

TARTU ÜLIKOOL
Füüsika-keemiateaduskond
Materjaliteaduse instituut

ANDREI KÄRKKÄNEN

FOTOINDUTSEERITUD MUUTUSED SÜSINIKU NANOTORUDEST
VALMISTATUD KILEDE ELEKTRIJUHTIVUSES ERINEVATES
GAASIKESKKONDADES

Füüsikaline infotehnoloogia
Magistritöö

Juhendaja: vanemteadur, füüs.-mat. kand. RAIVO JAANISO

Tartu 2005

SISUKORD

1. SISSEJUHATUS.....	3
2. ADSORPTSIOON JA DESORPTSIOON TAHKE KEHA PINNAL.....	5
2.1. Adsorptsiooni ja desorptsiooni mõisted.....	5
2.2. Molekulaarsed fotoprotsessid tahke keha pinnal	9
3. SÜSINIKU NANOTORUD.....	11
3.1. Süsiniku nanotorude struktuur.....	11
3.2. Grafiidi ja süsiniku nanotorude elektronomadused	15
3.3. Gaaside adsorptsioon ja desorptsioon nanotorudel	18
3.4. Süsiniku nanotorude võnkespektrid	20
3.5. Süsiniku nanotorude süntees	22
4. EKSPERIMENDI KORRALDUS	25
4.1. Uurimisobjektide valmistamine	25
4.2. Eksperimendiseadmed	28
5. KATSETULEMUSED JA NENDE ANALÜÜS	31
5.1. Nanotorudest valmistatud kilede optilised omadused.....	31
5.2. Nanotoru-kilede elektrijuhtivuse gaasitundlikkus	33
5.3. Fotoindutseeritud muutused süsiniku nanotoru-kilede elektrijuhtivuses.....	37
5.4. Nanotorude ja amorfse fluoropolümeeri baasil valmistatud komposiitkilede gaasitundlikkus	46
6. TULEMUSTE KOKKUVÕTE	50
7. SUMMARY	51
8. KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU.....	52

1. SISSEJUHATUS

Süsiniku nanotorud on laia rakenduspotentsiaaliga [1, 2] nanostruktuursed materjalid, mis avastati 1991 aastal NEC laboris Jaapanis [3]. Need struktuurid kujutavad endast kahest otsast poolsfäärilistega “korkidega” kinnitatud pisitillukesi süsiniku silindreid. Nanotorude väike diameeter (alates 0,4 nm) ja mikroni suurusjärgus pikkus viitavad sellele, et nad sarnanevad ideaalsetele ühemõõtmelistele struktuuridele. Seega on nanotorud ideaalsed objektid kvantnähtuste teooriate kontrollimiseks, näiteks kvant-transpordi korral madaladimensioonilistes tahketes süsteemides. Need unikaalsed struktuurid on võitnud nii füüsikute kui ka keemikute, kuid samas mitte vähem ka materjaliteadlaste tähelepanu. Füüsikuid on köitnud nende ebatavalised elektrilised omadused, keemikuid – võimalus neid kasutada nanosondidena, aga materjaliteadlasi – nende suur kõvadus, vastupidavus ja elastsus.

Suure eripinna ($600 \text{ m}^2/\text{g}$) ja tühimike esinemise tõttu on süsiniku nanotorudel väljapaistvad adsorptsiooni omadused. Nad on võimelised neelama arvestatavaid koguseid nii gaasilisi kui ka vedelaid aineid. See omadus annab võimaluse üliminiatuursete sensorite loomiseks, millised suudavad detekteerida väikesi lisandi koguseid keskkonnas [4-10]. Selliste sensorite tööprintsip põhineb nanotorude elektronkarakteristikute muutumisel (keelutsooni laius, laengukandjate kontsentratsioon ja liikuvus jne.) molekulide adsorptsiooni korral. Selektiivsete adsorbaatide kaasaegsed otsingumeetodid põhinevad ka erinevate omadustega materjali kombineerimisel, mille üheks näiteks on polümeeride ja nanotorude komposiitmaterjalid. Samas tuleb märkida, et selliste sensorite realiseerimine nõuab veel tõsist uurimistööd, sest erinevate autorite poolt saadud eksperimentaalsed tulemused ei lange kokku. Seetõttu on oluline teha täiendavaid eksperimente gaaside adsorptsiooni mehhanismide uurimiseks.

Viimastel aastatel on miniatuursete ja samal ajal võimsate (violetsete ja ultravioletsete) kiirgusallikate ilmumisega suurenenud huvi fotoindutseeritud pinnaprotsesside vastu. Seejuures on tähtis küsimus pinna efektiivsest puhastamisest sorbeeritud molekulidest. Fotodesorptsioon võiks asendada traditsioonilisi termilisi sorbeeritud pindade puhastamise meetodeid [11]. Nende protsesside vähene uuritus süsiniku nanotorude korral oli teiseks initseerivaks asjaoluks antud uurimuse ettevõtmisel.

Tuleb märkida, et käesoleva töö eksperimentaalandmed ja teiste autorite tööde [12-17] analüüs viitavad ebastabiilsusele nanotorude elektriliste karakteristikute käitumises valguse mõjul. Nende muutumiste iseloom sõltub nanotorude valgustamise keskkonnast ja objekti ajaloost. Seetõttu baasteadmiseta fotomolekulaarprotsesside kohta nanotorumaterjalide pinnal

pole võimalikud nende rakendused sellistes valdkonnades nagu optoelektronika, fotoonika, sensorika jne.

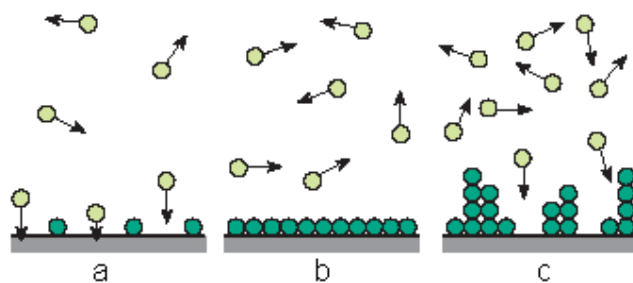
Käesoleva töö eesmärgiks oli uurida fotoindutseeritud pinnaprotsesside dünaamikat süsiniku nanotorudest valmistatud kiledel erinevates gaasikeskkonnades ning vaakumis. Töö esimeses osas on toodud ülevaade adsorptsiooni protsesside ja uurivate materjalide kohta, teises osas objektide ja katseseadmete kirjeldus, ning kolmandas osas saadud tulemused ja nende analüüs.

2. ADSORPTSIOON JA DESORPTSIOON TAHKE KEHA PINNAL

2.1. Adsorptsiooni ja desorptsiooni mõisted

Molekuli lähendamisel tahkele kehale tekib vastastikmõju pinna aatomitega ja molekul kinnitub teatud tõenäosusega pinnale – toimub adsorptsioon. Adsorptsiooni nähtus on seotud sellega, et molekulidevahelised jõud faaside piirpinnal ei ole kompenseeritud, järelikult piirkihil tekib energia ülejääk – pinna vaba energia. Adsorbaadi molekulide pinnatõmbe tulemusena pinna vaba energia väheneb, seega on adsorptsiooni protsessid energeetiliselt kasulikud.

Sõltuvalt adsorbaati molekulide ja adsorbendi vahelise vastastikuse mõju iseloomust eristatakse füüsikalist ja keemilist adsorptsiooni [18]. Füüsikaline adsorptsioon on tingitud molekulide vahelistest jõududest, ning sellega ei kaasne adsorbaadi molekuli elektroonstruktuuri olulisi muutusi. Füüsikaline adsorptsioon võib olla nii monomolekulaarne, kui polümolekulaarne (joonis 2.2.1). Tihti jäävad füüsikaliselt adsorbeeritud molekulid tahke keha pinnale püsima ainult madalatel temperatuuridel (alla 300K). Tinglikult eristatakse füüsikalist ja keemilist adsorptsiooni adsorptsioonienergia suuruse kaudu - tugevamat adsorptsiooni, energiaga üle 0,3 eV, nimetatakse keemiliseks. Keemilist adsorptsiooni võib käsitleda kui keemilist reaktsiooni, mille toimumise ala on piiratud pinnakihiga.



Joonis 2.1.1: Erinevad adsorptsiooni viisid; a) monomolekulaarne adsorptsioon, b) – monomolekulaarse adsorptsiooni tagajärjel küllastunud pind ja c) polümolekulaarne adsorptsioon. Kollase värviga on tähistatud vabad gaasimolekulid ja rohelisega adsorbeerunud molekulid.

Kõige tähtsam mõiste adsorptsiooni nähtuse kirjeldamisel on molekuli keskmine eluiga pinnal. Kui molekuli ja pinna vahel toimib tõmbejõud, siis keskmine molekuli eluiga pinnal võrdub

$$\tau = \nu_0^{-1} e^{\frac{E_B}{K_B T}}, \quad (2.1.1)$$

kus ν_0 – sagedusfaktor, T – temperatuur, K_B - Boltzmani konstant ($8.62 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$) ja E_B – molekuli ja pinna vastasmõju energia. Mõistlik on arvata, et adsorptsioon leiab aset siis, kui τ^{-1} väärtus saavutab mitmekordse võnkeperioodi suuruse. Seoseenergia gaasimolekulide ja pinna vahel määratakse järgmiselt:

$$E_B = E(\text{molekul}) + E(\text{pind}) - E(\text{molekul} + \text{pind}). \quad (2.1.2)$$

E_B ja τ kõrval on tähtis ka adsorbeerunud molekulide kontsentratsioon pinnal σ . Eeldades, et igal molekuli pörkel pinnaga toimub selle adsorbeerumine, on σ avaldatav kujul:

$$\sigma = N \cdot \tau, \quad (2.1.3)$$

kus N on molekulide pinnaga pörkumiste arv ajaühikus pinnaühiku kohta. Gaaside kineetilisest teoriast on teada, et

$$N = \frac{1}{4} n \nu, \quad (2.1.4)$$

kus n on molekulide arv ruumalaühikus, $\nu = \sqrt{\frac{8K_B T}{\pi m_0}}$ - molekulide soojusliikumise aritmeetiline keskmine kiirus, kus m_0 on ühe molekuli mass. Lähtudes valemist (2.1.3) ja kasutades ideaalse gaasi olekuvõrrandit, saame

$$\sigma = \frac{P}{\sqrt{2\pi m_0 K_B T}} \nu_0^{-1} e^{\frac{E_B}{K_B T}}, \quad (2.1.5)$$

Antud gaasi adsorptsioonil antud adsorbendi pinnale on suurused m_0 ja ν_0 konstantsed, mistõttu võime kirjutada

$$\sigma = \frac{C_0 P}{\sqrt{T}} e^{\frac{E_B}{K_B T}}, \quad (2.1.6)$$

kus

$$C_0 = \frac{\nu_0^{-1}}{\sqrt{2\pi m_0 K_B}}. \quad (2.1.7)$$

Konstantsel temperatuuril võib seose (2.1.6) kirjutada kujul

$$\sigma = C \cdot P, \quad (2.1.8)$$

kust on näha, et adsorbeeritud gaasi kogus on võrdeline rõhuga. See on isothermiline adsorptsioonivõrrand, mis kehtib juhul, kui adsorbeeritud molekulide arv on väike ja puudub nende molekulide vaheline mõju.

Kui pinna täitumisaste on suur, siis adsorbeeritud molekulid segavad teiste molekulide lisandumist gaasifaasist. 1916-ndal aastal pakkus Langmuir välja adsorptsiooni mudeli, milles vaadeldakse monomolekulaarset adsorbeerunud kihti ja oletatakse, et pinna adsorptsioonitsentrite arv on limiteeritud [19]. Pinna täitumisaste θ on seejuures defineeritud, kui adsorbaatide poolt hõivatud pinna osa suhe kogu vaba pinda. Protsesside kineetikat pinnal kirjeldab võrrand

$$\frac{d\theta}{dt} = K_a S P (1 - \theta) - K_d \theta \quad (2.1.9)$$

mille parem pool on määratud aurustumis- ja kondensatsioonikiiruste vahega. Aurustumise kiirus on võetud võrdeliseks suurustega θ ja K_d . Kondenseerimise kiirus on võrdeline vaba pinna osakaaluga $1 - \theta$, gaasi rõhuga P ja haakumiskoeffitsiendiga (*sticking coefficient*) S (see on tõenäosus, et gaasifaasist pinna adsorptsioonitsentrile sattunud molekul jääb sellele kinni).

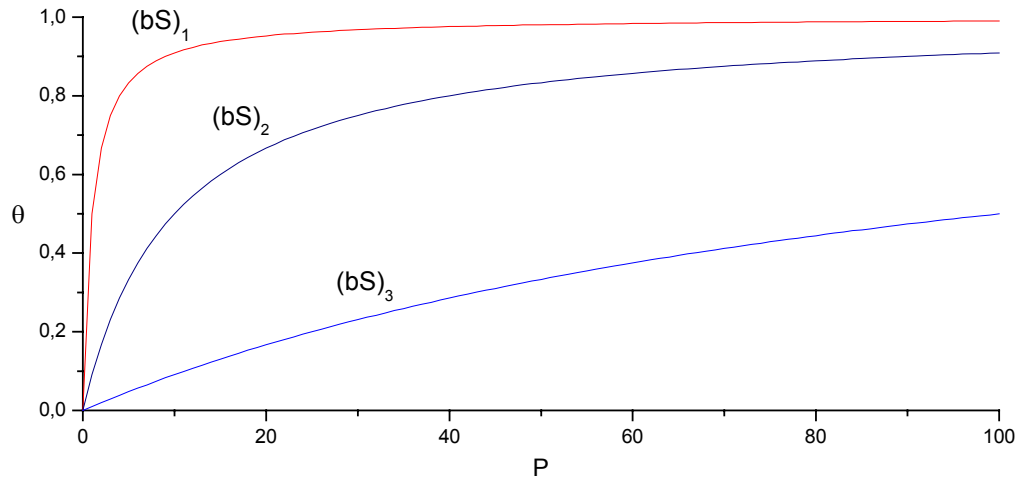
Tasakaalu korral kehtib võrdus:

$$K_a S \cdot P (1 - \theta) = K_d \theta, \quad (2.1.10)$$

millest võib avaldada

$$\theta = \frac{bSP}{1 + bSP}, \quad (2.1.11)$$

kus $b = K_a / K_d$ on Langmuiri konstant. Langmuiri adsorptsiooniisotermide näidised erinevatel parameetri bS väärtused on esitatud joonisel 1.



Joonis 1: Langmuiri adsorptsiooni isoterimid erinevatel parameetri bS väärtustel. $(bS)_1 > (bS)_2 > (bS)_3$.

Konstandid K_a ja K_d on seotud süsteemi dünaamiliste karakteristikutega, kusjuures K_d võrdub molekuli pinnal olemise eluea pöördväärtusega. (valem 2.1.1):

$$K_d = \nu_0 e^{\frac{-E_B}{K_B T}} \quad (2.1.12)$$

Suurus K_a on leitav lähtudes valemist (2.1.4) ja avaldub kujul

$$K_a = \frac{\sigma_0}{\sqrt{2\pi m_0 K_B T}}, \quad (2.1.13)$$

kus σ_0 on ühe adsorbeerunud molekuli alune pind monokihis. Langmuiri (tasakaalulise adsorptsiooni) konstant avaldub kokkuvõttes kujul:

$$b = \frac{\sigma_0}{\nu_0 \sqrt{2\pi m_0 K_B T}} e^{\frac{E_B}{K_B T}}. \quad (2.1.14)$$

Kui gaasimolekulid põrkuvad adsorbeeritud molekulidega ja tunnevad piisavalt tugevat tõmmet, siis võib toimuda polümolekulaarne adsorptsioon. Brunauer, Emmett ja Teller laiendasid 1938-ndal aastal Langmuir'i adsorptsioonimudelit mitmekihilisele adsorptsioonile (nn BET isotherm) [18]. Süsiniku nanotorude korral ei ületa pinna täitumisaste üldjuhul ühte [20, 21] ja seetõttu käesolevas töös polümolekulaarse adsorptsiooni mudelit ei käsitleta.

2.2. Molekulaarsed fotoprotsessid tahke keha pinnal

Kui seoseenergia adsorbeeritud kihi ja aluse vahel ei ole väga suur, siis on süsteem tundlik väliste mõjudele. Väline ergastus kiirgusega või elektronkimbuga võib viia süsteemi mittetasakaalulisse olekusse. Seejuures on võimalikud stimuleeritud pinnaprotsessid – difusioon, desorptsioon, pinna korrastatuse vähenemine, jne.

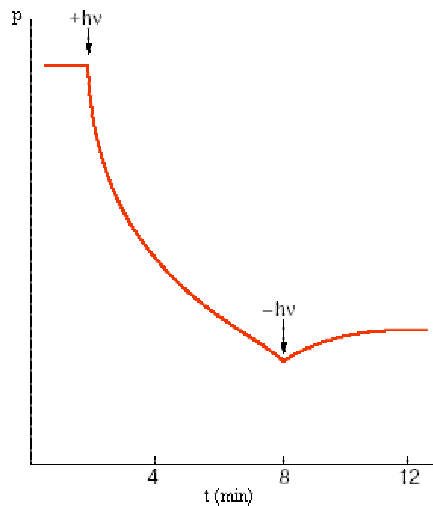
Füüsikaliselt adsorbeerunud molekulid neelavad valgust spektraalpiirkonnas, mis on pisut nihutatud gaasifaasi neeldumise suhtes. Kemosorbeeritud molekulide neeldumise piirkond nihkub oluliselt rohkem. Sorbeeritud molekulide neeldumist ei ole lihtne uurida, sest isegi hästi neelavate molekulide kiht neelab vähem kui 0,001% langevast valgusvoost. Tihti kasutatakse neeldumise efektiivsuse suurendamiseks pinnakihi morfoloogiat, mille korral toimub valguse mitmekordne peegeldumine objektis ning seetõttu adsorbeeritud kihi mitmekordne läbimine kiirguse poolt.

Pinnaprotsesside fotoaktiveerimiseks tahke keha neeldumispiirkonnas on tähtis energia ülekanne ruumalast pinnale. Ruumalas fotogenereeritud vabad elektronid ja augud difundeeruvad pinnale, kus lokaliseeruvad defektidel ning võivad tekitada uusi adsorptsioonitsentreid. Kui laengukandja lokaliseerub adsorbeeritud molekulil, siis viimane ergastatakse, seega toimub energia ülekanne ruumalast adsorbeeritud molekulile, mille tagajärjel viimane võib desorbeeruda.

Kui kinnine süsteem oli enne kiiritamist adsorptsioontasakaalus, siis kiiritamine viib reeglina rõhu muutumisele tahke keha kohal. Näiteks, SnO₂ valgustamisel toatemperatuuril on täheldatud rõhu langemist, seega toimub molekulide fotosorptsioon (joonis 2.3.1, [22]).



Valgustamise lõpetamisel rõhk suureneb, aga tunduvalt väiksema väärtuseni, kui lähte olekus. Järelikult toimub fotosorptsioon osaliselt pöördumatult, mis näitab, et määrav osa fotosorbeeritud hapnikust on tugevasti seotud pinnaga. Hapniku täielikuks desorptsiooniks on vajalik adsorbaadi kuumutamine temperatuuril $T > 500\text{K}$.



Joonis 2.3.1: Hapniku fotosorptsiooni barogramm SnO_2 pinna jaoks [22]. Joonisel tähistab $+h\nu$ valguse sisselülitamist ja $-h\nu$ väljalülitamist.

O_2/BeO süsteemi kiiritamisel valgusega, mille lainepikkus $\lambda > 300\text{nm}$, täheldatakse rõhu suurenemist [22], mis on tingitud molekulide fotodesorptsioonist (reaktsiooni näide 2.3.2).



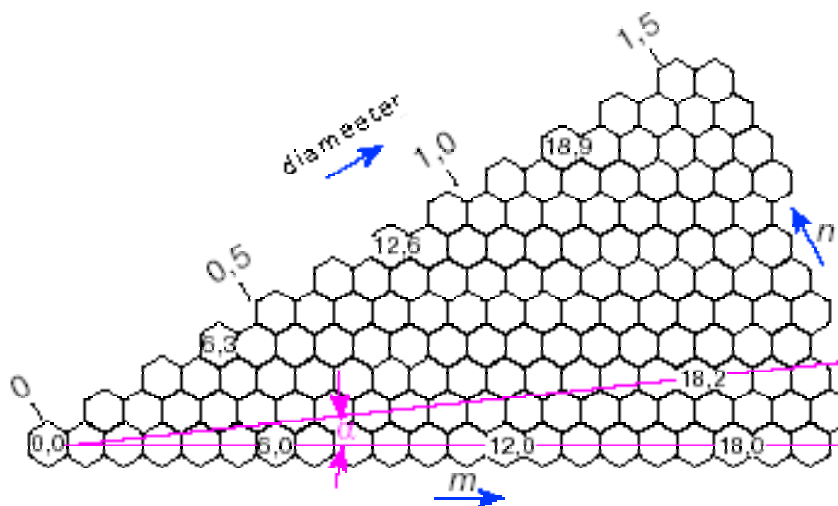
Vertikaalne nooleke märgib osakesi, mis lahkuvad pinnalt. Sõltuvalt eksperimendi tingimustest võib ühes ja samas süsteemis eksisteerida nii fotosorptsioon kui ka fotodesorptsioon.

3. SÜSINIKU NANOTORUD

3.1. Süsiniku nanotorude struktuur

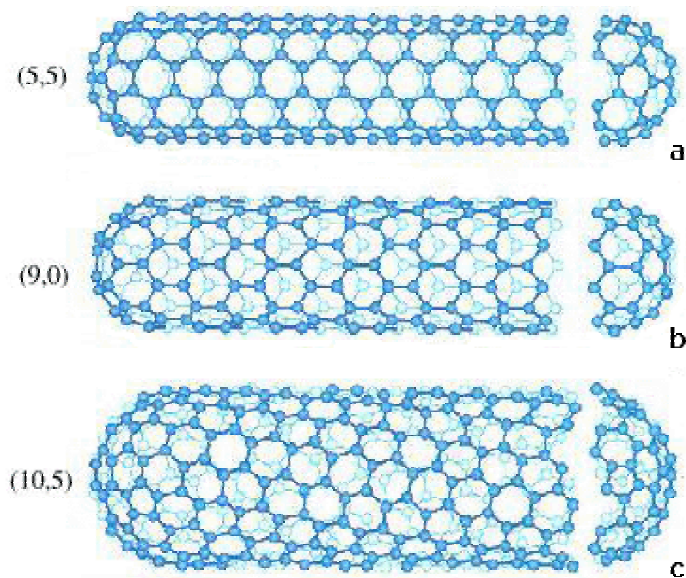
Süsiniku nanotorud avastati jaapani teadlase Iijima poolt 1991. a. [3]. Ideaalne nanotoru on sisuliselt grafiidileht, mis on rullitud silindrikujuliseks ja mis moodustab ühtse molekuli. Sõltuvalt “rullimise nurgast” on nanotorud metallid või pooljuhid, mis teeb neist täiusliku materjali tuleviku kiipide ja elektronseadmete loomiseks.

Grafiidi heksogonaalvõrgu ja nanotoru pikitelje vastastikune orientatsioon määrab struktuurilise karakteristiku – kiraalsuse. Nanotoru struktuur on määratud kahe täisarvuga (m , n), milliste tähendust selgitab joonis 3.1.1. Indeksid loendavad grafiidi heksogonaalsete rakkude arvu alates koordinaatide algusest (0,0) kahes grafiidivõre vektori (mille vaheline nurk on 60°) suunas. (m,n)-tüüpi nanotoru moodustub grafiidilehe kokkukeeramisel nii, et ühendatakse rakud (0,0) ja (m,n). Nanotoru kiraalsus on üheselt määratud nurgaga α , mis on nurk nanotoru rullimise suuna ja indeksi m suuna vahel.



Joonis 3.1.1: Nanotorude kujunemise mudel erineva kiraalsusega grafiidi heksogonaalvõrgu rullimisel [23].

On olemas palju nanotorude rullimise variante, aga nende hulgas paistavad välja nanotorud indeksitega (n, n) ja ($n, 0$), millele on antud ka eraldi nimetused (joonis 3.1.2).



Joonis 3.1.2: Ideaalsete nanotorude mudelid: a) tugitool; b) zig-zag; c) kiraalne

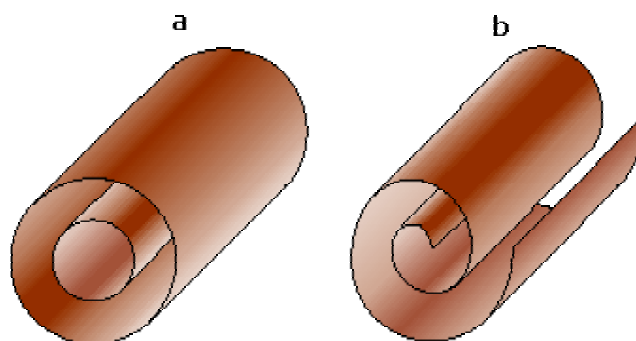
Üheseinalise nanotoru kiraalsusindeksid määravad üheselt tema diameetri D :

$$D = \frac{3d_0}{\pi} \sqrt{m^2 + n^2 - mn}, \quad (3.1.1)$$

kus $d_0 = 0,142$ nm on süsiniku aatomite vaheline kaugus grafiidi heksogonaalvõres.

Üheseinaliste nanotorude hulgas pakuvad erilist huvi nanotorud kiraalsusega (10, 10). Tehtud arvutused näitavad, et taolise struktuuriga nanotorudel peab võrreldes teiste torudega olema metalli tüüpi juhtivus ning suurem stabiilsus ja püsivus [24]. Selle väite õigsus oli eksperimentaalselt kinnitatud 1996. aastal, kui esmakordselt teostati nanotorude süntees diameetriga 1,36 nm, mis vastab kiraalsusele (10, 10).

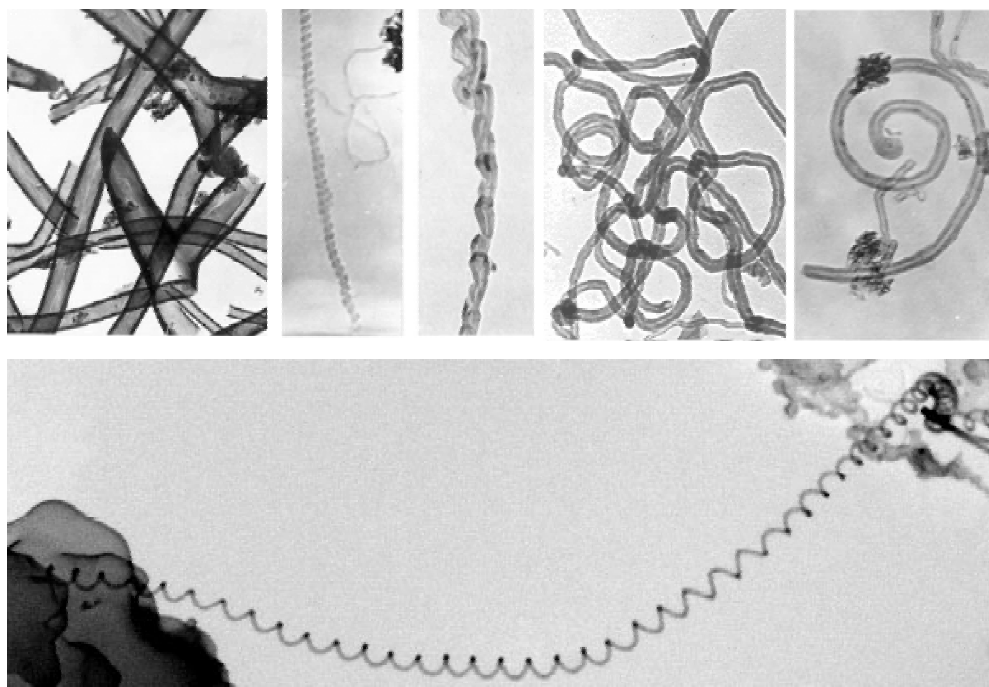
Mitmeseinalised süsiniku nanotorud erinevad üheseinalistest vormide ja konfiguratsioonide mitmekesisuse poolest. Võimalikud mitmeseinaliste nanotorude ristlõike erikujud on toodud joonisel 3.1.3. Struktuur, mis on esitatud joonise osal (a), sai vene matrjoška nime. See kujutab endast koaksiaalselt üksteise sisse pandud üheseinalisi silindrilisi nanotorusid. Struktuur, mis on näidatud joonise osal (b), meenutab kokkukeeratud rulli. Mitmekihiliste torude korral on, sarnaselt grafiidile, naaberkihtide vaheline keskmine kaugus 0,34 nm.



Joonis 3.1.3: Mitmeseinalise nanotoru ristlõike mudelid: a) matrjoska, b) rull [23].

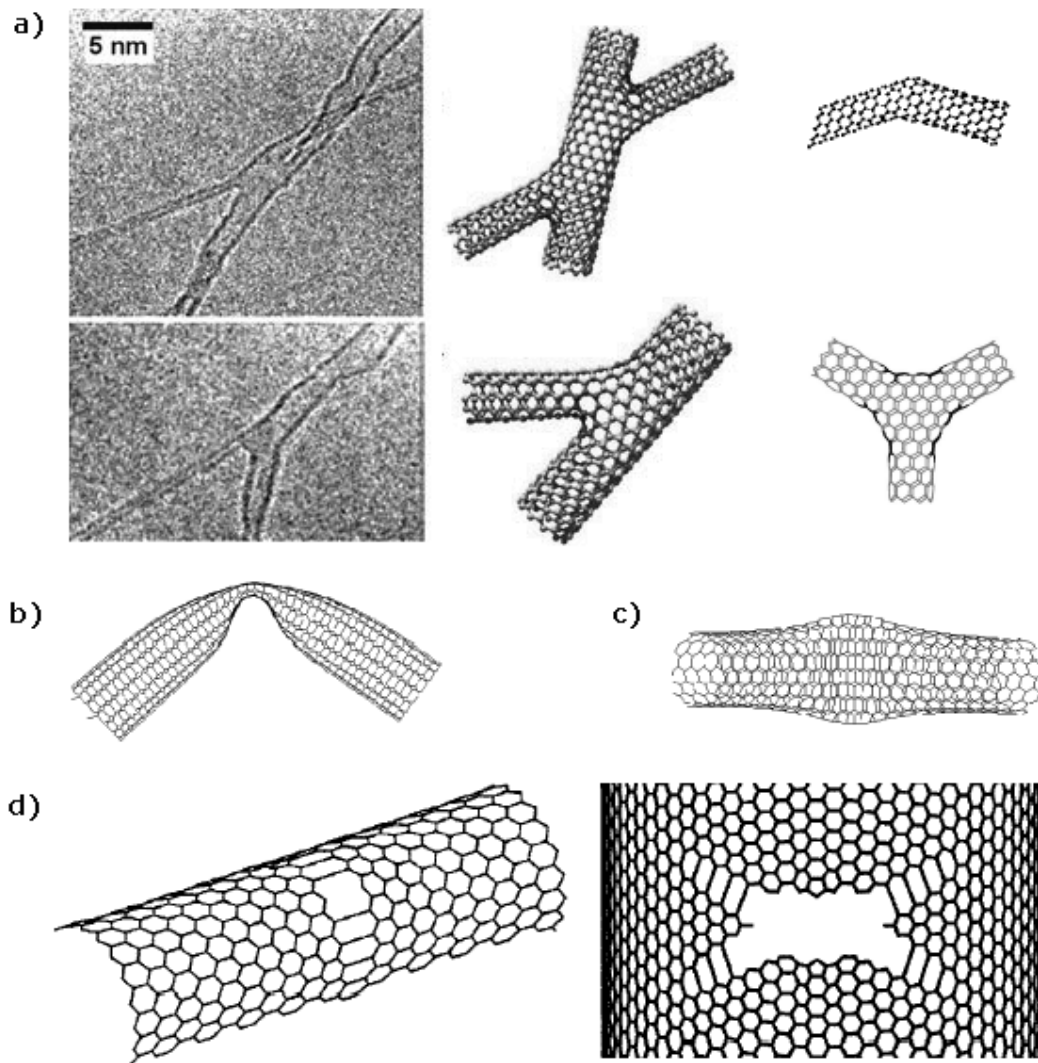
Reaalsed nanotorud ei ole perfektsed joonistel 3.1.2-3.1.3 kujutatud struktuurid, vaid sisaldavad ka defekte.

Kihtide arvu suurendamisel hakkavad suuremal määral ilmneha hálbed ideaalsest silindrilisest vormist. Näiteks võib torude väline kuju meenutada hulktahukat või kujutada endast korrastamata süsiniku atomite asenditega struktuuri. Teistel juhtudel tekivad välise kihi ideaalses heksogonaalses võres viisnurksed või seitsmenurksed defektid, mis samuti viivad silindrilise vormi rikkumisele. Viisnurkne defekt tekitab silindrilise toru pinna kumera, seitsmenurkne aga nõgusa painde. Taolised defektid viivad painutatud või looklevate nanotorude tekkeni, mis keerduvad omavahel, moodustades silmuseid ja teisi keeruliste vormidega struktuure (joonis 3.1.4).



Joonis 3.1.4. Defektsete vormidega nanotorud [25].

Üheseinalistel nanotorudel on täiuslikum struktuur kui nende mitmeseinalistel analoogidel. Neil on kitsam diameetrite jaotus ja nad sisaldavad vähem defekte. Seetõttu neid eelistatakse sagedamini eksperimentides. Kuid ka üheseinaliste nanotorude struktuuri uuringud on veel suhteliselt varases staadiumis ja need struktuurid on reaalselt vähem täiuslikud, kui alul oletati. Joonis 3.1.5 demonstreerib üheseinaliste nanotorude tüüpilisi ebakorrapärasusi. Esinevad näiteks küünarnuki-kujulised torude ühendused või keerulisemad harulised struktuurid.



Joonis 3.1.5: Üheseinaliste nanotorude ebakorrapärasuste kujutised: a) küünarnuki-kujulised ühendid; b); c); d) erinevat tüüpi pinnadefektid.

3.2. Grafiidi ja süsiniku nanotorude elektronomadused

Süsiniku nanotorude diameeter on sageli väiksem kui 10 nm, mistõttu nende omadustes ilmnevad kvantefektid. Kvantomadused kombinatsioonis nanotorude huvitava sümmeetriaga on intrigeerinud teoreetikuid ennustama nende elektroonseid, magnetilisi ja optilisi omadusi. Elektronomadused on siiani kõige aktiivsemalt käsitletud nanotorude uurimiste haru, kus on tehtud kõige enam huvitavaid avastusi.

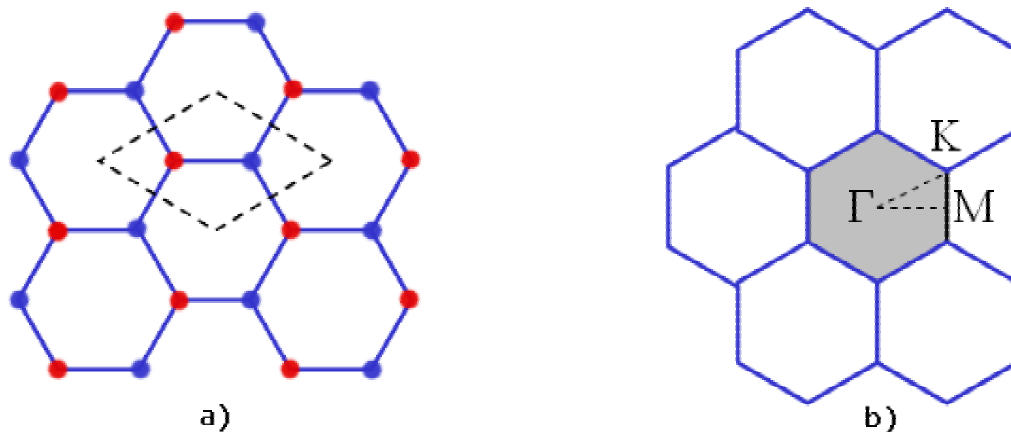
Grafiidi elektronomadused on väga anisotroopsed. Seejuures on elektronide juhtivus suur heksagonaalse lehe tasandis π -orbitaalide kattumise tõttu. Kõrgorienteeritud grafiidi kristallis on selles tasandis toatemperatuuriline takistus $0,4 \mu\Omega/\text{m}$.

Grafiidilehe elektroonsed omadused on määratud elektronenergia dispersiooniga (sõltuvusega lainvektorist) [26]:

$$E_{2D}(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (3.2.1)$$

kus γ_0 on kattumisintegraal naaberaatomite elektronpilvede vahel, $a = 0.246 \text{ nm}$ on võrekonstant, (k_x, k_y) on lainvektori koordinaadid lehe tasandis.

2D grafiidi elementaarrakk koosneb kahest atomist (joonis 3.2.1 a). Igal süsiniku aatomil on neli valentselektroni. Kolm nendest elektronidest moodustavad grafiidis C-C σ -sideme, neljas elektron aga hõivab π -orbitaali. Viimased moodustavad delokaliseeritud elektronolekud, mis vastutavad grafiidi juhtivuse eest.

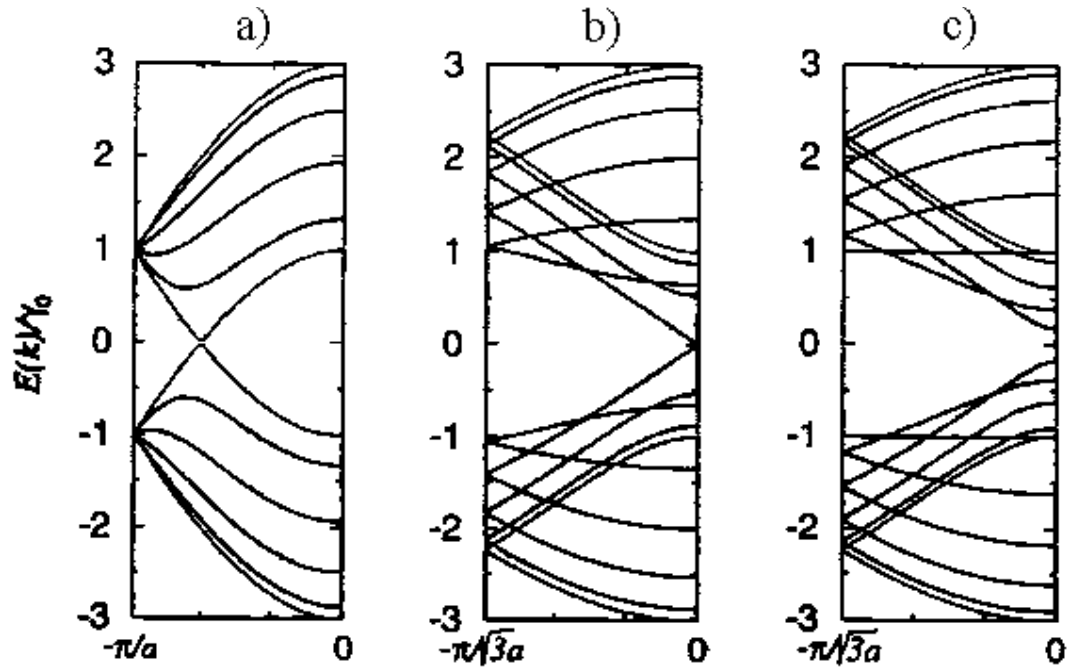


Joonis 3.2.1: a) Grafiidi võre geomeetria. Elementaarrakk (tähistatud punktiirjoonega) koosneb kahest süsinikuaatomist (punane ja sinine). b) 2D grafiidi Brillouini tsooni skeem.

Arvutused näitavad, et grafiidil on laengukandjate tihedus suurusjärgus 10^{18} cm^{-3} - see on üks laengukandja 10^4 aatomi kohta. Seega juhtivus peab olema madal võrreldes vasega, kus on üks vaba laengukandja ühe aatomi kohta. Selline madal laengukandjate tihedus kompenseeritakse osaliselt kõrge liikuvusega π -sidemete tasandis.

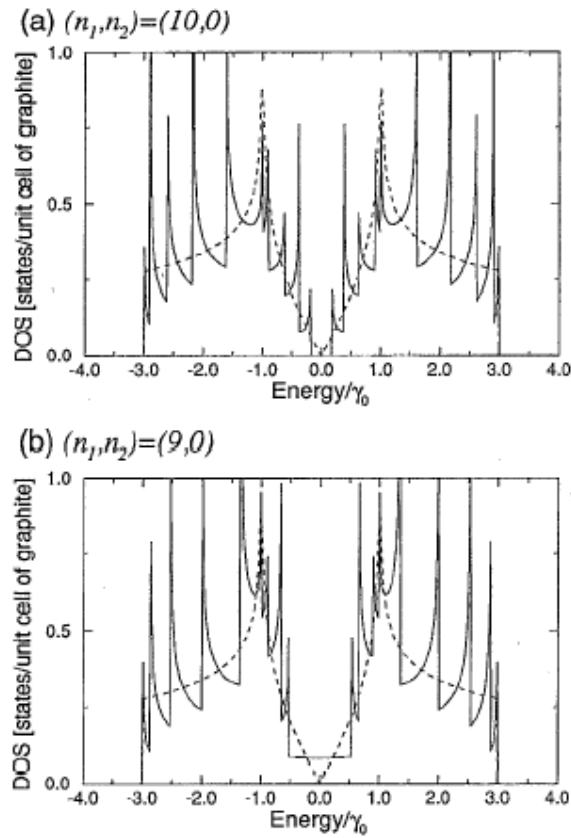
Erinevalt grafiidist on nanotorudes lubatud elektronolekute arv lõpliku diameetri tõttu ühes suunas piiratud, piki telge aga suur. Seega on silindri telje suunaga risti olevate (lainevektoriga k_x) elektronlainete arv kvantiseeritud. See kvantiseerimine koos grafiidi omadustega viib nanotoru elektronstruktuuri kirjeldamisele.

Joonisel 3.2.2 on toodud elektronenergia dispersioonikõverad, mis on leitud lainevektori lubatud väärtuste sisseviimisel valemisse (3.2.1) mõnede konkreetsete üheseinaliste nanotorude jaoks [27].



Joonis 3.2.2: Elektronenergia dispersioonikõverad a) tugitooli tüübi (5,5), b) zig-zag (9,0), c) (10,0) torude jaoks [28].

Jooniselt on näha, et (5,5)-tüüpi toru on metalliline, kuna lubatud energia väärtustes puudub keelupilu. Üldine analüüs näitab, et kõik (m,m) tugitooli-tüüpi nanotorud on metallilised. Samas zig-zag-tüüpi torude korral on olukord mitmekesisem. Jooniselt (3.2.3) on näha, et Fermi nivool ($E=0$) on (9,0)-toru korral olemas lõplik olekute tihedus, aga pooljuhtiva (10,0)-toru jaoks mitte. Üldiselt on kõik zig-zag torud, mille korral indeks m jagub kolmega, metallilised, ning ülejäänud on pooljuhid.



Joonis 3.2.3: 1D elektronolekute tihedus (DOS) elementaarrakus kahe zig-zag toru jaoks [27]. a) metalliline (9,0) toru, b) pooljuhtiv (10,0) toru. Punktiir joonega näidatud olekute tihedus 2D grafiidi lehe jaoks.

Kõik teist tüüpi (kiraalsed) nanotorud võivad olla kas metallilised või pooljuhtivad, sõltuvalt kiraalsuse nurgast ja toru diameetrist. Dresselhaus ja tema kolleegid [27] tõestasid üldise reegli, et metalliline juhtivus tekib siis, kui

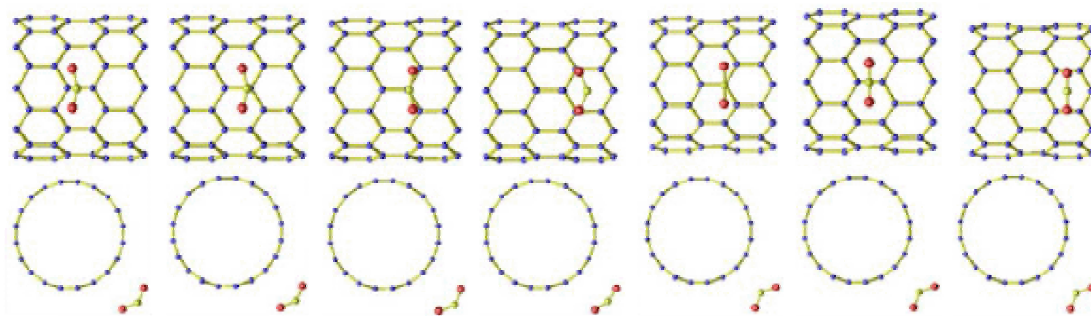
$$m - n = 3q, \quad (3.2.2)$$

kus m ja n on täisarvud, mis määravad toru struktuuri ja q on täisarv. Seega, kolmandik kiraalsetest torudest on metallilised, ja kaks kolmandikku on pooljuhtivad.

Võttes kokku ülaltoodud arutelu, võib öelda, et kõik üheseinalised tugitooli-tüüpi süsiniku nanotorud on metallilised, üks kolmandik zig-zag-tüüpi ja kiraaltorudest on samuti metallilised, aga ülejäänud on pooljuhid.

3.3. Gaaside adsorptsioon ja desorptsioon nanotorudel

Adsorptsiooninähtusi nanotorudel on uuritud eksperimentaalselt ja modelleeritud erinevate gaaside korral. Nii on töödes [29, 30, 31] modelleeritud erinevate gaaside adsorptsiooni üheseinaliste nanotorude puhul. Nendest uurimustest järeldub, et sama gaasi molekulid võivad nanotorude pinnale adsorbeeruda erinevatesse kohtadesse ja seega omada erinevaid seoseenergiaid. Illustreerime seda järgnevas NO_x molekulide näitel (joonis 3.3.1) [29].

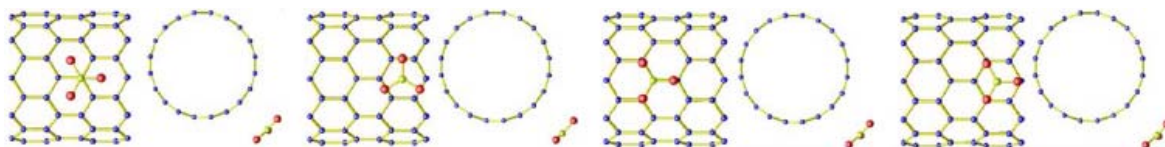


Joonis 3.3.1: Seitse seosekonfiguratsiooni NO_2 (10,0) ja üheseinalise nanotoru vahel. [29].

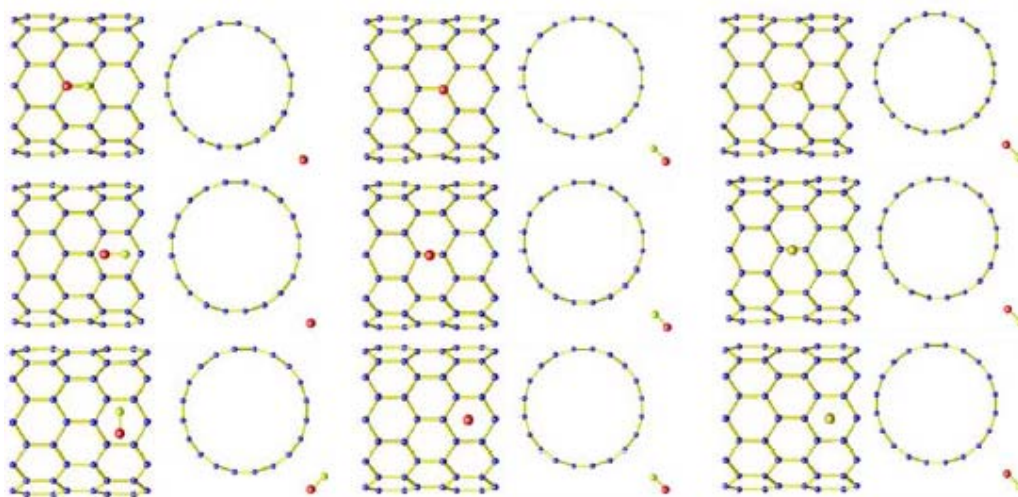
Teatud juhtudel tuleb ka silmas pidada, et nanotoru pind on võimeline aktiveerima keemilisi reaktsioone. Näiteks NO_2 molekulide jaoks on võimalikud järgmised reaktsioonid:



Seejuures on NO_3 molekulide jaoks olemas neli seosekonfiguratsiooni (10,0)-tüüpi nanotoru pinnaga ja NO molekuli jaoks üheksa konfiguratsiooni (vastavalt joonised 3.3.2 ja 3.3.3).



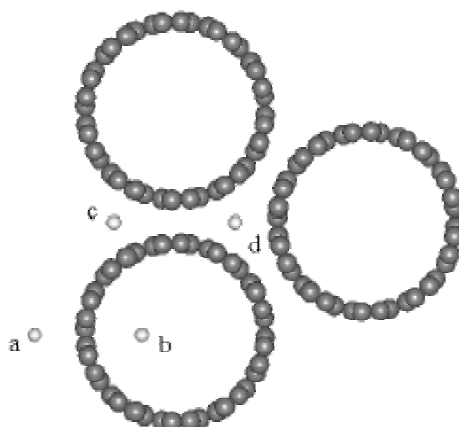
Joonis 3.3.2: Neli seosekonfiguratsiooni NO_3 jaoks (10,0)-tüüpi nanotoru pinnal [29].



Joonis 3.3.3: Üheksa seosekonfiguratsiooni NO jaoks (10,0) –tüüpi nanotoru pinnal[29].

Teoreetilised arvutused näitavad, et NO_2 molekulide korral on seoseenergia süsiniku nanotoruga 0,34 kuni 0,79 eV. Samal ajal järeldeb eksperimentaalsetest andmetest, et NO_2 desorptsiooni iseloomulik aeg ületab normaaltingimustel 12 tundi, mis viitab oluliselt suurematele seoseenergiatele. Seda vastuolu selgitatakse keemiliste reaktsioonide toimumisega NO_2 molekulide vahel nanotorude pinnal. Tekkinud NO_3 molekulide seoseenergia ulatub suuruseni 1,1 – 1,2 eV.

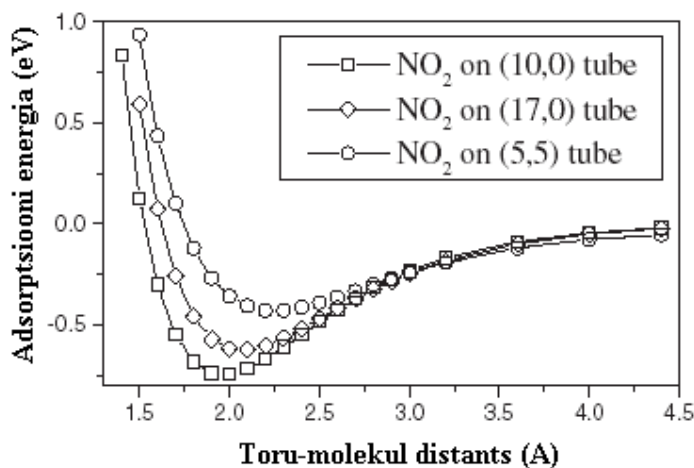
Nanotorude kimpude või mattide korral tuleb arvestada ka torudevaheliste kanalite olemasoluga, kuhu sorbeerunud gaasimolekulidel võib olla mõneti erinev seoseenergia. Vastavalt eristatakse nelja erinevat sorptsioonivõimalust: pind-, poor-, vagu- ja õõs (joonis 3.3.4).



Joonis 3.3.4: Adsorptsiooni asukohtade illustratsioon: (a) pind, (b) poor, (c) vagu, (d) õõs [31].

Suurim seoseenergia on molekulidel, mis on paigutunud torude vahele, väikseim aga neil, mis on pinnal.

Katseandmete interpreteerimisel on oluline arvestada, et seoseenergia sõltub ka nanotorude läbimõõdust. Joonisel 3.3.5 on toodud adsorptsioonienergia sõltuvus kiraalsusindeksitest ja kaugusest nanotoru ning NO_2 molekuli vahel [31].

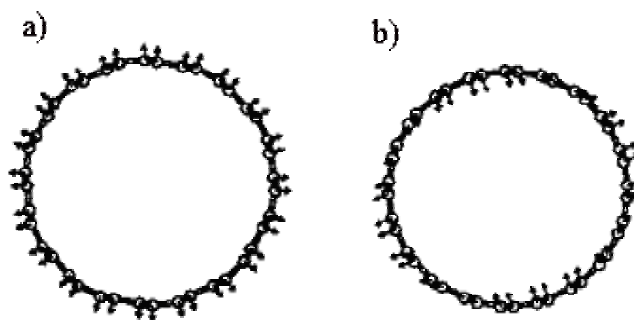


Joonis 3.3.5: Adsorptsioonienergia sõltuvus nanotoru ja NO_2 molekuli vahelisest kaugusest [31].

Kirjanduse andmed, mis puudutavad mitmete teiste gaaside adsorptsiooni nanotorudele, on toodud konkreetsete võrdluste juures antud töö andmetega ülejärgmises peatükis.

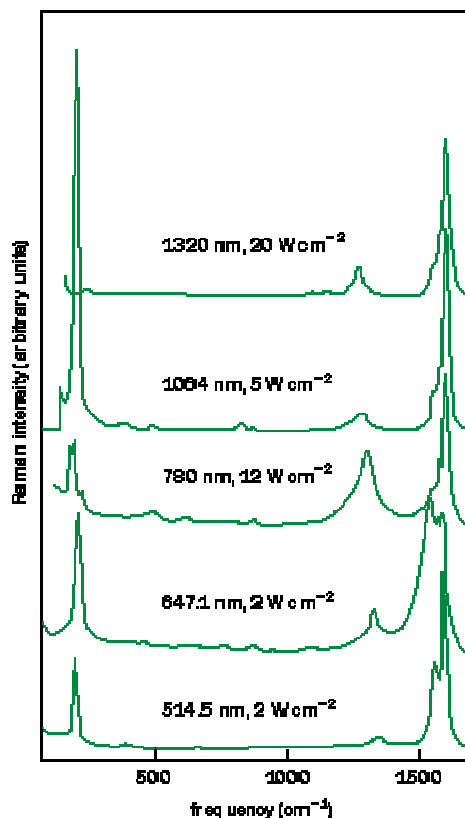
3.4. Süsiniku nanotorude võnkespektrid

Aatomid molekulis või nanoosakeses võtavad osa pidevast soojusliikumisest. Igal molekulil on oma spetsiifiline võnkeliikumiste kogum, mida nimetatakse normaalvõnkumisteks ja mille avaldumine on määratud molekuli sümmeetriaga. Süsiniku nanotorudel on oma normaalvõnkumised, millistest kaks on illustreeritud joonisel 3.4.1. Üks võnkemood seisneb toru diameetri ostsilleerumises. Teine mood on seotud toru deformeerumisega. Need võnkumised on Raman-aktiivsed, kusjuures konkreetsed võnkesagedused sõltuvad toru diameetrist [32].



Joonis 3.4.1: Süsiniku nanotoru kahe normaal võnkumise moodi kujutis: a) hingav mood; b) kokkusuruv mood [33].

Nanotorude Raman-spektritele on iseloomulik ka tugev sõltuvus ergastava laseri lainepikkusest [32], mida interpreteeritakse kui resonantse kombinatsioonhajumise ilmingut. Joonisel 3.4.2 on toodud spektrid, mis on registreeritud viiel erineval laseri sagedusel. On näha dramaatiline muutmine joonte intensiivsuste jaotuses. Madalsageduslikke (180 cm^{-1} juures olevaid) jooni omistatakse radiaalsetele “hingavatele” võnkemoodidele, mille korral kõik aatomid torus võnguvad sisse ja välja samasuguse amplituudiga. Nende moodide sagedus on suhteliselt tundlik nanotorude diameetri suhtes [32].

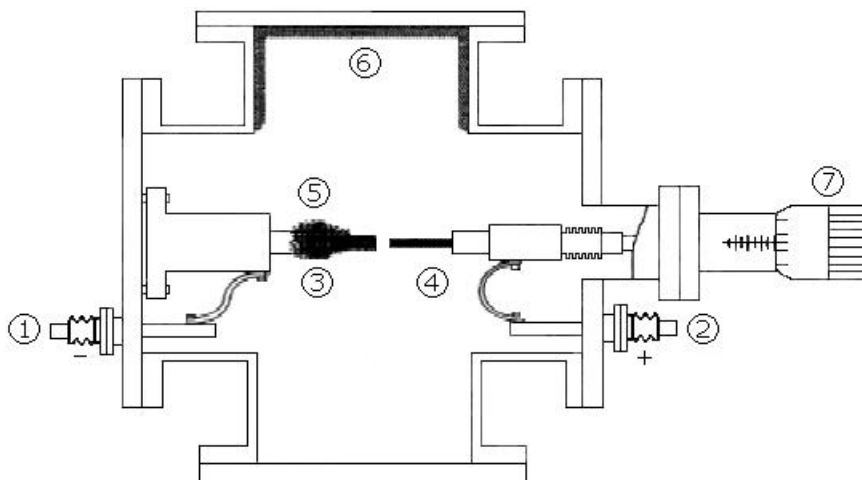


Joonis 3.4.2: Üheseinaliste nanotorude võrgustiku Raman spektrid toatemperatuuril viiel erineval laseri sagedusel [32].

Raman-spektrite uuringutest on samuti teada [32], et kõrgsageduslikud võnkemoodid sõltuvad palju vähem diameetrist kui madalasageduslikud. Torude diameetri suurenedes viimaste moodide intensiivsus ja tundlikkus toru diameetri suhtes väheneb ning väga suurte diameetritega torude spektrid lähenevad grafiidi spektritele.

3.5. Süsiniku nanotorude süntees

Tänapäeval kasutatakse nanotorude sünteesimiseks laialdaselt süsinikelektroodide termoaaurustamist kaarlahendusega (joonis 3.5.1, [34]). Sünteesiprotsessi teostatakse kambris, mis on täidetud heeliumiga rõhul 500 torri. Plasma põlemisel toimub intensiivne termiline anoodi aurustamine ning katoodi pinnale tekib sade, milles moodustuvad süsiniku nanotorud. Suurim nanotorude kogus moodustub siis, kui plasma vool on minimaalne ja selle tihedus on 100 A/cm^2 juures. Eksperimentaalseadmetes on pinge elektroodide vahel tavaliselt 15-20 V ja vahemaa süsinikelektroodide otste vahel 1 – 2 mm. Sünteesi protsessis sadestub 90% anoodi massist katoodil. Moodustunud rohkearvuliste nanotorude pikkus on umbes $40 \text{ }\mu\text{m}$. Nad kasvavad katoodil risti selle pinnaga, kusjuures kasv toimub kimpudena, mille läbimõõt on ligikaudu $50 \text{ }\mu\text{m}$. Nanotorude sisaldus sadenenud süsiniku kihis võib ulatuda kuni 60%.

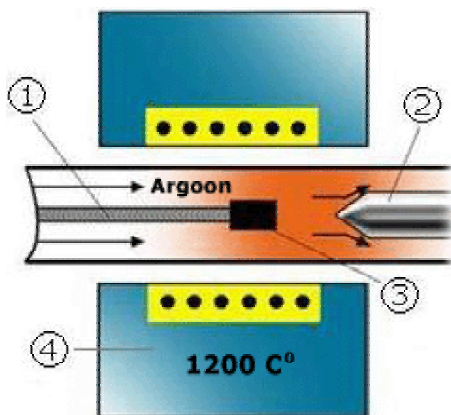


Joonis 3.5.1: Aurustusseadme skeemiline kujutis fullereenide ja nanotorude saamiseks. 1,2-välised kontaktid, 3-katood, 4-anood, 5-nanotorude tahm, 6-fullereenide tahm, 7-translaator [34].

Komponentide eraldamiseks saadud sademest kasutatakse ultraheli-dispergeerimist. Katoodile tekkinud sade viiakse metanooli ja töödeldakse ultraheliga. Tulemusena saadakse suspensioon, millest on erinevad osised võimalik eraldada tsentrifuugimise teel. Jämedad

tahmaosakesed kleepuvad tsentrifuugianuma seintele, aga nanotorud jäävad ujuma suspensioonis. Eraldatud nanotorud pestakse lämmastikhappes puhtaks ja kuivatakse hapniku või vesiniku voolus temperatuuril 750°C viie minuti jooksul [23]. Töötuse tulemusena tekib kerge ja poorne materjal, mis koosneb mitmeseinalistest nanotorudest keskmise diameetriga 20nm ja pikkusega 10µm. Üheseinaliste nanotorude saamiseks lisatakse enne aurustamist katoodi keskmesse katalüsaatoriks väike kogus koobaltit, niklit või rauda.

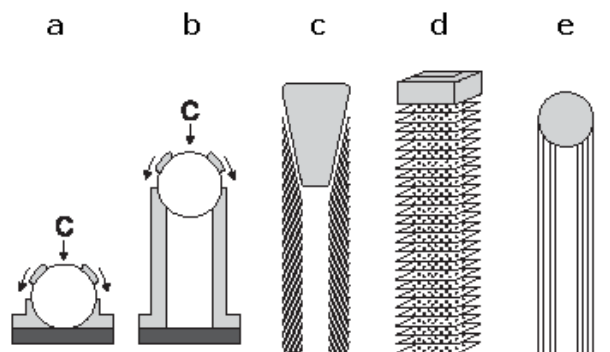
Eksisteerib rida meetodeid, mille korral süsiniku auru kondenseerimine toimub ilma elektrivälja abita. Nii on 1992. aastal kirjeldatud vene teadlaste grupi poolt nanotorude valmistamise meetod, kus grafiidi aurustamiseks kasutati elektronkimpu kõrgvaakuumis (10^{-6} torr) [35]. 1995 aastal raporteeris Smalley grupp Rice Ülikoolis nanotorude sünteesist laserablatsiooni abil [36] (joonis 3.5.2). Mittekatalüütiliste nanotorude valmistamismeetodite hulka kuuluvad pürolüütilised ja elektrokeemilised meetodid ning samuti fullereeni tahma kuumutamise eksperimendid [37].



Joonis 3.5.2: 1 – Nd:YAG laseri kiir, 2 - veega jahutav vask kollektor, 3 - grafiitmärklaud, 4 – ahi (<http://students.chem.tue.nl/ifp03/synthesis.html>).

Nanotorude aurufaasist keemilise sadestamise meetod seisneb gaasifaasilise süsivesiniku (näit. CH₄) lagundamises temperatuuril 1100°C [26]. Gaasi lagunemisel moodustuvad vabad süsiniku aatomid, mis kondenseeruvad seejärel (vajadusel katalüsaatoreid sisaldaval) külmal alusel. Nanotorude kasvumehhanismid ei ole lõplikult selged. Ettekujutluste kohaselt, mida pooldab enamus uurijatest, toimub nanotorude kasv keemilise sadestamise korral vastavalt joonisel 3.5.3 (a, b) kujutatud skeemile [38]. Kuulina kujutatud katalüsaatori ülemisel osal toimub katalüütiline süsivesiniku lagunemine süsinikuks ja vesinikuks ning süsiniku sadestumine. Süsiniku aatomite difusioon pürolüüsi kohalt kasvu kohale (joonisel kuulikese alumine osa) võib põhimõtteliselt toimuda nii metalliosakese sees kui tema pinnal. Süsiniku

nanotorude struktuur sõltub katalüsaatori klastrite suurustest ja morfoloogiast (joonis 3.5.3 c, d, e).



Joonis 3.5.3: Süsiniku nanotorude kasvu skeem katalüütilisel süsivesiniku püroolüüsil: a) süsiniku aatomite moodustumine ja nende difusioon pinnal; b) süsiniku karkassi kasv. Sõltudes katalüsaatori osakese suurusest ja morfoloogiast moodustatakse erinevad nanotorude struktuurid: c) kuusk; d) pakk; e) lint [38].

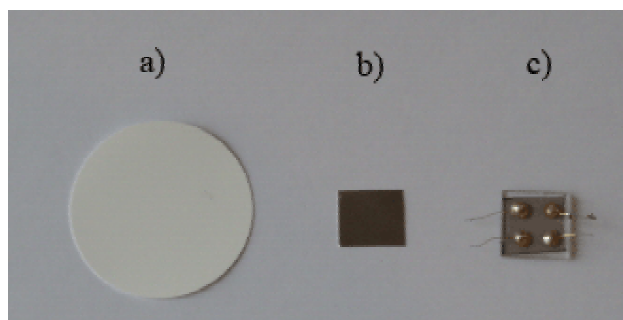
4. EKSPERIMENDI KORRALDUS

4.1. Uurimisobjektide valmistamine

Gaaside sorptsiooni ja desorptsiooni uurimiseks üheseinaliste nanotorude korral valmistati kahte tüüpi objekte: nanotoru-matid (madalaoomilised), mis kujutavad juhtivate ja pooljuhtivate süsiniku nanotorude võrgustikke, ja amorfse tefloni ning nanotorude komposiitkiled (kõrgoomilised).

Madalaoomilised objektid valmistati vastavalt meetodikale [39], mis seisneb järgnevas. Nanotorud lahustati vees, töödeldes neid ultrahelivannis. Vette lisati naatrium-dodetsüülsulfaati ($C_{12}H_{25}NaO_4S$), mis surfaktandina soodustas lahustamise protsessi. Saadud suspensioon filtreeriti läbi poorse filtri. Kuna surfaktant lahustub molekulaarsel tasemel, siis läheb ta vabalt läbi filtri, nanotorud aga jäävad kinni nagu makaronid sõelal. Sellisel meetodikal on rida eeliseid. Esiteks lubab see säästlikult kulutada kallist materjali ja täpselt reguleerida kilede paksust. Teiseks, antud meetodika lubab põhimõtteliselt katta suuri pindu, mis on eriti oluline tööstusliku tootmise puhul.

Antud töös kasutati madalaoomiste objektide (10 – 80 k Ω , sõltuvalt kile paksusest) valmistamiseks järgmist retsepti: 100 ml destilleeritud veele lisati 30 mg surfaktanti ja 2 mg nanotorusid. Saadud lahust hoiti ultrahelivannis poole tunni jooksul. Kõrge puhtusastmega nanotorud hangiti firmast Aldrich Chemicals. Üheseinaliste torude diameeter oli 1,1 nm, pikkus oli vahemikus 0,5 – 100 μm ja puhtusaste üle 90%. Filtrid telliti firmast MILLIPORE (www.millipore.com/inform), ning nende pooridiameetri suuruseks valiti nanotorude pikkust arvestades 0,1 μm .



Joonis 4.1.1: a) mikropoorne filter; b) nanoturude kile filtril; c) kontaktidega nanoturude kile kvartsalusel.

Antud meetodika põhiline raskus on nanoturude kile üleviimine filtrilt (kvarts)alusele. Ülekandeks asetati filter koos nanoturudega kvartsalusele, niisutati piiritusega, et parandada

kontakti alusega ja pisut aeglustada lahusti toimet ning seejärel lahustati filter atsetoonis. Kuna lahustatud filter reostab tugevasti lahustit, siis on vajalik see protseduur läbi viia korduvalt. Saadud nanotorukile püsib kvartsi pinnal ainult Van-der-Waalsi jõududega, mistõttu tuli mitmekordne kile loputamine teostada ettevaatlikult, et mitte kilet maha pesta. Joonis 4.1.1 illustreerib antud meetodi tulemusi. Valmistatud ja kvartsalusele kantud kiledele sadestati vaakumaurustusega kullast kontaktid läbimõõduga 2 mm ja vahekaugusega 4 mm (joonisel 4.1.1.c on näidatud nelja kontaktiga objekt).

Nanotoru-polümeer komposiitmaterjali eeliseks on asjaolu, et selles nanotorude võrgustik fikseeritakse jäigalt. Elektrimahtuvuse mõõtmiseks (kontaktivaba mõõtmised) on huvipakkuv välja töötada selline komposiitmaterjal, mille aktiivtakistus võib olla suur, kuid mis oleks gaaside ja valguse suhtes hea läbilaskvusega. Sellise maatriksi rolli valiti amorfne fluoropolümeer - TEFLON AF 2400 (Dupont'i firma toode). Järgmises tabelis (4.1.1) on toodud selle polümeeri põhikarakteristikud (<http://www.dupont.com/teflon/af/>):

Tabel 4.1.1

Teflon AF	
struktuur	amorfne
optiline läbilaskvus	>95%
termiline stabiilsus, °C	kuni 360
Lineaarne soojuspaisumine ppm/°C	80
vee adsorptsioon	hüdrofoobne
kriipimiskindlus	hea
keemiline vastupidavus	suurepärane
pinna vaba energia	madal
dielektriline konstant	1.89–1.93
lahustuvus	ainult valitud lahustites
gaasiläbilaskvus	suurepärane

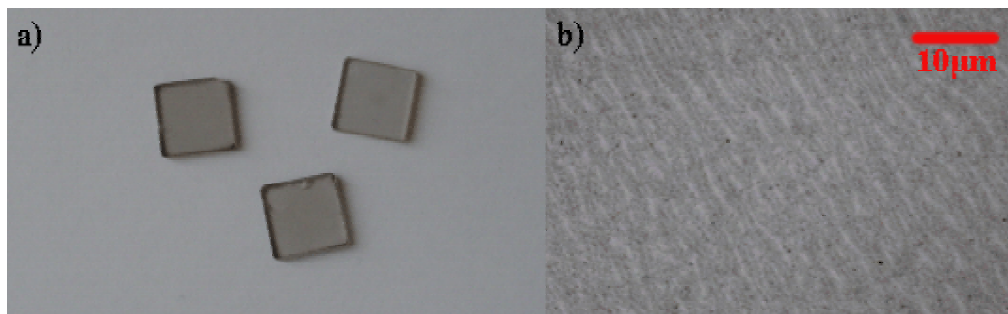
Gaasisensorite vaatekohast on eriti tähtis komposiitmaterjali gaasiläbilaskvus. Teflon AF on amorfne kopolümeer, mis sisaldab 13 mool% polütetrafluoroetüleen (PTFE, Teflon). PTFE molekuliga seotud külghelad muudavad Teflon AF struktuuri hõredamaks ning suurendavad selle läbilaskvust paljude gaaside suhtes. Tabelis 4.1.2 on toodud hariliku tefloni (PTFE) ja amorfse tefloni gaasiläbilaskvuse võrdlus (www.dupont.com/teflon/chemical/pdf/h44587-3.pdf; www.biogeneral.com/teflonaf.htm).

Tabel 4.1.2

Gaasiläbilaskvus, B *		
Gaas	Teflon® AF 2400	PTFE
CO ₂	2800	12
O ₂	990	4,20
H ₂	2200	9,80
N ₂	490	1,4
$*B = \text{Barrer} = 10^{-10} \times \frac{\text{cm}^3 \text{cm}}{(\text{cmHg}) \cdot \text{sec} \cdot \text{cm}^2}$		

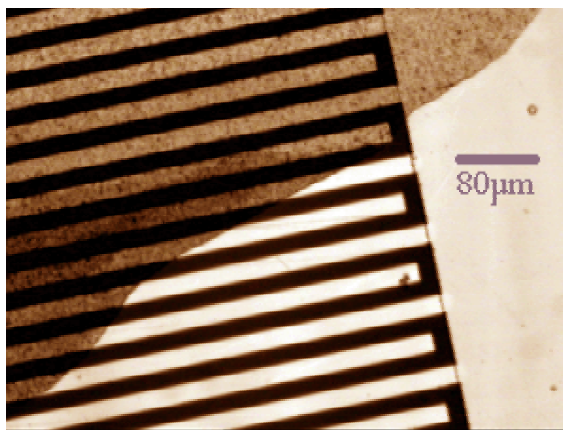
Nagu tabelist nähtub, on Teflon AF gaasiläbilaskvus väga suur, ka teiste enamkasutatavate polümeeride (näiteks polüetüleen, polüstüreen jt) gaaside läbilaskvus jääb samasse suurusjärku või on väiksem kui PTFE-l.

Teflon AF kiled valmistati järgmisel viisil. Ühte milliliitrisse amorfse tefloni lahusesse (1%) viidi 10 – 20 mg nanotorusid ja töödeldi lahust ultrahelivannis viie tunni jooksul 60 °C juures. Ühtlase nanotorude suspensiooni saamiseks tsentrifuugiti saadud lahust kiirusel 6000 rpm (pööret minutis) 30 min vältel kaks korda. Kiled sadestati alusetele vurrkatturiga, kiirusel 3500 rpm. Saadud kilede pinna mikrostruktuur on esitatud joonisel 4.1.3.b. See meetoodika lubas valmistada väga ühtlaseid kõrgoomilisi kilesid (takistusega 100 – 1000 MΩ).



Joonis 4.1.3: Nanotoru-TeflonAF kiled: a) kiled kvartsalusel; b) mikroskoopiline kile kujutis läbivas valguses.

Nanotoru-TeflonAF kilede elektrilisteks mõõtmiseks valmistati need klaasalusel, millele olid eelnevalt kantud kullast interdigitaalsed elektroodid. Kasutati firma ABTECH Scientific elektroodaluseid 25 elektroodi paariga, kusjuures vahemaa kahe elektroodi vahel oli 20 μm (joonis 4.1.4).

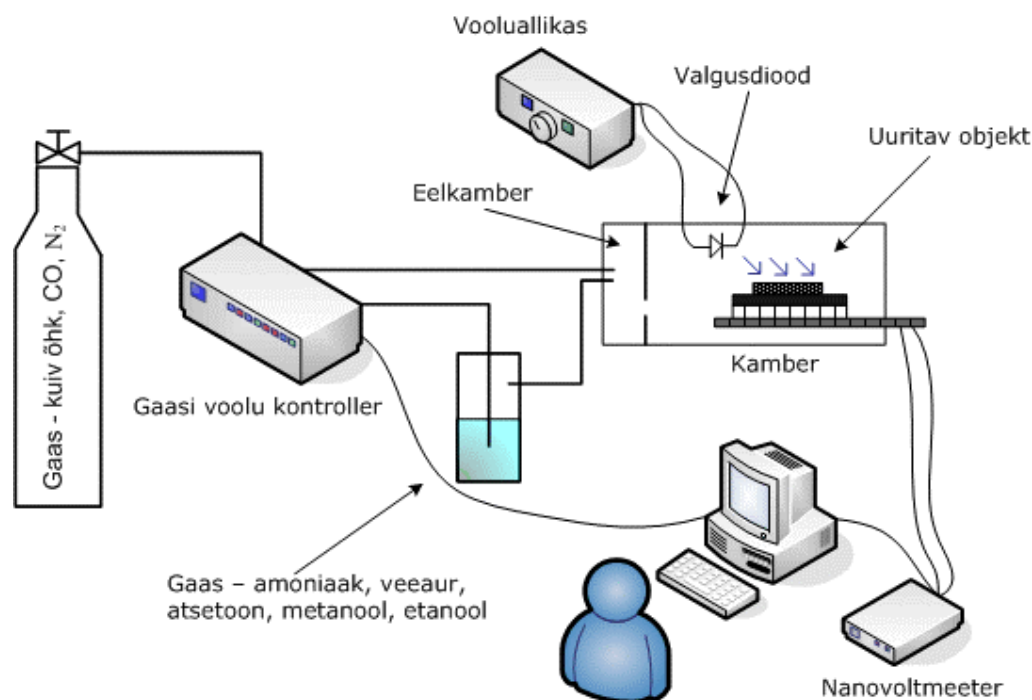


Joonis 4.1.4: Mikrokontaktidele sadestatud SWNT-TeflonAF kile.

Objektid paigaldati (fikseeriti kahepoolse teibiga) kullast jalgadega kiibipesadele ning kontaktid ühendati pesa jalgadega kasutades kuldtraati ja juhtivat hõbepastat. Selline montaaž garanteeris kontaktide stabiilsuse ja elimineeris nendele kinnitatud traatide liikumisest tekkida võivad häired mõõtmistel.

4.2. Eksperimendiseadmed

Gaaside sorptsiooni uuringud eeldavad erinevate keskkondade (vaakum, erinevad gaasid ja nende segud) kasutamist ning (kiiret) vahetamist. Seejuures on oluline mõõtekambri suurus (millest oleneb eelkõige gaaside vahetamise kiirus) ja konstruktsioon. Antud töös koostati uuringuteks kaks erinevat seadmekonfiguratsiooni (joonised 4.2.1 ja 4.2.2).



Joonis 4.2.1: Seadme skeem, milles kande- või referentsgaasina kasutati kuiva sünteetilist õhku.

Gaasisüsteem, mille skeem on esitatud joonisel 4.2.1, koosnes kahest gaasivoo regulaatorist (Bronks Instrument toode, mudel 0154) ja juhtblokidest (Bronks 5850S). Kahe regulaatori kasutamine lubas kontrollitavalt muuta lisandgaasi kontsentratsiooni kuivas kandegaasis (kuiv sünteetiline õhk, N_2). Selleks juhiti ühest gaasivoo regulaatorist eelkambrisse kuiv kandegaas ja teisest regulaatorist kandegaas läbi vedeliku. Viimane võimalus lubas uurida erinevate ainete (vesi, ammoniaak, etanool, atsetoon) aurude mõju. Lisandgaasi (-auru) etteantud kontsentratsioon määrati kandegaasi voogude suhtega kahes kanalis. Gaasivoolu kiirus läbi kambri oli 200-300 ml/min ning anuma ruumala oli 40 ml.

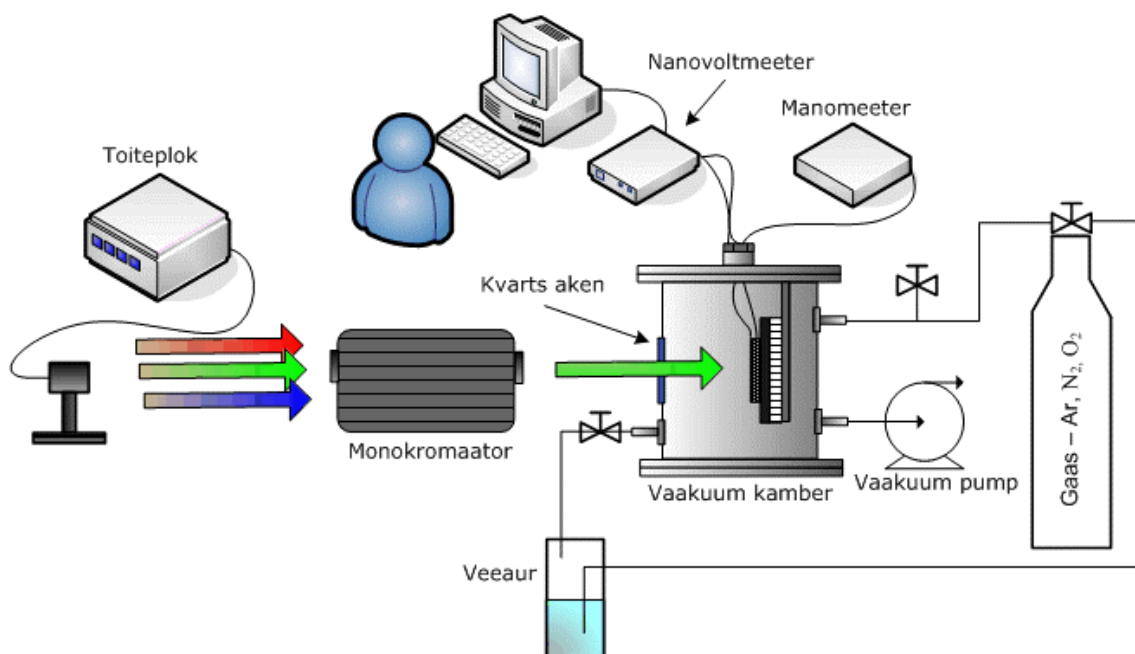
Et osa adsorbeerunud molekulidest võivad jääda kõvasti pinnale püsima, siis on täielikuks gaasikeskkonna vahetamiseks soovitatav kasutada vaakumit. Teises mõtteseadmes (joonis 4.2.2) kasutati kvartsakendega varustatud vaakumkambrit. Vaakum tekitati kaheastmelise rotatsioonpumbaga, kusjuures õliaurude püüdmiseks ja veeauru efektiivsemaks eraldamiseks paigaldati kambri ja pumba vahele vedela lämmastikuga täidetav lõks. Süsteemi baasvaakum oli $3 \cdot 10^{-5}$ bar. Kasutatud gaaside puhtusastmed on antud järgnevas tabelis:

Tabel 4.2.1.

Gaas	Puhtus %
O ₂	≥ 99.95
N ₂	≥ 99.5
Ar	≥ 99.999

Fotoindutseeritud efektide uurimisel kasutati Hg-Xe lampi (Hamamatsu Photonics firma toode), mille kiirgusest eraldati monokromaatoriga spektrijooned 265 ja 365 nm, või valgusdiodi intensiivsuse maksimumiga lainepikkusel 405 nm (Ledtronics L200CUV405-12D, väljundvõimsus kuni 10 mW).

Uurivate nanotoru-kilede elektrijuhtivust mõõdeti nanovoltmeetriga (Keythley, mudel 2400), mis oli ühendatud arvutiga jadaliidese RS-232 kaudu.



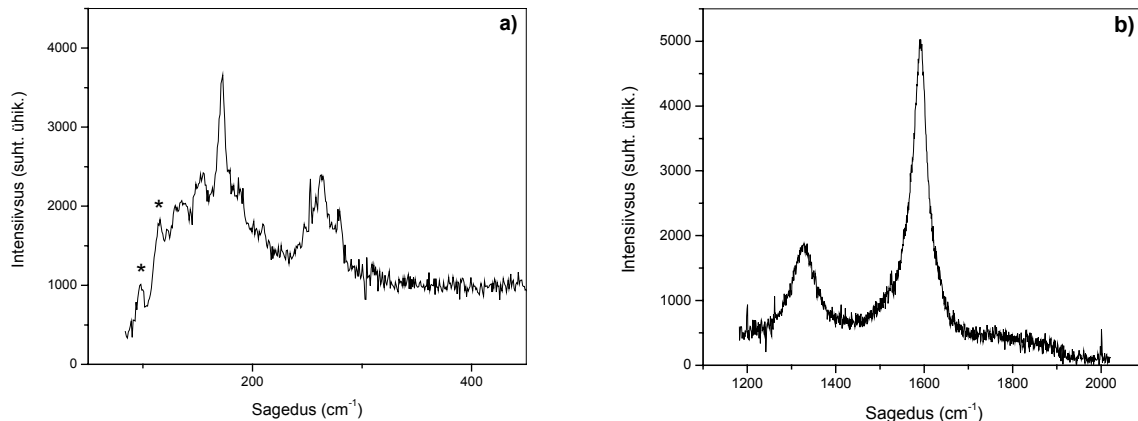
Joonis 4.2.2: Seadme skeem, milles degaseerimiseks ja/või gaasivahetuseks kasutati vaakumit.

Objektide neeldumisspektrid mõõdeti Jasco V-570 spektrofotomeetriga. Neeldumist mõõdeti vahemikus 200-2400 nm spektraalse lahutusega 0,5 nm. Raman-spektrid mõõdeti mikro-Raman seadmega, milles kasutati ergastuseks Nd:YAG laseri teist harmoonikut lainepikkusega 532 nm.

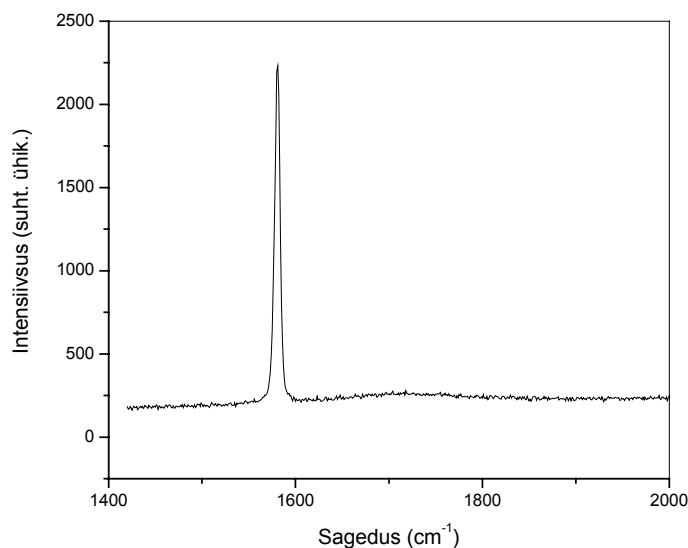
5. KATSETULEMUSED JA NENDE ANALÜÜS

5.1. Nanotorudest valmistatud kilede optilised omadused

Lähteainete kontrollimiseks, mis oli kasutatud kilede valmistamisel, mõõdeti nende Raman-spektrid (joonis 5.1.1). Üheseinaliste süsiniku nanotorude põhierinevus kristallilisest grafiidist on nn “hingavate moodide” joonte ilmumine 171 cm^{-1} ja 260 cm^{-1} piirkonnas (joonis 5.1.1 (a)). Samuti ilmnevad Raman-spektris süsinikuvormidele iseloomulikud D ja G jooned, millised asuvad sageduste piirkonnas 1330 cm^{-1} ja 1590 cm^{-1} (joonis 5.1.1 (b)). Toodud tulemused langevad kvalitatiivselt üsna hästi kokku artiklis [32] toodud üheseinaliste nanotorude Raman-spektritega. G-joone võrdluseks on joonisel 5.1.2 toodud ka sama seadmega mõõdetud grafiidi Raman-spekter.

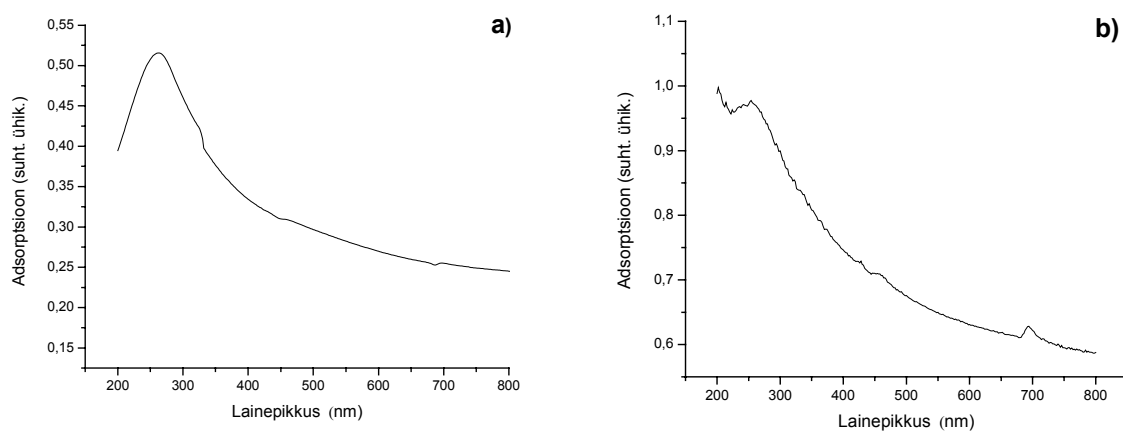


Joonis 5.1.1: Kasutatud üheseinaliste süsiniku nanotorude (spetsifitseeritud puhtusaste > 90%) Raman-spektrid. Joonisel tärniga märgitud jooned tulenevad mõõtesüsteemis kasutatud interferentsfiltrist.



Joonis 5.1.2: Võrdluseks mõõdetud grafiidi Raman-spekter.

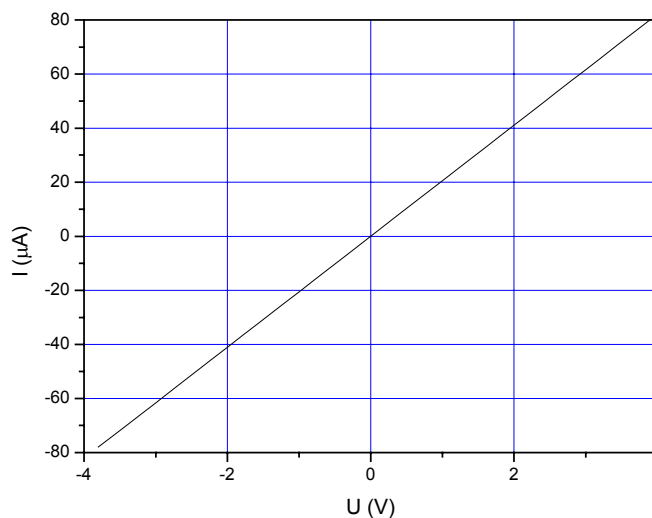
Samuti mõõdeti nanotoru-kilede neeldumisspektrid. Joonisel 5.1.3 on toodud kahe erineva nanotorukile neeldumisspektrid. Joonise vasakpoolsel osal (a) kujutatud spekter on väga sarnane töös [11] toodud nanotorude neeldumisspektriga. Joonise parempoolsel osal on kujutatud kile spekter, mida ei olnud pärast filtreerimist-meetodiga valmistamist mitmekordselt lahustis pestud ja mis ilmselt sisaldas filtrimaterjali jääke.



Joonis 5.1.3: Valmistatud kilede neeldumisspektrid: a) puhas üheseinalistest nanotorudest valmistatud kile; b) filtrijääkidega saastatud kile.

5.2. Nanotoru-kilede elektrijuhtivuse gaasitundlikkus

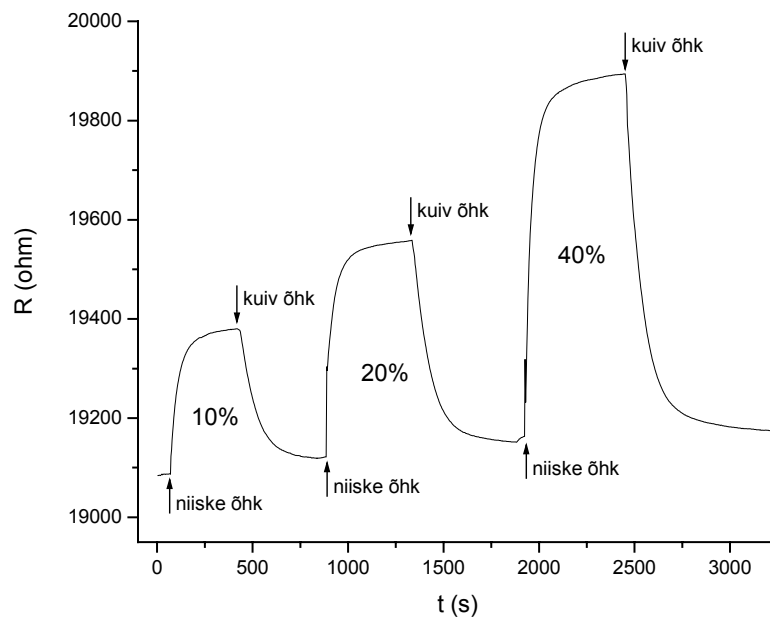
Antud töös uuritud madala-oomiliste kilede volt-amper karakteristikud olid täielikult lineaarsed (joonis 5.2.1), mis näitab, et tegemist on juhtivate nanotorude võrgustikuga. Joonisel toodud karakteristiku korral on takistuse väärtus $47\text{ k}\Omega$. Arvestades, et üheseinaliste juhtivate nanotorude takistus on $5\text{ }\mu\text{m}$ pikkuse korral vahemikus $15\text{--}30\text{ k}\Omega$ [40], peab antud töös kasutatud kontaktidevahelise kauguse korral tegemist olema efektiivselt umbes 1000 paralleelse nanotorujuhiga.



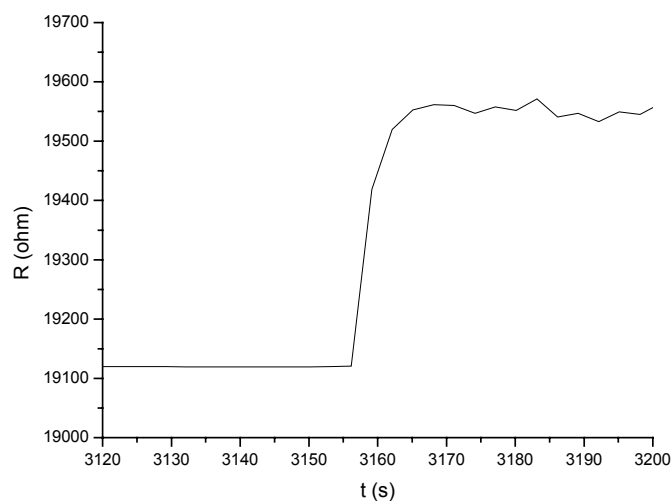
Joonis 5.2.1: Nanotorukile volt-amper karakteristik.

Nanotorude võrgustike elektritakistuse kirjeldamiseks kasutatakse perkolatsiooniteooriat ning muutlike teepikkustega hüpakjuhtivuse (*variable range hopping*) mudelit [41]. Üldiselt tuleb seejuures muidugi arvestada, et üheseinalistest nanotorudest on $1/3$ juhid ja $2/3$ pooljuhid. Töös [42] on näidatud, et tihedate võrgustike korral, kui perkolatsioonilävi on oluliselt ületatud, läbib vool põhiliselt metallilisi nanotorusid ning pooljuhtivate nanotorude roll on tühine. Sellisel juhul ei ole olulised ka metalliliste ja pooljuhtivate nanotorude kontaktide efektid. Nagu on näidatud töös [43], on metalliliste nanotorude kontaktitakistus väike ($0,1\text{ e}^2/h$), samas kui metallilise ja pooljuhtiva nanotoru kontaktil tekkiva Schottky barjääri kõrgus on umbes pool keelutsooni laiuselt. Märkime veel, et kõik järgnevad mõõtmised antud objektidel teostati konstantse voolu korral $15\text{ }\mu\text{A}$, jälgides ajas pinge muutusi.

Käesolevas töös vaadeldi esmalt tavaliste atmosfäärigaaside mõju madalaoomiliste nanotoru-kilede juhtivusele. Seejuures tuvastati kiire ja praktiliselt pöörduv veeauru mõju kilede takistusele (joonis 5.2.2).



Joonis 5.2.2: Veeauru mõju madalaoomilise nanotorukile takistusele erinevatel veeauru sisaldustel õhus: suhteline niiskus oli vastavalt 10%, 20% ja, 40%.



Joonis 5.2.3: Nanotoru-kile takistuse muutus selle kiirel viimisel kuivast õhust atmosfääriõhku.

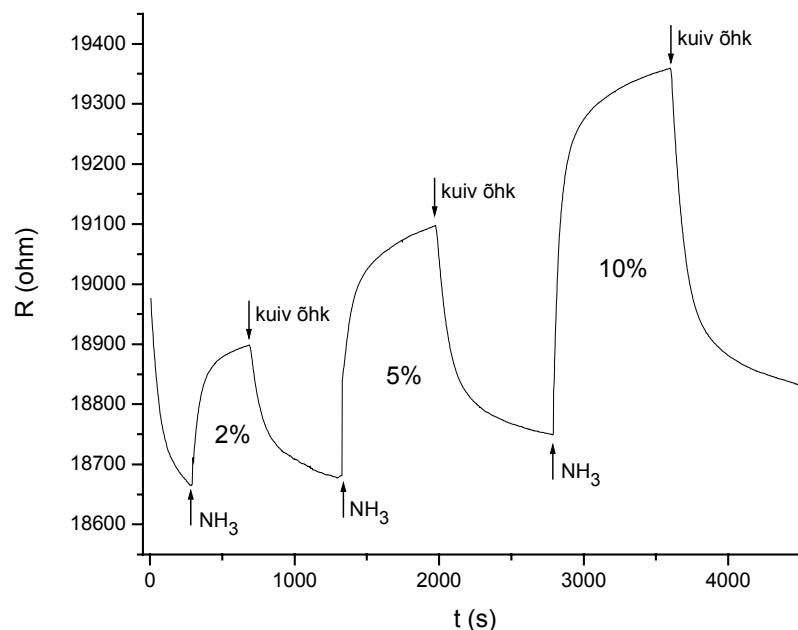
Joonisel 5.2.2 on kujutatud kolm mõõtetsükli, milles igaühes kuiv sünteetiline õhk vahetati niiske õhuga erinevatel suhtelise niiskuse väärtustel. On näha, et vee juuresolekul takistus kasvab. Seejuures on protsess kiire, ajateguriga 10 s või vähem (joonis 5.2.3). Nimelt on joonisel 5.2.2 kujutatud kõverate ajategurid sisuliselt määratud gaasivahetuse kiirusega süsteemis, samas kui joonisel 5.2.3 kujutatud kõvera korral võeti objekt kiiresti kuiva õhuga täidetud kambriest välja (so atmosfääriõhu kätte, mille niiskusesisaldus oli 22%).

Seega viitab joonisel 5.2.2 kujutatud veeaurutundlikkuse iseloom väikesele kattetegurile (valem 2.1.11 monomolekulaarsel juhul, kuid vee korral ei saa üldiselt välistada ka mitmekihilist adsorptsiooni) ning väikesele desorptsiooni aktivatsioonienergiale. Veemolekulide vastastikust mõju üheseinaliste nanotorudega on uuritud reas töödes [31, 44, 45]. Teoreetilised andmed viitavad sellele, et vee adsorptsioon on füüsikalise iseloomuga, sest arvutustest leitud aktivatsioonienargiad on väikesed: 0,04 eV [31] ja 0,14 eV [44].

Joonisel 5.2.2 on aga ka näha, et järjestikustel ekspositsioonidel niiskele õhule takistuse väärtus ei taastu täielikult. See viitab asjaolule, et teatud osa veest seotakse tugevamalt (vt. p. 5.3).

Lämmastiku ja hapniku korral analoogseid muutusi nanotorude takistuses ei tuvastatud. Seejuures tuleb märkida, et nanotorusid nendes katsetes ei “kuivatatud” eelnevalt spetsiaalselt vaakumis ega kõrgel temperatuuril, vaid atmosfääriõhk vahetati kuivaga ning seejärel vastava (kuiva) gaasiga.

Täiendavalt uuriti kilede tundlikkust NH_3 , CO ja mõnede orgaaniliste ühendite aurude suhtes. Eksperimentides ammoniaagiga (NH_3) kasutati viimase allikana ammooniumhüdrosiidi (NH_4OH - nuuskpiiritus) 10% vesilahust. Tulemused on toodud joonisel 5.2.4. Efekt on analoogiline kui veeauru korral – seega on ka antud juhul tegemist väikese katteteguriga ja väikese desorptsiooni aktivatsioonienergiaga. Takistuse muutus sama suhtelise aururõhu korral on antud juhul kaks korda suurem, kui veeaurul. Selle asjaolu seletamisel tuleb arvestada, et ammoniaagilahuse kohal on küllastunud aururõhu absoluutväärtus suurem, kui vee korral (vt. tabel 5.2.1). Teoreetilised arvutused [30] viitavad seoseenergiale 0,18 eV NH_3 molekuli ja nanotoru pinna vahel, mis on iseloomulik füüsikalisele adsorptsioonile. Nagu märgitakse töös [46], muudavad nanotorud oma elektrilisi omadusi NH_3 mõjul ainult vee juuresolekul. Artikli [46] autorite arvates toimub ammoniaagi adsorptsioon nanotoru pinnale ainult veekihi. See ei ole vastuolus äsjakirjeldatud tulemustega, sest ammooniumhüdrosiidi auru koosseisus esineb teatud määral ka vett.



Joonis 5.2.4: Ammooniumhüdroksiidi (NH_4OH) auru mõju madalaoomilise nanotorukile takistusele erinevatel suhtelistel aururõhkudel: 2%, 5%, 10%.

Võrreldes saadud katseandmeid varemavaldatutega, võib kokkuvõttes öelda, et H_2O ja NH_3 korral on tuvastatud efektid sarnased, kui kirjeldatud töödes [44-46]. CO lisamisel kuivale õhule oli efekt suhteliselt väike (alla 0.1% takistuse vähenemine 300 s jooksul). Polaarsed orgaanilised ühendid (metanool, etanool, atsetoon) näitasid suhteliselt suurt, veeauruga sarnast efekti, mida on ka varem kirjeldatud [47]. Kuna antud töö eesmärgiks oli eelkõige fotoindutseeritud nähtuste uurimine – ja seda eelkõige (praktilistele rakendustele taustaks olevate) atmosfäärigaaside korral, siis viimaste ühendite gaasitundlikkust põhjalikult ei uuritud.

Kokkuvõttes võib öelda, et nanotoru-kiled on tundlikud polaarsete molekulide suhtes, mis muuhulgas teeb nad enam selektiivseteks. Tabelis 5.2.1 on toodud kasutatud gaaside dipoolmomendid ja aurude rõhud toatemperatuuril.

Tabel 5.2.1

Aine nimetus	Dipool moment [D] (1Debay = $3,3 \cdot 10^{-30}$ C·m)	Küllastunud aururõhk [Torr] (20 °C juures)	Tundlikus
C ₃ H ₆ O (atsetoon)	2.8	184	jah
H ₂ O	1.85	17,54	jah
CH ₄ O (metanool)	1.70	97,48	jah
C ₂ H ₆ O (etanool)	1.69	43,89	jah
NH ₃ (ammoniaak)	1,47	115 (10% vesilahuse korral)	jah
CO	0.1	-	<0.1%
N ₂	0	-	ei
O ₂	0	-	ei

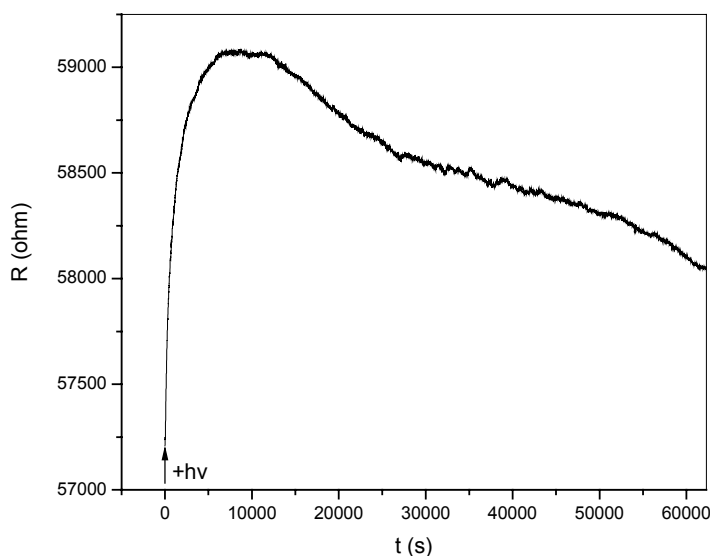
Kõigil eelkirjeldatud juhtudel on ilmselt tegemist füüsikalise adsorptsiooniga. Seejuures on kirjanduses juhtivuse muutusi põhiliselt seostatud mitte laengukandjate täiendava hajumisega adsorbeerunud lisanditelt, vaid laengu ülekandega st adsorbantide poolt tekitatud laengukandjate kontsentratsiooni muutustega nanotorudes [15]. Sellise interpretatsiooni aluseks on asjaolu, et erinevalt klassikalistest metallidest on nanotorudes laengukandjate kontsentratsioon väike (ja suure juhtivuse tagab laengukandjate suur liikuvus - vt p.3.2). Meie poolt uuritud nanotorud on sellise interpretatsiooni korral aukjuhtivusega, sest nii vesi kui ammoniaak on elektronide doonorid st nad peaks suurendama juhtivust elektronjuhtivuse korral. Hapniku korral (mis on üldtuntud elektronide aktseptor) antud töös uuritud objektide korral aga kiireid füüsikalise adsorptsiooniga seostatavaid juhtivuse muutusi [4, 11, 48] ei tuvastatud üldse.

5.3. Fotoindutseeritud muutused süsiniku nanotoru-kilede elektrijuhtivuses

Fotoindutseeritud muutused nanotorude elektrijuhtivuses erinevates gaasikeskondades on viimastel aastatel pälvinud suurenenud tähelepanu, kuid senini on selles valdkonnas uuringuid siiski suhteliselt vähe [11-17, 49, 50]. Seejuures ei puudu näited, mil tulemused ja nende interpreteerimine on küllaltki erinev või isegi vasturääkiv. Osaliselt võib see olla tingitud

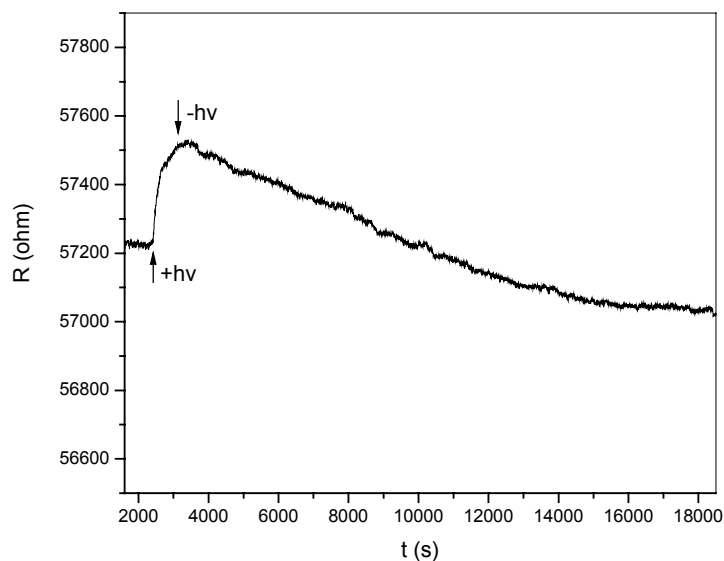
objektide erinevast valmistusviisist ja puhtusastmest. Enne vastavat arutelu kirjanduse andmete üle (nende taustal) toome aga antud töös teostatud katsetulemuste kirjelduse.

Fotoindutseeritud muutusi nanotoru-kile elektrijuhtivuses atmosfääriõhus illustreerib joonis 5.3.1. Joonisel on kujutatud nanotoru-kile pikaajalist takistuse muutust valgustamisel valgusdiodiga ($\lambda=405$ nm, $I=5$ mW/cm²) atmosfääriõhus.



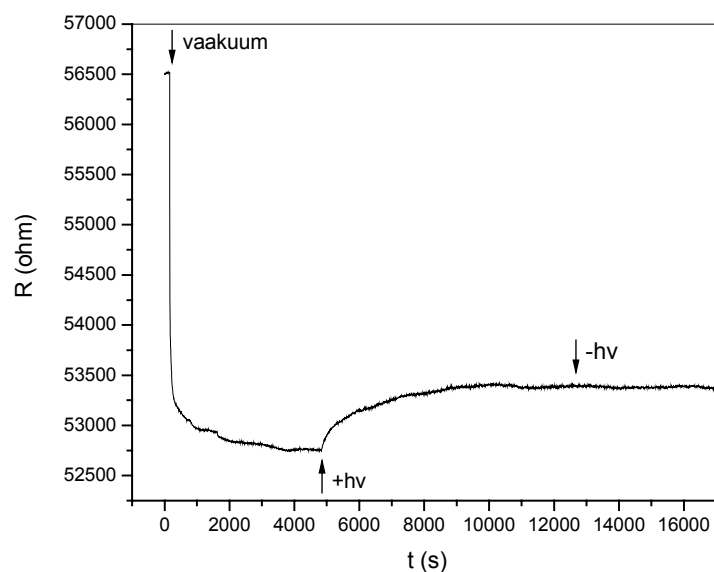
Joonis 5.3.1: Valguse mõju nanotoru-kile takistusele atmosfääriõhus. Märkidega +hv ja -hv on tähistatud kiiritamise protsessi algus ja lõpp.

Jooniselt on näha, et nanotorukile kiiritamine valgusega õhu käes viib alul tema takistuse suhteliselt järsule suurenemisele ja pärast aeglasele vähenemisele, mis viitab kahe erineva “suunaga” ja ajateguriga fotoprotsessi olemasolule. Kui objekti valgustati lühemat aega, nii et toimus vaid (osaliselt) esialgne takistuse suurenemise protsess (joonis 5.3.2), siis objekti takistus taastus pärast valguse väljalülitamist suhteliselt pika aja jooksul (3 h).



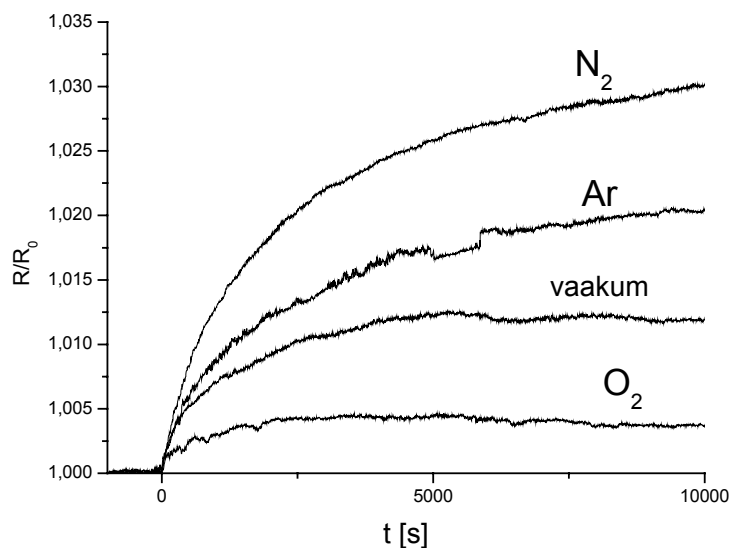
Joonis 5.3.2: Takistuse taastamise protsess pärast lühikest valgustamist. Märkidega +hv ja -hv on tähistatud kiiritamise protsessi algus ja lõpp.

Sarnane fotoindutseeritud takistuse suurenemine ilmneb ka juhul, kui objektikambrist on enne valgustamist õhk välja pumbatud ja valgustamine toimub vaakumis ($3 \cdot 10^{-5}$ bar). Illustratsioon on toodud joonisel 5.3.3, millelt on ka näha, et vaakumis jääb takistuse väärtus pärast valguse väljalülitamist konstantseks ja stabiilseks.



Joonis 5.3.3: Valguse mõju nanotorukile takistusele vaakumis. Märkidega +hv ja -hv on tähistatud kiiritamise protsessi algus ja lõpp.

Selgitamaks, milline atmosfäärigaasidest tingib vaadeldavad fotoindutseeritud juhtivuse muutused, teostati järgnevad katsed. Esiteks pumbati objektikambrisse vaakum ning hoiti objekte vaakumis 1 h vältel. Seejärel lasti kambrisse gaas (O_2 , N_2 või Ar) ning väikese viivise järel lülitati sisse objekti valgustav allikas. Tulemused, võrrelduna valgustamisega vaakumis, on kujutatud joonisel 5.3.4. Kujutatud on takistuse suhtelist muutust, kusjuures aega on kõigil juhtudel arvestatud alates valguse sisselülitamisest.

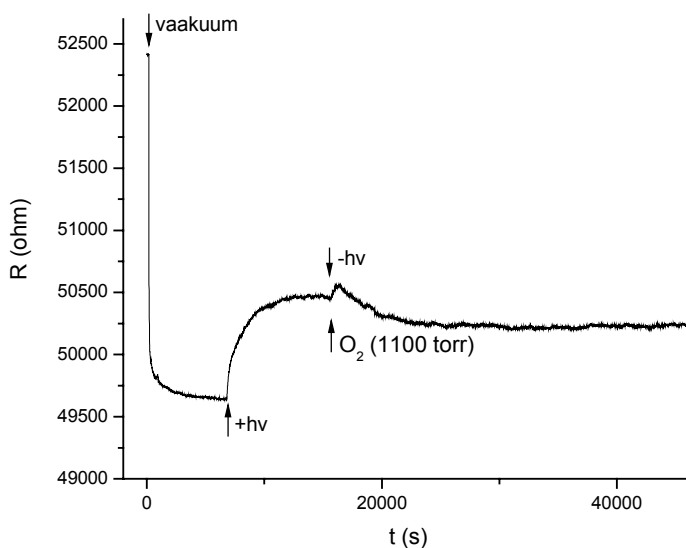


Joonis 5.3.4: Nanotorukilede takistuse suurenemine valguse mõjul erinevates gaasikeskkondades.

Jooniselt ilmneb, et kui N_2 ja Ar korral on takistuse muutus suurem kui valgustamisel vaakumis, siis hapnikus on takistuse muutus väiksem. Viimane asjaolu on kooskõlas seletusega, et vaakumis jälgitav fotoprotsess kujutab endast nanotorudega tugevalt seotud (keemiliselt adsorbeerunud) hapniku fotodesorptsiooni. Hapniku juuresolekul toimub paralleelselt ka selle adsorptsioon, ning seega on seotud hapniku kontsentratsiooni muutus sel juhul väiksem. Kui vaakumis toimub kogu seotud hapniku fotodesorptsioon, siis hapniku juuresolekul kujuneb välja teatud tasakaaluline seotud hapniku kontsentratsioon, mis on määratud tasakaaluga adsorptsiooni ja desorptsiooniprotsesside vahel (analoogiliselt valemiga 2.1.1 antud tasakaalulise lahendiga).

Mõneti suurem takistuse muutus N_2 ja Ar läbipuhumisel on ilmselt seotud asjaoluga, et kasutatud gaasid sisaldasid ka teatud määral vett. Gaaside läbipuhumisel viimane akumuleerus vähehaaval ka objektide pinnale, siis, nagu eelneva punkti tulemust järgneb, peaks olema jälgitav takistuse kasv. Tõepoolest, nagu jooniselt on näha, toimub Ar ja N_2 kõverate korral takistuse aeglane pidev kasv, erinevalt vaakumi korral mõõdetud kõverast. Antud seletus on kooskõlas ka asjaoluga, et katsetes kasutatud Ar gaas oli puhtam, kui N_2 (vt tabel 4.2.1). Seega toimub ka Ar ja N_2 keskkonnas hapniku fotodesorptsioon, kuid antud juhtudel lisandub sellest tingitud takistuse tõusule ka mõningane vee adsorptsioonist tingitud takistuse kasv.

Viimase oletuse kontrollimiseks teostati järgmine katse. Esiteks pumbati vaakuumkambrist välja õhk, seejärel valgustati nanotoru-kilet seni, kuni tema takistus enam ei kasvanud, ning lõpuks lasti kambrisse puhas hapnik (joonis 5.3.5). Kui fotodesorptsiooni käigus eraldub tõesti hapnik, siis peaks hapniku sisselaskmise järel selles katses toimuma pöördprotsess ja takistus peaks vähenema hapniku adsorptsiooni tõttu.



Joonis 5.3.5: Hapniku mõju nanotorukile takistusele pärast degaseerimist vaakumis ja valguse abil. Märkidega +hv ja -hv on tähistatud kiiritamise protsessi algus ja lõpp.

Nagu jooniselt järeldub, järgneb hapniku sisselaskmisele kambrisse esmalt väike hüppeline takistuse suurenemine ning seejärel takistus tõesti väheneb kooskõlas meie oletusega. Samas on näha, et takistus ei vähene väärtuseni, mis sellel oli enne valgusega

kiiritamist. Sellest järeldub, et osa adsorptsiooniprotsesse on väga aeglased või on need protsessid takistatud pärast objekti degaseerimist vaakumis. Kiire algne muutus pärast hapniku sisselaskmist kambrisse võib olla tingitud rõhu mõjust – töös [51] on näidatud, et nanotorude takistus suureneb gaasirõhu tõustes, sest gaasimolekulide põrked nanotorude seintega tekitavad täiendava laengukandjate hajumise.

Takistuse kasv hapniku fotodesorptsiooni käigus on kooskõlas eelnevalt leitud takistuse vähenemisega vee desorptsioonil, kui eeldada, et juhtivuse muutused on tingitud adsorbantide mõjust laengukandjate kontsentratsioonile. Sellise oletusega on kooskõlas ka teiste autorite tööd [11-15].

Eelneva alapunkti andmed näitasid hapniku molekulide nõrga füüsikalise adsorptsiooni mõju puudumist nanotorude elektrilistele karakteristikutele. Hapniku füüsikaline adsorptsioon on tingitud eranditult Van der Waalsi vastasmõjust, mida on põhjalikult käsitletud töös [21]. Selle töö autorite poolt on näidatud, et hapniku füüsikaline adsorptsioon üheseinalistel nanotorudel on vaadeldav vaid temperatuuridel alla 100 K. Füüsikalise adsorptsiooni mehhanismi teoreetilised uuringud [31] näitavad, et hapniku adsorptsiooni aktivatsioonienergia on väiksem kui 0,2 eV. Samal ajal käsitleb rida eksperimentaalseid töid hapniku efektiivset adsorptsiooni normaalingimustel (toa temperatuur, atmosfääri rõhk) [4, 11, 48].

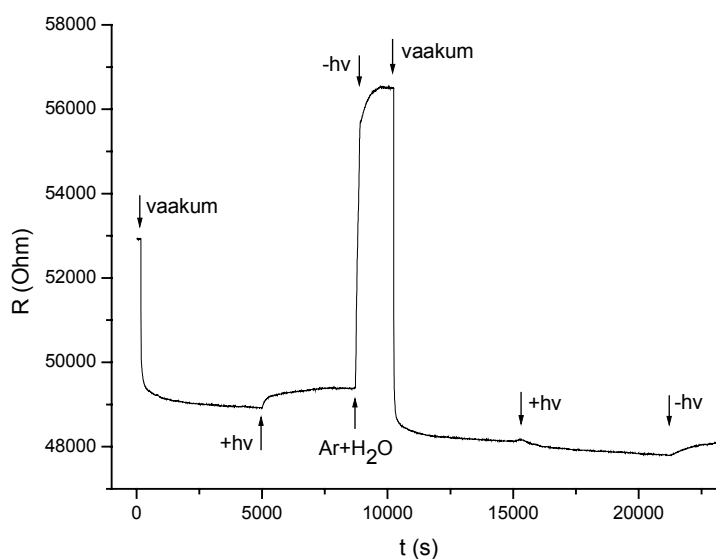
Sellise vastuolu põhjus võib peituda süsiniku nanotorude sünteesis. Keemiline ebaühtlus mängib olulist rolli pinnaprotsessides. Isegi väikestes kogustes kõrvalised aatomid pinnal või pinna omadefektid võivad käituda aktiivsete tsentritena, mõjudes katalüüsi ja adsorptsiooni protsessidele. Lisandaatomid moodustavad pinnal dipoolmomente, millised erinevad suuna ja suuruse järgi tugevasti alusest. Keemiliselt homogeense pinna saamise probleemid osutavad tunduvalt raskemateks, kui keemiliselt puhaste materjalide saamise probleem üldse. See on eriti tähtis nanotorude sünteesil katalüütilistega meetoditega (üheseinalised nanotorud).

Nagu on näidatud töös [15], võib hapniku seoseenergia olla oluliselt suurem (> 1 eV) adsorptsiooni korral nanotorude defektidele. Selles töös on näidatud, et defektide olemasolul võib valgustamine viia efektiivsele fotoadsorptsioonile seoses singletse hapniku genereerimisega. Selline oletus ei pea paika meie nanotoru-kilede korral, mil selgelt ilmneb fotodesorptsioon.

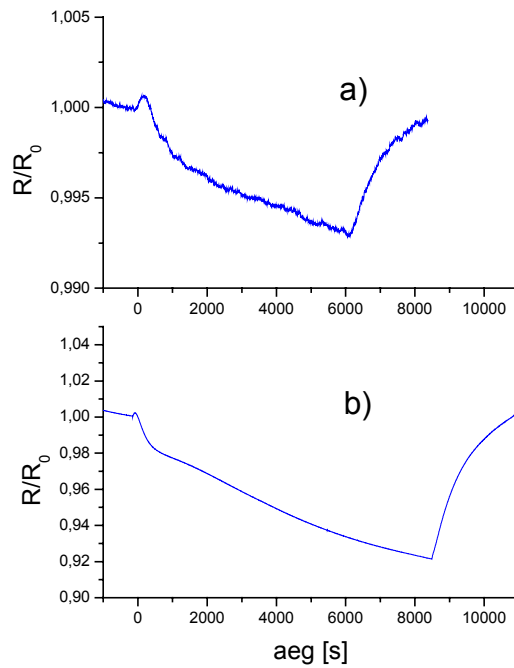
Üks delikaatne probleem seoses hapniku mõjuga on seotud elektriliste kontaktidega – nii väidetakse töös [52], et hapnik mõjutab põhiliselt kontaktidel tekkivaid barjääre ja mitte nanotorusid. On näidatud, et pärast kontaktide varjestamist nanotoru-objektide

hapnikutundlikkus kaob. Käesolevas töös olid selle probleemi välistamiseks kontaktid sadestatud nanotoru-kilede peale ning lisaks kaetud spetsiaalse plastikuga.

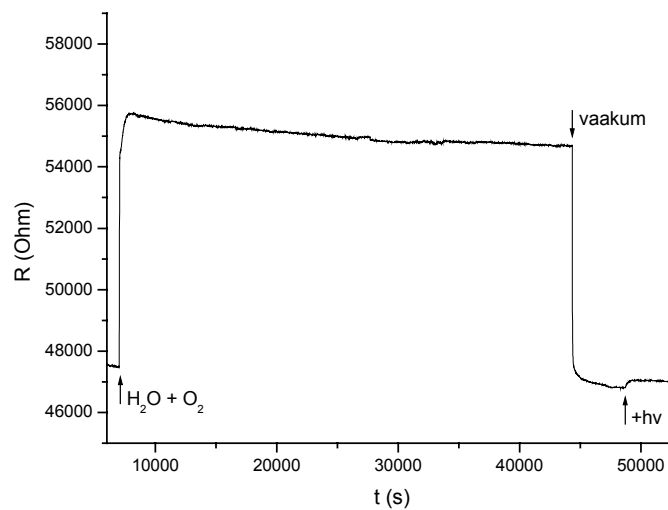
Järgnevalt uuriti, kas pärast hapniku fotodesorbeerimist esineb veel mingeid fotoindutseeritud muutusi nanotoru-kilede juhtivuses. Selleks lasti pärast pikaajalist vaakumi pumpamist ja valgustamist kambrisse veega küllastatud argooni. Eelnevalt oli veest eemaldatud lahustunud hapnik argooni läbipuhumisega. Seejärel oodati kuni süsteemi takistus jõudis tasakaalu ning kambrisse tekitati jälle vaakum. Takistuse muutumine selle protseduuri käigus on näidatud joonisel 5.3.7. Katse lõpus valgustati objekti ning nagu on jooniselt näha, viis see antud juhul takistuse vähenemisele. Täpsemalt on takistuse muutumise kulgu alates valguse sisselülitamisest kuni mõningase ajani peale valguse väljalülitamist kujutatud joonisel 5.3.8 (a). Nagu jooniselt on näha, taastub antud juhul takistus pärast valguse väljalülitamist. Joonise 5.3.8 alumises osas on toodud graafik võrdluskatse korral, mis teostati järgnevas kirjeldatud gaasivahetuse järel. Vaakuumkamber, millest eelnevalt pika aja jooksul oli pumbatud välja õhku, täideti veeauruga küllastatud puhta argooniga, ning seejärel lülitati sisse valgus (lülitamise moment joonisel 5.8.3 on $t=0$). Nagu näha, on tekkinud muutused sel juhul täpselt sarnased kujuga, kui jälgiti eelnevas eksperimendis. Suurem on ainult takistuse absoluutväärtuse muutus.



Joonis 5.3.7: Joonis illustreerib nanotorukile takistuse muutust valgustamisel, millele eelnes hapniku fotodesorbeerimine ja keskkonda vee viimine inertse kandegaasiga. Märkidega +hv ja -hv on tähistatud valgustamise algus ja lõpp.



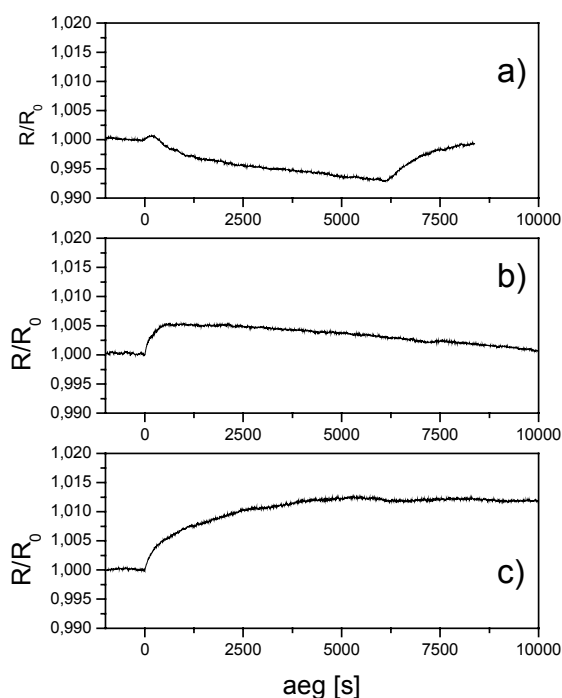
Joonis 5.3.8: Valguse mõju nanotorukile takistusele (a) vaakumis pärast joonisel 5.3.7 kujutatud gaasivahetust ja (b) argooni keskkonnas küllastatud veeauruga.



Joonis 5.3.9: Nanotorukile takistuse muutused protsessis, mil pärast vaakumis degaseerimist viidi kambrisse veeauruga küllastatud hapnik. Pärast pikka viivist pumbati nimetatud gaasikeskond välja ning seejärel uuriti fotodesorptsiooni kulgemist. Takistuse muutumise detailsem kuju viimases protsessis on näidatud joonisel 5.3.10 (b).

Kirjeldatud katsetest ja nende võrdlusest võib teha järgmised järeldused. Esiteks, lisaks eelnevas alapunktis tuvastatud nõrgalt seotud veele on osa veemolekule seotud nanotorudega tugevamalt. Teiseks, kasutatud (mitte kõrg-) vaakumi korral see osa veest katseaja jooksul iseeneslikult ei eraldu, kuid on eemaldatav fotodesorptsiooniga.

Eelnevas kasutatud protseduuri korraliti ka kasutades hapniku ja veeauru segu. Takistuse muutus selle protsessi käigus on kujutatud joonisel 5.3.9. Katse viimases järgus (pärast pikaajalist veega küllastatud hapnikus hoidmist) tekitati kambris vaakum ning uuriti fotodesorptsiooni iseloomu.



Joonis 5.3.10. Nanotorukile takistuse muutused pärast erinevaid gaasivahetuse protsesse. Kõver (a) vastab joonisel 4.3.7 kujutatud viimasele fotoprotsessile, kõver (b) vastab joonisel 4.3.9 kujutatud fotoprotsessile ja kõver (c) kujutab fotodesorptsiooni vaakumis, mis tekitati lähtudes atmosfääriõhust. Märkidega +hv ja -hv on tähistatud kiiritamise protsessi algus ja lõpp.

Tulemus on, võrdlevalt eelnevate katsete tulemustega, milles jälgiti kas vee (5.3.10(a)) või hapniku desorptsiooni (5.3.10(c)), kujutatud joonisel 5.3.10(b). Nagu näha, esineb antud juhul algne kiire takistuse suurenemine koos hilisema aeglase vähenemisega, mida võib kujutada protsesside (a) ja (b) summana. Kui meenutada, et sarnane takistuse muutus esines ka valguse

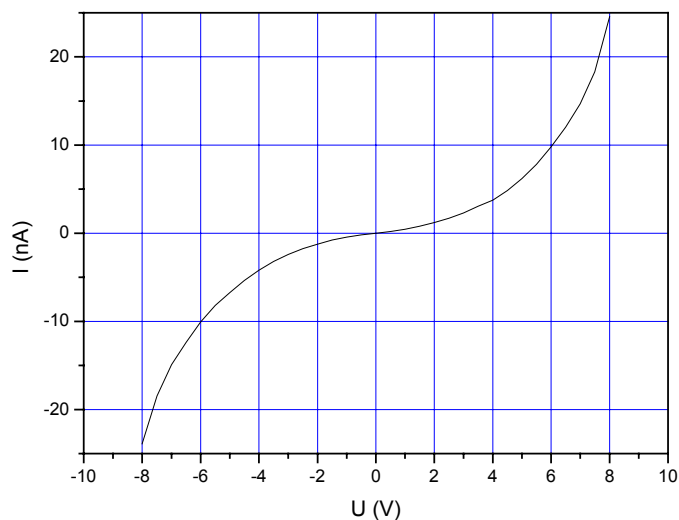
toimel atmosfääriõhus, siis võib oletada, et takistuse pikaajaline vähenemine joonisel 5.3.1 valguse mõjul atmosfääriõhus on tingitud samuti vee desorptsioonist.

Nagu järeldub eeltoodud eksperimentidest, sõltub nanotorude elektriliste karakteristikute muutumiste iseloom tugevasti valgustamise keskkonnast. Ühest küljest viitab see ebastabiilsusele nanotorude elektriliste karakteristikute käitumises, mis raskendab nende rakendamist normaalingimustel, teises küljest annab kõrgtundlikkus nende pinnale adsorbeeritud molekulide suhtes kombineerituna valguse võimega neid desorbeerida võimaluse üleminiatuursete ja efektiivsete sensorite loomiseks. Ei saa öelda, et nende probleemide lahendused on lähedal.

Lõpetuseks juhiksime tähelepanu asjaolule, et antud punktis väljaselgitatud fotodesorptsiooni protsesside vahel võib olla ka teatud seos. Nimelt näitasid viimased eksperimentid, et kasutatud vaakumi korral jääb nanotorudele seotuks osa vett. Samas jäi katsetes, kus pärast õhu väljapumpamist objekte valgustati, takistuse väärtus pärast mõningat suurenemist konstantseks. Teisalt ei taastunud seejärel hapniku sisselaskmisel täielikult takistuse väärtus, kuigi atmosfääriõhus selline taastumine sarnase ajavahemiku jooksul toimus. See mõneti vasturääkiv situatsioon viitab võimalusele et hapniku adsorptsiooni protsess (näiteks nanotorude defektidele) on seotud niiskusega, mida alati esineb atmosfääriõhus. Nagu oli märgitud punktis 5.2 tekib nanotorude tundlikkus NH_3 vastu ainult vee juuresolekul [46]. Analoogiliselt sellele võib ka oletada, et hapniku adsorptsioon nanotorude pinnal võib (osaliselt) toimuda koos lahustumisega üliõhukeses veekihi. Sellisel juhul võib muidu väikese seoseenergiaga hapnik seonduda nanotoru pinnale oluliselt tugevamini. Siiani on kindlaks tehtud vaid suhteliselt lihtsate gaasimolekulide toime nanotoru elektrilistele karakteristikutele ja gaaside koostoime probleem nanotorude pinnal nõuab enam hoolikaid uurimisi.

5.4. Nanotorude ja amorfse fluoropolümeeri baasil valmistatud komposiitkilede gaasitundlikkus

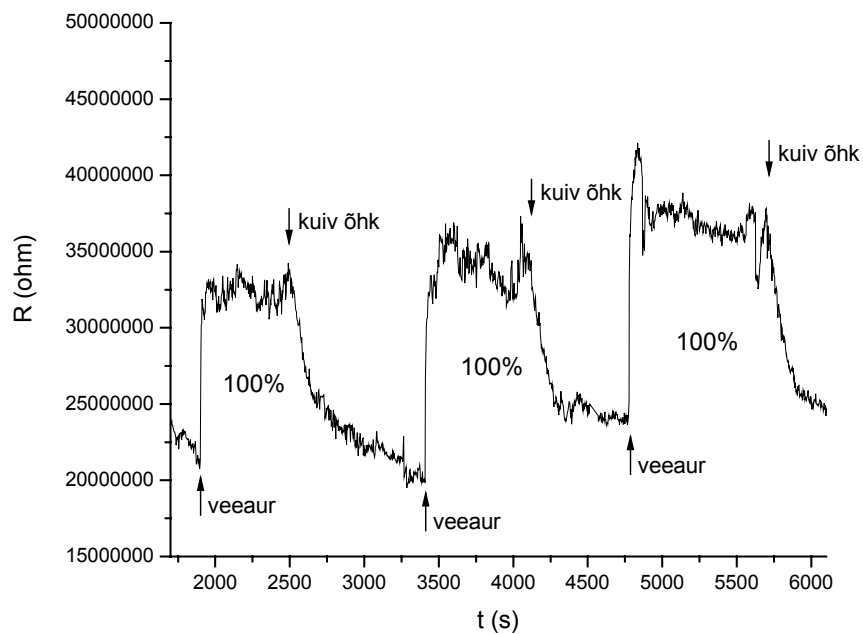
Amorfse tefloni ja süsiniku nanotorudest valmistatud komposiitkiled lubaksid suure takistuse tõttu põhimõtteliselt mõõta nii elektrijuhtivust kui ka -mahtuvust erinevates gaasikeskkondades. Seejuures tagaks komposiitmaterjali kasutamine nanotoruvõrgustiku suure stabiilsuse ja antud polümeeri suur gaasiläbilaskuvus kõrge tundlikkuse.



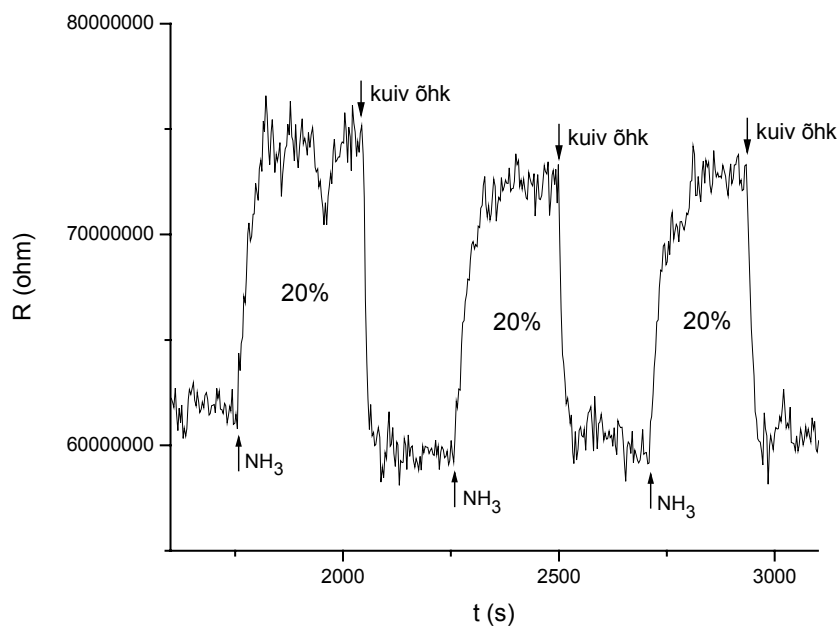
Joonis 5.4.1: Amorfse tefloni põhjal valmistatud nanotorukile volt-amper karakteristik.

Joonisel 5.4.1 on toodud nende materjalide tüüpiline volt-amper-karakteristik. On ilmne, et volt-amper karakteristik on mittelineaarne (joonis 5.4.1) ja iseloomulik mittemetallilistele materjalidele. Antud objektide takistus oli vahemikus $100 \text{ M}\Omega - 1 \text{ G}\Omega$, mis on üle kolme suurusjärgu suurem, kui eelmises punktis käsitletud madalaoomilistel kiledel.

Veeauru ja ammoniaagi mõju nende kilede elektrijuhtivusele illustreerivad joonised 5.4.2 ja 5.4.3.



Joonis 5.4.2: Amorfse tefloni põhjal valmistatud nanotoru-kile takistuse muutused veeauru mõjul. Kuiv õhk vaheldus mõõtmistel 100% veeauruga küllastatud õhuga.



Joonis 5.4.3: Ammooniumhüdrosiidi (NH_4OH) auru mõju amorfse tefloni põhjal valmistatud nanotoru-kile takistusele suhtelisel aururõhul 20%.

Esitatud tulemused näitavad, et nende objektide tundlikkus H_2O ja NH_3 suhtes on oluliselt suurem (takistuse muutus on sarnastel gaasikontsentratsioonidel 5-10 korda suurem), kui eelnevalt uuritud madalaoomilistel kiledel. Suuremat tundlikkust võib seletada asjaoluga, et kompositmaterjalis on nanotoruvõrgustik palju hõredam ja metallilised nanotorud üksi ei moodusta enam perkolatsiooni, vaid selleks on vajalik ka pooljuhtivate nanotorude osalus. Selline seletus on kooskõlas nende kilede suure elektritakistusega ning mittelineaarse volt-amper karakteristikuga. On teada, et pooljuhtivate nanotorude gaasitundlikkus võib olla väga suur – on demonstreeritud juhtivuse muutusi mitu suurusjärku [3, 13]. Seetõttu võib pooljuhtivate lülide lisamine võrgustikku koos takistuse vähenemisega oluliselt suurendada gaasitundlikkust. Kahjuks ei lubanud müratase uurida nende kilede gaasitundlikkust väga väikestel gaasikontsentratsioonidel. Pikemaajaliste fotoefektide uuringuteks nendel objektidel on samuti oluline eelnev signaal-müra suhte parandamine – selleks oleks oluline kasutada neljakontaktist mõõtmis skeemi ja teostada (sünkroondetekteeeritud) vahelduvvoolu mõõtmisi.

6. TULEMUSTE KOKKUVÕTE

Antud töös uuriti eksperimentaalselt fotoindutseeritud muutusi üheseinaliste süsiniku nanotorude baasil valmistatud kilede elektrijuhtivuses erinevates gaasides (õhk, veeaur, hapnik, lämmastik, argoon jt) ning nende segudes. Uuringuid teostati kahte tüüpi objektidel: nn nanotoru-mattidel (madalaoomilised) ja amorfse fluoropolümeeri ning nanotorude komposiitkilel (kõrgoomilised).

Katsetulemuste alusel näidati, et polaarsete molekulide (H_2O , NH_3 , etanool, atsetoon) adsorptsioon tekitab nanotoru-kile kiire (ajateguriga ~ 10 s) takistuse kasvu, ning et see protsess on pöörduv. Samal ajal jääb kuivas õhus hoitavate nanotoru-kilede takistus praktiliselt muutumatuks mittepolaarsete (O_2 , N_2 , Ar) või vähepolaarsete (CO) molekulide suhtes.

Valgustamine violetse valgusega (365 või 405 nm) atmosfääriõhus viib nanotoru-kile juhtivuse algul suhteliselt järsule vähenemisele ja seejärel aeglasemale suurenemisele. Nende protsesside ajategurid olid valguse intensiivsustel $0,5\text{--}5 \text{ mW/cm}^2$ 1-10 h suurusjärgus. Valgustamisel vaakumis toimus ainult nanotoru-kilede juhtivuse vähenemine, kusjuures pärast pikaajalist vaakumis hoidmist ja valgustamist (>2 tundi) jäi kilede takistus stabiilseks ja ei olnud edaspidi tundlik valguse suhtes. Võrreldes süstemaatiliselt reaktsioone valgustamisele erinevates gaasides ja vaakumis, näidati katseandmetele tuginedes üheselt, et juhtivuse vähenemine on tingitud hapniku fotodesorptsioonist. Kui kiireid ja pöörduvaid juhtivuse muutusi polaarsete molekulide korral seletati füüsikalise adsorptsiooniga nanotorude pinnal, siis pikaajalisi fotoprotsesse (ning neile järgnenud pöördprotsesse) seostati nanotorude defektidel või nanotorude vahelistel kontaktpindadel adsorbeerunud molekulidega. Võrdluskatsed kuivas ja niiskes argoonis ja hapnikus näitasid ka, et osa vett on nanotorukiledega suhteliselt tugevalt seotud (fotodesorbeerudes ja seejärel adsorbeerudes suhteliselt aeglaselt) ning viitasid hapniku ja vee sorptsiooni osalisele seotusele.

Nanotorudest ja amorfsest fluoropolümeerist valmistatud komposiitmaterjalide kilel tehtud esialgsed katsed näitasid, et need materjalid on oluliselt tundlikumad väikeste polaarsete molekulide suhtes.

Autor tänab Andres Stolovitšit ning Alar Gersti abi eest eksperimentide korraldamisel. Eraldi tahaks tänada juhendajat Raivo Jaanisod ja Tea Avarmaad, kellela antud töö tegemine ei oleks olnud võimalik.

7. SUMMARY

Photo-induced Changes in Electrical Conductivity of Carbon Nanotube Films in Different Gas Environments

In the present work, the effects of photo-illumination on the electrical conductance of single-wall carbon nanotube films (mats and composites with amorphous fluoropolymer) were investigated experimentally in different gases (air, water vapor, O₂, N₂, Ar) and in their mixtures.

It was shown, that the electrical conductance increases relatively rapidly (and practically reversibly) under the exposure to the water vapor or vapors of other polar molecules (NH₃, ethanol, acetone). In case of gases consisting of nonpolar (O₂, N₂, Ar) or slightly polar (CO) molecules no such effect was observed.

Photo-illumination of the films with a violet light (365 or 405 nm) in ambient atmosphere resulted in a relatively rapid increase of the resistance, followed by its relatively slow decrease. The characteristic times of these processes were in the order of 1-10 h at the illumination intensity 0,5-5 mW/cm². After degassing the films in vacuum the photo-illumination still induced an increase in the resistance. However, after prolonged pumping and illumination (>2 hours) the resistance of the films remained stable and was not further influenced by the light. By comparing the response to photo-illumination in different gas environments in a systematic way, it was clearly demonstrated, that the decrease in the conductance is due to the photo-desorption of oxygen. The fast changes in the resistance were ascribed to the physical adsorption processes on the nanotube surfaces, whereas the long-term photoprocesses (and subsequent reverse processes) were associated with the adsorption sites between the nanotubes, or on the defect sites. Experiments in dry and humid oxygen and argon showed that a part of the water has been sorbed relatively strongly, and indicated that there are seemingly cross-effects of O₂ and H₂O sorption.

Preliminary measurements were made on single-wall carbon nanotube composite materials with an amorphous fluoropolymer, which showed considerably higher gas sensitivity to small polar molecules.

8. KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

1. R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, Carbon Nanotubes-the Route Toward Applications, *Science*, 2002, **297**, 787-792.
2. J. Robertson, Realistic applications of CNTs, *Materialstoday*, 2004, 13697021, 46-52.
3. S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 1991, **354**, 56-58.
4. K. G. Ong, K. Zeng, C. A. Grime, A Wireless, Passive Carbon Nanotube-Based Gas Sensor, *IEEE Sensors Journal*, 2002, **2**, 82-88.
5. O. K. Varghese, P. D. Kichambre, D. Gong, K. G. Ong, E. C. Dickey, C. A. Grimes, Gas sensing characteristics of multi-wall carbon nanotubes, *Sensors and Actuators B*, 2001, **81**, 32-41.
6. K. S. Ahn, J. H. Kim, K. N. Lee, C. O. Kim, and J. P. Hong, Multi-Wall carbon nanotubes as a High-Efficiency Gas Sensors, *Journal of the Korean Physical Society*, 2004, **45**, 158-161.
7. L. Valentini, C. Cantalini, I. Armentano, J.M. Kenny, L. Lozzi, S. Santucci, Highly sensitive and selective sensors based on carbon nanotubes thin films for molecular detection, *Diamond and Related Materials*, 2004, **13**, 1301-1305.
8. S. Chopra, K. McGuire, N. Gothard, A. M. Rao, A. Pham, Selective gas detection using a carbon nanotube sensor, *Applied Physics Letters*, 2003, **83**, 2280-2282.
9. L. Valentini, I. Armentano, J. M. Kenny, C. Cantalini, L. Lozzi, S. Santucci, Sensors for sub-ppm NO₂ gas detection based on carbon nanotube thin films, *Applied Physics Letters*, 2003, **82**, 961-963.
10. E. S. Snow, F. K. Perkins, E. J. Houser, S. C. Badescu, T. L. Reinecke, Chemical Detection with a SingleWalled Carbon Nanotube Capacitor, *Science*, 2005, **307**, 1942-1944.
11. R. J. Chen, N. R. Franklin, J. Kong, J. Cao, T. W. Tombler, Y. Zhang, H. Dai, Molecular photodesorption from single-walled carbon nanotubes, *Applied Physics Letters*, 2001, **79**, 2258-2260.
12. L.Valentini, I. Armentano, D. Puglia, L. Lozzi, S. Santucci, J. M. Kenny, A deeper understanding of the photodesorption mechanism of aligned carbon nanotube, *Thin Solid Films*, 2004, **449**, 105-112.

13. M. Shim, G. P. Siddons, Photoinduced conductivity changes in carbon nanotube transistors, *Applied Physics Letters*, 2003, **83**, 3564-3566.
14. T. Savage, S. Bhattacharya, B. Sadanadan, J. Gaillard, T. M. Tritt, Y-P Sun, Y.Wu, S. Nayak, R. Car, N. Marzari, P.M. Ajayan, A. M. Rao, Photoinduced oxidation of carbon nanotubes, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2003, **15**, 5915–5921.
15. M. Grujicica, G. Caoa, A.M. Raob, T.M. Tritt, S. Nayak, UV-light enhanced oxidation of carbon nanotubes, *Applied Surface Science*, 2003, **214**, 289–303.
16. D. W. Steuerman, A. Star, R. Narizzano, H. Choi, R. S. Ries, C. Nicolini, J. Fraser Stoddart, J. R. Heath, Interactions between Conjugated Polymers and Single Walled Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 3124-3130.
17. A. Star, Y. Lu, K. Bradley, G. Grulner, Nanotube Optoelectronic Memory Device, *Nano Letters*, 2004, **4**, 1587-1591.
18. С. Ф. Борисов, Межфазная граница газ–твердое тело: структура, модели, методы исследования, 2001, (http://verkhoturys.eunnet.net/win/metod_materials/borisov/)
19. U. Palm, V. Past, Füüsikaline keemia, Tallinn, 1974, 501 lk.
20. H. Ulbricht, J. Kriebel, G. Moos, T. Hertel, Desorption kinetics and interaction of Xe with singlewall carbon nanotube bundles, *Chemical Physics Letters*, 2002, **363**, 252–260.
21. H. Ulbricht, G. Moos, T. Hertel, Physisorption of molecular oxygen on single-wall carbon nanotube bundles and graphite, *Physical Review B*, 2002, **66**, 075404.
22. M. E. Akopyan, Molecular photoinduced processes on the gas-solid boundary, *Соровский Образовательный журнал: Физика*, 1999, **2**, 115-120.
23. I. V. Zolotukhin, Carbon nanotubes, *Соровский Образовательный журнал: Физика*, 1999, **3**, 111-115.
24. A. Rubio, Nanocomposite Tubules A New Class of Materials from Theory, *Condensed Matter News*, 1997, **6**, 6-18.
25. X. Wang, Z. Hu, Q. Wu, Y. Chen, Low-temperature catalytic growth of carbon nanotubes under microwave plasma assistance, *Catalysis Today*, 2002, **72**, 205–211.
26. P. J. F. Harris, Carbon nanotubes and related structures, Cambridge University Press, Cambridge, 2001, 294 lk.

27. R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Electronic structure of chiral graphene tubules, *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**, 2201-2206.
28. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, Science of fullerenes and carbon nanotubes: Their Properties and Applications, Academic Press, San Diego, 1996, 965lk.
29. S. Peng, K. Cho, P. Qi, H. Dai, Ab initio study of CNT NO₂ gas sensor, *Chemical Physics Letters*, 2004, **387**, 271-276.
30. H. Changa, Jae Do Lee, Adsorption of NH₃ and NO₂ molecules on carbon nanotubes, *Applied Physics Letters*, 2001, **79**, 3863-3865.
31. J. Zhao, A. Buldum, J. Han, J. P. Lu, Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles, *Nanotechnology*, 2002, **13**, 195-200.
32. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Diameter Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes, *Science*, 1997, **275**, 187-191.
33. C. P. Poole, H. C. Berkowitz, F. J. Owens, Introduction to nanotechnology, John Wiley & Sons, New Jersey, 2003, 400 lk.
34. Y. Saito, K. Nishikubo, K. Kawabata, T. Matsumoto, Carbon nanocapsules and single-layered nanotubes produced with platinum-group metals (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) by arc discharge, *J. Appl. Phys.*, 1992, **80**, 3062-3067.
35. Z. J. Kosakovskaja, L. A. Chernozatonskii, E. A. Fedorov, Nanofilament carbon nanostructures, *JEPT Letters*, 1992, **56**, 26.
36. T. Guo, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. Tomanek, D. T. Colber, R. E. Smalley, Self assembly of tubular fullerenes, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 10694-10697.
37. P. J. F. Harris, S. C. Tsang, J. B. Claridge, M. L. H. Green, High-resolution electron microscopy studies of a microporous carbon produced by arc-evaporation, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1994, **90**, 2799.
38. Володин А.А, Фурсиков П.В., Тарасов Б.П., Синтез углеродных наноструктур пиролизом C₂H₄ на порошках LaNi₅, *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*, 2002, **6**, 34-36.

39. Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J. M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J. R. Reynolds, D. B. Tanner, A. F. Hebard, A. G. Rinzler, Transparent, Conductive Carbon Nanotube Films, *Science*, 2004, **305**, 1273-1276.
40. J. Kong, C. Zhou, A. Morpurgo, H. T. Soh, C. F. Quate, C. Marcus, H. Dai, Synthesis, integration, and electrical properties of individual single-walled carbon nanotubes, *Appl. Phys. A*, 1999, **69**, 305–308.
41. L. Hu, D. S. Hecht, and G. Gruener, Percolation in Transparent and Conducting Carbon Nanotube Networks, *Nano Letters*, 2004, **0**, A-E.
42. M. Stadermann, S. J. Papadakis, M. R. Falvo, J. Novak, E. Snow, Q. Fu, J. Liu, Y. Fridman, J. J. Boland, R. Superfine, S. Washburn, Nanoscale study of conduction through carbon nanotube networks, *Physical Review B*, 2004, **69**, 201402-1 - 201402-3.
43. M. S. Fuhrer, J. Nygård, L. Shih, M. Forero, Young-Gui Yoon, M. S. C. Mazzoni, Hyoungh Joon Choi, Jisoon Ihm, Steven G. Louie, A. Zettl, and Paul L. McEuen, Crossed Nanotube Junctions, *Science*, 2000, **288**, 494-497..
44. R. Pati, Y. Zhang, S. K. Nayaka, Effect of H₂O adsorption on electron transport in a carbon nanotube, *Applied Physics Letters*, 2002, **81**, 2638-2640.
45. A. Zahab, L. Spina, P. Poncharal, Water-vapor effect on the electrical conductivity of a single-walled carbon nanotube mat, *Physical Review B*, 2000, **62**, 10000-10003.
46. K. Bradley, J. P. Gabriel, M. Briman, A. Star, G. Gruener, Charge Transfer from Ammonia Physisorbed on Nanotubes, *Physical Review Letters*, 2003, **91**, 218301-1 - 218301-4.
47. H. E. Romero, G. U. Sumanasekera, S. Kishore, P. C. Eklund, Effects of adsorption of alcohol and water on the electrical transport of carbon nanotube bundles, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2004, **16**, 1939–1949.
48. P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl, Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes, *Science*, 2000, **287**, 1801-1804.
49. T. Savage, S. Bhattacharya, B. Sadanadan, J. Gaillard, T. M. Tritt, Y-P. Sun, Y. Wu, S. Nayak, R. Car, N. Marzari, P. M. Ajayan, A. M. Rao, Photoinduced oxidation of carbon nanotubes, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2003, **15**, 5915–5921.

50. M. Grujicica, G. Caoa, A. M. Raob, T. M. Tritt, S. Nayak, UV-light enhanced oxidation of carbon nanotubes, *Applied Surface Science*, 2003, **214**, 289–303.
51. H. E. Romero, K. Bolton, A. Rosen, P. C. Eklund, Atom Collision–Induced Resistivity of Carbon Nanotubes, 2005, *Science*, **307**, 89-93.
- 52.** K. G. Ong, C. A. Grimes, Short-channel effects in contact-passivated nanotube chemical sensors, *Smart Mater. Struct.*, 2000, **9**, 3821-3823.