

**Nanomanipulaatioon ja elektronimikroskopiaan perustuva  
hiilinanoputkien käsittelymenetelmä**

**Saku Palanne**

Pro gradu -tutkielma  
Jyväskylän yliopisto, Fysiikan laitos

29.9.2008

Ohjaajat: Timo Sajavaara

Kai Arstila

## Tiivistelmä

Tässä tutkimuksessa kehitettiin elektronimikroskopiaan ja nanomanipulaatioon perustuva menetelmä, jonka avulla hiilinanoputkia voidaan poimia halutuista paikoista ja sijoittaa ne ennalta valittuihin kohteisiin myöhempää analyysiä varten. Tällä menetelmällä hiilinanoputkista valmistettiin näytteitä TEM-AFM- ja Raman-analyysiin ja samalla tehtiin tutkittavien kohteiden SEM-kuvantaminen. Menetelmä säästi huomattavasti aikaa hiilinanoputkien myöhemmissä analyysivaiheissa ja mahdollisti eri analyysimenetelmien avulla saatujen tuloksien vertailun. Tutkimuksessa kehitettiin myös menetelmä yksittäisten hiilinanoputkien tarkkaan kiinnittämiseen ja tarkasteltiin yksiseinäisten hiilinanoputkien käyttäytymistä SEM-kuvantamisen aikana. Lisäksi tässä tutkielmassa on kuvattu lyhyesti hiilinanoputkien historia, ominaisuudet, valmistusprosessit sekä tutkimuksessa käytetyt analyysimenetelmät.

# Sisältö

<b>1</b>	<b>Johdanto</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Hiilinanoputki</b>	<b>3</b>
2.1	Historia . . . . .	3
2.2	Rakenne ja ominaisuudet . . . . .	7
2.2.1	Rakenne . . . . .	7
2.2.2	Mekaaniset ominaisuudet . . . . .	9
2.2.3	Sähköiset ominaisuudet . . . . .	11
2.2.4	Lämmönjohtavuus . . . . .	12
2.3	Valmistus . . . . .	12
2.3.1	Kaaripurkaus . . . . .	12
2.3.2	Laserhöyrystys . . . . .	15
2.3.3	Kemiallinen kaasupinnoitus . . . . .	16
2.3.4	Kasvumalli . . . . .	18
2.4	Sovellukset . . . . .	20
<b>3</b>	<b>Analyysimenetelmät</b>	<b>23</b>
3.1	Elektronimikroskopia . . . . .	23
3.1.1	Pyyhkäisyelektronimikroskooppi . . . . .	24
3.1.2	Läpäisyelektronimikroskooppi . . . . .	25
3.2	Atomivoimamikroskopia . . . . .	25
3.3	Nanoprober . . . . .	26
3.3.1	Manipulaattorit ja näytepöytä . . . . .	27
3.3.2	Virtamittausyksiköt, tippien pyöritys ja volframtipit . . . . .	28
3.3.3	Pyyhkäisyelektronimikroskooppi ja mittausyksikkö . . . . .	29
<b>4</b>	<b>Hiilinanoputkien manipulointi</b>	<b>30</b>
4.1	Elektronisuihkuhitsaus . . . . .	31
4.2	Hiilinanoputkien poimiminen . . . . .	33

4.2.1	Pystysuorat moniseinäiset hiilinanoputket . . . . .	33
4.2.2	Vaakasuorat yksiseinäiset hiilinanoputket . . . . .	34
4.2.3	Hiilinanoputket katalyyttipulverissa . . . . .	39
4.3	Hiilinanoputkien sijoittaminen . . . . .	40
<b>5</b>	<b>Hiilinanoputkien analyysi</b>	<b>44</b>
5.1	Hiilinanoputkien pyyhkäisyelektronimikroskopia . . . . .	44
5.2	Sähköiset mittaukset . . . . .	48
5.3	Läpäisyelektronimikroskopia . . . . .	50
5.3.1	Katalyytin vaikutuksen tutkiminen . . . . .	50
5.3.2	Mahdolliset yksiseinäiset hiilinanoputket . . . . .	52
5.4	Atomivoimamikroskopia . . . . .	53
<b>6</b>	<b>Yhteenveto</b>	<b>56</b>

# 1 Johdanto

*”These nanotubes are so beautiful that they must be useful for something.”*

-Richard Smalley

Jo muinaiset ristiretkeläiset hyödynsivät tietämättään hiilinanoputkia (engl. Carbon Nanotube, CNT). Neuvostoliittolaiset tiedemiehet näkivät niitä ensi kertaa 1950-luvulla. 1990-luvun alussa niitä onnistuttiin valmistamaan tarkoituksellisesti. Vuonna 2008 hiilinanoputket ovat yksi luonnontieteiden kuumimmista tutkimusaloista.

Hiilinanoputkien mekaaniset ominaisuudet ovat parempia kuin tämän päivän kehittyneimpien komposiittimateriaalien. Niitä voi myös kuvailla yksiulotteiseksi johteiksi, joiden sähkönjohtavuus on jopa useita kertaluokkia suurempi kuin parhailla nykyisillä johteilla. Lisäksi niiden lämmönjohtavuus, optiset, kemialliset ja useat muut ominaisuudet ovat ennennäkemättömiä. Prototyyppejä transistoreista, sensoreista, vetysäiliöistä, muistipiireistä ja useista muista laitteista, jotka hyödyntävät hiilinanoputkien erityisiä ominaisuuksia on jo esitelty. Lisäksi hiilinanoputkilla on varmasti tulevaisuudessa aivan uudenlaisia sovelluksia, joita ei ole mahdollista toteuttaa tämän päivän tekniikoilla ja materiaaleilla. Hiilinanoputkia on tutkittu vasta vajaat kaksi vuosikymmentä ja ensimmäiset tuotteet ovat markkinoilla, mutta suurista panostuksista huolimatta useimmat sovellukset ovat yhä prototyyppien ja ideoiden tasolla. Tuleeko hiilinanoputkista tulevaisuudessa puolijohteidenkin keksimistä suurempi läpimurto vai jäävätkö ne vain tähdenlennoksi — se selvinnee lähivuosina.

Yksi hiilinanoputkien hyödyntämiseen liittyvistä ongelmista on nanoputkien rakenteen ja ominaisuuksien analysointi. Ennen kuin hiilinanoputkia voidaan todella alkaa hyödyntämään erilaisissa sovelluksissa, tulee niiden rakenne ja ominaisuudet sekä näihin vaikuttavat tekijät selvittää tarkoin. Useita teoreettisia malleja ja käytännön toimintatapoja hiilinanoputkien analysoimiseen onkin kehitetty, mutta tulokset ovat edelleen jos eivät ristiriitaisia, niin usein ainakin tulkinnanvaraisia [1].

Tässä työssä on esitelty menetelmä, jonka avulla hiilinanoputkia voidaan analysoida. Menetelmä on kehitetty belgialaisessa mikroelektroniikan tutkimuslaitoksessa IMECissä (Interuniversity Microelectronics Centre), jossa tehtiin muutama vuosi sitten yhteenveto mahdollisista ensimmäisistä hiilinanoputkia hyödyntävistä tulevaisuuden sovelluksista. Yhteenvedon lopputuloksena oli, että ensimmäisiä kehittyneitä sovelluksia tulisi mahdollisesti olemaan kuparin korvaaminen elektroniikan

komponenttien sisäisissä johtimissa hiilinanoputkilla [2, 3]. Tätä tarkoitusta varten yksittäisiä hiilinanoputkia tai nanoputkinippuja halutaan kasvattaa pienissä, pystysuorissa kontaktirei'issä, joita kutsutaan vioiksi (engl. via). Tavoitteena on valmistaa tiheitä alueita hyvin johtavia, rakenteeltaan virheettömiä, pienihalkaisijaisia ja korkealaatuisia hiilinanoputkia. Tarkoituksena on myös ymmärtää nanoputkien kasvumekanismeihin vaikuttavia tekijöitä ja optimoida koko valmistusprosessi.

Jotta eri mekanismien vaikutusta valmistettuihin hiilinanoputkiin voitaisiin tutkia, nanoputkia pitää pystyä tutkimaan useilla erilaisilla analyysimenetelmillä. Lisäksi menetelmiä tulisi voida verrata keskenään, eli useita eri analyysimenetelmiä pitäisi pystyä soveltamaan samoihin yksilöllisiin hiilinanoputkiin. Juuri tähän tarkoitukseen kehitettiin tässä työssä esitelty hiilinanoputkien poimi ja sijoita -menetelmä (engl. pick-and-place, p&p).

Nanomanipulaatioon ja elektronimikroskopiaan perustuvaa hiilinanoputkien käsittelymenetelmää testattiin ensimmäisen kerran IMECissä moniseinäisillä hiilinanoputkilla vuonna 2006, jolloin valmistettiin ensimmäinen näyte läpäisyelektronimikroskopiaa (engl. Transmission Electron Microscopy, TEM) varten. Menetelmä osoittautui lupaavaksi ja tämän työn kokeellisen osion, joka suoritettiin IMECissä syksyn 2007 aikana, tarkoituksena oli kehittää ja arvioida tätä menetelmää sekä testata soveltuvuutta näytteiden valmistamiseen muita analyysimenetelmiä varten. Lisäksi tarkoituksena oli arvioida ja testata menetelmän soveltuvuutta yksi- ja pienihalkaisijaisiin moniseinäisiin hiilinanoputkiin.

Tässä työssä on esitelty, kuinka hiilinanoputkia voidaan poimia tarkasti erilaisten näytteiden eri kohdista ja asettaa tarkasti ennalta valittuun paikkaan sähköistä karakterisointia, elektroni- ja atomivoimamikroskopiaa (engl. Atomic Force Microscopy, AFM) ja Raman-analyysia varten. Myös näiden menetelmien avulla saatuja tuloksia on arvioitu.

Tutkielman toisessa kappaleessa on kuvattu hiilinanoputkien historia, esitelty lyhyesti ominaisuuksia ja valmistusmenetelmiä sekä muutamia mahdollisia käytännön sovelluksia. Työssä käytetyt analyysimenetelmät sekä manipulointiin käytetty laitteisto, nanoprobeer, on esitelty kappaleessa kolme. Työn kokeellinen osio, eli hiilinanoputkien p&p -menetelmä on esitelty neljännessä kappaleessa. Viides kappale sisältää p&p -menetelmän mahdollistamia tuloksia hiilinanoputkien elektroni- ja atomivoimamikroskopiasta sekä sähköisestä karakterisoinnista. Viimeisessä kappaleessa on arvioitu työn onnistumista ja mahdollisia tulevaisuuden haasteita.

## 2 Hiilinanoputki

### 2.1 Historia

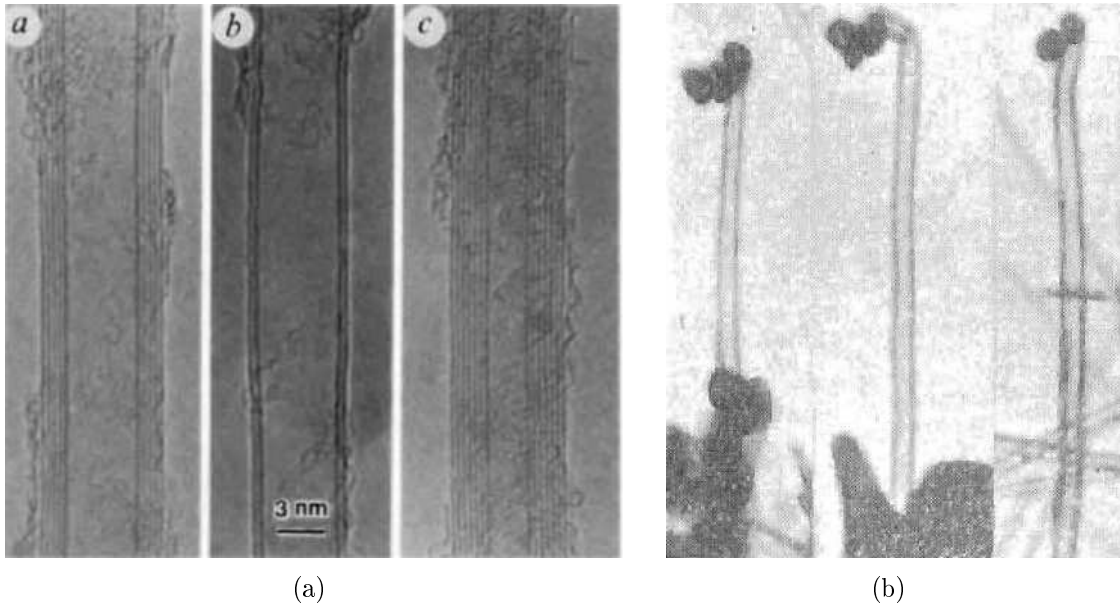
Hiilinanoputkia on todennäköisesti onnistuttu valmistamaan ensimmäistä kertaa jo satoja vuosia sitten. Kun keskiaikaisten ristiretkeläisten käyttämää Damaskoksen teräksestä taottua miekkaa tutkittiin elektronimikroskopian ja röntgensironnan avulla, siitä löydettiin moniseinäisiä hiilinanoputkia [4] sekä nanojohtoja [5]. Damaskoksen miekat tunnettiin keskiajalla kestävyydeltään ja terävyydeltään ylivertaisina. Miekkojen valmistuksessa käytetty tekniikka kehittyi todennäköisesti Intiassa 300-luvulla ja levisi sieltä hitaasti Lähi-itään. Varsinaiset Damaskoksen miekat on todennäköisesti valmistettu Damaskoksessa, Syyriassa vuosien 900 ja 1750 välisenä aikana. Eurooppalaiset sepät eivät kuitenkaan kyenneet jäljittelemään valmistusprosessia ja valmistustekniikka painui unholaan 1700-luvun loppuun mennessä. Näin ollen varmaa tietoa valmistusmenetelmistä ei ole saatu. On kuitenkin todennäköistä, että muinaiset sepät onnistuivat valmistamaan hiilinanoputkia takoessaan aikakautensa terävimpiä ja kestävimpiä miekkoja. Mahdotonta hiilinanoputkien valmistaminen ilman laboratorio-olosuhteita ei ole, sillä esimerkiksi vuonna 2005 Kang ym. valmistivat moniseinäisiä hiilinanoputkia ruohosta [6].

Ensimmäinen askel kohti hiilinanoputkien todellista löytymistä otettiin vuonna 1985, kun Harold Kroto, Robert Curl ja Richard Smalley onnistuivat ensimmäisinä löytämään hiilien pallomaisen muodon, C<sub>60</sub>-fullereenin [7]. Tämä löydös palkittiin vuonna 1996 kemian Nobel-palkinnolla. Seuraava merkittävä askel otettiin vuonna 1990, kun Donald Huffman ja Wolfgang Krätschmer kehittivät kaaripurkausmenetelmään perustuvan tavan valmistaa fullereeneja makroskooppisia määriä [8].

Kirjallisissa lähteissä hiilinanoputkien löytäjäksi mainitaan useimmiten Sumio Iijima ja löytövuodeksi 1991. Vuonna 1991 ilmestyi *Nature*ssa Iijiman artikkeli ”Helical Microtubules of Graphitic Carbon” [9]. Tässä artikkelissa hän ilmoitti soveltaneensa Huffmanin ja Krätschmerin kehittämää menetelmää [8] ja esitti löytäneensä grafiittisesta hiilestä muodostuneita, 2–50 samankeskisestä kerroksesta koostuvia mikroputkia, joiden läpimitta vaihteli 4 ja 30 nm:n välillä (kuva 1a). Iijima ilmoitti myös eri kerrosten väliseksi etäisyydeksi hiilinanoputkille ja grafiitille tyypillisen 0,34 nm sekä esitti, että putket eivät ole rullalle käärittyjä grafeenilevyjä, vaan sisäkkäisiä ja saumattomia. Sumio Iijimaa ja vuotta 1991 pidetäänkin useimmissa kirjallisissa lähteissä moniseinäisten hiilinanonanoputkien löytäjänä ja löytöhetkenä.

Todennäköisimmin ensimmäiset kuvat (kuva 1b) ja julkaisun mahdollisista hiilinanono-

putkista esittivät kuitenkin venäläiset Radushkevich ja Lukyanovich Soviet Journal of Physical Chemistry lehdessä vuonna 1952. He kuvasivat päällekkäisistä hiilikerroksista koostuvia onttoja putkia, joiden halkaisija oli noin 50 nm [10]. Kylmän sodan aikainen, venäjänkielinen raportti ei kuitenkaan herättynyt suurta huomiota tiedemaailmassa ja tulokset painuivat unholaan melkein 50 vuodeksi.



Kuva 1: (a) TEM-kuvia Iijiman vuonna 1991 valmistamista moniseinäisistä hiilinanoputkista [9]. (b) TEM-kuva mahdollisista moniseinäisistä hiilinanoputkista Radushkevichin ja Lukyanovichin julkaisusta vuodelta 1952 [10]. Kuvan suurennos on 20 000.

Todisteeksi hiilinanoputkien löytymisestä on esitetty muitakin varhaisempia tutkimuksia. Esimerkiksi Oberlin, Endo ja Koyama esittivät vuonna 1976 ilmestyneessä julkaisussa [11] todisteita, jotka voidaan jälkikäteen tulkita hiilinanoputkiksi, joskin kuvien epätarkkuus ja niissä esiintyvien putkien suuri koko tekevät löydöstä kiistanalaisen. Myös Endon vuonna 1988 ilmestyneessä hiilikuituja koskevassa artikkelissa mainitaan hiilikuidun akselilla esiintyvä, yksittäisistä hiilikerroksista koostuva ontto putki, jonka halkaisija on noin 10 nm [12]. Raportissa esitetyt kuvat ovat kohtuullisen korkealaatuisia ja osa niissä esiintyvistä rakenteista voidaan tulkita hiilinanoputkiksi. Raportissa esitellään myös malli putkien kasvulle. Endo tosin esittää putkien rakenteen olevan rullatun grafeenilevyn kaltainen, ei saumaton sylinteri. Näin ollen rakenne ei ole hiilinanoputkille tyypillinen. Tässäkin tapauksessa kirjoittaja esittää siis ristiriitaisia viittauksia mahdollisiin hiilinanoputkiin ja niiden rakenteeseen ja näin ollen todisteet voidaan tulkita usealla tavalla.



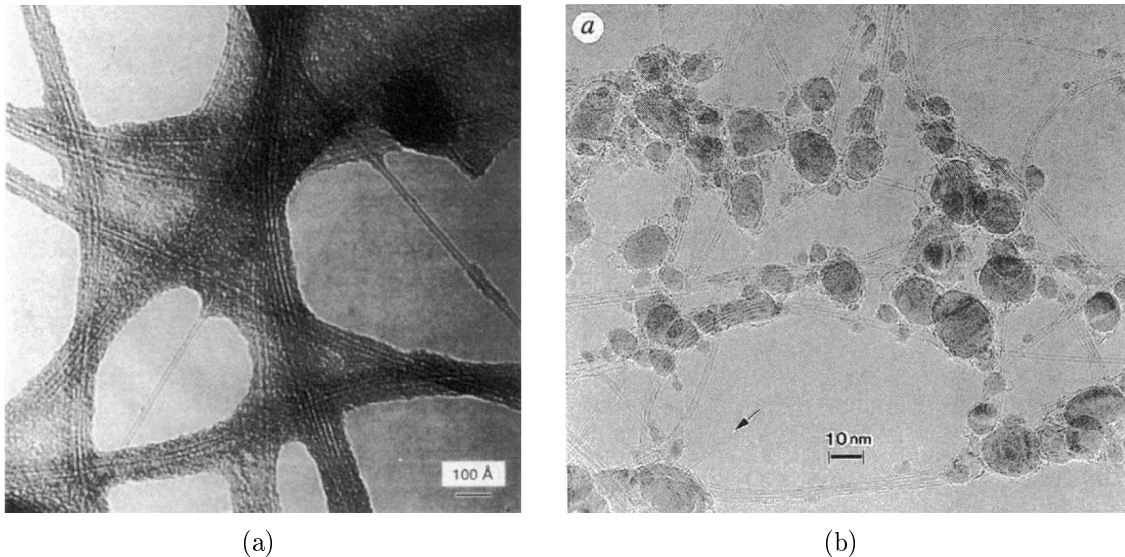
Sekä tässä tapauksessa että muissakin tutkimuksissa viittaukset hiilinanoputkien löytymiseen ennen vuotta 1991 on esitetty jälkikäteen. Sumio Iijima oli ensimmäinen, joka ilmoitti selkeästi löytäneensä hiilestä koostuvia, saumattomia ja onttoja sylinterimäisiä rakenteita, joiden koko ja ominaisuudet vastasivat hiilinanoputkia. Täten häntä voidaan lähes kiistatta pitää hiilinanoputkien löytäjänä.

Vuonna 1992 Jose-Yacaman ym. onnistuivat ensimmäisinä valmistamaan moniseinäisiä hiilinanoputkia kemiallisen kaasupinnoitusprosessin avulla käyttäen katalyyttinä rautaa ja prosessikaasuna asetyleenia. Ryhmä onnistui kasvattamaan putkia, joiden pituus oli jopa  $50 \mu\text{m}$  ja halkaisija vaihteli 5 ja  $50 \text{ nm:n}$  välillä. [13] Kappaleessa 2.3 on esitelty tarkemmin eri valmistusmenetelmiä ja niiden historiaa.

Ennen yksiseinäisten hiilinanoputkien löytymistä niiden olemassaolo ja sähköiset ominaisuudet osattiin ennustaa teoreettisten laskelmien avulla. Vuonna 1992 ilmestyi kolme artikkelia, joissa arvioitiin teoreettisesti yksiseinäisten hiilinanoputkien sähkönjohtavuutta. Näistä ensimmäiseksi on päivätty Mintmiren ym. julkaisu. Ryhmä kutsui tutkimiaan rakenteita fullereeni-putkiksi (engl. Fullerene Tubules). He ottivat laskelmiensa lähtökohdaksi fullereenin ja päätyivät tulokseen, jossa tälläisten rakenteiden sähkönjohtavuus oli hyviä metallisia johteita vastaava [14]. Hamada ym. lähtivät samoista alkuasetelmistä ja kutsuivat raportissaan kohteitaan grafiittiseksi mikroputkiksi (engl. Graphitic Microtubules) ja olettivat putkien olevan yhdestä atomikerroksesta koostuvia, rullalle käärittyjä grafiittilevyä. He arvioivat myös kiraliteetin ja halkaisijan vaikutusta sähkönjohtavuuteen ja päätyivät jakamaan putket suhteessa  $1/3 : 2/3$  metallisiin ja puolijohteisiin. Myös he päätyivät siihen tulokseen, että ns. metallisten putkien sähkönjohtavuus olisi metalleja vastaava [15]. Samana vuonna myös Saito ym. julkaisivat raportin, jossa putket jaettiin samassa suhteessa kuin Hamada ym. metallisiin ja puolijohteisiin. Ryhmä myös nimitti tietyn kiraliteetin omaavia putkia nykyisin vakiintuneilla termeillä armchair ja zigzag. He kuvasivat lisäksi putkien rakennetta kiraalisuusvektorilla  $C_h$  ja ehdottivat niillä olevan mahdollista käyttöä puolijohteita hyödyntävissä laitteissa [16]. Näiden kaikkien kolmen ryhmän voitiin myöhemmin osoittaa olleen oikeassa ja yksiseinäisten hiilinanoputkien olemassaolo ja joitakin ominaisuuksia onnistuttiin siis ennustamaan teoreettisesti ennen putkien varsinaista löytymistä.

Vuoden 1993 kesäkuun Naturessa ilmestyi kaksi toisistaan riippumatonta artikkelia. Toinen oli Iijiman ja Ichihashin julkaisu ”Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter” [17] ja toinen Bethunen ym. artikkeli ”Cobalt catalyst growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls” [18]. Molemmissa artikkeleissa kirjoittajat raportoivat löytäneensä yksiseinäisiä hiilinanoputkia. Sekä Iijima että Bethune käyt-

tivät putkien valmistamiseen Krätschmerin ym. fullereenien valmistuksessa käyttämää kaaripurkausmenetelmää [8]. Iijima käytti katalyyttinä rautaa ja prosessikaasuna argonin ja metaanin sekoitusta, kun taas Bethune käytti kobolttia ja heliumia. Bethunen havaitsemat hiilinanoputket (kuva 2a) olivat kaikki halkaisijaltaan 1,2 nm. Iijiman hiilinanoputkien (kuva 2b) halkaisijat sen sijaan vaihtelivat 0,7 ja 1,7 nm:n välillä, piikittyen kuitenkin lukemiin 0,8 ja 1,05 nm. Molemmat ryhmät ilmoittivat löytäneensä ainoastaan yksiseinäisiä hiilinanoputkia. Iijiman artikkeli on päivätty vastaanotetuksi huhti- ja Bethunen toukokuussa. Näin ollen yksiseinäisten hiilinanoputkien löytäjäksi useimmissa kirjallisissa lähteissä mainitaan Sumio Iijima. Vuotta 1993 voidaan kuitenkin pitää näiden artikkelien perusteella yksiseinäisten hiilinanoputkien löytymisvuonna.



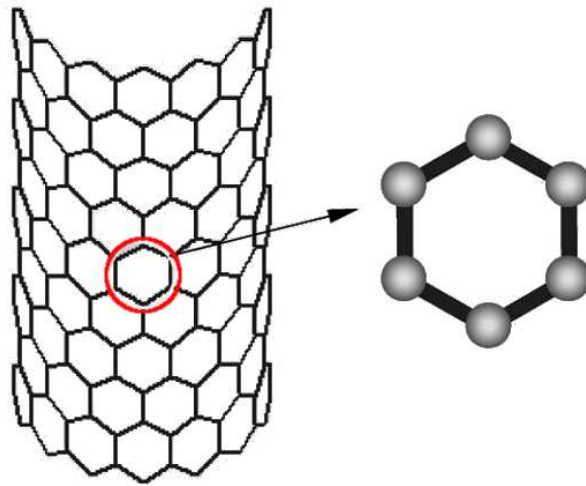
Kuva 2: (a) TEM-kuva yksiseinäisistä hiilinanoputkista Bethunen ym. julkaisusta vuodelta 1993 [18]. (b) TEM-kuva yksiseinäisistä hiilinanoputkista Iijiman ym. julkaisusta vuodelta 1993 [17].

Alunperin hiilinanoputkista kiinnostuttiin niiden kapillaariominaisuuksien vuoksi ja niille arveltiin löytyvän vastaavaa käyttöä kuin muutamaa vuotta aiemmin löytyneille fullereeneille. Hiilinanoputkien tutkimus sai kuitenkin lisää vauhtia 90-luvun loppupuolella, kun putkien ennennäkemättömät ominaisuudet alkoivat hiljalleen selvitä.

## 2.2 Rakenne ja ominaisuudet

### 2.2.1 Rakenne

Yksiseinäisiä hiilinanoputkia voidaan kuvailla yhden atomikerroksen paksuisesta hiilikerroksesta, grafeenista käärityiksi saumattomiksi sylintereiksi. Grafeenissa ja hiilinanoputkissa hiiliatomit ovat järjestäytyneet kuusikulmioiksi (kuva 3) ja atomien välillä vaikuttavat vahvat kovalenttiset  $\sigma$ -sidokset sekä heikkommat  $\pi$ -sidokset. Yksiseinäisten hiilinanoputkien halkaisija on yleensä 0,4–2 nm. Moniseinäiset hiilinanoputket koostuvat useasta tällaisesta sisäkkäisestä sylinteristä ja niiden halkaisija vaihtelee normaalisti välillä 2–30 nm.



Kuva 3: Hiilinanoputki syntyy käärittäessä grafeenilevy sylinteriksi [19].

Hiiliatomilla on kuusi elektronia, joista kaksi sijoittuu  $1s$  orbitaalille. Loput elektronit sijaitsevat  $sp^2$  ja  $sp^3$  orbitaaleilla. Grafiitissa kolme uloimman kuoren elektronia sijoittuu  $sp^2$  hybridiorbitaalille ja muodostaa kolme tasossa olevaa  $\sigma$  sidosta ja jäljelle jäävä elektroni muodostaa tasosta poispäin olevan  $\pi$  sidoksen. Tämä luo heksagonaalisen tasoverkon, joiden välillä vaikuttavat Van der Waals -voimat pitävät tasot yhdensuuntaisina ja tasojen välimatkan 0,34 nm:ssä. Hiilinanoputkessa jokainen hiiliatomi muodostaa kovalenttisen siteen kolmen lähimmän atomin kanssa ja neljäs elektroni siirtyy  $sp^3$  orbitaalille. Putken kaarevuudesta johtuen  $\sigma$ -sidokset eivät ole täysin tason suuntaisia ja  $\pi$ -sidokset delokalisoitunut putken ulkopuolelle.

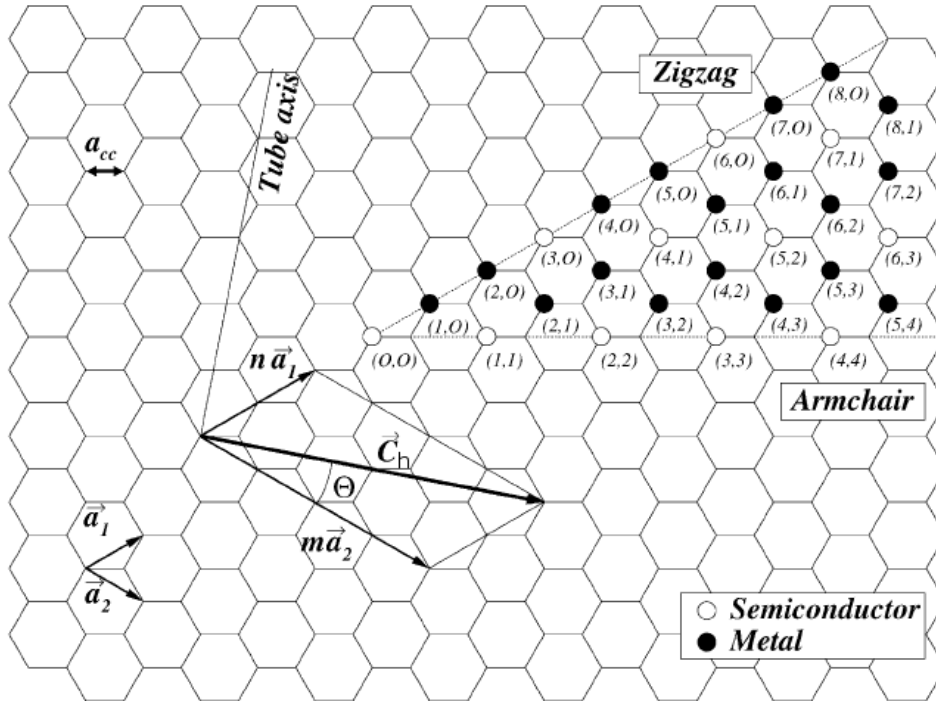
Hiilinanoputken rakenne ja sidokset tuottavat niille erityislaatuisia mekaanisia, sähköisiä, optisia ja kemiallisia ominaisuuksia. Osa näistä ominaisuuksista on

edelleen selvittämättä tai niiden vaikutukset ovat epäselviä. Hiilinanoputkilla on kuitenkin useita ominaispiirteitä, jollaisia ei aikaisemmin ole löydetty mistään rakenteista tai materiaaleista.

Yksiseinäiset hiilinanoputket voidaan jakaa kolmeen luokkaan — armchaireiksi, zigzageiksi ja kiraalisiksi — sen mukaan, kuinka grafeenikerros on kääritty. Ne voidaan määrittellä kiraalisuusvektorin  $\mathbf{C}_h$  avulla:

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m), \quad (1)$$

missä  $n$  ja  $m$  ovat kokonaislukuja ja  $\mathbf{a}_1$  sekä  $\mathbf{a}_2$  yksikkövektoreita (kuva 4). Kun  $m = 0$ , hiilinanoputkia kutsutaan zigzageiksi ja kun  $n = m$  armchaireiksi. Kaikkia muita yksiseinäisiä hiilinanoputkia sanotaan kiraalisiksi. (kuva 5)



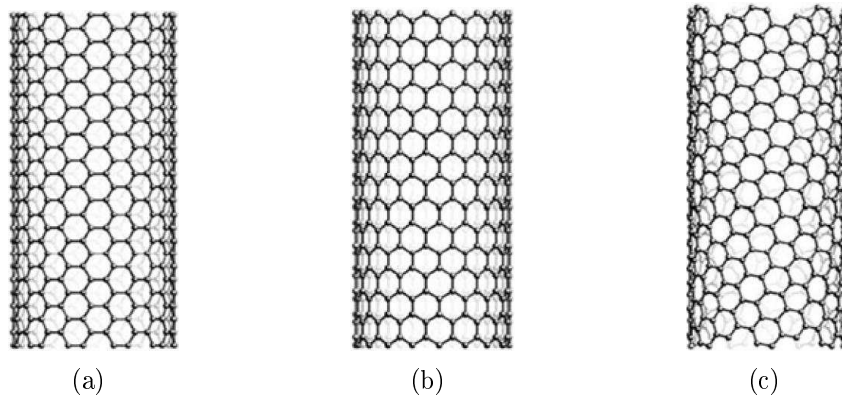
Kuva 4: Hiilinanoputken kiralliteetti  $(n,m)$  [1]

Kiraalisuuskulma  $\alpha$  on vektoreiden  $\mathbf{C}_h$  ja  $\mathbf{a}_1$  välinen kulma ja  $0^\circ \leq \alpha \leq 30^\circ$  on voimassa aina putken heksagonaalisesta rakenteesta johtuen. Armchair nanoputkille  $\alpha = 0^\circ$  ja zigzageille  $\alpha = 30^\circ$ .

Nanoputken halkaisija  $d$  voidaan määrittää seuraavasti [16, 20]:

$$d = \frac{\sqrt{3}}{\pi} a_{c-c} (m^2 + mn + n^2)^{1/2}, \quad (2)$$

missä  $a_{c-c} = 0,142$  nm on hiiliatomien etäisyys grafeenitasossa ja  $n$  ja  $m$  kuten edellä. [15, 16, 20]



Kuva 5: (a) (11, 11) Armchair, (b) (18, 0) zigzag ja (c) (14, 7) kiraalinen yksiseinäinen hiilinanoputki [20]

### 2.2.2 Mekaaniset ominaisuudet

Määritettäessä hiilinanoputkien mekaanisia ominaisuuksia tulee ottaa huomioon putken säde ja kiralliteetti, mahdollisen rasituksen kesto, putken venymä ja lämpötila. Myös mahdolliset virheet putken rakenteessa saattavat muuttaa sen mekaanisia ominaisuuksia huomattavasti. [21–23]

Yksiseinäisen hiilinanoputken mekaanisia ominaisuuksia teoreettisesti arvioitaessa ongelmana on arvojen määrittelyssä yleisesti toimivan mallin puute ja erilaisten mallien antamien arvojen suuri hajonta [24–26]. Myös erilaiset tavat määrittellä tutkittavaa suuretta vaikeuttavat tulosten vertailua [27]. Yksiseinäisen hiilinanoputken mekaanisten ominaisuuksien laskemiseen voidaan käyttää useita erilaisia malleja, joiden antamat tulokset saattavat poiketa toisistaan huomattavasti. Tarkemmin erilaisia malleja ja on kuvattu lähteissä [28] ja [29].

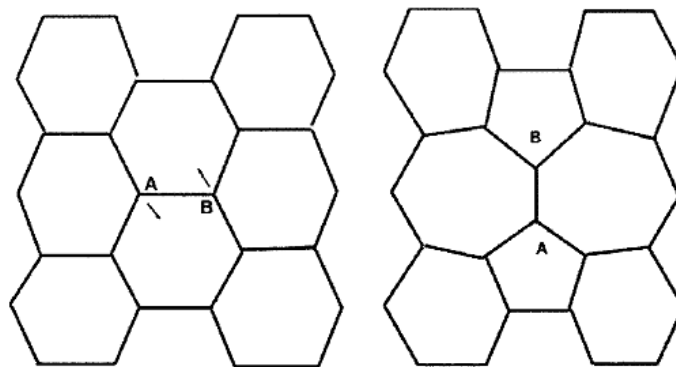
Useimmat teoreettiset laskelmat yksiseinäisten hiilinanoputkien ominaisuuksista päätyvät siihen, että hiilinanoputkien mekaaniset ominaisuudet ovat ennennäkemättömiä. Esimerkiksi arviot kimmokertoimesta eli Youngin modulista  $Y$ , joka kuvaa

jännityksen suhdetta suhteelliseen venymään päätyvät arvoon  $\sim 1$  TPa, teräksen arvossa 0,2 TPa. Vastaavasti vetolujuuden arvioidaan olevan jopa suuruusluokkaa 100 GPa, eli satakertainen teräkseen verrattuna.

Arviot kiraliteetin vaikutuksesta hiilinanoputkien kestävyYTEEN vaihtelevat. Jakobson ym. mukaan kiraliteetti vaikuttaa putken kestävyYTEEN jopa sädetä enemmän ja armchair rakenteet ovat zigzageja vahvempia [21]. Zhao ym. esittävät asian olevan päinvastoin [22]. Useiden muiden tutkimusten mukaan kiraliteetti ei juurikaan vaikuta putkien lujuuteen. Tutkijat ovat kuitenkin lähes yksimielisiä siitä, että yksiseinäisten hiilinanoputkien lujuus heikkenee säteen kasvaessa [19, 24, 30, 31].

Hiilinanoputket kestävät hyvin venymistä ja pysyviä vaurioita alkaa syntyä vasta yli 5 prosentin venymän jälkeen. Myös paljon suurempia arvoja on esitetty. [21, 22, 32] Myöskään pienten lämpötilavaihteluiden ei oleteta vaikuttavan suuresti putken kestävyYTEEN [21].

Hiilinanoputkien mekaaniset ominaisuudet riippuvat kuitenkin suuresti putken rakenteesta ja voivat heiketä suuresti, mikäli rakenteessa on yksikin virhe [21]. Virhe voi aiheuttaa uusien vaurioiden syntymistä ja johtaa näin putken merkittävään heikkenemiseen [22, 23]. Yleisimmät virheet putken rakenteessa ovat niin kutsuttuja 5-7-7-5 rakenteita, eli neljän kuusikulmion sijaan putkeen on syntynyt kaksi viisi- ja kaksi seitsenkulmiota (kuva 6).



Kuva 6: Hiilinanoputken 5-7-7-5 -virhe [29].

Kokeelliset tutkimukset antavat hiilinanoputkien kimmokertoimelle ja vetolujuudelle vastaavia arvoja kuin teoreettiset laskelmat. Suurin moniseinäiselle hiilinanoputkelle suoraan mitattu vetolujuus on ollut 63 GPa [32] ja vastaava arvo yksiseinäiselle putkelle on 40 GPa [33]. Yhteenvedo teoreettisista ja kokeellisista tuloksista on löydettävissä lähteistä [28, 34–36].

### 2.2.3 Sähköiset ominaisuudet

Osa yksiseinäisten hiilinanoputkien sähköisistä ominaisuuksista onnistuttiin laskemaan teoreettisesti ennen putkien varsinaista löytymistä. Hamada ym. [15] sekä Saito ja Fujita [16] osoittivat vuonna 1992, että yksiseinäiset hiilinanoputket voidaan jakaa metallisiin ja puolijohteisiin.

Yksiseinäinen hiilinanoputken rakenne voidaan määritellä kiraalisuusvektorin  $\mathbf{C}_h$  avulla (ks. 2.2.1).

Kun

$$(n - m) = 3i, \quad (3)$$

jos  $i$  on kokonaisluku, putki on metallinen, muuten se on puolijohde.  $n$  ja  $m$  ovat putken kiralliteettia määrittäviä kokonaislukuja kuten edellä. Täten 1/3 putkista on metallisia ja 2/3 puolijohteita. Näin myös kaikki armchair-putket ovat metallisia kuten myös zigzagit, jos  $n$  on jaollinen kolmella.

Hiilinanoputkien on havaittu toimivan myös ballistisina johteina. Kun johde on lyhyempi kuin elektronin vapaamatka johteessa, elektronien liike on ballistista ja tästä johtuen resistanssi ei ole riippuvainen johteen pituudesta. Tämä aiheuttaa myös sen, että energiaa ei johdu putkista lämpönä. [37]

Hiilinanoputkia kutsutaan joskus yksiulotteisiksi johteiksi, sillä virta voi kulkea putkissa vain akselin suuntaisesti. Akselia vastaan kohtisuorassa suunnassa ne ovat eristeitä. Yksiseinäisten hiilinanoputkien on oletettu toimivan myös kvanttijohtoina eli elektronien energiat ovat putkessa kvantittuneita [38]. Asia on todistettu myös kokeellisesti [39].

Chico ym. tekivät teoreettisen tutkimuksen vaurioiden vaikutusta hiilinanoputkien johtavuuteen ja päätyivät siihen, että yksikin virhe putken rakenteessa vaikuttaa sähköjohtavuuteen huomattavasti [40]. Samaan lopputulokseen tulivat myös Heer ym. kokeellisessa tutkimuksessaan [37].

Yksiseinäisille hiilinanoputkille on mitattu  $10^9 \text{ A/cm}^2$  suuruinen virtatiheys [41, 42], joka on noin 20 kertaa suurempi kuin esimerkiksi kuparilla ( $6 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$ ). Moniseinäiselle putkelle mitattu vastaava lukema on ollut jopa  $10^{10} \text{ A/cm}^2$ . Lähteessä [43] on kuvailtu tarkemmin hiilinanoputkien sähköisiä ominaisuuksia.

Taulukko 1: Yhteenveto hiilinanoputkien ja vertailtavien materiaalien ominaisuuksista. Hiilinanoputkien arvot ovat arvioita suuruusluokasta. (SWCNT=Single Wall Carbon Nanotube, MWCNT=Multi Wall Carbon Nanotube)

Ominaisuus	SWCNT	MWCNT	Vertailu	Lähde
Tiheys [g/cm <sup>3</sup> ]	1,3	1	Rauta 7	[46, 47]
Youngin mod. [TPa]	1	1	Teräs 0,1	[33, 48–50]
Vetolujuus [GPa]	50	100	Teräs 1	[29, 32, 33, 51]
Max. virtat. [A/cm <sup>2</sup> ]	10 <sup>9</sup>	10 <sup>10</sup>	Kupari 10 <sup>6</sup>	[41–43]
Lämmönjoht. [W/(mK)]	5000	3000	Kupari 400	[44, 45]

### 2.2.4 Lämmönjohtavuus

Hiilinanoputket ovat erinomaisia lämmönjohteita akselinsa suuntaisesti ja hyviä eristeitä kohtisuoraa akselia vasten. Berber ym. ennustivat teoreettisesti, että yksiseinäisen (10,10) hiilinanoputken lämmönjohtavuus huoneenlämpötilassa olisi 6600 W(mK)<sup>-1</sup> [44]. Kim ym. mittasivat moniseinäiselle hiilinanoputkelle 3000 W(mK)<sup>-1</sup> johtavuuden 20 °C:ssa [45]. Kuparin lämmönjohtavuus on 400 W(mK)<sup>-1</sup>.

## 2.3 Valmistus

Hiilinanoputkien rakenne ja ominaisuudet, kuten kerrosten lukumäärä, kiraliteetti, vauriot, kestävyys ja sähkönjohtavuus vaihtelevat valmistusmenetelmästä ja olosuhteista riippuen. Tavoitteena on löytää halpa ja massatuotantoon soveltuva menetelmä, jossa putkien laatu on korkea ja niiden ominaisuuksia voidaan kontrolloida helposti. Nykyään hiilinanoputkien valmistamiseen on olemassa kolme päämenetelmää: kaaripurkaus (engl. arc-discharge), laser-höyrystys (engl. laser-ablation) ja kemiallinen kaasupinnoitus (engl. Chemical Vapor Deposition, CVD). Kaikki menetelmät voidaan jakaa myös useampaan alaluokkaan riippuen siitä, millaisia ominaisuuksia putkilta halutaan.

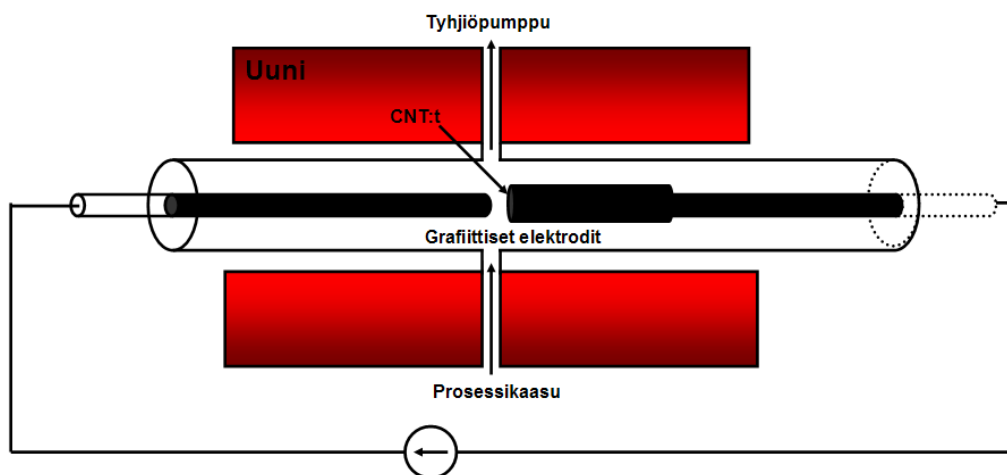
### 2.3.1 Kaaripurkaus

Muutama vuosi fullereenien löytymisen jälkeen, vuonna 1990, Donald Huffman ja Wolfgang Krätschmer onnistuivat kehittämään tavan valmistaa niitä teolliseen



tuotantoon soveltuvassa mittakaavassa nk. kaaripurkaus-menetelmällä [8]. Sumio Iijima yritti kehittää tätä menetelmää, mutta päätyikin valmistamaan ensimmäisenä moniseinäisiä hiilinanoputkia vuonna 1991 [9]. Myös Iijiman sekä Bethunen vuonna 1993 valmistamat yksiseinäiset hiilinanoputket tehtiin tällä menetelmällä [17, 18]. Vuonna 1997 Journet ym. kehittivät ensimmäisinä tavan valmistaa kaaripurkauksella makroskooppisia määriä yksiseinäisiä hiilinanoputkia [52].

Kun hiilinanoputkia valmistetaan kaaripurkausmenetelmällä, grafiittiset elektrodit sijoitetaan muutaman millimetrin päähän toisistaan säiliössä, joka on täytetty matalapaineisella reagoimattomalla kaasulla, kuten heliumilla tai argonilla. Elektrodien väliin synnytettävä suuri virta luo kaaripurkauksen, joka höyrystää grafiittia anodilta. Hiilinanoputkien oletetaan syntyvän kaasufaasissa ja ne kerääntyvät katodille. Kuvassa 7 on esitetty hiilinanoputkien kaaripurkausmenetelmässä käytetyn laitteiston periaatepiirros.



Kuva 7: Periaatepiirros hiilinanoputkien valmistukseen käytettävästä kaaripurkauslaitteistosta

Syntyvien hiilinanoputkien rakenteeseen ja ominaisuuksiin vaikuttavat käytetyn kaasun koostumus, plasman lämpötila, katalyyttimetalli, virran suuruus, reaktorin muoto ja mahdollinen anodin liike. Sekä moni-, että yksiseinäisiä hiilinanoputkia voidaan valmistaa tällä menetelmällä.

Kun grafiittiin sekoitetaan katalyyttimetallia, saadaan aikaan yksiseinäisiä [17, 18] ja puhdasta grafiittia käytettäessä moniseinäisiä hiilinanoputkia [9]. Tiivistelmä eri katalyyttien ja sekoitusten käytöstä löytyy lähteestä [53].

Valmistettaessa hiilinanoputkia kaaripurkausmenetelmällä putkien ominaisuuksiin

voidaan vaikuttaa usealla eri tavalla. Huang ym. tutkivat katodin vaikutusta nanoputkien valmistuksessa ja havaitsivat katodin kuppimaisen muodon johtavan nanoputkiin, joissa oli vähemmän vaurioita ja joiden pinnalla oleva amorfinen kerros oli ohuempi kuin tavallista katodia käytettäessä [54]. Lee ym. pyörittivät anodia suurella nopeudella, jolloin normaalissa prosessissa tapahtuva anodin ja katodin välinen muuttuva etäisyys ei muodostunut suureksi ongelmaksi. Tällä tavoin he pystyivät luomaan suuremman höyrystyneen hiilen tiheyden sekä korkeamman plasman lämpötilan ja onnistuivat näin tuottamaan suuria määriä korkealaatuisia moniseinäisiä hiilinanoputkia [55].

Farhat ym. tutkivat reagoimattoman kaasun vaikutusta nanoputkien säteeseen. He havaitsivat säteen olevan puhdasta heliumia tai argonia käytettäessä riippumaton paineesta, mutta vaihtelevan, mikäli näitä kahta kaasua sekoitettiin eri suhteissa [56]. Myös Waldorff ym. päätyivät samaan lopputulokseen paineen vaikuttamattomuudesta putkien rakenteeseen. He havaitsivat kuitenkin paineen vaikuttavan syntyvien putkien puhtausasteeseen [57]. Myös kasvunopeuden on havaittu riippuvan paineesta ja käytetystä kaasusta [58].

Keidar esitti mallissaan korkean höyrystyneen hiilen tiheyden johtavan nopeaan kasvuun ja pienenkin sähkökentän vaikuttavan suuresti nanoputkien suhteelliseen pituuteen (engl. aspect ratio) [59]. He ym. tutkivat kaaripurkauksen luomiseen käytettävän virran suuruuden vaikutusta nanoputkien syntymiseen ja havaitsivat virran suuruuden ja syntyvien nanoputkien määrän välillä olevan negatiivisen korrelaation [60].

Perinteinen tapa valmistaa hiilinanoputkia kaaripurkausmenetelmällä ei ole sopiva massatuotantoon, sillä syntyvien putkien laatu on vaihteleva ja prosessi vaatii jatkuvaa säätämistä. Elektrodien etäisyys ja näin ollen syntyvä kaaripurkaus eivät ole vakioita. Tästä johtuen myöskään reaktiolämpötila ja höyrystyneen hiilen määrä eivät ole vakioita. Toimiva prosessi vaatisi korkean paikallisen lämpötilan, suuren höyrystyneen hiilen tiheyden sekä suuren sähkökentän. Näiden kaikkien tekijöiden tulisi olla prosessin aikana vakioita, mutta myös helposti kontrolloitavissa, jotta putkien ominaisuuksiin voitaisiin vaikuttaa.

Kun hiilinanoputkia valmistetaan kaaripurkausmenetelmällä, lopputuotteessa on aina sekaisin katalyyttiä, hiilen ei-toivottuja muotoja sekä nanoputkia. Näin ollen haluttaessa puhtaita nanoputkia, epäpuhtaudet on eroteltava. Puhdistus voi vaikuttaa putkien rakenteeseen ja on lisäksi aina ylimääräinen vaihe valmistusprosessissa. Kaaripurkausprosessi on siis vielä hyvin kaukana taloudellisesta ja toimivasta pro-

sessista, joka voisi soveltua hiilinanoputkien kaupalliseen tuotantoon.

### 2.3.2 Laserhöyrystys

Vuonna 1985 Harold Kroto, Robert Curl ja Richard Smalley höyrystivät grafiittista hiiltä tahdistetun laserin avulla voimakkaan heliumvirtauksen alla ja onnistuivat näin valmistamaan ja löytämään hiilen pallomaisen muodon, fullereenin [7]. Vuonna 1995 Smalley ym. valmistivat ensimmäisinä moniseinäisiä hiilinanoputkia laserhöyrystyksellä [61]. Ryhmä höyrysti laserilla grafiittia 1200 °C:ssa säiliössä, jossa virtasi 70 kPa paineessa puhdasta argonia. Ryhmä onnistui valmistamaan myöhemmin samana vuonna myös yksiseinäisiä hiilinanoputkia sekoittamalla grafiittiin nikkeliä ja rautaa [62].

Valmistettaessa hiilinanoputkia laserhöyrystyksellä grafiittikohtioon kohdistettu laserpulssi höyrystää grafiittia korkealämpötilaisessa säiliössä, jossa virtaa matalapaineista prosessikaasua. Virtaus kuljettaa syntyneet nanoputket säiliössä olevalle viilennetylle kerääjälle. Puhdasta grafiittia käytettäessä saadaan aikaan moniseinäisiä [61] ja sekoitettaessa grafiittiin katalyyttimetallia, yksiseinäisiä hiilinanoputkia [62]. Kuvassa 8 on esitetty periaatepiirros laitteistosta, jolla voidaan valmistaa hiilinanoputkia laserhöyrystysmenetelmällä.



Kuva 8: Periaatepiirros laserhöyrystyslaitteistosta

Samoin kuin kaaripurkausmenetelmässä, myös laserhöyrystämässä hiilinanoputkien rakenteeseen vaikuttavia tekijöitä on paljon. Käytetyn laserin ominaisuudet, reaktorin lämpötila, kaasun virtaus ja käytetty katalyytti vaikuttavat huomattavasti putkien rakenteeseen ja menetelmän tuottoon. Tällä menetelmällä valmistetut putket ovat kuitenkin usein korkealaatuisia ja niitä ympäröivä amorfinen kerros on ohut.

Menetelmän tuotto on kuitenkin muihin tapoihin verrattuna suuri ja sekoitemetallien käytön on havaittu kasvattavan sitä entisestään [62]. Maser ym. havaitsivat puhtaiden katalyyttien (Fe, Co, Ni) johtavan alhaiseen tuottoon ja tuottavan vain yksittäisiä putkia, kun taas sekoitemetallien (Fe/Y, Ni/Co, Ni/Fe) havaittiin johtavan suureen tuottoon ja nanoputkinippuihin [63]. Eklund ym. esittivät myös, että käytetyillä metalleilla tai sekoitussuhteilla ei olisi suurta merkitystä. He esittivät pienten katalyyttipartikkeleiden johtavan yksittäisiin nanoputkiin ja suurten nanoputkinippuihin [64].

Korkean valmistuslämpötilan on havaittu olevan yhteydessä syntyneiden putkien vaurioiden määrään. Smalley ym. tutkivat lämpötilan vaikutusta prosessiin ja havaitsivat, että 1200 °C:ssa lähes kaikki putket olivat vauriottomia, kun taas 900 °C:ssa vaurioiden määrä lisääntyi huomattavasti. 200 °C:ssa putkia ei syntynyt enää lainkaan [61]. Myös Purezky ym. tutkivat lämpötilan vaikutusta nanoputkien tuotannossa ja havaitsivat, että lämpötilan kasvattaminen lisäsi huomattavasti syntyvien putkien määrää [65]. Kataura ym. tutkivat säiliön lämpötilan ja virtaavan kaasun nopeuden vaikutusta syntyviin nanoputkiin ja havaitsivat suuremman lämpötilan ja voimakkaamman kaasun virtauksen johtavan suurempiin putken halkaisijoihin ja aiheuttavan niissä suurempaa hajontaa [66].

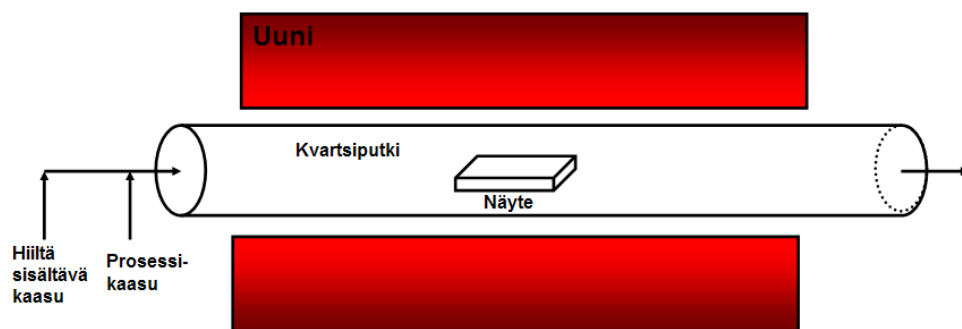
Laserhöyrystyksellä voidaan valmistaa korkealaatuisia hiilinanoputkia ja sen tuotto on suuri. Samalla se on kuitenkin kallis menetelmä ja vaikeasti skaalattavissa suurtuotantoon. Tämän lisäksi syntyneiden putkien säde vaihtelee paljon. Näin ollen se on melko sopimaton menetelmä kaupalliseen käyttöön, mutta sillä voidaan valmistaa korkealuokkaisia putkia tutkimustarkoituksiin.

### 2.3.3 Kemiallinen kaasupinnoitus

Hiilikuitujen valmistus kemiallisella kaasupinnoituksella on tunnettu 50-luvulta lähtien [67]. Vuonna 1993 Jose-Yacaman ym. olivat ensimmäiset, jotka raportoivat valmistaneensa hiilinanoputkia kyseisellä menetelmällä. Ryhmä onnistui kasvattamaan 50  $\mu\text{m}$  pituisia, moniseinäisiä hiilinanoputkia 700 °C:ssa käyttäen katalyyttinä rautaa ja prosessikaasuna asetyleeniä. He myös havaitsivat reaktioajan vaikuttavan nanoputkien pituuteen [13].

Hiilinanoputkien valmistus kaasupinnoituksella koostuu kahdesta osasta: katalyytin esivalmistelusta ja varsinaisesta putkien kasvatuksesta. Aluksi katalyyttipartikkeleita tai ohut kerros katalyyttia levitetään alustalle ja kuumennetaan lämpötilaan, jossa katalyytti hajoaa ja muodostaa pieniä saarekkeitä. Seuraavaksi alusta asetetaan

lämmitettyyn reaktoriin, johon johdetaan virtaus hiiltä sisältävää kaasua, useimmiten hiilimonoksidia, asetyleeniä tai metaania sekä prosessikaasua, kuten typpeä tai vetyä. Hiiltä sisältävä kaasu saa energiaa lämmöstä tai mahdollisesta plasmasta ja hajoaa, hiiliatomit kulkeutuvat kohti alustaa, kiinnittyvät katalyyttikappaleiden reunoille ja nanoputket alkavat kasvaa. Kuvassa 9 on esitetty periaatepiirros laitteistosta, jolla voidaan valmistaa hiilinanoputkia CVD-menetelmällä. Sekä katalyytin esivalmistelu että varsinainen hiilinanoputkien kasvatus voidaan tehdä samassa reaktorissa.



Kuva 9: Periaatepiirros laitteistosta, jota käytetään valmistettaessa hiilinanoputkia kemiallisella kaasupinnoituksella.

CVD-menetelmä mahdollistaa taloudellisen tavan valmistaa suuria määriä sekä yksittäisiä moniseinäisiä hiilinanoputkia. Toisaalta putket eivät ole tasalaatuisia, niissä on usein paljon rakenteellisia virheitä ja niiden ominaisuuksia on vaikea kontrolloida.

Sharma ym. tutkivat lämpötilan ja hiiltä sisältävän kaasun virtausnopeuden vaikutusta syntyviin putkiin ja havaitsivat suuremman lämpötilan ja hitaamman virtauksen johtavan pienempiin putkiin ja mahdollistavan myös yksiseinäisten nanoputkien syntymisen [68]. Samaan tulokseen lämpötilan vaikutuksesta päätyivät myös Eklund ym. [69]. Sharma ym. raportoivat myös matalan lämpötilan ja suuren paineen aiheuttavan putkiin enemmän vaurioita ja johtavan suuriin, moniseinäisiin ja mutkitteleviin putkiin. He esittivät myös nanoputken seinien lukumäärän pysyvän vakiona kasvuprosessin ajan. Tämä tarkoittaa siis alkuasetusten vaikuttavan ratkaisevasti syntyvien nanoputkien rakenteeseen.

Rauta, koboltti ja nikkeli ovat yleisimmin käytetyt katalyytit valmistettaessa hiilinanoputkia CVD-menetelmällä. Takagi ym. onnistuivat kasvattamaan yksiseinäisiä hiilinanoputkia käyttäen katalyyttinä myös kultaa, hopeaa ja kuparia. He esittivätkin, että hiilinanoputkien kasvu ei ole riippuvainen käytetystä katalyytista, vaan

katalyyttipartikkelit muodostavat alustan, josta hiilinanoputket alkavat kasvaa [70]. Tarkemmin katalyytin vaikutusta on käsitelty lähteessä [71].

Vaikka korkean lämpötilan uskotaan yleisesti johtavan pienempiin putkiin ja yksiseinäisten hiilinanoputkien uskotaan kasvavan vain yli 500 °C:ssa, Hoffman ym. [72] onnistuivat valmistamaan yksiseinäisiä nanoputkia 350 °C:ssa. Kasvatettaessa nanoputkia alhaisissa lämpötiloissa ongelmana on kuitenkin syntyvän materiaalin epätasalaatuisuus; niin moni- kuin yksiseinäisiäkin hiilinanoputkia on sekaisin samassa näytteessä. Jotta puolijohdoteollisuus voisi hyödyntää CVD-menetelmällä valmistettuja hiilinanoputkia, on prosessin lämpötila saatava alle 450 °C:seen ja putkien on oltava mahdollisimman tasalaatuisia.

Lupaavin kasvatusmenetelmä hiilinanoputkille on tällä hetkellä plasma-avusteinen kaasupinnoitus (engl. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD). Siinä reaktorissa olevaa kaasua ionisoidaan voimakkaan sähkökentän avulla, ja kasvavat nanoputket seuraavat kentän suuntaa. Tällä tavoin hiilinanoputkista voidaan valmistaa tiheitä alueita, joilla putket ovat hyvin järjestäytyneitä. Menetelmän ongelmana on kasvavien putkien suuri koko ja epätasalaatuisuus. Enemmän tästä menetelmästä ja lopputulokseen vaikuttavista asioista on kirjoitettu lähteissä [73] ja [74].

Muita sovelluksia CVD-menetelmästä ovat mm. kasvatus kaasufaasissa [55], alkoholin käyttäminen hiilen lähteenä [75], vesiavusteinen valmistus [76] ja suuripaineisen hiilimonoksidin käyttäminen (engl. High Pressure CO, HiPCO) [77].

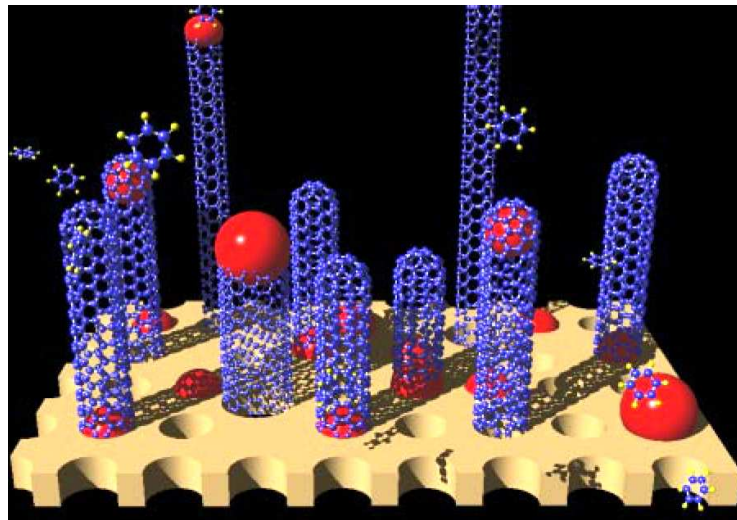
CVD-menetelmällä on kuitenkin suuria etuja muihin valmistustapoihin verrattuna. Putket voidaan kasvattaa suoraan halutulle pinnalle ja näin niistä voidaan valmistaa myös halutun muotoisia alueita. Prosessi on myös helpokosti skaalattavissa teollisen mittakaavan tuotantoon. Näin ollen CVD on tällä hetkellä potentiaalisin menetelmä valmistaa hiilinanoputkia kaupallisiin sovelluksiin.

#### 2.3.4 Kasvumalli

Hiilinanoputkien tarkka kasvumekanismi on edelleen epäselvä. Oletetaan, että hiilinanoputkien säteen ja katalyyttipartikkeleiden koon välillä on positiivinen korrelaatio. Kaikissa prosesseissa sekoitemetallien on huomattu johtavan suurempaan tuottoon kuin puhtaiden katalyyttien. Toisaalta kasvulämpötilan, kaasujen, alustan sekä katalyytin vaikutus syntyvien putkien rakenteeseen ja ominaisuuksiin on edelleen osittain epäselvä. Hiilinanoputkille on esitetty useita kasvumalleja, mutta yksikään niistä ei ole vielä saanut vahvistettua asemaa. Toimivan mallin löytymi-

nen on tärkeää, jotta prosessiin vaikuttavat tekijät osataan tunnistaa ja putkien rakenteeseen ja ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa kontrolloidusti.

Kuvassa 10 on esitetty kaksi tapaa, jolla hiilinanoputket kasvavat CVD-menetelmässä: kärkikasvu (engl. tip-growth) ja juurikasvu (engl. base-growth). Kärkikasvussa katalyyttikappale irtoaa alustasta ja pysyy hiilinanoputken kärjessä. Juurikasvussa katalyytti pysyy kiinni alustassa ja putki kasvaa sen päälle. Asia on helppo varmistaa kasvattamalla hiilinanoputkia kahdessa tai useammassa eri vaiheessa [78, 79]. Ensimmäisessä vaiheessa hiilinanoputkia kasvatetaan normaalisti alustalle, jolla on katalyyttiä. Tämän jälkeen hiilinanoputket kuvataan esimerkiksi SEMillä. Lopuksi kasvatetut putket laitetaan takaisin niiden valmistuksessa käytettyyn reaktoriin ja kasvatusprosessi toistetaan. Mikäli katalyyttipartikkelit ovat hiilinanoputkien kärjessä, uusien nanoputkien kasvu alkaa vanhojen nanoputkien kärjestä. Mikäli katalyyttipartikkelit ovat vanhojen nanoputkien juuressa, kasvavat uudet nanoputket vanhojen alle. Toisen kasvatusvaiheen jälkeen näyte kuvataan uudelleen. Erilliset hiilinanoputkikerrokset ovat selkeästi havaittavissa kuvista. Kuvia vertaamalla voidaan päätellä, ovatko uudet hiilinanoputket kasvaneet vanhojen alle vai päälle. Vaiheittainen kasvatusprosessi voidaan toistaa useita kertoja [78, 79].



Kuva 10: CVD-menetelmässä hiilinanoputket voivat kasvaa siten, että katalyyttipartikkeli on kiinni joko putken kärjessä tai juuressa [80].

## 2.4 Sovellukset

Hiilinanoputkien erikoislaatuiset ominaisuudet mahdollistavat useita erilaisia tulevaisuuden sovelluksia. Esimerkiksi hiilinanoputkiin perustuvia paristoja [81], luotiliivejä [82], bio- [83], voima- [84] ja kaasusensoreita [85], vetyvarastoja [86, 87], diodeja [88, 89], muistipiirejä [90, 91], mikroskoopin kärkiä [92, 93], printattua elektroniikkaa [94, 95], aurinkokennoja [96] ja transistoreita [97, 98] on esitelty. Ensimmäiset sovellukset ovat jo markkinoilla ja useita prototyyppejä näistä laitteista on valmistettu, mutta useimmat kaupalliset sovellukset lienevät kuitenkin vielä vuosien päässä. Alla on esitelty muutamia potentiaalisia hiilinanoputkia hyödyntäviä nykyisiä ja tulevaisuuden sovelluksia.

### **Komposiittimateriaalit**

Ensimmäiset, jo markkinoilla olevat hiilinanoputkien erityislaatuisia ominaisuuksia hyödyntävät sovellukset ovat olleet komposiittimateriaaleja, joiden ominaisuuksia on muokattu sekoittamalla niihin hiilinanoputkia. Tällä tavoin niiden sähköiset ja mekaaniset ominaisuudet saadaan muuttumaan. Muun muassa hiilinanoputkien mekaanisia ominaisuuksia hyödyntäviä urheiluvälineitä [99, 100] ja sähkönjohtavuutta hyödyntäviä materiaaleja [101] on markkinoilla.

### **Atomivoimamikroskooppien kärjet**

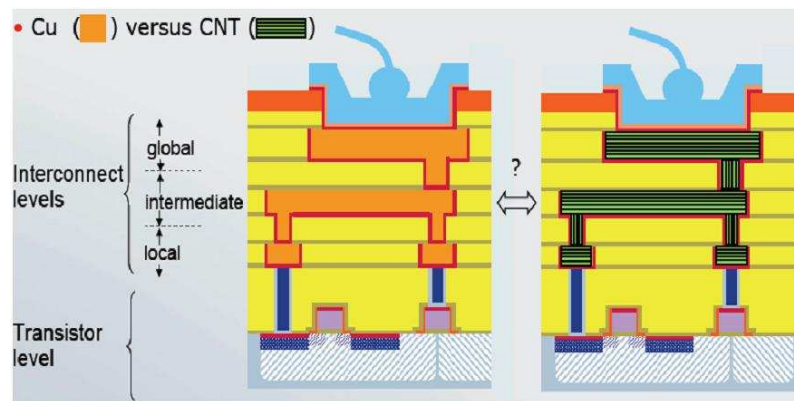
Käyttämällä hiilinanoputkea pintaa skannaavana kärkenä atomivoimamikroskopiasa saadaan aikaan tippi, jonka kärjen säde on alle nanometrin. Myös hiilinanoputken kestävyys on perinteisiä kärkiä huomattavasti parempi, sillä osuessaan pintaan putki taipuu ja palautuu ennalleen toisin kuin perinteisiä kärkiä käytettäessä. Ensimmäiset tuotteet ovat jo markkinoilla [102].

### **Sähköisten komponenttien sisäiset johtimet**

Puolijohdeteollisuudessa johtimena käytetty kupari alkaa saavuttaa rajansa komponenttien koon jatkuvasti pienentyessä. Esimerkiksi mikrosirut koostuvat useista päällekkäisistä kerroksista ja eri osien välillä olevat johtimet ovat kuparia. Laitteiden yhä pienentyessä myös johtimien on jatkuvasti pienennyttävä ja tämä nostaa lopulta virrantiheyden liian suureksi. Intel on ilmoittanut tuovansa 32 nm johdinleveyttä käyttävän prosessorin markkinoille vuonna 2009. Nykyiset materiaalit ja valmistustekniikat soveltuvat vielä näihin siruihin, mutta



seuraavan sukupolven komponenttien valmistusmenetelmiin tai materiaaleihin oletetaan tarvittavan jo muutoksia. Hiilinanoputket ovatkin yksi mahdollisuus mietittäessä uusia vaihtoehtoja sähköisten komponenttien sisäisille johtimille (kuva 11).



Kuva 11: Sähköisten komponenttien sisäisten kuparijohtimien korvaaminen hiilinanoputkilla [103]

### Säteilylähteet

Hiilinanoputkia voidaan käyttää myös säteilylähteinä elektroniikassa. Nanoputki voi toimia erittäin ohuena elektronilähteenä, jota voidaan käyttää katodina valmistettaessa esim. ohuita näyttöjä [104]. Useat suuret elektroniikkavalmistajat ovatkin tutkineet jo vuosia mahdollisuutta hyödyntää hiilinanoputkia näyttöjen valmistuksessa. Ensimmäisen kaupalliset tuotteen antavat silti odottaa itseään.

### Sensorit

Hiilinanoputkien sähkönjohtavuus muuttuu, jos molekyylit absorboituvat putkeen tai putkea rasitetaan mekaanisesti. Näitä ominaisuuksia voidaan käyttää hyväksi valmistettaessa esim. bio-, voima- ja kaasusensoreita. Yksittäiseen hiilinanoputkeen perustuvia sensoreita on suunniteltu ja valmistettu prototyyppiin asteelle [83, 84, 105].

### Transistori ja muistipiirit

Hiilinanoputkien avulla voidaan valmistaa myös transistoreita. Yksittäinen hiilinanoputki sijoitetaan kahden elektrodin väliin pii/piioksidi -alustalle, joka toimii transistorin porttina, jonka jännitettä muuntamalla nanoputken johtavuutta voidaan vaihdella johtavasta tilasta eristävään [97]. Huoneenlämpötilassa toimivia,

yksittäiseen hiilinanoputkeen perustuvia prototyyppejä on jo rakennettu [106, 107]. Myös hiilinanoputkiin perustuvia muistipiirejä on esitelty [90]. Suurimpana ongelmana näiden laitteiden suuremman mittakaavan valmistuksessa on edelleen hiilinanoputkien saaminen nopeasti ja tarkasti juuri haluttuun paikkaan [91].

### **Kaasusäiliöt**

Hiilinanoputkien kapillaariominaisuuksia voidaan hyödyntää valmistettaessa kaasusäiliöitä. Hiilinanoputkien avulla valmistettuihin vetysäiliöihin voidaan säilöä suhteellisen suuria määriä kaasua ja myös sen käyttöönvapauttamisen on todistettu olevan tehokasta [86]. Hiilinanoputkiin perustuvia vetysäiliöitä onkin ehdotettu potentiaalisiksi polttoainetankeiksi polttokennoilla toimiviin sähköautoihin [87].

## 3 Analyysimenetelmät

### 3.1 Elektronimikroskopia

Ajatus kuvien tuottamisesta elektronien avulla on ollut olemassa siitä lähtien, kun Louis De Broglie esitti teoriansa hiukkasten aaltoluonteesta vuonna 1924 [108]. Tähän ajatukseen perustuen Ernest Ruska ja Max Knoll kehittivät ensimmäisen elektronimikroskoopin vuonna 1932 [109].

Elektronimikroskoopissa kuvan luomiseen käytetään näkyvän valon fotonien sijasta elektroneita. De Broglien aallonpituus elektroneille on paljon näkyvän valon aallonpituutta pienempi ja pienenee edelleen elektronien liike-energian kasvaessa, eli tässä tapauksessa kiihdytysjännitettä suurennettaessa. Tämä mahdollistaa valomikroskooppia huomattavasti suuremman resoluution. Parhailla pyyhkäisyelektronimikroskoopeilla (engl. Scanning Electron Microscope, SEM) päästäänkin 1 nm:n resoluutioon ja läpäisyelektronimikroskoopeilla jopa 0,1 nm:n, valomikroskoopilla vastavan lukeman ollessa noin 200 nm.

Elektronit siroavat vuorovaikuttaessaan materian kanssa, joten elektronimikroskoopissa näytteen ja elektronisuihkun on oltava tyhjiössä. Tämä asettaa tiettyjä vaatimuksia näytteille ja tekee myös elektronimikroskopiasta valomikroskopiasta monimutkaisempaa. Lisäksi TEMissä näytteiden on oltava riittävän ohuita ja SEMissä näytteen pinnan johtava.

Elektronien lähteenä elektronimikroskoopeissa on hehkukatodi, josta irrotettavat elektronit kiihdytetään katodin ja reiällisen anodin välisen kiihdytysjännitteen avulla. Tällä niin sanotulla elektronitykillä saadaan aikaan voimakas ja yhdensuuntainen elektronisuihku, joka kohdistetaan mikroskoopin magneettisilla tai sähköisillä linseillä näytteeseen.

Elektronimikroskopia voidaan jakaa kahteen eri luokkaan, pyyhkäisy- ja läpäisyelektronimikroskopiaan. Pyyhkäisyelektronimikroskopiassa tutkitaan yleensä näytteen pintarakennetta ja läpäisyelektronimikroskopiassa sisäistä rakennetta. Molempien erotuskyky on erinomainen verrattuna perinteisiin valomikroskooppiin.

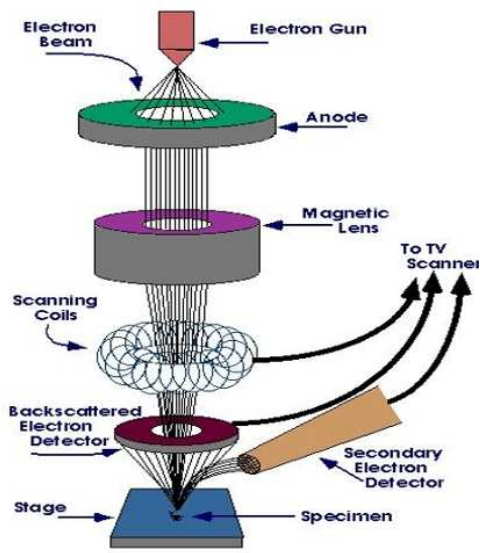
Suurimmat ongelmat elektronimikroskoopeissa ovat korkea hinta — alhaisimmillaankin kymmeniä tuhansia euroja — ja laitteiden vaatimat erityiset tilat, jotka tulee voida eristää tärinältä ja sähköisiltä signaaleilta. Näytteiden on myös kestävä tyhjiötä ja ne vaativat usein esivalmisteluja, kuten ohuiden siivujen leikkaamista tai metallointia. Elektronimikroskoopit ovat kuitenkin tehokkaita tutkimusvälineitä

ja niiden avulla saatava informaatio on materiaalitutkimuksessa usein korvaamaton.

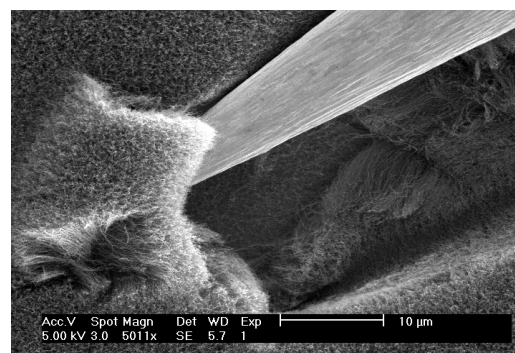
### 3.1.1 Pyyhkäisyelektronimikroskoopi

Pyyhkäisyelektronimikroskoopissa elektronisuihku kohdistetaan piste kerrallaan viivoittain näytteen pintaan, pinnasta heijastuneet sekä emittoituneet elektronit kerätään ilmaisimille, niiden synnyttämä signaali vahvistetaan ja havaittujen intensiteettivaihteluiden perusteella luodaan kuva näytteen pinnasta (kuva 12a). Skannattavan alueen koko riippuu halutusta suurennoksesta, joka on yleensä välillä 100–1 000 000. SEMin erotuskyky taas riippuu skannaavan elektronisuihkun halkaisijasta ja on yleensä 1–5 nm. SEM-kuvien syvyystarkkuus on myös erinomainen, sillä ilmaisimilla voidaan tunnistaa myös pinnan eri osista emittoituneita elektroneja.

SEMillä saatavat kuvat näytteen pintarakenteesta ja muodoista ovat useimmissa tapauksissa erittäin selkeitä ja niillä on myös erinomainen syvyystarkkuus, kuten kuvasta 12b voidaan nähdä. SEM onkin erinomainen laite näytteiden pintarakenteita tutkittaessa.



(a)



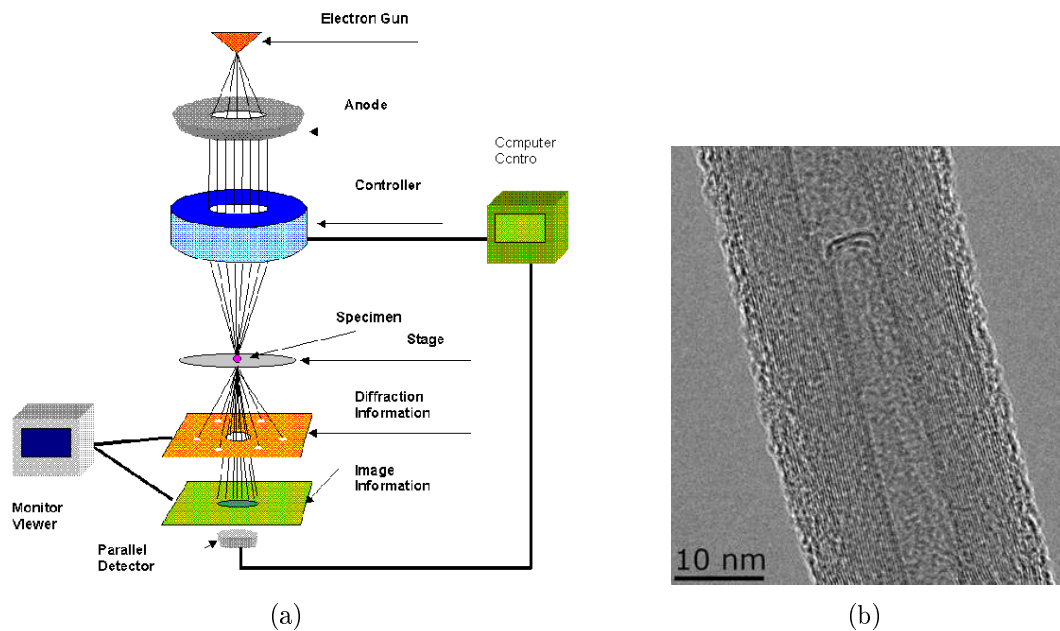
(b)

Kuva 12: (a) Periaatepiirros pyyhkäisyelektronimikroskoopista [110] ja (b) pyyhkäisyelektronimikroskooppikuva moniseinäisistä hiilinanoputkista ja hiilinanoputkien manipulointiin käytetystä volframtipistä

### 3.1.2 Lämpäisyelektronimikroskooppi

Lämpäisyelektronimikroskoopista löytyy monia yhtäläisyyksiä pyyhkäisyelektronimikroskoopin kanssa (kuva 13a). Merkittävänä erona on se, että lämpäisyelektronimikroskoopilla näytettä ei yleensä skannata elektronisuihkulla. Lisäksi lämpäisyelektronimikroskoopissa elektronisuihku vuorovaikuttaa materiaalin kanssa kulkiesaan näytteen läpi ja kuva luodaan näistä läpi kulkeutuneista elektroneista. Pyyhkäisyelektronimikroskoopissa puolestaan kuvan luomiseen käytetään pääasiassa näytteestä emittoituneita, mutta myös heijastuneita elektroneja. TEMillä tutkitavan näytteen on siis oltava sellainen, että elektronit voivat läpäistä sen. TEMin avulla voidaan näin tutkia näytteen sisäistä rakennetta. Sen resoluutio voi olla jopa 0,1 nm ja suurennos useita miljoonia kertoja.

Kuvasta 13b voidaan nähdä, että TEMillä voidaan saada tarkkoja kuvia näytteen sisäisestä rakenteesta ja esimerkiksi hiilinanoputkien seinät voidaan erottaa selvästi. TEM onkin erinomainen laite näytteen sisäisen rakenteen tutkimiseen.



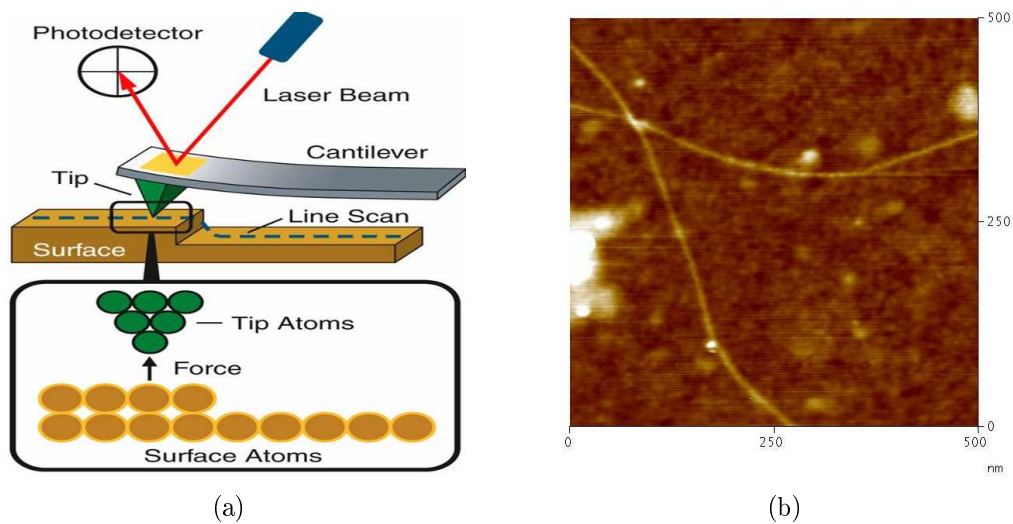
Kuva 13: (a) Periaatepiirros lämpäisyelektronimikroskoopista [111] (b) Lämpäisyelektronimikroskooppikuva moniseinäisestä hiilinanoputkesta [112]

## 3.2 Atomivoimamikroskopia

Atomivoimamikroskoopissa ohut neula tuodaan lähelle näytteen pintaa, jolloin pinnan ja kärjen välillä vuorovaikuttavat voimat taivuttavat kannatinrimaa, johon neula

on kiinnitetty. Tämä taipuma mitataan laserilla, joka heijastuu rimasta (kuva 14a). Näyte sijoitetaan korkeussuunnassa liikuteltavan pietsosähköisen kiteen päälle, jonka avulla rimasta heijastunut laser pidetään vakiokorkeudella ja pinnan korkeusinformaatio saadaan pietsokiteen liikkeistä. Näytteen pinta skannataan neulalla, jolloin siitä saadaan muodostettua kuvan 14b kaltainen topografinen kartta.

Yksi AFM:n ongelma on sen herkkyys ulkoisille tekijöille, kuten värähtelyille. Lisäksi skannattavan alueen pienestä koosta johtuva analyysin hitaus ja neulan vaurioherkkyys tekevät analyysistä haasteellista. AFM:n etuina voidaan mainita näytteiden helppo valmistaminen sekä korkea resoluutio. Lisäksi kuvantaminen voidaan tehdä ilmassa, eikä näytteiden tarvitse näin ollen kestää tyhjiötä. AFM onkin hyödyllinen tutkittaessa suhteellisen tasaisia pintoja, ja sillä voidaan parhaimmillaan nähdä jopa yksittäisiä atomeita.



Kuva 14: (a) Periaatepiirros atomivoimamikroskoopista [113] (b) Atomivoimamikroskooppikuva yksiseinäisistä hiilinanoputkista [114]

### 3.3 Nanoprober

Tässä tutkimuksessa hiilinanoputkien manipulointiin ja SEM-analyysiin käytetty laite, nanoprober, on suunniteltu mikro- ja nanorakenteiden manipulointiin ja sähköisiin mittauksiin. Kuvan 15a nanoprober sijaitsee belgialaisen mikroelektronikan tutkimuslaitoksen, IMECin, puhdistilassa.

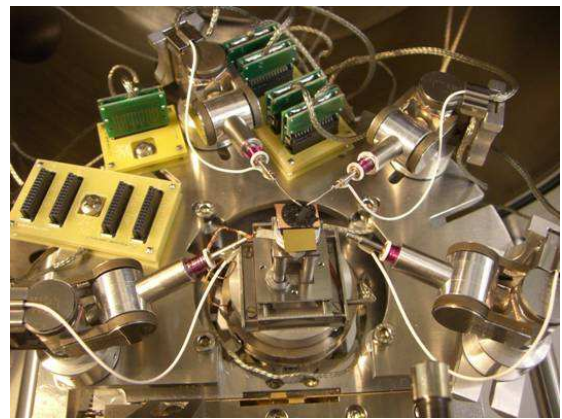
Nanoproberissa SEMin kammion sisään on sijoitettu neljä mikromanipulaattoria ja näytepöytä (kuva 15b). Kaikkiin manipulaattoreihin on asennettu pienten vir-

tojen mittaamiseen tarkoitettut yksiköt, jotka on kytketty suoraan nanoproberiin kuuluvaan mittausyksikköön. Kontaktit ja kappaleiden manipulointi tehdään virtamittausyksiköihin kiinnitettyjen ohuiden neulojen, tippien, avulla. Jokaista manipulaattoria sekä näytepöytää voidaan liikuttaa yksittäin kaikkiin suuntiin jopa alle nanometrin tarkkuudella. Liikkeiden suuruutta ja manipulaattoreiden muita parametreja voidaan muuttaa. Myös liikkeiden ohjelmoiminen on mahdollista.

Nanoproberin avulla voidaan analysoida ja manipuloida mikro- ja nanorakenteita sekä tehdä sähköisiä mittauksia suurella tarkkuudella. Näin ollen se mahdollistaa myös yksittäisten hiilinanoputkien käsittelyn ja sähköiset mittaukset.



(a)



(b)

Kuva 15: (a) Imecin puhdastilassa oleva nanoprober (b) ja nanoproberin elektronimikroskoopin kammioon sijoitetut neljä mikromanipulaattoria ja näytepöytä

### 3.3.1 Manipulaattorit ja näytepöytä

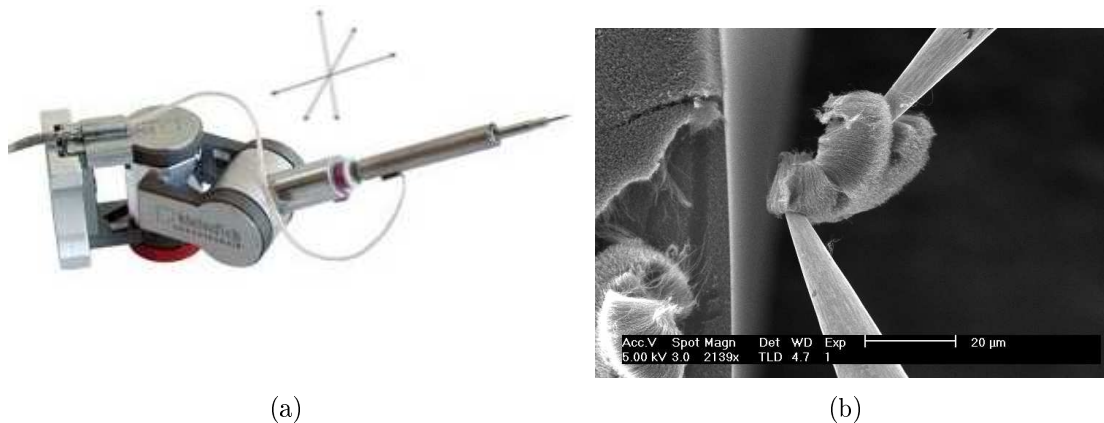
Nanoproberissa käytetty manipulaattori on Kleindiek MM3A-EM Micromanipulator (kuva 16a). Siinä on 240 asteen työskentelykulmat horisontaalisessa ja vertikaalisessa suunnassa ja 12 mm liikelaajuus lineaarisella akselilla. Tämä mahdollistaa jopa  $100 \text{ cm}^3$  kokonaistyöskentelytilan. Nanoproberissa elektronimikroskoopin kammio tosin rajoittaa liikkeiden laajuutta.

Manipulaattoreita voidaan liikuttaa kaksitoimisella nanomoottorilla, jonka toimintamoodit ovat harva ja hieno. Hienossa moodissa manipulaattorin liike saadaan aikaan pietsosähköisellä moottorilla, jonka pietsokidettä ohjataan tasajännitteellä joka voi vaihdella välillä  $-80 \text{ V} - + 80 \text{ V}$ . Manipulaattorin ohjausyksikön muuntimella tämä jänniteväli voidaan jakaa 4096 osaan. Lineaarilla akselilla jokainen osa vastaa manipulaattorin  $0,25 \text{ nm}$  liikettä ja näin ollen kokonaisliikelaajuus jännitteen vaihtues-

sa sallitulla 160 V välillä on noin 1  $\mu\text{m}$ . Muissa suunnissa yksi askel vastaa 5 nm:ä ja kokonaisliikelaajuus on näin 20  $\mu\text{m}$ . Hieno moodi on jaettu kolmeen nopeuteen, f01, f08, f32, joissa numero vastaa kerralla otettujen askelten lukumäärää.

Harvaa moodia tarvitaan, jotta manipulattorin liike ei rajoittuisi muutamaankin mikrometriin. Tässä moodissa liike saadaan aikaan nanomoottorin pietsokiteen ja liukukytkimen välisellä kytkennällä. Tavallisesti liukukytkin on paikoillaan ja pysyy kiinni kiteessä kitkavoiman avulla. Liike saadaan aikaan yrittämällä liikuttaa liukukytintä haluttuun suuntaan, ylittämättä kuitenkaan kitkavoimaa. Samalla pietsokidettä muunnetaan nopeasti vastakkaiseen suuntaan, jolloin liukukytkin pysyy paikallaan ja pietsokide kiinni siinä. Näin pietsokiteen kokoa voidaan jälleen alkaa muuntamaan haluttuun suuntaan. Tämä mahdollistaa periaatteessa loputtoman liikkeen jokaiseen suuntaan. Manipulaattoreiden liikkeitä kontrolloidaan ohjainlaatikoissa olevien säätönappien tai Playstation -ohjaimien avulla. [115]

Näytepöytänä nanoproberissa käytetty Kleindiek LT3310 -taso mahdollistaa näytteen liikuttamisen XYZ-suunnissa. Tasoa liikutetaan vastaavalla moottorilla kuin manipulaattoreitakin ja sen yhden askeleen suuruus on pienimmillään alle nanometri. [116]



Kuva 16: (a) Kleindiek Micromanipulator ja ROTIP [117] (b) Kaksi Picoprobe -volframtippiä ja kasa hiilinanoputkia

### 3.3.2 Virtamittausyksiköt, tippien pyöritys ja volframtipit

Sähköisten mittausten tekemiseen tarkoitettu Kleindiek LCMK-EM Low Current Measurement Kit ja manipulointiin ja kontakteihin käytetyt Picoprobe volframtipit mahdollistavat suuritarkkuuksiset sähköiset mittaukset nanomittakaavassa. Virtamittauksia voidaan suorittaa välillä 1 pA–200 mA maksimijännitteen ollessa



210 V. Tipit asetetaan virtamittausyksiköiden pidikkeisiin, jotka on kytketty suoraan mittausyksikköön. [118]

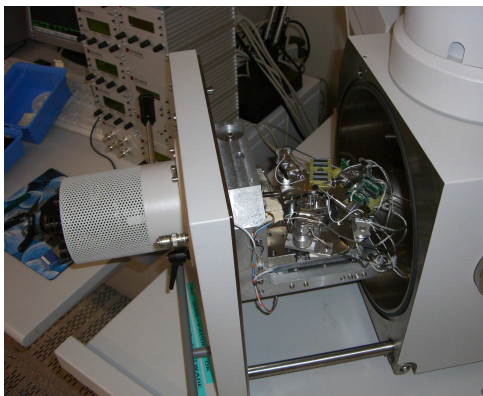
Kleindiek Rotational tip holder ROTIP-EM voidaan myös asentaa manipulaattoriin (kuva 16a). Sitä voidaan pyörittää molempiin suuntiin 0,1 asteen tarkkuudella. Tippä, piikiekon pala tai TEM-ristikko voidaan liittää pyörittimeen. Pyöritintä käsitellään vastaavalla ohjainyksiköllä kuin manipulaattoreitakin.

Manipulointiin ja kontakteihin tarkoitettut tipit (kuva 16b) on valmistettu volframlangasta, joka on kiinnitetty tinapäälysteiseen kuparivarteeseen. Tipin kärjen halkaisija on noin 100 nm. [119]

### 3.3.3 Pyyhkäiselektronimikroskooppi ja mittausyksikkö

Nanoproberissa käytetty pyyhkäiselektronimikroskooppi on Philips XL-30 (kuva 17a). Se on suuresoluutiokenttäemissio-SEM, jonka nimellinen resoluutio on 2 nm. Sen kiihdytysjännitettä voidaan vaihdella välillä 0,1–30 kV ja sen suurin suurennos on 1 000 000. [120]

Sähköisiin mittauksiin käytetty mittausyksikkö on Keithley 4200-SCS Semiconductor Characterization System (kuva 17b). Kaikkien manipulaattorien virtamittausyksiköt on kiinnitetty suoraan mittausyksikön SMU-konsoliin (engl. Source-Measurement Unit) triax-kaapeleilla. Mittausyksikköä voidaan hallita Windows pohjaisella Keithleyn KITE-ohjelmistolla (engl. Keithley Test Environment). [121]



(a)

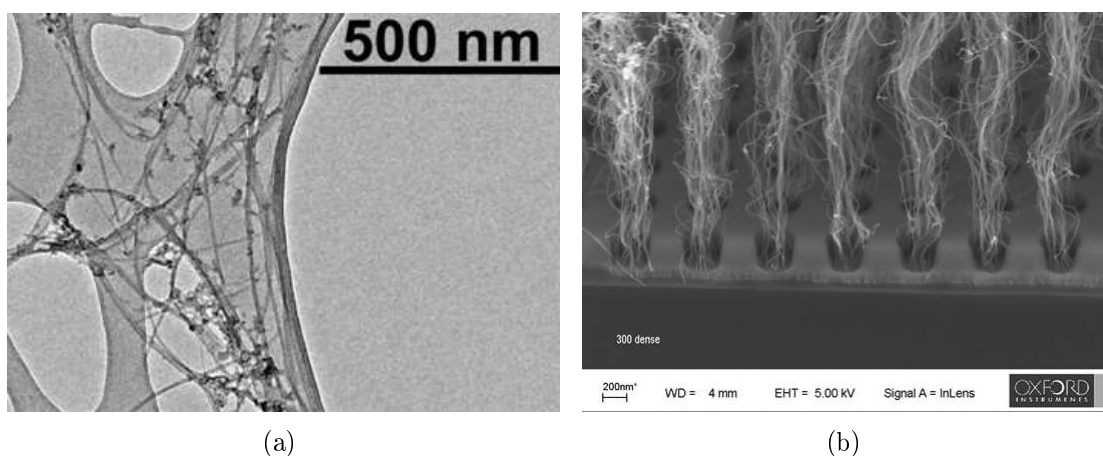


(b)

Kuva 17: (a) Philips XL-30 pyyhkäiselektronimikroskooppi, jonka sisään manipulaattorit on sijoitettu. (b) Keithley 4200-SCS -mittausyksikkö [122]

## 4 Hiilinanoputkien manipulointi

Monet hiilinanoputkien tutkimiseen käytetyt menetelmät sisältävät useita ongelmakohtia, joihin tässä tutkimuksessa on etsitty ratkaisua. Esimerkiksi valmistettaessa hiilinanoputkista tutkittavia näytteitä läpäisyelektronimikroskopiaan dispersiomenetelmällä putket liuotetaan nesteeseen, erotellaan ultraäänellä ja tippa nestettä levitetään TEM-näytteenpitimelle. Tämän jälkeen neste haihdutetaan ja näytettä voidaan tutkia. Etuina tässä menetelmässä on näytteen kohtuullisen korkea laatu sekä nopea ja helppo valmistus. Ongelmaksi muodostuu putkien nippuuntuminen (kuva 18a), mikäli nanoputkien tiheys on ollut suuri alkuperäisessä näytteessä. Päinvastaisessa tapauksessa, eli mikäli putkia on alkuperäisessä näytteessä harvassa, niiden löytäminen analyysissä tuottaa ongelmia. Dispersioimiseen käytetty ultraääni saattaa vahingoittaa putkien rakennetta ja irrottaa putkista katalyyttipartikkeleita ja pinnalle mahdollisesti kertyneen amorfisen kerroksen, eli putket eivät ole enää täysin vastaavia kuin alkuperäisessä näytteessä. Käsittelyn vaikutusta putkiin ei siis voida tietää tai poistaa. Myös tieto siitä, miltä näytteen alueelta tutkittavaksi päätynyt putki on peräisin, katoaa. Tämä on oleellista varsinkin tutkittaessa vioissa kasvatettuja hiilinanoputkia (kuva 18b).

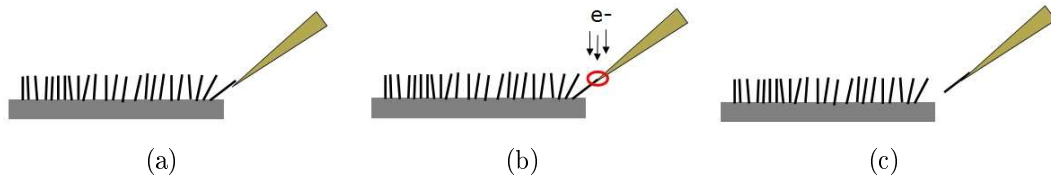


Kuva 18: (a) TEM-kuva ultraäänidispersiomenetelmällä TEMiä varten valmistetusta näytteestä. (b) SEM-kuva mikroviioissa kasvatetuista moniseinäisistä hiilinanoputkista. [112]

Näytteitä on mahdollista valmistaa hiilinanoputkien analyysia varten myös esimerkiksi leikkaamalla ionisäteellä ohuita siivuja alkuperäisestä näytteestä. Tässä menetelmässä putket säilyvät alkuperäisellä paikallaan ja myös katalyyttikappaleita voidaan tutkia. Ongelmana ovat ionisuihkun mahdolliset vaikutukset putkien raken-

teeseen ja näytteiden huono soveltuvuus varsinaiseen hiilinanoputkien karakterisointiin.

IMECissä kehitetty, nanoproberilla tehtävä hiilinanoputkien manipulointi mahdollistaa putkien poimimisen halutusta sijainnista ja tarkan sijoittamisen ennalta valittuun kohteeseen. Myös mahdolliset putken rakenteeseen vaikuttavat tekijät ja näytteiden valmistelusta aiheutuvat muutokset voidaan minimoida. Samoja hiilinanoputkia voidaan tämän menetelmän ansiosta tutkia useilla erilaisilla analyysimenetelmillä ja myös eri tekijöiden vaikutusta putkien rakenteeseen tai ominaisuuksiin voidaan testata. Kuvassa 19 on esitetty hiilinanoputkien poimimisen peruserätykset. Kappaleessa 4.3 on esitelty tarkemmin hiilinanoputkien sijoittaminen haluttuun kohteeseen.

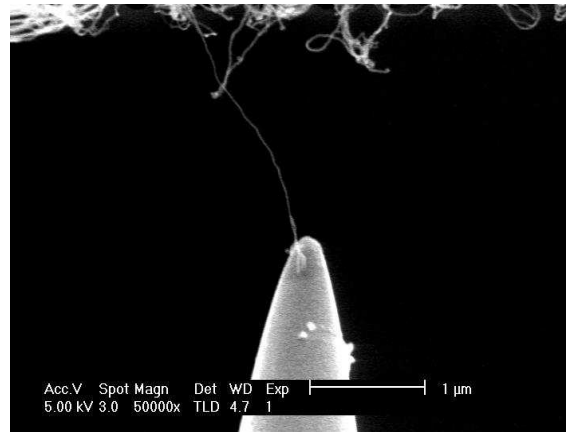


Kuva 19: Hiilinanoputken poimiminen näytteestä: (a) yksittäisen hiilinanoputken paikantaminen ja koskettaminen tipillä, (b) nanoputken kiinnittäminen tippiin elektronisuihkuhitsauksella ja (c) hiilinanoputken irrottaminen näytteestä tippiä pois päin vetämällä.

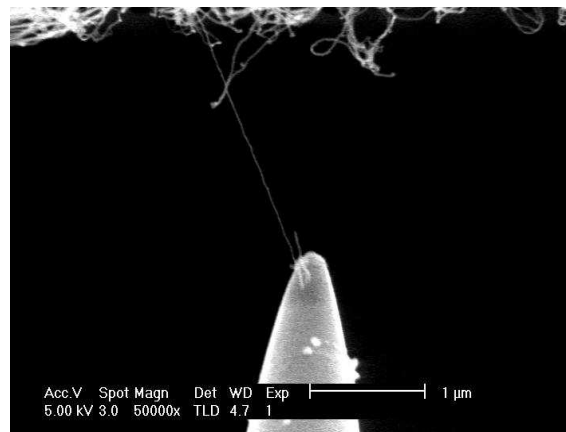
## 4.1 Elektronisuihkuhitsaus

Elektronisuihkun avulla tehtävää hiilivetyjen kerrostamista (engl. hydrocarbon deposition) käytettiin kiinnittämään hiilinanoputkia tippeihin. Elektronimikroskoopin kammiossa olevat hiilivedyt hajoavat elektronisuihkun vaikutuksesta ja niitä voidaan kerrostaa hallitusti [123]. Tätä prosessia voidaan käyttää kiinnittämään hiilinanoputkia haluttuihin kohteisiin. Kiinnitettäessä hiilinanoputkia elektronisuihkuhitsauksella tippeihin SEMin elektronisuihku tarkennettiin kohtaan, jossa tippi ja putki koskettivat toisiaan. Näin toimittaessa tähän kohtaan muodostui melko nopeasti kerros hiiltä, joka piti putken ja neulan kiinni toisissaan.

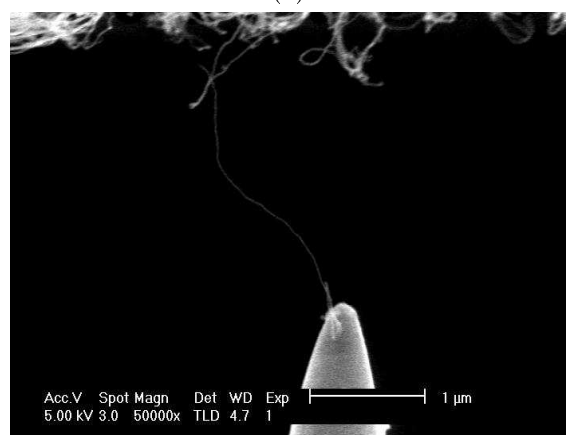
Liitoksen lujuutta voitiin muokata vaihtelemalla sädetysaika. Tämä voitiin tehdä tarkentamalla säde haluttuun kohtaan ja ottamalla eri lukumäärä photo scan -kuvia, jolloin kontaktin lujuutta voidaan vaihdella yksinkertaisesti laskemalla otettujen kuvien määrää. Skannattaessa tiettyä kohtaa, jokainen kuva lisää uuden kerroksen hiil-



(a)



(b)



(c)

Kuva 20: (a) Moniseinäinen hiilinanoputki ja tippä kiinnitettiin elektronisuihkun avulla, (b) tippiä vedettiin hitaasti pois päin ja (c) hiilinanoputki irtosi näytteestä.

tä kuvanottokohtaan. Toinen vaihtoehto kontaktin muokkaamiseen oli skannata vain valittua aluetta (selected area scan) määrätyn ajan. Tässä vaihtoehdossa skannattava alue voitiin määrittää tarkasti. Kolmas vaihtoehto oli yksinkertaisesti kuvan zoomaaminen kohteeseen tietyksi aikaa, jolloin ongelmaksi saattoi muodostua kuvan ajelehtiminen ja näin ollen kiinnitettävän alueen epätarkka määrittely ja kontaktin huonompi kestävyys. Tämä vaihtoehto oli kuitenkin näistä kolmesta nopein ja yksinkertaisin. Vastaavaa menetelmää on käytetty myös tutkimuksessa [124], jossa se myös esitellään tarkemmin.

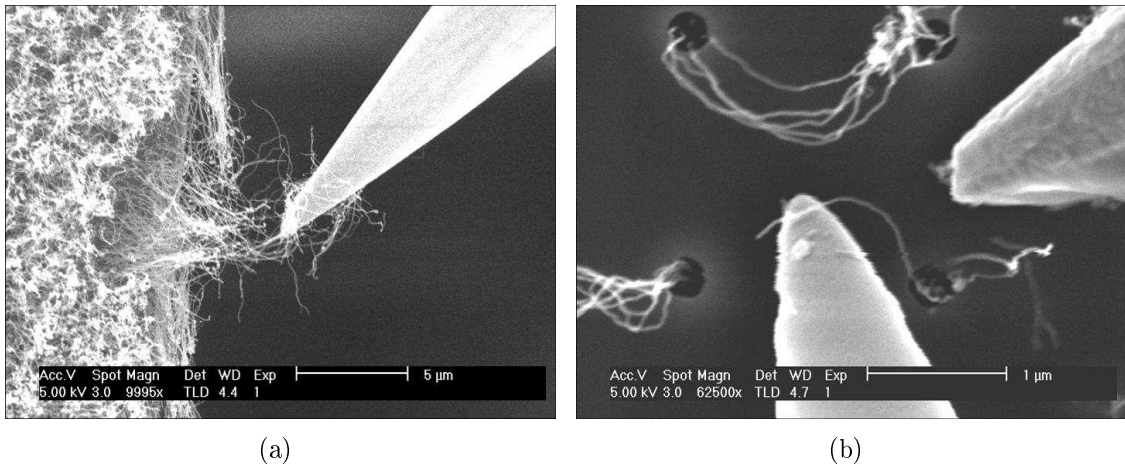
Kiinnittämisen jälkeen (kuva 20a) tippiä vedettiin hitaasti pois päin (kuva 20b), jolloin hiilinanoputki irtosi näytteestä (kuva 20c). Tällä menetelmällä tehdyt kontaktit olivat usein niin vahvoja, että nanoputki murtui usein ennen kontaktin irtoamista. Saman havaitsivat myös R. Ruoff ym. mitatessaan moniseinäisten hiilinanoputkien kestävyyttä [32]. Menetelmää on käytetty myös tutkimuksissa [124–127].

## 4.2 Hiilinanoputkien poimiminen

### 4.2.1 Pystysuorat moniseinäiset hiilinanoputket

Yksittäisiä moniseinäisiä hiilinanoputkia tai nanoputkinippuja poimittiin näytteistä kolmella eri menetelmällä; repimällä, sähköisellä polttamisella ja elektroni-suihkuhitsauksella. Hiilinanoputket oli kasvatettu tasopinnalle CVD-menetelmällä, eikä niitä kasvattamisen jälkeen käsitelty mitenkään, vaan putket poimittiin suoraan kasvualustalta.

Revittäessä hiilinanoputkia irti näytteestä tippiä liikutettiin putkien seassa, jolloin osa putkista irtosi alustasta ja tarttui neulaan kuten kuvasta 21a voidaan nähdä. Samaa menetelmää käyttivät Chen ym. [128] sekä Williams ym. [125]. He tosin eivät poimineet nanoputkia alkuperäisestä näytteestä, vaan dispersoivat ne ensin tasolle. Liikutettaessa tippiä hiilinanoputkien seassa ne tarttuivat siihen Van der Waals -voimien vaikutuksesta. Jos tippiin tarttui useita putkia, voitiin ylimääräiset poistaa toisen tipin avulla tai irrottaa vain yksi putki sijoitettaessa hiilinanoputkia valittuihin kohteisiin. Tämä menetelmä oli toimiva, mikäli putket oli kasvatettu tasopinnalla, ne olivat hyvin tiheässä, eikä poimimispaikalla ollut suurta merkitystä. Sähköisessä polttamisessa hiilinanoputkeen tehtiin kontakti kahdella tipillä ja se katkaistiin kasvattamalla putken päiden välistä jännitettä kunnes putki paloi poikki (kuva 21b). Jäljelle jääneet osat voitiin sen jälkeen sijoittaa haluttuun kohteeseen



Kuva 21: (a) Moniseinäiset hiilinanoputket tarttuivat neulaan Van der Waals -voimien vaikutuksesta. (b) Moniseinäinen hiilinanoputki irrotettiin näytteestä polttamisella sähköisesti. Kuvassa toinen tippä on kontaktissa nanoputken kanssa ja toinen vielä irti putkesta.

kuten on kuvattu kappaleessa 4.3. Menetelmä toimi hyvin näytteissä, joissa hiilinanoputkia oli harvassa tai putket oli kasvatettu vioissa. Putkille voitiin poimittaessa tehdä myös I–V-mittauksia.

Normaali hiilinanoputken poiminta elektronisuihkun avulla sisälsi kolme vaihetta: putken paikantaminen ja kontaktin tekeminen tipillä, kiinnittäminen elektronisuihkun avulla ja irrottaminen näytteestä. Menetelmä on esitelty tarkemmin kappaleessa 4.1.

#### 4.2.2 Vaakasuorat yksiseinäiset hiilinanoputket

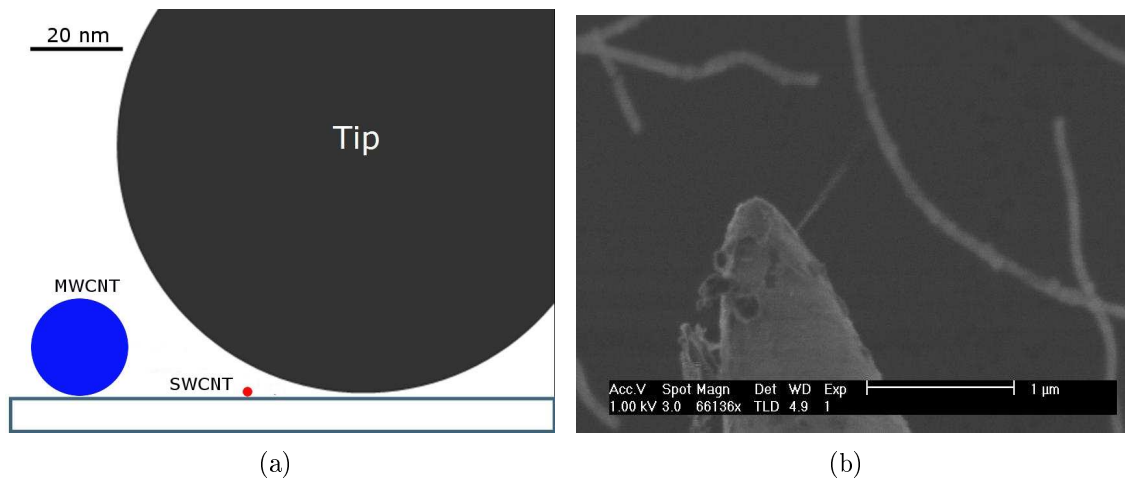
CVD-prosessilla valmistetut moniseinäiset hiilinanoputket olivat pystyssä kohtisuorasti näytteen pintaa vastaan, jolloin niiden manipuloiminen oli suhteellisen yksinkertaista. Yksittäisiäkin hiilinanoputkia pystyttiin useimmissa tapauksissa käsittelemään vaivattomasti. Tässä näytteessä pitkät, yksiseinäiset hiilinanoputket olivat vaakasuorasti näytteen pinnalla. Lähes kaikki putket olivat tiukasti kiinni alustassaan, eikä edes osia niistä ollut vapaana tai irti pinnasta. Lisäksi putkien pieni halkaisija, suuri pituus-halkaisijasuhde sekä pinnan ja hiilinanoputken välillä vaikuttavat attraktiiviset voimat tekivät manipuloinnista hyvin haastavaa.

Moniseinäiset hiilinanoputket näkyivät SEMissä helposti suuremmillakin kiihdytysjännitteellä. Yksiseinäiset hiilinanoputket voitiin nähdä pyyhkäisyelektronimikroskoopilla vain käytettäessä alhaista ( $\sim 1$  kV) jännitettä. Tällöinkin

kuva oli samea ja epäselvä, mutta kuitenkin riittävän hyvä mahdollistamaan yksittäistenkin putkien manipuloinnin. P&p -menetelmä oli osoittautunut toimivaksi moniseinäisten hiilinanoputkien kanssa, joten sitä yritettiin soveltaa myös tässä näytteessä oleviin yksiseinäisiin hiilinanoputkiin. Loppujen lopuksi testattiin useita erilaisia menetelmiä yritettäessä irrottaa hiilinanoputkia tästä näytteestä.

### Manipulointi volframtipeillä

Manipulointiin käytetyn volframtipin kärjen halkaisija on noin 100 nm ja yksiseinäisen hiilinanoputken noin 1 nm. Näin ollen suhteellinen koko manipuloinnissa on sama kuin yrittäisi käsitellä kumilenkkiä lyhtypylväällä. Kuvassa 22a on havainnollistettu yksi- ja moniseinäisen hiilinanoputken sekä manipulointiin käytetyn tipin suhteellisia kokoja. P&p -menetelmä oli kuitenkin osoittautunut aiemmin toimivaksi, joten sitä yritettiin soveltaa myös yksiseinäisiin hiilinanoputkiin. Putkia olikin mahdollista taivuttaa ja katkoa tipillä, mutta niiden poimiminen näytteestä ei ollut mahdollista. Ainoastaan kerran yksittäinen hiilinanoputki kiinnittyi spontaanisti tippiin, mutta se myös katosi yhtä spontaanisti. Tämä hiilinanoputki näkyy kuvassa 22b.



Kuva 22: (a) Manipulointiin käytetyn tipin, yksi- ja moniseinäisen hiilinanoputken suhteelliset koot (b) SEM-kuva yksiseinäisestä hiilinanoputkesta joka kiinnittyi tippiin spontaanisti.

### Moniseinäisen hiilinanoputken käyttäminen tippinä

Seuraava yritys yksiseinäisten hiilinanoputkien irrottamiseksi näytteestä oli moniseinäisten putkien käyttäminen tippinä. Moniseinäinen putki kiinnitettiin volframtippiin kuten kappaleessa 4.1 on kuvattu ja sitä yritettiin käyttää manipulointiin

kuten volframtippejä aikaisemmissa yrityksissä.

Moniseinäisistä hiilinanoputkista valmistetut tipit tehtiin etsimällä CVD-prosessilla valmistetuista näytteistä, joissa putket olivat pystysuorassa, yksittäinen putki, joka oli riittävän pitkä ja mahdollisimman suora. Yleensä sopivia putkia löytyi hiilinanoputkien peittämien alueiden reunoilta. Moniseinäinen putki ja neula kiinnitettiin yhteen elektronisuihkuhitsauksella. Samaa menetelmää käytettiin poimittaessa putkia näytteistä normaalisti volframtippien avulla (ks. 4.2). Tässä tapauksessa kontakteista tehtiin vahvempia pidentämällä kiinnittämiseen käytettyä sädetysaikaa.

Useiden yritysten jälkeen havaittiin, että vaakasuorien yksiseinäisten hiilinanoputkien poimiminen ei ollut mahdollista moniseinäisten putkien avulla. Moniseinäiset putket taipuivat näytettä kosketettaessa yksiseinäisten pysyessä paikoillaan.

Elektronisuihkuhitsausta sovellettiin myös yritettäessä manipuloida yksiseinäisiä putkia volframtippeihin kiinnitetyillä moniseinäisillä putkilla. Moniseinäisen putken vapaa pää laskettiin yksiseinäisen putken päälle ja kontaktikohta kiinnitettiin elektronisuihkulla. Moniseinäinen putki kiinnittyi yksiseinäiseen, mutta todennäköisesti myös alustaan ja vedettäessä neulaa poispäin nanoputki katkesi. Toimenpide näkyy kuvassa 23.

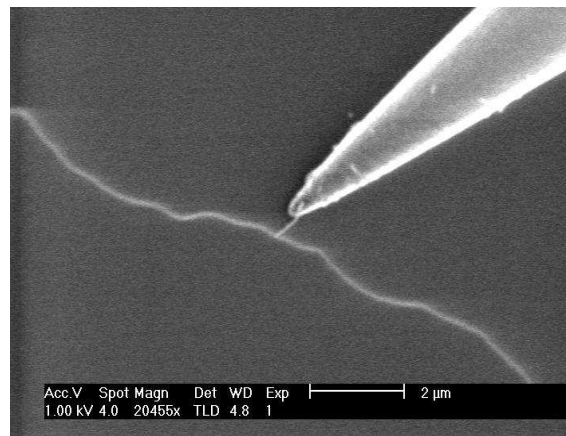
Yksi lisäongelma valmistettaessa tippejä moniseinäisistä hiilinanoputkista oli löytää putkia, jotka olivat riittävän suoraa ja pitkiä. Putket kiinnitettiin aina tippien päälle tai sivuille, joten niiden täytyi olla riittävän pitkiä, jotta laskettaessa neulaa kohti alustaa, moniseinäinen putki, eikä volframtippi, olisi ensimmäinen osa joka koskettaa alustaa tai yksiseinäistä putkea. Toinen ratkaisu olisi ollut neulan ja alustan välisen kulman suurentaminen. Tämä tosin olisi aiheuttanut ongelmia hiilinanoputkitippejä valmistettaessa. Kun hiilinanoputki ja volframtippi olivat samansuuntaisia ja pystysuorassa, kiinnittäminen tuli mahdolliseksi. Kohtisuorasti tippiin kiinnitetyt putket taas olisivat olleet epäkäytännöllisiä manipulointiin.

Yksiseinäisen hiilinanoputken halkaisija vaihtelee elektronimikroskooppikuvin ja on todellisuudessa täysin erilainen kuin miltä se kuvissa näyttää. Tämä voidaan havaita kuvasta 23a, jossa yksi- ja moniseinäinen hiilinanoputki ovat kontaktissa. Moniseinäisen putken todellinen halkaisija on noin 20 nm ja yksiseinäisen noin 1 nm.

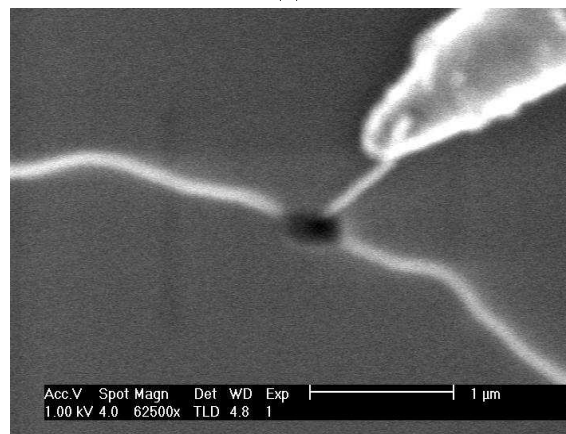
### Näytteen haravointi ja naarmuttaminen

Yksiseinäisiä hiilinanoputkia sisältävän näytteen kaikki reunat tutkittiin elektronimikroskoopilla, tavoitteena löytää putkia, jotka jatkuisivat reunan yli ja olisivat

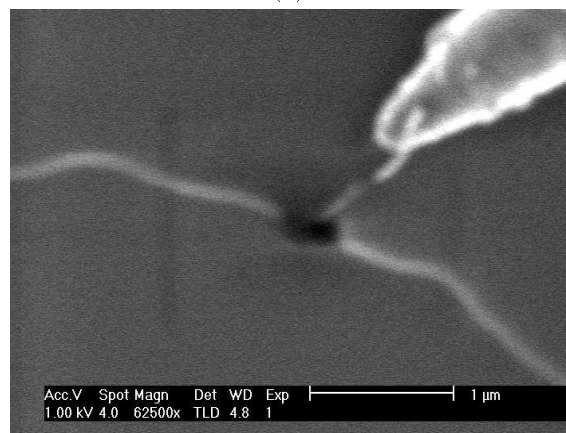




(a)



(b)



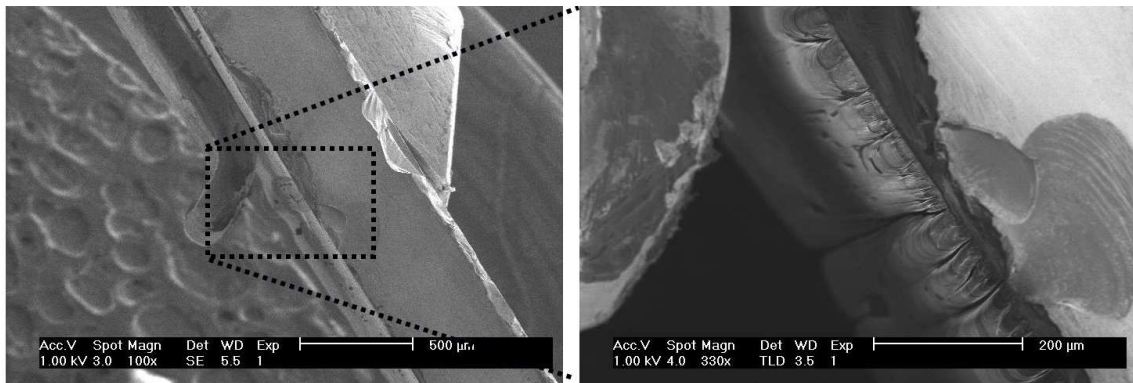
(c)

Kuva 23: (a) SEM-kuva voframtippiin kiinnitetystä moniseinäisestä hiilinanoputkesta, joka on kontaktissa yksiseinäisen nanoputken kanssa. (b) Moniseinäinen hiilinanoputki liimattiin elektronisuihkuhitsauksella yksiseinäiseen putkeen. (c) Moniseinäinen putki katkesi, kun tippiä vedettiin pois päin.

mahdollisesti irrotettavissa. Näytettä myös naarmutettiin terävällä veitsellä, jotta putkien päitä tai muita osia olisi saatu irtoamaan pinnasta. Ainoastaan yksi mahdollinen putki, jonka pää oli irrallinen, löydettiin, mutta sekään ei irronnut näytteestä.

### Näytteen pyörittäminen

Yksiseinäisiä hiilinanoputkia sisältävä näyte asetettiin pitimeen, joka kiinnitettiin manipulaattorin pyörittimeen. Näin näytettä voitiin pyörittää horisontaalisen akselinsa ympäri. Tämän menetelmän tarkoituksena oli selvittää, olivatko kaikki putket tasaisesti näytteen pinnalla vai oliko joukossa myös putkia, joiden päät olivat irrallisia ja osoittivat pois päin näytteen pinnasta.



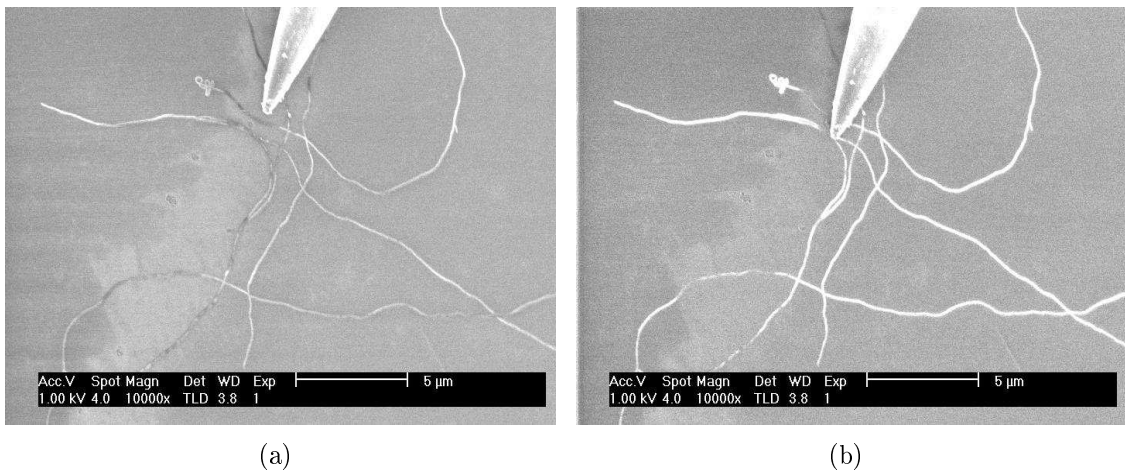
Kuva 24: Kaksi SEM-kuvaa piikiekon palasta, jonka pinnalla oli yksiseinäisiä hiilinanoputkia. Pala on kiinnitetty manipulaattorin pyörittimen näytepitimeen. Tarkennettaessa näytteen pintaan, pinta alkoi varautua ja kuva näyttämään perunapelloilta.

Kuten kuvasta 24 voidaan nähdä, ongelmaksi muodostui näytteen varautuminen, jonka seurauksena kuva alkoi ajelehtia. Tavallisesti elektronimikroskoopilla tutkittaessa näyte on maadotettu näytepöydän kautta. Tässä tapauksessa se yritettiin maadottaa manipulaattorin näytepitimeen kytketyn virtamittausyksikön avulla. Näytteen ja pitimen välinen kontakti ei kuitenkaan ollut riittävän hyvä. Tämä aiheutti näytteen varautumisen ja esti pinnan analysoinnin. Myös näytteen ollessa pystysuorassa vain pieni osa pinnasta voitiin nähdä kerralla tarkasti, sillä elektronimikroskooppi piti tarkentaa aina tietylle etäisyydelle.

### Yritys irrottaa putkia teipillä

Seuraavaksi yksiseinäisiä hiilinanoputkia yritettiin irrottaa näytteestä teipin avulla. Kaksipuolinen teippi, jota käytettiin myös kiinnitettäessä näytteitä näytepöytään,

liimattiin yksiseinäisiä hiilinanoputkia sisältävän näytteen päälle ja irrotettiin. Ajatuksena oli saada putkia irtoamaan näytteestä kokonaan tai osittain. Tämäkään menetelmä ei tuottanut toivottua tulosta. Yhtäkään irronnutta tai osittain irti olevaa putkea ei löydetty. Kuvasta 25a voidaan kuitenkin nähdä, että teippi todella kosketti putkia, mutta ei irrottanut tai edes rikkonut niitä kuten voidaan nähdä kuvasta 25b. Myöskään irrotetusta teipistä ei löytynyt hiilinanoputkia.

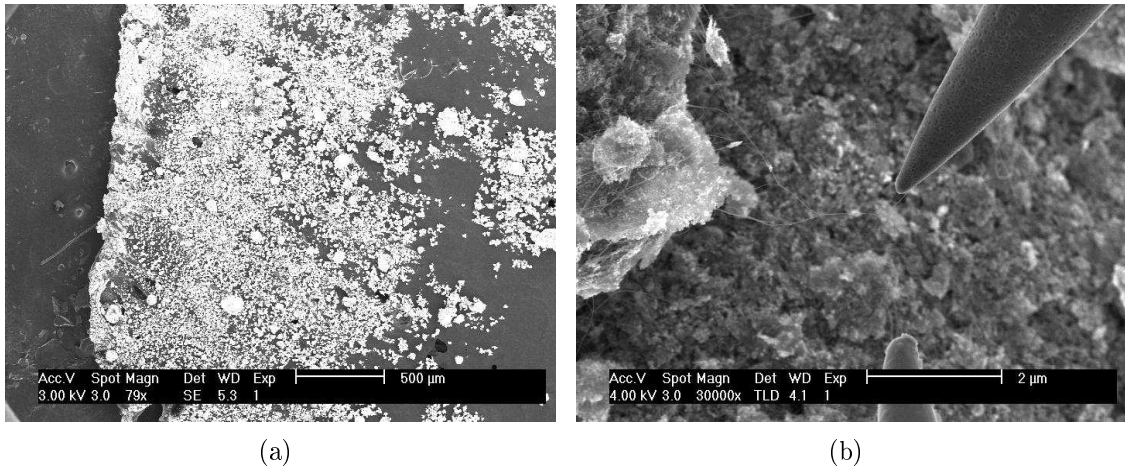


Kuva 25: (a) SEM-kuva näytteestä, johon teippi liimattiin. Teipin vaikutukset voidaan nähdä hiilinanoputkien tummina osina. (b) Kun yhtä hiilinanoputkea kosketettiin tipillä, voitiin havaita, että tummat osat ovat edelleen ehjiä.

### 4.2.3 Hiilinanoputket katalyyttipulverissa

Kolme erillistä hiilinanoputkia sisältävää näytettä valmistettiin tutkittavaksi. Ensimmäinen näyte sisälsi mahdollisia moni-, toinen kaksi- ja kolmas yksiseinäisiä hiilinanoputkia. Näytteet sisälsivät katalyyttijauhetta, jossa hiilinanoputket olivat suhteellisen suurten katalyyttipartikkelien pinnalla. Aluksi jauhe levitettiin kaksipuoliselle teipille, jota käytettiin myös kiinnitettäessä näytteitä elektronimikroskoopin näytenpöytään (kuva 26a). Teippi liimattiin piikiekon palalle käsittelyn helpottamiseksi. Tämän jälkeen näytteitä tutkittiin nanoprobeerin avulla.

Näiden hiilinanoputkien manipulointi oli hyvin samanlaista kuin aikaisempien moniseinäisten putkien (ks. 4.2.1). Yksittäinen putki tai nippu etsittiin näytteestä, kiinnitettiin tippiin elektronisuihkuhitsauksella (kuva 26b) ja vedettiin irti katalyyttipartikkelista. Näytteissä olevat nanoputket olivat kiinnittyneet tiukasti katalyyttipartikkeleihin ja usein myös nippuuntuneet.



Kuva 26: (a) SEM-kuva hiilinanoputkijauheesta, jota levitettiin teipille. (b) SEM-kuva hiilinanoputkinipusta jota kosketettiin volframtipillä. Myös kuvan vasemmassa reunassa olevan katalyyttipartikkelin pinnalla näkyy hiilinanoputkia.

Toinen vaihtoehto poimimiselle oli repiminen. Näytteestä etsittiin katalyyttipartikkeli, jossa hiilinanoputkia oli tiheässä ja tippiä liikutettiin edestakaisin sen pinnalla. Tämä menetelmä osoittautui tässä tapauksessa varsin tehokkaaksi. Muutaman liikkeen jälkeen useita putkia tai nippuja oli useimmiten tarttunut tippiin ja irronnut partikkelista. Lopuksi oli mahdollista joko sijoittaa kaikki putket haluttuun kohteeseen tai irroittaa yksittäisiä putkia toisen tipin avulla.

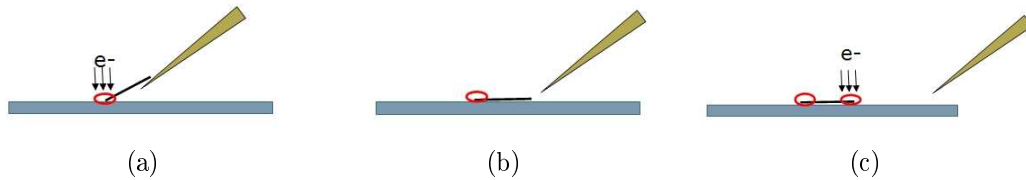
### 4.3 Hiilinanoputkien sijoittaminen

Poimimisen jälkeen hiilinanoputket voitiin sijoittaa ennalta valittuun kohteeseen myöhempää analyysia varten. Tässä tutkimuksessa nanoputkia sijoitettiin TEM-ruudukolle ja piikiekon palalle. Tutkittaessa hiilinanoputkia nanoproberilla sekä näyte että kohde asetettiin elektronimikroskoopin näytepöydälle. Näin vältettiin mikroskoopin kammion turhalta avaamiselta ja nopeutettiin toimintaa.

Ensimmäinen vaihe hiilinanoputkien sijoittamisessa poimimisen jälkeen oli siirtää tippi manipulaattorin avulla kohteen yläpuolelle. Tässä vaiheessa tippejä jouduttiin siirtämään useita millimetrejä ja vaarana oli, että putket saattoivat irrota tipistä äkillisten liikkeiden seurauksena. Toinen vaihtoehto olikin siirtää näytepöytää ja pitää tipit paikallaan. Tässä menettelytavassa ongelmana oli usein pöydän rajallinen liikelaajuus, jolloin tippejäkin jouduttiin siirtämään.

Seuraava vaihe sijoittamisessa oli hiilinanoputken laskeminen kunnes vapaana oleva

pää kosketti pintaa, jolle putki haluttiin sijoittaa ja pään kiinnittäminen elektronisuihkuhitsauksella. Tämän jälkeen putki irrotettiin tipistä vetämällä tippiä hitaasti pois päin. Lopuksi toinen tai useita muita kontaktipisteitä kiinnitettiin kontaktin varmistamiseksi. Menetelmän perusperiaate on esitetty kuvassa 27.



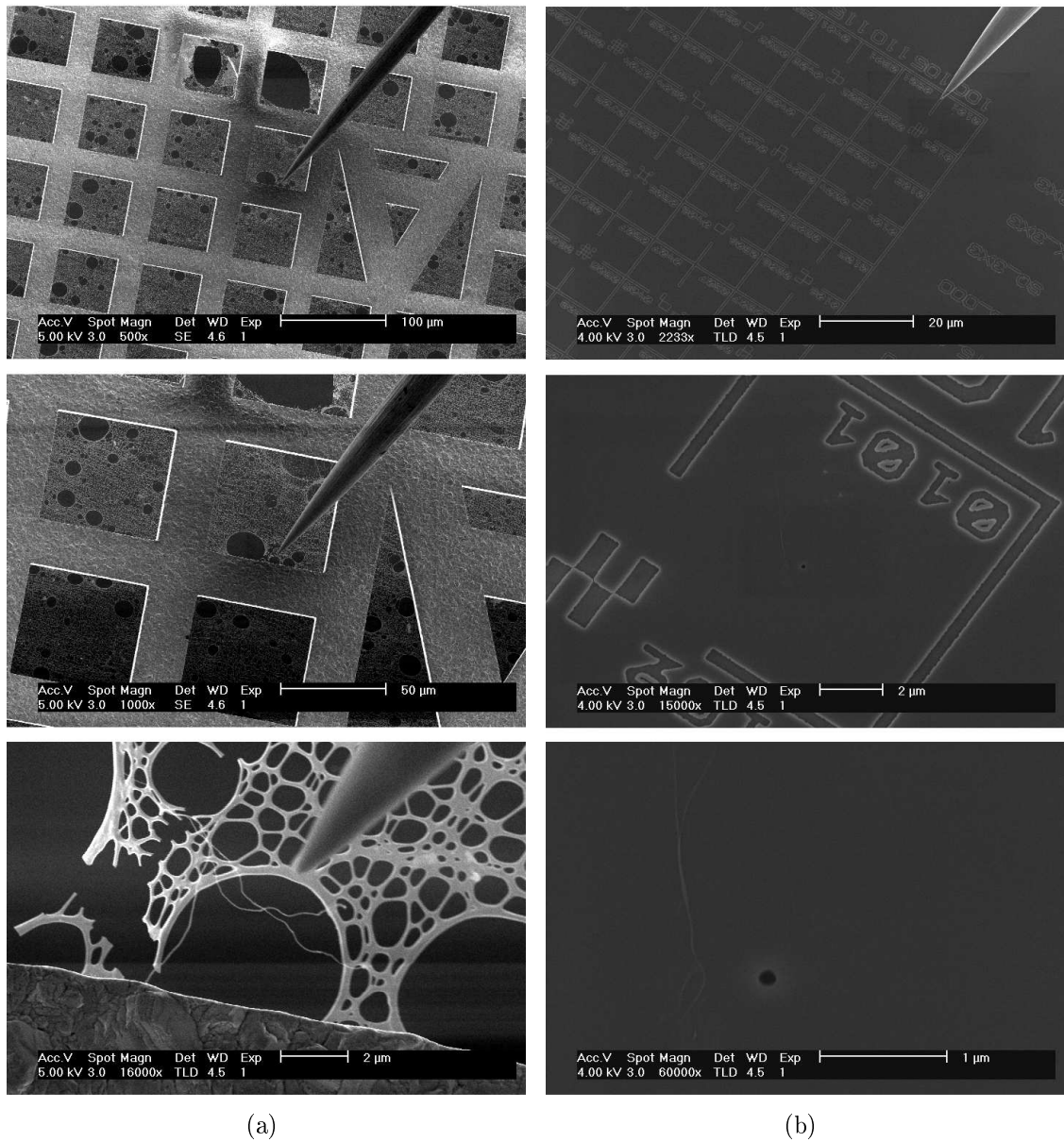
Kuva 27: Hiilinanoputken sijoittamisen vaiheet: (a) putken pään laskeminen ja kiinnittäminen, (b) neulan irrottaminen putkesta ja (c) kiinnityksen varmistaminen kiinnittämällä toinen kontaktikohta.

Poimitut hiilinanoputket sijoitettiin TEM-ruudukon hiiliverkolle. Ruudukon keskellä oli A-rakenne. Toinen vaihtoehto oli sijoittaa hiilinanoputket piikiekon palalla olevan matriisirakenteen päälle. Matriisin ruudut oli numeroitu yksilöllisesti. Sekä A-rakennetta että matriisiin numerointia käytettiin paikannettaessa hiilinanoputkia myöhemmissä analyyseissä. Kuvassa 28a näkyy TEM-ruudukon rakenne ja sen hiiliverkolle sijoitettu moniseinäinen hiilinanoputki. Kuvassa 28b näkyy piikiekon palan pinnalla oleva matriisirakenne sekä sille sijoitettu mahdollinen yksiseinäinen hiilinanoputki.

Sekä TEM-ruudukon A-rakenne että tason matriisi voidaan nähdä optisella mikroskoopilla. Tällöin putken paikka tiedetään melko tarkasti jo ennen varsinaisen analyysin aloittamista. Hiilinanoputken sijoituspaikka kuvattiin elektronimikroskoopilla, jotta se löydettäisiin nopeasti ja helposti myöhemmässä analyysissä, eikä analysoijan tarvitsisi käyttää aikaa putkien etsimiseen. Kuvat toimitettiin aina näytteiden kanssa seuraavalle analysoijalle.

Hiilinanoputken sijoituspaikka kartoitettiin ottamalla useita elektronimikroskoopikuvia sijoituspaikasta ja sen ympäristöstä eri suurennoksilla. TEM-ruudukkoa käytettäessä hiiliverkon yksilöllisiä reikiä voitiin käyttää tarkkoina merkkeinä ja A-rakennetta kiintopisteenä (kuva 28a). Tämä nopeutti huomattavasti TEM-analyysia. Sopivia putkia ei tarvinnut etsiä näytteestä, vaan aika voitiin käyttää mahdollisimman tarkkojen kuvien ottamiseen.

Kun hiilinanoputki sijoitettiin piikiekon palalle, numeroitua ruutua käytettiin kiintopisteenä ja ruudun sisäistä rakennetta tarkkaan paikantamiseen. Myös tässä tapauksessa sijoituspaikka kuvattiin elektronimikroskoopilla ottaen kuvia eri suurennoksil-



(a)

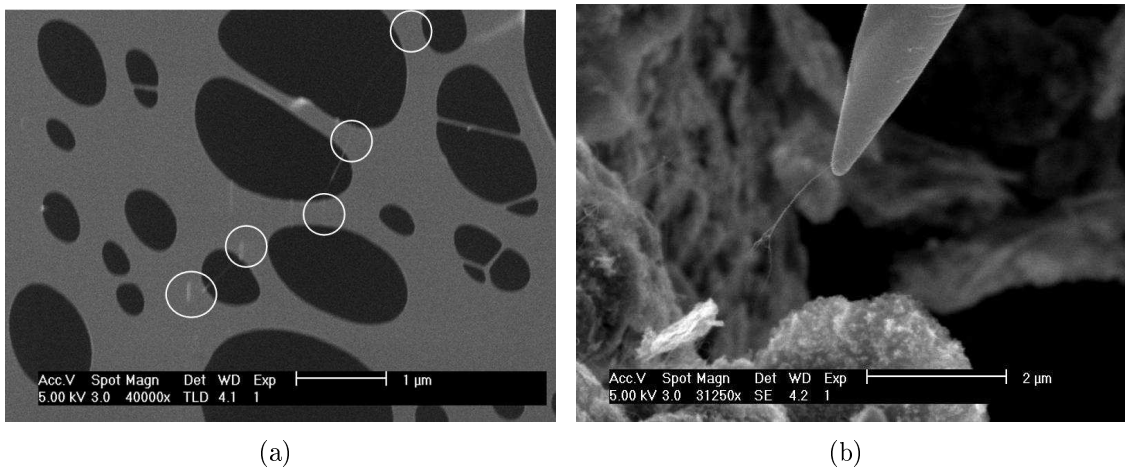
(b)

Kuva 28: (a) Hiilinanoputki sijoitettiin TEM-ruudukolle ja siitä otettiin SEM-kuvia pienenevällä suurennoksella, jotta se voitaisiin löytää myöhemmissä analyysissä. (b) Hiilinanoputki sijoitettiin tasolle ja paikasta otettiin useita SEM-kuvia pienenevällä suurennoksella.

la (kuva 28b). Hiilinanoputket löytyivät helposti AFM-kuvantamisessa ja putken tarkan paikan tietäminen etukäteen säästi myös paljon aikaa ja hermoja.

Ensimmäisten hiilinanoputkinäytteiden TEM-kuvantamisen jälkeen selvisi, että putket eivät olleet tasaisesti hiiliverkon päällä ja ne alkoivat osassa tapauksista tärinä analyysin aikana. Tämä teki TEM-kuvista epäselviä tai esti kokonaan niiden ottamisen. Seuraavaa näytettä varten putket sijoitettiin hiiliverkon pienempien reikien päälle ja kiinnitettiin elektronisuihkun hitsauksella laajemmalla alueella reikien reunoilta. Yhden sijoitetuista hiilinanoputkista ja kiinnityspaikat voi nähdä kuvasta 29a.

Sijoitettaessa kuvassa 29b olevaa hiilinanoputkinippua TEM-ruudun hiiliverkolle nipun toinen pää laskettiin verkolle ja liimattiin kiinni. Kun neulaa yritettiin vetää pois päin ja irroittaa nipusta, havaittiin että yksittäinen tai muutamia putkia alkoi irrota nipusta. Putki laskettiin uudelleen verkolle ja uusi kontaktipiste kiinnitettiin. Tämä toimenpide toistettiin useita kertoja ja yhteensä seitsemän kohtaa kiinnitettiin verkkoon. Kuvassa 29a voi nähdä viisi näistä kiinnityskohtista ja niiden välillä kulkevan nanoputken.



Kuva 29: (a) SEM-kuva hiilinanoputkesta, joka sijoitettiin TEM-ruudun hiiliverkolle. Kiinnityskohtat on ympyröity ja hiilinanoputki kulkee niiden välillä. (b) SEM-kuva hiilinanoputkinipusta, joka poimittiin jauhepartikkelista.

## 5 Hiilinanoputkien analyysi

### 5.1 Hiilinanoputkien pyyhkäisyelektronimikroskopia

Verrattaessa moniseinäisten hiilinanoputkien SEM-, TEM- ja AFM-kuvia voidaan nähdä, että putkien halkaisija näyttää kaikissa kuvissa samansuuruiselta. TEM- ja AFM-kuvista nähdään, että halkaisija on noin 20 nm (ks. 5.3 ja 5.4). Myös kaikissa SEM-kuvissa halkaisija näyttää vastaavalta.

Yksiseinäisten hiilinanoputkien halkaisija on normaalisti 1–2 nm ja näin ollen niiden pyyhkäisyelektronimikroskopia on melko haastavaa verrattuna moniseinäisten hiilinanoputkien SEM-kuvantamiseen. Kun yksiseinäisiä hiilinanoputkia kuvattiin pyyhkäisyelektromikroskoopilla, jännitteen vaikutus kuvaan oli huomattava. Yksiseinäisiä hiilinanoputkia ei voitu havaita lainkaan käytettäessä 3 kV tai suurempaa jännitettä, mutta jännitteen laskeminen 1 kV:in teki useista nanoputkista havaittavia. Kuvasta 30 voi nähdä kiihdytysjännitteen vaikutuksen yksiseinäisten hiilinanoputkien SEM-kuvantamisessa.

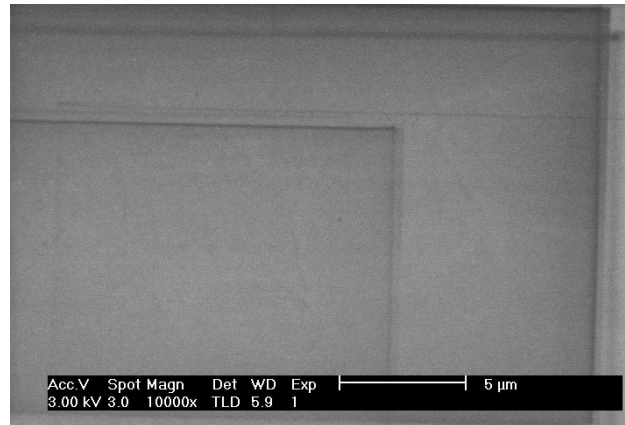
Britlinger ym. esittivät asian siten, että hyvin ohuiden hiilinanoputkien kohdalla kuva ei johdu putkista emittoituvista sekundaarisista elektroneista, vaan hiilinanoputket näkyvät pinnan sähköisten potentiaalierojen vuoksi. SEMissä positiivisesti varautuneet alueet näkyvät kirkkaina ja tässä tapauksessa hiilinanoputket olivat negatiivisesti varautuvan piidioksidin päällä. Suuremman kapasitanssin ansiosta hiilinanoputket varautuivat hitaammin ja näin putken ja pinnan välille syntyvä potentiaaliero voidaan nähdä erilaisena kontrastina. [129]

Homma ym. esittivät kuvissa näkyvän hiilinanoputkien sijaan niitä ympäröivän eristeeroksen ja selittivät ilmiötä elektronisuihkun indusoiman virran avulla (engl. Electron Beam Induced Current, EBIC). Elektronisuihku indusoi piioksidein virran, joka kasvattaa sekundaaristen elektronien emissiota. Tämä varaus voi liikkua hiilinanoputkia pitkin, jolloin putkia ympäröivät alueet emittoivat enemmän sekundaarisia elektroneja, jotka voidaan havaita. [131]

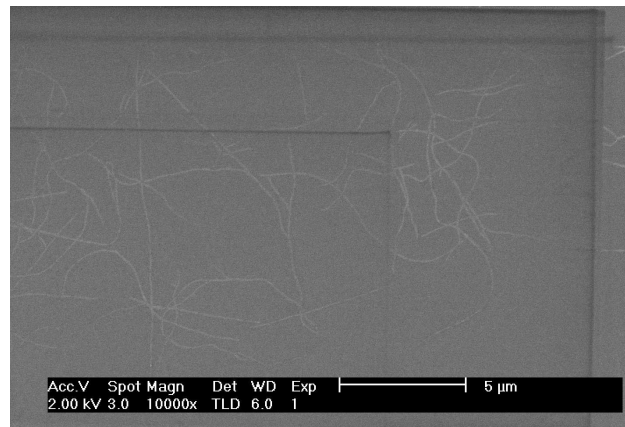
Kuvasta 31 voidaan nähdä, että useita mahdollisia yksiseinäisiä hiilinanoputkia, jotka eivät näy elektronimikroskoopissa käytettäessä 5 kV jännitettä, voidaan havaita samasta alueesta otetusta AFM-kuvasta. Sama vaikutus havaittiin tutkittaessa hiilinanoputkinippuja. Niput voitiin nähdä 5 kV jännitteellä, mutta jännitteen alentaminen mahdollisti myös yksittäisten putkien näkemisen.

Brintlinger ym. esittivät tämän johtuvan siitä, että SEMin suuremmalla kiihdytys-

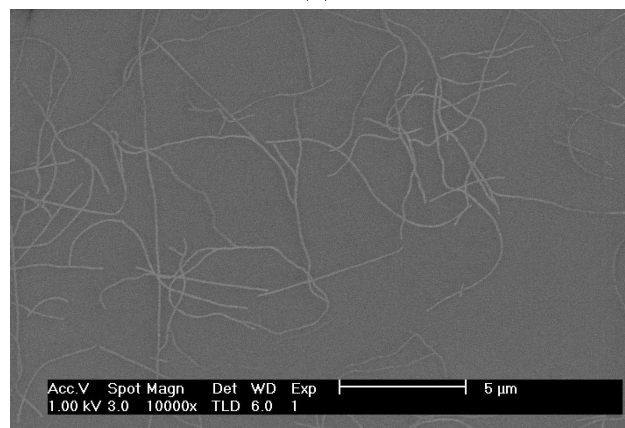




(a)

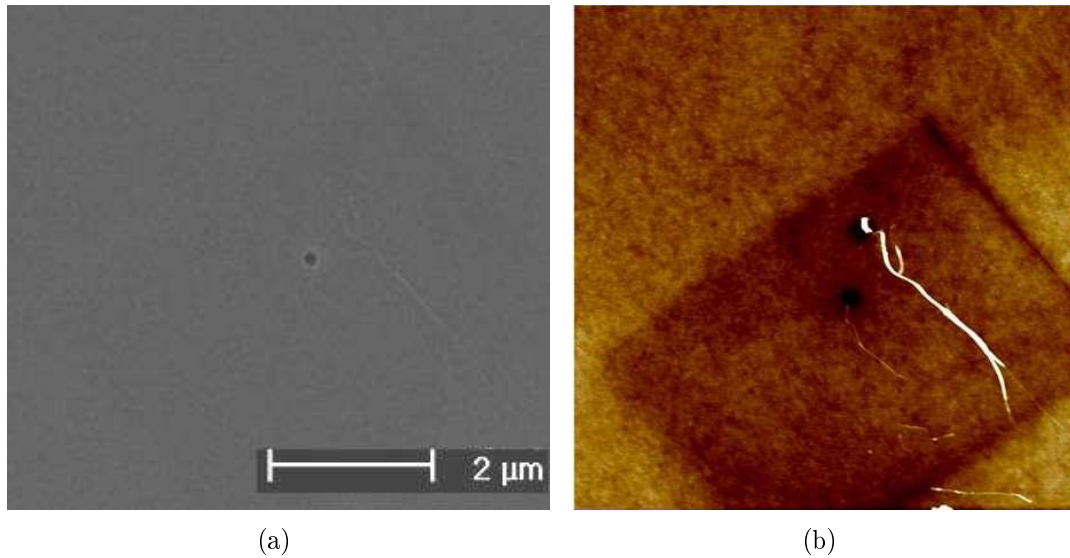


(b)



(c)

Kuva 30: Yksiseinäisiä hiilinanoputkia tutkittiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla. (a) Käytettäessä 3 kV tai suurempaa jännitettä hiilinanoputkia ei voitu havaita. (b) Käytettäessä 2 kV jännitettä osa hiilinanoputkista voitiin nähdä. (c) Käytettäessä 1 kV jännitettä voitiin havaita yhä useampia hiilinanoputkia. Kaikki kuvat on otettu samasta alueesta [130]. Kuvissa näkyvät suorakulmaiset alueet ovat SEM-kuvantamisen aikana kerrostunutta hiiltä.



Kuva 31: (a) SEM-kuva tasolle sijoitetusta mahdollisesta yksiseinäisestä hiilinanoputkesta tai nanoputkinipusta. Hiilinanoputki tai nippu erottuu SEMissä vain pienenä kontrastierona, mutta AFM-kuvassa (b) se voidaan nähdä selkeästi. Molemmat kuvat on otettu samasta alueesta.

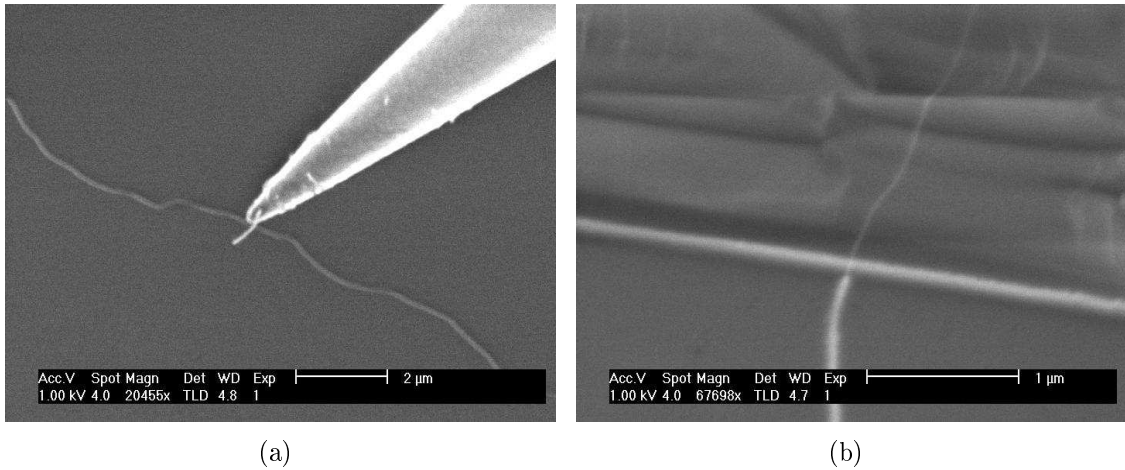
jännitteellä elektronit tunkeutuvat syvemmälle näytteen pintaan ja pinnasta emittoituvia sekundaarisia elektroneita syntyy näin vähemmän. Tällöin hiilinanoputkien havaitsemiseen vaikuttavat pinnan potentiaali-erot pienensivät ja yksittäisten hiilinanoputkien havaitseminen vaikeutuisi. [129]

Kuvasta 32a voidaan nähdä, että yksi- ja moniseinäisten hiilinanoputkien halkaisija näyttää samalta SEM-kuvassa. Todellisuudessa moniseinäisen putken halkaisija on noin 20 nm ja yksiseinäisen 1–2 nm. Saman havaitsivat myös Brintlinger ym. sekä Homma ym. tutkimuksissaan [129, 131].

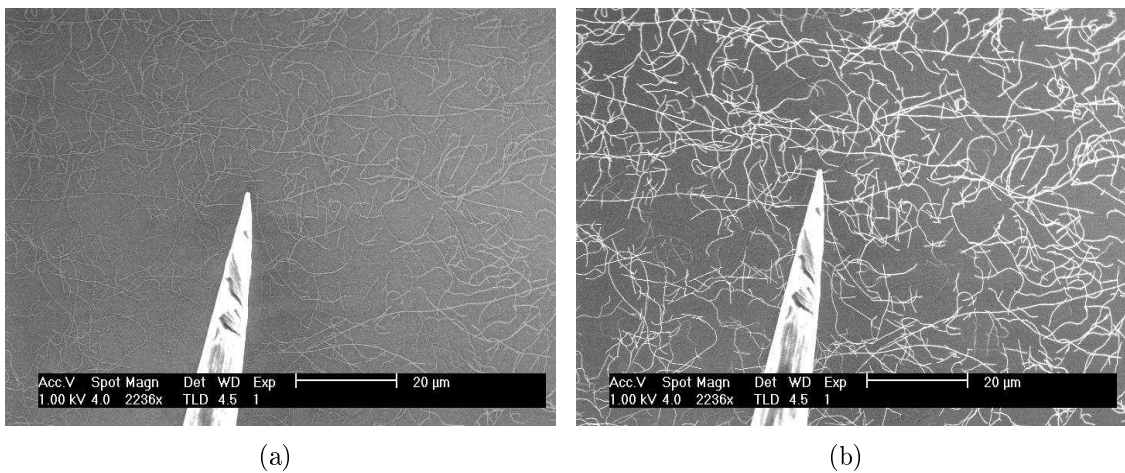
Yksiseinäisten hiilinanoputkien pyyhkäisyelektronimikroskopian aikana havaittiin myös, että putken ollessa vain osittain kontaktissa alustansa kanssa sen halkaisija näytti muuttuvan suuresti, kuten kuvasta 32b voidaan nähdä. Saman ilmiön havaitsivat myös Homma ym. ja selittivät asiaa eristekerrokseen indusoituvan virran avulla [131].

Toinen mielenkiintoinen havaittu asia oli, että kun tipillä kosketettiin yhtä putkea, putket alkoivat hehkua suurelta alueelta, kuten kuvasta 33 voi nähdä. Tämä asia helpotti yksiseinäisten hiilinanoputkien näkemistä ja manipulointia suuresti. Tätä voi selittää Homman ym. [131] mallin avulla. Tippä on maadoitettu manipulaattorin kautta ja näyte näytepöydän. Elektronisuihku aiheuttaa piioksidin pinnalle

kuitenkin varauksen, joka alkaa purkautua kosketettaessa yksittäistä hiilinanoputkea tipillä. Hiilinanoputkissa kulkeva virta voidaan tällöin havaita kontrastierona.



Kuva 32: (a) Tippiin kiinnitetty moniseinäinen hiilinanoputki ja yksiseinäinen hiilinanoputki samassa SEM-kuvassa. (b) SEM-kuva yksittäisestä yksiseinäisestä hiilinanoputkesta, joka on mahdollisesti osittain irti näytteen pinnasta.

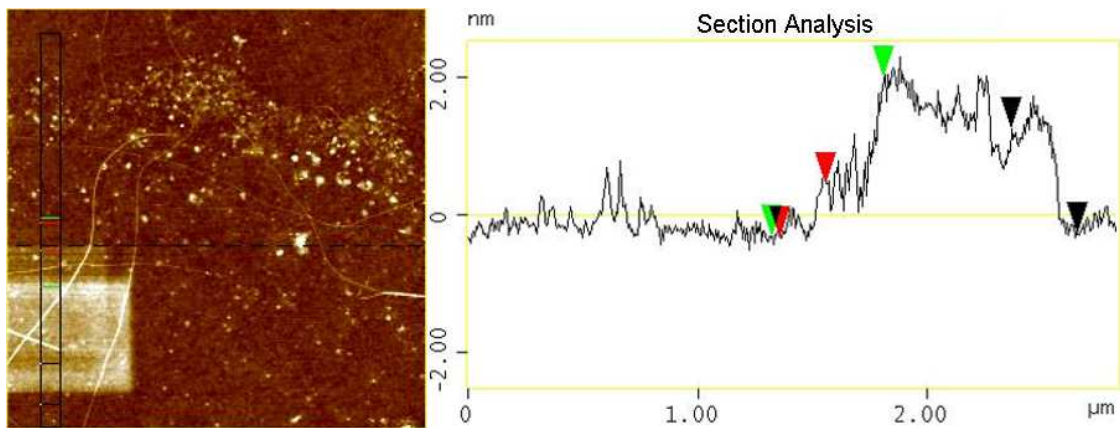


Kuva 33: (a) SEM-kuva yksiseinäisistä hiilinanoputkista ennen tipillä koskettamista ja (b) kontaktin jälkeen.

### Hiilen kerrostuminen näytteeseen

Yksiseinäisiä horisontaalisia hiilinanoputkia manipuloitaessa hiilen huomattiin kerääntyvän näytteen pintaan. Sama prosessi, jota käytettiin nanoputkien kiinnittämiseen, kerrostaa elektronimikroskoopissa hiiltä aina, kun kiihdytysjännite on päällä, eikä säde ole pimennetty. Kuvan 34 vasemmassa alakulmassa voidaan nähdä

kaksi suorakaiteen muotoista aluetta, joihin pyyhkäisyelektronimikroskooppi on tarkennettu. Saman alueen viivaskannauskuvasta voidaan nähdä, että alueet ovat 1–2 nm:ä ympäristöään korkeammalla.



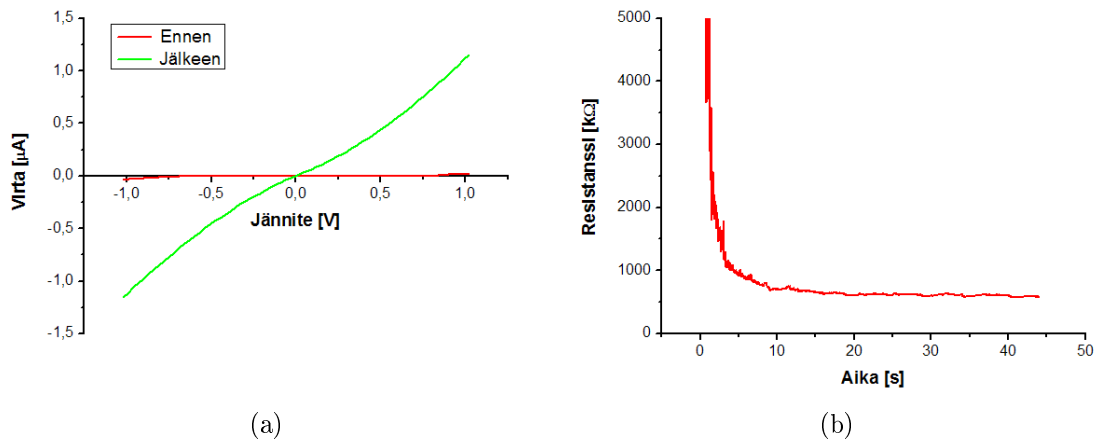
Kuva 34: AFM-kuva näytteestä, jossa on horisontaalisia yksiseinäisiä hiilinanoputkia. Vasemmassa alakulmassa näkyy kaksi aluetta, johon elektronimikroskooppi oli tarkennettu kuvantamisen aikana. Viivaskannauskuva on kuvan vasemmasta alalaidasta.

## 5.2 Sähköiset mittaukset

Yksittäisille hiilinanoputkille tehtiin  $I(V)$  -mittauksia nanoproberilla. Tyypillinen mittaustapahtuma sisälsi neljä osaa: hiilinanoputken poimiminen kuten on kuvattu kappaleessa 4.2.1, kontaktin tekeminen putken toiseen päähän toisella tipillä, mittauksen alustus ja virta-jännitemittaus. Mittauksen jälkeen putket voitiin sijoittaa haluttuun kohteeseen myöhempää analyysia varten.

Ennen hiilinanoputken varsinaista  $I(V)$  -mittausta mittaus alustettiin tekemällä nanoputken kaksi kontaktia ja kasvattamalla sen läpi kulkevaa virtaa asteittain. Samanlainen toimenpide on suoritettu myös tutkimuksissa [126] ja [128]. Tämä toimenpide stabiloi ja paransi sähköistä kontaktia oletettavasti alentamalla kontaktiresistanssia. Menetelmässä virtaa kasvatettiin asteittain kunnes resistanssi ei enää muuttunut. Kuvasta 35a voidaan nähdä menetelmän vaikutus.

Toinen tapa parantaa sähköistä kontaktia oli tarkentaa elektronimikroskooppi putken ja tipin kontaktikohtaan. Menetelmä on sama, jota käytettiin putkien kiinnittämiseen, ja se on kuvattu tarkemmin kappaleessa 4.1. Samaa menetelmää on



Kuva 35: (a) Hiilinanoputken  $I(V)$  mittaus ennen ja jälkeen alustuksen. (b) Hiilinanoputken  $R(t)$  mittaus joka tehtiin samalla, kun elektronimikroskooppi oli tarkennettu tipin ja putken kontaktikohtaan.

käytetty myös tutkimuksessa [128]. Putken päiden välille luotiin vakiojännite ja läpi kulkeva virta mitattiin. Elektronimikroskoopin tarkentamisen vaikutukset resistanssiin voidaan nähdä kuvassa 35b. Resistanssi myös säilyi alhaisena sen jälkeen, kun elektronisuihku oli pimennetty. Tämän menetelmän ja mittauksen alustuksen yhteistuloksena saavutettiin yksittäiselle putkelle  $100 \text{ k}\Omega$  resistanssi, joka oli alhaisin mitattu. Tämä saavutettiin mitattaessa moniseinäistä hiilinanoputkea, joka oli poimittu näytteestä, jossa putket oli kasvatettu CVD-menetelmällä käyttäen katalyyttinä rautaa.

Hiilinanoputkien sähköisen analyysin aikana havaittiin myös, että kun tipit olivat olleet pitkään altistettuina elektronisäteelle, niillä saatiin aikaan vain huonoja sähköisiä kontakteja. Sama vaikutus on havaittu myös tutkimuksessa [128]. Kontaktit huononivat myös, jos tipit otettiin säilytyslaatikosta, joka oli poistettu suojakaasupussista kauan sitten. Todennäköisesti tämä johtuu tippien hapettumisesta. Parhaat sähköiset kontaktit saatiin aikaan uusilla tifeillä, jotka otettiin käyttöön pian suojakaasupussin avaamisen jälkeen.

## 5.3 Lämpäisyelektronimikroskopia

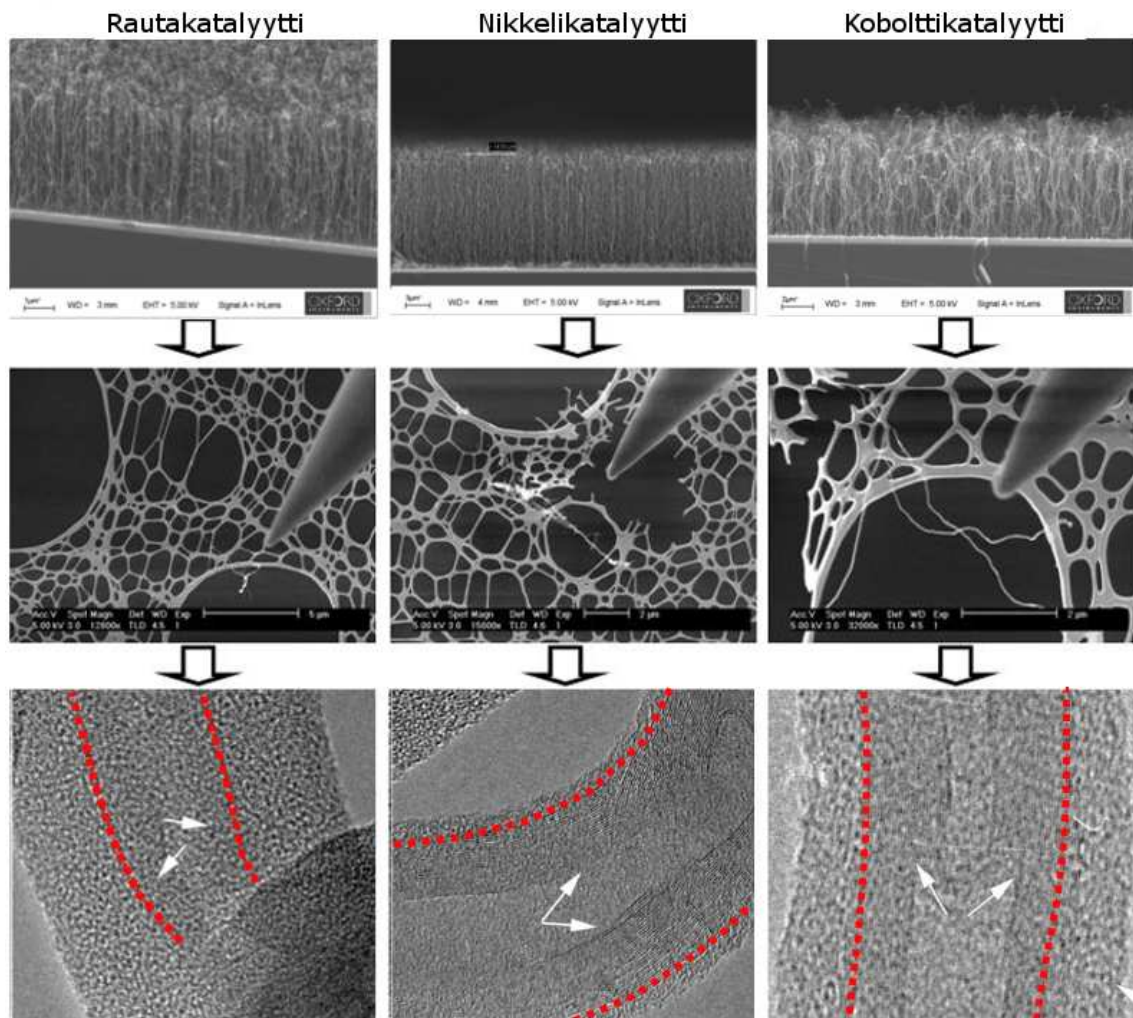
### 5.3.1 Katalyytin vaikutuksen tutkiminen

Hiilinanoputkia valmistettiin CVD-menetelmällä kolme erilaista näytettä [132]. Kasvatusolosuhteet ja menetelmät olivat kaikissa näytteissä identtiset, mutta katalyytti vaihtui. Tarkoituksena oli selvittää katalyytin vaikutusta moniseinäisten hiilinanoputkien rakenteeseen. Katalyyttinä käytettiin rautaa, kobolttia ja nikkeliä.

Kaikista kolmesta näytteestä poimittiin hiilinanoputkia, jotka asettiin samalle TEM-ristikolle ja putkista otettiin SEM-kuvia eri suurennoksilla paikan merkitsemiseksi. SEM-kuvia käytettiin hiilinanoputkien paikantamiseksi TEM-analyysissä. Tämä säästi huomattavasti aikaa analyysivaiheessa, sillä tutkittavana oli vain yksi näyte, eikä hiilinanoputkien etsimiseen tarvinnut kuluttaa ylimääräistä aikaa. Näiden hiilinanoputkien TEM-analyysin teki Xiaoxing Ke Antwerpenin yliopistossa [133]. Analyysissä käytetyt lämpäisyelektronimikroskoopit olivat Philips CM20 ja Jeol 3000F.

TEM-kuvista voidaan nähdä, että atomikerrosten väli putkissa on 0,34 nm, mikä on ominainen hiilinanoputkille. Kaikissa kuvissa putkien halkaisija on 20–25 nm ja niissä on 15–25 kerrosta. Näytteissä, jotka valmistettiin käyttäen katalyyttinä kobolttia tai nikkeliä, putkien päällä on paksu amorfinen kerros. Putkissa, joissa katalyyttinä käytettiin rautaa, on sisällä koteloituneita nanopartikkeleita ja amorfinen kerros on ohuempi. Tutkimuksessa jäi epäselväksi, kuinka tämä kerros on syntynyt. Todennäköistä on, että se syntyy valmistusprosessissa, mutta on myös mahdollista, että hiili kerrostuu elektronimikroskoopissa manipuloinnin aikana (ks. 4.1).

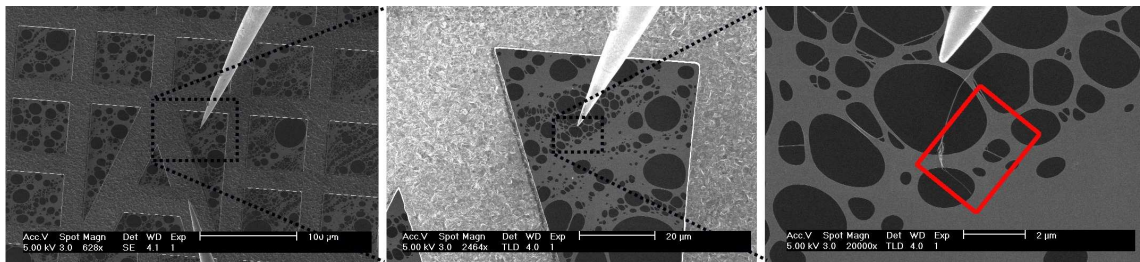
TEM-analyysin aikana havaittiin myös, että putket olivat elektronisäteen alla epävakaita ja niiden rakenne alkoi tuhoutua lyhyen säteilytysajan jälkeen [133]. Tämä viittaa siihen, että putkien rakenteessa on paljon virheitä, kuten CVD-prosessilla valmistetuissa putkissa useasti on [134].



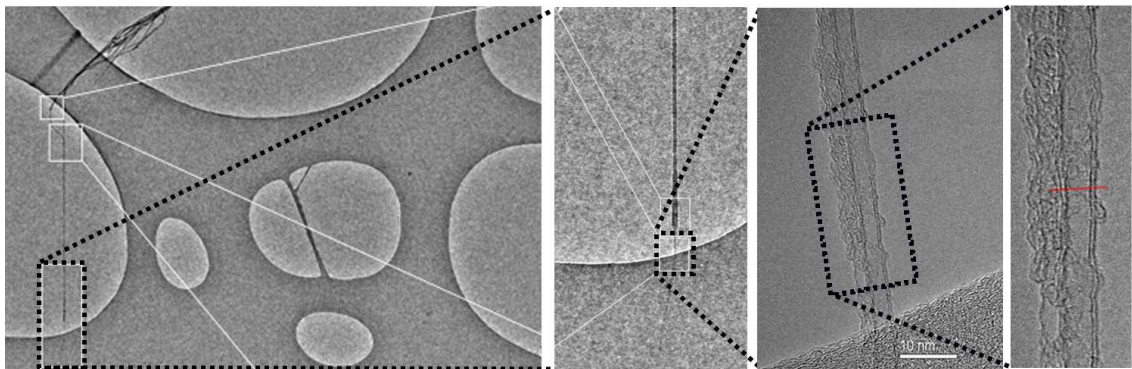
Kuva 36: Ylin rivi: Hiilinanoputket kasvatettiin CVD-menetelmällä käyttäen katalyyttinä rautaa, nikkeliä ja kobolttia. Keskimmäinen rivi: Jokaisesta näytteestä poimittiin hiilinanoputkia, jotka asetettiin TEM-ristikon hiilivarkolle analyysia varten. Alin rivi: TEM-kuvissa voidaan nähdä putken sisäinen rakenne ja pinnalla oleva amorfinen kerros. Hiilinanoputkien ja amorfisen kerroksen raja on merkitty katkoviivalla. Nuolet osoittavat nanoputken sisimmäistä kerrosta. Hiilinanoputkien rakenne erottuu selkeämmin tutkielman sähköisessä versiossa.

### 5.3.2 Mahdolliset yksiseinäiset hiilinanoputket

Näytteestä, jossa hiilinanoputket olivat katalyyttipartikkeleiden pinnalla, poimittiin hiilinanoputkia, jotka sijoitettiin TEM-ristikon hiilverkon päälle analyysia varten (kuva 37). Näyte sisälsi mahdollisia yksiseinäisiä hiilinanoputkia joiden halkaisijaksi oli määritetty AFM-analyysin avulla 1,7 nm (ks. 5.4). Lisäksi niiden käyttäytyminen SEM-analyysin aikana viittasi pieneen halkaisijaan (ks. 5.1). TEM-analyysin teki Xiaoxing Ke Antwerpenin yliopistossa. Käytetty lämpäisyelektronimikroskoopi oli FEI CM30.



Kuva 37: Näytteestä poimitut hiilinanoputket sijoitettiin TEM-ristikon päälle ja paikka tallennettiin SEM-kuvien avulla. Oikeanpuoleisessa kuvassa on merkitty suorakaiteella alue, jolta vasemmanpuoleinen TEM-kuva (kuva 38) on otettu.



Kuva 38: TEM-kuvia katalyyttipartikkeleista poimituista hiilinanoputkista.

Kuvan 38 TEM-kuvista voidaan nähdä, että hiilinanoputket ovat todellisuudessa kaksiseinäisiä ja niiden halkaisija on 2–4 nm. Näitä putkia valmistettaessa prosessiin vaikuttavia parametrejä on yritetty muokata niin, että valmistettujen putkien halkaisija olisi mahdollisimman pieni. Näytteessä on todennäköisesti myös yksiseinäisiä hiilinanoputkia, mutta niiden osuus on vain muutamia prosentteja [135].

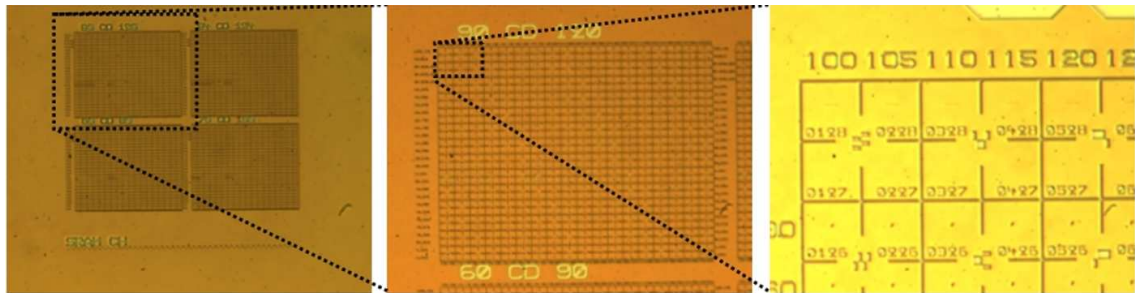


Näin ollen todennäköisyys sille, että TEM-analyysiin poimittu putki olisi ollut yksiseinäinen, oli hyvin pieni. Myös näiden putkien pinnalla oleva amorfinen kerros on paksu. Tämä kerros on oletettavasti syntynyt valmistusprosessin aikana. Näyte oli raakamateriaalia, jolle ei oltu tehty minkäänlaisia puhdistusprosesseja.

## 5.4 Atomivoimamikroskopia

Atomivoimamikroskopiaa varten hiilinanoputket asetettiin piikiekon palalle, jonka pinnalla oli yksilöllisesti numeroitu matriisirakenne (kuva 39). Sijoituspaikasta otettiin SEM-kuvia eri suurennoksilla, jotta putki olisi helposti löydettävissä myöhemmässä analyysissä. Menetelmä osoittautui toimivaksi ja hiilinanoputket löytyivät AFM-analyysissä helposti.

AFM-analyysiä varten poimittiin mahdollisia yksi-, kaksi- ja moniseinäisiä hiilinanoputkia näytteistä, joissa putket olivat katalyyttipartikkeleiden pinnalla (ks. 4.2.3). Kaikki putket asetettiin eri ruutuihin saman matriisin päälle ja yksiseinäisille putkille tehtiin AFM-analyysi. Tässä työssä tutkittujen hiilinanoputkien AFM-analyysin teki Alain Moussa Imecin MCA-ryhmästä [114]. Käytetty atomivoimamikroskooppi oli Veeco Dimension 3100.

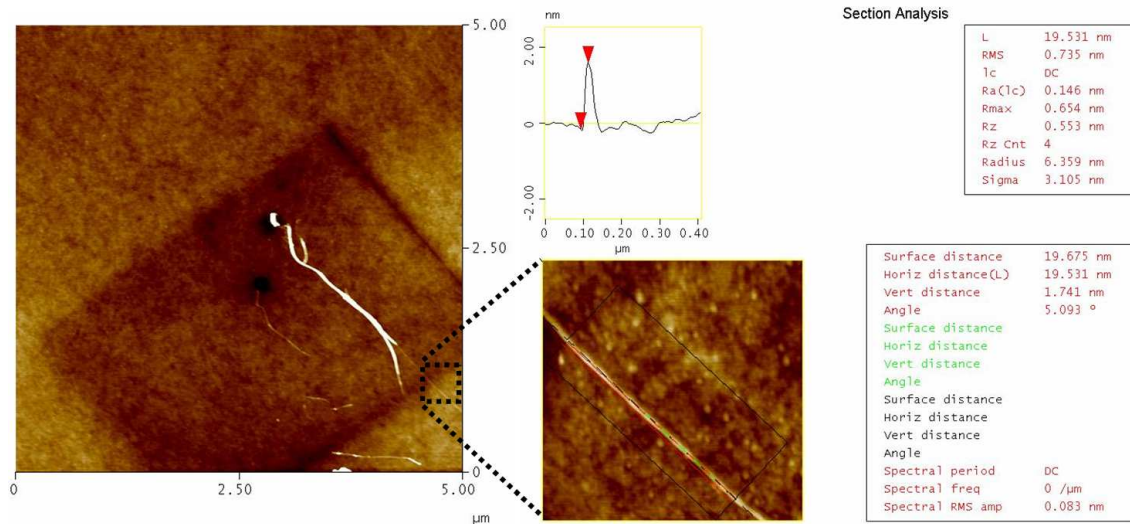


Kuva 39: Matriisirakenne, jolle hiilinanoputket sijoitettiin. Yksilölliset numerot mahdollistivat putken löytämisen AFM-analyysissä. Yhden ruudun koko on  $9 \times 9 \mu\text{m}$ .

Potentiaalinen yksiseinäinen hiilinanoputki tai nippu poimittiin näytteestä (kuvat 26a ja 26b) ja asetettiin tasolle, joka näkyy kuvassa 39. Myös potentiaalisia kaksi- ja moniseinäisiä putkia sisältävistä näytteistä poimittiin nanoputkia ja ne asetettiin samalle tasolle. SEM-kuvia käytettiin sijoituspaikan tallentamiseen (kuva 28b).

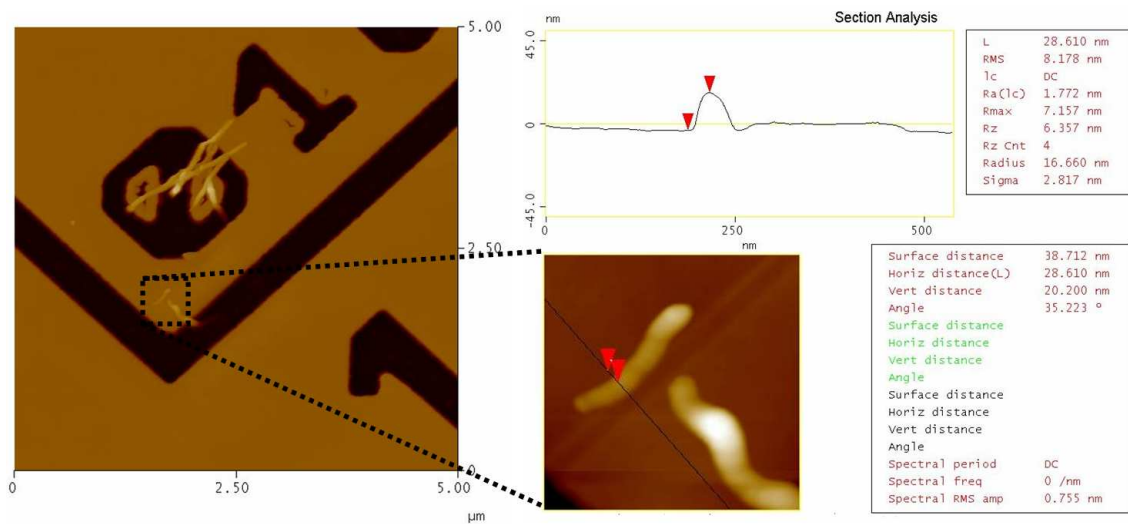
Potentiaaliselle yksiseinäiselle hiilinanoputkelle tehtiin AFM-kuvantaminen (kuva 40). AFM-kuvasta määritetty yksittäisen putken korkeus on 1,7 nm, joten sen oletettiin olevan yksi- tai kaksiseinäinen hiilinanoputki. AFM-kuvista voidaan nähdä

myös enemmän putkia tai nippuja kuin SEM-kuvissa käytettäessä 5 kV jännitettä (kuva 31). Myös tämä viittaa hyvin pieneen halkaisijaan. Tästä samasta näytteestä poimittiin hiilinanoputkia, jotka asetettiin TEM-ristikolle analyysiä varten. Näytteen TEM-analyysi on kuvattu kappaleessa 5.3.2.



Kuva 40: Tasolle sijoitetun potentiaalisen yksiseinäisen hiilinanoputken AFM-kuva. Putken korkeus on 1,7 nm.

Myös näytteestä, jossa moniseinäisiä hiilinanoputkia oli kasvatettu CVD-menetelmällä pystysuorissa vioissa, poimittiin putkia jotka asetettiin tasolle AFM-analyysiä varten. Tämän työn teki Shubham Dutta Gupta Imecin MCA-ryhmästä [136]. Kuvasta 41 voidaan nähdä, että putken korkeus on noin 20 nm. Myös SEM-kuvissa näiden hiilinanoputkien halkaisija näyttää samansuuruiselta. Lisäksi kaikki atomivoimamikroskoopilla havaitut putket näkyvät SEM-kuvissa.



Kuva 41: Atomivoimamikroskooppikuva moniseinäisestä hiilinanoputkesta, joka poimittiin viasta ja sijoitettiin tasolle analyysia varten. Putken halkaisija on noin 20 nm.

## 6 Yhteenveto

Tässä tutkimuksessa kehitettiin elektronimikroskopiaan ja nanomanipulaatioon perustuva hiilinanoputkien manipulointimenetelmä. Tässä nk. p&p -menetelmässä tarkoituksena on poimia hiilinanoputkia halutuista paikoista ja sijoittaa ne ennalta valittuun kohteeseen myöhempää analyysia varten. Tutkimuksessa todistettiin p&p -menetelmän olevan tehokas poimittaessa hiilinanoputkia vioista, tiheistä hiilinanoputkien peittämistä alueista ja suurten katalyyttipartikkeleiden pinnalta. Myös hiilinanoputkien sijoittamisen ennalta valittuihin kohteisiin todistettiin onnistuvan tarkasti. Tutkimuksen aikana tarkasteltiin myös hiilinanoputkien käyttäytymistä SEM-kuvantamisen aikana sekä kehitettiin menetelmä hiilinanoputkien kiinnittämiseen.

Moniseinäisten hiilinanoputkien poimiminen ja sijoittaminen TEM-analyysissä käytetyn näytepitimen hiiliverkolle onnistui p&p -menetelmällä hyvin. Hiilinanoputket pystyttiin kiinnittämään näytepitimen hiiliverkkoon siten, että ne eivät irronneet siitä siirrettäessä tai käännettäessä näytettä. Sijoitetut hiilinanoputket löytyivät TEM-kuvantamisessa helposti ja tämä nopeutti kuvantamista huomattavasti. Ensimmäisen TEM-kuvantamisen jälkeen p&p -menetelmään tehtiin pieniä muutoksia ja uusia näytteitä valmistettiin tutkittavaksi. Näiden muutosten todettiin olevan toimivia ja mahdollistavan parempien TEM-kuvien ottamisen. Yleisesti ottaen p&p -menetelmän todettiin olevan toimiva valmistettaessa näytteitä TEM-kuvantamiseen.

Tutkimuksessa valmistettiin ensimmäiset näytteet p&p -menetelmällä hiilinanoputkien AFM-kuvantamiseen. Mahdollisia moni-, kaksi- ja yksiseinäisiä hiilinanoputkia poimittiin suurten katalyyttipartikkeleiden pinnalta ja sijoitettiin ennalta valittuun paikkaan piikiekon palalle, jossa oli matriisirakenne paikantamisen helpottamiseksi. Hiilinanoputkien todettiin löytyvän AFM-kuvantamisen aikana vaivatta. Tämä säästi huomattavasti aikaa ja mahdollisti näin ajan tehokkaan käytön juuri hiilinanoputkien kuvantamiseen. Mahdollisten yksiseinäisten hiilinanoputkien AFM-kuvantamisessa havaittiin, että AFM:llä voitiin nähdä useampia hiilinanoputkia kuin SEMillä. Myös yksittäisen mahdollisen yksiseinäisen hiilinanoputken paikka saatiin määritettyä tarkasti ja siitä saatiin otettua AFM-kuva nopeasti. Näille AFM-kuvantamisessa käytetyille näytteille tehtiin myös Raman-analyysi, jonka tulosten havaittiin olevan vertailukelpoisia aikaisempien hiilinanoputkien Raman-analyysien kanssa.

Tutkimus osoitti, että sama p&p -menetelmä, joka oli tehokas pystysuorien moniseinäisten hiilinanoputkien manipuloinnissa ei ollut toimiva, kun yritettiin poimia

piioksidin pinnalla olevia vaakasuoria yksiseinäisiä hiilinanoputkia. Yksiseinäisiä hiilinanoputkia oli mahdollista taivuttaa ja katkoa tippien avulla. Myös sähköisten kontaktien tekeminen tippien ja hiilinanoputkien välille oli mahdollista, mutta hiilinanoputkia ei kuitenkaan pystytty irrottamaan alustasta tippien avulla. Putkien irrottamiseen kokeiltiin myös useita muita menetelmiä. Useiden yritysten jälkeen todettiin, että yksiseinäiset hiilinanoputket olivat niin tiukasti kiinni alustassaan, että niiden irrottaminen ei ollut mahdollista. Tämä kannattaa ottaa huomioon mietittäessä turvallisuusohjeita tällaisten näytteiden käsittelyyn. On hyvin epätodennäköistä, että hiilinanoputket irtoavat alustasta itsestään.

Hiilinanoputkien manipuloinnin aikana kehitettiin myös menetelmä hiilinanoputkitippien valmistamiseen. Moniseinäisiä hiilinanoputkia kiinnitettiin SEMin elektronisuihkun avulla volframtippeihin ja käytettiin toisten hiilinanoputkien manipulointiin. Hiilinanoputken ja tipin välille voitiin tehdä hiilinanoputkea vahvempia kontakteja. Kun hiilinanoputki kiinnitettiin toisesta päästä volframtippiin ja toisesta piioksidialustaan ja yritettiin tämän jälkeen irrottaa alustasta, se katkesi keskeltä kontaktien pysyessä kiinni. Kontaktin vahvuuteen kyettiin vaikuttamaan helposti. Myös kontakteja hiilinanoputkitippien ja vaakasuorien yksiseinäisten hiilinanoputkien välille kyettiin tekemään.

Tutkimuksessa selvitettiin myös SEMin kiihdytysjännitteen vaikutusta yksiseinäisten hiilinanoputkien SEM-kuvantamisessa. Piioksidin pinnalla olevien vaakasuorien yksiseinäisten hiilinanoputkien kuvantamisen todettiin olevan monimutkaista. Käytettäessä 3 kV:a suurempaa kiihdytysjännitettä näitä yksiseinäisiä hiilinanoputkia ei voitu havaita lainkaan. Jännitettä laskettaessa yhä suurempi osa hiilinanoputkista voitiin havaita SEMillä. Piioksidin pinnalla olevat yksiseinäiset hiilinanoputket nähtiin SEMillä parhaiten, kun kiihdytysjännite laskettiin 1 kV:iin. Tällöin havaittiin todennäköisesti suurin osa hiilinanoputkista. Yksiseinäisten hiilinanoputkien näkyvyys SEMissä muuttui myös, mikäli hiilinanoputkia kosketettiin hiilinanoputkien manipulointiin käytetyllä tipillä. Tutkimuksessa havaittiin myös, että yksiseinäisten vaakasuorien hiilinanoputkien halkaisija näytti SEMissä olevan 20 nm paksuista moniseinäistä hiilinanoputkea vastaava, vaikka se todellisuudessa on noin 1 nm. Myös pinnasta irti olevan yksiseinäisen hiilinanoputken halkaisija näytti erimittaiselta verrattuna pinnassa kiinni olevaan hiilinanoputkeen.

Tulevaisuudessa p&p -menetelmän avulla voidaan kokeilla hiilinanoputkien sijoittamista muunlaisiin kohteisiin. Menetelmän avulla voitaneekin näin rakentaa erilaisia prototyyppisiä hiilinanoputkia hyödyntävistä laitteista, sillä hiilinanoputkia

voidaan p&p -menetelmän avulla sijoittaa ja kiinnittää haluttuihin paikkoihin muutamana kymmenen nanometrin tarkkuudella. Menetelmä auttaa myös muokkaamaan hiilinanoputkien valmistukseen vaikuttavia parametrejä haluttuun suuntaan, sillä sen avulla valmistetuista näytteistä saadaan nopeasti uutta informaatiota. P&p -menetelmällä voidaan hiilinanoputkille tehdä myös nelipistemittauksia kontaktiresistanssien selvittämiseksi.

Kokonaisuudessa tutkimuksen voidaan katsoa onnistuneen hyvin. Asetetut tavoitteet saavutettiin ja ohessa onnistuttiin saamaan myös tuloksia, joita ei alkuperäisessä suunnitelmassa edes tavoiteltu. Tutkimuksen avulla onnistuttiin myös saamaan uutta tietoa hiilinanoputkista ja antamaan näin suuntaa mahdolliselle tulevalle tutkimukselle.

Tämän työn pohjalta on tehty konferenssijulkaisu ”Nanoprober-Based Pick-and-Place Process for Site-Specific Characterization of Individual Carbon Nanotubes” [137], jossa kirjoittaja on osatekijänä. Lisäksi kirjoittaja on esittänyt posterin ”Sample preparation for individual CNT analysis using nanoprober” [138] IMECin Core partner -viikolla. Tutkimuksesta on kirjoitettu myös erikoistyö ”Sample preparation for individual carbon nanotube analysis using nanoprober” [139].

## Lähteet

- [1] T. Belin and F. Epron. Characterization methods of carbon nanotubes: a review. *Materials Science and Engineering B*, 119:105–118, 2005.
- [2] A. Srivastava, O.N. Srivastava, S. Talapatra, R. Vajtai, and P.M. Ajayan. Carbon nanotube filters. *Nature Materials*, 3:610–614, 2004.
- [3] H. Li, W.-Y. Yin, J.-F. Mao, and K. Banerjee. Performance analysis of multi-walled carbon nanotube based interconnects. IEDM Conference Publication, 2007.
- [4] M. Reibold, P. Paufler, A.A. Levin, W. Kochmann, N. Pätzke, and D.C. Meyer. Carbon nanotubes in ancient damascus sabre. *Nature*, 444:286, 2006.
- [5] A.A. Levin, D.C. Meyer, M. Reibold, W. Kochmann, N. Pätzke, and P. Paufler. Microstructure of a genuine damascus sabre. *Crystal Research and Technology*, 40:905–916, 2005.
- [6] Z. Kang, E. Wang, B. Mao, Z. Su, L. Chen, and L. Xu. Obtaining carbon nanotubes from grass. *Nanotechnology*, 16:1192–1195, 2005.
- [7] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C O’Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318:162–163, 1985.
- [8] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D.R. Huffman. Solid C60: a new form of carbon. *Nature*, 347:354–358, 1990.
- [9] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56–58, 1991.
- [10] L.V. Radushkevich and V.M. Lukyanovich. O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte. *Soviet Journal of Physical Chemistry*, 26:88–95, 1952.
- [11] A. Oberlin, M. Endo, and T. Koyama. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *Journal of Crystal Growth*, 32:335–349, 1976.
- [12] M. Endo. Grow carbon fibers in the vapor phase. *Chemtech*, September:568–576, 1988.
- [13] M. Jose-Yacaman, M. Miki-Yoshida, and L. Rendon. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. *Applied Physics Letters*, 62:657–659, 1993.
- [14] J.W. Mintmire, B.I. Dunlap, and C.T. White. Are fullerene tubules metallic? *Physical Review Letters*, 68:631–634, 1992.

- [15] N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyama. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. *Physical Review Letters*, 68:1579–1581, 1992.
- [16] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M.S Dresselhaus. Electronic structure of chiral graphene tubules. *Applied Physics Letters*, 60:2204–2206, 1992.
- [17] S. Iijima and T. Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm. *Nature*, 363:603–605, 1993.
- [18] D.S. Bethune, C.H. Chiang, M.S de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, 363:605–607, 1993.
- [19] C. Li and T.-W. Chou. Elastic moduli of multi-walled carbon nanotubes and the effect of van der Waals forces. *Composite Science and Technology*, 63:1517–1524, 2003.
- [20] F.F. Komarov and A.M. Mironov. Carbon nanotubes: Present and future. *Physics and Chemistry of Solid State*, 5:411–429, 2004.
- [21] T. Dumitrica, M. Hua, and B.I. Yakobson. Symmetry-, time-, and temperature-dependent strength of carbon nanotubes. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, 103:6105–6109, 2006.
- [22] K. Zhang, G.M. Stocks, and J. Zhong. Melting and premelting of carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 18:285703–1–5, 2004.
- [23] S.L. Mielke, D. Troya, S. Zhang, J.-L. Li, S. Xiao, R. Car, R.S. Ruo G.C. Schatz, and T. Belytschko. The role of vacancy defects and holes in the fracture of carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 390:413–420, 2004.
- [24] D. Sanchez-Portal, E. Artacho, J.M. Soler, A. Rubio, and P. Ordejon. Ab initio structural, elastic, and vibrational properties of carbon nanotubes. *Physical Review B*, 59:12680–1–11, 1999.
- [25] L. Shen and J. Li. Transversely isotropic elastic properties of single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 69:045414–1–10, 2004.
- [26] J.P. Lu. Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes. *Physical Review Letters*, 79:1297–1230, 1997.
- [27] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, and W.A. de Heer. Carbon nanotubes – the route toward applications. *Science*, 297:787–792, 2002.
- [28] D. Srivastava, C. Wei, and K. Cho. Nanomechanics of carbon nanotubes and composites. *Applied Mechanics Reviews*, 56:215–230, 2003.



- [29] T. Belytschko, S.P. Xiao, G.C. Schatz, and R.S. Ruoff. Atomistic simulations of nanotube fracture. *Physical Review B*, 65:235430–1–8, 2002.
- [30] T. Natsuki, K. Tantrakarn, and M. Endo. Prediction of elastic properties for single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 42:39–45, 2003.
- [31] G. Van Lier, C. Van Alsenoy, V. Van Doren, and P. Geerlings. Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphene. *Chemical Physics Letters*, 326:181–185, 2000.
- [32] M.-F. Yu, O. Lourie, M.J. Dyer, K. Moloni, T.F. Kelly, and R.S. Ruoff. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, 287:637–640, 2000.
- [33] M.-F. Yu, B.S. Files, S. Arepalli, and R.S. Ruoff. Tensile loading of ropes of singlewall carbon nanotubes and their mechanical properties. *Physical Review Letters*, 84:5552–5555, 2000.
- [34] A.V. Eletski. Carbon nanotubes. *Physics Uspekhi*, 40:899–924, 1997.
- [35] Y.E. Lozovik and A.M. Popov. Properties and nanotechnological applications of nanotubes. *Physics - Uspekhi*, 50:749–761, 2007.
- [36] R.S. Ruoff, D. Qian, and W.K. Liu. Mechanical properties of carbon nanotubes, theoretical predictions and experimental measurements. *Comptes rendus Physique*, 4:993–1008, 2003.
- [37] S. Frank, P. Poncharal, Z.L. Wang, and W.A. de Heer. Carbon nanotube quantum resistors. *Science*, 280:1744–1746, 1998.
- [38] C. Dekker. Carbon nanotubes as molecular quantum wires. *Physics Today*, pages 22–28, 1999.
- [39] S.J. Tans, M.H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R.E. Smalley, L.J. Geerligs, and C. Dekker. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires. *Nature*, 386:474–477, 1997.
- [40] L. Chico, L.X. Benedict, S.G. Louie, and M.L. Cohen. Quantum conductance of carbon nanotubes with defects. *Physical Review B*, 54:2600–2606, 1996.
- [41] Z. Yao, C.L. Kane, and C. Dekker. High-field electrical transport in single-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 84:2941–2945, 2000.
- [42] B.Q. Wei, R. Vajtai, and P.M. Ajayan. Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 79:1172–1174, 2001.

- [43] M.P. Anantram and F. Leonard. Physics of carbon nanotube electronic devices. *Reports on Progress in Physics*, 69:507–561, 2006.
- [44] S. Berber, Y.-K. Kwon, and D. Tomanek. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 84:4613–4616, 2000.
- [45] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, and P.L. McEuen. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Physical Review Letters*, 87:215502–1–4, 2001.
- [46] P.M. Ajayan. Nanotubes from carbon. *Chemical Reviews*, 99:1787–1799, 1999.
- [47] P.G. Collins and P. Avouris. Nanotubes for electronics. *Scientific American*, December:62–69, 2000.
- [48] T.W. Tombler, C. Zhou, L. Alexseyev, J. Kong, H. Dai, L. Liu, C.S. Jayanthi, M. Tang, and S.-Y. Wu. Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation. *Nature*, 405:769–772, 2000.
- [49] B. Lukic, J.W. Seo, E. Couteau, K. Lee, S. Gradecak, R. Berkecz, K. Hernadi, S. Delpeux, T. Cacciaguerra, F. Beguin, A. Fonseca, J.B. Nagy, G. Csanyi, A. Kis, A.J. Kulik, and L. Forro. Elastic modulus of multi-walled carbon nanotubes produced by catalytic chemical vapour deposition. *Applied Physics A*, 80:695–700, 2005.
- [50] E.W. Wong, P.E. Sheehan, and C.M. Lieber. Nanobeam mechanics: Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science*, 277:1971–1975, 1997.
- [51] B.G. Demczyk, Y.M. Wang, J. Cumings, M. Hetman, W. Han, A. Zettl, and R.O. Ritchie. Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering A*, 334:173–178, 2002.
- [52] C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M.L. la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Leek, and J.E. Fischer. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature*, 388:756–758, 1997.
- [53] C. Journet and P. Bernier. Production of carbon nanotubes. *Applied Physics A*, 67:1–9, 1998.
- [54] H. Huang, J. Marie, H. Kajiura, and M. Ata. Improved oxidation resistance of single-walled carbon nanotubes produced by arc discharge in a bowl-like cathode. *Nanoletters*, 2:1117–1119, 2002.
- [55] S.J. Lee, H.K. Baik, J. Yoo, and J.H. Han. Large scale synthesis of carbon nanotubes by plasma rotating arc discharge technique. *Diamond and Related Materials*, 11:914–917, 2002.

- [56] S. Farhat, M.L. de la Chapelle, A. Loiseau, C.D. Scott, S. Lefrant, C. Journet, and P. Bernier. Diameter control of single-walled carbon nanotubes using argon-helium mixture gases. *Journal of Chemical Physics*, 115:6752–6759, 2001.
- [57] E.I. Waldorff, A.M. Waas, P.P. Friedmann, and M. Keidar. Characterization of carbon nanotubes produced by arc discharge: Effect of the background pressure. *Journal of Applied Physics*, 95:2749–2754, 2004.
- [58] I. Hinkov, S. Farhat, and C.D. Scott. Influence of the gas pressure on single-wall carbon nanotube formation. *Carbon*, 43:2453–2462, 2005.
- [59] M. Keidar. Factors affecting synthesis of single wall carbon nanotubes in arc discharge. *Journal of Physics D*, 40:2388–2393, 2007.
- [60] D. He, T. Zhao, Y. Liu, J. Zhu, G. Yu, and L. Ge. The effect of electric current on the synthesis of single-walled carbon nanotubes by temperature controlled arc discharge. *Diamond and Related Materials*, 16:1722–1726, 2007.
- [61] T. Guo, P. Nikolaev, A.G. Rinzler, D. Tomanek, D.T. Colbert, and R.E. Smalley. Self-assembly of tubular fullerenes. *Journal of Physical Chemistry*, 99:10694–10697, 1995.
- [62] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, and R.E. Smalley. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical Physics Letters*, 243:49–54, 1995.
- [63] W.K. Maser, E. Munoz, A.M. Benito, M.T. Martinez, G.F. de la Fuente, Y. Maniette, E. Anglaret, and J.-L. Sauvajol. Production of high-density single-walled nanotube material by a simple laser-ablation method. *Chemical Physics Letters*, 292:578–593, 1998.
- [64] P.C. Eklund, B.K. Pradhan, U.J. Kim, Q. Xiong, J.E. Fischer, A.D. Friedman, B.C. Holloway, K. Jordan, and M.W. Smith. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes using ultrafast pulses from a free electron laser. *Nanoletters*, 2:561–566, 2002.
- [65] A. Purotzky, H. Schittenhelm, X. Fan, M.J. Lance, L.F. Allard Jr, and D.B. Geoghegan. Investigations of single-wall carbon nanotube growth by time-restricted laser vaporization. *Physical Review B*, 65:245425–1–9, 2002.
- [66] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, Y. Ohtsuka, R. Sen, S. Suzuki, and Y. Achiba. Diameter control of single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 38:1691–1697, 2000.

- [67] P.L. Walker, J.F. Raicszawasni, and G.R. Imperial. Carbon formation from carbon monoxide-hydrogen mixtures over iron catalysts. i. properties of carbon formed. *Journal of Physical Chemistry*, 63:133, 1959.
- [68] R. Sharma, P. Rez, M. Brown, G. Du, and M.M.J. Treacy. Dynamic observations of the effect of pressure and temperature conditions on the selective synthesis of carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 18:125602–1–8, 2007.
- [69] A.R. Harutyunyan, B.K. Pradhan, U.J. Kim, G. Chen, and P.C. Eklund. CVD synthesis of single wall carbon nanotubes under soft conditions. *Nanoletters*, 2:525–530, 2002.
- [70] D. Takagi, Y. Homma, H. Hibino, S. Suzuki, and Y. Kobayashi. Single-walled carbon nanotube growth from highly activated metal nanoparticles. *Nanoletters*, 6:2642–2645, 2006.
- [71] A.-C. Dupuis. The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes: a review. *Progress in Materials Science*, 50:929–961, 2005.
- [72] M. Cantoro, S. Hofmann, S. Pisana, V. Scardaci, A. Parvez, C. Ducati, A.C. Ferrari, A.M. Blackburn, K.-Y. Wang, and J. Robertson. Catalytic chemical vapor deposition of single-wall carbon nanotubes at low temperatures. *Nanoletters*, 6:1107–1112, 2006.
- [73] M.S. Bell, K.B.K. Teo, and W.I. Milne. Factors determining properties of multi-walled carbon nanotubes/fibres deposited by PECVD. *Journal of Physics D*, 40:2285–2292, 2007.
- [74] M.R. Maschmann, P.B. Amama, A. Goyal, Z. Iqbal, R. Gat, and T.S. Fisher. Parametric study of synthesis conditions in plasma-enhanced CVD of high-quality single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 44:10–18, 2006.
- [75] S. Maruyama, R. Kojimaa, Y. Miyauchia, S. Chiashia, and M. Kohnob. Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol. *Chemical Physics Letters*, 360:229–234, 2002.
- [76] K. Hata, D.N. Futabaa, K. Mizuno, M. Yumura T. Namai, and S. Iijima. Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes. *Science*, 1362:1362–1365, 2004.
- [77] M.J. Bronikowski, P.A. Willis, D.T. Colbert, K.A. Smith, and R.E. Smalley. Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPCO process: A parametric study. *Journal of Vacuum Science A*, 19:1800–1805, 2001.

- [78] X. Li, A. Cao, Y.J. Jung, R. Vajtai, and P.M. Ajayan. Bottom-up growth of carbon nanotube multilayers: Unprecedented growth. *Nanoletters*, 5:1997–2000, 2005.
- [79] L. Zhu, Y. Xiu, D.W. Hess, and C.-P. Wong. Aligned carbon nanotube stacks by water-assisted selective etching. *Nanoletter*, 5:2641–2645, 2005.
- [80] M. Endo, T. Hayashi, Y.A. Kim, and H. Muramatsu. Development and application of carbon nanotubes. *Japanese Journal of Applied Physics.*, 45:4883–4892, 2006.
- [81] A. Kiebele and G. Grunera. Carbon nanotube based battery architecture. *Applied Physics Letters*, 91:144104–1–3, 2007.
- [82] K. Mylvaganam and L.C. Zhang. Ballistic resistance capacity of carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 18:475701–1–4, 2007.
- [83] M.Z. Atashbar, B. Bejcek, S. Singamaneni, and S. Santucci. Carbon nanotube based biosensors. *IEEE Publications*, 2:1048–1051, 2004.
- [84] G. Singh, P. Rice, and R.L. Mahajan. Fabrication and mechanical characterization of a force sensor based on an individual carbon nanotube. *Nanotechnology*, 18:4755–1–5, 2007.
- [85] T. Kawano, H.C. Chiamori, M. Suter, Q. Zhou, B.D. Sosnowchik, and L. Lin. An electrothermal carbon nanotube gas sensor. *Nanoletters*, 7:3686–3690, 2007.
- [86] C. Liu, Y.Y. Fan, M. Liu, H.T. Cong, H.M. Cheng, and M.S. Dresselhaus. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature. *Nanotechnology*, 286:1127–1129, 1999.
- [87] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, and M.J. Heben. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 386:377–379, 1997.
- [88] J.U. Lee, P.P. Gipp, and C.M. Heller. Carbon nanotube p-n junction diodes. *Applied Physics Letters*, 85:145–147, 2004.
- [89] A. Star, Y. Lu, K. Bradley, and G. Gruner. Nanotube optoelectronic memory devices. *Nanoletters*, 4:1587–1591, 2004.
- [90] A. Guo, Y. Fu, C. Wang, L. Guan, J. Liu Z. Shi, Z. Gu, R. Huang, and X. Zhang. Two-bit memory devices based on single-wall carbon nanotubes: demonstration and mechanism. *Nanotechnology*, 18:125206–1–5, 2007.
- [91] J.E. Jang, S.N. Cha, Y.J. Choi, D.J. Kang, T.P. Butler, D.G. Hasko, J.E. Jung, J.M. Kim, and G.A.J. Amaratunga. Nanoscale memory cell based on a nanoelectromechanical switched capacitor. *Nature Nanotechnology*, 3:26–30, 2008.

- [92] E. Lee and H.S. Hong. An integrated system of microcantilever arrays with carbon nanotube tips for bio/nano analysis: Design and control. *IEEE Proceedings of the 2005 IEEE International Conference on Automation Science and Engineering*, 1:113–117, 2005.
- [93] J.H. Hafner, C.L. Cheung, and C.M. Lieber. Growth of nanotubes for probe microscopy tips. *Nature*, 398:761–762, 1999.
- [94] S.J. Kang, C. Kocabas, H.-S. Kim, Q. Cao, M.A. Meitl, D.-Y. Khang, and J.A. Rogers. Printed multilayer superstructures of aligned single-walled carbon nanotubes for electronic applications. *Nanoletters*, 7:3343–3348, 2007.
- [95] J. Gross. Nanotube ink: Desktop printing of carbon nanotube patterns. URL: <http://news.rpi.edu/update.do?artcenterkey=1701>, November 2006.
- [96] J. Wei, Y. Jia, Q. Shu, Z. Gu, K. Wang, D. Zhuang, G. Zhang, Z. Wang, J. Luo, A. Cao, and D. Wu. Double-walled carbon nanotube solar cells. *Nanoletters*, 7:2317–2321, 2007.
- [97] S.J. Tans, A.R.M. Verschueren, and C. Dekker. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature*, 393:49–51, 1998.
- [98] H.W.C. Postma, T. Teepen, Z. Yao, M. Grifoni, and C. Dekker. Carbon nanotube single-electron transistors at room temperature. *Science*, 293:76–79, 2001.
- [99] Montreal. World toughest hockeystics. URL: <http://www.montrealhockey.com/-index/en/home/company/main.html>, April 2008.
- [100] BMC. High tech material. URL: [http://www.bmc-racing.com/fileadmin/user\\_upload/pdf/Preislisten\\_Kataloge/BMC\\_2008\\_USA.pdf](http://www.bmc-racing.com/fileadmin/user_upload/pdf/Preislisten_Kataloge/BMC_2008_USA.pdf), May 2008.
- [101] Nanocyl. Electrical conductivity. URL: <http://www.nanocyl.com/solutions/electric/>, April 2008.
- [102] CNTek. Carbon nanotube afm tips. URL: [http://www.nanoscience.com/products/carbon\\_nanotube\\_probes.html](http://www.nanoscience.com/products/carbon_nanotube_probes.html), February 2008.
- [103] A. Romo Negreira. Carbon nanotube growth. Presentation, IMEC Core partner week, October 2007.
- [104] W.B. Choi, D.S. Chung, J.H. Kang, H.Y. Kim, Y.W. Jin, I.T. Han, Y.H. Lee, J.E. Jung, N.S. Lee G.S. Park, and J.M. Kim. Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display. *Applied Physics Letters*, 75:3129–3131, 1999.
- [105] J. Zhang, N. Xi, H. Chan, and G. Li. Single carbon nanotube based on sensor for gas detection. *IEEE Publications*, 1:769–793, 2006.

- [106] R. Martel, T. Schmidt, H.R. Shea, T. Hertel, and P. Avourisa. Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 73:2447–2449, 1998.
- [107] S. Li, Z. Yu, S.-F. Yen, W.C. Tang, and P.J. Burke. Carbon nanotube transistor operation at 2.6 GHz. *Nanoletters*, 4:753–756, 2004.
- [108] L. de Broglie. *Recherches sur la théorie des quanta (Researches on the quantum theory)*. PhD thesis, Paris University Faculty of Sciences, 1924.
- [109] M. Knoll and E. Ruska. Das elektronenmikroskop. *Zeitschrift für Physik A*, 78:318–339, 1932.
- [110] ISU. How the sem works. URL: <http://mse.iastate.edu/microscopy/path2.html>, February 2008.
- [111] RPI. Transmission electron microscope (tem) schematic. URL: <http://www.rpi.edu/dept/materials/COURSES/NANO/shaw/Page5.html>, February 2008.
- [112] T. Hantschel. Pick-and-place procedure as sample preparation for individual CNT analysis. Presentation, Core partner week, IMEC, October 2007.
- [113] Agilent. How an atomic force microscope works. URL: [http://nano.tm.agilent.com/index.cgi?CONTENT\\_ID=809&User:LANGUAGE=en-US](http://nano.tm.agilent.com/index.cgi?CONTENT_ID=809&User:LANGUAGE=en-US), February 2008.
- [114] AFM kuvantamisen on tehnyt A. Moussa IMECistä, Marraskuu 2007.
- [115] Kleindiek. *System Manual MM3A Micromanipulator System*. Kleindiek Nanotechnik GmbH, Aspenhaustrasse 25, 72770 Reutlingen, Germany, 4.03 edition, February 2006.
- [116] Kleindiek. *System Manual LCMK-EM Low Current Measurement Kit for the MM3A-EM*. Kleindiek Nanotechnik GmbH, Aspenhaustrasse 25, 72770 Reutlingen, Germany, 3.01 edition, February 2006.
- [117] Kleindiek. Rotational tip. URL: <http://www.nanotechnik.com/rotip-em.html>, April 2008.
- [118] Kleindiek. *System Manual LT-Substage*. Kleindiek Nanotechnik GmbH, Aspenhaustrasse 25, 72770 Reutlingen, Germany, 4.03 edition, February 2006.
- [119] Picoprobe. URL: <http://www.ggb.com/t-4.html>, January 2008.
- [120] Philips Electron Optics, Eindhoven, The Netherlands. *XL-Series Scanning Electron Microscope Operating Instructions*, 1st edition, February 1994.

- [121] Keithley. *4200-SCS Semiconductor Characterization System Reference Manual*. Keithley Instruments Inc., 28775 Aurora Road, Cleveland, Ohio 44139, e edition, November 2005.
- [122] Keithley. 4200-scs parameter analyser. URL: [http://www.globalspec.com/FeaturedProducts/Detail/KeithleyInstruments/Test\\_Software\\_for\\_Improved\\_Pulse\\_Measurments/40285/0](http://www.globalspec.com/FeaturedProducts/Detail/KeithleyInstruments/Test_Software_for_Improved_Pulse_Measurments/40285/0), April 2008.
- [123] A. Folch, J. Servat, J. Esteve, and J. Tejada. High-vacuum versus environmental electron beam deposition. *The Journal of Vacuum Science and Technology*, 14:2609–2614, 1996.
- [124] H. Nishijima, S. Akita, and Y. Nakayama. Novel process of fabricating nanodevices consisting of carbon nanotubes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 38:7247–7252, 1999.
- [125] P.A. Williams, S.J. Papadakis, M.R. Falvo, A.M. Patel, M. Sinclair, A. Seeger, A. Helsen, R.M. Taylor, S. Washburn, and R. Superfine. Controlled placement of an individual carbon nanotube onto a microelectromechanical structure. *Applied Physics letters*, 80:2574–2576, 2002.
- [126] S.C. Lim, K.S. Kima, I.B. Leeb, S.Y. Jeonga, S. Choc, J.-E. Yooc, and Y.H. Leea. Nanomanipulator-assisted fabrication and characterization of carbon nanotubes inside scanning electron microscope. *Micron*, 36:471–476, 2005.
- [127] M. Yu, M.J. Dyer, G.D. Skidmore, H.W. Rohrs, X.K. Lu, K.D. Ausman, J.R. Von Ehr, and R.S. Ruoff. Three-dimensional manipulation of carbon nanotubes under a scanning electron microscope. *Nanotechnology*, 10:244–252, 1999.
- [128] Q. Chen, S. Wang, and L.-M. Peng. Establishing ohmic contacts for *in situ* current-voltage characteristic measurements on a carbon nanotube inside the scanning electron microscope. *Nanotechnology*, 17:1087–1098, 2006.
- [129] T. Brintlinger, Y.-F. Chen, T. Durkop, E. Cobas, M.S. Fuhrer, J.D. Barry, and J. Melngailis. Rapid imaging of nanotubes on insulating substrates, 2002.
- [130] Nämä yksiseinäisten hiilinanoputkien SEM-kuvat eri jännitteillä on ottanut Kai Arstila IMECistä, Tammikuu 2008.
- [131] Y. Homma, S. Suzuki, Y. Kobayashi, M. Nagase, and D. Takagi. Mechanism of bright selective imaging of single-walled carbon nanotubes on insulators by scanning electron microscopy. *Applied Physics Letters*, 84:1750–1752, 2004.
- [132] Moniseinäiset hiilinanoputket on valmistanut A.R. Negreira IMECistä, 2007.



- 
- [133] X. Ke. CNTs pick-and-place specimen investigated by TEM. Technical report, IMEC/University of Antwerp, January 2008.
- [134] X. Zhu, T. Meng, L. Li, Z. Wang, H. Zhou, and Y. Shen. Observation and novel explanation of instability of single wall carbon nanotube. *1st IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems*, 1:462–465, 2006.
- [135] T. Hantschel. Yksityinen keskustelu, 2008.
- [136] Tämän näytteen hiilinanoputket on poiminut ja sijoittanut Shubham Dutta Gupta IMECistä, Joulukuu 2007.
- [137] T. Hantschel, P. Ryan, S. Palanne, O. Richard, K. Arstila, A.S. Verhulst, H. Bender, X. Ke, and W. Vandervorst. Nanoprober-based pick-and-place process for site-specific characterization of individual carbon nanotubes. *MRS Spring Meeting*, 2008.
- [138] S. Palanne, P. Ryan, T. Hantschel, K. Arstila, O. Richard, F. Clemente, and A. Verhulst. Sample preparation for individual carbon nanotube analysis using nanoprober. Poster - Imec Core Cartner Week, October 2007.
- [139] S. Palanne. Sample preparation for individual carbon nanotube analysis using nanoprober. Internship report, IMEC, 2008.