

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
Füüsika instituut

Eva Lotta Lepp

**Poorsete oksiidkihtide baasil elektrooptiliste komposiitmaterjalide
valmistamine**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendaja: Martin Timusk, PhD

Tartu, 2023

Infoleht

POORSETE OKSIIDKIHTIDE BAASIL ELEKTROOPTILISTE KOMPOSIITMATERJALIDE VALMISTAMINE

Käesoleva uurimistöö eesmärk oli uurida võimalusi kontseptuaalselt uuel viisil poorsete oksiidmaterjalide valmistamiseks, mis oleksid sobivad kasutamiseks vedelkristall-oksiid komposiitmaterjalides, mille valguse hajuvusomadusi saab elektriväljas muuta. Poorsete kihtide sadestamiseks kasutati leek-pihustus pürolüüsi meetodit ning selle uudset lihtsustatud analoogi, sool-geel meetodil sünteesitud alkogeeli põlemist. Sadestatud kihtide keemilise koostise uurimiseks mõõdeti infrapunaspektrid, kihtide morfoloogiat ja paksust uuriti skaneeriva elektronmikroskoobiga ja mehaanilisi omadusi mõõdeti nanotäkkimisega. Kihtide baasil konstrueeriti komposiitmaterjalid ja mõõdeti nende elektrooptilisi omadusi. Erinevatel sadestusmeetoditel sadestatud kihid olid suure poorsuse ja sarnaste mehaaniliste omadustega, kuid praktiliste rakenduste jaoks peab kihtide morfoloogiat optimeerima.

Märksõnad: ränidioksiid, titaan(IV)oksiid, sool-geel meetod, alkogeelid, leek-pihustus pürolüüs, poorsed oksiidkihid, nanoosakesed, vedelkristall-oksiid elektrooptilised seadmed

CERCS klassifikatsioon: P395 Organometalliline keemia

PREPARATION OF ELECTRO-OPTICAL COMPOSITE MATERIALS BASED ON LAYERS OF POROUS OXIDES

The purpose of this research was to investigate possibilities to develop a conceptually novel method for preparing porous oxide materials, fit for use in liquid crystal/oxide composite materials, the transmittance of which could be increased by applying voltage. Flame-spray pyrolysis and its novel simplified analogue, combustion of sol-gel derived alcogels, was used for the deposition of porous oxide layers. The chemical composition of the layers was determined with infrared spectroscopy, morphology and thickness were investigated with scanning electron microscopy and mechanical properties were measured using nanoindentation. Based on the oxide layers, composite material was assembled, and its electro-optical properties were measured. Both deposition methods resulted in high porosity layers with similar mechanical properties, but for practical applications the morphology of the layers must be further optimised.

Keywords: silica, titanium(IV) oxide, sol-gel method, alcogels, flame-spray pyrolysis, porous oxide layers, nanoparticles, liquid crystal/oxide electro-optical devices

CERCS classification: P395 Organometallic chemistry

Sisukord

1. Sissejuhatus	6
1.1. Autori osa töös	7
2. Kirjanduse ülevaade	8
2.1. Sool-geel meetod.....	8
2.2. Vedelkristall-oksiid elektrooptilised komposiitmaterjalid	9
2.3. Oksiidi nanoosakeste valmistamismeetodid.....	12
2.3.1. Stöberi protsess	13
2.3.2. Leek-pihustus pürolüüs.....	13
2.3.3. Mehaanilised meetodid	13
2.4. Poorsete ja pulbriliste materjalide murdumisnäitaja mõõtmine.....	14
2.5. Infrapunaspektroskoopia	15
2.6. Skaneeriv elektronmikroskoopia.....	15
2.7. Poorsete kihtide mehaaniliste omaduste mõõtmine nanotäkkimise meetodil.....	16
3. Eksperimentaalne osa	17
3.1. Kasutatud reagentid ja lahustid	17
3.2. Kasutatud seadmed.....	17
3.3. Poorsete oksiidkihtide valmistamine alkogeeli põlemise meetodil.....	18
3.3.1. Alkogeelide süntees	18
3.3.2. Poorsete SiO ₂ kihtide sadestamine ja lõõmutamine.....	18
3.4. Poorsete SiO ₂ /TiO ₂ seguoksiid kihtide valmistamine leek-pihustus pürolüüsi meetodil	
20	
3.4.1. Lähteaine lahuste valmistamine.....	20
3.4.2. Kihtide sadestamine	20
3.5. Poorsete oksiidkihtide karakteriseerimine	21
3.5.1. Infrapunaspektrite mõõtmine	21

3.5.2.	Murdumisnäitajate mõõtmine	22
3.5.3.	Mehaaniliste omaduste mõõtmine nanotäkkimise meetodil	23
3.5.4.	Struktuuri karakteriseerimine skaneeriva elektronmikroskoobiga	23
3.6.	Vedelkristall-oksiid komposiitmaterjalide valmistamine ja elektrooptiliste omaduste mõõtmine	23
4.	Tulemused ja analüüs	25
4.1.	Poorsete oksiidkihtide sadestamine.....	25
4.2.	Oksiidkihtide infrapunaspektrid.....	26
4.3.	Poorsete kihtide murdumisnäitajate mõõtmine	28
4.4.	Kihtide mehaanilised omadused.....	29
4.5.	Kihtide struktuur ja tihedus	30
4.6.	Vedelkristall-oksiid komposiitmaterjalide elektrooptilised omadused.....	31
5.	Kokkuvõte ja järeldused	36
6.	Summary.....	37
7.	Kasutatud kirjandus	38
8.	Tänuavaldused	41

1. Sissejuhatus

Poorseid oksiide kasutatakse paljudes erinevates olulistest tehnoloogilistes rakendustes, näiteks gaasisensoritena, termoisolaatoritena, vedelikkromatograafias ja elektrokroomsetes seadmetes. Nendeks rakendusteks peavad kihid olema kindla keemilise koostise, paksuse ja struktuursete omadustega, olulised parameetrid on näiteks osakeste suurus ja morfoloogia, tihedus ning kristallilisus. [1] Kihtide valmistamismeetod määrab soovitava kihi omadused, erinevate omaduste saavutamiseks kasutatakse näiteks sool-geel meetodil faasieraldust, leek-pihustus pürolüüsi või osakeste elektroforeetilist sadestamist. [2–4] Kui selliste poorsete oksiidkihtide pooridesse viia vedelkristall, saab konstrueerida vedelkristall-oksiid elektrooptilise komposiitmaterjali, mille valguse läbilaskvust saab muuta elektrivälja rakendamisel.

Üks enimkasutatud meetod vedelkristall-oksiid komposiitide valmistamiseks on sool-geel faasieralduse meetod. Sool-geel protsessis kasutatakse sellise polaarsusega solventi (või solvendisegu), mille tõttu tekib soolis või geelis faasieraldus, kui lähteaineks oleva alkoksiidi hüdrolüüsi- ja polükondensatsioonireaktsioonide käigus muutub moodustuva oksiidfaasi polaarsus. Kui solvendiseguks on vedelkristall ja alkohol, siis jääb lenduva solventi (alkoholi) eemaldamisel materjalist alles poorne oksiidmaatriks, mille poorides on tilkadena vedelkristall. [5] Kuigi sellel meetodil saab edukalt kontrollida vedelkristalli tilkade suurust, on saadud kihtide puudusteks näiteks maatriksi ebastabiilsus ning saastumine orgaaniliste jääkidega. [6] Potentsiaalselt on võimalik osadest faasieraldusega kaasnevatest puudustest vabaneda, kui valmistada ja termiliselt töödelda oksiidmaatriksit enne vedelkristalli sisse viimist. Sarnaste struktuuride tegemiseks saab kasutada näiteks leek-pihustus pürolüüsi, mille protsessis pihustatakse lahuses olev metalloksiidi lähteainet sisaldav lahus peene aerosoolina substraadile.

Käesoleva uurimistöö eesmärgiks on näidata, et leek-pihustus pürolüüsi meetod ning selle uudne lihtsustatud analoog võimaldavad valmistada poorseid oksiidkihte, mis on sobivad vedelkristall-oksiid elektrooptilise komposiitmaterjali valmistamiseks. Maatriksi sadestamiseks katsetatakse kahte protsessi: SiO₂ kihtide sadestamist sool-geel meetodil sünteesitud alkogeeli põlemisel ning SiO₂/TiO₂ seguoksiidi kihtide valmistamist leek-pihustus pürolüüsi meetodil.

Ränioksiidi alkogeelid valmistati kahe ränialkoksiidi, tetrametüülortosilikaadi (TMOS) ja tetraetüülortosilikaadi (TEOS) baasil. Poorsete kihtide sadestamiseks alusplaadile kasutati alkogeeli põlemist, kuna sellisel viisil on võimalik saavutada alkogeelist oksiidi nanoosakeste lendumine. [7] Kihte lõõmutati erinevate temperatuuride juures nende mehaaniliste omaduste

parandamiseks. Teise poorse oksiidkihi saamise meetodina prooviti leek-pihustus pürolüüsi, mille lähteainetena kasutati TEOS-i ning titaanisopropoksiidi (TIP). Saadud lahus pihustati läbi kahe külgneva gaasipõleti leegi alusplaadile, millele sadenesid seguoksiidi osakesed.

Kihtide sobivust kasutamiseks elektrooptilistes komposiitmaterjalides hinnati, uurides skaneeriva elektronmikroskoobiga kihtide morfoloogiat ja osakeste suurust, keemilise koostise määramiseks mõõdeti Fourier' infrapunaspektroskoopiat kasutades kihtide neeldumisspektrit. Optiliste omaduste uurimiseks prooviti Nussbaumer *et al.* [8] kirjeldatud meetodiga määrata kihi osakeste murdumisnäitajat. Alkogeelist sadestatud osakeste keskmine läbimõõt oli ~51 nm ning kihtide keskmine tihedus oli 0,091 g/cm³, leek-pihustusega sadestamise korral oli osakeste keskmine läbimõõt ~26 nm ning kihtide keskmine tihedus 0,089 g/cm³. Esimese meetodiga saadud kihid koosnesid ränidioksiidist ning lõõmutamine ei muutnud kihtide keemilist koostist, kuid parandas nende mehaanilisi omadusi. Leek-pihustuse meetodiga saadud seguoksiid koosnes ränidioksiidist ning titaan(IV)oksiidist.

Poorsete oksiidkihtide baasil konstrueeriti komposiitmaterjal, mille oksiidkihi pooridesse viidi vedelkristall, et uurida materjali elektrooptilisi omadusi elektrivälja rakendamisel. Alkogeelist sadestatud kihtidega see õnnestus ning mõõdeti ka läbilaskvuse sõltuvus rakendatud pingest, leek-pihustusega sadestatud kihtide puhul ei täheldatud optiliste omaduste muutumist, mille põhjuseks oli arvatavasti liiga väike osakeste ja pooride läbimõõt sadestatud kihtides.

1.1. Autori osa töös

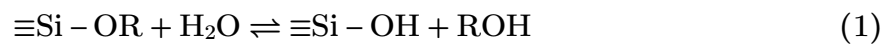
Autor ei konstrueerinud elektrooptilise seadme valguse hajumise mõõtmiseks kasutatud aparatuuri ning arvutiprogrammi. Samuti ei arvutanud autor murdumisnäitaja tõstmiseks vajalikku TiO₂ kogust seguoksiidi kihtides ega sellest tulenevalt ka leek-pihustus pürolüüsi lähteainete kontsentratsioone.

2. Kirjanduse ülevaade

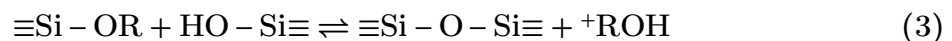
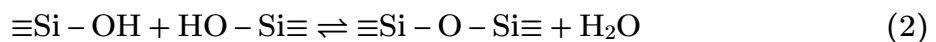
2.1. Sool-geel meetod

Sool-geel meetod on protsess, mida kasutatakse laialdaselt oksiidsete keraamiliste materjalide valmistamiseks. [9] See protsess hõlmab endas kolloidlahuse ehk sooli valmistamist, geeli moodustumist läbi hüdrolüüsi- ja kondensatsioonireaktsioonide ning lahusti eemaldamist.

Sooli valmistamisel kasutatakse lähteainena metalli- või ränialkoksiide, mis reageerivad lahuses oleva veega. Reaktsiooni käigus alkoksürühm hüdrolüüsib ehk reaktsiooni tulemusena asendatakse alkoksürühmad hüdroksüülrühmadega ning teise reaktsiooniproductina tekib alkohol. Reaktsiooni nimetatakse vastavalt hüdrolüüsireaktsiooniks:



Hüdrolüüs võib kulgeda lõpuni ehk kuni kõik ligandid on asendatud hüdroksüülrühmadega või vaid osalise hüdrolüüsumiseni, mille korral saab edasi toimuda kondensatsioonireaktsioon hüdroksüülrühmade ja alkoksürühmade vahel. Esimesel juhul toimub nn vesi-kondensatsioon ja teisel juhul alkohol-kondensatsioon, mis tähendab, et ühel juhul moodustub kondensatsiooni käigus vesi ja teisel alkohol:



Kondensatsioonireaktsiooni tulemusena võivad kasvada pikad ahelad, mis tekitavad kolmedimensionaalse võrgustiku ning on geeli moodustumise eelduseks. [10]

Ränioksiidi geele sünteesitakse kõige sagemini, kasutades lähteainena monomeerseid ränialkoksiide. Kuna ränialkoksiidid ei lahustu vees, kasutatakse protsessis lahustina enamasti alkohole. Hüdrolüüsi jaoks vajaliku vee kogust soolis kirjeldatakse $\text{H}_2\text{O}:\text{Si}$ molaarsuhte R kaudu ning on näidatud, et R väärtus 2 on piisav alkoksiidist oksiidvõrgustiku tekitamiseks selliselt, et kõik alkoksürühmad ära reageerivad. See on seletatav hüdrolüüsi- ja kondensatsioonireaktsioonide osalise ajalise kattuvusega, kuna kondensatsioonireaktsiooni üheks produktiks on vesi, mis osaleb edasistes hüdrolüüsireaktsioonides. [10]

Ränialkoksiidide reaktiivsus vee suhtes on madal, mistõttu on vajalik kas happe või aluse kasutamine reaktsiooni katalüsaatorina hüdrolüüsi- ja kondensatsioonireaktsioonide toimumiseks

ja kiirendamiseks. [10] Katalüsaatori valik oleneb lähteaineks olevast alkoksiidist, millest enimkasutatavad on tetrametüülortosilikaat (TMOS) ja tetraetüülortosilikaat (TEOS). Kui TMOS-il põhinevate soolide hüdroolüüsiks ja polükondensatsiooniks piisab vaid tugeva aluse (näiteks NH_4OH) kasutamisest, siis TEOS-i soolide ja alkogeelide jaoks on vajalik lisakatalüsaator, milleks on enamasti NH_4F . [11] NH_4OH ei ole sool-geel protsessis TEOS-i jaoks katalüsaatorina piisav, kuna sellisel juhul on soolis domineeriv nukleofiilne reaktsioonimehhanism, mis põhjustab väga aeglast hüdroolüüsi. [7,12]

Kui sooli lähteainetena kasutada väga erinevate reaktsioonikiirustega ränialkoksiide, näiteks TMOS-i ja TEOS-i, moodustuvad katalüsaatorina NH_4OH kasutamisel geelistumise käigus polümeerahelad just esimese monomeeride hüdroolüüsumisel ja kondenseerumisel. Lisaks sellele, et erinevad alkoksiidid vajavad eelkirjeldatud reaktsioonide toimumiseks erinevaid katalüsaatoreid, võib teise peamise põhjusena võib välja tuua TEOS-i väiksema hüdroolüüsi kiiruse võrreldes TMOS-iga, mis tuleneb suurematest alkoksürühmadest ning nende tekitatud steerilisest takistusest. [7] Sellest tulenevalt jäävad TEOS-i monomeerid ja osaliselt reageerinud oligomeerid ka geeli moodustumise järgselt solvendi faasi, mis põlemisel alkogeelist lenduvad, kasvavad leegi sees omavahel põrkudes suuremateks nanoosakesteks ning mida saab seejärel sadestada.

2.2. Vedelkristall-oksiid elektrooptilised komposiitmaterjalid

Vedelkristall-oksiid elektrooptilised komposiitmaterjalid on osa laiemast materjalide klassist, mida nimetatakse vedelkristallide dispersioonideks, kus vedelkristalli tilgad võivad olla dispergeeritud näiteks polümeer- või geelmaatriksis. Maatriks paigutatakse tavaliselt kahe juhtiva ja läbipaistva plaadi vahele, milleks võivad näiteks olla indium-tinaoksiidiga (ITO) kaetud klaasid, mis käituvad elektroodidena. Nii säilib klaasi läbipaistvus, kuid lisandub laengute juhtimise võime, mis on vajalik komposiidi elektriliseks ümberlülituseks. [13]

Vedelkristallidel põhinevate elektrooptiliste seadmete aluskontseptsiooniks on elektrooptiline efekt, mis võimaldab komposiitmaterjali läbipaistvusomadusi muuta välise pinge rakendamisel. Selle tööpõhimõtte baseerub vedelkristalli mikrotilga efektiivse murdumisnäitaja muutmisel elektriväljas, mis on võimalik tänu oksiidi maatriksisse dispergeeritud vedelkristalli faasi dielektrilisele ja optilisele anisotroopiale, mis tähendab, et vedelkristalli molekulide orientatsiooni on võimalik elektriväljas muuta. Sellest tulenevalt on võimalik komposiitmaterjali

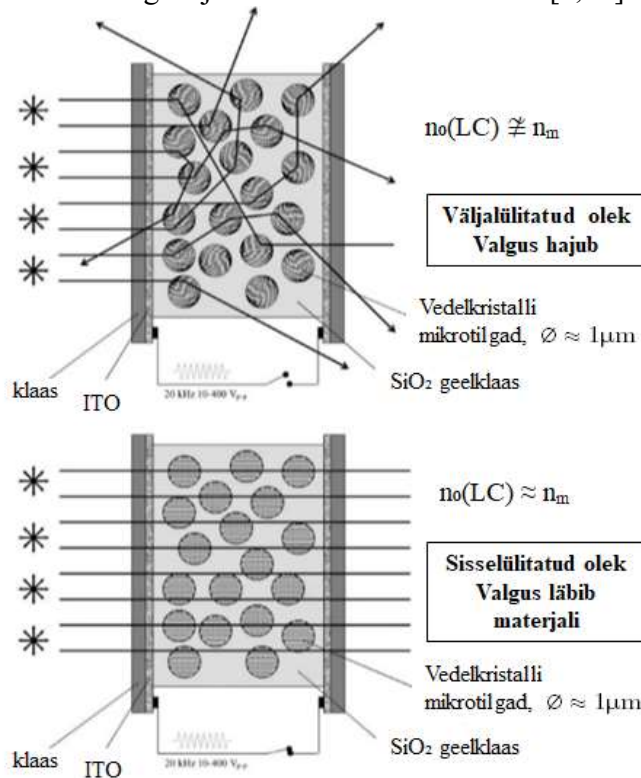
läbipaistvusomadusi muuta läbipaistmatust hajutavast läbipaistvasse mittehajutavasse olekusse, rakendades materjalile elektrilist pinget. [13]

Vedelkristall-oksiid elektrooptiliste seadmete efektiivne toimimine eeldab sellist vedelkristalli hoidvat maatriksit, mille murdumisnäitaja ühtib või sarnaneb ühes suunas orienteeritud vedelkristallide murdumisnäitajaga ehk nemaatilise vedelkristalli nn. tavalise murdumisnäitajaga n_o (ingl. k. *ordinary refractive index*). [14] Väljalülitatud olekus (*off-state*) on oksiidmaatriksis paiknevad vedelkristalli tilgad orienteeritud suvaliselt, millest tulenevalt on maatriksi ja vedelkristalli murdumisnäitajad erinevad ja materjal valgust hajutav. Pinge rakendamisel orienteeruvad dielektriliselt anisotroopsed vedelkristalli molekulid tilkade sees elektrivälja suunas, mille tulemusena maatriksi ja vedelkristalli murdumisnäitajate erinevus pinnaga ristivas suunas väheneb, suurendades materjali läbipaistvust. Olekut kutsutakse vastavalt sisselülitatud olekuks (*on-state*). [14,15] Kui murdumisnäitajad ühtivad, on materjal täiesti läbipaistev, kuid on oluline märkida, et ühtimist ei saavutata universaalselt kõikidel lainepikkustel, kuna vedelkristalli ja maatriksi dispersiooniseosed ei ole identsed. [16] Seetõttu jääb isegi mingil lainepikkusel identsete murdumisnäitajate korral materjalile alati mingi jääkhajuvus. Maatriksi murdumisnäitajat saab varieerida, kasutades maatriksiks oleva kihi sünteesiks erinevaid lähteaineid, mis kombineerides annavad soovitud murdumisnäitajaga materjali.

Elektrooptilise komposiitmaterjali ümberlülituseks vajalik tööpinge sõltub paljudest erinevatest teguritest. Näiteks on oluline parameeter vedelkristalli tilkade suurus ja pinna pindala, mis mõjutab nende ümberorienteerimiseks vajalikku elektrivälja tugevust. [15] Tööpinget ning ümberlülituseks vajalikku aega mõjutab ka maatriksiks oleva oksiidi koostis – mida kõrgem on maatriksi dielektriline läbitavus, seda vähem välist pinget on vaja rakendada vedelkristallide orienteerimiseks ning seda kiiremini toimub ümberlülitus läbipaistmatust olekust läbipaistvasse. [17,18] Komposiitmaterjali poorsus ja pooride läbimõõt on samuti oluline elektrooptiliste omaduste määraja. Pooride pindadel olevate keemiliste rühmade ja vedelkristalli molekulide vahel on seosejõud, mistõttu on väljalülitatud olekus vedelkristalli molekulid suvaliselt orienteeritud. Ümberlülituseks on vaja aga see jõud ületada, seega mida kaugemal on vedelkristalli molekulid poori pinnast, seda väiksem ankurdujõud neile mõjub ning seda väiksem on jõu ületamiseks vajalik elektrivälja tugevus. [6]

Kõige lähem analoog selles uurimistöös valmistatud poorsete ränidioksiidi kihtide baasil elektrooptilisele seadmele on geelklaas-vedelkristall (*gel-glass dispersed liquid crystal*, GDLC)

elektrooptiline seade. GDLC seadmete puhul on vedelkristalli mikrotilkade ümbritsevaks maatriksiks anorgaaniline või amorfse struktuuriga tugevalt orgaaniliselt modifitseeritud oksiid, kus vedelkristalli molekulid paiknevad maatriksi makropoorides. [13] Selliseid oksiidkihte valmistatakse kombineerides sool-geel ja faasieralduse meetodeid. [2,13]



Joonis 1. GDLC seadme skeem välja- ja sisselülitatud olekus. [2]

Sool-geel protsessis toimuva faasieralduse eelduseks on faaside erinevad polaarsused, mis saavutatakse sobiva polaarsusega solvendi valikuga. Kuna soolfaasi lähteainete polaarsus väheneb polükondensatsioonireaktsioonide käigus hüdroksüülrühmade ära reageerimise tõttu, kuid lahusti polaarsus ei muutu, väheneb geelistumisprotsessi käigus kahe faasi vastastikune lahustuvus tugevalt. Selle tagajärjel moodustub kahest selgelt eralduvast faasist koosnev struktuur, kus üks faas on pidev ning teine pidev või tilkade kujul. [5] GDLC seadmete puhul viiakse vedelkristall juba soolfaasi, järgnevalt toimuvad sool-geel protsessile iseloomulikud hüdrolüüsi- ja polükondensatsioonireaktsioonid ning sellest indutseeritud faasieraldus. Seejärel solvent eemaldatakse ning tekkinud makropoorsesse maatriksisse jäävad vedelkristalli mikrotilgad. [2]

Elektrooptilistes komposiitmaterjalides kasutamiseks on faasieralduse meetodil saadud geelklaasi kihtidel aga puudusi. Kuna vedelkristall on maatriksisse lisatud juba enne kuivatamist, ei ole kihte võimalik kuumutada, mistõttu ei reageeri kõik alkoksüürühmad ära ning maatriks on reostunud orgaaniliste jääkidega. Sellest tulenevalt on maatriks ajas ebastabiilne ning murdumisnäitaja ja

dielektriline läbitavus madalad. Samal põhjusel jääb tilkade piirpindadele ka kõrge hüdroksüülrühmade kontsentratsioon, mis oma polaarsuse tõttu põhjustavad suure seosejõu maatriksi ja vedelkristalli vahel ning mille tagajärjel kasvab komposiitmaterjali optiliseks ümberlülituseks vajalik elektrivälja tugevus. [6] Lisaks on sellisel meetodil valmistatud kihtidel probleeme pragunemisega, mis esineb geelist lahusti eemaldamisel. [15]



Joonis 2. Sool-geel faasialduse meetodil valmistatud elektrooptiline GDLC materjal välja- (vasakul) ja sisselülitatud (paremal) olekus (avaldamata materjal, M. Timusk). Hoolimata mõõdukalt heast läbilaskvuse muutusest on sellel tehnoloogial fundamentaalsed ületamatud probleemid, mis on seotud ebastabiilsuse ja väga kõrge tööpingega.

Eelkirjeldatu põhjal saab väita, et elektrooptilise seadme jaoks on kõige sobivam suure poorsusega maatriks, mille pooride pinda ei kata polaarsed keemilised rühmad. Ideaalsel juhul on maatriks keraamiline, mis muudaks ta stabiilseks nii keemiliselt kui ka ultraviolettkiirguse suhtes. Potentsiaalselt saab sellist maatriksit valmistada nii, et sünteesida esmalt valmis nanoosakesed, need poorseteks kihtideks sadestada ja seejärel vajadusel maatriksit töödelda.

2.3. Oksiidi nanoosakeste valmistamismeetodid

Oksiidi nanoosakeste valmistamismeetodid jagatakse enamasti kahte suuremasse rühma, milleks on ülevalt-alla (*top-down*) ja alt-üles (*bottom-up*) meetodid. [1] Esimese korral alustatakse suurest ainehulgast, mis peenestatakse mehaaniliselt või näiteks laserite abil. Kuigi suurt lähteaine hulka kasutavad meetodid võimaldavad toota suure koguse osakesi, on keeruline kontrollida osakeste

monodispersust ja suurust. Alt-üles meetodid hõlmavad endas näiteks elektrokeemilisi, sool-geel ja pürolüüsi protsesse, mille korral on produkti hulk küll enamasti piiratud, kuid kontroll sünteesitavate osakeste üle suurem. [1,19]

2.3.1. Stöberi protsess

Kontrollitud sfääriliste ränidioksiidi osakeste kasvu kirjeldasid esimestena Stöber, Fink ja Bohn. [20] Protsessis kasutatakse lähteainena ränialkoksiide alkoholi keskkonnas, katalüsaatoriks on ammoniumhüdrosiid. Läbi hüdrolüüsi- ja kondensatsioonireaktsioonide on meetodiga võimalik kasvatada ränidioksiidi monodispersseid osakesi mikroni suurusjärgus, kusjuures osakeste suurust saab reguleerida katalüsaatori kontsentratsiooni, vee osakaalu ning lähteainena kasutatava alkoksiidi valikuga. Stöberi protsessi korral tekivad nanoosakesed otse lahusesse, kuid ränidioksiidi osakeste sadestamisel lahusest (nt elektroforeetiliselt) ei ole sadestatud kihi poorsus piisav vedelkristall-elektrooptilises seadmes kasutamiseks. [3]

2.3.2. Leek-pihustus pürolüüs

Leek-pihustus pürolüüsi protsessis pihustatakse lahuses olev metalloksiidi lähteainet sisaldav lahus peene aerosoolina substraadile. Pihustamisprotsessis kasutatakse spetsiaalset pihustit ning leeki, millest pihustatav juga läbi suunatakse. [1] Leegis toimub lisaks lahusti põlemisele ka metallisoola oksüdeerumine ning tekkinud oksiidiaatomite ühinemine suuremateks klastriteks, mille tulemusena kasvavad oksiidi nanoosakesed. [21]

Leek-pihustus pürolüüsi üks eeliseid on kasutada lähteainetena mitut erinevat metalloksiidi lähteainet. Antud töö kontekstis tähendab see ka seda, et pürolüüsi teel saadava kihi omadusi, näiteks murdumisnäitajat, on antud meetodiga lihtne reguleerida. [4] Lisaks on võimalik sadestusparameetrite reguleerimisega kontrollida sadestatavate osakeste suurust ja morfoloogiat. On näidatud, et osakeste suurust mõjutab nii kandegaas kui ka kandegaasi (ja seega ka aine) pealevoolu kiirus (L/min), kusjuures mida kõrgem on kandegaasi kiirus, seda väiksemad on tekkivad osakesed ja suurem osakeste läbimõõdu dispersioon. [22]

2.3.3. Mehaanilised meetodid

Nanoosakesi saab toota ka mehaaniliste meetoditega, mille alla kuulub näiteks kuulveskis jahvatamine. Selle meetodi puhul töödeldakse veskisse pandud lähteainet kuulide abil, mis kokkupuutel aineosakestega neid purustavad. [23] Kuigi mehaaniliselt osakeste väiksemaks purustamine on väga odav ning vähe energiat nõudev protsess, on selle meetodi miinusteks madal kontroll nanoosakeste struktuuri ning suuruse ühtluse üle. [1,23]

2.4. Poorsete ja pulbriliste materjalide murdumisnäitaja mõõtmine

Murdumisnäitaja on materjali omadus, mis näitab, mitu korda erineb valguse kiirus selles materjalis valguse kiirusest vaakumis ja see sõltub kõikide ainete puhul pealelangeva valguse lainepikkusest. Seda sõltuvust nimetatakse dispersiooniseoseks. [16] Edaspidi räägitakse murdumisnäitajate kontekstis vaid murdumisnäitajast lainepikkusel 589 nm (Fraunhoferi D spektrijoon).

Poorsete materjalide murdumisnäitaja mõõtmise keerukus seisneb objekti karedas pinnas ning mikroskoopilises mitteplanaarsuses. Kui valguskiir langeb materjalile, toimub pinnakareduse tõttu osaline valguse tagasipeegeldumine erinevatelt defektidelt ja pindadelt, mis interfereeruvad konstruktiivselt või destruktiivselt ning moonutavad mõõtmise tulemust, hajutades pealelangevat kiirt. Seetõttu ei saa poorsete ja pulbriliste materjalide murdumisnäitajate mõõtmiseks kasutada enamlevinud meetodeid nagu näiteks ellipsomeetria, mis nõuab väga siledat pinnatopograafiat. [24]

Poorsete ja pulbriliste materjalide mõõtmine põhineb valguse hajumise mõõtmisel materjalis, mis sõltub materjali ja selle poore täitva materjali (õhk, vaakum, vedelik vms) suhtelisest murdumisnäitajate erinevusest. Näiteks saab murdumisnäitajat hinnata tahkise vedelikku viimisel – kui murdumisnäitajad on sarnased, muutub poorne või kareda pinnaga tahkis läbipaistvaks. [8] Kuigi sellisel viisil murdumisnäitaja hindamiseks ei pea leidma täiesti identse murdumisnäitaja väärtusega vedelikku, võib meetod sellegipoolest olla ebatäpne ja ajakulukas.

Poorsete materjalide lihtsamaks murdumisnäitaja mõõtmiseks saab kasutada Nussbaumer *et al.* kirjeldatud meetodit. [8] Selles protsessis sukeldatakse uuritav materjal erinevatesse vedelikesse, mille murdumisnäitajad on teada. Kuna murdumisnäitaja sõltub temperatuurist, on oluline, et kõik mõõtmistes kasutatavad vedelikud ning proovid oleksid samal temperatuuril. Seejärel mõõdetakse sukeldatud materjali suhteline valguse läbilaskvus iga vedeliku korral, mis on maksimaalne sellise vedeliku korral, mille murdumisnäitaja on uuritavale materjalile kõige sarnasem. Fikseeritud läbilaskvus vs ümbritseva vedeliku murdumisnäitaja katsepunktidele leitakse sobiv lähendusfunktsioon (nt Gaussi või Lorentzi) ning selle funktsiooni maksimum vastab uuritava poorse materjali murdumisnäitajale.

2.5. Infrapunaspetskoopia

Infrapunaspetskoopias kiiritatakse proovi infrapunakiirgusega, mis interakteerub prooviga ning interaktsiooni tulemusena saab informatsiooni proovi keemilise koostise, molekulaarstruktuuri ja sisalduvate ainete kontsentratsiooni kohta. Meetodi aluseks on põhimõte, et igal keemilisel sidemel on oma unikaalne võnkesagedus, mis vastab teatud infrapunakiirguse lainepikkusele ning kiirguse neeldumisel hakkavad need sidemed võnkuma molekulide aatommassist ja sideme tugevusest sõltuvalt. Eristatakse kahte võnkumiste liiki – valents- (*stretching*) ja deformatsioonvõnkumised (*bending vibrations*), millest esimese korral muutub võnkumisel sideme pikkus ning teise korral sidemetevaheline nurk. [25]

Infrapunaspetskoopial on mitu erinevat proovi käsitlemise moodust, näiteks läbilaskvuse, peegeldumise ja nõrgendatud täieliku sisepeegelduse (*attenuated total reflectance, ATR*) moodused. Esimese puhul saadakse signaal, kui infrapunakiirgus läbib õhukest proovikihti, teise puhul kiirguse peegeldudes proovi pinnalt. ATR-i moodust kasutatakse enamasti selliste tahkiste ja vedelike uurimisel, mis ei vasta eelnevalt kirjeldatud meetodite proovi nõuetele. Sellel meetodil viiakse kõrge murdumisnäitajaga läbipaistev materjal prooviga otsesesse kontakti. Infrapunakiir suunatakse fikseeritud nurga all materjaliplokile, milles toimub peaaegu täielik sisepeegeldumine nii, et kiir jõuab osaliselt ka uuritava proovini. Selle proovi neelduvusest sõltuvalt on tagasipeegelduv signaal „nõrgendatud“, mille järgi on meetod ka nime saanud. [26]

2.6. Skaneeriv elektronmikroskoopia

Skaneerivas elektronmikroskoopias (SEM) kasutatakse objekti uurimiseks suure energiaga elektronkiirt, mis koondatakse ja fokuseeritakse elektromagnetiliste läätsede abil väikesele alale proovi pinnal. Pildi saamiseks skaneeritakse kogu operaatori poolt valitud pind, detekteeritavaks signaaliks on sekundaar- ja/või tagasipeegeldunud elektronid, mis kogutakse ja võimendatakse. Kontrasti luuakse pildil kahe kontrastimeetodiga – topograafilise ja aatomnumbri kontrastiga. Esimese puhul on sekundaarelektronide saagis servadelt ja teravatest tippudest suurem, mille tulemusena paistavad pildil need kohad heledamad. Aatomnumbri kontrast kasutab ära tagasipeegeldunud elektronide hulga sõltuvust aatomnumbrist – mida suurem on aatomnumber, seda rohkem peegeldub elektrone tagasi ja seda heledam on ala pildil. [27]

Kuna SEM-is kasutatakse signaali saamiseks laetud osakesi, peab olema kindlustatud laengu ära juhtimine skaneeritavalt alalt. Laadumise vähendamiseks peab mittejuhtivad proovid katma juhtiva aine, näiteks kulla või platinaga, mis pihustatakse õhukese kihina objekti pinnale. [27]

2.7. Poorsete kihtide mehaaniliste omaduste mõõtmine nanotäkkimise meetodil

Täkkimine on meetod materjali mehaaniliste omaduste mõõtmiseks. Õhukeste ja poorsete kihtide mehaaniliste omaduste mõõtmine tavapäraste meetoditega on raskendatud väikese paksuse ning ebatäpsuse pärast, kuna täkkeri jälg võib õhukese kihi jaoks olla liiga sügav või on jälge kihil lihtsalt keeruline täpselt mõõta. Sarnaselt tavalisele täkkimisele surutakse nanotäkkimisel terav otsik uuritavasse materjali, kuid meetodi eripäraks on väga väikesed ja täpsed teravikud ning väike vajalik uuritava materjali maht. Lisaks on materjalile rakendatavad jõud sageli väga väikesed, mis muudab võimalikuks ka poorsete materjalide uurimise. Erinevate morfoloogiatega materjalide jaoks kasutatakse erineva kujuga teravikke, millest enimkasutatud on püramiidikujuline Berkovichi teravik. [28]

Nanotäkkimine viiakse läbi sügavustundliku seadmega. Teraviku täkkimissügavus ja rakendatud koormus fikseeritakse seadme poolt ning saadakse graafik, millel on kujutatud koormuse sõltuvus teraviku materjali tungimise sügavusest. Nende andmete põhjal on võimalik kontaktpinda mõõtmata tuletada materjali elastsusmoodul ja kõvadus. [28]

3. Eksperimentaalne osa

3.1. Kasutatud reagentid ja lahustid

Ammooniumhüdroksoid (30–33% vesilahus), Sigma-Aldrich

Aniliin (99%), Sigma-Aldrich

Anisool ($\geq 99\%$), Fluka Analytical

Dimetüülsulfoksiid (DMSO, 99,7%), Acros Organics

Neljakomponentne vedelkristalli segu E7 (99,5%), Merck

Tetraetüülortosilikaat (TEOS, 98%), Sigma-Aldrich

Tetrametüülortosilikaat (TMOS, 98%), Alfa Aesar

Titaanisopropoksiid (TIP, 97%), Aldrich

1-propanool ($>99,5\%$), Sigma-Aldrich

1,2-etaandiool (etüleenglükool, $\geq 99\%$), Sigma-Aldrich

3,4-etüleendioksütiofeen (EDOT, 99%), Acros Organics

3.2. Kasutatud seadmed

Alkogeelist põlemisel eralduvate osakeste indium-tinaoksiidkiledega kaetud klaasile tõmbamiseks rakendati põleva alkogeeli ja substraadi vahele kõrgepinge, kasutades kõrgepingegeneraatorit Heinzinger LNC 30000-2pos.

Sadestatud kihtide massid määrati analüütilise kaaluga Kern ABS 80-4.

Fourier' teisendusega infrapunasppektrid sadestatud kihtidest mõõdeti seadmega Bruker Vertex 70, kihtide paksust mõõdeti ja struktuuri uuriti skaneeriva elektronmikroskoobi FEI Nova NanoSEM 450 abil. Proov kaeti SEMis parema juhtivuse saavutamiseks kullaga seadme Quorum Technologies SC7640 *Sputter Coater* abil.

Murdumisnäitajate eksperimentaalse määramise protsessis kasutati suspensioonide valmistamiseks ultrahelisondi Hielscher UP200S.

Kihtide mehaanilist tugevust hinnati kasutades Brukeri nanotäkkerit TI 950 Hysitron TriboIndenter.

Vedelkristalli komposiitmaterjali oksiidmaatriksisse viimise protsessis kasutati vaakumpumpa Büchi V-700.

Komposiitmaterjali ning murdumisnäitaja määramise protsessi suspensioonide valguse läbilaskvuse ja hajumise mõõtmiseks vastavalt standardile ASTM D1003 kasutati spektromeetrit Ocean Optics HR2000+ES ja valge valguse allikat Ocean Optics LS-1, mis olid optiliste fiibrite abil ühendatud mõõtmiskambriga. Sellise mõõtmise skeemiga tuvastatakse valgus, mis on hajunud vähem kui $2,5^\circ$ nurga all, läbiva valgusena.

Selleks, et uurida komposiitmaterjali valguse läbilaskvuse sõltuvust rakendatud pingest, kasutati süsteemi pingestamiseks signaaligeneraatorit Agilent 33220A, pingevõimendina Falco Systems seadet WMA-280 ning rakendatud pinge väärtuse määramiseks multimeetrit Agilent 33410A.

3.3. Poorsete oksiidkihtide valmistamine alkogeeli põlemise meetodil

3.3.1. Alkogeelide süntees

Alkogeelid sünteesiti hüdrolüütilise sool-geel protsessiga, kasutades lähteainetena TEOS-i ja TMOS-i. Töö käigus varieeriti alkoksiidide suhet soolis (TEOS:TMOS hulk vastavalt 0,6:0,4, 0,45:0,55 ja 0,4:0,6). Solvendina kasutati 1-propanooli, katalüsaatorina hüdrolüüsi ning polükondensatsiooni protsesside jaoks 0,04 M ammooniumhüdrokksiidi vesilahust.

Sooli valmistamiseks viidi lähteained ja solvent keeduklaasi, mis asetati segamiseks magnetsegajale, seejärel lisati tilkhaaval katalüsaator, et kindlustada selle ühtlane jagunemine terve anuma peale. Pärast lähteainete lisamist segati sooli 5 minutit, misjärel mõõdeti automaatpipetiga polüpropüleenist anumatesse 20 ml lahust. Anumad jäeti seitsmeks päevaks toatemperatuurile seisma, et sool geelistuks.

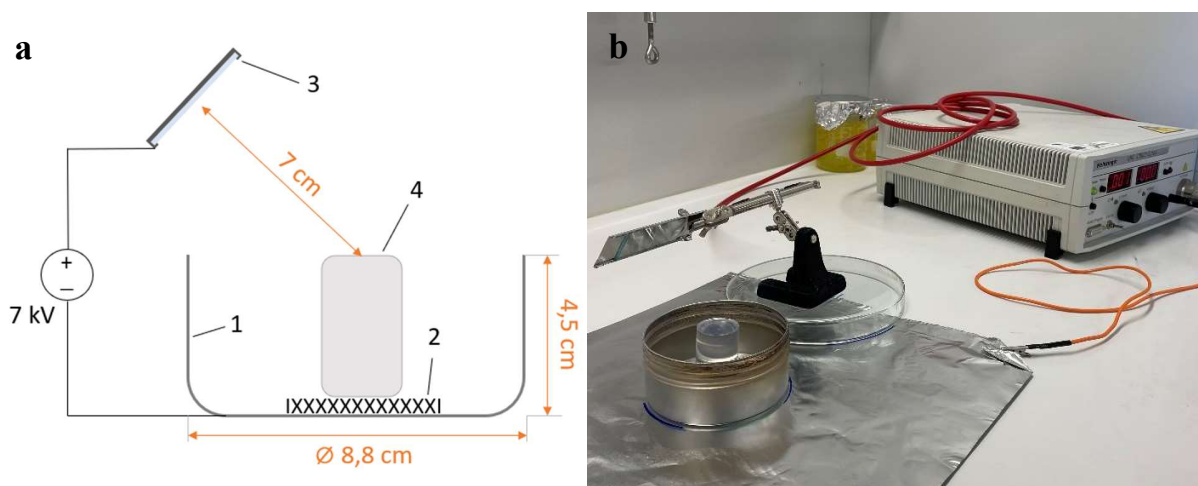
3.3.2. Poorsete SiO₂ kihtide sadestamine ja lõõmutamine

Pärast nädalapikkust seismist oli tepsides moodustunud alkogeel, mida oli võimalik ilma struktuuri lõhkumata tõsta. Alkogeelist poorsete ränidioksiidikihtide sadestamiseks konstrueeriti spetsiaalne süsteem, mis koosnes proovihoidjast, kõrgepingegeneraatorist ning metallist platvormist, kuhu

alkogeel põletamiseks asetati. Elektriline pinge rakendati metallist platvormi ja proovihoidja vahele selleks, et lenduvaid osakesi alusplaadile juhtida.

Sadestamise alusplaatideks olevad 25*25 mm² ITO-klaasid puhastati atsetooni ja suruõhuga, hilisemaks sadestatud kihtide tiheduse arvutamiseks alused kaaluti. Proovihoidjasse asetati korraga kaks ITO-klaasi ning lisaks veel fooliumriba SEM-i ja FTIR-i proovide mõõtmiste lihtsustamiseks.

Alkogeel asetati metalltopsi sisse metallist võrgu peale, et saavutada tasakaal leegi intensiivsuse ja piisava õhu ligipääsu vahel. Alusplaadihoidja oli põleva alkogeeli tasandi suhtes ~45° nurga all ning kaugus alkogeeli ülemisest osast alusplaadini oli erinevates katsetes 7-12 cm. Sadestamise alustamiseks alkogeel süüdati ning alusplaadi ja põleva alkogeeli vahele rakendati elektriline pinge, mida varieeriti erinevate seeriatega löikes (3 kV, 5 kV, 7 kV). Ohutuse eesmärgil toimus kogu sadestamisprotsess suletud tõmbekapis, et vältida ränidioksiidi osakeste jõudmist laboriõhku ning sattumist hingamisteedesse.



Joonis 3. Alkogeelist osakeste sadestamise süsteem külgsuunas skeemina (a) ja katsetingimustes (b). 1 – metalltop, 2 – metallist võrk, 3 – alusplaatide hoidja, 4 – alkogeel. Joonisel toodud katse parameetrid: pinge 7 kV, distants alkogeeli ja alusplaadi vahel 7 cm, alkogeel ühes tükis.

Valitud sadestamisaja (8 min, 10 min) möödudes lülitati kõrgepinge välja ning alkogeeli põlemine peatati, sulgedes õhu juurdevoolu. Sadenenud kihtidega alusplaadid kaaluti ning vajadusel fikseeriti pindala, millele osakesed olid sadenenud.

Sadestusprotsessi optimeerimise eesmärk oli leida katseparameetrid nii, et sadestatud kiht oleks võimalikult ühtlane ning sadeneva aine hulk (ehk kihi paksus) maksimaalne. Varieeriti süsteemile

rakendatud pinget, alkogeeli ülemise ääre kaugust substraadist ning sadestamisaega, lisaks katsetati alkogeeli poolitamist nii, et pooled asetati võrgu peale kõrvuti, suurendades seeläbi põleva pindala suurust. Kõige paremini täitis eesmärgi parameetrite komplekt, kus pinge väärtus oli 5 kV, kaugus substraadist 7 cm, sadestusaeg 10 min ning alkogeel oli poolitatud.

Sadestatud kihtide mehaaniliste omaduste parendamiseks viidi läbi lõõmutamine, mille käigus töödeldi kihte erinevatel temperatuuridel ahjus. Kõik lõõmutused kestsid kolm tundi ning temperatuuri varieeriti 50-kraadiste sammudena vahemikus 300–650 kraadi, et analüüsida mehaaniliste omaduste ning keemilise koostise sõltuvust kuumutamise temperatuurist.

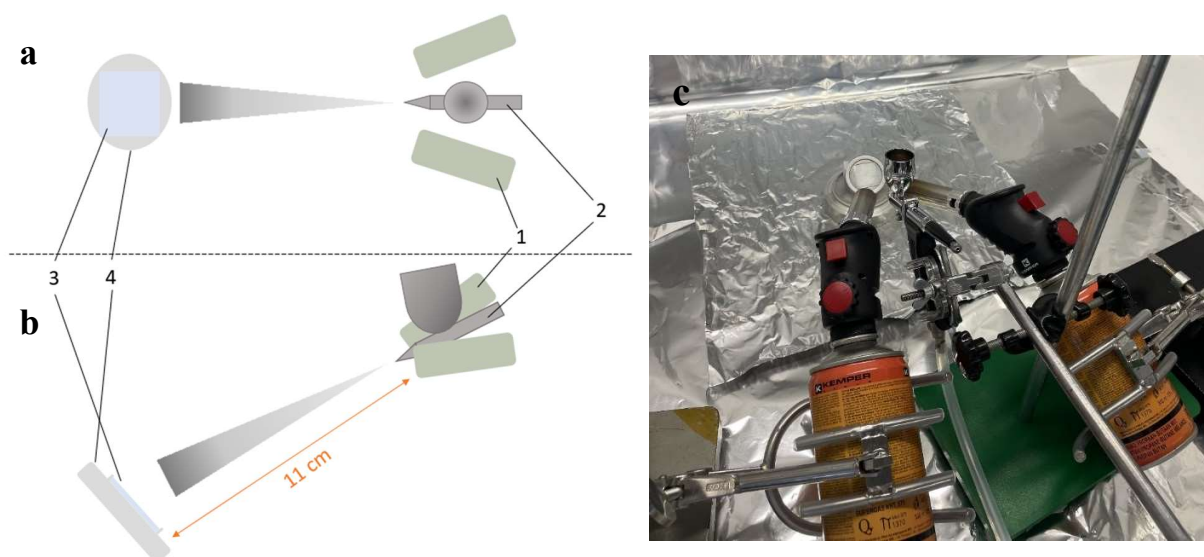
3.4. Poorsete SiO₂/TiO₂ seguoksiid kihtide valmistamine leek-pihustus pürolüüsi meetodil

3.4.1. Lähteaine lahuste valmistamine

Selleks, et lähendada potentsiaalse elektrooptilise seadme maatriksi murdumisnäitajat vedelkristalli omale, prooviti uurimistöös sadestada ka seguoksiidi kihte, kasutades sadestusmeetodina leek-pihustus pürolüüsi. Sadestamise jaoks valmistati lähteaine lahus TEOS-i ja titaanisopropoksiidi (TIP) baasil, lahustina kasutati 1-propanooli. Kihtide murdumisnäitaja reguleerimiseks vajalik TiO₂ kogus ja sellele vastavad lähteainete kontsentratsioonid leiti meetodi järgi, mida on kirjeldanud Huggins ja Sun. [29] Solventi viidi esmalt TEOS ning seejärel kiirelt TIP, mis on äärmiselt niiskustundlik ja reageerib õhus leiduva veega, moodustades titaan(IV)oksiidi. Sadestuse optimeerimisprotsessis suurendati alkoksiidide osakaalu lahuses, et saada võimalikult paks ja ühtlane kiht.

3.4.2. Kihtide sadestamine

Leek-pihustus pürolüüsi läbiviimiseks koostati sadestussüsteem, mis koosnes kahest gaasipõletist, pihustist, statiividest ning alusplaadi hoidjast. Gaasipõletid ja pihusti fikseeriti statiividele nii, et pihusti asetses gaasipõletite vahel ning kõik olid suunatud alusplaadi poole. Alusplaadihoidja viidi pihustussüsteemist fikseeritud kaugusele (11-15cm) ja maandati.



Joonis 4. Leek-pihustus pürolüüsi jaoks koostatud sadestussüsteem pealt- (a) ja kõrvaltvaates (b). Pilt reaalsest katsesüsteemist (c). 1 – gaasipõletid, 2 – pihusti, 3 – alusplaat, 4 – proovihoidja. Antud sadestusel pihusti kaugus alusplaadist 11 cm.

Leek-pihustus pürolüüsil on oluline sadestusparameeter veel kandegaasi rõhk, mis mõjutab otseselt seda, kui palju osakesi jõuab alusplaadi pinnale. Selleks fikseeriti kõikide sadestuste lõikes rõhk 1 atm ning kandegaasina kasutati õhku.

Enne sadestamist kaaluti alusplaadid hilisemaks kihtide tiheduse arvutamiseks. Sadestamisprotsessis asetati esimese asjana alumiiniumfooliumist alus või ITO-klaas hoidjale, seejärel viidi pihusti proovianumasse 3 ml lahust. Selline väike kogus valiti selleks, et TIP-i reaktsioon õhuniiskusega toimuks võimalikult vähest aega, et mitte pihustit ummistada. Mõlemad põletid käivitati ning pihustamiseks tõmmati pihusti päästikut. Kui lahus oli anumast otsas, suleti põletid ning pihusti loputati ummistuste vältimiseks atsetooniga. Sadenenud kihi mass mõõdeti.

3.5. Poorsete oksiidkihtide karakteriseerimine

3.5.1. Infrapunasppektrite mõõtmine

Kihtide keemilise koostise uurimiseks mõõdeti kõikidest fooliumi pinnale sadestatud kihtidest infrapunasppektrid. Lisaks keemilise koostise määramisele oli alkogeelist sadestatud kihtide puhul oluline näha, kas mingist lõõmutustemperatuurist hakkavad ränidioksiidi pinnale uuesti tekkima hüdroksüülrühmad, mis suurendavad elektrooptilise seadme ümberlülituseks vajalikku elektrivälja tugevust.

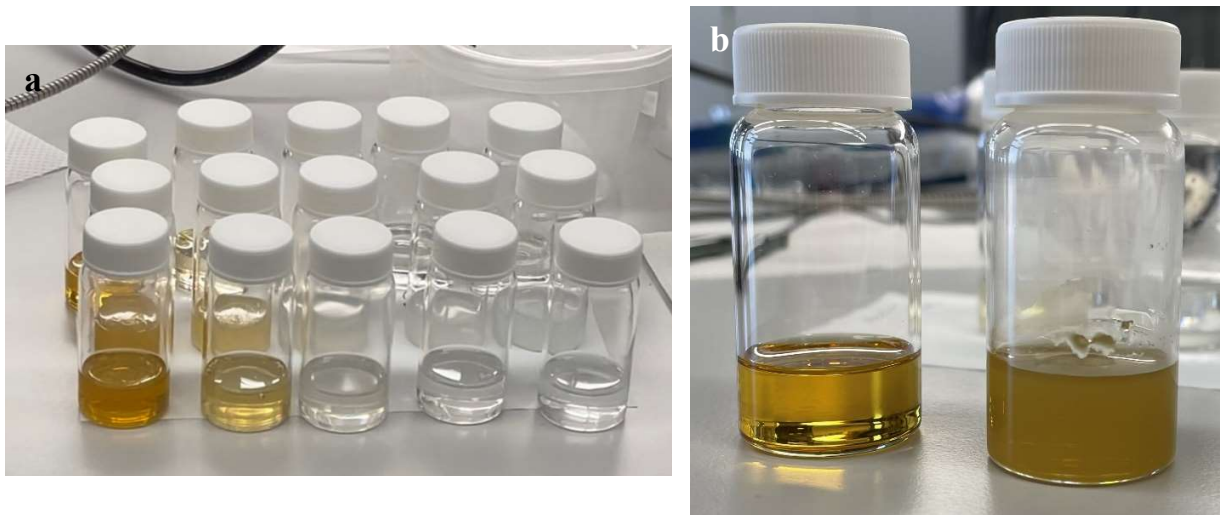
3.5.2. Murdumisnäitajate mõõtmine

Töös prooviti ka sadestatud kihi murdumisnäitaja mõõtmist Nussbaumer *et al.* kirjeldatud meetodil. [8] Katseobjektideks valiti leek-pihustus pürolüüsi meetodil valmistatud objektid, mis olid sadestatud tavalisele klaasile ning millele sadenenud osakeste mass oli fikseeritud.

Murdumisnäitajate mõõtmiseks dispergeeriti osakesed viies erinevas solvendis, mille murdumisnäitajad olid teada, et mõõta valguse hajumise sõltuvust suhtelisest murdumisnäitajate erinevusest. Solventide valiku aluseks oli kirjanduses mainitud SiO₂ nanoosakeste murdumisnäitaja väärtus ~1,52 – kaks solventi valiti madalama, kaks kõrgema ning üks võimalikult samase murdumisnäitajaga. Valitud solventideks olid aniliin (n = 1,586), 3,4-etüleendioksütiofeen (EDOT, n = 1,5765), anisool (n = 1,516), dimetüülsulfoksiid (n = 1,4731) ning etüleenglükool (n = 1,431).

SiO₂ osakeste kontsentratsiooniks valiti 2,34 mg/ml. Suspensioonide valmistamiseks viidi sadenenud kihiga klaas keeduklaasis olevasse lahustisse ning kraapides eemaldati sadenenud kiht, klaasi loputati väikese osa solvendiga. Suspensioon viidi pipeti abil sobiva suurusega viaali, mis sobis valguse hajumise mõõtekambrisse asetamiseks.

Suspensioone töödeldi ultrahelisondiga, et kindlustada aineosakeste ühtlane jaotumine. Viaal fikseeriti statiivil ning sond viidi viaali sisse, jälgides, et sondi kaugus põhjast ning viaali äärtest oleks kõikides proovides sama. Ultraheliga töötlemine kestis 2 minutit, võimsuseks oli 60%.



Joonis 5. Viaalid suspensioonidega (a) ning puhas aniliin ja nanoosakeste suspensioon aniliinis (b).

Umbes pool tundi enne valguse läbilaskvuse mõõtmist lülitati sisse valgusallikas, et see jõuaks soojeneda. Viaal viidi mõõtekambrisse, käivitati arvutiprogramm ning esmalt mõõdeti puhta solvendi läbilaskvusspekter ehk referentsspekter. Paralleelselt referentsspektri mõõtmisega töödeldi suspensiooni ultrahelisondiga ning peale referentsspektri mõõtmist viidi katseobjekt kohe mõõtekambrisse, et suspensioon oleks ühtlane. Kuna protsessis selgus, et osakesed hajutavad väga tugevalt valgust (objekti suhteline läbilaskvus lainepikkusel 589 nm oli kõigi solventide korral alla 1%), tehti lisaks üks mõõtmisseeria väiksema aineosakeste kontsentratsiooniga, lahjendades kontsentreeritud suspensioone 5 korda, saades seeläbi uue seeria SiO₂ osakeste kontsentratsiooniga 0,468 mg/ml.

Läbiva valguse spektrid salvestati tekstifailidena hilisema andmetöötluse jaoks.

3.5.3. Mehaaniliste omaduste mõõtmine nanotäkkimise meetodil

Kihtide mehaaniliste omaduste hindamiseks kasutati nanotäkkimise meetodit. Täkkeritena katsetati nii Berkovichi kui ka sfäärilist otsikut, mis suruti nanotäkkimise masinaga proovipinda. Mõõtmised andsid informatsiooni nii elastsusmooduli kui ka kõvaduse kohta.

Nanotäkkeriga analüüsiti kolme proovi mehaanilisi omadusi. Alkogeelist sadestatud kihtidest täkiti lõõmutamata kihti ja 650°C juures lõõmutatud kihti, et analüüsida lõõmutamise efekti kihi mehaanilistele omadustele. Täkiti ka ühte leek-pihustus pürolüüsi meetodil saadud objekti, et võrrelda omaduste muutumist erinevate poorsete kihtide valmistamismeetodite põhjal.

3.5.4. Struktuuri karakteriseerimine skaneeriva elektronmikroskoobiga

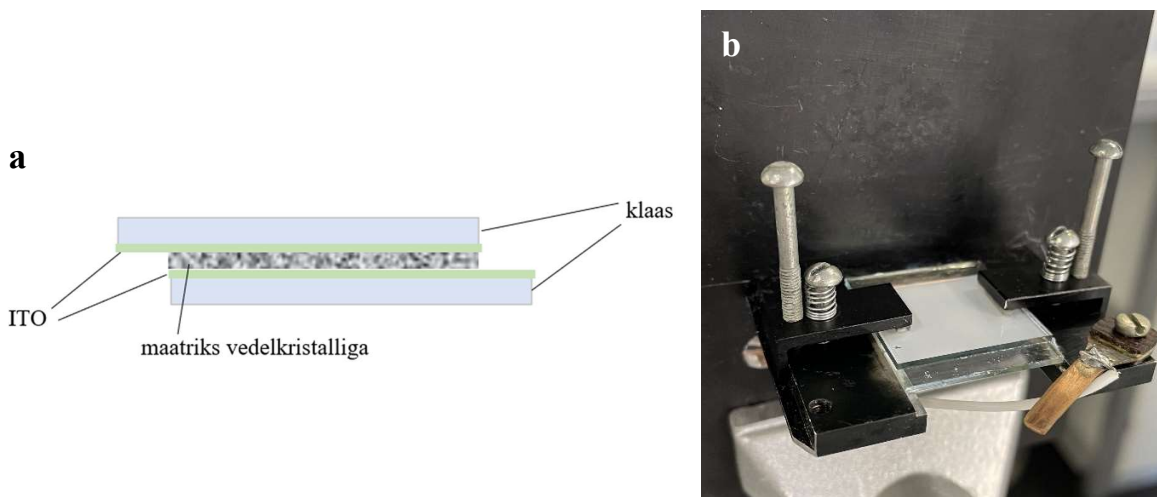
Objektide morfoloogiat uuriti skaneeriva elektronmikroskoobiga, samal meetodil mõõdeti ka kihi paksus ning osakeste läbimõõt. Skaneeriva elektronmikroskoobi proovid kinnitati proovihoidjatele süsinikteibiga ning kaeti parema laengute juhtivuse jaoks kullakihiga.

3.6. Vedelkristall-oksiid komposiitmaterjalide valmistamine ja elektrooptiliste omaduste mõõtmine

Komposiitmaterjali valmistamiseks võeti üks sadestatud kihiga ITO-klaas, mille peale asetati väikeses nihkes teine samasugune või tavaline ITO-klaas. Sadestatud kihiga alusplaadi üks äär kraabiti vatitikuga umbes 3 mm laiuses oksiidist puhtaks, et saaks luua kontakti ITO kihi ja elektrijuhtme vahel. Samal põhjusel oli vajalik ka plaatide asetamine väikeses nihkes. Klaasid

fikseeriti valguse läbilaskvuse mõõtmiseks kasutatava mõõtekambri proovihoidjasse vedruklambritega.

Kahe klaasi nihkekohale tilgutati automaatpipetiga vedelkristall E7, alternatiivse lahendusena prooviti ka vedelkristalli lisamist otse kihi keskele ning alles seejärel teise plaadi peale asetamist. Selleks, et saada maatriksist välja õhumullid ning ühtlustada vedelkristalli jaotumist maatriksis, tõmmati pärast vedelkristalli lisamist proov vaakumisse vaakumpumba abil.



Joonis 6. Vedelkristall-oksiid elektrooptilise seadme skeem (a) ja pilt seadmest proovihoidjas (b).

Kui vedelkristall oli maatriksis ühtlaselt jaotunud, kinnitati ITO elektroodide külge kaks elektrijuhet, mis ühendasid komposiidi pingegeneraatori ning -võimendiga. Esmalt veenduti visuaalselt elektrooptilise efekti esinemises koostatud seadmes ning kui materjali valguse läbilaskvus pinge rakendamisel muutus, viidi seade mõõtekambrisse.

Komposiidi valguse läbilaskvuse väärtust mõõdeti sarnasel meetodil, kui eelmises lõigus kirjeldatud murdumisnäitaja määramisel, kuid seekord rakendati materjalile ka vahelduvpinge sagedusega 100 Hz, mida suurendati 1 V sammuga ning 1 s ajaintervalliga. Kogu pinge rakendamise ja läbilaskvuse mõõteprotsessi viis läbi automatprogramm. Läbilaskvuse väärtused mõõdeti lainepikkustel 450-1050 nm.

Mõõdetud andmed salvestati tekstifaili edasise andmetöötluse jaoks.

4. Tulemused ja analüüs

4.1. Poorsete oksiidkihtide sadestamine

Poorsete SiO₂ kihtide valmistamiseks kasutati meetodit, mis seisneb ränidioksiidi alkogeeli põlemisel ja selle käigus lenduvate nanoosakeste sadestamisel sadestusalusele. Alkogeelid sünteesiti sool-geel meetodil, kasutades kahte ränialkoksiidi (TEOS ja TMOS). See strateegia poorsete SiO₂ kihtide sadestamiseks lähtus hüpoteesist, et sool-geel meetodiga on võimalik valmistada sellise koostisega alkogeelid, kus üks alkoksiid (antud juhul TEOS) osaleb geeli struktuuri moodustumises ainult vähesel määral ning sellise alkogeeli põlemisel saavad tekkida ja lenduda oksidi nanoosakesed, mis seejärel alusplaadile sadenevad.

TEOS-i kontsentratsioon soolis mõjutas oluliselt tekkinud geeli mehaanilist tugevust – mida suurem oli TEOS-i kontsentratsioon soolis, seda nõrgemad olid tekkinud geelid. Seda selgitab asjaolu, et geeli kooshoidev võrgustik tekkis hüdrolüüsi- ja kondensatsioonireaktsioonide TMOS-ist ning mida vähem seda oli, seda väiksem oli võrgustiku tihedus, samal ajal oli ka vedelfaasis oleva TEOS-i hulk geelis suurem. Kuna nanoosakesed sadenevad TEOS-i oligomeeride oksüdeerumisel, oli aga suurema TEOS-i kontsentratsiooni korral alkogeeli põlemisel sadenenud osakeste hulk suurem. Parima kombinatsiooni alkogeeli koospüsivusest ja sellest sadenenud kihi paksusest andis TMOS:TEOS kontsentratsioonide suhe 0,55:0,45, mida kasutati ka sadestusprotsessi optimeerimisel ja edasistes mõõtmistes.

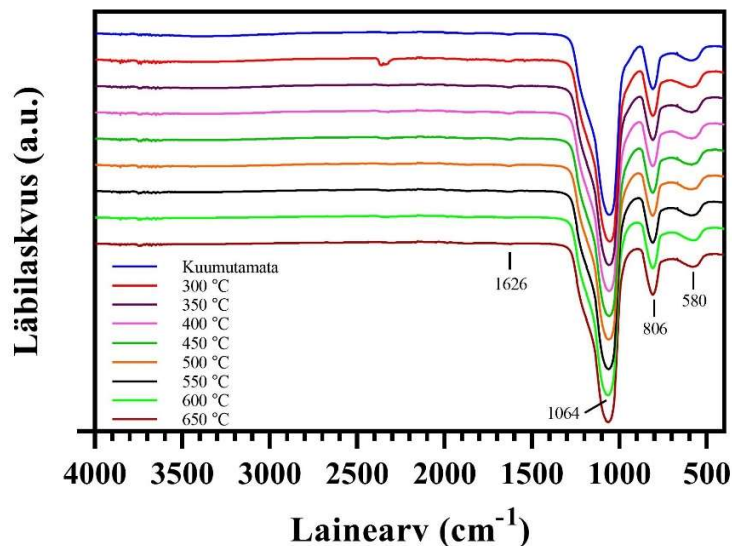
Sadestusprotsessi optimeerimisel leiti, et kõige ühtlasema kihi saab põlevast alkogeelist sadestada siis, kui alkogeel on enne süütamist horisontaalselt poolitatud ning pooled kõrvuti alusele asetatud. Selle põhjuseks võib olla põleva pindala suurendamine, mille tulemusena oli osakeste alusplaadile sadenemine ühtlasem. Veel selgus, et maksimaalse kihi paksuse jaoks oli parim sadestusaeg 10 minutit, mille vältel põles ära kogu alkogeel, seega vabanes sealt kogu TEOS, mis on lähteaineks nanoosakeste tekkele. Distantis alusplaadi ja alkogeeli vahel mõjutas enamasti kihtide paksuse ühtlust, mida oli tulenevalt valguse hajumisest poorses kihis võimalik ka visuaalselt hinnata. Leiti, et kõige ühtlasem kiht sadenes 7 cm distantisilt. Kihtide ühtlust mõjutas ka alusplaadi ja alkogeeli vahele rakendatud pinge. Kõrgema pinge (7 kV) korral oli sadestatud kiht nähtavalt laiguline, mis võis tekkida alusplaadi või selle hoidja ebaühtlustest pinnal, kuna on teada, et elektriväli võimendub defektidel ja ebahomogeensustel ning selle tulemusena võis sadenemine nendele

kohtadele olla eelistatud. [30] Samas madalaima pinge väärtuse (3 kV) korral oli sadenenud kihi mass juba märgatavalt väiksem, kuna elektriväli ei olnud piisavalt tugev võimalikult paljude osakeste alusplaadile tõmbamiseks. Eelmainitust tulenevalt tehti edasised analüüsid katseparameetritega, kus alkogeel oli horisontaalselt poolitatud, kõrgepinge väärtuseks oli 5 kV, sadestamisajaks 10 minutit ning distants alkogeeli ja alusplaadi vahel 7 cm.

Leek-pihustus pürolüüsi sadestusprotsessi optimeerimisel analüüsiti sadestatud kihtide ühtluse ja sadenenud kihi massi muutumist sadestusparameetrite varieerimisel. Varieeriti seguoksiidi lähteainete (TEOS ja TIP) kontsentratsiooni lahuses, pihusti kaugust alusplaadist ning põletite leegi intensiivsust. Edasiseks analüüsiks valiti kihid, mille lähteainete ja lahusti suhe oli 1:2 ning pihusti kaugus sadestuspinnast 11 cm, kuna sellised parameetrid andsid tulemuseks kõige ühtlasema ning suurema sadenenud osakeseste massiga kihi.

4.2. Oksiidkihtide infrapunasppektrid

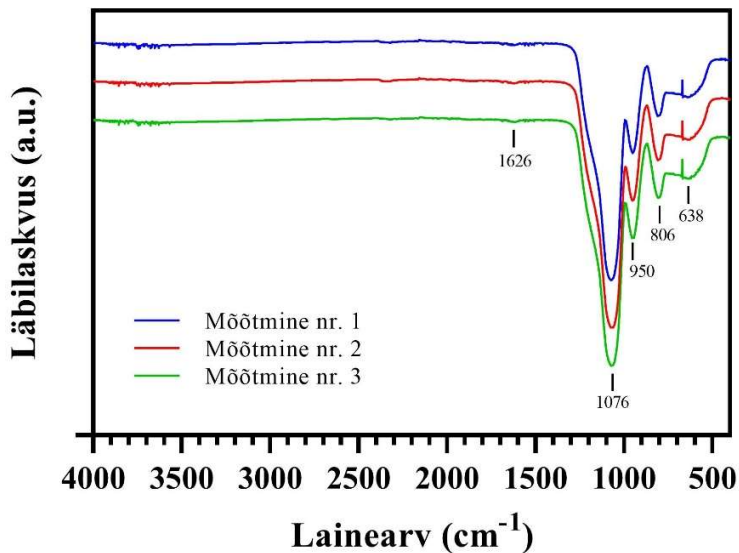
Oksiidkihtide infrapunasppektrite mõõtmise peamine eesmärk oli näha, kas proovis on ränidioksiidi pinnaga seotud hüdroksüülrühmasid, mis mõjutaks oluliselt elektrooptilise seadme tööpinget. Mõõtmised kinnitasid, et hüdroksüülrühmasid pinnal ei ole, kuna Si-OH neeldumisjooned on selgelt eristatavad ca 3750-3540 cm^{-1} vahemikus, mis antud spektril täielikult puuduvad. [31]



Joonis 7. Alkogeelist sadestatud ja erinevatel temperatuuridel lõõmutatud SiO₂ kihtide infrapunasppektrid.

Alkogeelist sadestatud ja pärast sadestamist lisaks erinevatel temperatuuridel lõõmutatud kihtide spektritel (Joonis 7) on kõigil näha nelja eralduvat neeldumisjoont. Esimene neeldumisjoon 1626 cm^{-1} juures viitab õhust adsorbeerunud veele ehk H-OH deformatsioonvõnkumisele. Intensiivne joon 1064 cm^{-1} peal on Si-O-Si valentsvõnkumise ning 806 cm^{-1} peal sama sideme deformatsioonvõnkumise signaal, 580 cm^{-1} juures on aga iseloomulik O-Si-O deformatsioonvõnkumiste joon. [32] Seega saab väita, et sadestatud kihid on tõesti hüdroksüülrühma-vabad SiO_2 kihid ning lõõmutamine ei muutnud kihtide keemilist koostist.

Leek-pihustus pürolüüsi meetodil sadestatud kihtide infrapunaspektrid mõõdeti kolmest ühtemoodi valmistatud proovist. Sarnaselt ainult SiO_2 sisaldavatele kihtidele on ka nendes proovides neeldumisjooned 1626 cm^{-1} , 1076 cm^{-1} ning 806 cm^{-1} peal. Signaal 950 cm^{-1} juures on iseloomulik Ti-O-Si sideme võnkumisele. [33] Vahemikku $800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ jäävad Ti-O ja Ti-O-Ti erinevad sidemevõnkumised, mille signaale moonutab domineerivam O-Si-O deformatsioonvõnkumiste signaal, mida oli näha ka alkogeelist sadestatud SiO_2 kihtidel. [34] Spektrite põhjal on tegemist hüdroksüülrühma-vabade SiO_2 ja TiO_2 seguoksiidi kihtidega.



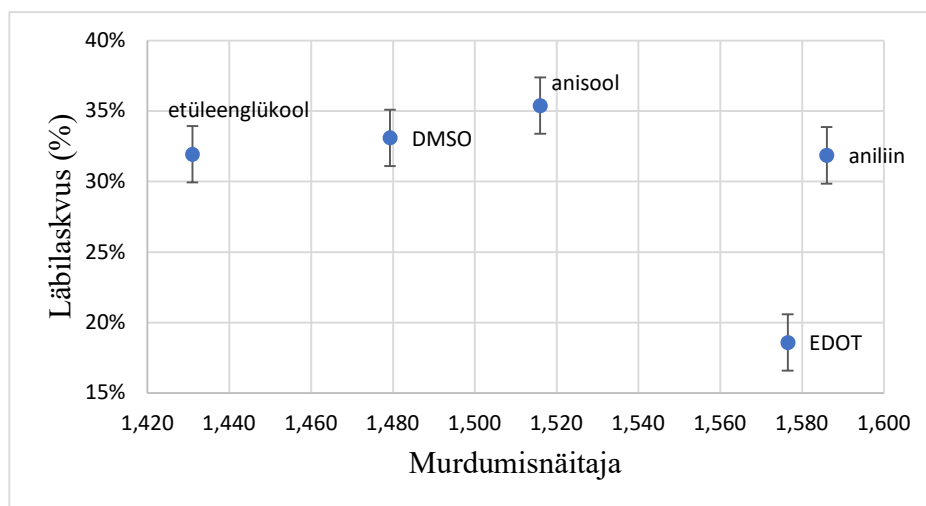
Joonis 8. Leek-pihustus pürolüüsi meetodil sadestatud kihtide infrapunaspektrid, kolm kordumõõtmist.

Titaanühendite sidemete signaalide väiksem intensiivsus on seletatav TIP-i väiksema kontsentratsiooniga leek-pihustus pürolüüsi lähteainete hulgas võrreldes TEOS-iga ning seega ka väiksema TiO_2 kontsentratsiooniga sadestatud kihtides.

4.3. Poorsete kihtide murdumisnäitajate mõõtmine

Sadestatud kihtide murdumisnäitajat prooviti määrata sarnaselt Nussbaumer *et al.* kirjeldatud meetodile. [8] Erinevalt viidatud artiklis kirjeldatud protsessist disperseeriti määratud massiga osakesed valitud solventides, mille murdumisnäitajad olid teada. Selline muudatus oli vajalik, kuna oli alust arvata, et mehaaniliselt nõrgad kihid ei pea vastu korduva sukeldumis- ja kuivatusprotsessile ning see võib muuta kihi struktuurseid omadusi. Osakeste disperseerimise aluseks oli eeldus, et osakesed on vedelikus kihtide ja suspensioonide identse valmistamisviisi tõttu disperseerunud sama suuruseni. See eeldus oli vajalik, kuna valguse hajumine sõltub tugevalt osakese suurusel. [35]

Nussbaumer *et al.* meetodi idee murdumisnäitaja mõõtmiseks seisneb solvendi sukeldatud poorse aine murdumisnäitaja sõltuvuses ümbritseva keskkonna murdumisnäitajast. Fikseeritud läbilaskvus vs. ümbritseva vedeliku murdumisnäitaja katsepunktidele leitakse seejärel sobiv lähendusfunktsioon, mille maksimum vastab uuritava materjali murdumisnäitajale. Sellisel meetodil materjali murdumisnäitaja mõõtmine aga ei õnnestunud – suspensioonide valguse läbilaskvuse väärtused 589 nm juures ei andnud sellist järgnevust, mida oleks saanud lähendada ühe maksimumiga funktsioonile.



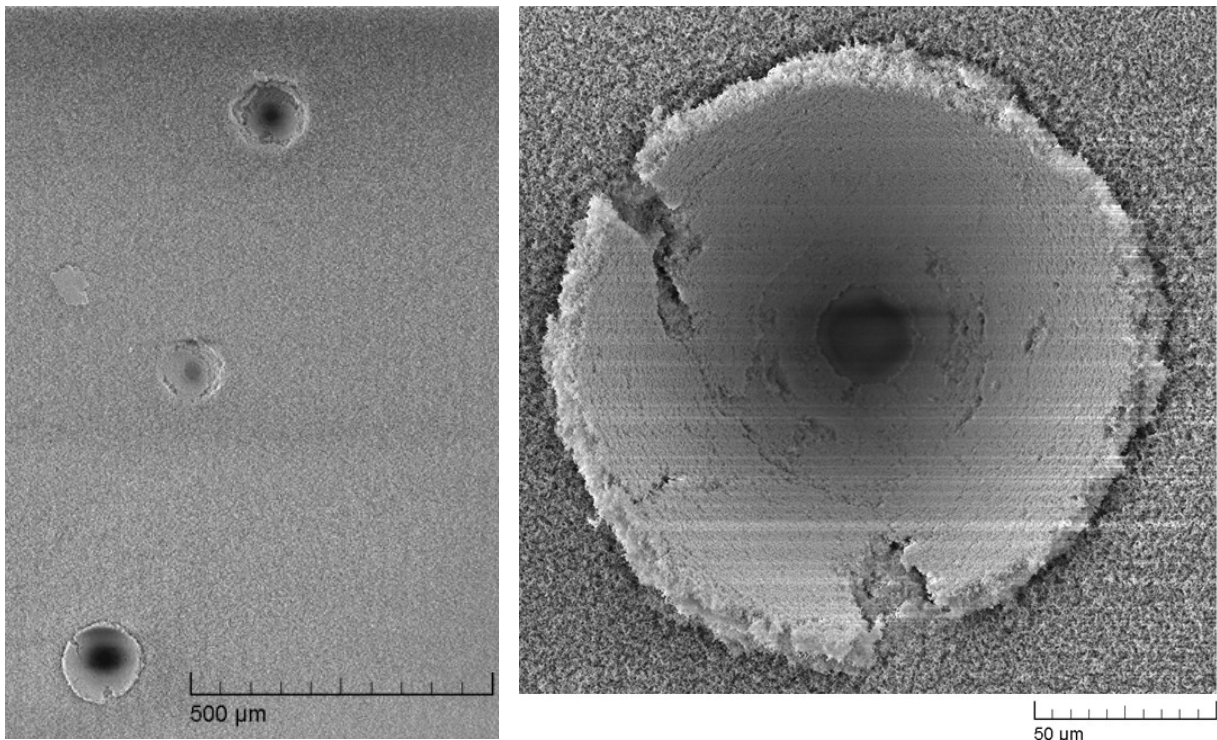
Joonis 9. SiO₂/TiO₂ seguoksiidi kihi murdumisnäitaja määramiseks tehtud valguse läbilaskvuse mõõtmised lainepikkuse 589 nm juures erinevates vedelikes.

Tagantjärele võib spekuloida, et ilmselt ei olnud täidetud eeldus, et kõik osakesed olid disperseerunud sama suuruseni, vaid osakesed aglomeerusid erinevates solventides erinevalt, mis viis seose puudumiseni solvendi murdumisnäitaja ja läbilaskvuse vahel. Lisaks oli läbilaskvuse

väärtus mõõtmisel väga kõikuv, mille põhjuseks võib pidada osakeste suurt liikuvust suspensioonis. Kuigi spekter salvestati võrdsetel aegadel pärast mõõtekambrisse asetamist, on määramatus sellest tulenevalt suur.

4.4. Kihtide mehaanilised omadused

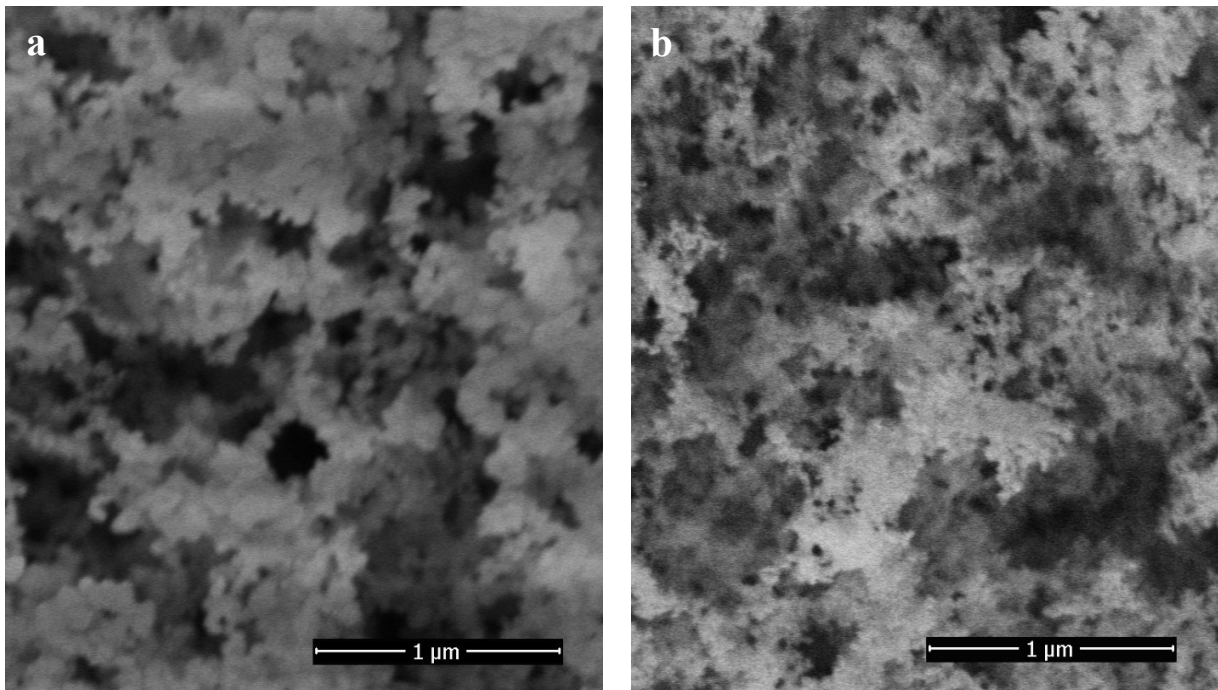
Kihtide mehaanilisi omadusi, peamiselt elastsusmoodulit ja kõvadust, mõõdeti nanotäkkimise meetodil. Nanotäkkeri teravikena kasutati poorsete kihtide mehaaniliste omaduste uurimiseks nii Berkovichi kui ka sfäärilist otsikut. Berkovichi teravikuga ei saadud mõõtmisel usaldatavat tulemust, kuna seade ületas korduvalt nihkele seatud limiidi ($5 \mu\text{m}$), enne kui materjal hakkas piisavat vastupanu ($1 \mu\text{N}$) osutama. Arvatavasti on selle põhjuseks materjali suur poorsus ja Berkovichi otsiku teravus, mistõttu tungis otsik sageli poori kohta ning kuna otsiku alla jääva osa pindala oli otsiku kuju tõttu väga väike, ei jõutud vajaliku koormuseni enne nihkelimiiti. Suurema mõõtmispinna kaasamiseks kasutati seega edasi sfäärilist otsikut.



Joonis 10. Sfäärilise otsiku täkkerijäljed alkogeeli põlemisel sadestatud SiO₂ kihtide peal.

Alkogeelidest sadestatud kihtide kõvadus ei muutunud lõõmutamise käigus – lõõmutamata kihi kõvaduseks mõõdeti 1,33 ($\pm 0,27$) GPa ja lõõmutatud kihi jaoks 1,48 ($\pm 0,16$). Samas oli lõõmutatud kihi elastsusmoodul ligi kaks korda suurem, kui lõõmutamata kihil, vastavalt 7,08 ($\pm 2,21$) GPa lõõmutamata ja 15,04 ($\pm 1,63$) GPa lõõmutatud kihil. Seega võib väita, et kihi mehaanilised omadused paranesid lõõmutamisel. Leek-pihustus pürolüüsi meetodil sadestatud kihtide kõvadus 1,13 ($\pm 0,69$) GPa oli samas suurusjärgus alkogeelist sadestatud kihtide kõvadustega, kuid elastsusmooduli väärtus 4,34 ($\pm 2,83$) GPa jäi alla nii lõõmutatud kui lõõmutamata kihi omale. Leek-pihustuse objektide mõõtmise eripäraks olid suured erinevused kordusmõõtmiste vahel, mis võisid tuleneda kihi ebahühtlusest.

4.5. Kihtide struktuur ja tihedus



Joonis 11. Alkogeelist sadestatud kihi (a) ja leek-pihustus pürolüüsi meetodil valmistatud kihi (b) morfoloogia.

SEM-i abil tehtud piltidelt (Joonis 11) on näha, et erinevatel meetoditel sadestatud kihid olid morfoloogiliselt erinevad. Leek-pihustus pürolüüsi meetodil sadestatud kihtide keskmine osakese suurus oli märkimisväärselt väiksem, kui alkogeelist sadestatud kihtide oma, jäädes vahemikku 20-30 nm, samal ajal kui alkogeelist sadestatud kihi keskmine osakeste läbimõõt jäi vahemikku 45-55 nm. Alkogeelist sadestatud kihi osakesed olid ka suurema läbimõõdu varieeruvusega. Küll

aga ei olnud osakeste suuruste jaotuse määramine antud töö seisukohalt vajalik ja seda läbi ei viidud.

Leek-pihustus pürolüüsi meetodil sadestatud kihtide väiksema osakeste läbimõõdu taga võis olla osakeste kiire liikumine plaadini, mille tõttu oli oksiidiaatomite ühinemine suuremateks klastriteks ajaliselt piiratud. Osakeste alusplaadile liikumise kiirust saab reguleerida kandegaasi rõhuga, mida antud töös ei varieeritud, kuid kandegaasi rõhu vähendamine võiks potentsiaalselt olla võimalus suuremate osakeste kasvatamiseks.

Alkogeelist sadestatud kihtide keskmine tihedus oli $0,091 \text{ g/cm}^3$ ja leek-pihustus pürolüüsi meetodil sadestatud kihtidel vastavalt $0,089 \text{ g/cm}^3$. Kihtide poorsuse hindamiseks saab kasutada valemit [36]:

$$\% \text{ poorsus} = 100 * \left(1 - \frac{\rho_{\text{kogu kiht}}}{\rho_{\text{osakesed}}} \right), \quad (4)$$

kus $\rho_{\text{kogu kiht}}$ on sadenenud massi ja kihi ruumala suhe ning ρ_{osakesed} kihti moodustavate osakeste tihedus, milleks amorfse SiO_2 korral on $2,196 \text{ g/cm}^3$. Seguoksiidi osakeste täpne tihedus ei ole teada, kuid seda on võimalik hinnata valemiga [37]:

$$\rho_{\text{osakesed}} \approx w_{\text{SiO}_2} \rho_{\text{SiO}_2} + w_{\text{TiO}_2} \rho_{\text{TiO}_2}, \quad (5)$$

kus w on vastavate oksiidide masside osakaalud, ρ_{SiO_2} on eelmainitud amorfse SiO_2 tihedus ning ρ_{TiO_2} amorfse TiO_2 tihedus, milleks on $3,80 \text{ g/cm}^3$. [38,39] Valemi järgi on hinnanguline osakeste tihedus leek-pihustus pürolüüsi meetodil sadestatud seguoksiidi kihis $2,388 \text{ g/cm}^3$. Alkogeelist sadestatud kihid olid valemi 4 järgi 95,9% poorsusega ning seguoksiidi kihid 96,3% poorsusega. Seega saab mõlemal kasutatud meetodil sadestada suure poorsusega kihte.

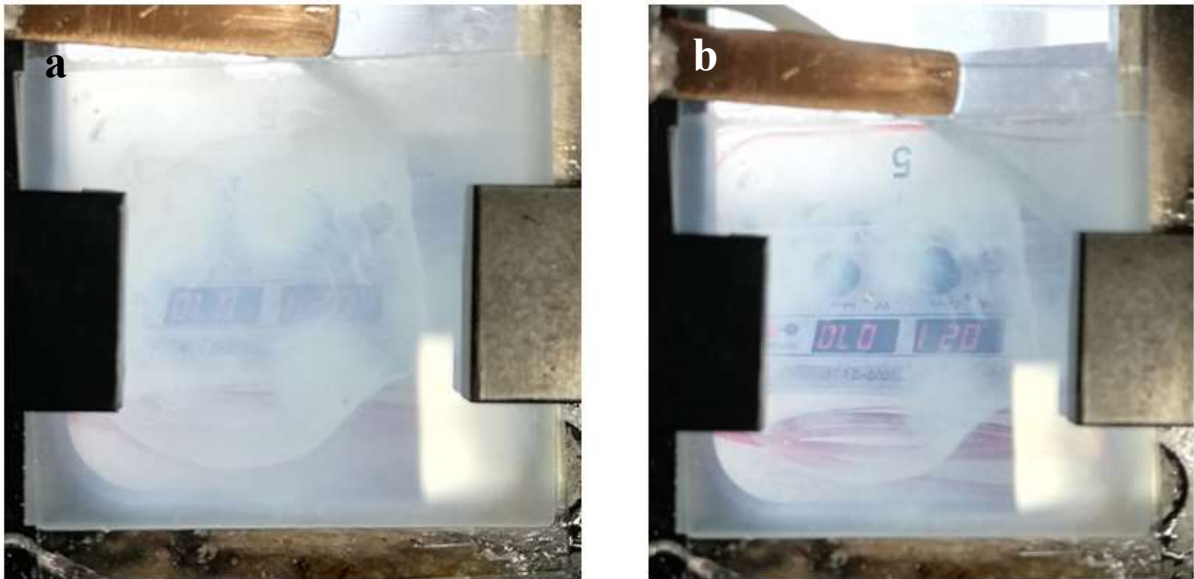
4.6. Vedelkristall-oksiid komposiitmaterjalide elektrooptilised omadused

Töös uuriti võimalusi kontseptuaalselt uuel viisil poorsete oksiidmaterjalide valmistamiseks, mis oleks kasutatavad vedelkristall-oksiid komposiitmaterjalides ja mille valguse hajutavusomadusi saab elektriväljas muuta. Kuigi uurimistöö raames ei ole võimalik katta kõiki arendustöö etappe ja jõuda ideaalselt sobiva morfoloogia väljatöötamiseni, valmistati sellest hoolimata sadestatud kihtide baasil ka komposiitmaterjalid ja mõõdeti nende elektrooptilisi omadusi. Selle peamine

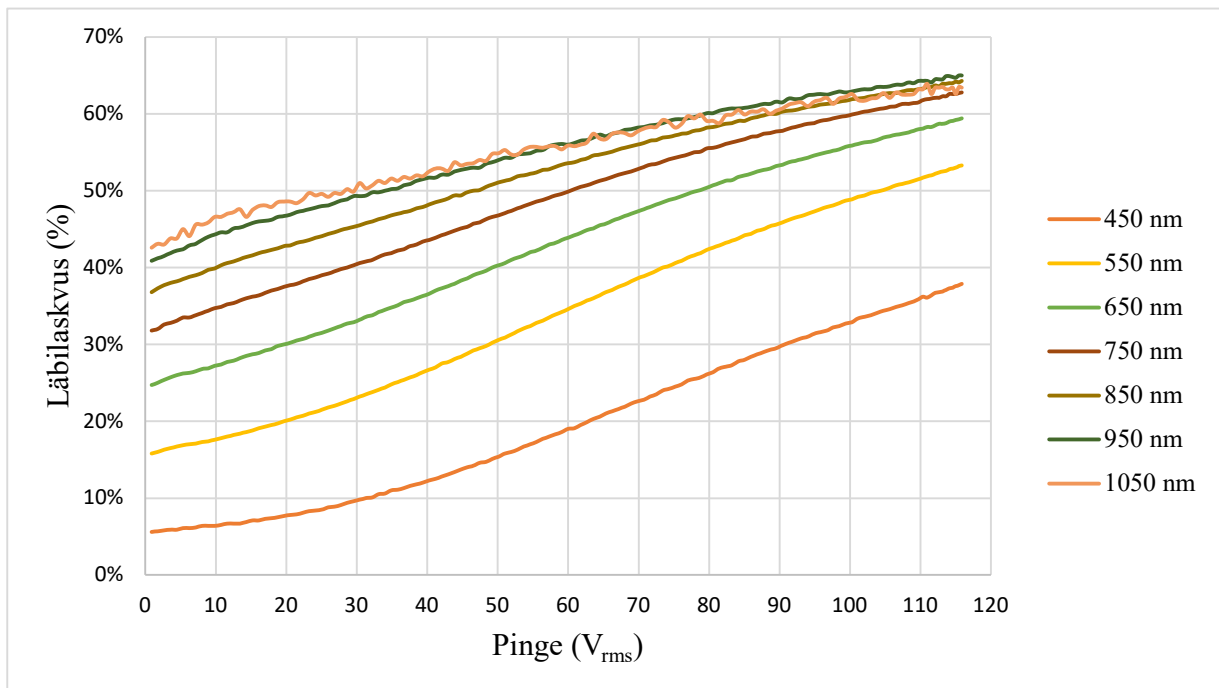
eesmärk oli mõõtemetoodika omandamine ning tagasiside saamine morfoloogia edasiseks muutmiseks või struktuuri optimeerimiseks.

Alkogeelist sadestatud kihtide baasil konstrueeriti elektrooptiline seade. Vedelkristalli maatriksisse viimiseks osutus kõige efektiivsemaks, kui komposiit asetati kalde alla ning kihist vabaks kraabitud osale tilgutati automaatpipetiga vedelkristalli, mis seejärel maatriksisse valgus. Vedelkristalli hulk valiti nii, et kogu maatriks oleks vedelkristalliga täidetud, edasisteks mõõtmisteks kasutatud kihi puhul oli selleks hulgaks 60 μl .

Komposiidi optiliste omaduste muutumist jälgiti selle elektrilisel pingestamisel (Joonis 12). Erinevatel lainepikkustel valguse läbilaskvuse sõltuvust pingest on näha Joonisel 13, kusjuures läbilaskvuse määramiseks kasutatud mõõtmise skeemiga tuvastatakse valgus läbivana, kui see on hajunud vähem kui $2,5^\circ$ nurga all. Jooniselt võib näha, et mida kõrgem pinge komposiidile rakendati, seda läbipaistvam komposiit oli. Kõige suurem valguse läbilaskvuse muutus oli 550 nm lainepikkuse juures, kus nullpinge korral oli läbilaskvus 15,8% ja maksimum ruutkeskmise pinge 115,88 V juures oli läbilaskvus 53,5%, seega oli muutus 37,5%.



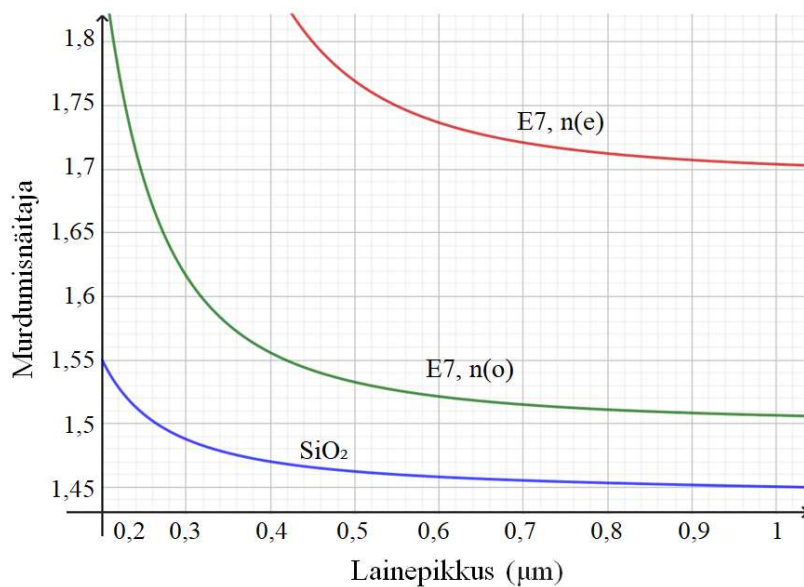
Joonis 12. Alkogeelist sadestatud SiO₂ kihi põhjal konstrueeritud elektrooptiline seade välja- (a) ja sisselülitatud (b) olekus. Objekti taga on foto.



Joonis 13. Elektrooptilise seadme valguse läbilaskvuse sõltuvus pingest erinevatel lainepikkustel.

Kuigi komposiidil esineb pinge rakendamisel elektrooptiline efekt, on selliselt valmistatud seadmel veel palju arenemisruumi. Reaalseteks rakendusteks on 37,5% valguse läbilaskvuse

muutus liiga väike. Üheks väikese läbilaskvuse põhjuseks on, et ainult ränidioksiidi kasutamine komposiidi maatriksis ei ole optimaalne, kuna ränidioksiidi ja vedelkristalli dispersiooniseosed ei lõiku, mistõttu ei ole ühelgi lainepikkusel võimalik saavutada olukorda, kus maatriksi ja vedelkristalli murdumisnäitajad oleksid identsed (Joonis 14). Lainepikkusel 589 nm on vedelkristalli E7 tavalise murdumisnäitaja väärtus 1,522 [40] ning amorfsele ränidioksiidil 1,458 [41], mis tähendab, et sisselülitatud olekus valguse läbilaskvuse suurendamiseks oleks vaja maatriksi murdumisnäitajat tõsta. Veel võib ühe olulise puudusena välja tuua kihi suure paksuse, millest tõuseb komposiidi ümberlülituseks vajalik pinge. On võimalik, et suurema pingega (> 116 V) korral oleks komposiidi läbilaskvus veelgi tõusnud, kuid kasutatav mõõtesüsteem ei võimaldanud kõrgemat pinget rakendada.



Joonis 14. Vedelkristalli E7 tavaline (n(o)) ja ebatavaline (n(e)) dispersiooniseos ning amorfse SiO₂ dispersiooniseos.

Vedelkristall-oksiid elektrooptilise seadme maatriksi alternatiivseks koostiseks valiti SiO₂/TiO₂ seguoksiid just eesmärgiga maatriksi murdumisnäitajat tõsta, kuna TiO₂ nanoosakeste murdumisnäitaja 589 nm juures on 2,508. [42]

Erinevalt alkogeelidest sadestatud kihtidest ei ilmutanud leek-pihustus pürolüüsiga valmistatud kihtide baasil koostatud seade elektrooptilist efekti. See tähendab, et katses kasutatud maksimaalne vahelduvpinge ruutkeskmise väärtus 115,88 V ei olnud piisav, et vedelkristalli molekule ümber orienteerida. Peamiseks põhjuseks võib pidada sellisel meetodil sadestatud kihtide morfoloogiat –

sadenenud osakesed olid väikesed (20-30 nm), mistõttu oli nende eripind väga suur ja sellest tulenevalt oli suur ka interaktsioon vedelkristalli molekulidega. Kuigi sadestatud kiht oli suure poorsusega, olid poorid kihis liiga väikesed, mis tõstab samuti vedelkristalli ümberorienteerimiseks vajalikku pinget väärtust. Töö edasiarenduste peamine eesmärk peaks seega olema osakeste läbimõõdu suurendamine, mille tulemusena väheneks eripind ning vedelkristalli molekulide ümberorienteerumist takistav interaktsioon osakestega.

Komposiidi käitumist võis veel mõjutada kihtide väike mehaaniline tugevus. Vedelkristalli komposiitmaterjali viies oli näha, et sadestatud kiht pragunes, mis võis tähendada, et seguoksiidi võrgustik lagunes ning vedelkristalli tilgad ei saanud seega asuda enam oksiidkihi poorides. Sarnaselt alkogeeli põlemisel sadestatud kihtidele võis efekti mitte esinemise taga olla ka leekpihustus pürolüüsi meetodil sadestatud kihi suur paksus, mis oli ~160 µm. Kuna ümberlülituseks vajalik pinget sõltub ka kihi paksusest, võis kasutatava mõõtesüsteemi võimaldatav maksimaalne ruutkeskmine pinget 115,88 V olla ebapiisav komposiidi ümberlülituseks.

5. Kokkuvõte ja järeldused

Käesoleva uurimistöö eesmärgiks oli valmistada kontseptuaalselt uuel viisil poorseid oksiidkihte, mis oleksid sobivad kasutamiseks vedelkristall-oksiid elektrooptilistes seadmetes. Oksiidkihtide valmistamiseks kasutati leek-pihustus pürolüüsi meetodit ning sool-geel meetodil sünteesitud alkogeeli põlemisel lenduvate osakeste sadestamist. Kihtide keemiline koostis määrati infrapunaspektrometriga, morfoloogiat ja sadestatud kihtide paksust tiheduste arvutamiseks uuriti skaneeriva elektronmikroskoobiga ning kihtide mehaanilisi omadusi mõõdeti nanotäkkeriga. Kogutud andmete põhjal analüüsiti lõõmutamise mõju kihtide tugevusomadustele ja keemilisele koostisele, arvutati kihtide tihedus ja poorsus. Täiendavalt prooviti määrata kihtide murdumisnäitajat. Kihtide baasil konstrueeriti vedelkristall-oksiid komposiitmaterjal, mille elektrooptiliste omaduste kirjeldamiseks mõõdeti komposiidi valguse läbilaskvuse muutus pinge rakendamisel.

Saadud tulemuste põhjal saab teha järgnevad järeldused:

- Sadenenud osakeste hulk sõltub oksiidi lähteainete kontsentratsioonist soolis või lähteaine lahuses.
- Mõlemal meetodil sadestatud oksiidkihid on hüdroksüülrühmade vabad ning kihtide lõõmutamine ei muuda kihtide keemilist koostist.
- Alkogeeli põlemisel sadestatud kihtide lõõmutamine parandab nende mehaanilisi omadusi, leek-pihustus pürolüüsi meetodil valmistatud kihid on mehaaniliselt kõige nõrgemad.
- Vedelkristall-oksiid elektrooptilise komposiitmaterjali saab konstrueerida, sadestades esmalt poorse oksiidkihi ning viies alles seejärel vedelkristalli kihti.
- Reaalsete rakenduste jaoks vedelkristall/oksiid elektrooptilistes komposiitides on vaja suurendada kihtide pooride suurust, mille jaoks peab suurendama sadenevate osakeste läbimõõtu.

Kokkuvõttes näidati uurimistöös, et vedelkristall-oksiid elektrooptilised komposiitmaterjalid saab valmistada, sadestades esmalt valmis poorsed oksiidkihid ning seejärel viies kihti vedelkristalli, tänu millele saab maatriksit enne komposiidi konstrueerimist töödelda.

6. Summary

The purpose of this research was to use a conceptually novel method to prepare porous oxide layers, fit for use in liquid crystal/oxide electro-optical devices. Oxide layers were deposited with both flame-spray pyrolysis and by combustion of Fsol-gel derived alcogels. The chemical composition of the layers was determined with infrared spectroscopy, morphology and thickness for density calculations was investigated with scanning electron microscopy and mechanical properties were measured with nanoindentation. The gathered data was used to analyse the impact of annealing on the mechanical strength and chemical composition of the layers, furthermore the density and porosity of the layers was calculated. Additionally, attempts were made to determine the refractive index of the layers. The deposited oxide layers were used to construct a liquid crystal/oxide composite material, which transmittance dependence on the applied voltage was investigated to describe the electro-optical properties of the device.

Based on the results the following conclusions can be drawn:

- The amount of the deposited particles correlates with the concentration of oxide precursors in the sol phase or precursor solutions.
- Both methods result in the deposition of layers free from hydroxy groups and the annealing of the layers does not alter the chemical composition of the layers.
- The annealing of the layers deposited by combustion of sol-gel derived alcogels improves their mechanical properties, while the layers prepared with flame-spray pyrolysis are the weakest mechanically.
- Liquid crystal/oxide electrooptical composite material can be composed by first depositing a porous oxide layer and subsequently adding the liquid crystal into the layer.
- For practical applications, the pore sizes in the layers must be increased, which can be achieved by increasing the diameter of the particles.

In conclusion, it was shown that it is possible to prepare liquid crystal/oxide composite materials, by first preparing the porous oxide layers and subsequently adding the liquid crystal into the layer, which makes it possible to process the oxide matrix before assembling the composite.

7. Kasutatud kirjandus

1. D. Nunes, A. Pimentel, L. Santos, P. Barquinha, L. Pereira, E. Fortunato, and R. Martins, "2 - Synthesis, design, and morphology of metal oxide nanostructures," in *Metal Oxide Nanostructures*, D. Nunes, A. Pimentel, L. Santos, P. Barquinha, L. Pereira, E. Fortunato, and R. Martins, eds., Metal Oxides (Elsevier, 2019), pp. 21–57.
2. M. Zayat and D. Levy, "The performance of hybrid organic-active inorganic GDLC electrooptical devices," *J. Mater. Chem.* **15**, 3769–3775 (2005).
3. K. Hasegawa, S. Kunugi, M. Tatsumisago, and T. Minami, "Preparation of Thick Films by Electrophoretic Deposition Using Surface Modified Silica Particles Derived from Sol-Gel Method," *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **15**, 243–249 (1999).
4. S. Venkatesan, J. Mitzel, K. Wegner, R. Costa, P. Gazdzicki, and K. A. Friedrich, "Nanomaterials and films for polymer electrolyte membrane fuel cells and solid oxide cells by flame spray pyrolysis," *Renew. Sustain. Energy Rev.* **158**, 112080 (2022).
5. J. Konishi, K. Fujita, K. Nakanishi, and K. Hirao, "Monolithic TiO₂ with Controlled Multiscale Porosity via a Template-Free Sol–Gel Process Accompanied by Phase Separation," *Chem. Mater.* **18**, 6069–6074 (2006).
6. M. Zayat and D. Levy, "Surface Organic Modifications and the Performance of Sol–Gel Derived Gel–Glass Dispersed Liquid Crystals (GDLCs)," *Chem. Mater.* **15**, 2122–2128 (2003).
7. M. Timusk, T. Kangur, M. Visnapuu, S. Pikker, A. Šutka, and M. Järvekülg, "Deposition of low-density thick silica films from burning sol-gel derived alcogels," *Heliyon* **7**, (2021).
8. R. J. Nussbaumer, M. Halter, T. Tervoort, W. R. Caseri, and P. Smith, "A simple method for the determination of refractive indices of (rough) transparent solids," *J. Mater. Sci.* **40**, 575–582 (2005).
9. B. K. Coltrain and L. W. Kelts, "The Chemistry of Hydrolysis and Condensation of Silica Sol–Gel Precursors," *Colloid Chem. Silica* 403–418 (1994).
10. B. K. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Precursors.*, No. 1 (1990).
11. R. E. Russo and A. J. Hunt, "Comparison of ethyl versus methyl sol-gels for silica aerogels using polar nephelometry," *J. Non-Cryst. Solids* **86**, 219–230 (1986).
12. D. Mahadik, A. Rao, R. Kumar, S. Ingale, P. Wagh, and S. Gupta, "Reduction of processing time by mechanical shaking of the ambient pressure dried TEOS based silica aerogel granules," *J. Porous Mater. - J POROUS MAT* **19**, (2012).
13. M. Timusk, M. Järvekülg, A. Salundi, R. Lõhmus, S. Leinberg, I. Kink, and K. Saal, "Optical properties of high-performance liquid crystal–xerogel microcomposite electro-optical film," *J. Mater. Res.* **27**, 1257–1264 (2012).
14. E. Castellon, M. Zayat, and D. Levy, "A chemical approach to control the refractive index of sol–gel matrices for liquid-crystal dispersion devices," *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **78**, (2016).
15. D. Jung, W. Choi, J.-Y. Park, K. B. Kim, N. Lee, Y. Seo, H. S. Kim, and N. K. Kong, "Inorganic gel and liquid crystal based smart window using silica sol-gel process," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **159**, 488–495 (2017).
16. M. Laan, "E-õpik : Optika põhikursus," <https://opik.fyysika.ee/index.php/book/view/90#/section/40174>.

17. A. Miyamoto, H. Kikuchi, S. Kobayashi, Y. Morimura, and T. Kajiyama, "Dielectric property-electrooptical effect relationships of polymer/liquid-crystal composite films," *Macromolecules* **24**, 3915–3920 (1991).
18. M. Hori and M. Toki, "Electro-Optical Properties of Inorganic Oxide/Liquid Crystal Composite Film by the Sol-Gel Process," *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **19**, 349–352 (2000).
19. J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, and T. Hyeon, "Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals," *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 4630–4660 (2007).
20. W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range," *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 62–69 (1968).
21. E. K. Athanassiou, R. N. Grass, and W. J. Stark, "Chemical Aerosol Engineering as a Novel Tool for Material Science: From Oxides to Salt and Metal Nanoparticles," *Aerosol Sci. Technol.* **44**, 161–172 (2010).
22. J. M. Roller, S. Kim, T. Kwak, H. Yu, and R. Maric, "A study on the effect of selected process parameters in a jet diffusion flame for Pt nanoparticle formation," *J. Mater. Sci.* **52**, 9391–9409 (2017).
23. M. Zhang, "Nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles and their surface coating," University of New Orleans. (2008).
24. Measurlabs, "Ellipsometry | Laboratory Analysis Services | Measurlabs," <https://measurlabs.com/methods/spectroscopic-ellipsometry/>.
25. B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, 2nd ed. (CRC Press, 2011).
26. P. S. Sindhu, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. (New Age International, 2006).
27. P. E. J. Flewitt and R. K. Wild, *Physical Methods for Materials Characterisation* (CRC Press, 2017), ch. 6.1.
28. A. Fischer-Cripps, "Chapter 14 - Mechanical Characterizations of Surfaces and Coatings," in *Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques*, Y. Pauleau, ed., European Materials Research Society Series (Elsevier, 2006), pp. 475–499.
29. M. L. Huggins and K.-H. Sun, "Calculation of Density and Optical Constants of a Glass from Its Composition in Weight Percentage*," *J. Am. Ceram. Soc.* **26**, 4–11 (1943).
30. TEVEMA, "Electrical Conductivity's Impact on Spring Performance," <https://www.tevema.com/electrical-conductivity-impact-on-spring-performance/>.
31. E. A. Paukshtis, M. A. Yaranova, I. S. Batueva, and B. S. Bal'zhinimaev, "A FTIR study of silanol nests over mesoporous silicate materials," *Microporous Mesoporous Mater.* **288**, 109582 (2019).
32. B. Shokri, M. Abbasi-Firouzjah, and S. I. Hosseini, "FTIR analysis of silicon dioxide thin film deposited by Metal organic-based PECVD," *Proc. 19th Int. Symp. Plasma Chem. Soc.* (2009).
33. V. A. Zeitler and C. A. Brown, "The Infrared Spectra of Some Ti-O-Si, Ti-O-Ti and Si-O-Si Compounds," *J. Phys. Chem.* **61**, 1174–1177 (1957).
34. D. Vasconcelos, V. Costa, E. Nunes, A. Sabioni, M. Gasparon, and W. Vasconcelos, "Infrared Spectroscopy of Titania Sol-Gel Coatings on 316L Stainless Steel," *Mater. Sci. Appl.* **02**, 1375–1382 (2011).
35. Microtrac, "Mie Scattering & Mie Theory: Particle Analysis," <https://www.microtrac.com/knowledge/mie-scattering-mie-theory/>.

36. M. Timusk, T. Kangur, J. Locs, A. Šutka, and M. Järvekülg, "Aerogel-like silica powders by combustion of sol-gel derived alcogels," *Microporous Mesoporous Mater.* **315**, 110895 (2021).
37. K. Beck, "How to Calculate Composite Density," <https://sciencing.com/calculate-composite-density-8289176.html>.
38. D. Mergel, D. Buschendorf, S. Eggert, R. Grammes, and B. Samset, "Density and refractive index of TiO₂ films prepared by reactive evaporation," *Thin Solid Films* **371**, 218–224 (2000).
39. V. V. Hoang, H. Zung, and N. H. B. Trong, "Structural properties of amorphous TiO₂ nanoparticles," *Eur. Phys. J. D* **44**, 515–524 (2007).
40. J. Li, C.-H. Wen, S. Gauza, R. Lu, and S.-T. Wu, "Refractive Indices of Liquid Crystals for Display Applications," *J. Disp. Technol.* **1**, 51–61 (2005).
41. Y. Arosa and R. de la Fuente, "Refractive index spectroscopy and material dispersion in fused silica glass," *Opt. Lett.* **45**, 4268–4271 (2020).
42. I. Bodurov, I. Vlaeva, A. Viraneva, T. Yovcheva, and S. Sainov, "Modified design of a laser refractometer," *J. Nanosci. Nanotechnol. Res.* **16**, 31–33 (2016).

8. Tänuavaldused

Suur aitäh Triin Kangur, Siim Pikker ja Anett Sandberg, et aitasite ja assisteerisite mind SEM-i ja infrapunaspktrometriga töötamisel ning Aiga Anna Jokša ja Taivo Jõgiaas, et tutvustasite mulle nanotäkkeriga mõõtmist. Kõige suurem tänu kuulub muidugi minu juhendajale Martin Timuskile, kes on kaks aastat andnud mulle võimaluse enda teadmisi rakendada ning mind alati igakülgselt aidanud.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Eva Lotta Lepp,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose „Poorsete oksiidkihtide baasil elektrooptiliste komposiitmaterjalide valmistamine“, mille juhendaja on Martin Timusk, PhD, reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Eva Lotta Lepp

01.06.2023