

HIILINANOPUTKIEN KÄYTTÖ TRANSISTORI-
KOMPONENTEISSA: HIILINANOPUTKINÄYTTEIDEN
LAADUN PARANTAMINEN, TRANSISTORIKOMPONENTTIEN
VALMISTUS SEKÄ NIIDEN SÄHKÖISET OMINAISUUDET

MATTI. J. HOKKANEN



JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO

Pro gradu –tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Fysiikan laitos

21. joulukuuta 2011

Ohjaaja: Prof. Markus Ahlskog

Tarkastaja: Prof. Robertus Van Leeuwen

Esipuhe

Tämä työ on pro gradu –tutkielmani Jyväskylän yliopiston fysiikan laitokselle (opintojakso FYSZ490). Se käsittelee hiilinanoputkien käyttöä transistorikomponenteissa, niiden sähköisiä ominaisuuksia sekä transistoreiden valmistuksessa käytettävien hiilinanoputkinäytteiden puhtautta. Tutkielman ytimessä on näytteiden puhdistusmenetelmä, jonka olen kehittänyt työskennellessäni harjoittelijana Jyväskylän yliopiston nanotieteiden keskuksessa (NanoScience Center, NSC), kokeellisen nanofysiikan alalle sijoittuvassa molekyyliteknologian tutkimusryhmässä Prof. Markus Ahlskogin alaisuudessa.

Tutkielmaa kirjoittaessani olen pyrkinyt soveltamaan alan kaikkein uusinta tietämystä. Siitä syystä tutkielman lähteinä on käytetty runsaasti erilaisia tutkimusartikkeleita, jotka sijoittuvat lähinnä hiilinanomateriaalien ja kontaktimekaniikan aloille. Tutkimuksellisen sisällön lisäksi olen pyrkinyt tuomaan esille hiilinanoputkipohjaisen teknologian nykytilaa ja tulevaisuudennäkymiä, sekä erityisesti motivoimaan hiilinanoputkien käyttöä elektroniikassa.

Tässä yhteydessä tahtoisin kiittää muutamia henkilöitä sekä tämän tutkielman että koko opintojeni osalta:

- *Prof. Markus Ahlskogia* pääasiallisena ohjaajanani toimimisesta, sekä mahdollisuudesta työskennellä tutkielman aiheiden äärellä.
- Molekyyliteknologian tutkimusryhmän jäseniä työtoveruudesta, sekä opastuksesta käytännön laboratoriotyöskentelyssä: *Andreas Johansson, Olli Herranen, Jarkko Lievonen, Davie Mtsuko* sekä *Peerapong Yotprayoonsak*.
- Laboratoriorio-insinöörejä *Tarmo Suppulaa* ja *Antti Nuottajärveä* sekä laitoksen työpajan henkilökuntaa teknisestä tuesta.
- Opintoneuvoja, lehtori *Juha Merikoskea*, akatemiatutkija *Pekka Koskista* sekä laitoksen toimistohenkilökuntaa opastuksesta ja asiantuntemuksesta opintoihin sekä urasuunnitelmiin liittyvissä asioissa.
- Opiskelijakollegoista erityisesti *Jussi Viinikaista, Kosti Tapiota, Leena Leinoa, Antti Juutilaista, Konsta Hannulaa* ja *Teemu Parviaista* toveruudesta, tuesta ja hyvästä seurasta vuosien varrella.

Lisäksi haluaisin vielä yhteisesti kiittää Jyväskylän yliopiston fysiikan laitoksen koko henkilökuntaa sekä kaikkia kanssaopiskelijoita ikimuistoisista vuosista perustutkinto-opiskelijana.

Tiivistelmä

Puolijohdeteollisuuden kantavana voimana on alusta saakka ollut mikroprosessorien laskentatehon jatkuva kasvu, minkä on sallinut valmistusmenetelmien alituinen tehostuminen. Erityisen merkittävässä osassa on ollut yksittäisten transistorikomponenttien koon pienentyminen, sekä niiden pinta-alatiheyden kasvu substraatilla. On kuitenkin tunnustettu tosiasia, että sama kehitys ei voi jatkua enää pitkään, sillä jo nyt toimitaan nykyisten valmistusmenetelmien fysikaalisilla ääri rajoilla. Suotuisan kehityksen turvaamiseksi on siis välttämätöntä ottaa käyttöön kokonaan uusia menetelmiä ja materiaaleja.

Tutkielmani liittyy hiilinanoputkien (carbon nanotubes, CNTs) käyttöön sähköisissä komponenteissa, erityisesti kanavatransistoreissa (Field-Effect Transistors, FETs). Hiilinanoputkilla on mekaanisen stabiilisuutensa ja kemiallisen inerttisyytensä lisäksi useita hyödyllisiä sähköisiä ominaisuuksia, joiden vuoksi niillä uskotaan olevan merkittävä sovelluskohde transistorikomponentteina. Itse komponenttien valmistuksesta on viime vuosien aikana tullut tutkimuksessa rutiininomaista työtä, ja alalla on yleistynyt suuntaus jossa hiilinanoputket valmistetaan suoraan muutoin valmiiseen komponenttiin. Kuitenkin myös ennalta valmisteltuja hiilinanoputkidepositioita käytetään edelleen runsaasti. Tällöin merkittäväksi nousee deposition puhtaus.

Tässä tutkielmassa käsittelen kehittämäni hiilinanoputkinäytteiden puhdistusmenetelmää, jonka uskon olevan avuksi hiilinanoputkitransistoreiden valmistuksessa. Liikkuvien vesirajapintojen vuorovaikutukseen pinnan partikkeleiden kanssa perustuvalla, yksinkertaisella menetelmällä voidaan parantaa hiilinanoputkinäytteiden laatua poistamalla niillä olevia pallomaisia roskapartikkeleita niin, että näytteelle vielä kuitenkin jää runsaasti hiilinanoputkia. Esittelen tässä menetelmän soveltamiseen tarvittavan järjestelyn, sekä puhdistuskokeiluissa saamani tulokset sen soveltavuudesta käytäntöön. Käy ilmi, että menetelmällä voidaan tehokkaasti parantaa hiilinanoputkinäytteiden laatua, erityisesti monikerroksista hiilinanoputkista koostuvien depositioiden. Lisäksi menetelmää voitaneen soveltaa nanopartikkeleiden puhdistamiseen pinnoilta myös yleisesti.

Itse puhdistusmenetelmän kuvailun lisäksi annan yleisen johdannon hiilinanoputkiin, sekä erityisesti niiden sähköisiin ominaisuuksiin. Tämän lisäksi käsittelen partikkeleiden adhesiota pinnoille teoreettisesta näkökulmasta. Motivoitakseni edellä mainittua puhdistusmenetelmää käsittelen myös hiilinanoputkipohjaisia transistoreita, ja pyrin selvittämään, miltä osin ne poikkeavat perinteisistä puolijohdetransistoreista. Lisäksi esittelen hiilinanoputkitransistoreiden valmistusta laboratorio-olosuhteissa, sekä niiden sähköisten ominaisuuksien kokeellista määrittämistä.

Sisältö

1	Johdanto	1
1.1	Johdanto hiilinanoputkiin	1
1.2	Hiilinanoputkien sähköiset ominaisuudet	3
1.3	Hiilinanoputkien historiasta	5
1.4	Hiilinanoputkien synteesi	7
1.5	Hiilinanoputkien sovellukset & näyttöiden puhtaus	8
2	Pintojen ja partikkeleiden vuorovaikutuksesta	11
2.1	Pinnan hydrofobisuus / hydrofiilisyyys	11
2.2	Partikkeleiden sitoutuminen pinnoille	12
2.2.1	Van der Waals -vuorovaikutukset	13
2.2.2	Kapillaariset vuorovaikutukset	15
2.3	Pintojen puhdistaminen roskapartikkeleista	16
3	Hiilinanoputkinäytteiden laadun parantaminen	19
3.1	Liikkuvan nesterajapinnan vaikutus nanopartikkeleihin	19
3.2	Puhdistusmenetelmän koejärjestely	22
3.3	Puhdistusnäytteiden ja vastakappaleiden valmistus	23
3.4	Puhdistusmenetelmän kuvailu	25
3.5	Puhdistuskokeiden tulokset	26
3.6	Tulosten analyysi	30
4	Hiilinanoputkitransistoreista	33
4.1	PN-rajapinta	33
4.2	FET-transistorin rakenne ja toiminta	35
4.3	Hiilinanoputkien käyttö transistorikomponenteissa	36
4.4	Hiilinanoputkitransistoreiden erityisominaisuudet	38
4.5	Nanoputkipohjaisten transistorikomponenttien valmistus	39
4.5.1	Nanoputkinäytteiden valmistus	39
4.5.2	CNTFET-komponenttien valmistus	40
4.6	Sähköiset kuljetusmittaukset	43
4.7	Kuljetusmittausten tulokset	44
5	Johtopäätökset	47
5.1	Liikkuvien vesirajapintojen käyttö pintojen puhdistuksessa	47
5.2	Hiilinanoputkien tulevaisuus elektroniikassa	48
	Kirjallisuus	49

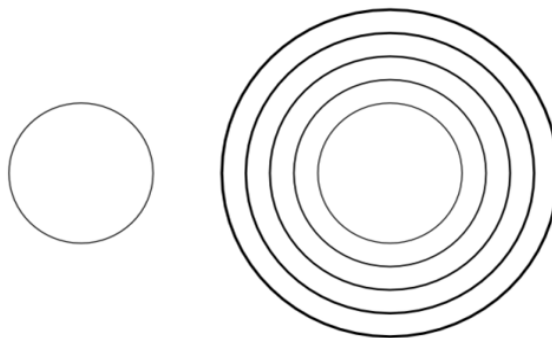
1 Johdanto

Viime vuosikymmenien aikana hiilinanoputket (carbon nanotubes, CNTs) ovat nousseet yhdeksi suurimmista kiinnostuksen kohteista nanoteknologian ja hiilinanomateriaalien tutkimuksessa. Suotuisten ominaisuuksien vuoksi niillä nähdään olevan paljon mahdollisia sovelluskohteita mm. elektroniikan saralla. Tutkielmani ensimmäisessä kappaleessa käsittelen hiilinanoputkien sähköisiä ominaisuuksia, jotka ovat merkittäviä nimenomaan hiilinanoputkipohjaisten sähköteknisten komponenttien kannalta. Esittelen myös hieman hiilinanoputkien historiaa, ja käsittelen niiden keskeisimpiä valmistusmenetelmiä, erityisesti paljon käytettyä valokaaripurkausmenetelmää. Tämän jälkeen esittelen muutamia hiilinanoputkien tärkeimmistä sovelluksista, ja perustelen, miksi hiilinanoputkinäytteiden puhtaus on niiden keskeisimpien sovellusten kannalta tärkeä seikka. Aloitan kuitenkin yleisellä johdannolla hiilinanoputkiin, sekä niiden mekaanisiin ominaisuuksiin.

1.1 Johdanto hiilinanoputkiin

Hiilinanoputket ovat pitkulaisia, sylinterimäisiä nanopartikkeleja, jotka muodostuvat rullalle kiertyneistä grafiinilevyistä, siis yksittäisistä grafiittikerroksista. Putket ovat useimmiten umpinaisia, jolloin niiden pään muodostaa fullereenin puolikas. Nanoputkien paksuus on tyypillisesti alle 20 nm, ja yksittäisen putken pituus voi olla jopa useita mikrometrejä. Hiilinanoputkista on kaksi pääasiallista varianttia: yksikerroksiset hiilinanoputket (single-walled carbon nanotubes, SWCNTs), ja monikerroksiset hiilinanoputket (multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs). Monikerroksiset nanoputket voidaan ajatella sisäkkäin järjestyneinä, samakeskinä yksikerroksisina hiilinanoputkina (kuva 1). Yksikerroksiset putket ovat tyypillisesti hyvin ohuita, ja niiden paksuudet jäävät yleensä alle 3 nm.

Yksi- ja monikerroksisilla hiilinanoputkilla on paljon samoja ominaisuuksia, mutta joiltakin osin ne myös poikkeavat toisistaan ratkaisevasti. Elektroniikan kannalta ovat merkittäviä erityisesti sähköiset ominaisuudet, joihin palaan pian (kappale 1.2). Hiilinanoputkien yleisiin ominaisuuksiin kuuluu niiden mekaaninen vahvuus. Voidaan perustellusti sanoa, että hiilinanoputket ovat tunnetuista materiaaleista kaikkein vahvimpia, sillä niiden pituussuuntainen vetolujuus ja kimmokerroin ovat korkeampia kuin millään muulla tunnetulla aineella. Nämä



Kuva 1: Yksikerroksisen (vas.) ja monikerroksisen (oik.) hiilinanoputken poikkileikkaukset.

ominaisuudet ovat peräisin sp^2 -hybridisoituneista hiili-hiili -sidoksista, jotka ovat vahvempia kuin esimerkiksi alkaanimolekyyleissä esiintyvät sp^3 -sidokset.

Monikerroksisen hiilinanoputken vetolujuudeksi on onnistuttu kokeellisesti määrittämään 63 GPa [1], mikä vastaa poikkileikkaukseltaan neliömillimetrin kokoisesta vaijerista roikkuvan, yli kuuden tonnin painoisen taakan vaijeriin aiheuttamaa jännitystä; joissakin tutkimuksissa on saatu viitteitä vielä tätäkin suuremmista arvoista [2], [3]. Hiilinanoputket ovat myös hyvin jäykkiä pituussuunnassa: Youngin modulin suuruusluokaksi on määritetty ~ 1 TPa yksikerroksisille putkille [4], ja ~ 0.1 TPa monikerroksisille putkille [1], [2]. Koska hiilinanoputket ovat kuitenkin verrattain harvaa ainetta (tiheys n. $1.33 - 1.40$ g/cm³ [5]), on niiden vahvuus suhteutettuna niiden tiheyteen monta kertaluokkaa suurempi kuin vaikkapa teräksellä.

Näillä mekaanisilla ominaisuuksilla on kuitenkin rajoituksensa. Vaikka nanoputket ovatkin hyvin vahvoja vetosuunnassa, ne deformatuvat plastisesti, eli riittävän suuren jännityksen jälkeen ne eivät enää palaudu takaisin alkuperäiseen pituuteensa. Ne eivät myöskään ole yhtä vahvoja kompressiossa, ja nurjahtavat verrattain helposti joutuessaan kompressiiviseen, kiertävään tai taivuttavaan jännitystilaan [6]. Lisäksi aiemmat vahvuuspäätelmät pätevät vain putken pituussuunnassa; radiaalisuunnassa hiilinanoputkien on uskottu olevan huomattavasti pehmeämpiä. Suorat atomivoimamikroskopian keinoin suoritettut mittaukset ovat nyttemmin vahvistaneet, että sekä yksi- että monikerroksisten hiilinanoputkien Youngin moduli on radiaalisuunnassa vain kymmenien gigapascalien suuruusluokkaa [7], [8], [9].

Hiilinanoputket ovat erittäin vakaita molekyylejä sekä fysikaalisesti että kemiallisesti. Niiden lämpöstabiilisuudeksi on arvioitu noin 750 °C ilmassa ja jopa 2000 °C astetta tyhjiössä [10]. Hiilinanoputket ovat kemiallisesti verrattain inertejä, joskin niitä voidaan myös funktionalisoida kemiallisin menetelmin [11]. Valtaosa tutkimuksissa käytettävissä hiilinanoputkista ostetaan nykyisin kaupallisilta toimijoilta jauheina, ja putket deponoidaan pinnoille liuoksista. Eräs käytännön ongelma on se, että hiilinanoputket liukenevat verrattain heikosta tavallisimpiin liuottimiin, mikä voi vaikeuttaa niiden deponointia. Käytännössä joudutaan turvautumaan usein melko myrkyllisiin liuottimiin, kuten dikloorietaaniin.

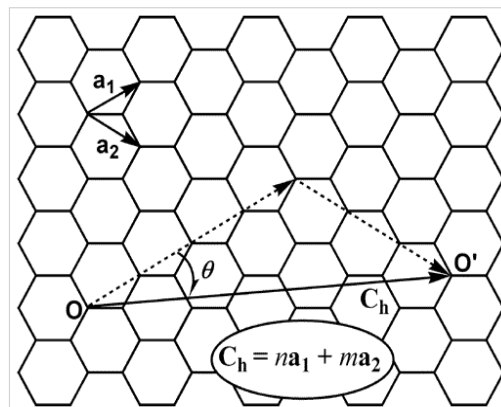
Yksi- ja monikerroksisissa hiilinanoputkissa on käytännön kannalta vielä se tärkeä ero, että yksikerroksiset putket muodostavat spontaanisti kimppuja, joissa suuri määrä hiilinanoputkia on kiinnittynyt yhteen attraktiivisten van der Waals -vuorovaikutusten seurauksena. Nämä kimput liukenevat vielä huomommin kuin yksittäiset hiilinanoputket, ja jos tällaista liuosta deponoi sellaisenaan, nähdään pinnoilla pitkiä, lukuisten putkien muodostamia "nuoria", mutta vain vähän yksittäisiä putkia. Putket voidaan erottaa toisistaan esimerkiksi tarkoitukseen sopivalla kemiallisella käsittelyllä [12], tai liuoksen ultraäänisonikoinnilla ennen depositiota. Monikerroksisilla putkilla tätä ongelmaa ei ole, vaan ne pysyvät sopivassa liuoksessa stabiileina pitkiäkin aikoja. Kuitenkin ultrasonikointia usein käytetään varmistamaan liuoksen homogeenisuus ennen depositiota.

1.2 Hiilinanoputkien sähköiset ominaisuudet

Yksikerroksisen hiilinanoputken voidaan siis ajatella koostuvan sylinteriksi tai-puneesta grafeeninilevystä. Tästä syystä ei tule yllätyksenä, hiilinanoputkien ja grafeenin sähköisillä ominaisuuksilla onkin huomattavia yhtymäkohtia. Transistorisovellusten kannalta ensiarvoisen tärkeää on hiilinanoputken energia-aukon (band gap), eli sen energiatasokaavion valenssi- ja johtavuusvöiden välisen energiaeron suuruus. Siinä missä kiinteät alkuaineet voidaan jakaa energia-aukkonsa perusteella eristeisiin, puolijohteisiin ja metalleihin, voidaan myös hiilinanoputkia luokitella samalla tavalla. Hiilinanoputkien tapauksessa energia-aukon koko määräytyy nanoputken kiraalisuudesta, joka kuvaa putken kiertyneisyyttä sen pituussuunnassa. Kiraalisuus ilmoitetaan tyypillisesti indeksiparina (n, m) , joka kuvaa täsmällisesti, miten grafeeninilevy kiertyi kokoon hiilinanoputken muodostuessa (kuva 2).

Kiraalisuus määritetään yleensä joko TEM-mikroskopian (transmission electron microscope) tai Raman-spektrometrian keinoin [14], mutta se on mahdollista tehdä myös korkean resoluution AFM-menetelmillä, joissa yksittäisten atomien sijainnit voidaan nähdä erityisillä matalan lämpötilan instrumenteilla [15]. Ongelmana kaikissa menetelmissä on kuitenkin se, että niitä voidaan soveltaa vain yksittäisiin nanoputkiin, ja yksi nanoputkielektronikan suurimmista haasteista onkin löytää teollisesti sovellettava keino erottaa puolijohtavat nanoputket muista putkista siten, että niitä voidaan soveltaa käytännön elektroniikassa.

Nanoputket jaetaan kiraalisuutensa perustella kolmeen eri luokkaan, jotka kuvaavat grafeenin hunajakennorakenteiden vuorottelua putken pituussuunnassa. Hiilinanoputket, joiden molemmat kiraalisuusindeksit ovat samat (n, n) , ovat nk. armchair -putkia ("nojatuoli"), putkia muotoa $(n, 0)$ kutsutaan zigzag -putkiksi ("siksak"), ja kaikki muut putket ovat chiral -putkia eli kiraalisia (kuva 3). Koska grafeenin johtavuusominaisuudet ovat hyvin anisotrooppiset, liittyy nanoputkien kiraalisuus kiinteästi niiden johtavuusominaisuuksiin. Yksinkertaisimmillaan hiilinanoputken sähköiset ominaisuudet määräytyvät suoraan niiden kiraalisuu-



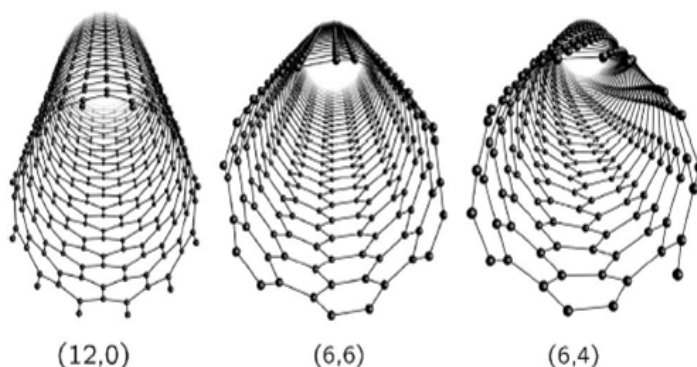
Kuva 2: Grafeeninilevyn kiertyminen nanoputkeksi; kiertymisprosessia voidaan kuvata vektorilla C_h . Kiraalisuusindeksit (n, m) ovat vektorissa esiintyvien grafeinille ominaisen hunajakennorakenteen alkeisvektoreiden kertoimet. Lähde: Lu & Chen, 2005 [13].

desta: voidaan osoittaa, että ideaalitapauksessa äärettömän pitkät, yksikerroksiset armchair -putket ovat aina metallisia, ja muut putket ovat metallisia jos ja vain jos $(n - m)/3$ on kokonaisluku. Lisäksi puolijohtavien putkien energia-aukko on kääntein verrannollinen putken paksuuteen [13]; tarkka riippuvuus on muotoa $E_g = \alpha/D$, missä $\alpha \approx 0.7 \text{ eV nm}$ [16].

Käytännössä tämä sääntö ei kuitenkaan aina päde, sillä grafiinilevyn kaartuminen nanoputkeksi aiheuttaa muutoksia sen sähköisissä ominaisuuksissa. Nanoputkiseinämän pyöristymisestä johtuvat efektit ovat luonnollisesti voimakkaimmillaan hyvin ohuissa hiilinanoputkissa. Kaareutumisen seurauksena metalliset putket muotoa $(n - m)/3$ voivat kehittää pienen energia-aukon, jolle $E_g \propto 1/D^2$. Toisaalta jotkin hyvin ohuet, yksinkertaisessa approksimaatiossa puolijohtavat putket kuten $(5, 0)$ ovatkin käytännössä metallisia. Lisäksi erityisesti yksikerroksisten hiilinanoputkien tapauksessa kimppuuntuneiden nanoputkien välillä on yhteisvuorovaikutuksia, jotka edelleen vaikuttavat niiden ominaisuuksiin [13].

Toinen hiilinanoputkien sähköisiin ominaisuuksiin vaikuttava tekijä kiraalisuuden ohella on siis niiden paksuus. Kuten edellä jo mainittiin, paksut, yksikerroksiset hiilinanoputket ilmentävät usein kiraalisuudestaan riippumatta hyvin metallisia ominaisuuksia. Monikerroksiset hiilinanoputket ovat tyypillisesti yksikerroksisia putkia huomattavasti paksumpia, mutta ne muodostuvat yleisesti ottaen kiraalisuudeltaan sekä puolijohtavista että metallisista kerroksista. Monikerroksisten hiilinanoputkien kuljetusominaisuuksia määrittäessä on usein tehty eri tavoin perusteltu oletus, jonka mukaan kuoret ovat vain heikossa sähköisessä kontaktissa keskenään, ja siten sähköisten ominaisuuksien kannalta merkittäviä ovat nimenomaan putken uloimmat kuoret. Edellä mainitun yksikerroksisten, puolijohtavien nanoputkien energia-aukon paksuusriippuvuuden perusteella monikerroksisten putkien tulisi siten olla metallisia ainakin paksuusalueella $D > 10 \text{ nm}$, jolloin niiden uloimman kuoren muodostama kerros käyttäytyy kiraalisuudestaan riippumatta metallisesti [16].

Johtavuuskäyttäytymisen lisäksi kiinnostavia ominaisuuksia ovat myös hiilinanoputkien sähköiset kuljetusmekanismit. Tässäkin suhteessa monikerroksisten ja yksikerroksisten nanoputkien välillä on merkittäviä eroja. Yksikerroksissa putkissa yleisin kuljetusmekanismi on ballistinen kuljetus, jossa varauksenkuljettajat



Kuva 3: Kiraalisuudeltaan erilaisia hiilinanoputkia: vas. zigzag; kesk. armchair; oik. kiraalinen. Lähde: Charlier *et al.*, 2007 [17].

etenevät putken lävitse juurikaan siroamatta putken sisäisistä fononeista (termisistä hilavärähtelyistä), epäpuhtauksista tai kidevirheistä [16]. Ballistinen kuljetus on yleistä yksiulotteisissa nanorakenteissa, joiden dimensiot ovat pienempiä kuin varauksenkuljettajien keskimääräinen vapaa matka (engl. mean free path) kyseisessä väliaineessa [18]. Tällöin ainoastaan väliaineen mitat rajoittavat johtavuutta, sillä materiaalin suuri työfunktio estää varauksenkuljettajia pakenemasta siitä.

Ballistisen kuljetuksen seurauksena yksikerroksisten hiilinanoputkien sähkönkuljetusominaisuudet ovat erinomaiset: varauksenkuljettajien liikkuvuus on suuruusluokkaa $10\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$, joka on parempi arvo kuin piillä [19]. Ballistisen kuljetuksen lisäksi yksikerroksisissa hiilinanoputkissa havaitaan myös erilaisia kvantti-ilmiötä, kuten kvanttipistekäyttäytymistä (engl. quantum-dot behavior) [16]. Nämäkin ovat yhteydessä erityisesti ohuiden hiilinanoputkien luonteeseen yksiulotteisina järjestelminä, joissa varauksenkuljettajat voivat liikkua vain yhdellä akselilla. Yleisesti voidaan puhua johtavuuden kvantittumisesta yksiulotteisissa materiaaleissa [18].

Monikerroksissa hiilinanoputkissa kuljetusmekanismit ovat hyvin erilaisia verrattuna yksikerroksisiin putkiin; esimerkiksi ballistista kuljetusta havaitaan lähinnä hyvin lyhyitä nanoputkilohkoja tarkasteltaessa. Monikerroksissa putkissa merkittävin kuljetusmekanismi on diffusiivinen kuljetus, jossa varauksenkuljettajat siroavat voimakkaasti johdemateriaalin strukturaalisesta epäjärjestyksestä johtuen. Tähän on syynä varauksen lokalisoituminen niissä yleisten kidevirheiden läheisyyteen [16]. Diffusiivisessa kuljetuksessa varauksenkuljettajat etenevät törmäysten takia hitaasti, ja putkelle mitataan yleensä korkea resistanssi.

Monikerroksisten nanoputkien kerrosten välisiä johtavuusmekanismeja tunnetaan vielä toistaiseksi huonosti. On tiedossa, että johtavuus kerrosten välillä perustuu tunnelointiin. Tutkimuksissa on lisäksi havaittu, että monikerroksisten putkien kerrosten väliset vuorovaikutukset vaikuttavat oleellisesti monien niille ominaisten ilmiöiden taustalla. On esimerkiksi saatu viitteitä siitä, että kerrosten väliset tunnelointi-ilmiöt ovat nanoputkissa toisinaan havaitun NDR-ilmiön (engl. negative differential resistance) perustana [16]. NDR:lla viitataan tilanteeseen, jossa transistorikonfiguraatioissa mitattavan hiilinanoputken (V_{DS}, I) käyrässä nähdään virran I kasvu biasjännitteen V_{DS} pienentyessä vakioisella hilajännittellä V_{GS} , ts. $\partial V/\partial I < 0$ jollakin käyrän alueella.

1.3 Hiilinanoputkien historiasta

Hiilinanoputkien historia ulottuu jossain muodossa aina 1900-luvun puoleenväliin saakka, ja sitä värittää kiista niiden alkuperäisestä löytäjästä. On hyvin mahdollista, että nanoputkia on valmistettu tätäkin aikaisemmin, mutta vasta transmissioelektronimikroskoopin (Transmission electron microscope, TEM) kehittyminen 1930-luvulla mahdollisti niiden havainnoinnin. Perinteisesti hiilinanoputkien löytäjänä on totuttu pitämään NEC-tietotekniikkayhtiölle työskennellyttä japanilaista Sumio Iijimaa, joka vuonna 1991 löysi neulamaisia nanopartikkeleja fullereenien valmistuksessa käytettävän valokaaripurkausmenetelmän tuottamasta noesta [20]. Myös fullereenit löydettiin alun perin vahingossa, ja onkin

mielenkiintoinen yhteensattuma että nanoputket todettiin kun tavoitteena oli vuorostaan valmistaa fullereeneja. Elektronimikroskopian perusteella putkien nähtiin koostuvan diskreeteistä kerroksista, joiden määrä vaihteli välillä 2-50; kyseessä olivat siis monikerroksiset hiilinanoputket.

On kuitenkin olemassa selkeitä todisteita, jonka mukaan hiilinanoputkia oli dokumentoitu tutkimuksessa jo ennen 1990-luvun alkua. Jo vuonna 1952 julkaistiin neuvostoliittolaisessa tiedelehdessä artikkeli, jossa L. V. Radushkevich and V. M. Lukyanovich julkaisivat kuvia putkimaisista, hiilipohjaisista nanorakenteista, joiden paksuus oli 50 nm suuruusluokkaa. Tätä löytöä ei kuitenkaan juurikaan noteerattu, sillä artikkeli oli luonnollisesti venäjänkielinen, eikä länsimaisilla tiedemiehillä ollut pääsyä neuvostoliittolaiseen lehdistöön kylmän sodan aikana.

A. Oberlin, M. Endo, and T. Koyama tekivät vuonna 1976 toisen julkaisun, jossa nanoputkimaisia hiilikuituja valmistettiin nykyisin nanoputkien valmistuksessa käytettyä kemiallista höyrysaostusta (Chemical Vapour Deposition, CVD) muistuttavalla menetelmällä [21]. Oberlin *et al.* myös julkaisivat TEM-kuvan hiilinanoputkesta, joka koostuu yksittäisestä grafeinikerroksesta, vaikkakaan he eivät vielä tuolloin ilmeisesti identifioineet yksikerroksisia ja monikerroksisia hiilinanoputkia toisistaan. Vuonna 1979 J. Abrahamson *et al.* esittivät todisteita hiilinanoputkista konferenssiartikkelissa (julkaistu myöhemmin sähköisesti viitteessä [22]), jossa putket oli tuotettu hiilinodeissa valokaaripurkausmenetelmällä; tämä on toinen nykyisin yleisistä hiilinanoputkien valmistusmenetelmistä, ja käsittelen sitä pian tarkemmin. Artikkelissa esitettiin myös hypoteesi putkien synteestistä matalassa paineessa typpikaasun avulla, mikä lienee yksi yleisimmistä nykyisin hiilinanoputkien kasvatuksessa käytettävistä resepteistä nk. CVD-menetelmässä.

Vuoden 1981 artikkelissa joukko neuvostoliittolaisia tutkijoita karakterisoi hiilinanoputkia tarkemmin TEM-mikroskoopin ja elektronidiffraktion keinoin. He esittivät, että putket saattaisivat syntyä grafeinikerroksista rullalle kiertymällä, ja että grafeinin verkkorakenteesta voisi tällöin syntyä usein eri tavoin järjestäytyneitä pintarakenteita. He ehdottivat kahta mahdollista järjestysvaihtoehtoa, jotka lienevät olleet hiilinanoputken aiemmin mainittujen kolmen perustyyppin joukkoon kuuluvat armchair- ja chiral-tyyppiset kiraalisuusrakenteet. Lopulta, vielä vuonna 1987 H. G. Tennett haki yhdysvalloissa patentin hiilinanoputkien valmistukseen tarkoitettulle menetelmälle [23].

On siis käynyt ilmi, että monet hiilinanoputket, ja erityisesti monet niiden kasvatamiseen liittyvät seikat oli jo dokumentoitu ennen 1990-luvun alkua. Aiemmista julkaisuista huolimatta on kuitenkin selvää, että vasta Iijiman vuonna 1991 tekemä löytö ([20]) johti siihen buumiin, joka on viime vuosikymmeninä vellonut hiilinanoputkien tutkimuksen ympärillä. Hiilinanoputkien lupaavista sähköisistä ominaisuuksista kirjoitettiin heti vuonna 1992, kun J. Mintmire, B. Dunlap, and C. White laativat ennusteita mahdollisten yksikerroksisten hiilinanoputkien johtavuusominaisuuksista [24]. Näitä hypoteeseja päästiin pian testaamaan käytännössä, kun IBM:n Donald S. Bethune ([25]) ja NEC:n Iijiman ([26]) itsenäisesti vuonna 1993 tekemät löydöt vahvistivat yksikerroksisten hiilinanoputkien olemassaolon, ja selvittivät niiden synteisiin tarvittavat menetelmät.

On kiinnostavaa, että vasta merkittävien tietotekniikkayhtiöiden palveluksessa työskentelevien tutkijoiden tekemät löydöt toimivat lähtölaukauksena alan

laajamittaiselle tutkimukselle. Aiemmissä tutkimuksissa ei ehkä nähty hiilinanoputkien mahdollisia sovelluskohteita, ja tämä antaakin syytä olettaa, että niiden laajimmat sovellusalueet lienevät nimenomaan mikroelektroniikan saralla.

1.4 Hiilinanoputkien synteesi

Kuten fullereeneja, myös hiilinanoputkia havaitaan jonkin verran luonnossa, lähinnä erilaisten orgaanisten yhdisteiden palamistuotteena, mutta myös ulko- ja sisäilmassa esiintyvässä noessa [27]. Näissä tapauksissa ne esiintyvät kuitenkin usein hyvin epäsäännöllisinä aggregaatteina, kun taas sovelluksiin tarvitaan kuitenkin yksittäisiä, puhtaita hiilinanoputkia. Ne joudutaan tuottamaan keino- tekoisesti erikoistuneissa laboratorioissa, hyvin optimoitujen prosessien avulla. Valmistuksessa käytetään nykyisin pääasiallisesti kolmea eri menetelmää.

Kemiallista höyrysaostusta (CVD) tehdään reaktorissa, jossa hiilinanoputket kasvatetaan kaasuseoksessa metallinanopartikkeleiden (esim. kobaltti) toimiessa katalyyttinä [28]. Kasvatus tapahtuu korkeassa lämpötilassa, reseptistä riippuen noin 900 °C. Kontrolloimalla katalyyttipartikkeleiden depositiota voidaan myös hiilinanoputkien sijainteihin vaikuttaa, ja menetelmän vahvuus onkin että nanoputket voidaan valmistaa suoraan halutulle substraatille. Varioimalla prosessiparametreja voidaan nanoputkien tyyppiä (SWCNT/MWCNT) hallita, ja on olemassa myös lupaavia menetelmiä putkien paksuuden määräämiseen [29]. Hyvin kontrolloiduissa olosuhteissa menetelmällä saadaan laadukkaita nanoputkia, ja se on taloudellisesti tehokas. K. Hata ja Iijama *et al.* ovat kehittäneet menetelmästä variaation, jolla voidaan kasvattaa hyvin nopeasti erittäin tiheitä, jopa millimetrien korkeudella substraatista ulottuvia "nanoputkimetsiä", joista putket voidaan kerätä jauheena. Näin saatava nanoputkimateriaali on erittäin puhdasta (yli 99.98% hiilinanoputkisaanto) [30].

Toinen käytetty valmistustapa on nk. laser-ablaatiomenetelmä, jossa nanoputket ovat peräisin grafiittikohtiosta jota ammutaan laserpulsseilla. Tällöin osa höyrystyneestä hiilestä kondensoituu reaktorin viileille pinnoille hiilinanoputkina. Parhaat tulokset on saatu aikaan siirtymämetallikatalyytillä päällystettyjen kohtioiden avulla [31]. Laser-ablaatio tuottaa lähinnä yksikerroksisia hiilinanoputkia, joiden paksuutta voidaan hallita reaktiolämpötilalla. Menetelmä on kuitenkin kilpailijoitaan kalliimpi, ja sen saanto jää noin 70% tasolle [5].

Kolmas pääasiallinen menetelmä on hiilinanoputkien valmistus valokaaripurkausten avulla. Iijima totesi hiilinanoputket vuonna 1991 nimenomaan kahden grafiittielektrodin välisen valokaaripurkauksen tuottamasta noesta [20], joten häntä voidaan pitää myös valokaarimenetelmän keksijänä. Tuolloin menetelmää oli kuitenkin käytetty jo pitkään fullereenien valmistuksessa. Hiilinanoputkien erikoistuneeseen tuotantoon sitä sovellettiin ensimmäistä kertaa vuonna 1992, jälleen NEC:n laboratorioissa (Ebbesen & Ajayan, [32]).

Valokaaripurkaus on ollut historiallisesti käytetyin menetelmä hiilinanoputkien synteessissä, ja se muistuttaa joiltain osin edellä mainittua laser-ablaatiomenetelmää. Valokaaripurkausmenetelmässä kahden, muutaman millimetrin päässä toisistaan olevan grafiittielektrodin välille kytketään korkea hetkellinen jännite,

jonka seurauksena elektrodien välille syntyy valokaari. Tällöin osa negatiivisen grafiittielektrodin hiilestä sublimoituu suuresta sähkövirrasta (100 A Iijiman alkuperäisessä kokeessa 1991) aiheutuvan korkean lämpötilojen vuoksi, ja osa siitä kondensoituu hiilinaniputkina [5]. Synteesi suoritetaan erityisessä kammiossa, heliumilmakehässä, ja saanto sekä saatavien nanoputkien puhtaus riippuu oleellisesti reaktorikaasun paineesta [32]. Pelkillä grafiittielektrodeilla saadaan aikaan lähinnä monikerroksisia hiilinanoputkia, mutta vuonna 1993 Bethune ([25]) ja Iijima ([26]) huomasivat kumpikiin tahollaan, että siirtymämetallien, kuten kobolttin höyrystäminen elektrodien päälle mahdollistaa yksikerroksisten nanoputkien tehokkaan synteesin.

Korkeassa lämpötilassa, metallikatalyytin läsnäollessa menetelmä tuottaa sekä yksikerroksisia että monikerroksisia hiilinanoputkia, mutta prosessia ei voida juurikaan säädellä [5]. Aikaisissa kokeissa kuitenkin havaittiin, että moni- ja yksikerroksiset nanoputket kasvavat prosessissa toisistaan erillään: monikerroksisia putkia saadaan lähinnä hiilikatodista, kun taas yksikerroksiset putket muodostuvat kaasufaasissa [26]. Menetelmän saanto on vain 30% luokkaa [5], ja saatava nanoputkimateriaali sisältää runsaasti erilaisia hiiliperäisiä roskapartikkeleja ja amorfista hiiltä. Lisäksi putkien pituus jää tyypillisesti alle 50 μm [5]. Menetelmällä tuotetut nanoputket ovat kuitenkin hyvin laadukkaita, ja niissä tavataan vain vähän kidevirheitä [5]. Tämän vuoksi valokaarimenetelmällä valmistettuja putkia halutaan usein käyttää nimenomaan sähköisiä ominaisuuksia tutkittaessa. Lisäksi näin saatava nanoputkimateriaali on ainakin toistaiseksi halvempaa kuin CVD-syntetisoitu vaihtoehto.

1.5 Hiilinanoputkien sovellukset & näytteiden puhtaus

Heti Iijiman vuonna 1991 tekemien löytöjen jälkeen hiilinanoputkillä nähtiin useita mahdollisia sovelluskohteita. Tutkimuksen edetessä mahdollisten sovelluskohteiden kenttä on kasvanut valtavaksi. Mutta toisin kuin fullereenit, jotka eivät pitkällisestä tutkimuksesta huolimatta ole pystyneet lunastamaan itselleen asetettuja odotuksia, hiilinanoputket ovat jo käytössä joissakin käytännön sovelluksissa. Toistaiseksi niitä on käytetty lujiteaineena erilaisissa polymeerimateriaaleissa, parantamaan niiden mekaanisia ominaisuuksia. Keveytensä ja lujutensa vuoksi näiden hybridimateriaalien useimmat käytännön sovelluskohteet ovat olleet urheiluvälineiden, tutkimusinstrumenttien ja lääketieteellisten sovellusten saralla. Merkittävimpiin kuulunee täysin kaupallisessa tuotannossa oleva hiilinanoputkipohjainen nanoepoksihartsit, jota on urheiluvälineiden lisäksi käytetty myös esimerkiksi tuuliturbiinien lavoissa ja erikoismaaleissa [33]. Tutkimuksessa hiilinanoputkia on käytetty atomivoimamikroskoopin mittauspäissä, joissa niiden pieni halkaisija mahdollistaa pintojen entistä tarkemman tutkimuksen [34].

Kaikissa edellä mainituissa sovelluksissa hiilinanoputkia käytetään makroskooppisena seosaineena, jolloin yksittäisen nanoputken mekaanisia ominaisuuksista ei saada täysin käyttöön. Näiden ominaisuuksien käyttöönotto vaatii kykyä erottaa erilaiset nanoputket toisistaan, sekä tehokkaita järjestäytymisominaisuuksia, joiden avulla hiilinanoputkien makroskooppisia dispersioita voidaan järjestää halutuiksi rakenteiksi. Teollisesti sovellettavien menetelmien kehittäminen on osoittautunut haastavaksi, ja tämän vuoksi on syytä kiinnittää huomiota myös

hiilinanoputkien soveltamiseen mikroelektronikassa, missä niiden hyvät ominaisuudet ovat joiltakin osin helpommin saavutettavissa.

Sähköisistä sovelluksista merkittävin on hiilinanoputken käyttö transistorisovelluksissa. Tässä tutkielmassa käsittelen erityisesti yksittäisiin hiilinanoputkiin perustuvia transistorikomponentteja, jotka valmistetaan substraatille liuoksesta deponoiduista hiilinanoputkista elektronisuihkulitografian keinoin (kappale 4.3). Substraattina toimii tällöin yleensä piilevy. Transistoreiden lisäksi yksittäisiä hiilinanoputkia on sovellettu nanoelektronikan saralla ainakin uudentyyppisissä muistielementeissä [35], [36].

Nanoelektronikassa on viime vuosina yleistynyt suuntaus, jossa tarvittavat hiilinanoputket valmistetaan suoraan haluttuihin komponentteihin tarkasti kontrolloituja CVD-menetelmiä käyttäen. Kuitenkin myös hiilinanoputkiliuoksesta substraatille ennakkoon deponoituja nanoputkidispersioita käytetään edelleen yleisesti. Kun komponentit valmistetaan esimerkiksi kaupallisesta hiilinanoputkijauheesta tehtyyn deponointiin, oleelliseksi tekijäksi nousee deponoinnin laatu. Varsinkin valokaaripurkausmenetelmällä syntetisoitujen hiilinanoputkien joukossa on runsaasti erilaisia roskapartikkeleja, joiden läsnäolo heikentää deponoinnin sovellettavuutta komponenttien valmistuksessa.

Tyypillisesti sähköisten komponenttien valmistuksessa halutaan käyttää pitkiä, suoria ja puhtaita hiilinanoputkia, joiden päällä tai lähellä ei ole komponenttien toimintaa tai elektrodien valmistusta häiritseviä roskapartikkeleja. Spinnauksen jälkeen substraatilta löydetään yleensä runsaasti nanoputkia, joiden käyttö komponenttien valmistuksessa on vaikeaa juuri näistä syistä. Lisäksi suuret partikkelit vaikeuttavat nanoputkien karakterisointia atomivoimamikroskoopissa, ja deponoinnista peräisin oleva amorfinen hiili voi muodostaa oikosulkuja valmistettujen elektrodien välille.

Tyypillisin tapa vaikuttaa deponoinnin laatuun on käyttää laimeita nanoputkiliuoksia, joita sonikoidaan huolellisesti ultraäänisonikaattorissa ennen nanoputkien deponointia. Ultraäänikäsitteily varmistaa liuoksen homogeenisuuden, ja hajottaa joitakin suurempia partikkeleja hienommiksi. Laimea liuos johtaa verrattain harvaan deponointiin, jossa yksittäiset nanoputket ovat usein helpommin käsiteltävissä. Menetelmän ongelmaksi muodostuu kuitenkin se, että hyvin laimeilla liuoksilla laadukkaita hiilinanoputkia ei ehkä enää saadakaan pinnalle riittävästi, eikä sonikointikaan paranna liuoksen laatua kuin tilapäisesti.

Hiilinanoputkiliuosten laadun pysyvään parantamiseen on olemassa joitakin menetelmiä, jotka perustuvat usein siivilöintiin tai toistuviin erotus/laimennus-sykleihin. Menetelmät ovat kuitenkin aikaavieviä, eikä lopputulos ole useinkaan taattu. Esimerkiksi siivilöinnissä ongelmia aiheuttaa hiilinanoputkien pitkulainen muoto, minkä vuoksi roskapartikkeleiden ohella liuoksesta poistuu runsaasti erityisesti pitkiä hiilinanoputkia. Näistä syistä puhtaiden, mutta konsentroitujen hiilinanoputkidepositioiden aikaansaaminen on osoittautunut käytännössä vaikeaksi. Tässä tutkielmassa tulen esittämään yksinkertaisen fysikaalisen menetelmän olemassaolevien hiilinanoputkidepositioiden laadun parantamiseen, jonka avulla voidaan toistettavasti valmistaa erittäin konsentroituja, mutta roskapartikkeleista vapaita deponointia erityisesti monikerroksisten hiilinanoputkien tapauksessa.

2 Pintojen ja partikkeleiden vuorovaikutuksesta

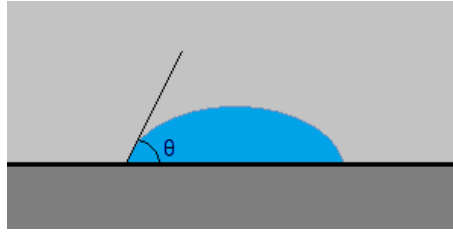
Puolijohdeteollisuuden perusmateriaalina käytetään kaikkialla tyypillisesti kiekkojen muotoon leikattuja piilevyjä. Piitä (Si) käytetään tyypillisesti substraattimateriaalina, eli pohjana, jolle varsinaiset komponentit valmistetaan. Tämä substraatti on usein funktionaalinen, eli se ottaa myös aktiivisesti osaa komponenttien toimintaan, ja lisäksi monet komponentit koostuvat ainakin osin piistä. Näistä syistä käytetyn piin laatu, sekä sen sähköiset ominaisuudet ovat puolijohdeteollisuuden kannalta erittäin oleellisessa osassa. Piitä käytetään nimenomaan sen puolijohtavien ominaisuuksien vuoksi, ja yksi oleellisimmista mittareista piimateriaalien laadulle on niiden puhtaus. Puolijohdeteollisuuden käyttämät piilevyt valmistetaan erikoistuneissa laboratorioissa, erityisissä puhdistiloissa, käyttäen hyvin optimoituja valmistusprosesseja. Näin saatava piimateriaali on äärimmäisen puhtasta, mutta jo hyvin pienet määrät epäpuhtauksia heikentävät piin sähköisiä ominaisuuksia tuntuvasti.

Ongelmia voi kuitenkin aiheutua myös piilevyjen pintojen saastumisesta vierailta partikkeleilla. Vaikka puolijohdeteollisuus pyrkii tietenkin pitämään komponenttien valmistusprosessin mahdollisimman puhtaana, ketju ei ole ideaalinen. Puolijohdekomponenttien valmistusprosessin aikana piilevyt käyvät läpi useita erilaisia vaiheita, joiden seurauksena pinnoille voi jäädä esimerkiksi erilaisia kemiallisia ja polymeerisiä jäännöskerrostumia, ja piipinta voi kasvattaa piille tyypillisen natiivin oksidikerroksen huoneilman vaikutuksesta. Myös itse prosessointiin liittyvät laitteet voivat toimia roskapartikkeleiden lähteinä, mikäli aiemmin niihin tarttuneet epäpuhtaudet irtoavat valmistusprosessin aikana. Lisäksi valmistusprosessin parissa työskentelevät ihmiset ovat merkittävä biologisten epäpuhtauksien lähde.

Tässä kappaleessa aion käsitellä kahta mm. piipintoille merkittävää ominaisuutta: pinnan hydrofiilisuutta, sekä pintojen puhtautta roskapartikkeleista. Aloitan käsittelemällä lyhyesti pintojen hydrofobisuutta / hydrofiilisyyttä; nämä termit kuvaavat, miten materiaali suhtautuu kontaktiin veden kanssa. Sitten esittelen joitakin vuorovaikutuksia, jotka aiheuttavat roskapartikkeleiden adhesiota pinnoille. Koska kosteudella on merkittävä vaikutus myös partikkeleiden sitoutumisessa, liittyvät nämä kaksi aihetta kiinteästi toisiinsa. Sitoutumiseen ottaa osaa joukko erilaisia kemiallisia ja sähköisiä vuorovaikutuksia, mutta keskityn tässä yhteydessä kahteen vuorovaikutustyyppiin, jotka ovat merkittäviä kaikenlaisille partikkeleille: van der Waals -pohjaisiin molekyyli vuorovaikutuksiin, sekä nesteen kondensaatiosta aiheutuvaan adheesioon. Lopuksi käyn läpi tunnettuja pintojen puhdistusmenetelmiä, sekä niiden rajoituksia.

2.1 Pinnan hydrofobisuus / hydrofiilisyy

Pinnan hydrofiilisyy ja -fobisuus ovat käsitteitä, jotka karakterisoivat pintojen kykyä muodostaa kontakti veden kanssa. Hydrofobisuuden mittana käytetään pinnalle asetetun vesipisaran nk. *kontaktikulmaa*. Kontaktikulma on se kulma, joka jää pisaran kaarevan reunan sekä pinnan väliin (kuva 4). Ideaalisen hydrofiilisella pinnalla kontaktikulma on 0° , ja kasvava kontaktikulma merkitsee hydrofobisten



Kuva 4: Kontaktikulman θ määritelmä. Yleisessä tapauksessa kontaktikulma ei ole pisaran eri reunoissa täysin sama, vaan sen arvo riippuu myös pinnan lokaaleista ominaisuuksista. Tyypillisesti riittää kuitenkin määrittää θ kahdesta kohdasta, tyypillisesti poikkileikkauksen etu- ja takaosasta.

ominaisuuksien voimistumista. Ideaalisesti hydrofiilisella pinnalla vesi ei siis muodosta lainkaan pisaraa, vaan tällaisen pinnan kastelemiseen kauttaaltaan riittää siis periaatteessa mikä tahansa vesimäärä. Käytännössä tällaista tilannetta ei havaita, vaan vesi leviää hyvin hydrofiilisella pinnalla selvän pisaran sijaan epämääräiseksi alueeksi, jonka kontaktikulma on hyvin lähellä nollaa. Pintoja, joiden kontaktikulma veden kanssa on yli 90° astetta pidetään yleisesti hydrofobisina, ja on olemassa joitakin "superhydrofobisia" pintoja joilla kontaktikulma on jopa 150° [37].

Puolijohdeteollisuuden kannalta tärkeiden piipintojen hydrofiilisyysominaisuudet tunnetaan verrattain hyvin. Huoneilmassa puhtaasta piistä valmistettu piikiekko saa päälleen piille tyypillisen natiivin oksidikerroksen, jonka paksuus on noin 20 \AA [38]. Tämän oksidikerroksen vuoksi piikiekot suhtautuvat veteen yleensä hydrofobisesti. Oksidikerros poistetaan tavallisimmin lyhyellä käsittelyllä konsentroidussa HF-liuoksessa, mutta tällöin vetyfluoridihappo myös passivoi luonnostaan epästabiliin piipinnan vedyllä, mikä johtaa hyvin hydrofobisiin ominaisuuksiin.

Piilevyjä voidaan kuitenkin käsitellä myös hydrofiiliseksi sekä kemiallisin että fyysikaalisin keinoin. Hydrofiiliset ominaisuudet saadaan aikaan esimerkiksi lyhyellä käsittelyllä konsentroidun rikkihapon ja vetyperoksidin seoksessa, nk. *piranha*-liuoksessa, joka hydroksyloi natiivin piioksidikerroksen hydrofiilisillä OH-ryhmillä; tähän palaan, kun käsittelen kehittämäni hiilinanoputkinäytteiden laadunparannusmenetelmän koejärjestelyä kappaleessa 3.3. Toinen vaihtoehto on käyttää happiplasmaan perustuvaa RIE-käsittelyä. Molemmista tapauksista pinnan ominaisuudet muuttuvat kuitenkin vain tilapäisesti; hydrofiiliset ominaisuudet kestävät huoneilmassa vain muutamia tunteja [38].

2.2 Partikkeleiden sitoutuminen pinnoille

Kiinteiden aineiden väliset vuorovaikutukset ovat useimmiten luonteeltaan attraktiivisia [39]. Tästä syystä irtonaiset epäpuhtaudet, jotka kulkeutuvat pinnoille usein myös jäävät niihin kiinni. Partikkeleiden sitoutumista pinnoille aiheuttavat voimat riippuvat kuitenkin oleellisesti partikkeleiden ja substraatin luonteesta. Sähköisesti varautuneilla tai kemiallisesti aktiivisilla materiaalipareilla tavataan elektrostaattisia vuorovaikutuksia tai kemiallisia happo/emäs vuorovaikutuksia, jotka ovat niille merkittäviä. Keskityn kuitenkin tässä yhteydessä vuorovaikutuk-

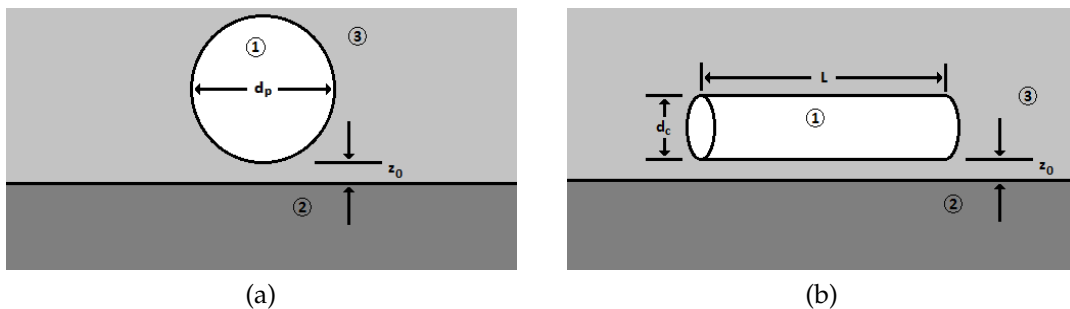
siin, jotka ovat oleellisia riippumatta materiaalien sähköisistä tai kemiallisista ominaisuuksista.

2.2.1 Van der Waals -vuorovaikutukset

Sähköisesti neutraalitkin atomit tai molekyylit ovat hetkellisiä dipoleja, ja nämä dipolit aiheuttavat keskinäisen, attraktiivisen voiman joka tunnetaan van der Waals -vuorovaikutuksena tai disperiovuorovaikutuksena. Van der Waals -vuorovaikutus on läsnä kaikissa aineissa, mutta se voidaan heikkoutensa vuoksi tyypillisesti unohtaa esimerkiksi ioniyhdisteissä ja kovalenttisissa yhdisteissä, joissa on läsnä varsinaisia kemiallisia. Vuorovaikutuksen aiheuttaman voiman tehokas vaikutus etäisyys on muutamia nanometrejä, ja sen voimakkuutta eri aineissa karakterisoi Hamakerin vakio A_1 . Vakio kuvaa tilannetta, jossa samasta aineesta koostuvat kappaleet vuorovaikuttavat keskenään. Jos materiaalit eivät ole samoja, on vuorovaikutukseen liittyvä vakio muotoa $A_{12} = \sqrt{A_1 + A_2}$, missä A_1 ja A_2 ovat materiaalien omat Hamaker-vakiot. Jos taas vuorovaikutukseen liittyy vielä jokin kolmas väliaine, voidaan vakio laskea lausekkeesta $A_{123} = A_{12} + A_3 - A_{13} - A_{23}$ [39].

Vakioiden lukuarvojen laskemista varten on muotoiltu kaksi pääasiallista teoriaa: nk. Londonin–van der Waalsin teoria, joka perustuu aineparien yksittäisten atomien ja läheisten kappaleiden vuorovaikutuksien pareittaiseen summaamiseen, sekä Lifshitzin kehittämä nk. makroskooppinen teoria, joka pohjautuu kahden makroskooppisen kappaleen vuorovaikutukseen kolmannessa väliaineessa. Yleisesti ottaen Londonin–van der Waalsin teoriaa pidetään karkeampana, sillä se antaa täysin oikeita tuloksia vain alle 100 Å etäisyyksille, ja lisäksi vuorovaikutusten summautuminen lineaarisesti on kyseenalaista [39].

Hamaker-vakioiden lukuarvot ovat erittäin pieniä, tyypillisesti kokoluokkaa 10^{-12} . Kuitenkin van der Waals -vuorovaikutuksen aiheuttamat voimat F_{Ad} ovat usein merkittäviä mikro- ja nanotasolla, joskus myös silloin kun läsnä on muita vuorovaikutuksia. Vdw -vuorovaikutuksen aiheuttaman voiman täsmällinen muoto riippuu oleellisesti tilanteen geometriasta; kuvassa 5 on esitetty kaksi tämän tutkielman kannalta merkittävää tapausta. Yleisesti merkittäviä parametreja ovat ainakin kappaleiden välinen etäisyys Z_0 , sekä kappaleen dimensiot. Atomi-



Kuva 5: Van der Waals -vuorovaikutuksen kannalta oleelliset parametrit pallo-
maisen (a) sekä putkimaisen (b) partikkelin tapauksessa. Tapauksessa (a) adhe-
siovoima on muotoa $F_{ad} = \frac{A_{123}d_p}{12Z_0^2}$, ja tapauksessa (b) $\frac{F_{ad}}{L} = \frac{A_{123}d_p^{1/2}}{16Z_0^{5/2}}$ [39].

tasolla kappaleet eivät koskaan ole aivan kiinni toisissaan, ja Hamaker-vakioiden kokeellinen määrittäminen on vaikeaa juuri etäisyyden Z_0 vuoksi; se ei pienuutensa vuoksi ole tyypillisesti määritettävissä, ja käytännössä joudutaankin oletamaan että $4 \text{ \AA} < Z_0 < 10 \text{ \AA}$ [39].

Oleellista pintojen puhtauden ja puhdistamisen kannalta on se, että pallomaisen roskapartikkeleiden (kuva 5b) tapauksessa vdW-attraaktion voimakkuus on suoraan verrannollinen partikkelin halkaisijaan d_p . Tämä lineaarinen riippuvuus aiheuttaa sen, että voima heikkenee vain hitaasti kun partikkeleiden koko pienenee, ja vdW-attraktiosta tulee siten dominoiva vuorovaikutus hyvin pienillä partikkeleilla. Pintojen puhdistamiseen käytettävien mekaanisten voimien suuruus on sen sijaan verrannollinen partikkelin massaan, jolloin puhdistuksen tehokkuus skaalautuu suhteessa partikkeleiden koon kolmanteen potenssiin. Tästä seuraa, että pienten partikkeleiden poistamiseen pinnoilta tarvitaan erittäin suuria kiihtyvyyksiä [39].

Toinen merkittävä vdW-vuorovaikutuksen voimakkuuteen vaikuttava tekijä on pinnan karheus. Voiman lyhyen vaikutusmatkan vuoksi karheudet, jotka ovat partikkelin kokoa pienempiä tyypillisesti heikentävät attraktiota, sillä tällöin todellinen kontaktialue on pienempi, ja vaikutusmatkan päähän pinnasta pääsee pienempi osa partikkelin massasta. Jos taas karheudet ovat partikkelin kokoluokkaa tai sitä suurempia, kontaktialue voi niiden vaikutuksesta kasvaa. Siten pienten hiukkasten attraktio saattaa jopa parantua hyvin epätasaisilla pinnoilla [39].

Eksplisiittinen riippuvuus etäisyydestä Z_0 siis tekee Hamaker-vakioon perustuvien mallien käytöstä vaikeaa vdW-attraaktion voimakkuuden arvioinnista. Käytännössä kahden mekaanisessa kontaktissa olevan kappaleen välinen voima riippuu sekä materiaalien ominaisuuksista että pintojen geometriasta [40]. Kahden pallomaisen partikkelin, tai yleisemmin partikkelin ja pinnan mekaanista käyttäytymistä keskinäisessä kontaktissa voidaan kuvata myös tarkoitusta varten kehitetyillä kontaktimekaanisilla teorioilla, joista tärkeimmät ovat Johnson-Kendall-Roberts-malli (JKR, [41]) sekä Derjaguin-Muller-Toporov-malli (DMT, [42]). Molemmat teoriat huomioivat adhesion vaikutuksen kontaktissa. Erilaisista lähtöoletuksista huolimatta mallien antamat arviot pinnan ja pallomaisen partikkelin erottamiseen tarvittavalle voimalle poikkeavat toisistaan vain hieman:

$$F_{\text{ad}} = \frac{3}{2}\pi RW_A \quad (\text{JKR})$$

$$F_{\text{ad}} = 2\pi RW_A \quad (\text{DMT})$$

Näissä yhtälöissä R on partikkelin säde, ja W_A adhesioenergia pinta-alayksikköä kohti. W_A voidaan periaatteessa määrittää yhtyneen pinnan ja vapaiden pintojen pintaenergioiden erotuksesta, mutta useimpien materiaalien tapauksessa tämä ei ole mahdollista. Käytännössä pintaenergioille joudutaan käyttämään kokeellisia arvioita, joiden perusteella $0.1 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2} < W_A < 10 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ eri materiaalipareille [43].

Teorioiden välinen ero tulee esille siinä, miten partikkelin oletetaan käyttäytyvän kontaktissa, ja missä attraktiiviset voimat vaikuttavat. JKR-mallissa partikkeli

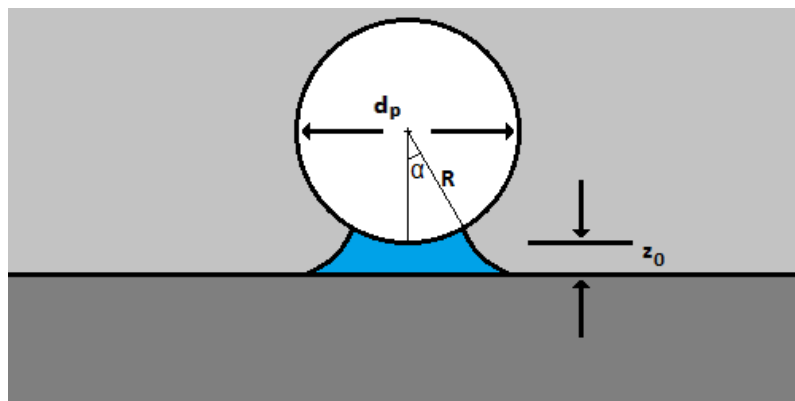
deformoituu elastisesti, mikä suurentaa partikkelin ja pinnan välisen kontaktialueen pinta-alaa, mutta attraktiivisten voimien oletetaan vaikuttavan yksinomaan kontaktialueen sisällä. DMT-mallissa elastista deformaatiota ei huomioida, mutta vuorovaikutuksista huomioidaan myös kontaktialueen ulkopuolinen attraktio [40]. JKR-malli toimii paremmin suurehkoille, joustaville palloille, kun taas DMT-malli pätee pienille, jäykille partikkeleille. Käytännössä ero on kuitenkin pieni verrattuna siihen epävarmuuteen, mikä seuraa adhesioenergian laskemiseen tarvittavien pintaenergioiden mittauseräpätarkkuuksista.

2.2.2 Kapillaariset vuorovaikutukset

Toinen kaikille hiukkasille ja substraateille merkittävä vuorovaikutustyyppi on kosteuden aiheuttama attraktio. Tässä yhteydessä käsittelen siis sellaisia vuorovaikutuksia, jotka johtuvat pinnan ja partikkelin välisen kontaktin kastumisesta. Tyypillisesti tämä seuraa kosteuden tiivistymisestä atomitasolla pinnan ja partikkelin väliseen aukkoon. Tiivistymistä edesauttaa kontaktialueen kaareva muoto, jonka vuoksi kondensaatiota voi tapahtua jo huomattavan matalissa suhteellisissa kosteuksissa. On osoitettu, että partikkeleiden adhesio pinnoilla kasvaa voimakkaasti jo suhteellisen kosteuden ollessa 50%; yleisesti 60 – 70% pidetään rajana, jonka jälkeen ilmasta tiivistyvä kosteus alkaa muodostaa kauloja pinnan ja partikkeleiden välille [39].

Jos pinta oli aiemmin upotettuna nesteeseen, voi myös kuivauksen jälkeen pinnalle jäävä kosteus edesauttaa partikkeleiden sitoutumista pinnalle. Tällöin kapillaarinen adhesio voi tulla merkittäväksi myös muutoin hyvin kuivassa ympäristössä [39]. Tällaiset jäännöskerrokset voivat olla yllättävän vaikeita poistaa: Bhattacharyan & Mittalin vuonna 1987 julkaisema tutkimus osoitti, että edes vuorokauden pituinen sintraus ei merkittävästi pienentänyt partikkeleiden adhesiovoiman suuruutta [44].

Pinnan ja pallomaisen roskapartikkelin välin täyttämä neste (kuva 6) aiheuttaa kaksi attraktiivista vuorovaikutusta: pintajännityksen F_{LV} , ja nk. Laplacen paineen tai kapillaaripaineen F_p , joka seuraa nesteen sisäisen paineen alenemisesta [39].



Kuva 6: Kapillaarivuorovaikutus pallomaisen roskapartikkelin ja pinnan väliltä. Kuvassa esitettyjen parametrien lisäksi tärkeitä suureita ovat pisaran kontaktikulma θ pintaan nähden, sekä nesteen pintajännitys γ_{LV} .

Näiden yhdessä aiheuttama attraktiivinen voima F_C voidaan kirjoittaa muodossa

$$F_C = F_{LV} + F_p = 4\pi R\gamma_{LV}\sin(\theta + \alpha) + 4\pi R\gamma_{LV}\sin(\theta),$$

missä θ on nesteen kontaktikulma pinnalla, ja γ_{LV} on nesteen pintajännitys. Fisherin ja Israelachvilin (1981, [45]) mukaan kulma α ei yleensä ole kovin suuri, joten termillä F_{LV} on tyypillisesti vain pieni vaikutus partikkeleiden sitoutumiseen, ja se voidaan approksimoida pois.

Saadussa yhtälössä tulee selvällä tavalla esille myös pinnan hydrofiilisyyden vaihtus. Veden tapauksessa on hydrofiilisessä tilanteessa $\theta \approx 0$, jolloin edellä yksinkertaistettu lauseke voidaan kirjoittaa edelleen muotoon $F_C \approx 4\pi R\gamma_{LV}$. Kun tähän sijoitetaan veden pintajännitys $\gamma_{LV} \approx 72 \text{ mN/m}$, saadaan tulos $F_C \approx 4.2 \cdot 10^{-8} \text{ N/m}$, mikä on merkittävä kontribuutio verrattuna tyypillisiin vdW-vuorovaikutuksen voimakkuuksiin [39].

2.3 Pintojen puhdistaminen roskapartikkeleista

Koska pinnan fysiikalisissa ja kemiallisissa ominaisuuksissa on usein merkittäviä vaihteluita, ei absoluuttisen adhesiovoiman määrittäminen ole useinkaan mielekästä. Pintojen puhdistamista käsittelevissä kokeissa havaitaan usein, että samaa kokoluokkaa oleville partikkeleille mitatut adhesiovoiman arvot muodostavat laajoja jakaumia, ja yksittäinen partikkeli poistuu pinnalta vain tietyllä todennäköisyydellä. Mielekkäämpää on sen sijaan vertailla erilaisten puhdistusmekanismien suhteellista tehokkuutta. Partikkelin poistuminen pinnalta voi toteutua kolmen erilaisen liikkeen kautta: se voi nousta suoraan ylös pinnalta, tai liukua tai vieriä pois sen päältä.

Wangin artikkelissa vuodelta 1990 ([43]) on yksinkertaisen analyysin kautta esitetty, miten nämä prosessit suhtautuvat toisiinsa eri tilanteissa pallomaisten roskapartikkeleiden tapauksessa. Yleisesti ottaen partikkelin poistamiseksi pinnalta tarvittava voima ei välttämättä ole yhtä suuri kuin adhesiovoima, vaan se riippuu merkittävästi siitä, mistä suunnasta voima partikkeliin vaikuttaa.

Eräs yksinkertainen menetelmä pintojen puhdistamiseksi on partikkeleiden poistaminen virtaavan aineen, eli kaasun tai nesteen avulla. Virtaavan aineen aiheuttama voima on muotoa

$$F \propto \frac{v_0 d_p^2}{\delta},$$

eli puhdistuksen tehokkuus riippuu paitsi virtausnopeudesta v_0 , myös virtauksen rajakerroksen paksuudesta δ sekä erityisesti partikkeleiden koosta d_p . Neliöllisestä d_p^2 -riippuvuudesta seuraa, että menetelmä on tehoton pienten partikkeleiden poistamisessa. Tyypillisesti tutkimuksessa käytetyt typpi- ja heliumpistoolit poistavat tehokkaasti vain hyvin karkeita ($> 10 \mu\text{m}$) hiukkasia [39]. Wangin mukaan

vieriminen dominoi partikkeleiden ensijaisena poistomekanismina, ja poistoon tarvittava voima on selvästi pienempi kuin partikkeleiden adhesiovoima [43].

Toinen rutiininomainen puhdistuskeino on pintojen sonikointi liuotimessa. Tyyppillisesti käytetään kaupallisia ultraäänisonikaattoreita, jotka toimivat noin 20 kHz taajuuksilla. Puhdistusprosessia ei tässä tapauksessa täysin tunneta, mutta sen uskotaan liittyvän sonikoinnissa syntyvien kavitaatiokuplien romahtamiseen roskapartikkeleiden ja niiden kasaantumien rajapinnoilla. Ultrasonikointi on havaittu tehokkaaksi menetelmäksi mikrokokoisten ($d_p \approx 1 \mu\text{m}$) ja sitä hieman pienempien partikkeleiden poistamisessa, mutta aineparilla näyttäisi olevan merkitystä puhdistuksen tehokkuuteen [39]. Shwartzman *et al.* kehittivät vuonna 1985 erittäin korkeilla taajuuksilla (850 – 900 kHz) toimivan ”megasonikaattorin”, jonka havaittiin pystyn poistamaan tehokkaasti 0.3 μm kokoluokkaa olevia partikkeleita [46].

Näiden käytössä olevien puhdistusmenetelmien lisäksi pintojen puhdistamiseen on ainakin teoriassa mahdollista käyttää samoja menetelmiä kuin roskapartikkeleiden adhesiovoiman kokeelliseen määrittämiseen. Näihin kuuluvat ainakin sentrifugointimenetelmät, joita on käytetty sekä adhesiovoiman mittaamiseen että suoraan puhdistusmenetelmänä. Sentrifugoinnista seuraava voima on muotoa

$$F_{\text{cen}} = M\omega^2 d_c,$$

missä ω on sentrifugin kulmanopeus, M roskapartikkelin massa sekä d_c näytteen etäisyys pyörimisakselista [40].

Vuonna 2007 julkaistussa tutkimuksessa Salazar-Banda *et al.* käyttivät kaupallista mikrosentrifugia (max. 14 000 rpm) poistamaan onnistuneesti sekä orgaanisia (maniokkitärkkelys) että epäorgaanisia (fosfaattinen kivi) mikropartikkeleita teräspinnoilta, ja tutkivat samalla puhdistehon riippuvuutta partikkeleiden koosta. Artikkelissaan ([40]) he olettavat adhesion johtuvan pääasiassa vdW-vuorovaikutuksista, jota mallinnettiin DMT-mallin avulla.

Salazar-Banda *et al.* havaitsivat, että epäorgaaniset partikkelit olivat selvästi helpompia poistaa kuin orgaaniset epäpuhtaudet: kooltaan pienimmistä tutkituista partikkeleista vain 3.6% 9 – 16 μm kokoisista fosfaattipartikkeleista kesti käsittelyn maksimaalisella sentrifugointinopeudella, kun taas jopa 43.5% kooltaan 11 – 15 μm tärkkelyspartikkeleista säilyi pinnalla. Tämä selitettiin partikkeleiden luonteen sekä vdW-vuorovaikutusten lyhyen vaikutusmatkan pohjalta: fosfaatitiset kivipartikkelit olivat kooltaan hyvin epäsäännöllisiä, kun taas tärkkelyspartikkelit havaittiin paljon sileämmiksi. Siten tärkkelyshiukkaset pääsevät parempaan kontaktiin pinnan kanssa, mikä suurentaa vdW-attraktion aiheuttamaa adhesiota. Lisäksi pehmeä aine kuten tärkkelys saattaa attraktion seurauksena deformatua, mikä edelleen suurentaa adhesioaluetta. Molempien partikkelityyppien adhesio parantui lineaarisesti partikkelin koon funktiona, joten oletus vdW-vuorovaikutuksista pääasiallisena adhesiomekanismina oli todennäköisesti oikeutettu.

Tutkimuksessa tärkkelykselle mitattu adhesio oli voimakkaampaa kuin käytetty DMT-malli ennusti. Salazar-Banda *et al.* siis osoittivat, että monissa tapauksissa

on tarpeen huomioida partikkeleiden deformaation vaikutus adhesioon [40]. DMT-mallissa tätä kontribuutiota ei noteerata lainkaan, ja JKR-mallikin huomioi deformaation vain osittain, sillä siinä otetaan huomioon partikkelin pintaenergian muutos vain kontaktialueen osalta, ja jätetään huomiotta partikkelin muodon yleisen deformaation vaikutus. Vasta vuonna 2010 esittivät Carrillo *et al.* [47] yleispätevän mallin deformatiivnan nanopartikkelin adhesiosta, jossa partikkelin pintaenergian muutos huomioidaan myös kontaktialueen ulkopuolella.

Wangin mukaan sentrifugoinnissa hallitseva puhdistusmekanismi riippuu oleellisesti siitä, kiinnitetäänkö näyte sentrifugiin kohtisuoraan vai yhdensuuntaisesti pyörimisakseliin nähden. Edeltävässä tapauksessa keskihakuvoima on kohtisuorassa pintaa vastaan, jolloin roskapartikkelit yksinomaan nousevat pois pinnalta. Tällöin tarvittava poistovoima on ainakin yhtä suuri kuin adhesiovoima [43]. Jos taas näyte kiinnitetään pyörivän kiekon päälle, vieriminen dominoi puhdistusta, ja tässä tapauksessa partikkelin poistoon tarvittava voima voi olla vain 5% adhesiovoimasta; tämä näkemys on vahvistettu useissa kokeissa [43]. Salazar-Banda *et al.* eivät huomioineet analyysissään lainkaan erilaisia puhdistusmekanismeja, vaan olettivat roskapartikkeleiden nousevan suoraan ylös pinnalta. Tästä huolimatta he käyttivät kokeissaan jälkimmäistä konfiguraatiota, ja saivat ainakin fosfaattisten kivipartikkeleiden tapauksessa tuloksen, jonka mukaan partikkeleiden puhdistamiseen tarvittava voima olisi silti samaa suuruusluokkaa teoreettisesti lasketun adhesiovoiman kanssa [40]. Tämä on Wangin teorian ja aiempien havaintojen pohjalta poikkeavaa.

On syytä huomauttaa, että edellä esitelty kokeellinen tutkimus on keskittynyt lähinnä mikropartikkelien poistamiseen pinnoilta. Nanomittaluokan partikkeleiden puhdistamiseen ei toistaiseksi näytä olevan käytäntöön soveltuvia menetelmiä.

3 Hiilinanoputkinäytteiden laadun parantaminen

Tässä kappaleessa keskityn kehittämäni hiilinanoputkinäytteiden laadunparannusmenetelmän kuvailuun, ja esitän saamani tulokset kokeista, joiden avulla olen tutkinut menetelmän tehokkuutta sekä soveltuvuutta käytäntöön. Menetelmä perustuu liikkuvan vesirajapinnan vuorovaikutukseen erimuotoisten ja -kokoisten nanopartikkeleiden kanssa. Hiilinanoputkinäytteiden tapauksessa on keskeistä, että pinnoilta saadaan poistettua muodoltaan epämääräiset, usein pallomaiset roskapartikkelit niin, että pinnalle kuitenkin jää vielä riittävä määrä hiilinanoputkia (kappale 1.5). Kehittämässäni menetelmässä hiilinanoputkinäytteitä voidaan puhdistaa selektiivisesti niin, että lopullisessa näytteessä on hyvin paljon nanoputkia, mutta vain vähän roskaa. Tällaisella menetelmällä on suoria sovelluskohteita käytännön tutkimuksessa.

Puhdistusmenetelmän idea seurasi pienen mittakaavan tutkimuksesta, jossa koecilimme lukuisia eri menetelmiä hiilinanoputkinäytteiden puhdistamiseksi roskapartikkeleista. Kokeiluissa huomattiin, että piipohjaiselle nanoputkinäytteelle asetettu vesipisara kykeni siirtämään nanoputkimateriaalista peräisin olevia hiilinanopartikkeleja lyhyen matkaa pisaran oletettujen rajapintojen läheisyydessä. Optisella mikroskoopilla sekä elektronisuihkumikroskoopilla otettujen kuvien perusteella todettiin, että pisaran haihtuessa näytteille ilmestyi rengasmaisia alueita, joiden sisällä oli vain hyvin vähän nanopartikkeleja. Tämä puhdistusefekti kuitenkin hävisi hyvin nopeasti renkaan keskipistettä kohti, ja lisäksi saadut rajapinnat olivat usein muodoltaan epäsäännöllisiä ja epätäydellisiä. Rajapinnalla havaittiin vastaavasti usein ainakin silmämääräisesti lisääntynyt materiaalikonsentraatio. Pisaran sisäosissa nähtiin usein satunnaisia materiaalikeskittymiä siellä täällä, ja erityisesti pisaran keskipisteen tienoille kerääntyi suuria määriä materiaalia kun pienikokoisen pisaran annettiin haihtua loppuun asti. Tätä suurta materiaalikeskittymää ei taas havaittu, jos pisara huuhdeltiin pois esimerkiksi liuottimen (isopropanoli) tai typpikaasun avulla ennen kuin se kuivui kokonaan.

Näytti siis mahdolliselta, että vesipisaran reunalla tapahtui jokin siirtoprosessi, jossa nanopartikkeleja siirtyi pisaran reunan sisäpuolelta reunalle, mikä johti rengasmaisen puhdistusalueen syntymiseen alkuperäisen rajapinnan sisälle. Tällaista monimutkaistaa se, että pienehkö pisara haihtui hitaasti kokeen aikana. Tämän vuoksi rajapinta vetäytyi sisäänpäin, mikä on voinut aiheuttaa materiaalin depositiota alkuperäisen pisara-alueen sisäosiin rajapinnan vetäessä materiaalia mukanaan. Keskustan suuri keskittymä syntyisi näin mahdollisesti siihen pisteeseen, mistä pisara lopulta haihtuu kokonaan pois.

3.1 Liikkuvan nesterajapinnan vaikutus nanopartikkeleihin

Nesterajapinnan kyky vaikuttaa erikokoisiin partikkelihin on hyvin dokumentoitu fysiikassa. Erityisen usein havaittu ilmiö on nk. *kahvitahrailmiö* (engl. coffee-ring effect), jossa partikkeleita sisältävä kolloidinen neste muodostaa kuivuessaan rengasmaisen jäljen yhtenäisen pyöreän alueen sijaan. Tämän vaikutuksen syyksi on tunnettu pisaran sisäinen kapillaarivirtaus, joka siirtää nesteen sisältämiä partikkeleita kohti pisaran reunaa kuivumisen aikana. Ilmeisesti ilmiö on kuitenkin

ymmärretty täydellisesti vasta aivan viimeaikoina: Peter J. Yunkerin ryhmään vuonna 2011 julkaisema artikkeli [48] osoittaa, että partikkeleiden muoto on ilmiön kannalta oleellinen, ja että sen ilmeneminen voidaan estää lisäämällä liuokseen elliptisiä partikkeleita. Tämä antaa olettaa, että ilmiö on heikompi muodoltaan pitkulaisille nanoputkille kuin usein pyöreäköille roskapartikkeille, minkä vuoksi edellä mainittua pisaran kuivumista saattaisi olla mahdollista soveltaa myös puhdistusmenelmänä nanoputkinäytteissä.

kahvitahrailmioon liittyvää itsejärjestäytymisominaisuutta on käytetty nanotie-teissä mm. yksikerroksisten molekyylikerrosten kasvattamiseen [49]. Nanoputkien tutkimuksessa sitä on sovellettu itsejärjestäytyvien nanoputkidepositioiden valmistamisessa. Artikkelissaan Sharma *et. al* (2007) käyttävät muodoltaan pitkulaisia, vesipohjaisia depositiopisaroita, jotka muodostettiin pintakemiallisesti modifioitulle piipinnalle [50]. Näytteelle oli ennalta luotu hydrofobisia ja hydrofiilisiä alueita, joille vesipohjainen yksikerroksisten nanoputkien liuos muodosti hyvin pitkiä, sylinterimäisiä pisaroita. Liuoksen haihtumisen jälkeen pisaroiden pitkällä reunoilla havaittiin runsaasti reunaa pitkin suuntautuneita nanoputkia. Riippuen käytetyn nanoputkiluoksen konsentraatiosta saatiin joko erillisiä hiilinanoputkia, tai putkien muodostamia yhtenäisiä nuoria.

Artikkelin tekijöiden mukaan oleellista tuloksen kannalta on nimenomaan näytteen pintakemian muokkaaminen, sillä juuri hydrofobisten ja hydrofiilisten alueiden vuorottelu pinnalla varmistaa, että pisarat haihtuvat paksuussuunnassa niin että niiden leveys ei muutu; ts. pinnan hydrofiilisen luonteen vuoksi haihtuminen ei aiheuta nestepisaran pinta-alan muutosta. Haihtumisprosessin aikana muuttuu siis ainoastaan pisaran kontaktikulma pinnan kanssa. Artikkeleissa tähän ilmiöön viitataan usein termillä "*evaporation with pinned contact area*". Tämä varmistaa, että pisaroiden pitkät sivut pysyvät vakaina, mikä mahdollistaa putkien tarkan deposition hydrofobisten ja hydrofiilisten alueiden rajapintaa pitkin.

Edellä mainittu kapillaarivirtaus ei ole ainoa vuorovaikutus, jonka kautta nesterajapinta voi vaikuttaa nanopartikkeleihin. Jo itse liikkuvan rajapinnan pintajännitys kohdistaa partikkeleihin voiman, joka on suunnaltaan kohtisuorassa rajapintaa vastaan. Tämä voima pyrkii siis suuntaamaan hiilinanoputken kaltaisen pitkulaisen partikkelin vesirajapintaa vastaan kohtisuoraksi. Kun partikkeli itse vielä deformoi rajapintaa, aiheutuu tästä ylimääräinen elastinen voimakontribuutio. Tutkimuksessa vuodelta 1999 (Gerdes *et al.*, [51]) näitä vuorovaikutuksia sovellettiin hiilinanoputkien suuntaamiseen ja itsejärjestäytymiseen.

Artikkelissa yksikerroksiseen nanoputkeen nesterajapinnan pintajännityksestä aiheutuvan voiman suuruudeksi arvioitiin $F_t = \gamma\mu D \approx 0.4 \text{ nN}$, missä γ on nesteen pintajännitys. Vesirajapinnan elastisesta deformaatiosta aiheutuvaksi voimaksi taas arvioitiin n. $F_e \approx 0.5 \text{ nN}$, pohjautuen aiempaan teoria-artikkeliin [52]. Oleellista on, että jälkimmäisen voiman suuruus riippuu voimakkaasti nesteen kontaktikulmasta ($F \propto \theta_0^2$). Hiilinanoputken kääntymistä vastustava voima on kitkavoima, jonka suuruudeksi arvioitiin likimääräisesti 1 nN. Tämän perusteella nesterajapinnan aiheuttama voima olisi riittävän suuri irrottamaan suuren osan nanoputkista kokonaan, ja suuntaamaan jäljelle jäävät putket yhdensuntaisiksi hydrofobisilta pinnoilta joilla kontaktikulma θ on suuri. Vastaavasti hydrofiilisillä pinnoilla suuntaava voima olisi paljon heikompi, jolloin suuntautuminen olisi heikompa, mutta pinnalle jäisi vastaavasti paljon enemmän nanoputkia.

Artikkelissaan Gerdes *et al.* todistivat päättelynsä pätevyyden käytännössä modifioimalla piinäytteen pintakemiaa niin, että näytteelle nanoputkia varten valmistetut elektrodiparit hydrofobisoituivat, kun taas muut alueet (erityisesti elektrodien välille jääneet n. 5 nm raot) jätettiin hydrofiiliseksi. Kun näyte tämän jälkeen hitaasti vedettiin hiilinanoputkiliuoksesta niin, että nesteen rajapinta oli kohtisuorassa elektrodeja vastaan, jopa joka toisen elektrodiparin välistä löydettiin niiden mukaisesti suuntautunut nanoputki. Elektrodeihin kytketyille nanoputkille suoritettut sähköiset mittaukset osoittivat, että pintakemiallinen käsittely ei vaikuttanut järjestelyn sähköisiin kuljetusominaisuuksiin. Hydrodynaamisen virtauksen aiheuttama voima suljettiin tässä tapauksessa pois nanoputkien liikkumisen syynä, sillä sen suuruudeksi arvioitiin alle 1 pN.

Toisessa tutkimuksessa vuonna 2004 (Tsukruk *et al.*, [53]) saatiin todisteita siitä, että liikkuvalla vesirajapinnalla on vaikutuksia myös jo olemassa olevaan nanoputkidepositioon. Tutkimuksessa piinäytteille luotiin jälleen ensin hydrofiilisiä ja hydrofobisia alueita niiden pintakemiaa muokkaamalla. Tämän jälkeen tehtiin toistuvia yksikerroksisten nanoputkien depositioita kahdella eri tavalla, joista toiseen sisältyi hiilinanoputkien suuntaaminen vesirajapinnan avulla; näyte yksinkertaisesti vedettiin vesiastiasta hitaasti, kohtisuorassa nestepintaa vastaan. Näin näytteen pinnalle syntyi nanoputkirikkaita alueita, joiden sisällä putket olivat yhdensuuntaistuneet kohtisuorasti nesterajapintaa vastaan.

Merkittävää tässä tutkimuksessa on, että yhdensuuntaistumisen lisäksi havaittiin runsaasti taipuneita nanoputkia, jota olivat muodostaneet paljon erilaisia kaarevia muotoja, kuten erilaisia avoimia ja suljettuja renkaita sekä neulansilmiä. Artikkelin tekijät arvelevat, että havaittu taittuminen johtuu mikropisarosta, joita liikkuva nesterajapinta jättää jälkeensä [53]. He esittävät, että liikkuva rajapinta saattaisi ikään kuin pyydystää nanoputkia näiden mikropisaroiden sisään, minkä jälkeen pisarat voisivat taivuttaa nanoputkia kuivuessaan kokoon. Tsukruk *et al.* osoittivat laskelmin, että mikropisaroiden kuivumisesta johtuvan kontaktirajapinnan lyhenemisen aiheuttama voima on suuruusluokaltaan nanoputkien taivuttamiseen riittävä [53].

Edellä luetelluissa tutkimuksissa on käsitelty yksikerroksisia hiilinanoputkia (SWCNTs). Monikerroksisten hiilinanoputkien (MWCNTs) taipuminen nesterajapinnan vaikutuksesta on havaittu ainakin vuonna 2008 julkaistussa artikkelissa (de Asis *et al.* [54]). Tässä tutkimuksessa tehtiin havaintoja vesirajapinnan vaikutuksista modifioituihin atomivoimamikroskoopin mittauspäihin, joihin oli kiinnitetty yksittäisiä monikerroksisia hiilinanoputkia. Havainnoimalla suoraan tällaisen mittauspään ja vesirajapinnan vuorovaikutusta tarkan optisen mikroskoopin avulla tekijät havaitsivat, että monikerroksisenkaan nanoputki ei aina kykene läpäisemään vesirajapintaa edes lähes kohtisuorassa lähestymissuunnassa, vaan putki usein taittuu rajapinnan suuntaiseksi. Kokeissa todettiin lisäksi, että lyhyemmät putket taittuvat tyypillisesti vähemmän kuin pitkät. Tekijöiden laskelmat antavat olettaa, että ero johtuu hiilinanoputken taipumista vastustavasta voimasta, jonka suuruus riippuu voimakkaasti nanoputken pituudesta.

Aiemmin mainitut omat havaintoni muistuttavat yleisesti paljon tavanomaista kahvitahravaikutusta, mutta erona on se että kokeissani hiilinanopartikkelit oli deponoitu pinnalle jo ennen nestepisaran asettamista, kun taas yleensä partikkelit ovat olleet peräisin itse nesteestä. Aiempiin kokeisiin on myös usein liittynyt

näytteen pintakemian modifiointi niin, että pinnalle on saatu hydrofobisia ja hydrofiilisiä alueita, ja lisäksi niissä on käytetty lähinnä yksikerroksisia hiilinanoputkia, jotka on deponoitu kemiallisesti stabiloidusta liuoksesta. Omissa kokeissani hiilinanoputkidepositiot on tehty pelkille piilevyille, joiden pinnoille en tavanomaisen puhdistuksen lisäksi ole tehnyt mitään kemiallisia toimenpiteitä. Lisäksi olen tutkinut sekä yksi- että monikerroksisia hiilinanoputkia, jotka olen deponoinut pinnoille kemiallisesti ja sähköisesti inertissä liuottimesta.

Hiilinanoputkinäytteiden puhdistusmenetelmänä havaitsemani ilmiötä on kuitenkin hankalaa soveltaa, sillä puhdistusalue jää ohueksi, alkuperäisen pisaran reunaa seuraavaksi renkaaksi, ja materiaali vain siirtyy toiseen kohtaan näytteellä. Lisäksi olen havainnut, että syntyvä puhdistusalue on usein täysin puhdas, eli sille ei jää enää edes nanoputkia tutkittavaksi. Tehtyjen kokeiden perusteella ryhdyimme kuitenkin pohtimaan, josko liikkuvaa vesirajapintaa voitaisiin soveltaa puhdistusmenetelmänä toisella tavalla. Lisäksi on mielenkiintoista tutkia, voidaanko myös jo aiemmin deponoituja hiilinanoputkia mahdollisesti suunnata uudelleen pelkän vesirajapinnan avulla.

3.2 Puhdistusmenetelmän koejärjestely

Rakensimme yksinkertaisen mekaanisen koejärjestelyn, jonka avulla oli mahdollista luoda liikkuvia, tarkasti rajattuja vesirajapintoja näytteiden pinnoille. Laitteiston pohjana oli aiemmin muita tarkoituksia varten tehty näytetason ja XYZ-siirtimen yhdistelmä, joka oli koottu pöytälevystä leikatun puualustan päälle. Manuaalinen, mikrometriruuveilla liikuteltava XYZ-siirrin (Thorlabs PT3, liikeakselit $x/y/z = 25 \text{ mm}/25 \text{ mm}/25 \text{ mm}$) oli kiinnitetty pöytälevyn toiseen päähän, ja alkuperäinen näytetaso poistettiin. Sen tilalle liimattiin XYZ-siirtimen viereen uusi alumiinista valmistettu näytetaso etäisyydelle, joka vastasi siirtimelle erikseen valmistetun aisan pituutta. Piinäytteet kiinnitettiin uuteen näytealustaan ruuvilla, yhdestä reunastaan aluslevyn alle.

Aisa teetätettiin tarkoitusta varten laadituista piirrustuksista Jyväskylän yliopiston fysiikan laitoksen työpajalla. Messingistä tehty akselin muotoinen aisa kiinnitettiin samasta materiaalista tehtyyn vastakappaleeseen, joka puolestaan kiinnitettiin ruuveilla XYZ-siirtimeen erityisen alumiinisen välikappaleen kautta. Aisaa varten vastakappaleessa on uloke, joka sopii aisassa olevaan loveen. Järjestely kiristetään ruuvilla aisan yläosasta.

Aisan toisen pään alaosa oli viistetty suoraksi niin, että pitkulainen, piilevystä tehty vastakappale saatiin kiinnitettyä siihen kiilloittamattomalta puoleltaan kaksipuoleisella teipillä. Koejärjestelyn dimensiot oli mitoitettu siten, että tyypillisesti 10 – 15 mm pitkä vastakappale voitiin siirtimen avulla ensin laskea hyvin lähelle varsinaisen näytteen pintaa, ja sen jälkeen liu'uttaa koko pituudeltaan näytteen ylitse. Kokeita varten oli tärkeää, että vastakappaleen pinta saatiin mahdollisimman tarkasti yhdensuuntaiseksi näytteen pinnan kanssa. Tällä koejärjestelyllä saavutettuja tuloksia varten riitti kuitenkin todeta yhdensuuntaisuus silmämääräisesti ennen jokaista koetta, siirtämällä vastakappale hetkellisesti aivan lähelle näytteen pintaa.

Kokeissa hydrofiiliseksi käsitellylle vastakappaleelle pudotettiin ensin pisara vetä pipetillä. Vesi muodosti hydrofiilisella pinnalla yhtenäisen kerroksen koko vastakappaleen pinta-alalle. Tämän jälkeen vastakappale kiinnitettiin aisaan, ja se käännettiin ylösalaisin niin että vesikerros oli alaspäin. Kokeissa vastakappaletta liikuteltiin XYZ-siirtimen avulla eri suuntiin näytteen päällä niin, että vesikerros oli kosketuksissa näytteen kanssa ilman että piipalat olisivat koskeneet toisiinsa. Kontakti veden ja näytteen pinnan välillä muodostettiin aina ensin siten, että vastakappaleella lähestyttiin näytteen pintaa hitaasti ylhäältä päin. Kun vastakappaleen pinnalla ollut, hieman kaareva vesikerros jostain kohdasta kosketti näytettä, se romahti piipalojen väliseksi yhtenäiseksi kerrokseksi. Vastakappaleen hydrofiilisyyskäsitelyyn nojautuen on perusteltua olettaa, että näin saatu kerros muodostui yhtenäisenä koko vastakappaleen alueelle.

Hydrofiilisyyskäsitelyyn ansiosta vesikerros seurasi vastakappaletta, kun sitä liikuteltiin hitaasti XY-tasossa siirtimen avulla. Silmämääräisesti todettiin, että kerros pysyi hyvin vakaana liikkeen aikana, eikä nestettä vuotanut pois näytteen ja vastakappaleen välisestä tilasta kunhan piipalat olivat toisiinsa nähden yhdensuuntaiset. Näin oli siis luotu hyvin määriteltäviä vesirajapintoja, joita voitiin liikutella hallitusti hiilinanoputkinäytteiden pinnalla.

3.3 Puhdistusnäytteiden ja vastakappaleiden valmistus

Hiilinanoputkinäytteet valmistettiin kaupallisille, toiselta puolelta kiillotetuille ja boorilla (B) p-tyyppisiksi seostetuille piilevyille. Ensin osa levystä leikattiin käsikäyttöisellä piisahalla pienemmiksi paloiksi, joiden koko oli likimääräisesti $8\text{ mm} \times 8\text{ mm}$. Nämä palat puhdistettiin lämpimässä asetonissa ensin vanupui-koilla hankaamalla ja sen jälkeen 10 minuutin ultraäänisonikaatiokäsittelyllä. Lopulta näytteet puhdistettiin vielä kylmällä hiilidioksisuihkulla, joka suunnattiin käsikäyttöisellä suuttimella näytteiden pinnan yli, minkä jälkeen ne vielä kerran huuhdeltiin asetonissa ja isopropanolissa.

Nanoputkien depositio tehtiin spinnaamalla 1,2 dikloorietaaniliuksesta ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$). Käytetty liuotin on todettu tehokkaaksi erityisesti monikerroksisten nanoputkien deponoinnissa, joita ei ole tarpeen stabiloida kimppuuntumisen estämiseksi toisin kuin yksikerroksisia putkia. Lisäksi liuotin on sähköisesti ja kemiallisesti hyvin inertti, joskin se on myös hyvin myrkyllistä.

Kokeissa käytettiin kahta kaupallista hiilinanoputkimateriaalia: monikerroksista (MWCNTs) NT11 -hiilinanoputkimateriaalia, ja yksikerroksista (SWCNTs) Nanocyl-materiaalia. NT11-materiaalin on todettu sisältävän paljon eripaksuisia putkia, mutta myös melko runsaasti erimuotoisia ja -kokoisia roskapartikkeleja. Liuos oli verrattain konsentroitunut; tyyppillisesti nanoputkiluokset valmistetaan värittään kirkkaiksi, mutta kokeissa käytetty oli hyvin tummaa ja läpinäkymätöntä. Konsentroitunut depositio on kuitenkin puhdistuskokeiden kannalta edullinen, sillä haluamme tutkia nimenomaan roskapartikkeleiden ja hiilinanoputkien poistumista pinnoilta. Nanocyl-materiaali puolestaan sisältää pääosin hyvin ohuita, alle 3 nm paksuja yksikerroksisia nanoputkia. Käytetty liuos oli huomattavasti NT11-liuosta puhtaampaa, ja sen todettiin sisältävän enimmäkseen vain hyvin pieniä, pallomaisia roskapartikkeleja.

Ennen spinnausta nanoputkiliuosta sonikoitiin noin 20 minuutin ajan ultraäänisoinikaattorilla. Tasaisen deposition varmistamiseksi spinnaus suoritettiin vauhdissa, eli liuosta deponoitiin näytteille kertakäyttöpipeteillä spinnerin pyöriessä. NT11-materiaalin spinnaus tehtiin parametreilla 3000 rpm / 60 s, ja kullekin näytteelle deponoitiin kolme pisaraa nanoputkiliuosta. Nanocyl-materiaali spinnattiin pääosin parametreilla 1500 rpm / 60 s, ja liuosta deponoitiin yleensä noin kahdeksan pisaraa. Deposition homogeenisuus varmennettiin optisella mikroskoopilla, jonka avulla todettiin, että saadut depositiot olivat melko konsentroituja, ja siten hyvin sopivia puhdistuskokeita varten.

Puhdistusmenetelmässä käytetyt vastakappaleet valmistettiin samasta piilevystä kuin nanoputkinäytteetkin. Tässä tapauksessa levyt leikattiin noin 4 mm leveiksi ja 15 mm pitkiksi siivuuksi automaattista piisahaa käyttäen, minkä jälkeen ne puhdistettiin samoilla puhdistusmenetelmillä. Puhdistuskokeita varten vastakappaleet oli vielä käsiteltävä hydrofiiliseksi. Tämä tehtiin kemiallisesti nk. piranha-liuoksen avulla. Piranha-liuos on tyypillisesti metallisten ja orgaanisten jäännösten (esim. fotoresistit) puhdistusmenetelmänä käytetty vahva happoliuos, joka myös tekee piipinnat erittäin hydrofiiliseksi. Liuoksen koostumus on tyypillisesti 3:1 seos väkevää (97 %) rikkihappoa (H_2SO_4) ja vetyperoksidiliuosta (H_2O_2), mutta monesti käytetään myös seossuhdetta 5:1 tai jopa 7:1.

Piranha on hyvin ενεergeettinen ja voimakkaasti reagoiva liuos, joka poistaa tehokkaasti orgaaniset jäännökset esim. litografiasovelluksissa käytetyiltä piipinnoilta. Sitä on aiemmin käytetty myös puhdistuskemikaalina laboratoriolasien puhdistamisessa. Yhdiste on kuitenkin reaktiivisuutensa vuoksi äärimmäisen vaarallinen, eikä sitä pidä käyttää yhdessä orgaanisten liuottimien tai veden kanssa, sillä jo hyvin pienet määrät näitä aineita voivat aiheuttaa räjähdyksen. Liuosta ei myöskään saa säilöä, vaan se on hävitettävä heti käytön jälkeen viemäriin runsaalla vesimäärällä laimennettuna.

Puhdistusmenetelmässä tarvittavien vastakappaleiden käsittelyyn käytettiin hyvin pientä määrää Piranha-liuosta, jossa käytetty seossuhde oli noin 1 ml vetyperoksidiliuosta ja 3 ml 97 % rikkihappoa. Liuoksen valmistamisen jälkeen leikatut piinpalat sijoitettiin siihen (kiillotettu puoli ylöspäin), ja liuosta lämmitettiin 15 minuutin ajan vesihauteessa, jonka lämpötila oli noin 70 – 100 °C. Tämän jälkeen vastakappaleet poistettiin liuoksesta, ja ne huuhdeltiin ionivaihdetussa vedessä sekä kuivattiin huolellisesti typpipistoolilla. Pinnan hydrofiiliset ominaisuudet ovat selvät heti käsittelyn jälkeen, ja ne kestävät muutamista tunneista päivään [38].

Saadut ominaisuudet johtuvat piranha-liuoksen voimakkaasta hapetuskyvystä. Orgaanisen aineksen poistamisen ohella liuos muodostaa pinnalle polaarisia hydroksyyli ryhmiä (-OH) [38], jotka ovat peräisin liuoksen vetyperoksidista. Nämä ryhmät voivat muodostaa vetysidoksia sekä elektronin luovuttajana että vastaanottajana, ja sitoutuvat siten voimakkaasti veteen tai muihin polaarisiin molekyyliin. Huoneilmassa piilevyn päälle muodostuu aina ohut piioksidikerros (SiO_2), jonka piranha-liuos hydroksyloi [38]. Puhdas piioksidipinta on lievästi hydrofobinen, mutta hydroksyyli ryhmät tekevät siitä hydrofiilisen. OH-ryhmien konsentraatio, ja siten myös pinnan hydrofiilisyys riippuu piranha-käsittelyn pituudesta, käsittelylämpötilasta sekä liuoksen rikkihappokonsentraatiosta.

Taulukko 1: Mainittuun esimerkkikokeeseen liittyvät parametrit.

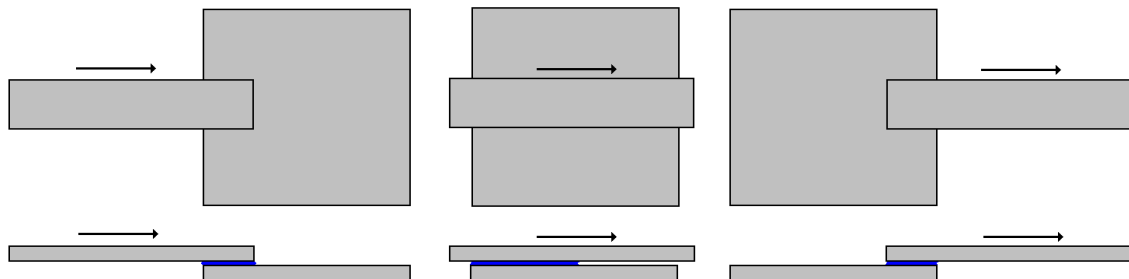
Näytteen numero	Z_c [mm]	Z_d [mm]
1	19,44	19,44
2	19,62	19,42
3	19,60	19,20
4	19,54	20,14

3.4 Puhdistusmenetelmän kuvailu

Puhdistuskokeissa käytettiin aiemmin kappaleessa 3.2 kuvailtua koejärjestelyä. Kokeiden yleinen perusidea on esitetty kuvasarjassa 7. Kokeita suoritettiin eri näytesarjoille eri tavoin; kuvailen tässä esimerkkinä yhden tyypillisen variaation. Aluksi vastakappale asetettiin ensin tarkkuuspipettiä käyttäen $7\ \mu\text{L}$ millipore-puhdistettua vettä (vesimäärä oli vakio jokaiselle toistolle). Vastakappale kiinnitettiin ylösalaisin aisaan, jota sen jälkeen liikutettiin mikrometriruuvien avulla niin että vastakappale saatiin oikeaan asemaan näytteeseen nähden: pystysuunnassa keskelle, ja vaakasuunnassa noin 1 mm verran näytteen reunan sisäpuolelle (kuvasarjan 7 vas. kuva).

Tässä nimenomaisessa kokeessa vastakappale vedettiin koko pituudeltaan näytteen yli vaakasuunnassa, kun taas pystysuunnassa se pidettiin koko ajan näytteen keskellä. Ensikontakti näytteen ja vesikerroksen välille muodostettiin näytteen reunalla, ja vesipinnan romahdettua yhtenäiseksi kerrokseksi vastakappaleen korkeutta säädettiin taulukon 1 mukaisesti. Taulukossa Z_c on XYZ-siirtimen mikrometriruuvista luettu arvo sille korkeudelle, jolla vesikerros muodostui vastakappaleen ja näytteen pinnan välille. Z_d taas on se korkeus, jolle vastakappale tämän jälkeen asetettiin ennen sen vetämistä näytteen pinnan ylitse; tässä mikrometriruuvien suuret arvot merkitsevät, että vastakappale on alempana. Koe tehtiin neljälle eri näytteelle, ja muuttujana käytettiin arvojen Z_c ja Z_d erotusta.

XYZ-siirintä liikutettiin kokeen aikana käsin, hitain, mahdollisimman tasaisin liikkein. Vastakappaleen saavutettua näytteen takareuna vesi muodosti tyypillisesti niitä yhdistävän vesipatsaan, joka venyi sitä mukaan kun vastakappale erkani



Kuva 7: Kuvasarja tyypillisen puhdistuskokeen suorituksesta. Vastakappale (suorakulmio) vedetään hitaalla liikkeellä näytteen (neliö) yli. Näin väliin jäävän nestekerroksen molemmat rajapinnat ylittivät näytteen keskiosan. Alemmassa kuvasarjassa on kuvattu vesikerroksen havaittua käyttäytymistä kokeen aikana.

näytteen päältä. Liikettä jatkettiin niin kauan kunnes tämä vesipatsas oli kokonaan katkennut, minkä jälkeen vastakappale nostettiin ylös. Näytteen reunalle jäi tyypillisesti osa vesikerroksen muodostaneesta vedestä; tämä jäännöspisara huuhdeltiin pois tyypipistoolilla. Erilaisten kuvannustekniikoiden avulla liikkuvan vesirajapinnan todettiin johtavan lähes aina selkeän, yhtenäisen puhdistusalueen syntymiseen näytteen pinnalle. Nämä puhdistusalueet ulottuivat koko käsitellyn alueen yli, ja vastasivat muodoltaan vastakappaleella tehtyjä liikkeitä.

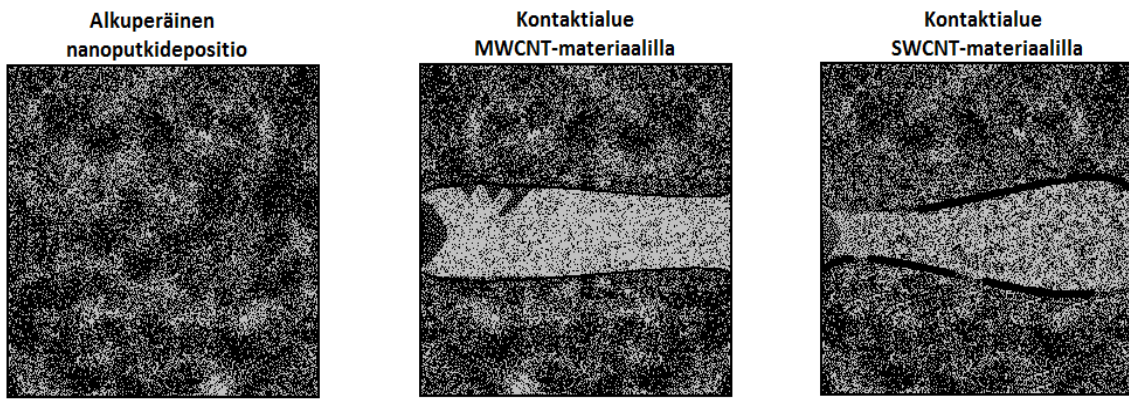
3.5 Puhdistuskokeiden tulokset

Puhdistuskokeiden tuloksia tutkittiin lähinnä kolmella eri kuvannusmenetelmällä: optisella mikroskoopilla *dark-field* eli DF-moodissa, elektronisuihkumikroskoopilla (scanning electron microscope, SEM) sekä atomivoimamikroskoopilla (atomic force microscope, AFM). Optisen mikroskoopin DF-moodissa kuva muodostetaan ainoastaan pinnalla olevista partikkeleista sironneen valon avulla. Näin otetuissa kuvissa kaikki partikkelit erotetaan kirkkaina mustalla taustalla. DF-mikroskoopilla saadaan yleiskuva siitä, paljonko näytteellä on partikkeleita, ja miten ne ovat keskittyneet, mutta sen suurennusteho ei riitä yksittäisten nanopartikkeleiden havainnointiin. Elektronisuihkumikroskoopilla suurennusta voidaan sitä vastoin säätää erittäin laajalla skaalalla, mikä mahdollistaa myös yksittäisten hiilinanoputkien kuvaamisen. Sillä saadaan nopeasti käsitys siitä, paljonko näytteen eri alueilla on nanoputkia roskapartikkeleihin verrattuna. Atomivoimamikroskoopin suurennusskaala on taas verrattain rajattu, mutta se on vielä elektronisuihkumikroskooppiakin tarkempi näytteen pintaa vasten kohtisuorassa suunnassa. Niinpä sen avulla voidaan mitata yksittäisten nanoputkien pituuksia ja paksuuksia, sekä saada tarkempi kuva roskapartikkeleiden topologiasta.

Edellä mainituista menetelmistä DF-mikroskooppia käytettiin kaikkien näytteiden kuvantamiseen; muilla menetelmillä kuvattiin vain mielenkiintoisimmat kohteet. Optisen mikroskoopin avulla havaittiin, että lähes jokaisella onnistuneesti käsitellyllä näytteellä, mukaanlukien kaikki neljä esimerkkikokeen näytettä, oli hyvin selkeä, muodoltaan suorakulmiota muistuttava alue, jolla oli huomattavasti vähemmän valoa heijastavia partikkeleita. Tämä alue, jota jatkossa kutsun *kontaktialueeksi*, toistuu lähes kaikille näytteille, joille vastaavanlainen puhdistuskoe on tehty; sen on havaittu puuttuvan lähinnä vain silloin, kun koe on selvästi epäonnistunut esimerkiksi näytteen ja vastakappaleen huonon keskinäisen kohdistamisen vuoksi.

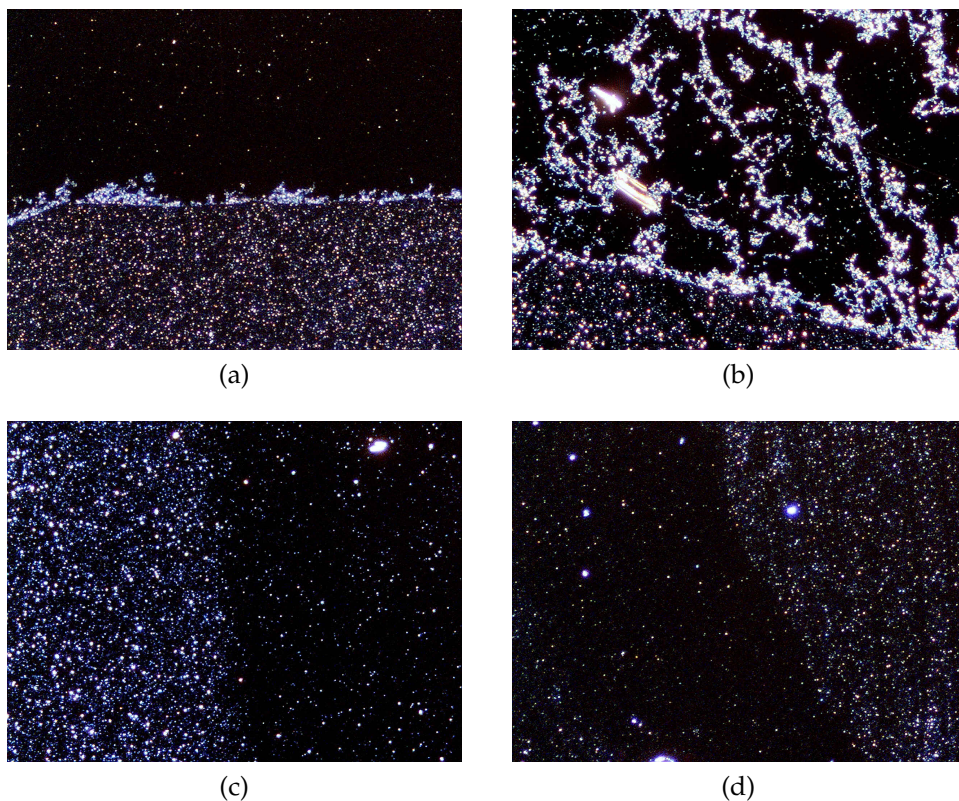
Kontaktialue muodostuu näytteen siihen kohtaan näytettä, jonka ylitse vastakappale liu'utetaan. Kontaktialueen ulkopuolella nanoputkidepositio näyttää muuttumattomalta; näihin osiin viitataan jatkossa termillä *ulkoalue*. Kontaktialueen ja ulkoalueen väliin jää usein selvästi havaittava *kontaktirajapinta*. Kontaktialueen yleisestä rakenteesta on vaikeaa saada käsitystä yksittäisten mikroskooppikuvien avulla, sillä se on optiseen mikroskooppiin liitetyn CCD-kameran kuva-alueeseen nähden hyvin suuri. Kuvassa 8 olen havainnollistanut niitä toistuvia piirteitä, jotka olen optisella mikroskoopilla näytteissä havainnut.

Monikerroksisista hiilinanoputkista muodostuvissa depositiossa havaitaan poikkeuksetta selväpiirteinen kontaktialue, jolla on selvät sivurajapinnat. Optisen



Kuva 8: Puhdistuskokeissa näytteiden pinnalla optisella mikroskoopilla havaittavaa kontaktialuetta havainnollistava kuvasarja. Vastakappaleen liikesuunta on molemmissa tapauksissa vasemmalta oikealle.

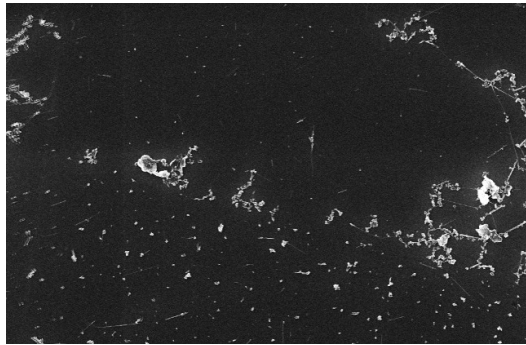
mikroskoopin kuvien perusteella rajapinnat muodostuvat kasautuneesta nanoputkimateriaalista, joka on todennäköisesti peräisin rajapinnan välittömästä läheisyydestä, sen sisäpuolelta (kuva 9a). Rajapinnat eivät ole täysin vastakappaleen liikkeen suuntaisia, vaan ne ovat monin paikoin selvästi kaarevia. Rajapintojen yhteydessä havaitaan usein epäsäännöllistä karheutta, joka ilmenee toisinaan rajapinnasta kontaktialueelle suuntautuvina, epämääräisinä rakenteina (9b). Näytteillä nähdään myös puoliympyrän muotoinen, verrattain vähän puhdistunut *lähtöalue* kontaktialueen etureunassa nostolaitteen liikesuuntaan nähden (9c). Joissakin tapauksissa myös erotetaan vastaava *loppualue* näytteen toisella reunalla (9d).



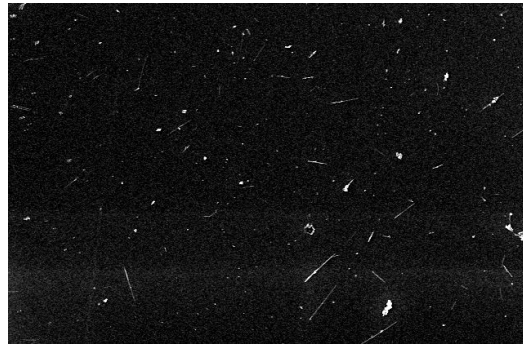
Kuva 9: Optisen mikroskoopin DF-kuvia MWCNT-näytteiden kontaktialueiden eri osista.

SEM-kuvissa kontaktialueen rajapinnan eri puolilla havaitaan voimakas kontrasti roskapartikkelin ja nanoputkien määrässä (kuva 10a). Rajapinnan sisäpuolelle roskapartikkeleiden määrä on selvästi vähentynyt, oletettavasti liikkuvan vesirajapinnan seurauksena. Tästä huolimatta alueelta löydetään kuitenkin vielä runsaasti nanoputkia (10b). Pidemmälle kontaktialueen sisälle liikuttaessa sekä roskapartikkeleiden että hiilinanoputkien konsentraatio kasvaa hiukan, mutta alue on kokonaisuudessaan siltä selvästi puhtaampi kuin ulkoalue (10c), jonka kanssa vesirajapinta ei ollut vuorovaikutuksessa.

Vastaavanlaiset havainnot voidaan tehdä myös kontaktialueen etureunassa havaittujen, puoliympyrän muotoisiin alkualueisiin liittyvän rajapinnan yhteydessä (10d). Niidenkin sisällä havaitaan kuvissa runsaasti hiilinanoputkia ja roskapartikkeleita, jotka kuitenkin vaikuttavat keskimäärin ulkoalueen roskapartikkeleita hienojakoisimmilta. Myös sivurajapintojen yhteydessä esiintyvien, kontaktialuetta kohti suuntautuneiden muodostumien luonteesta voidaan tehdä SEM-kuvien



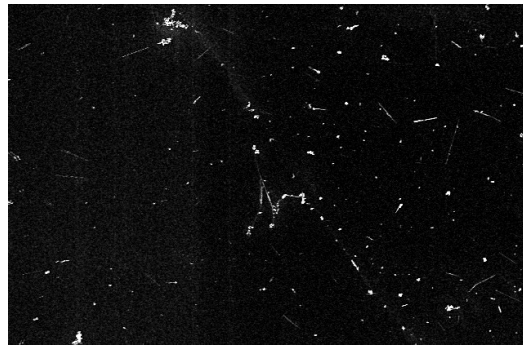
(a)



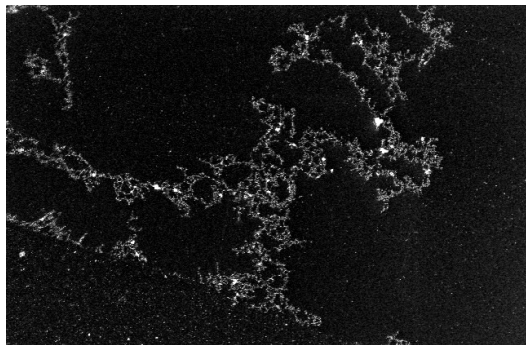
(b)



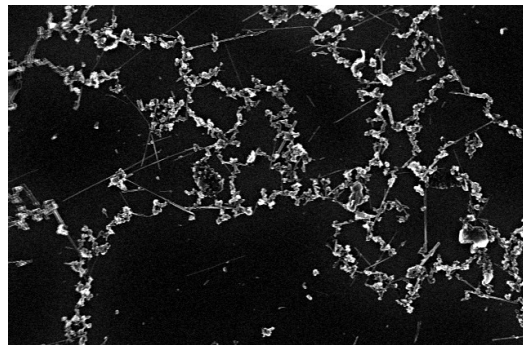
(c)



(d)

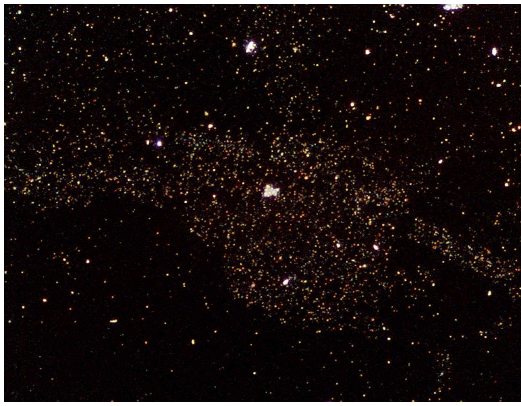


(e)



(f)

Kuva 10: SEM-kuvia MWCNT-näytteiden kontaktialueiden eri osista. *Huom.* kuvien kirkautta sekä kontrastia on hieman parannettu kuvankäsittelyohjelmalla.



(a)

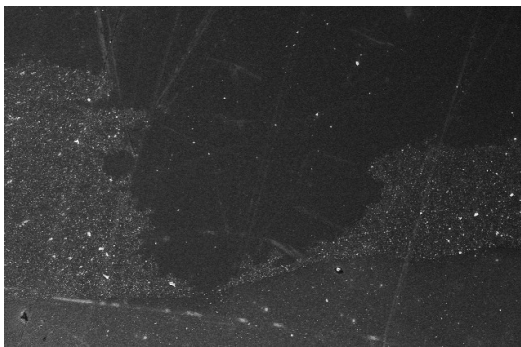


(b)

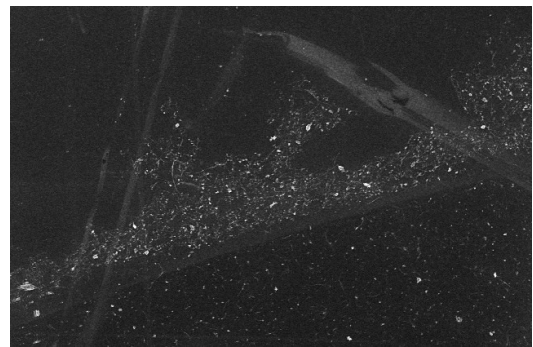
Kuva 11: Optisen mikroskoopin DF-kuvia SWCNT-näytteiden kontaktialueiden rajapinnoista.

avulla suoria havaintoja (10e). Korkean resoluution kuvien perusteella ne koostuvat yhteen liittyneistä hiilinanoputkista ja roskapartikkeleista (10f).

Yksikerroksisen SWCNT-nanoputkimateriaalin tapauksessa kontaktialue poikkeaa merkittävästi MWCNT-materiaalilla saadusta. Alue vaikuttaa mikroskooppikuvien perusteella usein vähemmän puhdistuneelta kuin edellisessä tapauksessa, ja alueen muoto on epäsäännöllisempi. Myöskään kontaktialueen rajapinnat eivät ole yhtä selväpiirteisiä; joillakin alueilla ne ovat paksumpia kuin MWCNT-depositiolla havaitut rajapinnat, ja paikoin ne katoavat kokonaan näkyvistä niin että kontaktialueen ja sen ulkopuolisen alueen rajaa on vaikeaa erottaa (kuva 11).



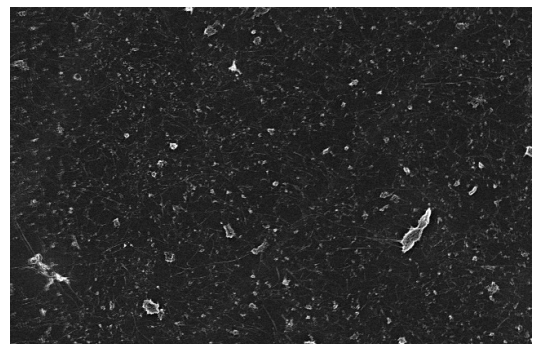
(a)



(b)

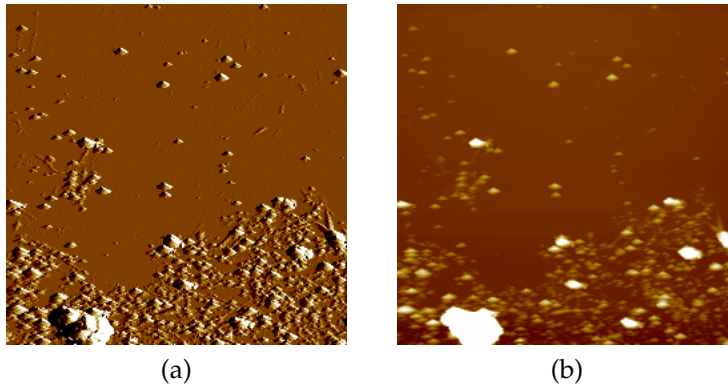


(c)



(d)

Kuva 12: SEM-kuvia SWCNT-näytteiden kontaktialueiden rajapinnoista. *Huom.* kuvien kirkautta sekä kontrastia on hieman parannettu kuvankäsittelyohjelmalla.



Kuva 13: AFM-kuvia SWCNT-näytteiden kontaktialueiden rajapinnoista.

MWCNT-rajapinnoille ominaisia, puhdistusaluetta kohti suuntautuneita muodostumia ei ole SWCNT-näytteissä havaittavissa.

SWCNT-näytteistä otettujen SEM-kuvien perusteella kontrasti kontaktialueen ja ulkoalueen välillä on niissä pienempi kuin MWCNT-näytteissä (kuvat 12a ja 12b). Sivurajapintojen välitön sisäpuoli on vielä tyhjempi kuin MWCNT-deposition tapauksessa, mutta sekä roskapartikkeleiden että nanoputkien konsentraatio kasvaa vastaavalla tavalla alueen sisälle liikuttaessa. Kontaktialueella havaitaan runsaasti nanoputkia, mutta myös roskaa on suhteessa enemmän. Kontaktialueen sivurajapintojen epäsäännöllinen luonne käy hyvin selväksi myös SEM-kuvista (kuva 12c). Korkealla resoluutiolla otetuista kuvista (esim. 12d) nähdään, että rajapintojen näkyvät osat muodostuvat tiheään pakkautuneista nanoputkista ja roskapartikkeleista. Merkittävää on, että näillä alueilla havaitaan myös suurehkoja roskapartikkeleja, joita käsittelemättömällä ulkoalueella ei tavata.

Erottuvan rajapinnan läheisyydessä otetut AFM-kuvat antavat niiden luonteesta samansuuntaisia tuloksia kuin SEM-kuvatkin. Rajapintojen hyvin karkea rakenne on selvästi näkyvissä sekä topografisissa kuvissa (kuva 13a) että amplitudikuvissa (13b). AFM-kuvat kuitenkin paljastavat, että myös rajapintojen välittömässä läheisyydessä on joitakin pienikokoisia nanoputkia ja roskapartikkeleja, joita ei havaita SEM-kuvissa. Tässä tapauksessa kysymys voi kuitenkin olla vain alueellisesta vaihtelusta, koska atomivoimamikroskoopin kuva-alue on aina hyvin rajoitettu.

3.6 Tulosten analyysi

Yhteenvetona voidaan sanoa, että kuvaamalla puhdistusmenetelmällä voidaan luoda olemassa oleville hiilinanoputkinäytteille alueita, joilla mikrokokoisten roskapartikkeleiden osuus on merkittävästi vähentynyt. Puhdistusalueen voidaan olettaa syntyneen nestekerroksen rajapinnalla havaittavien kapillaaristen vuorovaikutusten seurauksena, jossa liikkuvan rajapinnan ja partikkeleiden välille syntyvät vuorovaikutukset irrottavat pallomaiset roskapartikkelit pinnalta. Liikkuvan vesirajapinnan aiheuttama voima on suunnaltaan lähes pinnan suuntainen, joten vieriminen ja liukuminen todennäköisesti dominoivat poistomekanismina, ja Wangin teorian mukaan poistovoiman ei siten tarvitse olla läheskään yhtä suuri kuin partikkeleja pintaan sitova adhesiovoima [43].

Roskapartikkeleiden poistumisesta huolimatta kontaktialueilla voidaan kuitenkin edelleen havaita runsaasti yksittäisiä hiilinanoputkia. Tämä selektiivisyys voi johtua joko adhesiovoimien tai kapillaaristen poistovoimien epäsymmetriasta pallomaisten roskapartikkeleiden ja hiilinanoputkien välillä. Tässä tapauksessa nanopartikkelit todennäköisesti sitoutuvat piisubstraattiin lähinnä van der Waals-attraaktion vaikutuksesta. Kappaleessa 2.2.1 todettiin, että

$$F_{\text{ad}} = \frac{A_{123}d_p}{12Z_0^2} \quad (\text{pallomainen partikkeli})$$

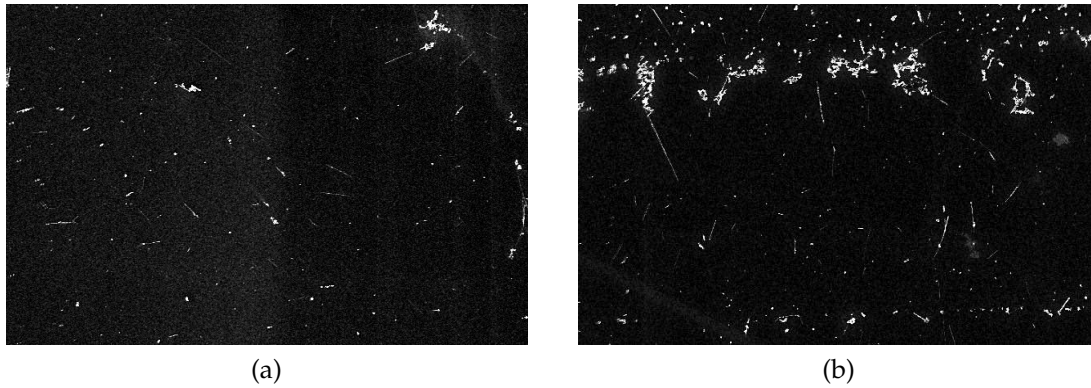
$$\frac{F_{\text{ad}}}{L} = \frac{A_{123}d_p^{1/2}}{16Z_0^{5/2}} \quad (\text{putkimainen rakenne}).$$

Pinnan ja kappaleen etäisyys on käytännössä rajoitettu hyvin pieniin arvoihin ($Z_0 \leq 10 \text{ \AA}$), ja myös kappaleiden halkaisijat d_p ovat pieniä eivätkä suuresti vaihtelevia. Näistä syistä ratkaisevaksi nousee putkimaisen partikkelin adhesion pituusriippuvuus, jolloin hiilinanoputken suuresta pituudesta ja paksuudesta suhteesta seuraa että nanoputket sitoutuvat piipinnalle paljon lujemmin kuin pallomaiset roskapartikkelit. Toisaalta hiilinanoputket myös todennäköisesti kokevat liikkuvan vesirajapinnan aiheuttaman puhdistavan vuorovaikutuksen heikompana kuin pallomaiset roskapartikkelit, sillä ainakin näissä kokeissa käytetyn monikerroksisen NT11-nanoputkimateriaalin tapauksessa paksutkin hiilinanoputket ovat halkaisijaltaan pienempiä kuin useimmat pallomaiset roskapartikkelit.

Puhdistusvaikutus on voimakkaimmillaan puhdistuneen alueen rajapinnan välittömässä läheisyydessä, josta erilaisia nanopartikkeleita oletettavasti siirtyy itse rajapinnalle. Tältä ohuelta alueelta poistuvat ilmeisesti lähestulkoon kaikki nanoputket ja roskapartikkelit, mutta alueen koossa ja säännöllisyydessä on eroja näytteiden välillä. Vyöhyke muistuttaa luonteeltaan pisarakokeiden yhteydessä havaittua puhdistunutta rengasta, ja se voi mahdollisesti johtua niideen yhteydessä mainitusta pisaran sisäisestä virtauksesta, joka siirtää materiaalia rajapinnan reunoille. On kuitenkin epäselvää, esiintyykö virtaus myös tässä tapauksessa.

Kontaktialueiden alku- ja loppupäissä havaittiin monissa näytteissä puoliympyrän muotoiset, verrattain vähemmän puhdistuneet alueet. Näiden alueiden synty on mahdollisesti liitettävissä pinnalle jäävään jäännöspisaraan, sekä vesikerroksen ensikontaktiin pinnan kanssa. Kun vastakappaleen hieman kaareva vesipinta ensin koskettaa pintaa, se romahtaa vastakappaleen ja näytteen pinnan väliseksi, yhtenäiseksi kerrokseksi. Alkualueen syntyminen liittyy mahdollisesti juuri tähän prosessiin. Loppualueen roskapartikkelit ovat taas peräisin itse vedestä, johon on puhdistusprosessin aikana tarttunut runsaasti pinnan epäpuhtauksia. Näistä molemmista ongelmista päästäisiin todennäköisesti eroon toistamalla prosessi muutamia kertoja eri suuntiin.

Puhdistusvaikutus on selvin tutkittaessa konsentroitua, monikerroksista hiilinanoputkimateriaalia. Yksikerroksisia putkia (SWCNTs) sisältävän, puhtaamman ja laimeamman liuoksen tapauksessa konsentraatio puhdistetun ja puhdistamattoman alueen välillä on heikompi, ja käsitellyn alueen rajapinta ei ole yhtä selväpiirteinen. Tämä johtunee kuitenkin enimmäkseen SWCNT-liuoksen pienemmästä roskapartikkelikonsentraatiosta, ja siitä että nämä partikkelit ovat yleisesti



Kuva 14: Hiilinanoputkien mahdollista suuntautumista monikerroksista nanoputkimateriaalia sisältävissä näytteissä (a) kontaktialueen sisäosissa ja (b) kontaktirajapinnan yhteydessä. *Huom.* kuvien kirkkautta sekä kontrastia on parannettu kuvankäsittelyohjelmalla ohuiden hiilinanoputkien korostamiseksi.

ottaen hienojakoisempia kuin MWCNT-liuoksessa. Kuitenkin myös SWCNT-materiaalin tapauksessa on havaittavissa kontrasti kontaktialueen rajapinnan yli, ja kontaktialueen puhdistusvaikutus on yhtä toistettava molemmilla hiilinanoputkimateriaaleilla.

MWCNT-materiaalilla tavataan rajapinnan yhteydessä myös runsaasti epämääräisiä, heikosti rajapintaa vasten kohtisuoraan järjestäytyneitä rakenteita, jotka voivat ulottua pitkällekin puhdistusalueen sisälle. SEM-kuvien perusteella näyttää mahdolliselta, että hiilinanoputket muodostavat näissä rakenteissa jonkinlaisen matriisin, johon roskapartikkelit takertuvat. Yksi mahdollinen aiheuttaja näille rakenteille on veden äärellinen kyky liuottaa hiilipohjaista materiaalia. Kun liikkuva rajapinta irrottaa partikkeleita pinnasta, ne ennen pitkää aggregoituvat yhteen attraktiivisten vuorovaikutusten vuoksi. Kun tällainen aggregaatti kasvaa riittävän suureksi, vesikerros ei sitä enää kykene kuljettamaan, jolloin se deponoituu kokonaisuudessaan takaisin pinnalle. Tätä tapahtuu lähinnä kontaktirajapintojen lähellä, missä vesikerros on ohuimmillaan.

Aiemmin mainitun tutkimuksen (Gerdes *et al.*, [51]) tiimoilta on mielenkiintoista tehdä havaintoja kontaktialueelle jäävien hiilinanoputkien orientaatiosta. Aiemmissä tutkimuksissa on saatu aikaan hyvinkin voimakasta orientaatiota nanoputkidepositiossa. Jos tässä käytetty puhdistusmenetelmä suuntaa putkia, voimme odottaa havaitsevamme kahta erilaista orientaatiota näytteen eri osissa. Puhdistusalueen keskiosissa, jossa nanoputket ovat vuorovaikutuksessa vain kahden etenevän rajapinnan kanssa, putkien tulisi suuntautua näiden rajapintojen liikesuunnan mukaisesti. Toisaalta, sivurajapintojen läheisyydessä olisi odotettavissa, että näemme putkia pikemminkin kohtisuorassa näitä rajapintoja vastaan, sillä vastakappaleen pystysivut olivat sen vaakasivuja huomattavasti pidemmät, eli niiden läheisyyteen sattuvat putket ovat paljon pidempään näihin pitkiin sivuihin liittyvien vesirajapintojen sivujen vaikutuspiirissä. Tähän mennessä olemme kuitenkin havainneet molemmissa tapauksissa vain silmämääräisesti varsin heikkoa orientaatiota, lähinnä MWCNT-näytteissä (kuvat 14a ja 14b), eivätkä kokeet ole vielä antaneet vakuuttavia tuloksia menetelmän soveltuvuudesta hiilinanoputkien suuntaamiseen.

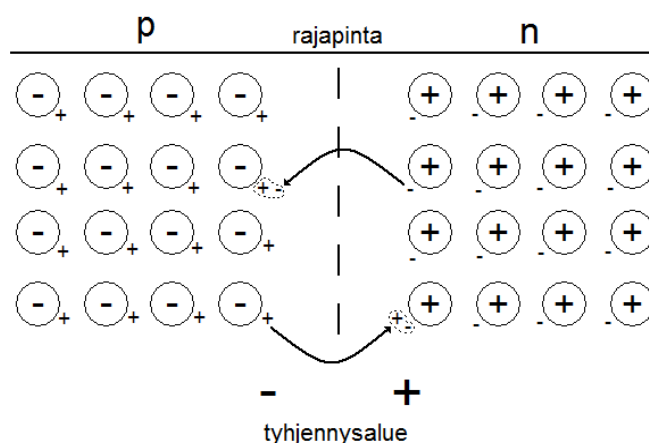
4 Hiilinanoputkitransistoreista

Tässä kappeleessa käsittelen yksittäisiin hiilinanoputkiin perustuvia transistorikomponentteja, ja niiden ominaisuuksia. Aloitan selostamalla lyhyesti tavanomaisen, puolijohteisiin perustuvan kanavatransistorin (Field-Effect Transistor, FET) rakenteen ja toimintaperiaatteen. Seuraavaksi selvitän, kuinka hiilinanoputkia voidaan käyttää vastaavina transistorikomponentteina (CNT-FET), ja miten tällaiset komponentit eroavat perinteisistä transistoreista. Tämän jälkeen esittelen tyyppillisen hiilinanoputkitransistoreiden valmistusmenetelmän, jossa komponentit valmistetaan aiemmin nanoputkideposition päälle.

Lopuksi keskityn hiilinanoputkien sähköisten ominaisuuksien kokeelliseen määrittämiseen. Tässä yhteydessä esittelen pääpiirteittäin tyyppillisen mittaussjärjestelyn, jolla hiilinanoputkitransistoreiden ominaisuuksia tutkitaan laajalla lämpötila-alueella, ja käyn edellisen pohjalta läpi kiinnostavat mittaussuureet. Lopuksi käsittelen esimerkinomaisesti mittauksia, jotka suoritin edellä kuvailulla menetelmällä valmistamilleni näytteille, ja tulkitsen mittausten tuloksia käsitellyn teorian pohjalta.

4.1 PN-rajapinta

Kanavatransistorin toiminta perustuu erityyppisten puolijohdeiden muodostamiin pn-rajapintoihin, joita on transistorissa kaksi peräkkäin kytkettynä. Rajapinnassa havaittavia ilmiöitä havainnollistaa kuva 15. Kun p-tyyppinen ja n-tyyppinen puolijohde tuodaan kontaktiin, syntyy niiden väliin rajapinta, jonka ylitse kummankin puolijohde enemmistövarauksenkuljettajat (p -puolella aukot, n -puolella elektronit) siirtyvät konsentraatiogradientin ajamana. Rajapinnan toisella puolella aukot ja elektronit pariutuvat siellä jäljellä olevien vastakkaismerkkisten enemmis-



Kuva 15: Kaaviokuva pn-rajapinnalla tapahtuvista prosesseista. Enemmistövarauksenkuljettajien diffuusion (nuolet) ja rekombinaation (katkoviivoitetut alueet) seurauksena syntyy tyhjennysalue, joka johtaa erimerkkisten ionien vaikutuksesta sähkökentän ja potentiaalivallin syntymiseen rajapinnan tienoille. Puolijohdediodissa rajapintoja on yksi, ja FET-transistorissa kaksi sarjassa, vastakkaisesti suuntiin kytkettynä.

tövarauksenkuljettajien kanssa muodostaen sähköisesti neutraaleja kokonaisuuk-
sia. Varauksenkuljettajien siirtymää rajapinnan yli kutsutaan *diffuusioksi*, ja niiden
pariutumista vastakkaismerkkisten varauksenkuljettajien kanssa *rekombinaatioksi*.

Näiden prosessien seurauksena rajapinnan läheisyyteen syntyy molemmin puolin
nk. tyhjennysalue, joka on lähes tyhjä aktiivisista enemmistövarauksenkuljettajis-
ta. Puolijohdemateriaaleissa on nyt kuitenkin runsaasti keskenään erimerkkisesti
varautuneita ioneja (p -puolella negatiivisia ja n -puolella positiivisia), jotka ai-
heuttavat sähkökentän p -puolelta n -puolelle. Tämän sähkökenttä on suunnaltaan
sellainen, että se ehkäisee enemmistövarauksenkuljettajien liikettä rajapinnan yli.
Lisäksi puolijohteissa on vielä termisesti generoituja vähemmistövarauksenkuljet-
tajia (p -puolella elektroneja, n -puolella aukkoja), joihin sähkökentän vaikutus on
käänteinen, ja joiden liikettä rajapinnan yli sähkökenttä siis edistää. Ajan kuluessa
syntyy tasapainotilanne, jossa enemmistö- ja vähemmistövarauksenkuljettajien
aiheuttamat sähkövirrat rajapinnan ylitse ovat yhtä suuret.

Rekombinaation jälkeen rajapinnan molemmin puolin jää siis ionien läsnäolon
aiheuttamaa nettovaraustiheyttä, mikä II Maxwellin yhtälön mukaisesti aiheuttaa
sähkökentän \mathbf{E} :

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho(x)}{\epsilon}$$

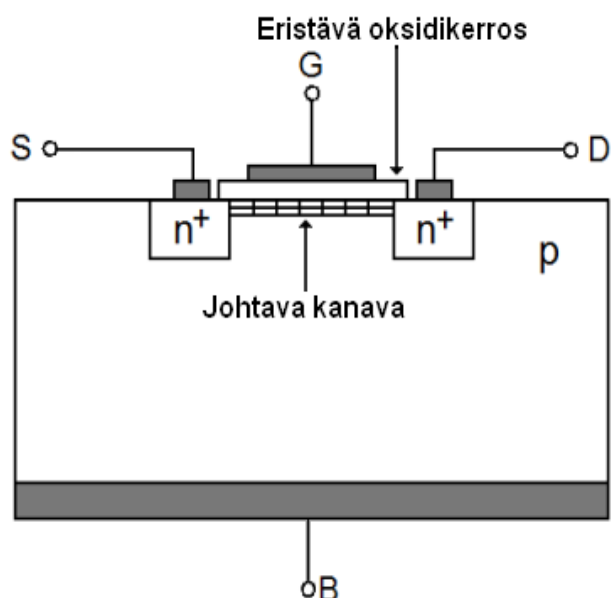
Sähkökentästä seuraa välittömästi potentiaali:

$$V(x) = -\nabla \cdot \mathbf{E}$$

Siten voidaan sanoa, että pn-rajapinnan ympäristöön syntyy potentiaalivalli, joka
on molemmille enemmistövarauksenkuljettajille positiivinen, ja vähemmistöva-
rauksenkuljettajille negatiivinen. Vallin korkeus eli nk. kontaktipotentiali V_0 on
tyypillisesti alle 1 V ilman ulkoista jännitettä. On syytä huomauttaa, että kontak-
tipotentiaali ei voi aiheuttaa virtaa mihinkään ulkoiseen piiriin, sillä kyseessä on
edelleen tasapainotilanne.

Tilanne muuttuu oleellisesti, jos rajapinta kytketään ulkoiseen jännitteeseen V .
Jos korkeampi potentiaali kytketään p -puolelle, enemmistövarauksenkuljetta-
jat saavat siitä lisää energiaa rajapinnan molemmin puolin, jolloin niiden dif-
fuusion sen läpi kiihtyy. Vaihtoehtoisesti voidaan ajatella, että potentiaalivalli
madaltuu arvoon $V_0 - V$ ja tyhjennysalue pienenee, jolloin yhä useammat enem-
mistövarauksenkuljettajat pääsevät sen yli. Tällöin pn-rajapinnan sanotaan olevan
myötäsuuntaan kytketty. Riittävän korkealla myötäsuuntaisella jännitteellä poten-
tiaalivalli on pieni, jolloin melkein kaikki enemmistövarauksenkuljettajat pääsevät
vallin yli. Tällöin virta kulkee rajapinnan yli lähes vailla jännitehäviötä.

Jos taas korkeampi potentiaali kytketään n -puolelle, potentiaalivallin koko kasvaa
arvoon $V_0 + V$, jolloin tyhjennysalueen koko suurenee, ja on vähemmän enem-
mistövarauksenkuljettajia, jotka omaavat riittävästi energiaa sen ylittämiseen.
Riittävän suurella vastasuuntaisella jännitteellä enemmistövarauksenkuljettajien
kulku myötäsuuntaan estyy lähes kokonaan, jolloin jäljelle jää vain vähemmistö-



Kuva 16: Tavanomaisen MOSFET-transistorin rakenne. Tässä tapauksessa substraatti koostuu p-tyyppisestä puolijohdesta, ja elektrodit on seostettu voimakkaasti n-tyyppisellä puolijohdella, joten kyseessä on niin sanottu npn-transistori. Transistorin kanavassa kulkevat varauksenkuljettajat kokevat oksidikerroksella eristettyyn hilaelektrodiin kytketyn jännitteen aiheuttaman sähkökentän.

varauksenkuljettajien kuljettama vastakkaisuuntainen vuotovirta. Rajapinnan sanotaan olevan nyt estosuuntaan kytketty. On huomattava, että estosuuntainen ulkoinen jännite ei juuri vaikuta vuotovirran suuruuteen, sillä potentiaalivalli on vähemmistövarauksenkuljettajille edelleen negatiivinen, eivätkä pienet muutokset sen korkeudessa juurikaan vaikuta niiden kulkuun. Siten vuotovirta saturoituu nopeasti vastasuuntaan kytketyssä pn-rajapinnassa, kun estojännitteen suuruutta kasvatetaan.

4.2 FET-transistorin rakenne ja toiminta

Kanavatransistori tai kenttävaikutustransistori (Field-Effect Transistor, FET) on yksi elektroniikassa käytettävien transistorien kahdesta perustyyppistä. Tyypillisen komponentin perusrakenne on esitetty kuvassa 16. FET-transistorissa on johtava kanava, jonka läpi kulkevaa virtaa voidaan säädellä hilaelektrodiin (Gate, G) kytketyn pienehkön jännitteen (eli sähkökentän) avulla. Nykyaikaiset FET-transistorit ovat nk. metalli-oksidi-puolijohdetransistoreja (Metal-Oxide-Semiconductor-FET, MOSFET), joissa metallisia lähde- ja nieluelektrodeja (Source, S ja Drain, D) yhdistävä substraatti koostuu joko n- tai p-tyypin puolijohdemateriaalista, ja elektrodit on vahvasti seostettu vastakkaisyyppisellä puolijohdemateriaalilla. Hilaelektrodi on eristetty kanavasta ohuella oksidikerroksella, ja kanavassa kulkeva virta on hyvin herkkä hilaelektrodiin kytketyn jännitteen muutoksille S ja D-elektrodien välille kytketty nk. bias-jännitteen ollessa vakio. Lisäksi komponenteissa on joskus erillinen Backgate -elektrodi (B), jota käytetään joissakin sovelluksissa.

MOSFET-transistorit jaotellaan eri tyyppisiin sen mukaan, miten substraatin ja elektrodien materiaalit on valittu, ja miten kanava käyttäytyy eri hilajännit-

teillä. Yhteistä kaikille on kuitenkin se, että niiden toiminta perustuu kahteen sarjaan kytkettyyn pn-rajapintaan. Esimerkiksi npn-tyyppisessä avauskanavatransistorissa (enhancement-mode nMOSFET, kuva 16) ei n-tyypin elektrodien välillä aluksi ole kanavaa, kun vain lähde- ja nielu-elektrodien välille on kytketty bias-jännite V_{DS} . Kun hila- ja lähdeelektrodien väliin kytketään riittävän suuri positiivinen hilajännite V_{GS} , sähkökenttä alkaa vetää elektroneja n-tyyppisistä elektrodeista p-tyyppisen substraatin yläosaan, oksidikerroksen alle. Samalla aukkojen määrä tässä alueessa pienenee; tämä voidaan ymmärtää joko sähkökentän aikaansaannoksena, tai puolijohteissa tärkeän massavaikutuksen lain ($n \cdot p = n_i^2$, eli varauksenkuljettajien kokonaismäärä säilyy vakiona) seurauksena. Joka tapauksessa p-substraatin yläpinnalle muodostuu nk. inversiokerros, jonka läpi pääsee kulkemaan virta I_{DS} n-elektrodien välillä. S ja D -elektrodien välille siis avautuu kanava hilajännitteen V_{GS} vaikutuksesta. Tämä edellyttää kuitenkin sitä, että hilajännite on riittävän suuri, koska pienillä jännitteillä saadaan aikaan vain tyhjennysalue n ja p- materiaalien välille, jolloin transistori johtaa vielä huomattavasti huonommin kuin lähtötilanteessa.

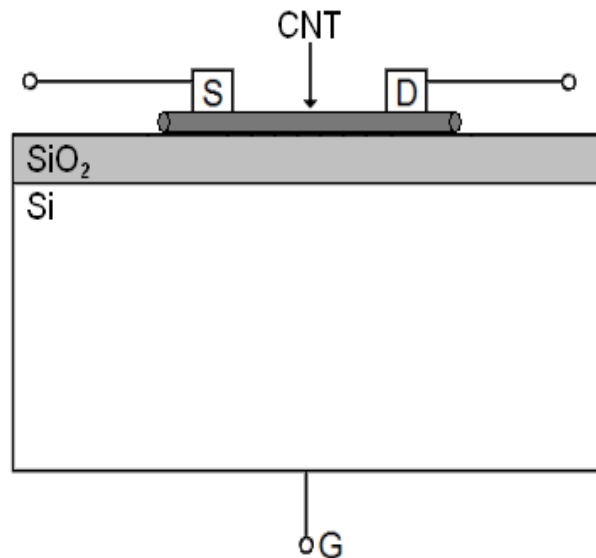
Virta I_{DS} ei kuitenkaan riipu suoraan kanavan yli olevasta jännitteestä V_{DS} , sillä sen kasvaessa potentiaaliero V_{GS} hilan G ja lähde-elektrodin S välillä pienenee, jolloin inversiokerros puolestaan heikkenee tältä puolelta. Tästä seuraa virran saturaatio suurilla V_{DS} :n arvoilla, eli pieni jännitteen muutos vaikuttaa enää vain vähän kanavassa kulkevaan virtaan. Virran I_{DS} suuruuteen voidaan kuitenkin edelleen vaikuttaa hilajännitteellä V_{GS} , jonka muutoksille I_{DS} on hyvin herkkä; käytännöllisesti katsoen kanavan resistanssia voidaan siis säädellä tarkasti V_{GS} :n avulla. Avauskanava-MOSFET:n virralle tällä nk. *saturaatioalueella* voidaan johtaa (yksinkertaistettu) relaatio

$$I_{DS} = K(V_{GS} - V_T)^2$$

missä K on kullekin transistorille ominainen laiteparametri, ja V_T on nk. kynnysjännitejännite, eli se hilajännite, jolla transistori alkaa johtaa. Yhtälöstä nähdään, että verrattain pieni muutos hilajännitteessä $V_{GS} \geq V_T$ aiheuttaa suuren muutoksen kanavavirran suuruudessa. Tästä syystä saturaatioalue on FET-transistorin tyypillinen toiminta-alue useissa elektronisissa sovelluksissa. Pienemmillä biasjännitteen V_{DS} arvoilla, saturaatioalueen ulkopuolella, virran I_{DS} :n riippuvuus jännitteestä on lähes lineaarinen.

4.3 Hiilinanoputkien käyttö transistorikomponenteissa

Skemaattisesti hiilinanoputkipohjaiset kanavatransistorit (CNT-FET, kuva 17) eroavat vain hieman perinteisistä MOSFET-transistoreista. Käytännössä hiilinanoputki ottaa FET-transistorin kanavan paikan, mutta komponenttien toiminnan takana oleva fysiikka on verrattain erilaista. Hilaelektrodina on usein käytännöllistä käyttää B-elektrodia, jona tyypillisesti toimii koko piisubstraatti jolle hiilinanoputket on deponoitu. Tämän nk. backgate -menetelmän heikkous on, että samalla substraatilla olevat transistorit jakavat saman hilaelektrodin, eikä yksittäisten komponenttien hilajännitteitä ole mahdollista säätää. Toinen vaihtoehto on tehdä erilliset G-elektrodit kunkin FET-komponentin päälle (nk. topgate).



Kuva 17: CNT-FET -transistorin rakenne; huomaa samankaltaisuus perinteisen FET-transistorin kanssa. Tässä tapauksessa B-elektrodi toimii G-elektrodina, mutta nanoputken päälle voidaan valmistaa myös erillinen G-elektrodi.

Tällaisten komponenttien valmistus on luonnollisesti monimutkaisempaa, mutta erillinen G-elektrodi mahdollistaa yksittäisten komponenttien hilajännitteiden hallinnan toisistaan riippumatta.

Hiilinanoputkien käyttö transistoreina edellyttää, että itsessään johtavan piisubstraatin pinnalle on ennen nanoputkidepositiota valmistettu erillinen eristekerros. Tämä kerros on tyypillisesti piioksidia (SiO_2), joka valmistetaan esim. putkiuunissa matalan paineen kemiallista höyrystystä (Low-Pressure Chemical Vapour Deposition, LPCVD) käyttäen. Eristekerroksen laatuun ja paksuuteen on syytä kiinnittää huomiota, sillä huonolaatuinen oksidikerros saa kanavavirran vuotamaan suoraan näytteistä piisubstraattiin, jolloin koko näyte on peruuttamattomasti pilalla. Koska myös hyvin ohut piioksidikerros on usein huokoinen, on kerroksesta hyvä tehdä riittävän paksu. Liian paksu eristekerros johtaa kuitenkin siihen, että hilajännitteen aiheuttama sähkökenttä ei kunnolla yllä eristeen läpi nanoputken tasolle, mikä vaikeuttaa komponenttien sähköisten ominaisuuksien määrittämistä. Tyypillinen piioksidikerroksen paksuus kuljetusmittauksia varten valmistetuille CNT-FET näytteille on noin 300-500 nm, mutta paksumpaa kerrosta voidaan käyttää jos mittausjärjestely kykenee tuottamaan korkeita hilajännitteitä.

Yksittäisten hiilinanoputkien käyttö FET-transistoreissa perustuu siihen, että niiden johtavuusominaisuuksiin voidaan vaikuttaa ulkoisesti samaan tapaan tavoin kuin perinteisen FET-transistorin kanavaan. CNTFET-transistorin toimintaa ei voida kuitenkaan ymmärtää hilajännitteen vaikutuksesta syntyvän inversiokerroksen pohjalta, vaan on tutkittava sen vaikutusta hiilinanoputken energiatasoihin. Kappaleessa 1.2 selvitettiin jo, kuin hiilinanoputken energia-aukko E_g riippuu putken kiraalisuudesta. Siinä tapauksessa, että aukko on kooltaan vallitsevia termisiä eksitaatioita ($\propto k_b T$) suurempi, elektronit eivät voi siirtyä nanoputken valenssivyöltä sen johtavuusvyölle (aukkojen tapauksessa päinvastoin), eikä hiilinanoputki johda. Jos se kuitenkin on sopivan hilajännitteen V_{GS} vaikutuspiirissä,

jännitteeseen liittyvä sähkökenttä voi auttaa varauksenkuljettajat aukon ylitse; vaihtoehtoisesti voidaan ajatella, että energiatasot siirtyvät ulkoisen sähkökentän vaikutuksesta lähemmäksi toisiaan.

4.4 Hiilinanoputkitransistoreiden erityisominaisuudet

Hiilinanoputkipohjaisilla transistoreilla on perinteisiin puolijohteisiiin perustuviin komponentteihin verrattuna muutamia erityispiirteitä, jotka on syytä mainita. Ensinnäkin yksittäisessä hiilinanoputkessa tavataan varauksenkuljettajina sekä elektroneja että aukkoja, kun taas tavallisista puolijohteista koostuvissa komponenteissa esiintyy kussakin vain yhdenlaisia varauksenkuljettajia. Hiilinanoputket ovat siis lähtökohtaisesti *bipolaarisia* komponentteja, jotka tyypillisesti johtavat hilajännitteen V_{GS} riittävän suurilla itseisarvoilla, kun taas tavalliset *unipolaariset* puolijohteet johtavat vain joko positiivisilla tai negatiivisilla hilajännitteillä. Hiilinanoputkien sähköisiä ominaisuuksia mitattaessa havaitaan kuitenkin usein hyvin poikkeavaa käyttäytymistä elektroni- ja aukkojohtavuuden suhteen. On tavallista, että johtavuusominaisuudet eri varauksenkuljettajien suhteen eivät ole täysin symmetriset, vaan putki johtaa paremmin joko elektroneilla tai aukoilla. Hiilinanoputket käyttäytyvät tässä suhteessa hyvin yksilöllisesti.

Yksi hiilinanoputkitransistoreiden merkittävimmistä erikoispiirteistä on muistiominaisuus, joka ilmenee niiden (I, V_{GS}) -käyriä mitattaessa. Kun hilajännitettä muutetaan ensin yhteen suuntaan, ja sen jälkeen palataan heti vastakkaiseen suuntaan bias-jännitteen (V_{DS}) pysyessä vakiona havaitaan käyrässä toisinaan merkittävä hystereesialue; käyrät eivät siis yhtene, vaan niiden väliin jää suuri aukko. Nanoputkitransistori siis "muistaa", mihin suuntaan edellinen jännitteen muutos tapahtui. Ilmiötä on jo sovellettu hiilinanoputkipohjaisten muistielementtien valmistukseen, ja sen tiedetään johtuvan transistorikomponenttiin liittyvästä kapasitanssista, joka syntyy kahden toisistaan eristetyn johteen, hiilinanoputken ja piisubstraatin, välille. Sen voimakkuuteen vaikuttavat oleellisesti välissä olevan eristeen ominaisuudet [35]. Nopeimmissa ja luotettavimmissa elementeissä hilaoksidina on käytetty hafniumdioksidia HfO_2 , ja lisäksi mahdolliset pintakemialliset vaikutukset on passivoitu ylimääräisellä oksidikerroksella. Näin on saatu aikaan muistikomponentteja, jotka kykenevät kilpailemaan nopeudessa nykyisten USB-flash -muistien kanssa [36].

Pienen kokonsa ja mekaanisen sekä kemiallisen stabiilisuutensa lisäksi hiilinanoputkitransistoreilla on puolijohdetransistoreihin verrattuna lukuisia sähköisiin ominaisuuksiin liittyviä etuja, jotka motivoivat niiden tutkimusta. Ensinnäkin hiilinanoputkien ON/OFF -suhde, eli virtatasojen ero johtavan ja ei-johtavan tilan välillä, on hyvin suuri; sopivalla puolijohdettavalla nanoputkella suhde voi olla jopa ~ 1000 . Arvo on paljon korkeampi kuin nykyisillä puolijohdepohjaisilla transistoreilla, minkä vuoksi hiilinanoputkitransistoreilla onkin merkittävä sovellusalue kytkiminä. Tämä on tärkeää, sillä esimerkiksi tietotekniikassa transistoreja ei käytetä juuri lainkaan virtojen suuruuksien säätelyyn kuten analogielektronikassa, vaan nimenomaan juuri ON/OFF kytkiminä. Hiilinanoputkien pienten dimensioiden vuoksi niihin perustuvat kytkimet kykenisivät myös toimimaan luotettavasti hyvin matalilla sähkötehoilla. Toinen hiilinanoputkien hyödyllinen ominaisuus puolijohteisiiin verrattuna on niiden suuri virransietokyky. Hiilina-

noputki voi kuljettaa jopa suuruusluokkaa $4 \cdot 10^9$ A cm⁻² olevia virtoja, mikä on monta suuruusluokkaa tyypillisten metallien kuljetuskyvyn yläpuolella [19].

4.5 Nanoputkipohjaisten transistorikomponenttien valmistus

CNT-FET -komponenttien valmistusprosessi on hyvin tunnettu, ja komponenttien valmistaminen on melko rutiininomaista työtä, jossa käytetään erilaisia nanovalmistusmenetelmiä, lähinnä elektronisuihkulitografiaa ja metallihöyrystystä. Niissä sähköisissä mittauksissa, joiden toteutusta ja tuloksia käsittelemme myöhemmin kappaleessa 4.6, käytettiin transistorikomponenttien valmistukseen NT11 -tyyppisiä monikerroksisia hiilinanoputkia (MWCNT). Transistoreja voidaan kuitenkin valmistaa myös yksikerroksisista putkista (SWCNT), ja ne sopivatkin tarkoitukseen yleisesti ottaen paremmin. Esittelen seuraavassa hiilinanoputkitransistoreiden valmistusprosessin pääpiirteittäin aina piisubstraatista ja nanoputkijauheesta lähtien.

4.5.1 Nanoputkinäytteiden valmistus

Nanoputkien substraattina käytetyt piinäytteet oli leikattu suuremmasta piilevystä, jonka pinta oli oksidoitu putkiuunissa LPCVD-menetelmällä. Tällä menetelmällä oksidipinnasta tulee usein epätasainen, ja suuren piilevyn oksidin paksuudeksi mitattiinkin ellipsometrillä 300-600 nm levyn eri kohdissa. Lopulliset substraatit olivat kuitenkin kooltaan niin pieniä ($\approx 0,8$ mm \times 0,8 mm), että niiden sisällä oksidipinnan paksuus ei liene juurikaan vaihdellut. Substraattina käytetyn piilevyn paksuus oli noin 500 μ m

Oksidoinnin jälkeen piilevy leikattiin pienempiin osiin. Automaattisen piisahan avulla piilevyn tehtiin n. 0,3 mm syvyiset esileikkaukset (pre-cut), joilla levy osioitiin 0,8 mm \times 0,8 mm -kokoisiksi näytteiksi. Tämän jälkeen levy pienitettiin esileikkauksia pitkin siten, että siitä saatiin pääsääntöisesti 2 \times 3 kpl yksittäisiä näytteitä sisältäviä paloja. Näin toimittiin, jotta elektronisuihkumikroskoopin koko näyteala saataisiin tehokkaasti käyttöön valotusvaiheessa, ja mahdollisimman monta näytettä voitaisiin valottaa yhdessä istunnossa matriisikopiona.

Seuraavaksi piipalat puhdistettiin huolellisesti vanupuikoilla pyyhkimällä lämpimässä asetonissa, jonka jälkeen näytteiden pinnalle spinnattiin resistikerros elektronisuihkulitografiaa varten. Käytetty resisti oli poly(metyyli-metakrylaatti) eli PMMA, joka spinnattiin näytteelle kahtena kerroksena. Alempi kerros (PMMA495, spinnausparametrit 3000 rpm / 60 s) ja ylempi kerros (PMMA950, 6000 rpm / 60 s) sisälsivät samaa polymeeriä eri molekyylipainoissa, jolloin kerroksesta alempi valottuu herkemmin. Tämä aiheuttaa resistin kehitysvaiheessa nk. alileikkauksen (undercut), jonka ansiosta höyrystyksessä metallin alle jäävä, valottamatta jäänyt resistikerros on helpompi liuottaa lift-off vaiheessa.

Spinnauksen jälkeen resistikerroksen pintaan valotettiin elektronisuihkumikroskoopilla tyypillinen hiilinanoputkien tutkimuksessa käytettävä referenssirakenne, jonka tarkoituksena on mahdollistaa hiilinanoputkien lokalisointi pinnalla, sekä näytteellä navigointi atomivoimamikroskoopilla. Samalla valotettiin rakenteen

reunoille ulkoelektrodit tulevia sähköisiä mittauksia varten, ja elektrodien ulkopäihin sidonta-alustat, joiden kautta elektrodit voitiin kytkeä ulkoiseen mitausjärjestelyyn, sekä lopuksi vielä SEM-markkerit, joita käytettiin myöhemmin elektronimikroskoopin kohdistamiseen ennen elektrodien piirtämistä. Yhdessä nämä rakenteet muodostivat varsinaisen näytealueen, jonka sisälle transistorikomponentit valmistettiin.

Valotuksen jälkeen resistikerros kehitettiin, ja valotuksen onnistuminen tarkastettiin optisella mikroskoopilla. Koska PMMA on nk. positiivinen resisti, valotetut alueet liukenivat kehityksessä, ja haluttu markkerirakenne oli elektrodeineen havaittavissa aukkoina resistikerroksessa. Seuraavaksi näytteen päälle höyrystettiin markkereihin ja ulkoelektrodeihin tarvittavat metallit. Höyrystys tehtiin elektronisuihkukuumennusta käyttävällä Balzers -evaporaattorilla, ja elektrodeihin käytettiin titaania (Ti) ja palladiumia (Pd). Ensin höyrystettiin alempi titaanikerros, jonka tarkoituksena oli varmistaa palladiumkerroksen hyvä tarttuminen piipintaan. Titaanikerroksen paksuus oli noin 5 nm, ja palladiumkerroksen 25 nm.

Höyrystyksen jälkeisessä lift off -vaiheessa metallikerrosten alle jäänyt, valotumaton fotoresistikerros liuotettiin asetonissa. Koska alempi kerros valottui alileikkauksen ansiosta voimakkaammin kuin ylempi, liuotin pääsi helpommin liuottamaan resistiä siihen valotettujen aukkojen kautta. Näytteet sijoitettiin hetkeksi lämmitettyyn asetoniin, jolloin metallipintaan alkoi resistin liuetessa kehittyä selviä kupruja. Tällöin näytteen pintaa alettiin puhdistaa suihkuttamalla siihen asetonia injektioruiskulla. Kun suurin osa metallista oli irronnut pinnasta, näyte siirrettiin puhtaaseen asetoniin, jossa käsittely toistettiin. Muutaman toiston jälkeen optisella mikroskoopilla voitiin todeta, että lähes kaikki metalli oli poistunut valottumattomilta alueilta, ja haluttu metallirakenne oli onnistuneesti valmistettu näytteen pinnalle.

Kun tarvittavat markkerit ja ulkoelektrodit oli valmistettu, yksittäiset 0,8 mm × 0,8 mm -kokoiset näytteet irrotettiin toisistaan, ja palat vielä puhdistettiin lämpimässä asetonissa ensin ultrasonikaattorilla, ja sen jälkeen vielä vanupuikoilla pyyhkimällä. Viimeiseksi näytteille spinnattiin itse nanoputkimateriaali, tässä tapauksessa NT11 -tyyppisiä MWCNT -putkia. Putket spinnattiin kuten kappalessa 3.3, samaa nanoputkiliuosta käyttäen.

4.5.2 CNTFET-komponenttien valmistus

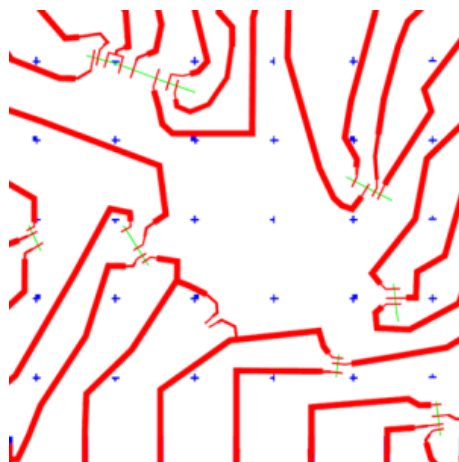
Transistorikomponenttien valmistamista varten seuraava työvaihe oli sopivien hiilinanoputkien identifioiminen ja paikallistaminen näytteillä. Tätä varten osa kunkin näytteen näytealueista kuvattiin atomivoimamikroskoopilla (AFM), jonka avulla pinnan topologiasta saadaan tarkka kuva, ja yksittäisten nanoputkien paksuudet ja pituudet voidaan mitata. FET-transistoreiden valmistamista varten valittiin yhdeltä näytteeltä joukko puhtaita, suoria ja riittävän pitkiä (pituus väh. 500 nm) hiilinanoputkia, joiden paksuuksiksi mitattiin 7 - 18,5 nanometriä. Nämä mitat ovat kuitenkin varsin karkeita, sillä paksuusmittaukset tehtiin melko suurelta 2 μm × 2 μm kuva-alueelta suhteessa putkien paksuuteen.

On tarpeen huomauttaa, että käytetyille nanoputkinäytteille oli ennen FET-komponenttien valmistusta tehty eräs puhdistuskokeilu, joka ei kuitenkaan ollut sama kuin aiemmin kuvailtu liikkuvien vesirajapintojen avulla tehty puhdistuskäsittely. Näytteille tehty käsittely vähensi tässä tapauksessa jonkin verran roskapartikkeleiden määrää näytealueella, mutta jatkokokeiluissa todettiin että menetelmän toistettavuus oli liian heikko ollakseen hyödyllinen käytännön tutkimuksessa. Käsittelyn ei uskota vaikuttaneen hiilinanoputkien sähköisiin ominaisuuksiin.

Seuraavaksi valituista nanoputkista valmistettiin hiilinanoputkitransistoreita, jälleen elektronisuihkulitografian keinoin. Putkille suunniteltiin sisäelektrodit, joiden paksuus oli tyypillisesti 100 nm, ja mahdollisten kohdistusvirheiden kompensoimiseksi ne sijoitettiin niin, että niiden päät ulottoivat selvästi nanoputken ylitse. Elektrodien suunnittelu tapahtui erityisellä piirto-ohjelmalla, AFM-kuvien perusteella; kuvassa 18 on tästä esimerkki. Näytealueen ulkopuolella elektrodit tehtiin hieman paksummiksi (tyypillisesti 200 nm), ja ne yhdistettiin lopulta aiemmin valmistettuihin ulkoelektrodeihin.

Elektrodien piirroksessa käytettiin jälleen kaksikerroksista PMMA-resistiä (kappale 4.5.1), ja tarkan kohdistuksen aikaansaamiseksi käytettiin hyväksi aiemmin näytteelle valmistettuja SEM-markkereita, joihin kohdistus tehtiin iteratiivisesti, ensin automaattisten makrojen avulla, ja sen jälkeen vielä käsin. Kullekin nanoputkelle valotettiin kaksi elektrodia; poikkeuksena erityisen pitkästä nanoputkesta valmistettu komponentti NT9, jolle niitä tehtiin kolme. Tällaisten komponenttien avulla voidaan tutkia yksittäisen nanoputken sähköisten ominaisuuksien riippuvuutta kanavan pituudesta.

Valotuksen jälkeen elektrodit valmistettiin höyrystämällä uusi palladiumkerros näytteen päälle, jonka jälkeen ylimääräinen metalli poistettiin jälleen lift-off -prosessissa. Palladiumia käytettiin elektrodien metallina siitä syystä, että sen sähköinen työfunktio (work function) on lähellä hiilinanoputkien vastaavaa,



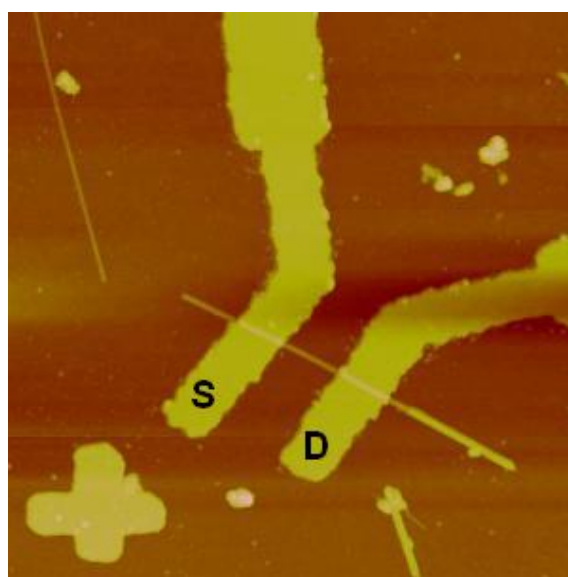
Kuva 18: Sisäelektrodien suunnittelua erälle hiilinanoputkinäytteelle. Hiilinanoputket (vihreä) on paikannettu AFM-kuvauksessa, ja sisäelektrodit (punainen) liitetään näytealueen ulkopuolelle piirrettäviin ulkoelektrodeihin (ei kuvassa). Taustalla näkyvät siniset ristit ovat osa aiemmin näytteelle valmistettua referenssirakennetta. Tässä tapauksessa näytteellä on runsaasti pitkiä nanoputkia, joilla on suunniteltu useita elektrodeja.

Taulukko 2: Yhteenveto valmistetuista transistorikomponenteista.

Komponentin tunniste	Kanavan pituus [nm]	Putken halkaisija [nm]
NT1	800	13.5
NT2	350	8.2
NT3	500	15.5
NT4	400	11.5
NT5	200	15.3
NT6	Komponentti vaurioitunut	
NT7	600	7.1
NT8	500	10.1
NT9	300/900	18.5/15.5

jolloin varauksenkuljettajien siirtyminen elektrodien ja nanoputken välillä on vaivattomampaa, ja kontaktivastus on pieni. Elektrodien kunto varmistettiin AFM-kuvannuksella, jolloin myös nanoputkien elektrodien väliin jäävän osan, eli transistorien kanavan pituudet mitattiin. Kuvien perusteella todettiin, että yhteensä yhdeksästä valmistetusta komponentista kahdeksan vaikutti ehjältä; yksi komponentti oli joko ylivalottunut, tai vaurioitunut lift-off vaiheessa käyttökelvottomaksi. Valmistettujen transistorikomponenttien nanoputkien paksuudet sekä kanavapituudet on ilmoitettu taulukossa 2.

Kuvassa 19 on esitetty yksi tällä menetelmällä valmistetuista transistorista. Kyseinen nanoputki on noin 15,5 nm paksu, ja elektrodien väliin jäävän, sähköisissä mittauksissa tutkittavan kanavan pituus on noin 500 nm. Erikoista tässä nanoputkessa on se, että putken oikea pää on hieman paksumpi kuin sen vasen pää; putki on siis mahdollisesti ns. teleskooppiputki. Tällaisilla putkilla on usein mielenkiintoisia sähköisiä ominaisuuksia. Kuvan vasemmassa alakulmassa oleva rasti kuuluu aiemmin valmistettuun markkerirakenteeseen.



Kuva 19: AFM-kuva yhdestä tässä kuvatulla prosessilla valmistetuista CNT-transistorikomponenteista.

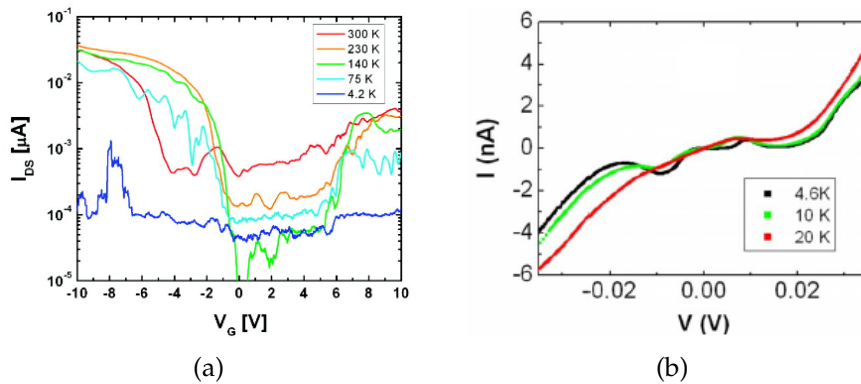
4.6 Sähköiset kuljetusmittaukset

Hiilinanoputkien sähköisiä ominaisuuksia voidaan tutkia suoraan kuljetusmittausten avulla. Käytännössä mittaukset tehdään transistorikonfiguraatiossa, eli nanoputket siis deponoidaan eristeellä päällystetylle piinäytteelle, ja yhdistetään elektrodeihin kappaleessa 4.5.2 kuvaillulla tavalla. Varsinaisesta hiilinanoputkitransistorista voidaan puhua vain puolijohtavan nanoputken tapauksessa, mutta jatkossa käytän kuitenkin samaa termistöä yksinkertaisuuden vuoksi nanoputken laadusta riippumatta.

Kuljetusmittauksissa mitataan pääsääntöisesti kahden tyyppisiä riippuvuuksia: (I, V_{GS}) -käyriä, eli kanavavirran riippuvuutta hilajännitteestä, sekä (I, V_{DS}) -käyriä, eli sen riippuvuutta bias-jännitteestä. Tässä yhteydessä esitetyissä mittauksissa tutkitaan DC-käyttäytymistä; myös vaihtovirtamittauksia tehdään. Mitattarkkuuden kannalta on riittävää tehdä mittaukset kahdella mittauspäällä. Elektrodien ja hiilinanoputkien kontakteilla on $\sim 10 \text{ k}\Omega$ kontaktiresistanssi, joten nelilankamittaus ei tässä yhteydessä ole tarpeen.

(I, V_{GS}) -käyrissä, vakioisella bias-jännitteellä V_{DS} putken puolijohtavista ominaisuuksista on merkinä kapea ei-johtava tila, joka avautuu lähellä hilajännitteen nollakohtaa. Tämän OFF-tilan molemmiin puolin sijoittuvat komponentin johtavat ON-tilat, joiden virtatasot ovat usein keskenään erilaiset. Tämä johtuu kullekin hiilinanoputkille ominaisesta epäsymmetriasta p-tyypin ja n-tyypin johtavuuksien välillä. ON ja OFF -tilojen virtatasojen suhde, I_{on}/I_{off} , on komponentin ON/OFF suhde, joka ilmentää sen kykyä toimia kytkimenä. ON/OFF suhteen ohella merkittäviä tavoitesuureita ovat eri tilojen resistanssit, V_{DS}/I_{on} ja V_{DS}/I_{off} .

Laajemmassa perspektiivissä halutaan usein tutkia vastusarvojen (tai mieluummin johtavuuden G) riippuvuutta nanoputken paksuudesta ja kanavapituudesta. Tämä tehdään luonnollisesti vertailemalla eri komponenteille saatuja arvoja. Pituusriippuvuutta voidaan kuitenkin tutkia myös suoraan pitkillä nanoputkilla, joihin voidaan valmistaa useita elektrodeja. (I, V_{GS}) -käyrien lisäksi myös (I, V_{DS}) -käyristä saadaan hyödyllistä tietoa. Niiden avulla voidaan tutkia esimerkiksi



Kuva 20: (a) Hiilinanoputkitransistorin tyypillisiä (I, V_{GS}) -käyriä eri lämpötiloissa. Käyrissä nähdään selvästi OFF-tilan avautuminen matalissa lämpötiloissa. Lähde: Rintala *et al.*, [14]; (b) Erään hiilinanoputkitransistorin (I, V_{DS}) -käyrien lämpötilakehitystä. Matalan lämpötilan käyrissä havaitaan selvä NDR-käyttäytyminen nollajännitteen molemmiin puolin. Lähde: Ahlskog *et al.*, [16].

Taulukko 3: Yhteenveto mitatuista CNT-FET -komponenteista. Tunnisteet NT9A ja NT9B viittaavat saman nanoputken eri osioihin.

Tunniste	Kanavapituus [nm]	Halkaisija [nm]	R_{on} [k Ω]
NT3	500	15.5	17.0
NT9A	300	18.5	15.4
NT9B	900	15.0	16.5
NT9A+B	1200	Teleskooppi	21.0

komponentin johtavuuskäyttäytymistä eri hilajännitteen arvoilla, ja saada näin tietoa komponentin yleisistä transistoriominaisuuksista. Joissakin nanoputkissa havaitaan myös jo aiemmin mainittu NDR-ilmiö, eli käyrän alue jolla $\partial V_{DS}/\partial I < 0$ lokaalisti.

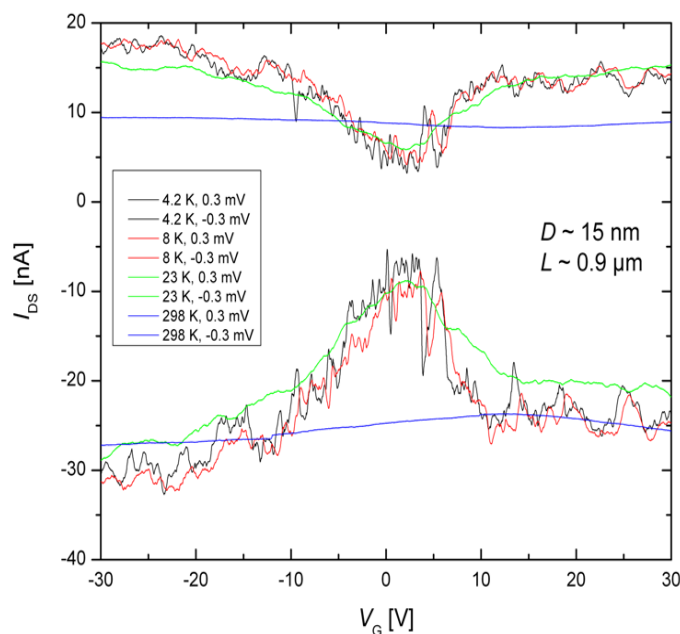
Kolmantena pääasiallisena, tutkittavana ominaisuutena ovat sekä (I, V_{GS}) ja (I, V_{DS}) -käyrien sekä yksittäisten parametrien lämpötilariippuvuudet. Vaikka huoneenlämpötilassa tehdyt mittauksetkin ovat hyödyllisiä, nanoputkien erityisominaisuudet ilmenevät parhaiten matalissa lämpötiloissa missä termiset eksitaatiot eivät enää auta varauksenkuljettajia energia-aukon E_g yli. Matalien lämpötilojen saavuttamiseksi mittauksissa käytetään erilaisia kryostaatteja. Monien ilmiöiden havaitsemiseen riittää upottaa näyte nestemäiseen tyypeen (N_2 , 77 K), mutta yleensä käytetään nestemäistä heliumia (He, 4.2 K). Vielä matalampiin lämpötiloihin (~ 100 mK) päästään käyttämällä He_3/He_4 laimennusjäähdytintä.

Esitän seuraavassa esimerkinomaisesti tuloksia kuljetusmittauksista, joita olen tehnyt aiemmin kuvaamallani tavalla valmistetuille, monikerroksisista MWCNT-putkista koostuville CNT-FET komponenteille. Kyseiset mittaukset koskevat kahta nanoputkea, joista toisessa (NT9) on kolme elektrodia. Näin mitattavana on siis kolme komponenttia. Yhteenveto putkien paksuksista, kanavapituuksista sekä niille lasketuista likimääräisistä ON-tilan resistanssin arvoista on annettu taulukossa 3.

4.7 Kuljetusmittausten tulokset

Kuvassa 21 on esitetty komponentin NT9B (I_{DS}, V_{GS}) -käyrien lämpötilakehitystä. Mittauksissa bias-jännitteenä on käytetty aina kahta vakioarvoa, $V_{DS} = \pm 0.3$ mV. Kuvassa selvästi nähtävä energia-aukon (OFF-tilan) avautuminen matalissa lämpötiloissa pisteen $V_{GS} = 0$ läheisyyteen on merkinä heikoista puolijohtavista ominaisuuksista. On merkillepantavaa, että OFF-tila ei sijaitse aivan hilajännitteen V_{GS} nollakohdassa; tämä on tyypillistä hiilinanoputkitransistoreilla, ja johtuu piirissä olevista parasiittisista kapasitansseista, jotka varautuvat ja purkautuvat eri mittauksissa. Tässä tapauksessa hilajännitettä on kaikissa mittauksissa muutettu samaan suuntaan, sillä OFF-tilat ovat kuitenkin samassa kohtaa molemmilla biasjännitteen etumerkeillä.

Tässä tapauksessa ON/OFF -suhde $I_{on}/I_{off} \sim 3$ voidaan laskea keskiarvona eri biasjännitteille saaduista arvoista. Saatu suhde on varsin pieni, mikä on odotettua sillä

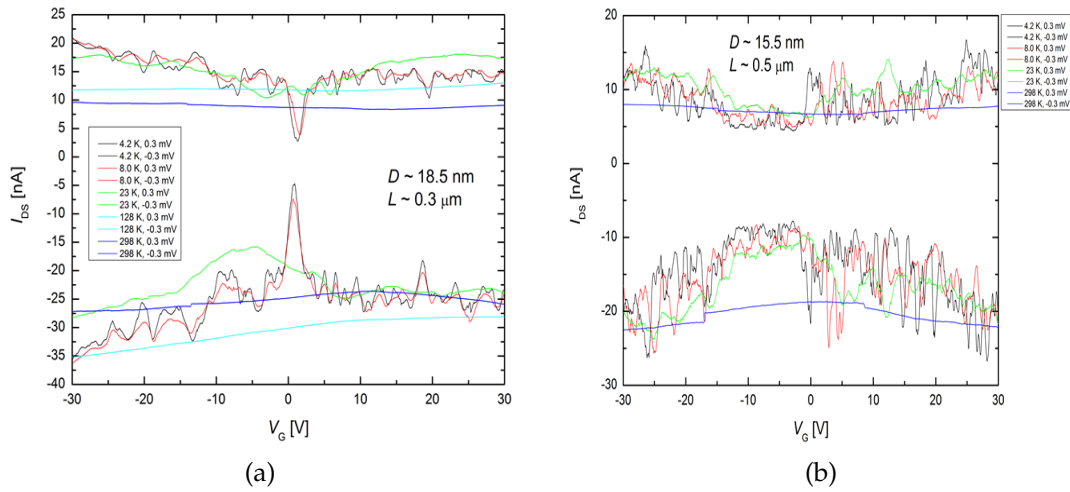


Kuva 21: Komponentin NT9B (I_{DS} , V_{GS}) -käyriä eri lämpötiloissa kahdella vakioisella V_{DS} -jännitteellä.

kyseessä oli varsin paksu MWCNT-putki. OFF-tilan avautuminen vain matalissa lämpötiloissa antaa olettaa, että kyseessä on mahdollisesti niin sanottu *small band gap*- tai kvasimetallinen putki, jonka energia-aukon olemassaolo johtuu vain sen sivuvallin kaareutumisesta.

ON- ja OFF-tilojen resistanssin arvot R_{on} ja R_{off} voidaan niin ikään laskea suoraan graafeista. Tyypillisesti käytetään OFF-tilan resistanssille minimiarvoa, ja ON-tilalle maksimiarvoa. Saatua ON-tilan arvo $R_{on} \approx 16.5 \text{ k}\Omega$ on hyvin tyypillinen, mutta on huomioitava, että tämä ei ole hiilinanoputken oma resistanssi suoraan, vaan suuri osa on kontaktiresistanssin kontribuutiota. Koska NT9-putkelle valmistettiin kolme elektrodia, voimme arvioida kontaktiresistanssin kontribuutiota R_{on} :n pituusriippuvuuden perusteella. Vastaava resistanssi nanoputken lyhyemmälle osuudelle NT9A oli $R_{on} \approx 15.4 \text{ k}\Omega$; tämä on vain hieman pienempi kuin vastaava arvo kolme kertaa pidemmälle kanavapituudelle komponentilla NT9B. Tämä antaa olettaa, että kontaktiresistanssin kontribuutio on merkittävä molemmille komponenteille. Nanoputken oma resistanssi voi vastaavasti jäädä verrattain pieneksi, ja se saattaa siten johtaa melko ballistisesti. Tämä on epätavallista, sillä näin paksuissa putkissa on yleensä runsaasti varausta lokalisoivia epäjatkuvuuksia, jotka aiheuttavat diffusiivisen kuljetuksen.

Koko komponentille NT9A+B mitattu resistanssin arvo ($R_{on} \approx 21.0 \text{ k}\Omega$) on paljon edellä mainittuja suurempi. Yksi mahdollinen selitys tälle on, että kytkemättömän välielektrodi toimii ylimääräisenä esteenä putken ulommissa kerroksissa siirtyvälle varaukselle. Toisaalta kysymys voi myös olla nanoputken epätasaisesta luonteesta, sillä putken toinen pää mitattiin selvästi toista paksummaksi. Putken paksuusprofiilissa voi siis olla äkillinen epäjatkuvuus, joka toimii varauksen siirtoa hankaloittavan esteenä toisessa varauksenkuljettajien kulkusuunnassa. Tällöin putken sähköiset ominaisuudet voivat olla hyvin epäsymmetriset, sillä kuljetuksen odotetaan tapahtuvan lähinnä putken ulkokerroksissa. Jos tällai-



Kuva 22: Komponenttien NT9A (a) ja NT3 (b) (I_{DS} , V_{GS}) -käyrien lämpötilakehitys.

nen epäjatkuvuus johtuu siitä, että jotkin putken uloimmista kerroksista ovat kuoriutuneet kokonaan pois, puhutaan nk. teleskooppiputkesta.

Kuvan 21 käyrissä nähdään erityisesti matalissa lämpötiloissa tiettyä hienorakennetta. Voidaan kysyä, onko kysymys todellisista fysikaalisista piirteistä, vaiko vain mittauskohinasta. Rakenteessa nähdään selvää periodisuutta, joten kysymys on tuskin ainakaan pelkästä mittaasepä tarkkuudesta. Hiilinanoputkissa tavataan paljon erilaisia periodisia ilmiöitä erityisesti matalissa lämpötiloissa. Ne liittyvät tyypillisesti nanoputkien luonteeseen yksiulotteisina järjestelminä, ja ovat erityisen selvästi havaittavissa yksikerroksisissa nanoputkissa. Monikerroksisissa nanoputkissa ilmiöt käyvät epäsäännöllisemmiksi, kun putki ei enää toimikaan lähes ideaalisena 1D-järjestelmänä, vaan varauksenkuljettajat voivat kulkea myös "rinnakkain". Tässä tapauksessa kyse voi olla esimerkiksi nk. Fabry-Perot oskillaatioista. Koska kyseessä on monikerroksinen nanoputki, voi periodisuuden taustalla olla myös kuorien välisiä johtavuusefektejä.

Kuvassa 22 on esitetty vastaavanlaiset graafit kahdelle muulle mitatulle komponentille. Myös komponentin NT9A graafeissa (kuva 22a) nähdään selvä OFF-tila, mutta se näyttää hieman heikompana ja selvästi kapeampana kuin aiemmassa komponentissa NT9B. Lisäksi periodiset piirteet vaikuttavat selvästi jatkuvammilta ja sileämmiltä kuin muissa näytteissä. Korkeammissa lämpötiloissa kuvaajat näyttävät hieman kaareutuneilta. Tämä saattaa johtua pienestä vuotovirrasta, joka pääsee virtaamaan bias-piiristä piisubstraattiin esim. heikon oksidikerroksen tai elektrodit ulkoiseen piiriin kytkevän sidontalangan termisen relaxoitumisen takia.

NT3:n 22b tapauksessa OFF-tilaa ei havaita, ja putki näyttää käyttäytyvän hyvin metallisesti kaikissa lämpötiloissa. Kyseessä saattaa olla kiraalisuudeltaan *armchair* -tyyppinen hiilinanoputki, joka käyttäytyy paksuudestaan riippumatta aina metallisesti.

5 Johtopäätökset

Olen tutkielmassani käsitellyt hiilinanoputkien käyttöä transistorikomponenteissa, sekä tähän liittyen kehittämäni menetelmää hiilinanoputkinäytteiden puhdistamiseen roskapartikkeleista. Tässä kappaleessa päätän tutkielmani lyhyeen yhteenvetoon puhdistusmenetelmän käytännön soveltuvuudesta, sekä hiilinanoputkipohjaisen elektroniikan tulevaisuudennäkymistä.

5.1 Liikkuvien vesirajapintojen käyttö pintojen puhdistuksessa

Kappaleessa 3.5 mainitsemani tulokset hiilinanoputkinäytteiden laadun parantamiselle on saavutettu verrattain yksinkertaisella koejärjetelyllä, ja monia tärkeitä muuttujia kuten vastakappaleen liikenopeutta ei käytännössä hallittu lainkaan. Lisäksi monia muita muuttujia (vastakappaleen ja näytteen yhdensuuntaisuus sekä niiden etäisyys toisistaan) hallittiin vain karkeasti. Tästä huolimatta saamani tulokset vaikuttavat verrattain toistettavilta, ja niistä havaitut poikkeamat ovat tyypillisesti johtuneet helposti tunnistettavista syistä, esimerkiksi vastakappaleen ja näytteen huonosta kohdistuksesta, tai niiden selvästä mekaanisesta kontaktista kokeen aikana. Pääasialliset havainnot toistuivat myös kokeissa, joissa näytteen puhdistamiseen käytetään vastakappaleen pitkille sivuille muodostuvia vesirajapintoja lyhyen sivun sijaan. Käytettyssä koejärjestelyssä ei muokattu lainkaan näytteen pintakemialla; ainoastaan vastakappaleen pinta hydroksyloitiin piranhaliuoksessa ennen koetta. Tästä näkökulmasta katsottuna esitetty menetelmä on hyvin yksinkertainen.

Edellä esitettyjen tulosten perusteella tekniikalla on sovelluskohteita käytännön tutkimuksessa. Tyypillisesti nanoputkinäytteissä käyttötarkoituksen kannalta oleellinen osa on erillinen mittaus- tai koealue, joka on huomattavasti pienempi kuin itse näyte. Esitetty puhdistusmenetelmä voidaan kohdistaa vain tähän alueeseen, ja jos yksittäinen käsittely poistaa liian suuren osan nanoputkista, voidaan niiden konsentraatiota kasvattaa toistuvien depositio/puhdistussykliä kautta ilman että roskapartikkeleiden määrä merkittävästi kasvaa. Näin hiilinanoputkien konsentraatiota pinnalla voidaan rikastaa suhteessa roskapartikkeleiden konsentraatioon.

Menetelmässä havaittavia puutteita voidaan todennäköisesti helpottaa, ja puhdistusprosessin tehokkuutta parantaa ottamalla prosessiin liittyvät muuttujat paremmin hallintaan. Näytteen ja vastakappaleen keskinäistä kohdistusta voidaan edesauttaa vastakappaleen kiinnitystä parantamalla, ja liikenopeutta voidaan hallita kytkemällä XYZ-tasoon sähkömoottori; esimerkiksi MWCNT-näytteiden puhdistusrajapinnoilla toistuvat epämääräiset rakenteet voivat olla yhteydessä liikkeen katkonaisuuteen. Kokeissa myös kierrätettiin osin samoja nostolaitteita eri koesarjojen välillä prosessin nopeuttamiseksi. Tällöin niiden pinnat puhdistettiin aina uudelleen (sonikointi + vanupuikot) ennen uutta hydrofiilisyyksäksittelyä, mikä sai niiden reunat hitaasti murtumaan. Tämä on saattanut heikentää syntyneiden vesirajapintojen yhtenäisyyttä, ja siten aiheuttaa lisää epäsäännöllisyyttä puhdistusrajapintoihin. Käytännön toteutuksessa myös nostolaitteiden laatuun on siis tulevaisuudessa syytä kiinnittää enemmän huomiota.

Tähän mennessä esiteltyä menetelmää on käytetty ainoastaan hiilinanoputkispensioon liittyvien roskapartikkeleiden poistamiseen piipinnalta selektiivisesti. Ei kuitenkaan ole mitään syytä, mikä estäisi sen soveltamisen pallomaisten nanopartikkeleiden poistamiseen pinnoilta yleisesti. Kuten mainittua, nanomittakaavaan partikkeleiden puhdistamiseen ei niiden voimakkaan adhesion vuoksi toistaiseksi ole tehokkaita menetelmiä (kts. kappale 2.2.1), ja edellä kuvailtu tekniikka on yksinkertainen, skaalautuva sekä sovellettavissa eri materiaaleille. Rajoituksia aiheuttavat lähinnä pinnan karkeus sekä puhdistettavien partikkeleiden koko ja muoto. Käytännön sovellettavuuden toteaminen vaatii tietenkin runsaasti jatkokokeita, sekä ilmiön kokonaisvaltaiseen ymmärtämiseen tähtääviä teoriatyötä.

5.2 Hiilinanoputkien tulevaisuus elektroniikassa

Vaikka hiilinanoputkipohjaisten komponenttien valmistuksesta on viime vuosina tullut rutiininomaista tutkimuksessa, teolliset sovellukset ovat toistaiseksi antaneet vielä odottaa itseään. Suurimmiksi esteiksi ovat ilmenneet yksittäisten hiilinanoputkien käsittelyyn liittyvät seikat, erityisesti eri paksuisten, sekä metallisten ja puolijohtavien hiilinanoputkien erottaminen toisistaan, sekä sovellettavien järjestäytymisprosessien puute. Kappaleessa 3.1 mainitut artikkelit ([50], [51], [53]) kuitenkin osoittavat, että ainakin jälkimmäisen ongelman pikaisesta ratkaisemisesta on toivoa. Myös erilaisten hiilinanoputkien erottamiseen on lupaavia menetelmiä. Viime aikoina erityisen paljon huomiota on saanut ultrasentrifugointimenetelmä, jossa erilaisilla pinta-aktiivisilla aineilla käsitellyt hiilinanoputket muodostavat toistettavan paksuusjakauman [55]. Tässä menetelmässä puolijohtavat ja metalliset nanoputket voidaan erottaa toisistaan jopa 97% varmuudella. Menetelmän kehittäminen teollisesti sovellettavaksi vaatii kuitenkin vielä työtä.

Hiilinanoputkipohjaiselle elektroniikalle asetettiin suuria odotuksia 1990-luvun alussa. Kehitys alalla on ollut nopeaa, ja ennen kaikkea jatkuvaa. Edellä mainituista käytännön ongelmista huolimatta on syytä edelleen uskoa siihen, että hiilinanoputket tulevat lunastamaan oman paikkansa valtavirtaelektroniikassa lähitulevaisuudessa. Viimeaikoina hiilinanoputkitutkimuksen suurin haaste ei ole ollut niinkään yksittäinen tekninen ongelma, vaan uusi, kilpaileva tutkimusala. Vuonna 2010 Andre Geimin and Konstantin Novoselovin saaman Nobel-palkinnon myötä grafeeni on haastanut, ja monin osin jopa syrjäyttänyt nanoputket hiilinanomateriaalitutkimuksen polttopisteestä. Tämän seurauksena hiilinanoputkiin keskittyvän tutkimuksen rahoitus on monin paikoin heikentynyt.

Tässäkin tutkielmassa olen pyrkinyt tuomaan esille, että hiilinanoputkien ja grafeenin välillä on selvä riippuvuussuhde, ja ne voidaan joiltain osin mieltää jopa saman materiaalin eri muotoina. Hiilinanoputkien sähköisten ominaisuuksien ymmärtämiseksi on välttämätöntä tutkia grafeenia, mutta toisaalta myös hiilinanoputkien tutkimus hyödyttää grafeenin ominaisuuksien tuntemista. On tärkeää, että tämä vuorovaikutus ymmärretään tulevaisuudessa hiilinanomateriaalien tutkimusta harjoittavilla tahoilla.

Viitteet

- [1] 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*, vol. 287, no. 5453, pp. 637–640, 2000. [Online]. Available: <http://www.sciencemag.org/content/287/5453/637.abstract>
- [2] B. Demczyk, Y. 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*, vol. 334, no. 1-2, pp. 173–178, 2002. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092150930101807X>
- [3] B. Peng, M. Locascio, P. Zapol, S. Li, S. L. Mielke, G. C. Schatz, and H. D. Espinosa, "Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements," *Nature Nanotechnology*, vol. 3, pp. 626–631, 2008. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2008.211>
- [4] S. Bellucci, "Carbon nanotubes: physics and applications," *Physica Status Solidi (c)*, vol. 2, no. 1, pp. 34–47, 2005. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1002/pssc.200460105>
- [5] P. G. Collins and P. Avouris, "Nanotubes for electronics," *Scientific American*, December 2000. [Online]. Available: http://www.research.ibm.com/nanoscience/NTs_SciAm_2000.pdf
- [6] K. Jensen, W. Mickelson, A. Kis, and A. Zettl, "Buckling and kinking force measurements on individual multiwalled carbon nanotubes," *Physical Review B*, vol. 76, p. 195436, Nov 2007. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.195436>
- [7] M.-F. Yu, T. Kowalewski, and R. S. Ruoff, "Investigation of the radial deformability of individual carbon nanotubes under controlled indentation force," *Physical Review Letters*, vol. 85, pp. 1456–1459, Aug 2000. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.85.1456>
- [8] I. Palaci, S. Fedrigo, H. Brune, C. Klinke, M. Chen, and E. Riedo, "Radial elasticity of multiwalled carbon nanotubes," *Physical Review Letters*, vol. 94, p. 175502, May 2005. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.94.175502>
- [9] Y. H. Yang and W. Z. Li, "Radial elasticity of single-walled carbon nanotube measured by atomic force microscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 4, p. 041901, 2011. [Online]. Available: <http://link.aip.org/link/?APL/98/041901/1>
- [10] E. T. Thostenson, C. Li, and T.-W. Chou, "Nanocomposites in context," *Composites Science and Technology*, vol. 65, no. 3-4, pp. 491–516, 2005. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353804003008>

- [11] P. Yotprayoosak, K. Hannula, T. Lahtinen, M. Ahlskog, and A. Johansson, "Liquid-phase alkali-doping of individual carbon nanotube field-effect transistors observed in real-time," *Carbon*, vol. 49, no. 15, pp. 5283–5291, 2011. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622311006166>
- [12] A. Pénicaud, P. Poulin, A. Derré, E. Anglaret, and P. Petit, "Spontaneous dissolution of a single-wall carbon nanotube salt," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 1, pp. 8–9, 2005. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja0443373>
- [13] X. Lu and Z. Chen, "Curved pi-conjugation, aromaticity, and the related chemistry of small fullerenes (<c60) and single-walled carbon nanotubes," *Chemical Reviews*, vol. 105, no. 10, pp. 3643–3696, 2005. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr030093d>
- [14] J. Rintala, O. Herranen, A. Johansson, M. Ahlskog, and M. Pettersson, "Raman spectroscopy and low-temperature transport measurements of individual single-walled carbon nanotubes with varying thickness," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 34, pp. 15 398–15 404, 2009. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp9034985>
- [15] M. Ashino, A. Schwarz, H. Hölscher, U. D. Schwarz, and R. Wiesendanger, "Interpretation of the atomic scale contrast obtained on graphite and single-walled carbon nanotubes in the dynamic mode of atomic force microscopy," *Nanotechnology*, vol. 16, no. 3, p. S134, 2005. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0957-4484/16/i=3/a=024>
- [16] M. Ahlskog, O. Herranen, A. Johansson, J. Leppäniemi, and D. Mtsuko, "Electronic transport in intermediate sized carbon nanotubes," *Physical Review B*, vol. 79, 2009.
- [17] J.-C. Charlier, X. Blase, and S. Roche, "Electronic and transport properties of nanotubes," *Reviews of Modern Physics*, vol. 79, pp. 677–732, May 2007. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.79.677>
- [18] K. Takayanagi, "Suspended gold nanowires: Ballistic transport of electrons," *JSAP International*, no. 3, pp. 3–8, January 2001. [Online]. Available: <http://www.jsap.or.jp/jsapi/Pdf/Number03/CuttingEdge1.pdf>
- [19] S. Hong and S. Myung, "Nanotube electronics: A flexible approach to mobility," *Nature Nanotechnology*, vol. 2, pp. 207–208, 2007.
- [20] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, pp. 56–58, 1991. [Online]. Available: <http://www.nature.com/nature/journal/v354/n6348/abs/354056a0.html>
- [21] A. Oberlin, M. Endo, and T. Koyama, "Filamentous growth of carbon through benzene decomposition," *Journal of Crystal Growth*, vol. 32, no. 3, pp. 335–349, 1976. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022024876901159>

- [22] J. Abrahamson, P. G. Wiles, and B. L. Rhoades, "Structure of carbon fibres found on carbon arc anodes," *Carbon*, vol. 37, pp. 1873–1874, 1999, print of a conference proceeding in 1979. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622399001992>
- [23] H. G. Tennent, "Carbon fibrils, method for producing same and compositions containing same," U. S. Patent, May 1987. [Online]. Available: http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=4663230&KC=&FT=E&locale=en_EP
- [24] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, and C. T. White, "Are fullerene tubules metallic?" *Physical Review Letters*, vol. 68, pp. 631–634, Feb 1992. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.68.631>
- [25] D. S. Bethune, C.-H. Kiang, 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*, vol. 363, pp. 605–607, 1993. [Online]. Available: http://www.almaden.ibm.com/st/past_projects/nanotubes/?page1
- [26] S. Iijima and T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter," *Nature*, vol. 363, pp. 603–605, 1993. [Online]. Available: <http://www.nature.com/nature/journal/v363/n6430/abs/363603a0.html>
- [27] L. E. Murr, J. J. Bang, E. V. Esquivel, P. A. Guerrero, and D. A. Lopez, "Carbon nanotubes, nanocrystal forms, and complex nanoparticle aggregates in common fuel-gas combustion sources and the ambient air," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 6, pp. 241–251, 2004. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1023/B:NANO.0000034651.91325.40>
- [28] N. Inami, M. A. Mohamed, E. Shikoh, and A. Fujiwara, "Synthesis-condition dependence of carbon nanotube growth by alcohol catalytic chemical vapor deposition method," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 8, no. 4, p. 292, 2007. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/1468-6996/8/i=4/a=A11>
- [29] R. E. Smalley, Y. Li, V. C. Moore, B. K. Price, J. R. Colorado, H. K. Schmidt, R. H. Hauge, A. R. Barron, and J. M. Tour, "Single wall carbon nanotube amplification: En route to a type-specific growth mechanism," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 49, pp. 15 824–15 829, 2006. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja065767r>
- [30] K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, and S. Iijima, "Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes," *Science*, vol. 306, no. 5700, pp. 1362–1364, 2004. [Online]. Available: <http://www.sciencemag.org/content/306/5700/1362.abstract>
- [31] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. Colbert, and R. Smalley, "Catalytic growth of single-walled manotubes by laser vaporization," *Chemical Physics Letters*, vol. 243, no. 1-2, pp. 49–54, 1995. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000926149500825O>
- [32] T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, "Large-scale synthesis of carbon nanotubes," *Nature*, vol. 358, pp. 220–222, 1992. [Online]. Available: <http://www.nature.com/nature/journal/v358/n6383/abs/358220a0.html>

- [33] "Hybtonite technical data sheet," electrical, 2011, date referred: 2011/12/6. [Online]. Available: http://www.amroy.fi/pdf/TDS_Hybtonite%20AFLV%20UN,%20G2,%20G4LV.pdf
- [34] "Nanotube tips," electrical, 2011, date referred: 2011/12/6. [Online]. Available: <http://www.nanoscience.com/store/pc/viewCategories.asp?idCategory=9f>
- [35] M. Rinkiö, A. Johansson, M. Y. Zavodchikova, J. Toppari, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen, and P. Törmä, "High-yield of memory elements from carbon nanotube field-effect transistors with atomic layer deposited gate dielectric," *New Journal Physics*, vol. 10, 2008.
- [36] M. Rinkiö, A. Johansson, G. S. Paraoanu, and P. Törmä, "High-speed memory from carbon nanotube field-effect transistors with high-"k"gate dielectric," *Nano Letters*, vol. 9, no. 2, pp. 643–647, 2009. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl8029916>
- [37] R. Förch, H. Schönherr, and A. T. A. Jenkins, *Surface Design: Applications in Bioscience and Nanotechnology*. WILEY-VCH Verlag GmbH et. Co. KGaA, Weinheim, 2009. [Online]. Available: <http://books.google.com/books?id=J0fhTBYVJioC&lpg=PP1&dq=Surface%20Design&hl=fi&pg=PP1#v=onepage&q&f=false>
- [38] B. Bhushan, *Springer Handbook of Nanotechnology, 2nd edition*. Springer, 2006. [Online]. Available: http://books.google.fi/books?id=MOrlqX_5fakC&lpg=PP1&hl=fi&pg=PP1#v=onepage&q&f=false
- [39] M. B. Ranade, "Adhesion and removal of fine particles on surfaces," *Aerosol Science and Technology*, vol. 7, no. 2, pp. 161–176, 1987. [Online]. Available: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02786828708959155>
- [40] G. Salazar-Banda, M. Felicetti, J. Gonçalves, J. Coury, and M. Aguiar, "Determination of the adhesion force between particles and a flat surface, using the centrifuge technique," *Powder Technology*, vol. 173, no. 2, pp. 107 – 117, 2007. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591006005493>
- [41] K. L. Johnson, K. Kendall, and A. D. Roberts, "Surface energy and the contact of elastic solids," *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 324, no. 1558, pp. 301–313, 1971. [Online]. Available: <http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/324/1558/301.abstract>
- [42] B. V. Derjaguin, V. M. Muller, and Y. P. Toporov, "Effect of contact deformations on the adhesion of particles," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 53, no. 2, pp. 314–326, 1975. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979775900181>
- [43] H.-C. Wang, "Effects of inceptive motion on particle detachment from surfaces," *Aerosol Science and Technology*, vol. 13, no. 3, pp. 386–393, 1990. [Online]. Available: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02786829008959453>

- [44] S. Bhattacharya and K. Mittal, "Mechanics of removing glass particulates from a solid surface," *Surface Technology*, vol. 7, no. 5, pp. 413–425, 1978. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0376458378900390>
- [45] L. R. Fisher and J. N. Israelachvili, "Direct measurement of the effect of meniscus forces on adhesion: A study of the applicability of macroscopic thermodynamics to microscopic liquid interfaces," *Colloids and Surfaces*, vol. 3, no. 4, pp. 303–319, 1981. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0166662281800583>
- [46] S. Shwartzman, A. Mayer, and W. Kern, "Megasonic particle removal from solid-state wafers," *RCA review*, vol. 46, no. 1, pp. 81–105, 1985.
- [47] J.-M. Y. Carrillo, E. Raphael, and A. V. Dobrynin, "Adhesion of nanoparticles," *Langmuir*, vol. 26, no. 15, pp. 12 973–12 979, 2010. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la101977c>
- [48] P. J. Yunker, T. Still, M. A. Lohr, and A. G. Yodh, "Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions," *Nature*, vol. 476, no. 7390, p. 308–311, 2011.
- [49] T. P. Bigioni, X. Lin, T. T. Nguyen, E. I. Corwin, T. A. Witten, and H. M. Jaeger, "Kinetically driven self assembly of highly ordered nanoparticle monolayers," *Nature Materials*, vol. 5, pp. 265–270, 2006.
- [50] R. Sharma, C. Y. Lee, J. H. Choi, K. Chen, and M. S. Strano, "Nanometer positioning, parallel alignment, and placement of single anisotropic nanoparticles using hydrodynamic forces in cylindrical droplets," *Nano Letters*, vol. 7, no. 9, pp. 2693–2700, 2007. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl0711211>
- [51] S. Gerdes, T. Ondarçuhu, S. Cholet, and C. Joachim, "Combing a carbon nanotube on a flat metal-insulator-metal nanojunction," *Europhysics Letters*, vol. 48, no. 3, pp. 292–298, 1999. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1209/epl/i1999-00480-8>
- [52] J. F. Joanny and P. G. de Gennes, "A model for contact angle hysteresis," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 81, no. 552, 1984.
- [53] V. V. Tsukruk, H. Ko, and S. Peleshanko, "Nanotube surface arrays: Weaving, bending, and assembling on patterned silicon," *Physical Review Letters*, vol. 92, p. 065502, Feb 2004. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.92.065502>
- [54] E. D. de Asis, Y. Li, R. Ohta, A. Austin, J. Leung, and C. V. Nguyen, "Length dependent behavior of a carbon nanotube interacting at liquid-air interface," *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 2, pp. 023 129 –023 129–3, jul 2008.
- [55] M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp, and M. C. Hersam, "Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation," *Nature Nanotechnology*, vol. 1, pp. 60–65, 2006.