result of this study we found that operating at room conditions, tips with most optimal parameters can be pulled from the polymeric stannoxanes with viscosity 500-2000 poises at pulling speed around 1 cm/s.

To our knowledge it has been shown for the first time that doped semiconductor tips like Sb-SnO₂ prepared by a sol-gel method can be used as STM-probes. Visible light emission could be generated with these probes. This opens a promising route to use inelastically tunnelling electrons as a local light source without fundamentally changing the optical near-field as it is unavoidable when metallic tips are used. Though not experimentally shown in this work we want to stress that the same advantage holds for photo-assisted tunnelling microscopy. Optical fields interact with a tunnelling current in manifold ways which for instance enables the detection of optical fields as a demodulated current signal induced by a modulated light illumination. To obtain interpretable information on the optical near-field of the sample a non-metallic tip is of the same importance here as in the case electroluminescence measurements.

Current experimental activities on near-field mapping are assisted by efforts towards an improved shape control of the tip aiming towards an improved stability and conductivity. This should prevent tip changes during scanning and should allow for a more stable STM operation. Imaging of well-defined metal structures that allow for a quantitative modelling is envisaged which is expected to open the door to the understanding optical near fields down to the atomic scale.

5 ACKNOWLEDGEMENTS

We thank G. Glasser (Max Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz) who took the electron microscope images and Dr. A.K.A. Aliganga for the preparation of the dithiol-coated Au(111) surface. Parts of this work were financially supported by the Bundesministerium für Bildung und Forschung, (BMBF, Grant No. 03N8702 and 03N6500), Estonian Science Foundation (grants 5545 and 5015), and from the German-Israeli Project on Future-oriented Topics (DIP, Grant D3.1).

REFERENCES

- [1] S. Kawata, M. Ohtsu, M. Irie (Eds.), "Nano-Optics", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002.
- [2] T. Tätte, T. Avarmaa, R. Löhmus, U. Mäeorg, M.-E. Pistol, R. Raid, I. Sildos, A. Löhmus, "Transparent and conductive Sb-doped tin oxide SPM tips prepared by sol-gel method", *Material Science & Engineering C*, 19 (1-2): 101-104.
- [3] T. Tätte, V. Reedo, M. Adamovich, T. Avarmaa, R. Löhmus, U. Mäeorg, M.-E. Pistol, J. Subbi, A. Löhmus, "Metal oxide based SPM tips prepared by sol-gel method", *Physics of Low-dimensional Structures*, 5-6: 31-37 2002.
- [4] V. Jacobsen, T. Tätte, R. Branscheid, U. Mäeorg, K. Saal, I. Kink, A. Löhmus, M. Kreiter, "Electrically conductive and optically transparent Sb-doped SnO₂ STM-probe for local excitation of electroluminescence", *Ultramicroscopy*, (in press).
- [5] V. Jacobsen, Ph.D. thesis, University of Mainz (2004).



FM&NT - 2007

**International Baltic Sea Region conference
“Functional materials and nanotechnologies”**

Riga, April 2-4, 2007

9.6. PREPARATION OF OXIDE FIBRES DOPED WITH ORIENTED CARBON NANOTUBES

Madis Paalo¹, Tanel Tätte¹, Rasmus Talviste¹, Urmo Visk¹, Kristjan Saal¹, Jevgeni Shulga¹, Ants Lõhmus¹, Uno Mäeorg²,
Ilmar Kink¹

¹ *Institute of Physics, University of Tartu, and Estonian Nanotechnology
Competence Center, 142 Riia St, 51014 Tartu, Estonia*

² *Institute of Organic and Bioorganic Chemistry, University of Tartu, Jakobi 2,
51014 Tartu, Estonia*

e-mail: madis533@hotmail.com

Because of their unique electrical and mechanical properties carbon nanotubes (CNT-s) have attracted wide attention as building blocks for optoelectronic devices. Also, they have been used as dopants to improve the useful properties of different materials [1]. However, majority of the studies focus on bulks and films. In our study we demonstrate that using sol-gel technology it is possible to prepare ceramic oxide fibers (SnO₂ and TiO₂) doped with CNT-s. Moreover, CNT-s are oriented along the axis of a fiber (Fig. 1). Our experiments reveal that CNT-doping significantly improves the conductivity of the fibers. Potential applications of such fibers are related to their conductive and transparent nature, e.g. transparent electrodes in electro-optical devices and solar cells.

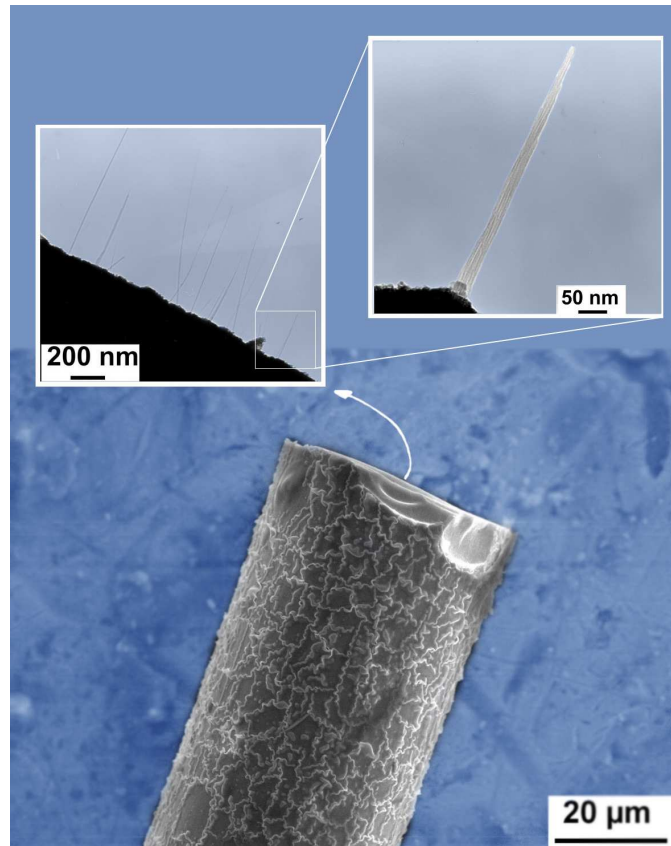


Fig. 1. Electron microscopy images of a CNT-doped SnO₂ fiber. The fiber was physically broken prior to imaging in order to reveal the doped CNT-s. It can be seen that CNT-s are oriented along the axis of the fiber.

References:

- [1]. Chan B. Mo, Seung I. Cha, Kyung T. Kim, Kyung H. Lee, Soon H. Hong, *Mat. Sci. Eng. A*, 2005, 395, 124–128.

Pinching of alkoxide jets—a route for preparing nanometre level sharp oxide fibres

T Tättel^{1,2}, M Paalo^{1,2}, V Kisand¹, V Reedo^{1,2}, A Kartushinsky³,
K Saal^{1,2}, U Mäeorg², A Lõhmus¹ and I Kink¹

¹ Institute of Physics, University of Tartu and Estonian Nanotechnology Competence Centre
Riia 142, 51014 Tartu, Estonia

² Institute of Organic and Bioorganic Chemistry, University of Tartu, Jakobi 2, 51014, Tartu,
Estonia

³ Tallinn University of Technology, Akadeemia tee 23 A, 12618, Tallinn, Estonia

E-mail: tanelt@fi.tartu.ee

Received 24 November 2006, in final form 16 January 2007

Published 21 February 2007

Online at stacks.iop.org/Nano/18/125301

Abstract

The pinching phenomenon is used to shape jets of Sn(OBu)₄ based viscous oligomeric melts into nanometre range sharp oxide needles. The influence of viscosity of the liquid, humidity of surrounding environment and pulling speed on formation of the needles is investigated. Optimal conditions enable reproducible preparation of needles that have tip radii down to 15–25 nm, i.e. in the range that is of considerable interest for many nanotechnological applications.

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

1. Introduction

Disintegration of liquid jets is a fascinating and technologically important phenomenon that has attracted investigators for a long time. In 1833 Savart observed that the transition from continuous flow of a water jet to drops started with the formation of tiny undulations on the jet surface [1]. Suggestions that the pinch-off of the liquid jets must be initiated by some kind of intrinsic property (surface tension) of a material excited investigators and led to the study of general laws of hydrodynamics using jets as model systems due to their relative simplicity and variability [2]. The appearance of new experimental capabilities added potential technological applications like fuel injection, cutting and machining, spraying and coating, fibre spinning, needle and syringe injection, ink-jet printing and micro- and optoelectronic device manufacturing to the list of motivations for research [3]. A decade ago a technology that was based on the pinching of high temperature silica melt jet in air was suggested for the preparation of nanometre range sharp fibres applicable as near-field optical microscopy sensors [4, 5]. In order to explain the sharpness and shape of these structures an important aspect, time-dependent viscosity caused by cooling of the jet surface,

must be considered [6]. Recently, it was demonstrated that pinching could be avoided effectively in order to prepare long and uniform silica fibres down to some tens of nanometres in diameter [7]. The authors focused on good wave guiding properties and suggested that such nanometre range diameter silica fibres provide promising building blocks for future nanophotonic devices with subwavelength-width structures.

However, techniques that utilize high temperature melts cannot be applied for shaping a wide group of technologically important materials—metal oxides—because of their decomposition at elevated temperatures. Several researchers have used an alternative sol–gel method that utilizes metal alkoxide sols as precursors to prepare shaped metal oxide structures [8, 9]. Recently, we have shown that decomposition of jets of concentrated metal alkoxide sols in humid air can be applied for preparing nanometre level sharp metal oxide fibres (needles) [10, 11], which can be utilized as scanning probe microscopy sensors [12]. As the preparation of oxide needles from sol concentrates is a dynamic and complex process, where the interplay of several subprocesses often may lead to chaotic and unstable situations there are many aspects of the process that need further investigation.

In this paper we study the influence of fibre/needle preparation parameters like pulling speed, viscosity of precursors and humidity of the surrounding environment on the shape of the needles. We show that for a certain narrow parameter range the process is rather stable enabling the reproducible preparation of metal oxide needles with variable shapes.

2. Experimental details

2.1. Preparation of precursor material

A neat compound of $\text{Sn}(\text{OBU})_4$ was synthesized by a method described by I M Thomas [13]. The surface tension, 0.035 N m^{-1} , of the compound was measured by the drop method [14]. A series of different level polymerized test substances were prepared by adding different amounts of water dissolved in 2 ml of butanol into 7.5 g of $\text{Sn}(\text{OBU})_4$ while stirring the mixture vigorously. Just after the addition of water each mixture was doped with 10 mg of SbCl_3 , dissolved in 1 ml of butanol. This was necessary in order to improve the material's conductivity for further TEM observations (see section 2.6). The polymerization was left to progress for an additional 5 min, resulting in viscous oligomeric concentrates after the evaporation of the solvents from the mixtures. The solvent removal was done using Büschi Rotavapor R-114 at 80°C until no boiling at a pressure 10–15 mbar was observed. It was found that the initial mole ratio $r = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Sn}(\text{OBU})_4]$ in the range of 0.3–0.8 was sufficient for transforming the precursor to be viscous enough for further preparation of fibres. Exposing the precursors to air resulted in immediate formation of thin solid layer on the materials' surface due to polymerization caused by water vapour in air. In closed plastic syringes the precursors remained stable for at least several months.

Note that there exists also an alternative possibility to prepolymerize $\text{Sn}(\text{OBU})_4$ using thermal treatment [10, 11] that leads to similar results.

2.2. Viscosity measurements

Viscosities of the different precursors were calculated using Stokes' equation where the experimentally determined velocity of a falling metal ball in the precursors enters as one of the parameters. The method was calibrated using Paragon Scientific Ltd viscosity standards S600, S8000 and S30000. A calibration test proved that the method enabled us to measure the viscosities of the precursors from 100 P up to several thousand P with an uncertainty less than 10%.

2.3. Description of the pulling device

The fibres were prepared from the viscous precursor materials as depicted in figure 1. A special filament-stretching device was designed and constructed for pulling the needles. Unlike exponential pulling speed models usually exploited for viscosity analyses [15], our instrument maintains a constant speed in a range from 0.015 to 4 cm s^{-1} . In order to avoid polymerization of the precursor surface before starting the pulling the instrument was designed to expose the liquid surface to humid air just prior to starting the pulling motion.

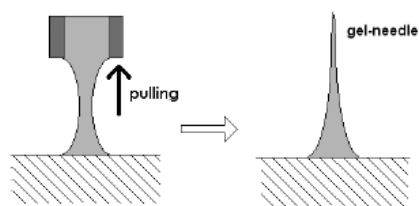


Figure 1. Schematic illustration of formation of the oxide needles by pulling viscous precursor jets.

The operations were carried out in controlled environments varying the relative humidity (RH) from 1.5 to 100% at room temperature (22.0°C). RH was monitored using a commercially available hygrometer (Rotronic, HygroPalm).

2.4. Preparation of needles

The sets of 5–10 needles were prepared and analysed using the following combinations of parameters:

- (1) precursor viscosity 550 P; RH = 2–4%, 20–25% and 80–95%; pulling velocity 0.00375 , 0.015 , 0.06 , 0.24 , 1 and 4 cm s^{-1} .
- (2) RH = 30%; precursor viscosities 1.4, 7.8, 70, 320, 650 and 1430 P; pulling velocity 0.00375 , 0.015 , 0.06 , 0.24 , 1 and 4 cm s^{-1} .

The needles were imaged by an optical microscope and their geometrical shapes were analysed using visual estimation of cone angles and regularity of the shapes as parameters. Typical samples representing the sets were subsequently more precisely analysed (section 2.6).

2.5. Post-treatment of needles

Wooden sticks were used to remove the prepared needles from the substrates about 15–30 s after their fabrication. Freshly prepared sticky needles were carefully positioned on quartz plates and left for ageing at room conditions for a week for final polymerization and removal of butanol (figures 2(a) and (b)). Typically, after some hours the thicker part of the filament that was attached to the surface of the plates cracked due to mechanical stresses caused by shrinkage of the fragile material. Irregular shaped needles prepared at pulling speeds below 1 cm s^{-1} cracked totally due to higher bulkiness and non-uniform structure. After the 'ageing' the structure of the material was transformed into ATO—a well-known polycrystalline semiconductor, antimony-doped tin oxide—by baking in air, raising the temperature up to 520°C for 6 h and keeping it there for 2 h (figure 2(c)). Baking at 520°C has been reported sufficient for the crystallization of tin oxide material and turning it conductive [16, 17]. Cooling down to room temperature was done over 10 h.

2.6. Visualizations of needles with TEM

The geometric composition and surface structures of the needles were visualized using a transmission electron microscope (TEM, Philips TECNAI 10). The needles were

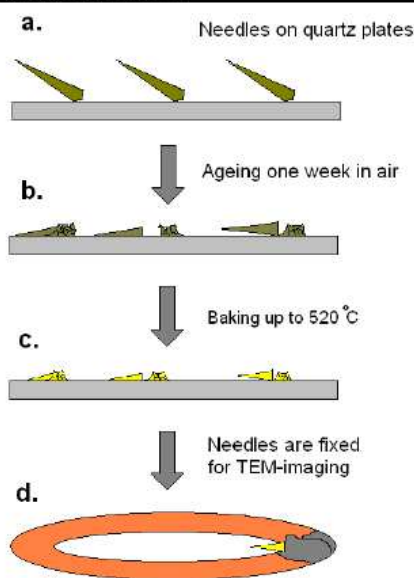


Figure 2. Post-fabrication treatment of the needles.

glued to metal washers, ensuring sufficient electrical contact for removal of surface charges due to the electron beam (figure 2(d)). Approximately 60 samples were imaged. No effects of charging or decomposition of the needles due to the electron beam were observed during the exposures, confirming sufficient electrical conductivity of the needles.

3. Result and discussion

3.1. Shape of the needles

The effects of the precursors' viscosity, atmospheric humidity and pulling speed on the shape of the needles were investigated. At room temperature and 20–30% RH, the viscosity range between 300 and 1500 P was suitable for pulling the needles. Within this range the viscosity values had very little impact on the shapes of the needles. Note that relatively simple and slowly varying relations between flow parameters (e.g. viscosity) and intrinsic parameters (e.g. molecular mass) were expected within the investigated range because the mass range of 1000–3000 amu [10] remained considerably below the typical entanglement molecular weight M_e ($M < M_e$) [18, 19] and above which correlative motion effects appear and the material usually transforms into being unspinnable [20].

The influence of relative humidity was studied using a 550 P viscosity precursor, which remains well within the suitable range. The RH was found to have relatively strong impact on the shapes of the needles. At 80% and higher RH only irregular needles were formed. Below 80% RH mostly regular cones were formed. At 2–4% RH only regular cones were formed. We compared the results with Eggers' theory that models the disintegration of liquid jets [21]. The theory relates the minimal possible diameter of a filament to the material's

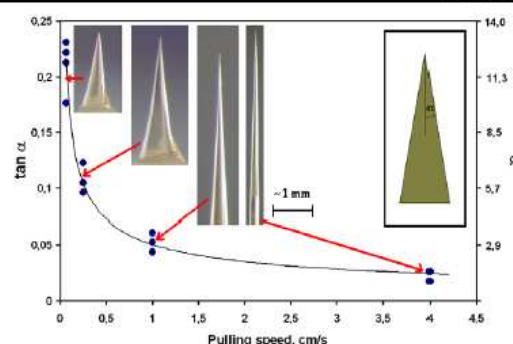


Figure 3. Cone angles of the needles versus pulling speed. The precursors' viscosity was 550 P and RH was 2–4%. Each point means one experimental sample.

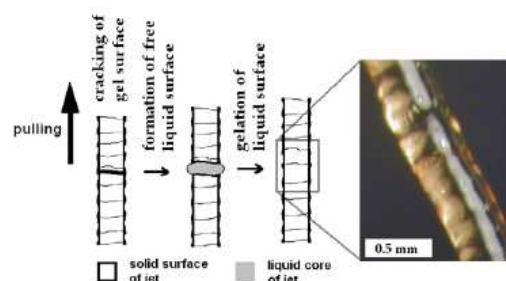


Figure 4. Schematic illustration of the mechanism that causes formation of non-uniform (*earthworm*) fibres. The photograph shows a fresh fibre pulled from 70 P precursors applying $37.5 \mu\text{m s}^{-1}$ linear pulling motion at 30% RH of surrounding atmosphere.

intrinsic parameters (surface tension and viscosity):

$$D_{\min} = 0.0304 \frac{\gamma}{\eta} (t_0 - t), \quad (1)$$

where γ is the surface tension of the liquid, η is the dynamic coefficient of viscosity, t is time and t_0 the moment of the pinch-off. According to this equation the pulling speed does not affect the shape of the forming filaments. However, in the case of our alkoxide materials there was a clear dependence between the cone angles of the formed needles and the pulling speed (figure 3). We can derive the following empirical relation, which holds at least in the measurement range:

$$\tan \alpha = \frac{C}{\sqrt{v_p}}, \quad (2)$$

where α is the cone angle of the tip, v_p is the pulling speed and C is an empirical coefficient. Such a relation most likely originated from the polymerization processes initiated by air humidity, leading to increasing viscosity during fibre formation. Thus, at viscosities below the gelation point [20] the alkoxide needles form regular cones, whose angles are determined by the pulling speed.

At 20–30% RH regular shaped cones were more likely than irregular shaped cones. At 85–95% RH just irregular

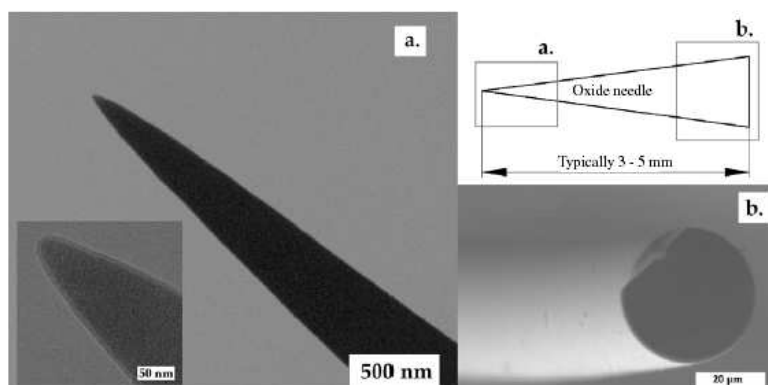


Figure 5. Electron microscopy images of typical sol-gel needles.

shaped needles were formed. Formation of irregular shaped needles at higher RH-s can be explained by the increase of surface viscosity beyond the gelation point before pinching due to quicker polymerization of the material.

3.2. Formation of earthworm shape filaments

Pulling lower viscosity precursors (8 and 70 P) as slowly as $37.5 \mu\text{m s}^{-1}$ formed *sc earthworm*-shaped filaments, which did not converge conically (figure 4). We argue that in this parameter range the stretching speed was much slower than the surface gelation, leading to a two-step process rather than continuous formation of fibres. The system resembles a solid tube filled with a low viscosity liquid (figure 4). Thus, when stretching it a series of crackings–regelations occur, resulting in formation of an *earthworm* shaped filament. All those kinds of filaments were wrecked during ageing in air, which was because of the bulkiness and non-uniformity of these structures.

3.3. Sharpness of the needles

TEM imaging revealed that all needles, which were not wrecked during the manipulations, were nanometrically sharp having tip curvature radii typically 15–25 nm (figure 5(a)). The cross sections of the needles were perfectly round (figure 5(b), inset), which can be considered as a valuable characteristic in optical applications [4, 5, 7]. The shape of the needles was observed to resemble those that had been pulled from silica melts [5], which could be explained by similar flow properties and solidification kinetics in both cases. Generally, the post-treatment of gel bulks decreases equally in all dimensions, having little impact on the shape of the body [22]. During ageing most of the alkoxy groups in gel material turn to –OH groups or –O– bridges, as a result of reaction with water [8]. Both ageing and baking cause the material to shrink because of densification and crystallization, and the release of organic residues. We observed shrinkage on the level of 50%, similar to previously reported values [8].

4. Conclusions

The pinching-off of alkoxide based polymeric jets in air was demonstrated as a reproducible route for preparing novel

structures—nanometre level sharp oxide needles. Electron microscopy images demonstrated good quality and 15–25 nm sharpness of the needles. The results suggest that polymerization of pinched jets is notably quicker than surface tension caused drop formation at the apex of the tip. The conical shape of needles correlates the profiles measured earlier with sharp fibres pulled from silica melts. We believe that knowledge about the formation of metal oxide needles may lead also to a better understanding of pinching and nanometre level dynamics of viscous liquid threads.

Acknowledgments

This work was supported by the Estonian Nanotechnology Competence Centre and Estonian Science Foundation (Grants ETF 6660, 6537, 5545).

References

- [1] Savart F 1833 Memoire sur la Constitution des Veines liquides lancees par des orifices circulaires en mince paroi *Ann. Chim.* 53 337–86
- [2] Eggers J 1997 Nonlinear dynamics and breakup of free-surface flows *Rev. Mod. Phys.* 68 865–929
- [3] Moseler M and Landman U 2000 Formation, stability, and breakup of nanojets *Science* 289 1165–9
- [4] Betzig E, Trautman J K, Harris T D, Weiner J S and Kostelak R L 1991 Breaking the diffraction barrier: optical microscopy on a nanometric scale *Science* 251 1468–71
- [5] Valaskovic G A, Holton M and Morrison G H 1995 Parameter control, characterization, and optimisation in the fabrication of optical fiber near-field probes *Appl. Opt.* 34 1215–28
- [6] Jakobson B I, Moyer P J and Paesler M A 1993 Kinetic limits for sensing tip morphology in near-field scanning optical microscopes *J. Appl. Phys.* 73 7984–6
- [7] Tong L, Gattass R R, Ashcom J B, He S, Lou J, Shen M, Zaharieva I and Mazur E 2003 Subwavelength-diameter silica wires for low-loss optical wave guiding *Nature* 426 816–9
- [8] Zelinski B J J and Uhlmann D R 1984 Gel technology in ceramics *J. Phys. Chem. Solids* 45 1069–90
- [9] Sakka S 2006 *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing Characterization and Applications* vol I, II, III (Dordrecht: Kluwer)

- [10] Tätte T, Avarmaa T, Löhmus R, Mäeorg U, Pistol M-E, Raid R, Sildos I and Löhmus A 2002 Transparent and conductive Sb-doped tin oxide SPM tips prepared by sol-gel method *Mater. Sci. Eng. C* **19** 101-4
- [11] Tätte T, Reedo V, Adamovich M, Avarmaa T, Löhmus R, Mäeorg U, Pistol M-E, Subbi J and Löhmus A 2002 Metal oxide based SPM tips prepared by sol-gel method *Phys. Low-Dimens. Struct.* **5/6** 31-8
- [12] Jacobsen V, Tätte T, Branscheid R, Mäeorg U, Saal K, Kink I, Löhmus A and Kreiter M 2005 Electrically conductive and optically transparent Sb-doped SnO₂ STM-probe for local excitation of electroluminescence *Ultramicroscopy* **104** 39-45
- [13] Thomas I M 1976 Method for producing stannic tertiary alkoxides *US Patent Specification No 3,946,056* (Example 1)
- [14] Adamson A W and Gast A 1997 *Physical Chemistry of Surfaces* 6th edn (New York: Wiley)
- [15] Spiegelberg S H, Ables D C and McKinley 1996 The role of end-effects on measurements of extensional viscosity in filament stretching rheometers *J. Non-Newton. Fluid.* **64** 229-67
- [16] Shokr E Kh, Wakkad M M, El-Ghanny H A A and Ali H M 1999 Sb-doping effects on optical and electrical parameters of SnO₂ films *J. Phys. Chem. Solids* **61** 75-85
- [17] Mishra K C, Johnson K H and Schmidt P C 1995 Electronic structure of antimony-doped tin oxide *Phys. Rev. B* **51** 13972-6
- [18] Isihara A 1992 On the viscosity of chain polymers *Polymer* **33** 111-2
- [19] Nielsen J K, Rasmussen H R, Hassager O and McKinley G H 2006 Elongational viscosity of monodisperse and bidisperse polystyrene melts *J. Rheol.* **50** 453-76
- [20] Sakka S and Kozuka H 1988 Rheology of sols and fibres drawing *J. Non-Cryst. Solids* **100** 142-53
- [21] Eggers J 1993 Universal pinching of 3D axisymmetric free-surface flows *Phys. Rev. Lett.* **71** 3458-60
- [22] Sakka S and Kamiya K 1984 Preparation of shaped glasses through the sol-gel method *Mater. Sci. Res.* **17** 83-94

Preparation of structured sol–gel films using tape casting method

V. Kisand^{a,b,*}, J. Shulga^{a,b}, T. Tätte^{a,b}, U. Visk^{a,b}, M. Natali^c,
G. Mistura^d, M. Paolo^{a,b}, M. Lobjakas^{a,b}, I. Kink^{a,b}

^a Institute of Physics, University of Tartu, Riia 142, 51014 Tartu, Estonia

^b Estonian Nanotechnology Competence Center, Riia 142, 51014 Tartu, Estonia

^c ICIS-CNR Padova, Corso Stati Uniti 4, 35127, Italy

^d Dipartimento di Fisica, Università di Padova, Via Marzolo 8, 35131 Padova, Italy

Received 24 July 2006; received in revised form 4 October 2006; accepted 3 November 2006

Abstract

A modification of the tape casting method optimized for preparing either uniform or linearly structured sol–gel films is presented. It is demonstrated that molecular level homogeneous high viscosity sol–gel precursors can be used instead of slurries to prepare surface coatings by the tape casting method. Such method is especially well suited for preparing thick sol–gel films from relatively high viscosity sol precursor materials. The feasibility of the method is demonstrated using linearly structured ATO precursor films.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Coating; Sol–gel; Tin oxide

1. Introduction

Various sol–gel coatings are well-known and widely used in many technologies (see, e.g. [1] and references therein). For different applications several methods for preparation of sol–gel films have been developed: spin coating, dip coating, spray coating, silk screen printing, etc. (see, e.g. review papers [2,3] and references therein). However, none of forementioned methods is universal and while being optimized for a certain application they lack performance in another. For example, all of these processes utilize highly diluted and therefore low viscosity precursor. The latter in turn often restricts formation of thick and/or structured coatings. Therefore, there is an active search for new methods which would open new possibilities for preparing sol–gel films.

Tape casting (also called doctor's blade method) is an industrial scale method, where a slurry is casted onto a substrate through a slit between the substrate and a blade. A film is produced which thickness is determined by the width of the slit. Suitable slurries are generally multicomponent mixtures of ceramic powders, solvents, plasticizers, and binders. The nature of the slurries is very different compared to homoge-

neous sols used in sol–gel chemistry. However, it is interesting to note, that ceramic powders as one components of slurries are sometimes prepared by sol–gel methods (see, e.g. [4,5]). Smearability and preservation of their geometrical shape after the coating are requirements for slurries in the tape casting. Typical viscosities of slurries are in the range of 0.1–100 poise [6].

In the present work, we demonstrate that molecular level homogeneous high viscosity sol–gel precursors can be used instead of slurries to prepare surface coatings by the tape casting method. It is important to note that sol–gel precursors used in the present work are not mixtures of different constituents, but homogeneous oligomer concentrates (known also as oligomeric/polymeric melts). We have shown that atomic masses of viscous sol precursor molecules are in the range of 1000–3000 amu [7]. Consequently nanometer level smoothness is possible in contrast to slurries, which smoothness is limited by the sizes of the ceramic particles restricting thus their application in nanotechnology.

In our earlier paper [8], we have shown that thin uniform fibres were formed when high viscosity precursors jets were pulled into humid air where rapid gelation occurred. The method utilizes the same property that is essential also for the tape casting—material has to harden quickly enough to retain the shape given by the blade. We demonstrate applicability of the method preparing several structured films of gelled

* Corresponding author. Tel.: +372 56477512.

E-mail address: vambola.kisand@ut.ee (V. Kisand).

ATO ($\text{SnO}_2\text{:Sb}$) precursor, since ATO is a well-known and technologically important material [9,10]. If necessary, such gelled precursor structures are easily transformable to ATO structures by baking.

2. Experimental

2.1. Preparation of precursor material

7.5 g of precursor $\text{Sn}(\text{OBut})_4$ was synthesized following a well-known sequence described in ref. [11]. Partial polymerization of $\text{Sn}(\text{OBut})_4$ was carried out by adding 0.2 g of water as 8% solution in butanole and stirring the mixture vigorously for the next 5 min. Into the mixture was added 100 mg of a dopant SbCl_3 which was dissolved in 1 ml of butanole. After 5 min of vigorous stirring the solvent was extracted by rotating the mixture in vacuum (Büchi Rotavapor R-114). The bath temperature was 80 °C and the procedure was performed until pressure 10 mbar was reached. Obtained precursor (brown viscous mass) was poured into a 5 ml plastic syringe. The structure and properties of the precursor are thoroughly described elsewhere [8,12].

One of the important parameters describing the properties of a sol–gel material is its viscosity. Typical sols used in conventional technological processes like spin and dip coating include large amount of solvents that needs to be evaporated before the beginning of gelation process. The viscosities of such sols are usually around 1 poise. In our case, the sol did not contain any solvent and therefore its viscosity was at least two orders of magnitude larger, 240 poise. Viscosity was determined from Stokes's equation using measured free falling time of a 0.032 g metal ball that was dropped into the mixture. The measurement was calibrated using Paragon Scientific Ltd. standards S800, S8000 and S30000.

2.2. Sol–gel tape casting

Fig. 1 shows the principle scheme of the tape casting machine. The sample holder is fixed onto the linear translation stage, which is driven from one side by a Mitsubishi HC-KFS13B servo motor and stabilized from other side with two springs. Above the linear translation stage there is located a blade, which is pressed against the substrate. A high viscosity sol is directed to the moving substrate behind the immobile blade that smears the sol onto the substrate. The speed of the linear motion, blade pressure and the angle between the blade and the substrate can be varied. It is also possible to use either sharp and uniform, or structured blades from different materials.

We used a structured blade prepared from a cleaved silicon monocrystal to demonstrate the feasibility of the sol–gel tape casting method. The structure was etched on silicon (100) surface and consisted from one-dimensional array of channels with triangular cross-section on smooth wafer (see Fig. 1). Etched structure had a period of approximately 14 μm . Base and depth of etched triangular channels were approximately 6 and 4 μm , respectively. The tape casting method sets no fundamental limitations to substrate material. In our case, the structured ATO

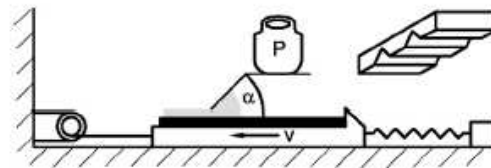


Fig. 1. Working principle of the tape casting machine. Substrate is driven with speed V , on the immobile blade is applied pressure P and angle between the blade and the substrate is α . Substrate is black and sol is marked with grey. Inset on the right demonstrates the shape of structured blade.

precursor films were deposited onto an ordinary glass plate for convenience.

The film formation process is a complex phenomenon consisting of several sub-processes acting at different time and length scales and affecting the process frequently in opposite directions. Hydrodynamic flow of the sol, gelation (polymerization) at sol's surface, tension between different materials and their phases, even gravitation, etc. play important role in the process. Naturally, also the sol's intrinsic properties such as viscosity should be counted. The higher the viscosity, the faster the gelation takes place and the smaller are distortions of smeared structures caused by capillary forces and by mass loss during gelation. If gelation is too fast and sample thickness is too large, cracks appear. If thick films are still wanted, the number of unwanted cracks can be minimized in several ways, for instance, by modifying the precursor adding different stabilizers into it. It is demonstrated that if formamide, glycerol or organic acids are used as drying control chemical additives, then oxide monoliths could be prepared [13]. However, in the present work such stabilizers were not used. Also environmental conditions (especially humidity) are significant, since speed of gelation process depends directly on the amount of water vapour in the environment.

Realization of desired structures demands careful optimization of many technological parameters. In our device we can

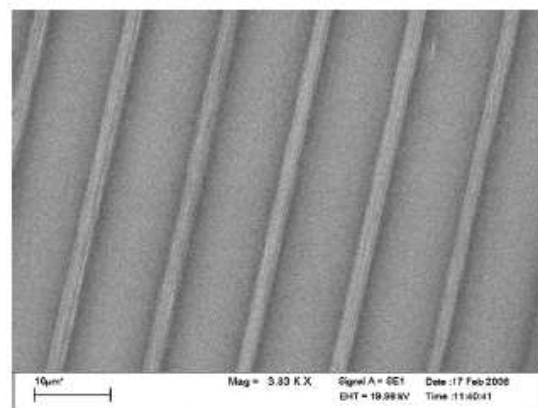


Fig. 2. Image of tape-casted microstructure film obtained by SEM. Approximate length-scale is depicted in the figure.

control shape and material of the blade, pressure on the blade and angle between the blade and the substrate, as well as the speed of the substrate relative to the blade. Also sol's viscosity and humidity of surrounding environment can be controllably varied. The sample shown in Figs. 2 and 3 was prepared at room temperature at relative humidity 20%, using relative speed of the blade 1 mm/s, which are typical values applied in our method. The method was tested in gaseous environments with different humidity. It was found that normal air humidity of our laboratory ($20 \pm 5\%$) was well suited for tape casting of linear structures. Humidity of the environment affects the speed of gelation process and existence of water vapour in the environment is absolutely necessary, since water molecules take part in gelation process. More information about chemical reactions during gelation process can be found in a review paper [14].

3. Characterization of microstructured films

We studied casted samples by optical microscope, Atomic Force Microscope (AFM) and Scanning Electron Microscope (SEM). Fig. 2 shows SEM image of a typical casted microstructured film measured by LEO 1430 VP SEM. Length-scale is depicted in the figure. Fig. 3 demonstrates three-dimensional AFM image of the same microstructured sample measured in tapping mode. For measurements NT-MDT Smena AFM and NSG11 AFM tips were used. In the present paper, the focus was set on the creation of linear structures and therefore structures were prepared explicitly without additional sol-gel layer underneath the structures. Absence of additional sol-gel material between structures and substrate was verified using AFM imaging and optical microscopy.

Figs. 2 and 3 clearly demonstrate that tape casting method can successfully be applied for production of well-defined linear structures. The overall resemblance of formed structures to the blade is good, e.g. the structure's periodicity is very close to the blade's one. It means that horizontal shrinkage of the structures during gelation process is almost negligible, since formed structures are strongly connected with the substrate. Note however, that in the shown example, the shape of a groove is not

identical replica of the blade's structure and the shrinkage of the structures in vertical direction during the gelation process is up to four times.

Although the replication quality can be greatly improved by using higher viscosity sols, the cracks appearance due to different forces acting during the gelation process becomes significant when such large structures are formed. Our next goal is creation of sub-micron structures where we expect the problem of cracks disappear thus enabling much better replication quality if necessary.

4. Conclusions

We have demonstrated that the modified tape casting can be used to prepare either smooth and/or linearly structured sol-gel films from high-viscosity sol. The process is very different compared to existing sol-gel coating methods which use low-viscosity sols. In high viscosity sols the amount of solvent can be more than two magnitudes smaller as in sols used in the spin and dip coatings. This is technologically advantageous because the negligible evaporation of the solvent results in more stable structures, which change their shape during the drying only due to the gelation process and not due to the evaporation of the solvent. Important technological advantage of the adapted method is also the possibility to cover substrate with rather thick film (compared to spin coating and dip coating) in one step. It is possible to prepare tape casted sol-gel films with thicknesses up to some microns. Also, the adapted method is applicable to large areas of substrate and to cover only one side of substrate (in contrast to widely used dip-coating). The thickness of the coating is controllable within a large area using simple mechanical parameters: driving speed of the substrate and pressure applied on the blade.

Acknowledgements

This work was supported by Estonian Nanotechnology Competence Center, Estonian Science Foundation (grant ETF6537) and NANOTRIBO program.

References

- [1] S.M. Attia, J. Wang, G.M. Wu, J. Shen, J.H. Ma, J. Mater. Sci. Technol. 18 (2002) 211.
- [2] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science, Academic Press, San Diego, 1990.
- [3] C.J. Brinker, A.J. Hurd, P.R. Schunk, G.C. Frye, C.S. Ashley, J. Non-Cryst. Solids 147–148 (1992) 424.
- [4] A. Sacca, A. Carbone, E. Passalacqua, A. D'Epifanio, S. Licocchia, E. Traversa, E. Sala, F. Traini, R. Ornelas, J. Power Sources 152 (2005) 16.
- [5] P.K. Sharma, V.V. Varadan, V.K. Varadan, Smart Mater. Struct. 12 (2003) 749.
- [6] A. Seal, D. Chattopadhyay, A. Das Sharma, A. Sen, H.S. Maiti, J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004) 2275.
- [7] T. Tütte, V. Reedo, M. Adamovich, T. Avarmaa, R. Lõhmus, U. Mäeorg, M.-E. Pistol, J. Subbi, A. Lõhmus, Phys. Low-Dim. Struct. 5/6 (2002) 31.
- [8] T. Tütte, T. Avarmaa, R. Lõhmus, U. Mäeorg, M.-E. Pistol, R. Raid, I. Sildos, A. Lõhmus, Mater. Sci. Eng. C 19 (2002) 101.
- [9] B. Thangaraju, Thin Solid Films 402 (2002) 71.

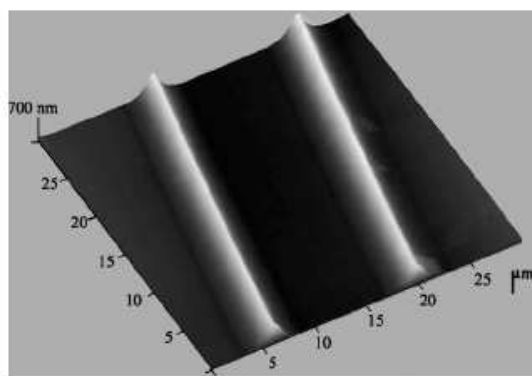


Fig. 3. AFM 3D image of tape casted microstructure film (period approximately $14 \mu\text{m}$).

- [10] K.C. Mishra, K.H. Johnson, P.C. Schmidt, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 13972.
- [11] I.M. Thomas, U.S. Patent No. 3,946,056, March 23, 1976 (example 1).
- [12] T. Tütte, V. Jacobsen, M. Paalo, R. Branscheid, M. Kreiter, U. Mäcorg, K. Saal, A. Löhmus, I. Kink, in: *Proceedings of NSTI Nanotech 2005* (3), Anaheim, CA, United States, May 8–12, 2005, p. 305.
- [13] L.C. Klein (Ed.), *Sol–Gel Optics: Processing and Applications*, The Kluwer International Series in Engineering and Computer Science 259, Kluwer Academic, 1994.
- [14] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.* 18 (1988) 259.

Sol-Gel Derived SnO₂ Nanometric Fibers

Kristjan Saal, Tanel Tütte, Madis Paalo, Rasmus Talviste, Sergei Vlassov, and Ilmar Kink
Laboratory of Low Temperatures, Institute of Physics University of Tartu and Estonian
Nanotechnology Competence Center, 142 Riia St. Tartu, 51014, Estonia

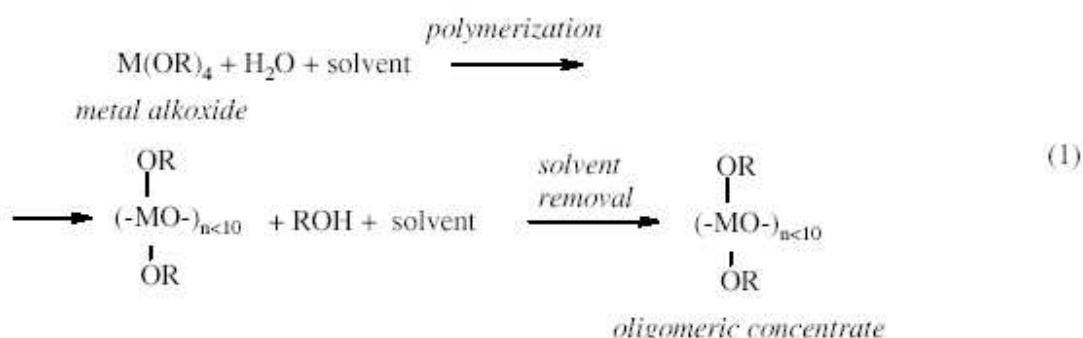
ABSTRACT

The applicability of Sn(OBu)₄ based viscous oligomeric concentrates in fabrication of thin oxide fibers and needles is demonstrated. Influence of several crucial parameters like viscosity of the concentrate, humidity of surrounding atmosphere and pulling speed on formation of the structures is discussed. We show that the method enables to obtain fibers less than a micron in diameter and needles with tip radii down to 15 nm, i.e. in range that is of considerable interest for many nanotechnological applications.

INTRODUCTION

Fabrication of ultra-thin optical fibers has attracted growing attention since the early 1990s, when nanometer-range sharp silica fibers were demonstrated to act as near-field optical microscopy sensors [1,2]. Recently, silica fibers only some tens of nanometers in diameter were demonstrated as promising components in future microphotonic devices [3]. In these cases the fibers were formed by melt pulling at temperatures as high as 2000 K. However, there are low-temperature alternatives for preparation of the fibers, namely, methods that base on sol-gel chemistry [4]. Although sometimes the fibers obtained by these methods have non-circular and/or irregular cross-section, or/and larger diameter (typically some tens of microns) they offer significant advantages, namely they can be easily doped in order to improve certain properties, like conductivity, hardness, flexibility, or give some new properties, like fluorescence.

The theoretical and practical limits of the sharpness and diameter of sol-gel fibers have been poorly studied and thus their potential in microphotonics remains obscure. In our earlier works we have shown that high viscosity transition metal alkoxide concentrates can be used as precursors for preparation of ultra-sharp needles [5,6]. We also demonstrated that the needles could be applied as scanning tunneling and near-field photon-imaging microscopy probes. Their advantages are related to their higher refractive index, hardness and florescent properties [7]. The preparation method is sketched in Eq. 1:



The final precursor material can be readily drawn to micron-range diameter fibers at room temperatures and then transformed into solid oxide as a result of aging and baking. In this work we emphasize the importance of the parameters that determine the quality of sol-gel fibers and needles: the drawing speed, atmospheric humidity and viscosity of the concentrate.

EXPERIMENT

Detailed descriptions of the synthesis of oligomeric alkoxide concentrates and the method for preparation of the fibers can be found elsewhere [6]. To study the influence of the formation parameters, a series of different viscosity precursors were prepared by polymerizing the neat compound ($\text{Sn}(\text{OBu})_4$) up to different stages of polymerization. It was found that the initial molar ratios $R = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Sn}(\text{OBu})_4]$ in the range of 0.3–0.8 were sufficient for transforming the precursor suitable for fibers drawing. In order to image the fibers by electron microscope the material was doped with SbCl_3 ($\text{Sb}/\text{Sn}=1/500$) that improved its electron conductivity. The freshly drawn fibers were let ageing at 30% of relative humidity (RH) air for a week and then baked at 520 °C in air for 2 hours that turned the material into SnO_2 .

DISCUSSION

Shape of the needles

The effects of the precursors' viscosity, atmospheric humidity and pulling speed on the shape of the needles were investigated. At room temperature and 20–30% RH the viscosity range between 300 and 1500 P was suitable for pulling the needles. Within this range the viscosity values had very little impact on the shapes of the needles.

The influence of relative humidity was studied using a 550 P viscosity precursor, which remained well within the suitable range. The RH was found to have relatively strong impact on the shapes of the needles. At 80% and higher RH only irregular needles were formed. Below 80% RH mostly regular cones were formed. At 2–4% RH only regular cones were formed.

The pulling speed had profound but relatively smooth influence on fibers' shape as depicted in Figure 1.

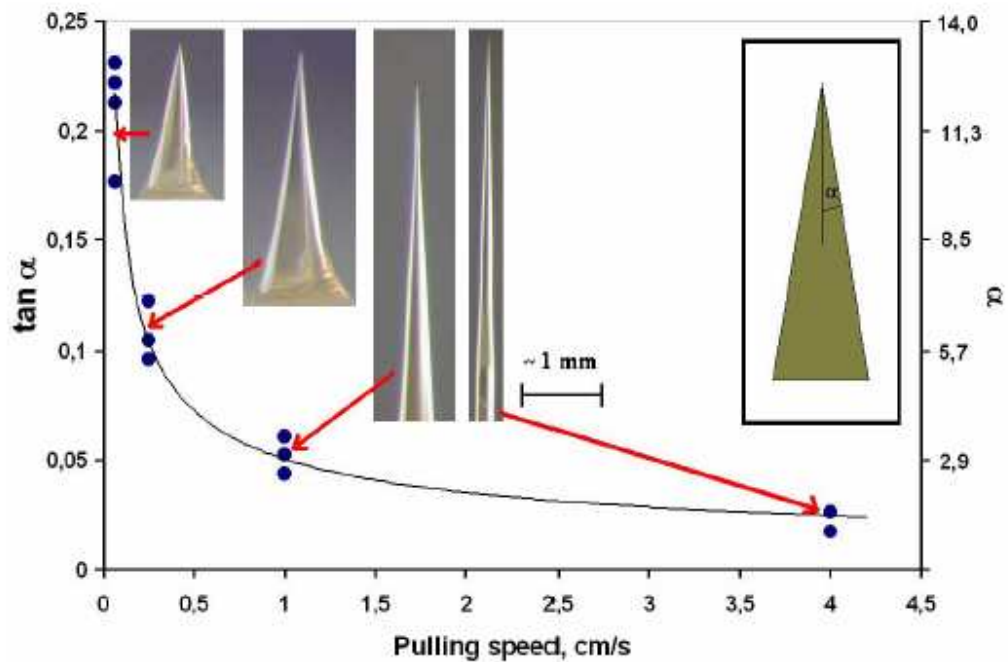


Figure 1. Cone angles of the needles versus pulling speed. The precursors' viscosity was 550 P and RH was 2–4%. Each point means one experimental sample.

The relation can be expressed by the following empirical formula, which holds within the range of parameters used:

$$\tan \alpha = \frac{C}{\sqrt{v_p}}, \quad (2)$$

where α is the cone angle of the tip, v_p is the pulling speed and C is an empirical coefficient. To certain extent the process can be modeled by the theory of disintegration of Newtonian liquid jets [8]. However, more complex models are clearly needed because time dependence of real processes is very different as sol-gel jets exposed to humidity solidify from the surface while evolving, and thus these flows cannot be considered as Newtonian liquids.

Sharpness of the needles

TEM imaging revealed that the needles were nanometrically sharp having tip curvature typically 15–25 nm (Figure 2a). The cross sections of the needles were perfectly round (Figure 5b), which can be considered as a valuable property for optical wave-guiding applications. The shape of the needles resembled the fibers that have been pulled from silica melts [2], which could be explained by similar flow properties and solidification kinetics.

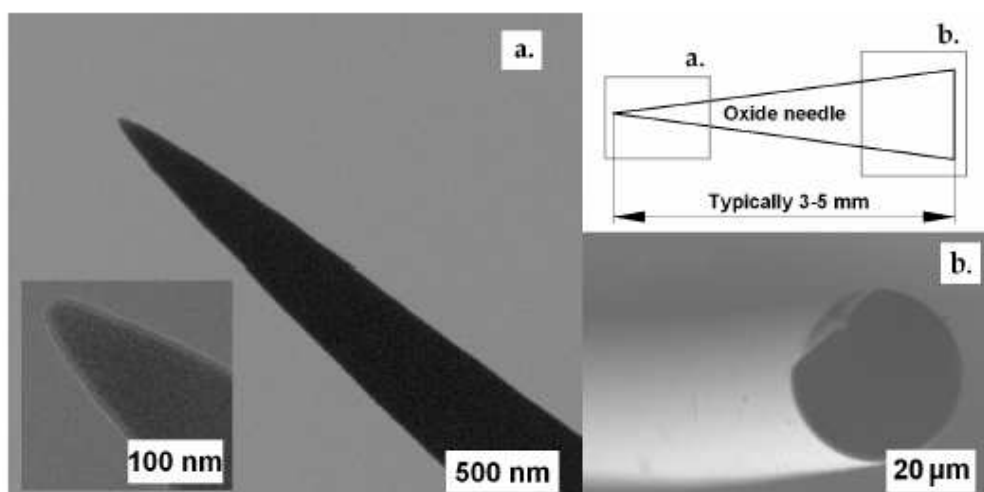


Figure 2. Electron microscopy images of typical SnO₂ needles.

Diameters of the fibers

The fibers were successfully drawn from 300–1500 P precursors at 20–30% RH at room temperature. The diameters down to one micron can already routinely be achieved and down to a few hundreds of nm-s is expected in the nearest future. (Figure 3). The fibers are very uniform showing negligible diameter deviation over several cm-s.

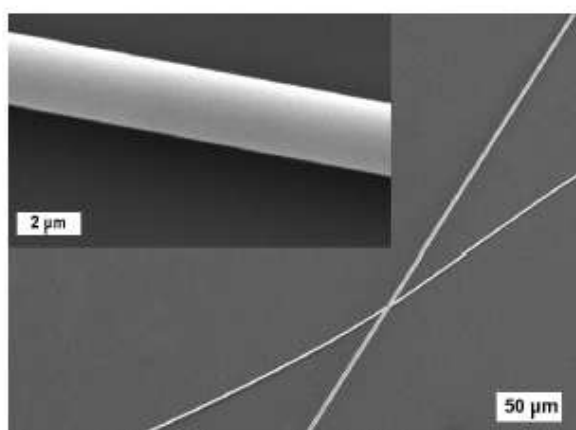


Figure 3. SEM micrograph of SnO₂ microfibers.

CONCLUSIONS

We have developed a method to produce variable geometry SnO₂ needles and fibers by controlling the important parameters of preparation process like precursor viscosity, relative humidity of atmosphere and drawing speed. Electron microscopy images showed 15-25 nm curvature radius of the needles and fibers' diameter close to a micron. These results clearly demonstrate the competitiveness of the sol-gel method in comparison with conventional melt

drawing process, as the geometrical limits are similar for both approaches. However, sol-gel fibers may have technological advantages in practical applications in nanooptics and -electronics, since high refractive index transparent, conductive and fluorescent materials can be fabricated at essentially lower temperatures.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Estonian Nanotechnology Competence Centre and Estonian Science Foundation (Grants ETF 6660, 6537, 5545, 7102).

REFERENCES

1. E. Betzig, J.K. Trautman, T.D. Harris, J.S. Weiner, and R.L. Kostelak, *Science* **251**, 1468-1471 (1991).
2. G.A. Valaskovic, M. Holton, and G.H. Morrison, *Appl. Opt.* **34**, 1215-1228 (1995).
3. L. Tong, R.R. Gattass, J.B. Ashcom, S. He, J. Lou, M. Shen, I. Maxwell, and E. Mazur, *Nature* **426**, 816-819 (2003).
4. S. Sakka and T. Yoko, *J. Non-Cryst. Solids* **147/148**, 394-403 (1992).
5. T. Tätte, T. Avarmaa, R. Lõhmus, U. Mäeorg, M.-E. Pistol, R. Raid, I. Sildos, A. Lõhmus, *Mat. Sci. Eng. C* **19**, 101-104 (2002).
6. T. Tätte, M. Paalo, V. Kisand, V. Reedo, A. Kartushinsky, K. Saal, U. Mäeorg, A. Lõhmus, and I. Kink, *Nanotechnology* **18**, 531-535 (2007).
7. V. Jacobsen, T. Tätte, R. Branscheid, U. Mäeorg, K. Saal, I. Kink, A. Lõhmus, M. Kreiter, *Ultramicroscopy* **104**, 39-45 (2005).
8. J. Eggers, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3458-3460 (1993).

Preparation of semi-1D transition metal oxide structures.

T. Tätte*, M. Paalo*, R. Talviste*, K. Saal*, J. Shulga*, U. Mäeorg**, A. Lõhmus*
and I. Kink*

*Institute of Physics, University of Tartu, and
Estonian Nanotechnology Competence Center,
142 Riia St, 51014 Tartu, Estonia, tanelt@fi.tartu.ee

**Institute of Organic and Bioorganic Chemistry, University of Tartu,
2 Jakobi St., 51014 Tartu, Estonia

ABSTRACT

In this work we demonstrate the applicability of high viscous oligomeric alkoxide concentrates in fabrication of technologically interesting structures like miniature diameter fibers, needles and linear surface structures. The approach is a cost-effective and simple method for preparing nanostructured materials as it utilizes low-cost precursor materials (metal alkoxides) combined with low-tech processing (tape casting, fibers pulling, aging and baking). We show that the method enables to obtain fibers close to a micron in diameter and needles with tip radii down to 15 nm. Also, a method to cast narrow oxide linear structures onto a substrate is described.

Keywords: fibres, tape casting, SPM tips, sol-gel, alkoxides

1 INTRODUCTION

Preparation of (sub)micron transparent surface structures and fibers is one of the central questions in a wide variety of optical and optoelectronic applications. The highest resolution is achieved using e-beam and focused ion beam lithography (resolution down to some nm-s), followed by different optical lithography methods [1]. Apparently, these methods enable to pattern a substrate of interest with desired structures like holes and lines, but self-standing structures like fibers cannot be easily made by these means. Predominantly, these techniques appear to be costly for large-scale production. A cost-effective alternative for conventional lithography processes – soft lithography – was introduced nearly a decade ago [1] and its development is still expanding because it does not sacrifice any of the useful features inherent to other forms of lithography.

In our earlier works we have shown that high viscosity transition metal alkoxide concentrates can be used for making ultra-sharp tips [2,3] applicable as scanning tunneling and photon imaging microscopy probes [1], and also for making thin and narrow stripes on a substrate [1]. The approach is based on well-known sol-gel processing, where monomeric transition metal alkoxide is polymerized, followed by extraction of the solvent and water, remaining highly viscous polymer concentrate:



The material can be readily shaped to aforementioned nanometric structures at room temperature and then transformed to solid oxide state as a result of aging and baking. In this paper we primarily refer to the possible (nano)technological applications of highly viscous alkoxide concentrates. The approach is suitable for not only micropatterning, but also for making self-standing nanometric structures: fibers and needles (Figure 1). Because of its low-tech nature and low cost the method may hold valuable impact on relevant technologies in the future.

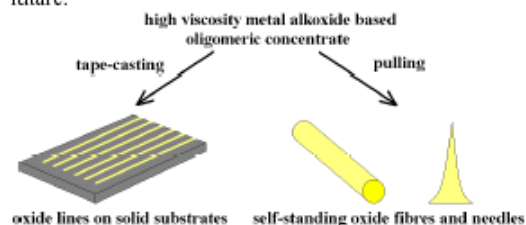


Figure 1. Schematic illustration of the different applications of high viscosity alkoxide concentrates.

2 FIBERS, NEEDLES AND MICROPATTERNS OF TRANSITION METAL OXIDES

Starting with a neat liquid transition metal alkoxides (transition metal: Ti, Sn) the precursor material is made simply by addition of water in an appropriate solvent [3]. As a result, the alkoxide polymerizes (see eq. (1)) to the extent of up to ten monomers. The remaining alcohol and

solvent are then extracted from the formed oligomeric mass, and the basic material for fabrication of nanostructures is obtained. The oligomeric concentrate is a highly viscous mass, which can only be stored in dry atmosphere. If introduced to humid air the material continues to polymerize via cross-linking the individual oligomer molecules near to the exposed surface, leading to solidification of the surface. Eventually, the material becomes completely solid, but still containing some organics and water. These can be removed by heating the material to a sufficient temperature, depending on the type of the oxide and desired degree of crystallinity. We use the described procedures for making different micro- and nanostructures.

Fibers and needles are made by pulling the concentrate with a stick [2,3]. Here, the outcome depends on the viscosity of the concentrate, pulling speed and humidity of the surrounding atmosphere [3]. By carefully optimizing the parameters nanometrically sharp needles (Figure 2) and ultra-narrow fibers (Figure 3) can be drawn. As transition metal oxides are typically transparent and can be readily made conductive via addition of appropriate dopants the structures may have many practical applications, e.g. probes for simultaneous STM and photon imaging [4] and others.

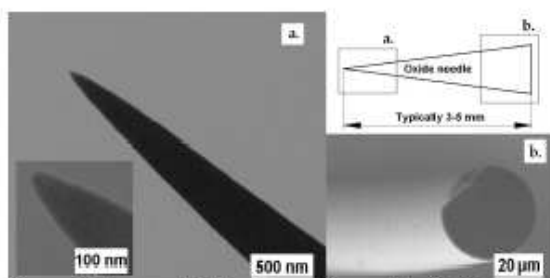


Figure 2. Nanometrically sharp oxide needles (SnO_2).

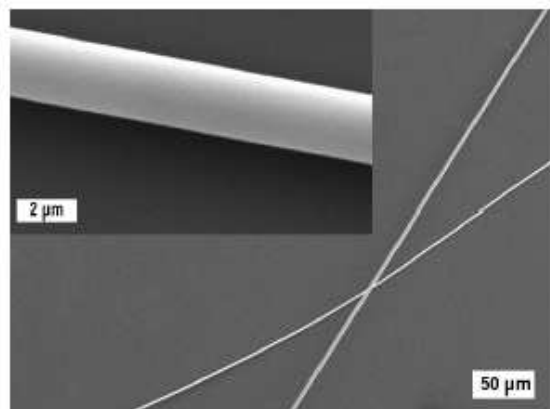


Figure 3. Microscopic oxide fibers (TiO_2). The fibers can be drawn up to several cm-s in length.

Nanopatterning is performed by tape casting the precursor to a substrate using an appropriate blade. We prepared the structured blade from a cleaved silicon monocrystal using conventional wet etching technique [5]. The surface typically does not require any special treatment and ordinary glass can readily be applied. Figure 4 shows an example of obtained structures.

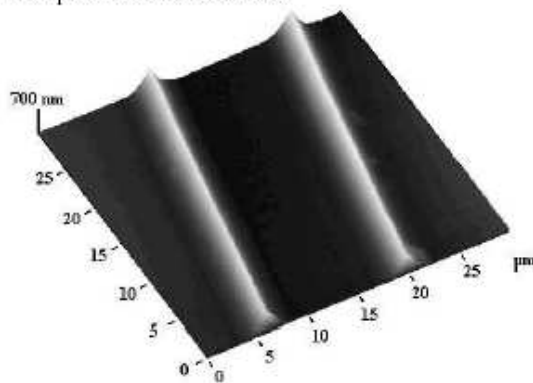


Figure 4. A fragment of a tape casted microstructured film prepared using a blade with triangular cross-section grooves.

The cross-section of the structures is directly determined by the shape of the grooves on the blade, as can be seen in Figure 4. There is no fundamental limit on the lengths of the structures and tens of square centimeters of patterned areas have already been demonstrated in practice. Furthermore, the lines can intentionally be made nonlinear and even applied to uneven substrates.

The described structures can be easily doped in order to modify the useful properties of the material such as conductivity, hardness, fluorescence and others.

3 CONCLUSIONS

Transition metal alkoxide concentrates are promising materials for fabrication of nanometric fibers, needles and micropatterns because of low cost and simplicity of their production. The method is focusing more on the lower resolution and flexible production of micro- and nanostructures and is thus complimentary to the conventional lithographic methods. Transition metal oxide nanostructures have useful practical applications in nano-optics, -electronics and -optoelectronics, since optically transparent and conductive and fluorescent materials can be fabricated.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Estonian Nanotechnology Competence Centre and Estonian Science Foundation (Grants ETF 6537, 6660, 7102).

REFERENCES

- [1] D. Gates, X. Qiaobing, S. Michael, R. Declan, W C. Grant and G. M. Whitesides, "New Approaches to Nanofabrication: Molding, Printing, and Other Techniques." *Chemical Reviews* 1171-1196, 105(4), 2005.
- [2] T. Tätte, T. Avarmaa, R. Lõhmus, U. Mäeorg, M.-E. Pistol, R. Raid, I. Sildos and A. Lõhmus, "Transparent and conductive Sb-doped tin oxide SPM tips prepared by sol-gel method." *Materials Science & Engineering, C* 101-104 19(1-2), 2002.
- [3] T. Tätte, M. Paalo, V. Kisand, V. Reedo, A. Kartushinsky, K. Saal, U. Mäeorg, A. Lõhmus and I. Kink, "Pinching of alkoxide jets – a route for preparing nanometre level sharp oxide fibres." *Nanotechnology* 531-535, 18, 2007.
- [4] V. Jacobsen, T. Tätte, R. Branscheid, U. Mäeorg, K. Saal, I. Kink, A. Lõhmus and M. Kreiter, "Electrically conductive and optically transparent Sb-doped SnO₂ STM-probe for local excitation of electroluminescence." *Ultramicroscopy* 39-45, 104(1), 2005.
- [5] V. Kisand, J. Shulga, T. Tätte, U. Visk, M. Natali, G. Mistura, M. Paalo, M. Lobjakas and I. Kink, "Preparation of structured sol-gel films using tape casting method." *Materials Science & Engineering B*: 162-165, 137(1-3), 2007.