

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
FÜÜSIKA INSTITUUT

Adam Erki Enok

**Alküülamiinidega stabiliseeritud alumiiniumiga dopeeritud tsinkoksiidi nanoosakestest
optiliselt läbipaistvate kilede valmistamine ja karakteriseerimine**

Magistritöö (30 EAP)

Juhendajad: Urmas Joost
Meeri Visnapuu
Vambola Kisand

Tartu 2016

Alküülamiinidega stabiliseeritud alumiiniumiga dopeeritud tsinkoksiidi nanoosakestest optiliselt läbipaistvate kilede valmistamine ja karakteriseerimine

Käesolevas lõputöös valmistati ja karakteriseeriti optiliselt läbipaistvaid alumiiniumiga dopeeritud tsinkoksiidi (AZO) kilesid. Kilede saamiseks kasutati kaheetapilist protsessi: esiteks sünteesiti AZO nanoosakesed, teiseks valmistati nanoosakeste dispersioonist vurrkatmise meetodil AZO kile. Töö uudsus seisnes seeria alküülamiinide kui nanodispersioone stabiliseerivate ainete mõju uurimises vurrkaetud kilede kvaliteedile. Tulemused näitasid, et amiini liik ja kontsentratsioon dispersioonilahuses mõjutasid näiteks kile pinnakaredust, paksust, objektide valguse läbilaskvust, difuusset peegeldumist nende pinnalt. Kõige sobilikumaks osutus solventis heksüülamiini lisand 0,1...1 massiprotsendi ulatuses. Need teadmised aitavad kaasa päikesepaneelides ja elektroonikaseadmetes kasutatavate läbipaistvate elektroodide tootmismeetodite kuluefektiivsemaks muutmiseks.

Alumiiniumiga dopeeritud tsinkoksiid, AZO, läbipaistev elektrit juhtiv oksiidmaterjal, nanoosakeste dispersioonide stabiliseerimine. CERCS P250, P260 Tahke aine.

Optically transparent aluminium doped zinc oxide thin films from alkyl amine stabilised nanoparticle dispersions – preparation and characterisation

In the current thesis, optically transparent aluminium doped zinc oxide (AZO) thin films were prepared from alkyl amine stabilised nanoparticle dispersions and their properties characterised. A two-step process was employed, comprising of synthesis of AZO nanoparticles and preparation of AZO thin films from nanoparticle dispersions. A series of alkyl amines were comparatively studied as nanodispersion stabilisers. Results indicated, that the type and concentration of stabilising amine governed the film's surface roughness, thickness, optical transmittance through the object, diffuse reflectance from its surface. It was concluded that hexylamine used in 0,1...1% mass ratio in solvent is the most suitable dispersant. This knowledge can be used for manufacturing more cost effective transparent electrodes for solar cells and electronic appliance displays.

Aluminium doped zinc oxide, AZO, transparent conducting oxide, stabilisation of nanoparticle dispersions. CERCS P250, P260 Condensed matter.

1	Sisukord	
2	Töös kasutatud lühendid ja eestindused	5
3	Sissejuhatus	6
4	Valdkonna ülevaade	7
4.1	Läbipaistvad elektrit juhtivad oksiidmaterjalid.....	7
4.1.1	Läbipaistvate elektrijuhtide tööpõhimõte	7
4.1.2	Peamiste läbipaistvate juhtivate oksiidide, AZO ja ITO, võrdlus	7
4.1.3	Erinevate TCO valmistamismeetodite võrdlus.....	8
4.2	Alumiiniumiga dopeeritud tsinkoksiid.....	10
4.2.1	AZO kasutusalasid.....	10
4.2.2	AZO nanoosakeste sünteesimine	10
4.2.3	Alumiiniumiga dopeerimise määr ja kile elektrijuhtivus	12
4.2.4	AZO dispergeerimiseks kasutatud aineid	12
4.2.5	AZO kilede lõõmutamine	13
4.2.6	Eksperimendi jaoks valitud tingimused.....	14
4.3	Analüüsimeetodid	14
4.3.1	Aatomjõumikroskoopia	14
4.3.2	Dünaamiline valguse hajumine	15
4.3.3	Raman spektroskoopia.....	16
4.3.4	Röntgenfotoelektronspektroskoopia.....	16
4.3.5	Skaneeriv elektronmikroskoopia	17
4.3.6	UV-Vis spektroskoopia: valguse läbilaskvus ja difuusne peegeldumine	18
5	Eksperimentaalne osa	19
5.1	Sünteesis kasutatud vahendid ja kemikaalid	19
5.2	Nanoosakeste ja nende kilede valmistamine.....	21
5.2.1	Nanoosakeste süntees	21
5.2.2	Metanooli osakaalu määramine AZO pastas	21
5.2.3	Dispersioonide valmistamine	22
5.2.4	Kilede valmistamine	22
5.3	Karakteriseerimine	22
6	Tulemused ja analüüs	24
6.1	Dispergeeriva solvendi valimine.....	24
6.2	DLS mõõtmised	24

6.3	Skaneeriv elektronmikroskoopia.....	27
6.4	Optiline mikroskoopia.....	28
6.5	Läbilaskvus ja difuusne peegeldumine	29
6.6	Kile paksus ja pinnakaredus.....	34
6.7	Röntgenfotoelektronspektroskoopia	36
6.8	Kristallfaasi määramine	38
6.9	Tulemuste ülevaade.....	39
7	Kokkuvõte	40
8	Tänuavaldused.....	41
9	Kasutatud kirjandus	42
10	Kasutusõigus.....	46
11	Summary.....	47

2 Töös kasutatud lühendid ja eestindused

AFM – aatomjõumikroskoopia

AZO – alumiiniumiga dopeeritud tsinkoksiid

DLS – dünaamiline valguse hajumine

impulsslasersadestamine – ingl. k *pulsed laser deposition*

ITO – tinaga dopeeritud indiumoksiid

juhusüsinik – ingl. k *adventitious carbon*

katoodkaarlahendussadestamine – ingl. k *cathodic arc deposition*

keskmine hüdrodünaamiline läbimõõt – ingl. k *intensity weighted mean hydrodynamic size*

magnetrontolmustamine – ingl. k *magnetron sputtering*

pihustuspürolüüs – ingl. k *spray pyrolysis*

SEM – skaneeriv elektronmikroskoopia

TCO – läbipaistev elektrit juhtiv oksiid, ingl. k *transparent conducting oxide*

UV – ultraviolettkiirgus

vis – ingl. k *visible* sõna lühend, eesti k nähtav valgus.

vurrkatmine – ingl. k *spin coating*

XPS – röntgenfotoelektrospektroskoopia

3 Sissejuhatus

Alumiiniumiga dopeeritud tsinkoksiid (AZO, ka ZnO:Al ja Al-ZnO) on läbipaistev juhtiv oksiidmaterjal, mida saab kasutada näiteks päikesepaneelides ja elektroonikaseadmetes elektroodkilena. Praegu rakendatakse nendes valdkondades peamiselt tinaga dopeeritud indiumoksiidi (ITO), mis on aga indiumi vähesuse tõttu maailmas kallis. Alumiinium ning tsink on jällegi üldkasutatavad odavad metallid. Seepärast pakub ITO asendamine AZO-ga tööstusele suurt majanduslikku huvi.

Käesolevas lõputöös uuriti heade optiliste omadustega AZO kilede valmistamist lihtsa aparatuuri ja odavate lähteainete abil. Kasutati kaheetapilist protsessi: esiteks sünteesiti AZO nanoosakesed, teiseks valmistati nanoosakeste dispersioonist vurrkatmise meetodil AZO kile. Kaheetapiline protsess võimaldas vältida kõrgete temperatuuride ning vaakumkeskkonna tarvitamist, mis on alternatiivsete tootmisviiside korral tavalised. Niisugune lähenemine on kuluefektiivne ja lihtsustab protsessi võimalikku ülesskaleerimist suuremahulise tootmise tarbeks.

Eksperimentaalses osas katsetati seeria stabiliseerivate alküülamiinide mõju AZO kilede omadustele. Uurimisküsimused, millele vastust otsiti olid:

- Kas leidub stabiliseeriv amiin, mille puhul esineb dispersioonis kõige vähem aglomeraate ja saadakse parima optilise läbilaskvusega kile?
- Kas leidub stabiliseeriva amiini kontsentratsioon, mille korral esineb dispersioonis kõige vähem aglomeraate ja saadakse parima optilise läbilaskvusega kile?
- Kas dispersiooni stabiliseeriva amiini liigist või kontsentratsioonist sõltub saadava kile difuusne peegeldumine, optiline läbilaskvus või pinnakaredus?

Töö uudsus seisnes mitmete sarnaste amiinide mõju määramises ja võrdlemises. Teised autorid on varem eksperimenteerinud AZO nanoosakeste sünteesitingimustega, kile töötlemisega, mitmesuguste dispersioone stabiliseerivate lisanditega. Erinevad uurimisrühmad on kasutanud stabiliseerivate ainetena alküülamiine. Siiski pole erinevate alküülamiinide kasutamist hea optilise läbilaskvusega AZO nanoosakestest kile valmistamisel varem võrdlevalt uuritud.

4 Valdkonna ülevaade

4.1 Läbipaistvad elektrit juhtivad oksiidmaterjalid

4.1.1 Läbipaistvate elektrijuhtide tööpõhimõte

Päikesepaneelide ja elektroonikaseadmete ekraanide üheks olulisimaks komponendiks on läbipaistvad elektrit juhtivad elektroomaterjalid. Arvestades nende tehnoloogia-valdkondade pidevat kasvu, on maailmas suur nõudlus uute ja paremate läbipaistvate elektrijuhtide arendamise ja rakendamise vastu [1]. Teadupärast on parima elektrijuhtivusega materjalid metallid, kuid need ei ole valgust läbilaskvad. Teisalt on paljud keraamilised materjalid läbipaistvad, ent suure keelutsooni laiuse tõttu isolaatorid. Samas leidub korruga elektrit juhtivaid ja läbipaistvaid keraamilisi materjale, millest tuntuimad põhinevad indiumoksiidil (In_2O_3), tinaoksiidil (SnO_2) ja tsinkoksiidil (ZnO). Neid nimetatakse läbipaistvateks juhtivateks oksiidideks, lühendiga TCO (ingl. k *transparent conducting oxide*) [2].

Elektrijuhtivus tekib kui materjalis on piisavalt kõrge vabade laengukandjate kontsentratsioon ja mobiilsus. Vabu laengukandjaid võivad tekitada lisandaatomid ning võredefektid. Üldjuhul on TCO-des laengukandjate mobiilsus madal, mis tähendab, et juhtiva keraamilise materjali valmistamiseks on oluline vabade laengukandjate arvukust tõsta [2]. Näiteks saadakse juhtivat tsinkoksiidi, dopeerides seda galliumi, alumiiniumi või indiumi aatomitega, millega kaasneb n-tüüpi juhtivus [3]. Alumiiniumi korral asendavad Al^{3+} katioonid kristallvõres Zn^{2+} katioone, tekitades vabu elektrone, mis säilitavad elektrilaengute tasakaalu materjalis [1]. Võredefektid – vakantsid ning sisendaatomid – põhjustavad kõrvalekaldeid materjali koostise stöhhiomeetrilisusest ja suurendavad seeläbi samuti vabade laengukandjate arvu. Defektid tekivad nii iseeneslikult (entroopia tõttu) kui ka kunstlikult, näiteks materjali töötlemisel gaasilise vesinikuga, mis põhjustab hapniku vakantside moodustumise [1]. Praegusel ajal on tõenäoliselt toodetavate TCO-de elektrijuhtivus kaks suurusjärku madalam kui metallilisel vasel, kuid see on siiski piisav praktilistes rakendustes kasutamiseks [2].

4.1.2 Peamiste läbipaistvate juhtivate oksiidide, AZO ja ITO, võrdlus

Kõige laialdasemalt kasutatavad läbipaistvad juhtivad oksiidmaterjalid on tinaga dopeeritud indiumoksiid ehk ITO ja alumiiniumiga dopeeritud tsinkoksiid ehk AZO. Mõlemast materjalist saab valmistada optilises piirkonnas kõrge läbilaskvusega kilesid, kuid

ITO elektrit juhtivad omadused on kõrgema laengukandjate kontsentratsiooni ja mobiilsuse tõttu paremad kui AZO-l. ITO peamiseks puuduseks on kõrge hind, mis tuleneb indiumi vähesusest [4]. Vastukaaluks on tsink väga levinud metall. Nimelt on indiumi osakaal maakoores 0,1 ppm, tsingi osakaal aga 132 ppm [2, 5]. Siiski kasutatakse TCO materjalidest endiselt kõige laialdasemalt ITO-t [6]. On aga ennustatud, et peagi kaalub AZO tootmise odavus üles mõnevõrra halvema elektrijuhtivuse ning AZO tõuseb kõige eelistatumaks läbipaistvaks juhtivaks oksiidmaterjaliks [7].

Lisaks hinnale on AZO eelis ITO ees lihtsam keemiline töödeldavus [7]. AZO kilesid saab edukalt lahjade hapete, näiteks HCl, lahustega pinna karestamiseks söövitada. Niisuguseid pindu kasutatakse päikesepaneelide sisestruktuuris, et suurendada valguse lõksustumist, mille arvelt tõuseb paneelide efektiivsus [8].

Nii elektroonikaseadmeid kui ka päikesepaneelide proovitakse arendada painduvatele alusmaterjalidele tõstmaks kasutajamugavust ja lihtsustamaks tootmist. On leitud, et selliste lahenduste jaoks sobivad kõige paremini amorfseid TCO-d [1]. Tavapärane polükristalliline struktuur vähendab kristallide piirpindade tõttu laengukandjate mobiilsust. Samuti on niisugune materjal ebahomogeensem. Amorfse AZO ning ka ITO valmistamine on keeruline: ZnO põhiste materjalide puhul sõltub see suurel määral sünteesi tingimustest, In₂O₃-st valmistatud amorfseid kilesid saab eritingimustel valmistada, kuid need kristalliseeruvad ligikaudu 150 °C juures. Tüüpilised ITO tööstusliku tootmise protsessid eeldavad omakorda kuumutamist 200...300 °C-ni ja seega on saadav materjal polükristalliline. On leitud, et indiumi või indiumi ja galliumiga dopeeritud ZnO-st on amorfse materjali valmistamine kergem kui AZO-st või ITO-st. Seetõttu on amorfse AZO ning ITO uurimine tagaplaanile jäänud [2].

4.1.3 Erinevate TCO valmistamismeetodite võrdlus

Läbipaistvaid elektrit juhtivaid oksiidmaterjale kasutatakse õhukeste kilede kujul, et tagada hea valguse läbilaskvus. Tööstuses valmistatakse kilesid peamiselt vaakumkeskkonda vajavate meetodite abil, sest need võimaldavad toota ühtlaste omadustega kilesid. Esimesed vaakummeetodid võeti kasutusse juba 1950-ndatel aastatel ja on seepärast hästi sissetöötatud. Alternatiivne lahendus on kasutada atmosfäärirõhul vedelikukeskkonnas läbiviidavaid tootmismeetodeid. Vedelikmeetodite puhul rakendatakse lihtsamat aparatuuri ning tootmise skaleerimine on hõlpsam. Teisalt on tarvitavad kemikaalid, lisandid ja lahendused

kulukamad kui vaakummeetodites kasutatavad lähteained, mistõttu on vedelikmeetodid alles arendamisjärgus [1]. Üldine eesmärk läbipaistvate elektrodide vallas on välja töötada masstootmise kõlbulik pidevprotsess [9]. Läbipaistvate grafeenelektrodide tootmises tehti selles suunas juba 2010. aastal suur samm kui valmistati 30-tollise diagonaalmõõtmega polümeersubstraadil grafeenkile [10].

Levinuimad AZO valmistamise vaakummeetodid on magnetrontolmustamine [9, 11, 12, 13] ja impulsslasersadestamine [6, 14, 15]. Magnetrontolmustamine võimaldab kasvatada väga ühtlaseid kilesid korruga kuni 10 m² suurustele substraatidele, kuid aparadi töötingimused (nt inertgaasi voolukiirus, tööpinge, magnetvälja ühtlus) peavad olema täpsel reguleeritud [16]. Impulsslasersadestamine on kergemini optimeeritav, ent kilede kasvukiirus on oluliselt aeglasem. Kilede lähtematerjaliks tarvitatakse sobiliku koostisega keraamilisi [16] või pulbrist pelletiks pressitud [6] sihtmärke, mille valmistamine on lihtne. Harvemini kasutatakse alalisvooluga katoodkaarlahendussadestamise meetodit, mille eeliseks võrreldes eelnevatega on suurem kilede kasvukiirus, puuduseks aga madalam kile kvaliteet. Ka siin saab lähteaineks tarvitada valmis kujul soetatavaid odavaid materjale [17]. Kaarlahendusega kaasneb kõrge temperatuur, mis tähendab, et see meetod ei sobi kokku painduva elektroonika tootmiseks kasutatavate polümeersubstraatidega, erinevalt näiteks magnetrontolmustamisest [9].

Üks menukaimaid vedelikukeemia meetodeid on pihustuspürolüüs, kus suruõhu või ultrahelipihusti abil pritsitakse elektriliselt kuumutatavale substraadile lähtekemikaalide lahus. Kuumal alusel lahusti aurustub ja kemikaalid lagunevad termiliselt, moodustades kile. Alumiiniumiga dopeeritud tsinkoksiidi valmistamiseks piisab, kui pihustatavas lahuses on lahustatud sobivas vahekorras tsingi ja alumiiniumi termiliselt lagunevaid soolasid [7, 18, 19]. Pihustuspürolüüsi meetodil saab madalate kuludega katta suure pindalaga substraate [7]. Tavaliselt kasutatakse soolade lagundamiseks üles 400 °C küündivaid temperatuure [18, 19], mis välistab antud meetodi kasutamise polümeersubstraatidega.

Teine vedelikukeemia meetodite haru põhineb eelnevalt sünteesitud nanoosakeste dispersioonide kasutamisel. Harilikult valmistatakse osakesed vesi- [20] või alkoholikeskkonnas [21] soolade termilise lagundamise teel. Sageli kasutatakse samu lähtesoolasid, mida pihustuspürolüüsiski (näiteks tsinkatsetaat Sahay *et al.* pürolüüsis [19] ja Šutka *et al.* nanosünteesis [21]). Kilede valmistamiseks kantakse nanoosakesed koos solvendiga alusmaterjalile ja kuivatatakse. Paljud solvendid on kergesti lenduvad ning

kuivatamiseks piisab toatemperatuurist. Lähtedispersiooni substraadile kandmiseks kasutatakse mitmesuguseid meetodeid: vurrkatmist [22, 23, 24, 25], pealetilgutamist [26, 27], substraadi dispersiooni sisse kastmist [28, 26]. Pasquarelli *et al.* sõnul on vurrkatmine kõrge korratavuse tõttu siin nimetatud nanoosakeste kilede valmistamise meetoditest laboriuuringute jaoks kõige sobilikum. Masstootmise jaoks sobiks aga kõige paremini lintvalu: protsess, kus substraat jookseb mööda konveierit, sellele kantakse lahust ja kile paksus vormitakse kui konveier läbib vajaliku kõrgusega pilu [1].

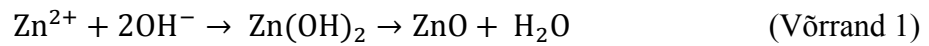
4.2 Alumiiniumiga dopeeritud tsinkoksiid

4.2.1 AZO kasutusalasid

Elektrit juhtivat AZO-t on kasutatud alates lihtsast antistaatilisest kattest [7] kuni vedelkristallekraani [29] ja valgusdiodi [15] elektrodini. Samuti on leitud, et see on rakendatav metanooliaurude sensorina [19], läbipaistva piesoelektrilise sensorina [21] ning läbipaistva termoelektrikuna [13]. Buonsanti *et al.* sõnul oleks mõistlik kasutada nanoosakestest valmistatud AZO kilesid oma suure eripindala tõttu elektrokroomsetes aknakatetes, päikesepaneelides ja biosensorites [30]. Janotti *et al.* sõnul võib AZO leida rakendust ka transistorides kui õnnestub ZnO stabiilne p-tüüpi dopeerimine [3]. Kasutades koos n-tüüpi AZO-t ja p-tüüpi ZnO-d, saaks luua läbipaistvaid transistore, seega ka läbipaistvaid elektroonikaseadmeid (nt nutiprillid).

4.2.2 AZO nanoosakeste sünteesimine

Puhta või alumiiniumiga dopeeritud tsinkoksiidi nanoosakeste sünteesimiseks kasutatakse peaaegu eranditult hüdrotermilise lagundamise meetodit, mida kirjeldasid Womelsdorf *et al.* Selle kohaselt lahustatakse esmalt tsiingi ühend alkoholis või alkoholi ja vee lahuses. Seejärel lisatakse alust, mis tsiingi hüdrolüüsib. Segu mõõdukal kuumutamisel tekib ajapikku valge sade, mis koosneb monodisperssetest nanoosakestest. Sadenenud nanoosakesed saab reaktsioonijääkidest puhastada solvendi dekanteerimise ja kasutatud lahusti puhtaga asendamise läbi [31]. ZnO keemiline tekkereaktsioon hüdrolüüsumise vaheetapi kaudu on järgnev [32, 33]:



Pacholski *et al.* sünteesisid Womelsdorfi õpetuse põhjal lahtises reaktsioonikolvis 3 nm läbimõõduga ZnO nanoosakesi, kasutades tsingi lähteainena tsinkatsetaat dihüdraati, lahustiks metanooli ja aluseks kaaliumhüdroksiidi ning kuumutades reaktsioonisegu kaks tundi 60 °C juures [34]. Mitmed autorid hakkasid aluselise hüdrolüüsist lähtudes valmistama nanovardaid. Harnack *et al.* leidsid, et kui pikendada Pacholski *et al.* sünteesi pikkust kolmele päevale, saadakse 200...300 nm pikkuseid 15...30 nm läbimõõduga nanovardaid [35]. Cheng *et al.* lahustasid tsinkatsetaadi ja aluse metanoolis, kuumutasid lahust autoklaavis 150 °C juures 24 tundi ning said nanovardaid [36]. Li *et al.* sünteesisid ZnO nanovardaid ja -traate samuti autoklaavimise teel, kuid vesikeskkonnas temperatuuril 140 °C [37]. Sun ja Stirringhaus leidsid, et Pacholski *et al.* katsetingimusi kasutades saab mõne tunniga kasvatada 6 nm läbimõõduga nanosfääridest nanovardaid, kui reaktsioonisegu lahusti ära aurutamise teel kontsentreerida [23]. Tsinkoksiidi nanovarraste ja nanosfääride alumiiniumiga dopeerimiseks lahustati koos tsinkatsetaadi dihüdraadiga alumiiniumnitraat nonahüdraati [21, 27, 38], millele järgnes kuumutamine, nagu puhta ZnO valmistamise korral.

Buonsanti töörühm kasutas AZO nanoosakeste sünteesimiseks meetodit, kus alumiiniumi ja tsingi soolasid lagundati oktadetseenis temperatuuridel 230-260 °C, mis on oluliselt kõrgem kui Womelsdorfi aluselise hüdrolüüsi meetodi korral. Samuti pidid Buonsanti *et al.* tekitama reaktsioonianumasse vedeliku kohale inertgaasi keskkonna [30]. Khan *et al.* lahustasid vees tsinkatsetaadi, alumiiniumnitraadi ja sidrunhappe ning kuumutasid segu 80 °C juures. Saadi hinnanguliselt 15...32 nm läbimõõduga AZO osakesed [39], mis on oluliselt suuremad kui teiste autorite poolt teatatud < 10 nanomeetrised osakesed aluselise hüdrolüüsi kasutades.

Kirjanduse põhjal leiti, et AZO aluseliseks sünteesiks piisab lihtsast aparatuurist ja madalatest temperatuuridest. Uuriti ka publikatsioonides kasutatud kemikaalide ja solventide hindu ülemaailmse keemiafirma Sigma-Aldrich kataloogides. Selgus, et tegu on üpriski odavaid lähteaineid (jaemüügi kilo või liitrihinnad valdavalt alla 20 €) vajava sünteesiga. Järelikult ei ole AZO aluselise hüdrolüüsi kaudu sünteesimisel probleemiks kemikaalide kõrge hind, mida Pasquarelli *et al.* [1] on nimetanud vedelikumeetodite puuduseks võrreldes vaakummeetoditega. Suuremahulises tootmises võiks kaaluda ka solventide taaskasutamist, mis alandaks kulusid veelgi.

4.2.3 Alumiiniumiga dopeerimise määr ja kile elektrijuhtivus

Selleks, et AZO kile oleks võimalikult hea elektrijuhtivusega, tuleb seda dopeerida optimaalse koguse alumiiniumiga. Madala alumiiniumi kontsentratsiooni korral paraneb dopandi koguse suurenemisega ka juhtivus, sest vabade laengukandjate hulk kasvab. Kui alumiiniumi kogus liiga suureks muutub, hakkab kile takistus taas kasvama, kuna tekivad neutraalsed Al_2O_3 saarekesed, mis takistavad laengukandjate liikumist [7]. Publikatsioonidest selgus, et AZO kilede juhtivuse sõltuvus alumiiniumi lisandi määrast ei olnud erinevatel meetoditel valmistatud kilede puhul sama.

Mamat *et al.* uurisid aluselise hüdrolüüsi teel sünteesitud nanoosakestest vurrkatmise meetodil valmistatud AZO kilesid, mille dopeerimise määr oli 0...3 aatomprotsenti alumiiniumit. Leiti, et madalaima takistusega oli 1% alumiiniumi osakaaluga kile. Röntgendifraktsioonanalüüsi abil tuvastati defektide teke kiledes, kui lisandi osakaal oli 2% ja 3%, mis seletas ka kile takistuse suurenemist [22]. Ravichandran *et al.* kasutasid AZO kilede saamiseks pihustuspürolüüsi. Erinevate dopeerimise määradega kiledest oli madalaima takistusega kolme aatomprotsendi ulatuses alumiiniumiga dopeeritud kile [7]. Kodu *et al.* impulsslasersadestatud AZO kilede katseseerias näitas madalaimat takistust 4,3 aatomprotsendilise alumiiniumi määraga kile [6].

4.2.4 AZO disperseerimiseks kasutatud aineid

Nanoosakesteks nimetatakse alla 100 nm läbimõõduga materjaliosakesi. Nii väikeste objektide vedelikukeskkonda viimisel juhtub teatud tingimustel, et solvendiefektide ja Browni liikumise tõttu ei sadene need vedelikust gravitatsioonijõu mõjul välja, vaid moodustavad stabiilse kolloidlahuse ehk dispersiooni [40]. AZO kilede valmistamine vedelikumeetodite abil põhineb stabiilsete dispersioonide kasutamisel. Seepärast on mitmed autorid tegelenud erinevate stabiilsete kolloidide teket soodustavate lisandainete rakendamisega.

Rhodes *et al.* uurisid ZnO nanoosakeste kilesid, mis olid dispersioonidest vurrkatmise teel valmistatud. Autorid leidsid, et oluline oli kasutada dispersioone stabiliseerivaid aineid, kuna vastasel korral hakkasid nanoosakesed agregeeruma ja saadi ebahomogeenseid kilesid. Nende sõnul olid kõige sobilikumad lisandained 1-butüülamiin ja 1-pentüülamiin, mis kinnitusid osakeste pinnale ja käitusid ligandina. Amiinide kinnitumist näidati infrapunaspektroskoopia abil [41]. Samale järeldusele jõudsid Kaneko *et al.*, kes kasutasid pealetilgutamise meetodit isopropüülamiiniga stabiliseeritud AZO dispersioonidest kilede

valmistamiseks. Amiini seondumist nanoosakestega demonstreeriti samuti infrapunaspetskoopia abil [42].

Stabiliseerijana on edukalt kasutatud ka n-oktüülamiini ja n-etüülmetüülamiini [25], monoetanoolamiini [22], dietanoolamiini [28]. Shi tööühm dispergeeris liitiumiga dopeeritud ZnO nanoosakesi trimetoksisilaani ($-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ funktsionaalrühmaga süsivesinik) abil etanoolis, saades tugevalt luminesseeruvaid kvantpunkte [43]. Mispelon *et al.* leidsid, et ZnO nanoosakesi saab katta ka tioolidega ($-\text{SH}_2$ funktsionaalrühmadega süsivesinikud), kuid need põhjustavad osakeste agregeerumist. Autorid arvasid, et sel viisil on võimalik luua päikesepaneelide sisestruktuuridesse hajutavaid klastreid, mis ei laseks kiirgusel paneelist välja hajuda ning tõstaks seeläbi nende efektiivsust [24].

4.2.5 AZO kilede lõõmutamine

Teadusartiklites on näiteid AZO kilede sünteesijärgsest lõõmutamisest nii vaakum kui ka vedelikmeetodite korral. Järeltöötusega saavutati kile takistuse vähenemist [7, 38, 42], pinnakareduse alanemist [11], kristalliitide kasvu [26] ja valguse läbilaskvuse tõusu [7, 42]. Kasutati erinevaid kuumutamise kestusi ja temperatuure, näiteks 30 minutit 300, 600 ja 900 °C juures [11], 60 minutit 400, 650, 750, 850 °C juures [28] või 90 minutit 240 või 450 °C juures [42]. Kahes töös juhiti lõõmutamise ajal kile pinnale vesinikku sisaldavat gaasisegu [38, 42]. Kõik autorid järeldasid, et järeltöötusega kaasnes kilede kristallilisuse suurenemine.

Lisaks märkisid Kaneko *et al.*, et termotöötusel hakkasid sfäärilised AZO nanoosakesed kokku paakuma. Lõõmutatud kile takistus alanes kaks suurusjärku võrreldes järeltöötlemata kilega [42]. Wang *et al.* leidsid, et defektide hulk kiles vähenes lõõmutamistemperatuuri tõustes [28]. Ding *et al.* töös alanes kile pinnakaredus 300 °C juures lõõmutamisel, aga suurenes kui lõõmutati temperatuuril 600 või 900 °C [11]. Kahes töös [7, 42] saavutati kilede järeltöötusega parem valguse läbilaskvus. Kahjuks ei võrreldud üheski töös järeltöötlust koos ja ilma vesiniku pealevooluta, ega hinnatud selle mõju. Üldistavalt võib öelda, et kõik järeltöötlust kasutanud autorid rakendasid kõrgeid temperatuure, mis ei sobi kokku painduvate polümeeralustega, mida eelistatakse masstootmises pruukida.

4.2.6 Eksperimendi jaoks valitud tingimused

Alumiiniumiga dopeeritud tsinkoksiid on mitmete potentsiaalsete kasutusalaadega läbipaistev juhtiv oksiidmaterjal. Selle eelis peamise konkureeriva materjali, tinaga dopeeritud indiumoksiidi, ees on madalam hind. Lisaks võiks rahalist kokkuhoidu suurendada vedelikukeskkonnas läbiviidav AZO kilede valmistamine. Nendel põhjustel otsustati hakata uurima sfääriliste AZO nanoosakeste dispersioonidest kilede valmistamist vedelikumeetodil.

Nanoosakeste sünteesimiseks valiti antud töös Pacholski *et al.* [34] poolt ZnO sünteesimiseks kasutatud meetod. Tsinkoksiidi dopeerimiseks alumiiniumiga otsustati kasutada alumiiniumnitraati Mamat *et al.* [22] eeskujul nende poolt välja toodud madalaimat kile takistust lubaval dopeerimise määral (1 aatomprotsent). Tuginedes tööruhma varasematele kogemustele AZO uurimisel [21], valiti reaktsiooniajaks 72 tundi, et võimaldada lähteainete täielikku üleminekut nanoosakesteks. Kuna Sun ja Sirringhaus olid leidnud, et solvendi aurustumine nanoosakeste sünteesi käigus soodustab nanovarraste kasvu [23], leiti et reaktsioonikolb tuleb varustada jahutiga, mis solvendiaurud tagasi vedelikuks kondenseeriks.

Nanoosakeste dispersioonide valmistamiseks otsustati stabiliseerijatena kasutada alküülamiine, kuna neid on mitmete autorite töödes edukat rakendatud. Samas leiti, et sobiliku amiini liik tuleb eksperimentaalselt välja selgitada. Selleks valiti neli erineva süsinikahela pikkusega primaarset alküülamiini, mida testida (vt peatükk 5.1, Joonis 1). Dispersioonidest kilede valmistamiseks otsustati kasutada vurrkatmist analoogselt mitmetele kirjanduses leitud näidetele.

4.3 Analüüsimeetodid

Alljärgnevalt on lühidalt selgitatud töös kasutatud AZO nanoosakeste, dispersioonide ja kilede omaduste karakteriseerimiseks kasutatud analüüsimeetodeid, nende tööpõhimõtteid ning mõõtmisel saadavat infot.

4.3.1 Aatomjõumikroskoopia

Aatomjõumikroskoopia (AFM) on teravikmikroskoopia liik, mis võimaldab uurida objektide pindade profiili, kasutades mõnekümne nanomeetrise läbimõõduga teravikku.

Teravikku lähendatakse objektile, kuni nende vahel tekib interaktsioon. See põhjustab konsooltala paindumise, mis registreeritakse tagasisidesüsteemi abil (harilikult laserkiire peegeldumisnurga muutuse jälgimise teel). Skaneerides teravikuga üle pinna, saab koostada sellest topograafilise kaardi ehk mikroskoobipildi. Sobilike tingimuste korral võimaldab AFM saavutada aatomlahutust. Erinevalt mitmest konkureerivast mikroskoopia meetodist, ei pea objekt olema vaakumis ega juhtima elektrit. Pinna skaneerimiseks nihutatakse kas uuritavat objekti või mõõtesensorit piesoelektriliste kristallide abil. Sageli viiakse teraviku lähendamine läbi niinimetatud koputusmeetodiga, mis tähendab, et konsooltala pannakse võnkuma oma resonantssagedusel ning viiakse distantsile, kus tekib võnkeamplituudi miinimumi lähedal teraviku ning pinna vahel interaktsioon. Koputusmeetodi heaks küljeks loetakse, et teraviku ostsilleerimisega pinna lähedal on minimeeritud füüsilise kontakti esinemise võimalus ja seeläbi teraviku saastumine uuritava materjaliga [44].

4.3.2 Dünaamiline valguse hajumine

Dünaamiline valguse hajumine (DLS) on vedelikes disperseerunud materjaliosakeste hüdrodünaamilise diameetri määramise meetod. Meetod põhineb osakeste Browni liikumise ehk juhusliku liikumise mõõtmisel. On teada, et väiksemate osakeste Browni liikumise kiirus vedelikus on vähemate solvendimolekulidega toimuvate põrgete tõttu suurem kui suurematel osakestel. Eksperimendis valgustatakse proovi laserkiirgusega. Eri osakestelt lähtuv hajunud kiirgus interfereerub, tekitades heledate ja tumedate piirkondadega hajumispildi. Registreerides uuritavalt proovilt hajunud valguse lühikese ajalise intervalliga, saab hajumispildil esinevate muutuste alusel tuvastada osakeste suuruse dispersioonis, sest suurte osakeste hajumispilt muutub aeglasemalt kui väikestel osakestel. Hüdrodünaamilise diameetri ($d(H)$) arvutus põhineb Stokes'i-Einstein'i võrrandil:

$$d(H) = (k T)/(3 \pi \eta D) \quad (\text{Valem 1}).$$

Hajumispildi intensiivsuse ajalist muutumist analüüsides saab arvutada difusioonikoefitsendi (D). Eksperimendi temperatuur (T) on määratud termostabiliseeritud mõõtekambri kasutamisega. Harilikult võetakse dispersiooni viskoossuse (η) väärtuseks kasutatava solventi viskoossus eksperimendi temperatuuril. Teades Boltzmanni konstandi (k) ja π väärtust, saab hüdrodünaamilise diameetri välja arvutada. Arvutusmeetod eeldab, et mõõdetavad osakesed on sfäärilise kujuga.

Erinevaid matemaatilisi mudeleid kasutades on võimalik hajumispiltidelt saadava info põhjal hinnata osakeste suurusjaotust. DLS meetodil saadud hajumise intensiivsuse põhise jaotuse alusel on võimalik arvutada ka osakeste ruumalaline ning arvuline jaotus. Polüdispersse proovi korral tuleb valida põhjendatud osakeste suuruse esitusviis. Näiteks olukorras, kus dispersioonis on võrdsel arvul 5 nm ja 50 nm diameetriga osakesi, erineb neile vastava mõõdetud signaali intensiivsus miljon korda, sest Rayleigh lähenduse kohaselt sõltub hajunud kiirguse intensiivsus läbimõõdu kuuendast astmest [45]. DLS meetodi eelis AFM või SEM ees on võimalus analüüsi läbi viia dispersiooni loomulikus keskkonnas. Lisaks on proovi ettevalmistamine (lahjendamine vajalikule kontsentratsioonile) lihtsam ning mõõtmise sooritamine kiirem.

4.3.3 Raman spektroskoopia

Raman spektroskoopia on mittedestruktiivne analüüsimeetod, kus uuritakse materjalilt mitteelastselt hajunud valgust. Ainet kiiritatakse intensiivse monokromaatse valgusega, mille saamiseks kasutatakse lasereid. Valdav osa primaarkiirgusest hajub mõõteobjektilt ilma lainepikkuse muutuseta, kuid väike osa (hinnanguliselt üks footon miljonist) hajub algsest kiirgusest erineval lainepikkusel. Hajunud kiirguse lainepikkuse ja intensiivsuse põhjal koostatakse spekter, millelt on välja filtreeritud primaarkiirguse spektriosa. Spektri interpreteerimiseks kasutatakse ulatuslikke andmebaase ja sel meetodil on võimalik saada infot nii aine elementkoostise, keemilise oleku kui ka kristallfaasi kohta. Analüüsida saab tahkiseid, vedelikke ja gaase. Proovid ei vaja harilikult ajakulukat ettevalmistust. Raman spektroskoopia peamine murekoht on mõõteobjekti fluorestsents, mis häirib sageli analüüsi. Fluorestsentskiirguse lainepikkus erineb primaarkiirguse lainepikkusest, seega ei filtreerita kiirgust koos primaarkiirgusega välja [46].

4.3.4 Röntgenfotoelektron-spektroskoopia

Röntgenfotoelektron-spektroskoopia (XPS) on analüüsimeetod, milles eksponeeritakse materjali röntgenkiirgusele ja analüüsitakse aatomitest kiirguse mõjul välja löödud fotoelektronide kineetilisi energiasid (E_K). Kuivõrd eksperimendis on teada kasutatava röntgenkiirguse kvandi energia ($h\nu$), elektroni väljumistöö (W) on varasemalt määratud ja välja löödud fotoelektroni kineetiline energia detekteeritakse, saab nende vahe kaudu välja arvutada elektroni seoseenergia (E_B) [47]:

$$E_B = h\nu - (E_K + W) \quad (\text{Valem 2})$$

Seoseenergia suurus sõltub sellest, milliselt keemilise elemendi elektronorbitaalilt fotoelektron pärineb, seetõttu võimaldab XPS meetod elementkoostise määramist. Lisaks saab tuvastada ka keemilist olekut ehk keemiliste sidemete olemasolu: side moodustub elektronorbitaalide jagamise teel, mis põhjustab muutuse elektronide seotuses tuumaga. Seeläbi on võimalik määrata näiteks metallide oksüdatsiooniastet [44].

XPS spektri koostamisel kannavad kasulikku infot täiendavate energiakadudeta detektorisse jõudnud elektronid, millest joonistuvad välja teravad spektrijoone maksimumid. Mitteelastselt hajunud elektronide signaal moodustab tausta [47]. Tõenäosus, et fotoelektron jõuab detektorisse ilma mitteelastse hajumise toimumiseta on seda väiksem, mida sügavamalt elektron pärineb, mistõttu kirjeldab XPS analüüs ainult materjali pindmist umbes 10 nm paksust kihti. Selleks, et fotoelektronid ei hajuks täiendavalt mõõtekeskkonnas olevatel gaasimolekulidel, peab mõõtekamber olema kõrgvaakumis ($\leq 10^{-9}$ mbar) [44]. Järelikult peavad uuritavad objektid olema vaakumit taluvad. Samuti peavad nad juhtima elektrit, et objekt elektriliselt maandada.

4.3.5 Skaneeriv elektronmikroskoopia

Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM) on kuni 1 nm suurust lahutusvõimet pakkuv mikroskoopia liik, kus objekti uuritakse sellele suunatud elektronide voo abil (nimetatakse primaarkiirguseks) ja detekteeritakse sellelt tagasi peegeldunud või hajunud elektrone (nimetatakse sekundaarkiirguseks). Elektronide voog tekitatakse elektronkahuri abil, millest lähtuv primaarkiirgus kiirendatakse 1...30 keV energiani ja koondatakse objektile, kasutades elektromagneetilisi läätsi. Sedasi tekitatakse vaid mõne nanomeetrise läbimõõduga elektronide kimp, mida saab elektromagneetiliste mähiste abil suunata objekti erinevatesse punktidesse. Niiviisi rasterdatakse üle objekti pinna ja salvestatakse sellest pilt. Eri punktidest lähtuva sekundaarkiirguse intensiivsus sõltub objekti pinna reljeefist ja elementkoostisest, mistõttu on saadav pilt kontrastne ja sarnaneb mustvalgele fotole. Objekti topograafiat on võimalik uurida, muutes mõõtmiste vahel objekti kaldenurka. Mõõtmisi tuleb läbi viia vaakumi tingimustes, sest vastasel juhul ioniseeriks elektronide voog teele jäävaid gaasimolekule, mis segaks analüüsi. See tähendab, et uuritav objekt peab olema vaakumit taluv. Samuti peab objekt suutma elektrit juhtida, et maandada elektronidega pommitamisega kaasnev elektrilaeng [48].

4.3.6 UV-Vis spektroskoopia: valguse läbilaskvus ja difuusne peegeldumine

UV-Vis spektroskoopia on valguse ja aine interaktsiooni uuriv analüüsimeetod. Peamised nähtused, mis kiirguse ja aine vastasmõju korral aset leiavad, on neeldumine, hajumine ja peegeldumine. Nende protsesside ulatust määratakse, võrreldes omavahel algse pealelangeva kiirguse intensiivsust (I_0) ainega interakteerunud kiirguse intensiivsusega (I). Harilikult väljendatakse kiirguste erinevust nende vahelise suhtena protsentides. Läbilaskvuse (T) puhul:

$$\% T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (\text{Valem 3})$$

Objekti läbimisel neeldunud kiirguse intensiivsuse saab välja arvutada ka kihi paksuse (d) ja neeldumisteguri (μ) kaudu Beer'i-Bouguer't-Lambert'i seaduse järgi:

$$I = I_0 e^{-\mu d} \quad (\text{Valem 4})$$

Selleks, et uuritava materjali kohta täpsemat infot koguda, mõõdetakse huvipakkuva parameetri sõltuvust lainepikkusest (või energiast) ehk spekter [49].

Valguse peegeldumine koosneb kahest komponendist: spekularsest ja difuusest. Spekulaarseks peegeldumiseks (suundpeegeldumiseks) nimetatakse peegeldumist sama suure nurga all pinnanormaali suhtes, kui on pealelangeva kiirguse langemisnurk. Niisugust peegeldumist näeme peeglite puhul. Difuusne peegeldumine toimub paljude erinevate nurkade all, mis erinevad pealelangeva kiirguse langemisnurgast. Sedasi peegeldavad matid pinnad. Difuusse peegeldumise mõõtmiseks kasutatakse spektromeetri juures spetsiaalset seadeldist, mida nimetatakse integreerivaks sfääriks. See on valge hästi peegeldava polütetrafluoroetüleeniga kaetud valguse kollektor, mis suunab enamiku objektilt erinevate nurkade all hajunud kiirgusest detektorisse. Ainult difuusse peegelduskomponendi mõõtmiseks on objekt pealelangeva kiire suhtes täisnurga all, mistõttu peegeldub spekulaarne kiirgus primaarkiire sisenemispilu kaudu integreerivast sfäärast välja [50].

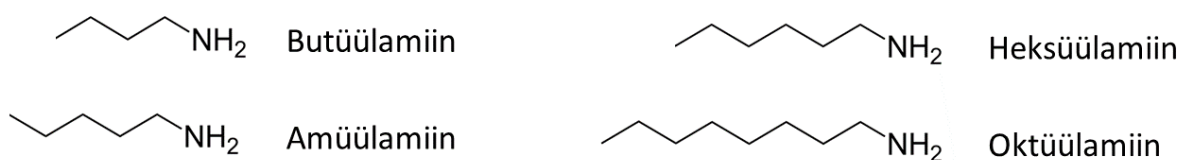
5 Eksperimentaalne osa

5.1 Sünteesis kasutatud vahendid ja kemikaalid

Järgnevatel tabelitel on välja toodud olulised vahendid, mida käesolevas uurimuses kasutati. Selguse huvides on need jaotatud vastavalt kasutusala nelja rühma: kemikaalid (Tabel 1; Joonis 1), sünteesimiseks ja mõõteobjektide valmistamiseks kasutatud aparatuur (Tabel 2), eriotstarbelised laboritarvikud (Tabel 3) ning analüüsiseadmed (Tabel 4). Üldlevinud laboritarvikuid (klaasnõud, süstlad jne) kui mittespetsiifilised vahendid jäeti valimist välja.

Kemikaali nimetus	Tootja määratud puhtusaste	Tootja
alumiiniumnitraat nonahüdraat	≥98%	Sigma-Aldrich
tsinkatsetaat dihüdraat	≥99.0%	Sigma-Aldrich
kaaliumhüdroksiid	90%	Lach-Ner
oktüülamiin	99%	Sigma-Aldrich
heksüülamiin	99%	Sigma-Aldrich
amüülamiin	99%	Sigma-Aldrich
butüülamiin	99.5%	Sigma-Aldrich
metanool	≥99.8%	Sigma-Aldrich
atsetoon	≥99.5%	Sigma-Aldrich
1,2-dikloroetaan	≥99.0%	Sigma-Aldrich
diklorometaan	>99.9%	Rathburn

Tabel 1. Kasutatud kemikaalide loend.



Joonis 1. Nanoosakeste pinna katmiseks kasutatud alküülamiinid.

Seade	Mudeli nimetus	Tootja
analüütiline kaal	ALS 220-4N	KERN
magnetsegajapliit	C-MAG HS 7	IKA
temperatuurikontroller	ETS-D5	IKA
mehaaniline segamismasin	Vortex-Genie 2	Scientific Industries
tsentrifuug	Heraeus Multifuge X1R	Thermo Scientific
ultrahelivann	Elmasonic P 30 H	Elma
ahi	LT 9/11/P330	Nabertherm
vurrkattur	-	füüsika instituudis ehitatud

Tabel 2. Kasutatud aparatuuri loend.

Laboritarvik	Mudeli nimetus	Tootja
automaatpipetid (x 3)	ecopipette (10-100 µl, 100-1000 µl, 1-5 ml)	CAPP
pipetiotsikud	Expell	CAPP
valmistaja poolt eelpuhastatud mikroskoobi klaasalused	plain (76 x 26 x 1 mm)	Marienfeld
monokristallilised poleeritud <100> ränialused	447	University Wafers
10 mm optilise teepikkusega klaasküvetid	6030-OG	Hellma Analytics

Tabel 3. Kasutatud laboritarvikute loend.

Seade	Mudeli nimetus	Tootja
DLS analüsaator	Zetasizer Nano ZSP	Malvern
UV-Vis-NIR spektromeeter	Cary 5000 UV-Vis-NIR	Agilent Technologies
aatomjõumikroskoop	Dimension Edge	Bruker
fotoelektronspektromeeter	SES 100	VG Scienta
Raman spektromeeter	inVia micro-Raman	Renishaw
skaneeriv elektronmikroskoop	Helios NanoLab 600	FEI
optiline mikroskoop	Eclipse E200	Nikon

Tabel 4. Kasutatud analüüsiseadmete loend.

5.2 Nanoosakeste ja nende kilede valmistamine

5.2.1 Nanoosakeste süntees

AZO nanoosakesed sünteesiti vastavalt kirjanduse ülevaate põhjal koostatud sünteesieeskirjale (peatükk 4.2.6). Ümarkolbi mõõdeti 60 ml metanooli, milles lahustati 17,7 grammi tsinkatsetaat dihidraati ja 0,29 grammi alumiiniumnitraat nonahüdraati. Kuna eeskiri nägi ette segu kuumutamist metanooli keemistemperatuuril (64,7 °C), kinnitati katsekolvile püstjahuti, mis metanooliaurud tagasi vedelikuks kondenseeriks. Edasi kuumutati segu mitu tundi õlivannis pidevalt ühtlaselt segades. Samal ajal lahustati 37,1 g metanoolis 10,7 g kaaliumhüdroksiidi (KOH). Kui prekursorsoolad olid reaktsioonikolvis täielikult lahustunud, lisati sinna tilkhaaval 40,0 g KOH lahust, et initsieerida nanoosakeste tekkeprotsess (peatükk 4.2.2), peale mida lasti segul 72 tundi reageerida. Seejärel puhastati nanoosakesed lähteainete jääkidest järgneva protseduuri abil:

- 1) nanoosakesed sadestati dispersioonist, tsentrifuugides segu 60 minutit 1000-kordsel gravitatsioonikiirendusel;
- 2) vedelik dekanteeriti ja asendati puhta metanooliga;
- 3) nanoosakesed redispergeeriti mehaanilise loksutamise teel.

Puhastamisprotsessi korrati kolm korda, neist viimane lõpetati pärast esimest etappi. Sedasi saadi AZO pasta, mida oli võimalik spaatliga tõstes vajalikesse hulkadesse jaotada.

5.2.2 Metanooli osakaalu määramine AZO pastas

AZO nanoosakeste pasta metanoolisisaldus tehti kindlaks, kasutades gravimeetrilist määramist. Puhtasse eelnevalt kaalutud tiiglisse lisati kogus pastat ja määrati tiigli kaal. Edasi kuumutati tiigel ahjus kolme tunni jooksul 600 °C-ni, temperatuuri hoiti tund aega ja lasti seejärel koos ahjuga toatemperatuurile jahtuda. Jahtunud tiigel kaaluti üle ning massi muutus loeti metanooli koguseks. Eeldati, et 1) pasta ei sisaldanud muid lenduvaid komponente, kuna sünteesi saadus oli hoolikalt puhastatud ja 2) metanool lendus täielikult, sest ahju temperatuur oli oluliselt kõrgem metanooli keemistemperatuurist (64,7 °C). Alg- ja lõppandmete erinevuse põhjal arvutati metanooli osakaal pastas.

5.2.3 Dispersioonide valmistamine

Esmalt valmistati kaks AZO nanoosakeste katsedispersiooni, millest ühe solvendiks kasutati diklorometaani ja teisel 1,2-dikloroetaani. Stabiliseeriva ainega lisati 1% butüülamiini. Dispersioonidest valmistati kiled ning tuvastati, et 1,2-dikloroetaanis dispergeeritud segust valmistatud kiled olid parema optilise kvaliteediga. Seejärel valmistati kõigist neljast uuritavast amiinist 1,2-dikloroetaanis kolme erineva kontsentratsiooniga lahused. Amiinisisaldus lahustes oli 10, 1 ja 0,1 massiprotsenti. Analüütilisel kaalul kaaluti 12 viaali ligikaudu 0,65 grammi AZO pastat. Võttes arvesse pasta metanoolisisaldust, lisati automaatpipeti abil igasse viaali vajalik kogus amiinilahust, et AZO osakaal oleks massi järgi 5%. Osakesed dispergeeriti lahuses, kasutades selleks ultrahelivanni (37 kHz, 30 minutit).

5.2.4 Kilede valmistamine

AZO nanoosakestest valmistati kiled vurrkatmise teel. Substraatideks kasutati silikaatklaasist mikroskoobialusest või poleeritud ränist lõigatud tükke. Lenduvate kemikaalaurude tõttu viidi protsess läbi tõmbekapis. Esmalt kinnitati alus vurrkatturi rootori tsentrisse. Seejärel puhastati see tolmust, pritsides 5000 rpm juures pöörleva aluse pinnale atsetooni. Kiled valmistati, tilgutades 3000 rpm pöörlevale alusele ca 0,3 ml AZO nanoosakeste dispersiooni. Pärast pool minutit kestnud vurritamist oli kogu solvent aurustunud ning substraatmaterjal kaetud nanoosakeste kilega, mispeale objekt vurrkatturist eemaldati. Igast dispersioonist valmistati kolm objekti: üks ränialusele ja kaks klaasist mikroskoobialusele.

5.3 Karakteriseerimine

Vahetult pärast nanoosakeste dispersioonide valmistamist määrati dünaamilise valguse hajumise meetodil osakeste suurused kõikides dispersioonides, kasutades Zetasizer Nano ZSP analüsaatorit. Mõõtmisi sooritati 10 mm optilise teepikkusega klaasküvetis temperatuuril 20 °C. Analüüsiks kasutati 1...1,3 ml dispersiooni, mis viidi süstlaga ettevaatlikult küveti nii, et lahusesse ei tekiks õhumulle. Kõikide dispersioonidega sooritati kolm mõõteseria, mille tulemuste keskmine võeti edasise andmeanalüüsi sisendiks.

Klaasalustel AZO kilede optilisi omadusi uuriti Cary 5000 UV-Vis-NIR spektromeetriga. Ühel objektil igast kiletüübist mõõdeti nii optilise läbilaskvuse kui ka

difuusse peegeldumise spektrid 300...800 nm vahemikus. Võrdluseks mõõdeti ka klaasist mikroskoobialuse samad parameetrid. Enne mõõtmiste läbiviimist puhastati kõikide objektide kilega katmata pinnad atsetooniga. Optilise läbilaskvuse mõõtmiseks kasutati objektihoidjat, mis võimaldas kiirel objekti läbida, difuusse peegeldumise uurimisel aga kaeti objekti tagumine külg valgust neelava materjaliga. Spektromeetri baasjoon korrigeeriti läbilaskvuse mõõtmisel tühja objektihoidja suhtes ja difuusse peegeldumise mõõtmisel spetsiaalse polütetrafluoroetüleenist referentsobjekti suhtes.

Kahte klaasialusel objekti vaadeldi ka Nikon Eclipse optilise mikroskoobiga, kasutades 100-kordselt suurendavat läätsi. Mikroskoobipildid salvestati ühendatud kontrolliarvuti abil.

Pärast optiliste omaduste uurimist mõõdeti Bruker Dimension Edge aatomjõu-mikroskoobiga samade UV-Vis spektroskoopia objektide kile paksus ja pinnakareduse ruutkeskväärtus. Mõõtmisteks kasutati koputusrežiimi. Kile paksuse teada saamiseks töödeldi objekti mehaaniliselt, tõmmates plastikpulgaga kile sisse süvend, mis ulatus alusklaasini. Süvendi serva ja põhja vahelise kõrguse võrdlemise kaudu arvutati kile paksus. Kile vigastamise vajaduse tõttu viidi AFM mõõtmised läbi pärast optiliste omaduste määramist.

Nanoosakeste keemilist koostist uuriti röntgenfotoelektronspektroskoopia abil, kasutades Tartu Ülikooli füüsika instituudi röntgenspektroskoopia labori Scienta SES 100 analüsaatoriga varustatud pinnauurimisjaama. Kiirgusallikaks kasutati 1253,6 eV footoni energiaga röntgentoru. Objektideks olid vurrkatmise teel ränialustele valmistatud kiled.

AZO nanoosakeste kristallfaasi määramiseks kasutati Raman hajumise meetodit. Mõõtmisi sooritati 514,5 nm lainepikkusega argoonlaseriga inVia micro-Raman spektromeetril. Prooviks oli kaks nädalat toatemperatuuril õhu käes kuivanud AZO nanoosakeste pastast saadud pulber, mida ei olnud muul viisil töödeldud. Pastat ei kuivatatud kuumutamise teel, sest see oleks võinud muuta materjali kristallilisust, nagu on näidanud Chen *et al.* [20].

DLS meetodil määratud nanoosakeste arvutusliku suuruse kontrollimiseks uuriti neid skaneeriva elektronmikroskoobi abil. Kuna eesmärgiks oli saada hinnang arvutuslike andmete paikapidavusele, mõõdeti ressursi kokkuhoiu mõttes ainult kolme objekti, milleks olid XPS mõõtmiste jaoks ette valmistatud ränialusele kantud kiled. Mõõtmisteks kasutati NanoLab 600 SEM-i 10,0 kV kiirendava pingega.

6 Tulemused ja analüüs

Kogutud andmeid töödeldi Exceli (tabelarvutus), OriginPro (graafikud), CasaXPS (XPS spektrid), Gwyddion (AFM mikroskoobipildid) ja Malvern Zetasizer Software 7.11 (DLS graafikud) arvutiprogramme kasutades.

6.1 Dispergeeriva solventi valimine

Ekspriimentide algaasis katsetati AZO nanoosakeste dispergeeruvust kahes erinevas solvendis: diklorometaanis (CH_2Cl_2 , keemistemperatuur $36\text{ }^\circ\text{C}$) ja 1,2-dikloroetaanis ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, keemistemperatuur $84\text{ }^\circ\text{C}$), kasutades stabiliseerijana butüülamiini. Kirjanduse põhjal oli teada, et AZO ja ZnO nanoosakesi on dispergeeritud kloreeritud solventides nii puhtal kujul kui ka stabiliseerivate ainetega kaetuna näiteks kloroformis [24, 35] või klorobenseenis [41, 24]. Käesolevas uurimuses otsustati esmalt kasutada diklorometaani. Diklorometaanis õnnestus valmistada stabiilne nanoosakeste dispersioon, millest aga, hoolimata arvukatest katsetest, ei õnnestunud vurrkatmise teel saada mikroskoobiklaasile tervet substraati katvat ühtlast kilet. Visuaalsel vaatlusel olid tuvastatavad kiirjad piirkonnad, mis viitasid kile ebahomogeensusele. Kogemustele tuginedes otsustati järgmisena kasutada vähem lenduvat solventi ning sama protseduuri korrati, kasutades 1,2-dikloroetaani. Nimelt kuivab kõrgema keemistemperatuuriga solvent aeglasemalt, võimaldades dispersioonil substraadile ühtlasemalt laiali valguda [51]. Seekord õnnestus valmistada visuaalsel vaatlusel ühtlasena näivaid kilesid ning edaspidi kasutati dispergeeriva solvendina 1,2-dikloroetaani.

6.2 DLS mõõtmised

Uurimuse kavandamisel püstitati hüpotees, et leiduvad optimaalne ehk aglomeerumist kõige efektiivsemalt takistav nanoosakeste dispersiooni stabiliseeriv amiin ja amiini kontsentratsioon. Arvati, et suuremate aglomeraatide esinemine dispersioonis toob kaasa suurema ruutkeskmise pinnakareduse, seega ka madalama optilise läbilaskvuse. Eeldati ka, et amiini 0,1% osakaal dispersioonides on liiga madal, et nanoosakesi ühtlaselt stabiliseeriva kihiga katta, mis põhjustab aglomeerumist. Seetõttu oletati, et optimaalne on kasutada suuremat amiini kogust ehk 1% või 10% osakaalu.

DLS mõõtmiste abil saadi teada dispersioonides olnud nanoosakeste hüdrodünaamiline läbimõõt arvutusliku meetodi järgi. Seejuures jälgiti kahte olulist

parameetrit. Need olid osakeste keskmine hüdrodünaamiline läbimõõt (ingl. k *intensity weighted mean hydrodynamic size*), mis iseloomustab kogu proovi (k.a. proovi aglomereerumist) ning arvukaimate osakeste läbimõõti (Tabel 5). Kuna kõik dispersioonid olid valmistatud lähtuvalt samast nanoosakeste pastast, oleks osakeste suurused pidanud olema kõikides proovides identsed. Andmete põhjal lahkesid arvukaimate osakeste läbimõõdud erinevate dispersioonide puhul teineteisest mõõdukalt – minimaalse ja maksimaalse väärtuse vahel oli 1,8 nanomeetrit. Keskmise hüdrodünaamilise läbimõõdu puhul oli erinevus aga 18,4 nanomeetrit. Järeldati, et dispersioonides esinevad nanoosakeste aglomeraadid, mida on võimalik DLS analüüsi abil tuvastada. Seda illustreerib DLS mõõtmisel kogutud andmete põhjal joonestatud graafik (Joonis 2).

Amiin	Amiini osakaal (%)	Keskmine hüdrodünaamiline läbimõõt (nm)	Arvukaimate osakeste läbimõõt (nm)
butüülamiin	0,1	26,2	5,3
	1	26,2	5,3
	10	37,5	6,1
amüülamiin	0,1	26,1	5,7
	1	21,9	4,7
	10	38,9	5,6
heksüülamiin	0,1	24,0	5,9
	1	20,5	4,3
	10	29,7	5,1
oktüülamiin	0,1	29,2	5,8
	1	22,1	5,6
	10	27,7	4,4

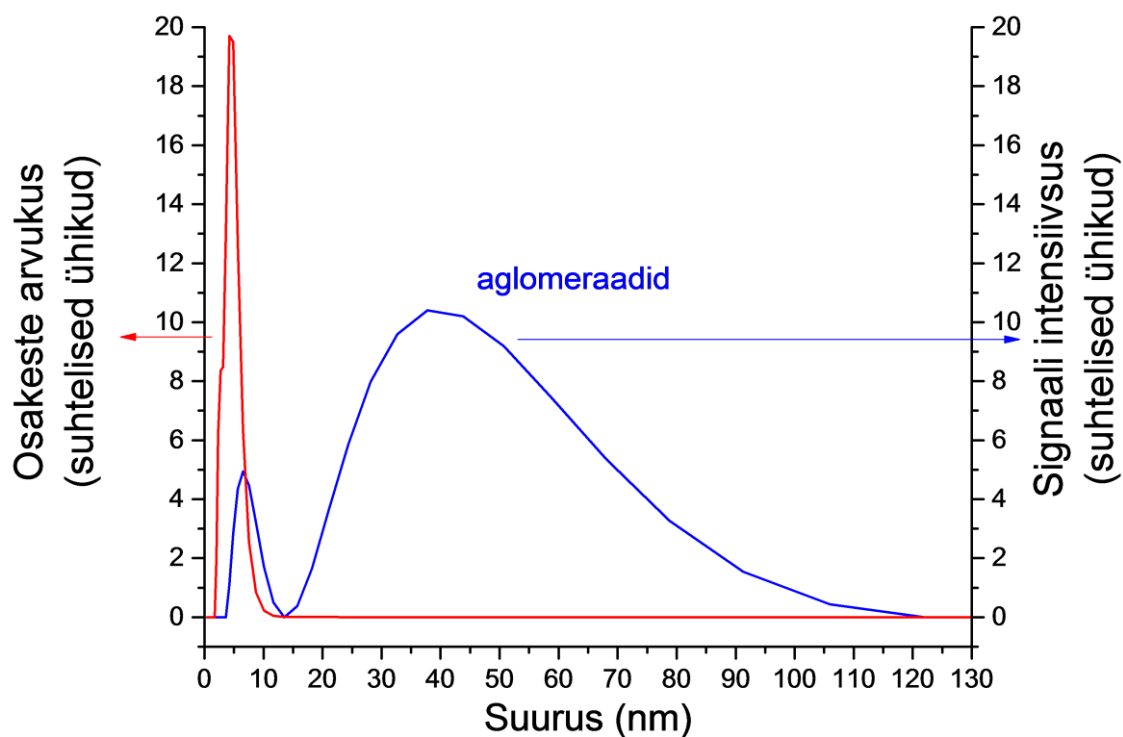
Tabel 5. DLS meetodil määratud nanoosakeste suurused dispersioonides.

Madalaima keskmise hüdrodünaamilise läbimõõduga osakesed esinesid 1% heksüülamiiniga valmistatud dispersioonides. Kontrollimaks, kas tegu on optimaalse stabiliseeriva amiini liigi ning osakaaluga, grupeeriti katseandmed ja arvutati välja osakeste keskmine suurus kõikide amiinide erinevate kontsentratsioonidega valmistatud dispersioonides ning erinevate amiinide samadel kontsentratsioonidel valmistatud dispersioonides (Tabel 6). Leiti, et kõige väiksemad aglomeraadid esinesid heksüülamiini dispersioonides ning 1% amiini sisaldavates dispersioonides. Selle põhjal järeldati, et väheaglomereerunud dispersioonide saamiseks on optimaalne valmistada AZO dispersioone, kasutades 1% heksüülamiini. Lisaks täheldati, et amiini 0,1% osakaal dispersioonides ei ole liiga madal, et sellega kaasneks suuremate aglomeraatide teke kui teistel amiinide osakaaludel.

Valim	Keskmise hüdrodünaamilise läbimõõdu keskväärtus (nm)	Keskmine arvukaimate osakeste läbimõõt (nm)
Kõik mõõtmised	27,5	5,3
Butüülamiini dispersioonid	30,0	5,6
Amüülamiini dispersioonid	29,0	5,3
Heksüülamiini dispersioonid	24,7	5,1
Oktüülamiini dispersioonid	26,3	5,3
0,1% amiiniga dispersioonid	26,4	5,7
1% amiiniga dispersioonid	22,7	5,0
10% amiiniga dispersioonid	33,5	5,3

Tabel 6. Osakeste keskmised suurused keskmistatud üle erinevate valimite.

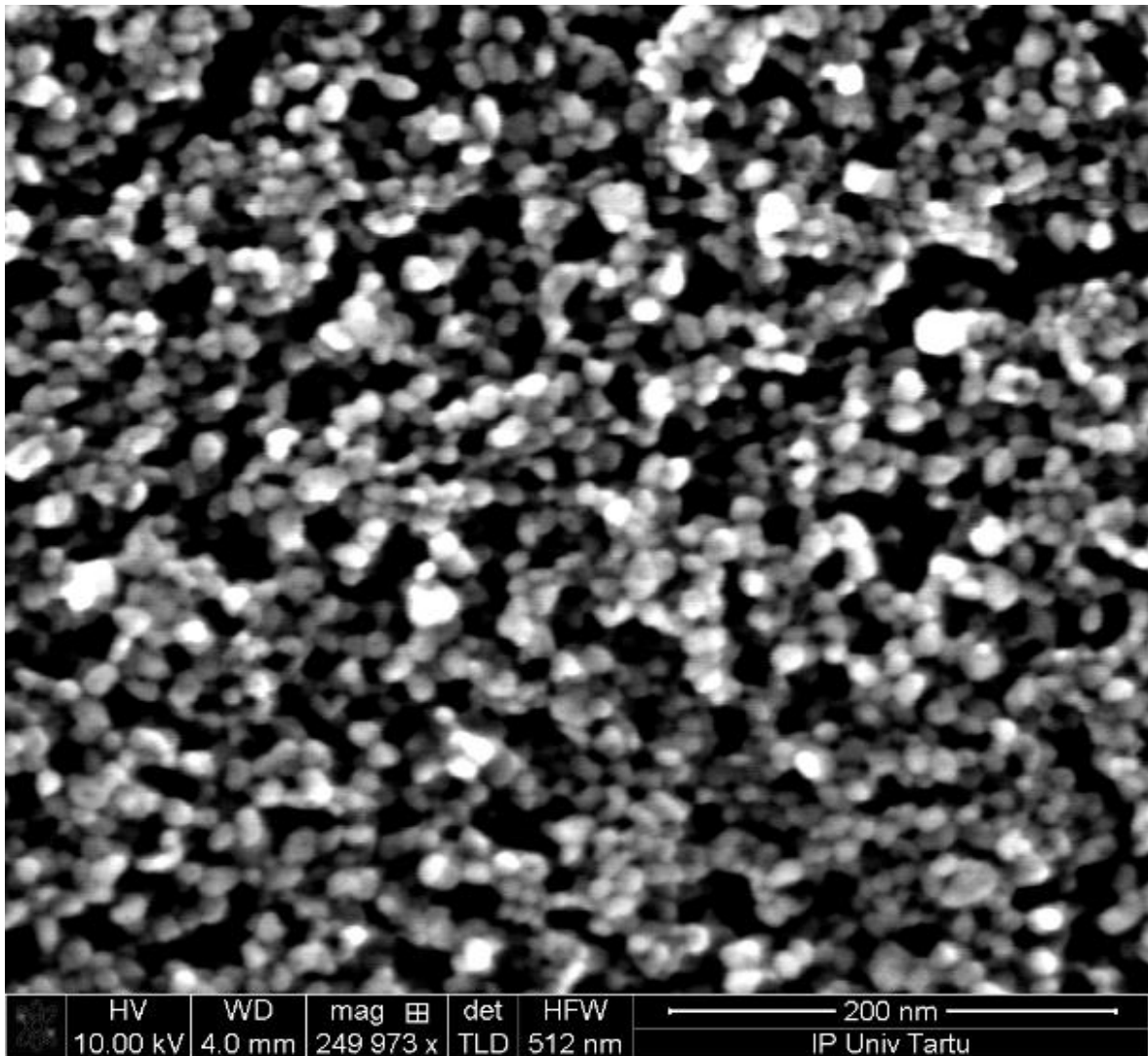
1% heksüülamiiniga stabiliseeritud AZO dispersiooni osakeste arvutuslik suurus erinevatel esitusviisidel



Joonis 2. Tüüpiline DLS mõõtmiste tulemus (1% heksüülamiini lisandiga dispersioon). Osakeste suurusjaotus väljendatuna arvukuse ja signaali intensiivsuse järgi.

6.3 Skaneeriv elektronmikroskoopia

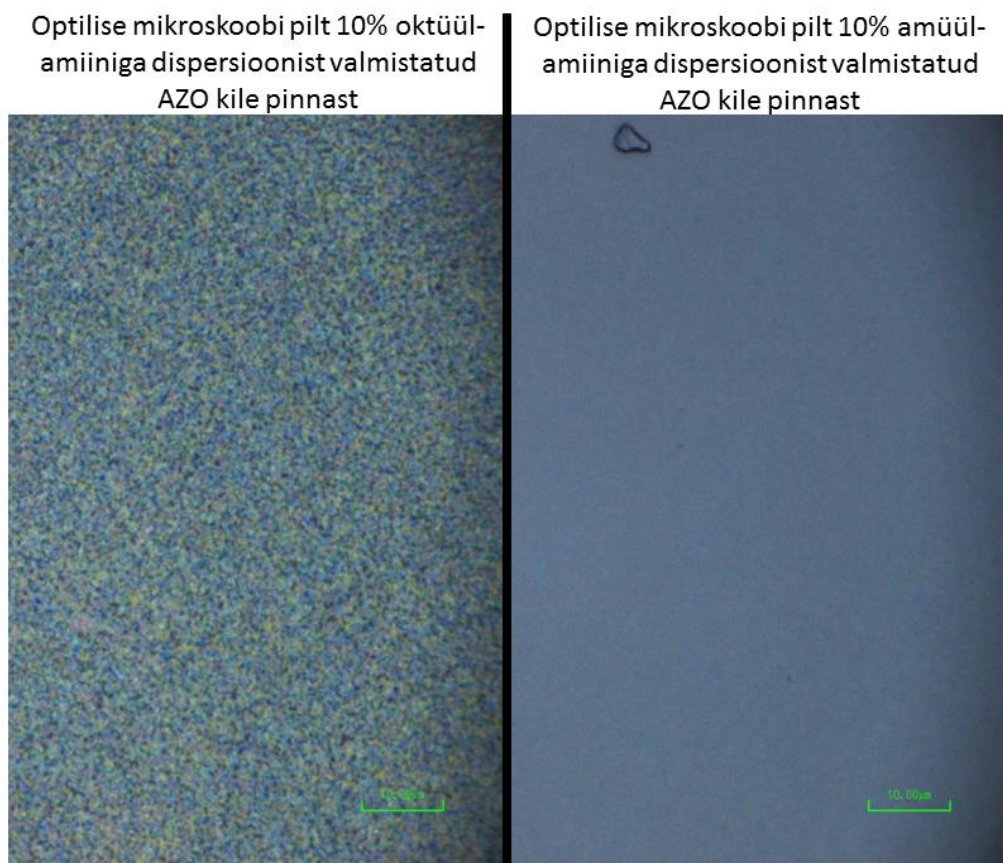
AZO nanoosakeste kilesid uuriti ka skaneeriva elektronmikroskoobiga, et saada kinnitust eelnevatele DLS analüüsiga määratud osakeste suurustele. Mikroskoopia rakendamine oli vajalik, sest DLS analüüs põhineb arvutuslikul meetodil, mis eeldab, et uuritav proov sisaldab sfäärilisi osakesi (peatükk 4.3.2). Kirjanduse ülevaates toodi välja, et samade lähteainetega on võimalik sünteesida ka nanovardaid, mistõttu oli oluline kontrollida, missuguse kujuga nanoosakesed olid valmistatud. SEM piltidel (Joonis 3) nähti, et objekti pind on tihedalt nanoosakeste ja nende aglomeraatidega kaetud, kuid üksikud osakesed on selgelt eristuvad. Leiti, et tegu on sfääriliste osakestega, mille läbimõõdud jäävad valdavalt alla kümne nanomeetri. Järeldati, et DLS tulemused on kooskõlas SEM mõõtmiste tulemustega.



Joonis 3. Skaneeriva elektronmikroskoobi pilt tüüpilisest AZO nanoosakeste dispersioonist valmistatud kilest (stabiliseeritud 1% butüülamiiniga). Mõõtskaala 200 nm.

6.4 Optiline mikroskoopia

Klaasalusele valmistatud objektide visuaalsel vaatlusel (Joonis 4) märgati, et 10% oktüülamiini sisaldanud dispersioonist saadud kilega objekt oli teistest halvema läbipaistvusega. Objekti uuriti optilise mikroskoobiga ning nähti ebaühtlast struktuuri. Oletati, et selle kile vurrkatmisel on moodustunud valgust hajutavad struktuurid, mis tähendab, et kile on kas suure pinnakaredusega, mõranenud või on tekkinud sub-mikromeetriselised struktuurid. Võrdluseks vaadeldi mikroskoobi all ka ühte tüüpilistest läbipaistvatest objektidest ja leiti, et selle pinnal esinesid ainult üksikud defektid, kuid mitte piirjoontega struktuure. Nende tähelepanekute põhjal arvati, et 10% oktüülamiiniga stabiliseeritud nanoosakestest kile suur pinnakaredus, kile mõranemine või suurel hulgal moodustunud sub-mikromeetriselised struktuurid põhjustasid selle, et kile hajutab nähtavat valgust. Rayleigh kriteeriumi järgi hajutab struktuur valgust, kui selle suurus on rohkem kui kaheksandik lainepikkust. Nähtava valguse piirkonnas (umbkaudu 380...750 nm) tähendab see, et karedus on suurem kui ≈ 40 nm. Eeldati, et kõikide teiste kilede pinnakaredus jääb allapoole seda piiri.

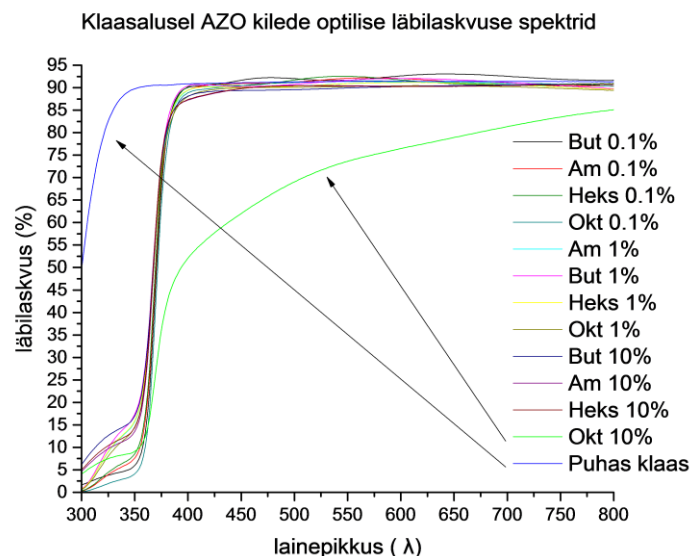


Joonis 4. Klaasalusel AZO kilega objektide optilise mikroskoobi pildid. Ebatüüpiline visuaalsel vaatlusel hajutav objekt (vasakul, oktüülamiini osakaal 10%) ja tüüpiline optiliselt läbipaistev objekt (paremal, amüülamiini osakaal 10%). Mõõtskaala suurus 10 μ m.

6.5 Läbilaskvus ja difuusne peegeldumine

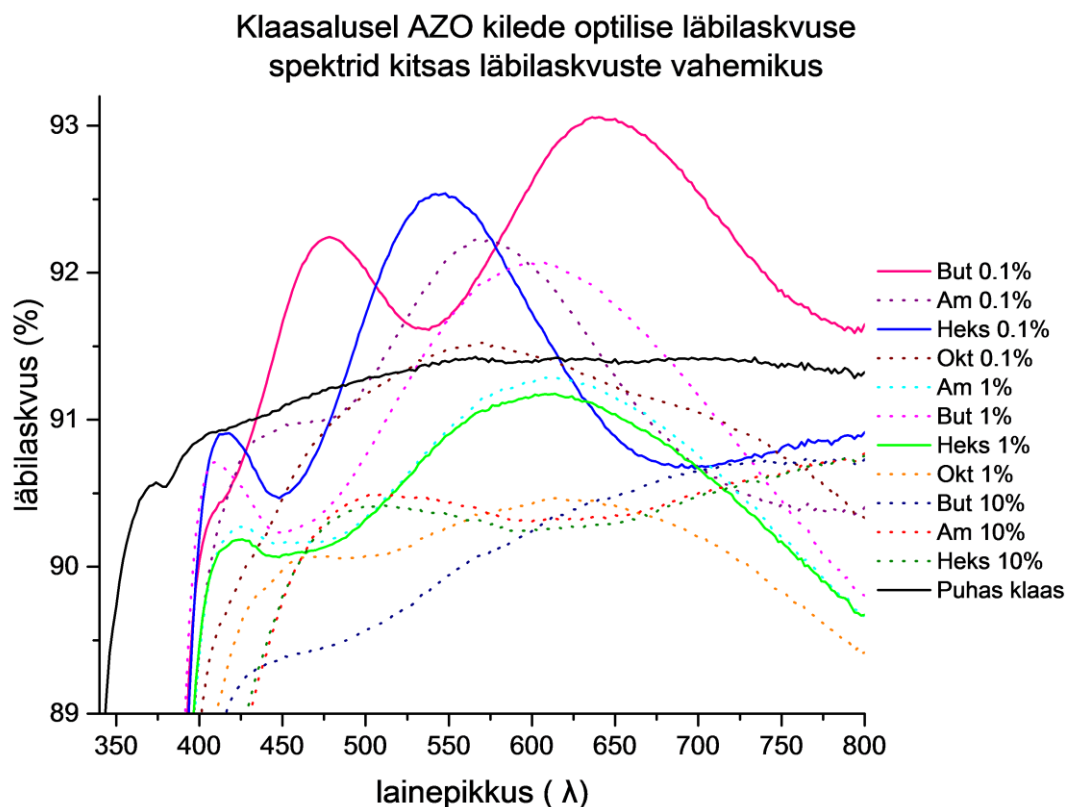
Nanoosakeste dispersioonidest vurrkatmise teel valmistatud objektide optiliste omaduste võrdlemiseks rakendati UV-Vis spektroskoopiat. Klaasalusele kantud kilesid võrreldi kahe parameetri põhjal: valguse läbilaskvus ja difuusne peegeldumine.

Läbilaskvusspektritest (Joonis 5) tuvastati, et 1) ≈ 380 nm lainepikkuse juures vähenes kõikide kiledega kaetud objektide läbilaskvus; 2) graafikute üldine profiil vastas kirjanduses leitud AZO läbilaskvusspektritele [22, 28]; 3) 10% oktüülamiini sisaldanud dispersioonist valmistatud kile läbilaskvusspekter erines teistest olulisel määral, mida oli ka juba visuaalsel vaatlusel täheldatud. Kirjandusest on teada, et a) puhta ZnO keelutsooni laius on $\sim 3,37$ eV [3] ja b) AZO-l $3,29\text{...}3,34$ eV [52]. See tähendab, et kummagi materjali UV-Vis spektris peaks esinema neeldumisäär vastavalt a) ~ 368 nm ja b) ~ 375 nm juures. Kuivõrd puhas klaas hakkab oluliselt kiirgust neelama lühematel lainepikkustel (≈ 340 nm), olid mikroskoobi klaasalused sooritatud mõõtmiste jaoks sobilikud substraadid. Konkreetset lainepikkust, mille juures esineks paljudel kiledel maksimumilähedane läbilaskvus, spektritest ei täheldatud. Küll oli aga näha lainelist struktuuri, mis oli põhjustatud interferentsist õhukeses kiles. Kirjanduses on öeldud, et puhas ZnO on maksimaalse optilise läbilaskvusega 400-700 nm lainepikkuste vahemikus [53], mistõttu valiti uuritud kilede läbilaskvuse kvalitatiivseks võrdlemiseks 550 nm lainepikkus, mis on vastava spektriosa keskel. Seejuures on oluline märkida, et antud võrdlus sisaldab vaadeldavate interferentsimaksimumide ja -miinimumide tõttu ebatäpsust.



Joonis 5. Joonis kõikide objektide (klaasalus + kile) läbilaskvusspektritest. Nooltega on märgistatud puhta alusklaasi spekter ja 10% oktüülamiini dispersioonist valmistatud kile spekter. Legendis on tähistatud iga amiini liik selle nimetuse esimese silbiga ja vastava osakaaluga.

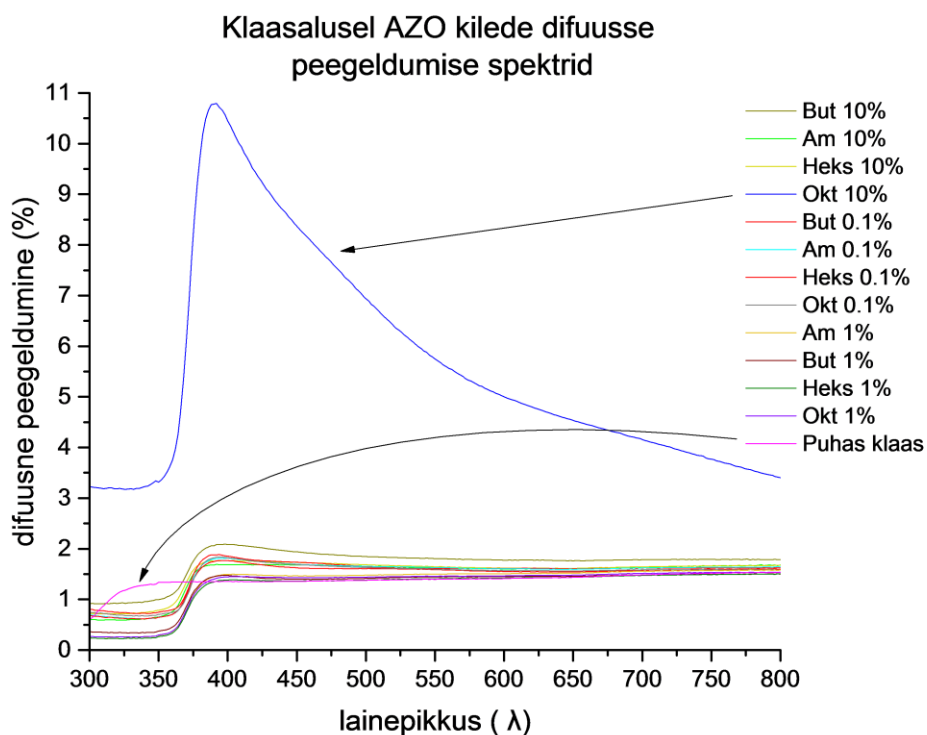
Võrdlemaks hea läbilaskvusega objektide spektreid puhta klaasaluse spektriga, joonestati välja ka läbilaskvusspektrite graafik oluliselt kitsamas läbilaskvuste vahemikus (Joonis 6). Interferentsi esinemise järgi täheldati, et üks kile käitus täiel määral ja neli vähesel määral selgendava kattena. Poolte kilede läbilaskvused olid terves mõõdetud lainepikkuste vahemikus madalamad kui klaasalustel. Selgendava efekti ilmnenemise põhjal oletati, et uuritud kiled on poorse struktuuriga. Nimelt esineb selgendav efekt õhu keskkonnas siis, kui kattekihi (antud juhul AZO) murdumisnäitaja on alusmaterjali (antud juhul klaas) murdumisnäitajast madalam. 1% alumiiniumiga dopeeritud tsinkoksiidi nanoosakestest kile murdumisnäitaja on kirjanduse põhjal 1,85 [54] ehk kõrgem kui silikaatklaasi murdumisnäitaja 1,5. Materjalis olevad poorid põhjustavad murdumisnäitaja alanemist [55], mis võib olla küllaldane, et uuritud AZO kilede murdumisnäitaja langeks alla klaasi murdumisnäitaja. Ka teised autorid on välja toonud, et AZO dispersioonidest valmistatud kiled jäävad poorsed [42]. Seega arvati, et sama olukord esines ka käesolevas töös valmistatud kilede puhul.



Joonis 6. Joonis objektide (klaas + kile) läbilaskvusest vahemikus 89...93%. Legendis on tähistatud iga amiini liiki selle nimetuse esimese silbiga ja vastava osakaaluga. Pidevjoontega on rõhutatud kolme kilega kaetud objekti spektrit, mille läbilaskvus ületab täielikult, kohati või üldse mitte puhta klaasaluse läbilaskvust.

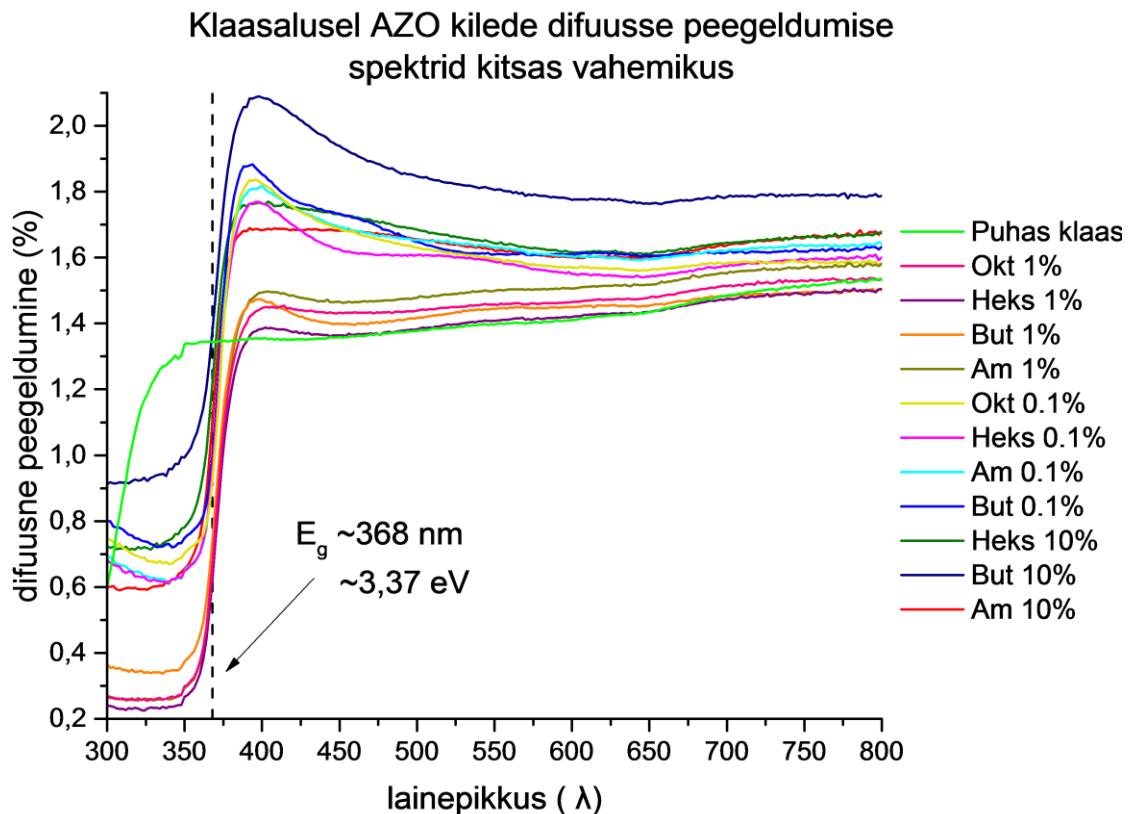
Viidi läbi ka sissejuhatavad ellipsomeetrised uuringud füüsika instituudi teadurite Aarne Kasikovi ja Aivar Tarre poolt. Uuringud kinnitasid eelpool toodud arvamust, et kiled on optiliselt suhteliselt hõredad. Eeldades kile homogeenset jaotust (lihtsaim mudel), tulid kilede murdumisnäitaja hinnangud suurusjärgus 1,38...1,43 ehk väiksemad kui klaasplaadi puhul. Käesolevas töös ellipsomeetriaga seonduvast pikemalt ei räägita, sest antud meetodiga seonduv ei kuulunud töö autori ülesannete hulka.

Difuusse peegeldumise spektrite graafikult (Joonis 7) tuvastati, et: 1) 10% oktüülamiini sisaldanud dispersioonist valmistatud kile peegeldumise määr on märgatavalt suurem kui teistel kiledel; 2) kiledega objektide peegeldumise määr on puhta klaasi omast suurem kuni lainepikkusteni, mis on lühemad kui ≈ 380 nm. Difuusse peegeldumise ja läbilaskvuse spektrite põhjal järeldati, et nanoosakestest kile hakkab valgust väga tugevalt neelama ZnO keelutsooni laiust ($\sim 3,37$ eV) ületavate footoni energiatega juures.



Joonis 7. AZO kilede difuusse peegeldumise spektrid. Nooltega on rõhutatud puhta klaasi ja teistest erineva 10% oktüülamiini sisaldanud dispersioonist valmistatud kile spektreid. Legendis on tähistatud iga amiini liiki selle nimetuse esimese silbiga ja vastava osakaaluga.

Madala peegeldumise määraga kilede spektrite võrdlemisel (Joonis 8) leiti, et kiledega kaetud objektide peegeldumised erinevad puhta klaasi spektrist vähe (mõni kümnendik protsenti). Samuti märgati, et eri objektide neeldumisääred olid ligikaudu samal lainepikkusel. Kuna erinevate objektide korral kasutati erinevaid amiine, siis järeldati, et amiinide kinnitumine nanoosakestele ei muuda oluliselt nende neeldumisspektrit. Spektrite kvalitatiivse võrdlemise jaoks otsustati võrrelda objektide difuusse hajumist 550 nm lainepikkusel.



Joonis 8. AZO kilede difuusse peegeldumise spektrid vahemikus 0,2...2,1%. Legendis on tähistatud iga amiini liiki selle nimetuse esimese silbiga ja vastava osakaaluga. Joonisel on näidatud ka keelutsooni ligikaudne asukoht (E_g).

Kõikide objektide valguse läbilaskvuse ja difuusse peegeldumise näitajad 550 nm lainepikkuse juures koondati järgnevasse tabelisse (Tabel 7). Selgus, et kõige suurema läbilaskvusega oli 0,1% heksüülamiiniga stabiliseeritud dispersioonist valmistatud kilega objekt. Kõige madalama peegeldumisega oli 1% heksüülamiiniga stabiliseeritud dispersioonist valmistatud kilega objekt, mille näitaja oli peaaegu võrdne puhta klaasi peegeldumisega. Tulemusi keskmistati üle erinevate valimite (Tabel 8). Kui välja arvata 10%

oktüülamiiniga valmistatud kilega objekt, oli ülejäänute läbilaskvus nähtavas piirkonnas väga hea. Puhta klaasalusega võrreldes erinesid keskmine läbilaskvus 0,3% ning peegeldumine 0,17%. Selle põhjal järeldati, et nanoosakeste dispersioonid sobivad heade optiliste omadustega kilede vurrkatmise teel valmistamiseks. Optimaalset amiini liiki ei tuvastatud, kuid leiti, et 0,1% amiini lisandiga dispersioonidest valmistatud kiledega objektid on suurima keskmise läbilaskvusega ja 1% amiiniga dispersioonidest kiledega objektid madalaima keskmise difuusse peegeldumisega.

Amiin	Kontsentratsioon (%)	Läbilaskvus (%)	Difuusne peegeldumine (%)
butüülamiin	0,1	91,7	1,61
	1	91,7	1,44
	10	89,9	1,81
amüülamiin	0,1	92,1	1,63
	1	90,9	1,50
	10	90,4	1,62
heksüülamiin	0,1	92,5	1,59
	1	90,9	1,41
	10	90,3	1,64
oktüülamiin	0,1	91,5	1,60
	1	90,3	1,46
	10	73,6	5,75
puhas klaas		91,4	1,40

Tabel 7. UV-Vis mõõtmiste tulemused 550 nm lainepikkusel (klaas + kile).

Valim	Keskmine läbilaskvus (%)	Keskmine difuusne peegeldumine (%)
butüülamiini dispersioonid	91,1	1,62
amüülamiini dispersioonid	91,2	1,58
heksüülamiini dispersioonid	91,3	1,55
oktüülamiini dispersioonid	85,1	2,93
0,1% amiiniga dispersioonid	91,9	1,61
1% amiiniga dispersioonid	90,9	1,45
10% dispersioonid	86,1	2,71
10% amiiniga dispersioonid ilma oktüülamiinita	90,2	1,69
kõik mõõtmised	89,7	1,92
kõik mõõtmised ilma 10% oktüülamiini dispersioonita	91,1	1,57

Tabel 8. Keskmistatud UV-Vis mõõtmiste tulemused (klaas + kile).

6.6 Kile paksus ja pinnakaredus

Uurimuse alguses püstitati hüpotees, mille kohaselt mõjutavad dispersioonide valmistamiseks kasutatud amiini liik ja kontsentratsioon saadava kile optilisi omadusi, kuna erinevatel kiledel on erinev pinnakaredus. Karedama pinna korral hajutab kile valgust rohkem ning on seepärast madalama optilise läbilaskvusega. Lisaks karedusele on oluline teada ka kile paksust, sest paksema materjalikihi optiline läbilaskvus on väiksem kui õhemal kihil. Seetõttu mõõdeti aatomjõumikroskoobi abil kõikide UV-Vis spektroskoopias kasutatud kilede profiilid (Joonis 9), millelt määrati nende pinna ruutkeskmised karedused ja paksused (Tabel 9).

Amiin	Amiini kontsentratsioon (%)	Kile paksus (nm)	Pinna ruutkeskmise karedus (nm)
butüülamiin	0,1	665	8,8
	1	282	6,1
	10	346	27,0
amüülamiin	0,1	525	8,2
	1	266	2,6
	10	366	28,0
heksüülamiin	0,1	584	18,0
	1	309	2,7
	10	384	31,7
oktüülamiin	0,1	542	5,0
	1	340	2,9
	10	547	94

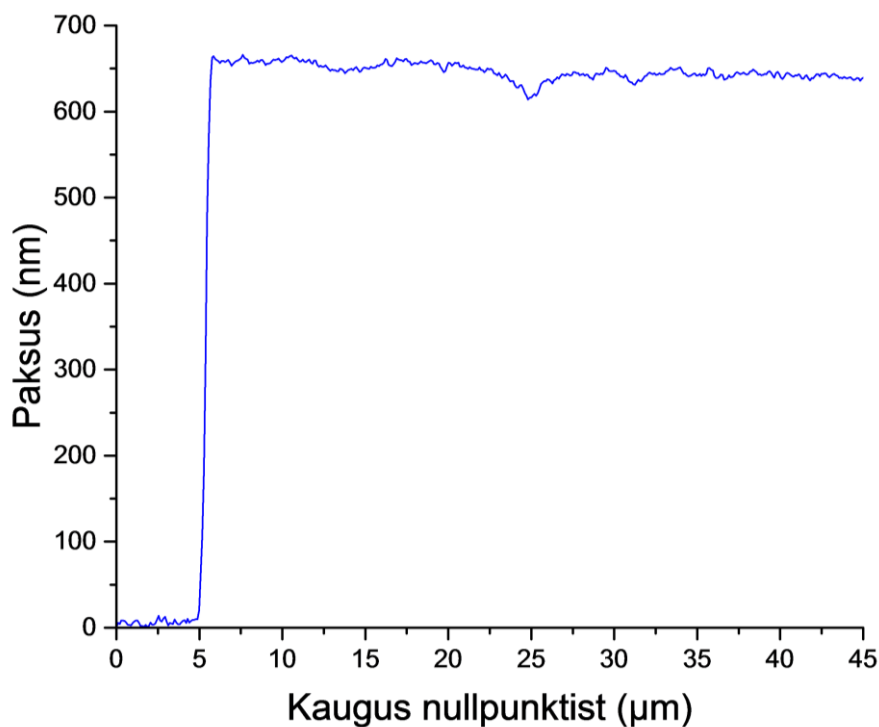
Tabel 9. AFM mõõtmistega määratud kilede paksused ja pinna ruutkeskmised karedused.

Mõõtmised näitasid, et kõige paksem kile oli saadud butüülamiini 0,1% dispersiooni kasutades ning suurima pinnakaredusega oli 10% oktüülamiiniga valmistatud dispersiooni kile. Erinevate valimite võrdlemisel leiti, et kõige paksemad kiled olid saadud 0,1% dispersioone kasutades, kõige õhemad 1% dispersioone kasutades. Järeldati, et amiinide kontsentratsioon dispersioonides mõjutab vurrkatmisel saadava kile paksust. Kile paksuse sõltuvust stabiliseeriva amiini liigist ei täheldatud.

Andmetest selgus, et 10% oktüülamiiniga dispersioonist kile paksus oli teistega sarnane, kuid pinna ruutkeskmise karedus erines olulisel määral. UV-Vis mõõtmistel näitas sama objekt oluliselt suuremat difuusset peegeldumist ja madalamat läbilaskvust kui teised (Tabel 7). Seetõttu jäeti tolle objekti andmed analüüsist kõrvale. Uurimistöö alguses püstitatud hüpoteesi kontrollimiseks võrreldi ülejäänud objektide kilede paksusi ning valguse

läbilaskvust. Nende parameetrite vahel seost ei leitud. Järgmiseks kõrvutati kilede pinna ruutkeskmist karedust ning samade objektide difuuset peegeldumist, ent sõltuvust ei märgatud. Seejärel vaadeldi 10% oktüülamiiniga dispersioonist kile parameetreid. Ka selle erandliku objekti puhul ei täheldatud kile paksuse ning optilise läbilaskvuse vahel otsest seost.

Lõpuks kontrolliti pärast optilise mikroskoobiga vaatlemist püstitatud hüpoteesi, et 10% oktüülamiiniga valmistatud kile halba valguse läbilaskvust põhjustab kas suur pinnakaredus, lõhenenud kile või tekkinud sub-mikromeetrilised struktuurid. Rayleigh kriteeriumi järgi eeldanuks karedusest põhjustatud halb läbilaskvus pinnakaredust, mis on suurem kui $\approx 40 \text{ nm}$ ($\approx \lambda/8$). Vastava kile karedus oli 94 nm, seega oluliselt kõrgem mainitud piirist. Kõikidel teistel uuritud objektidel, mis olid ühtlasi hea läbilaskvusega, jäi pinnakaredus sellest suuruselt väiksemaks. Seega järeldati, et on tõenäoline, et 10% oktüülamiini abil valmistatud kile halba valguse läbilaskvust põhjustab suur pinna karedus.

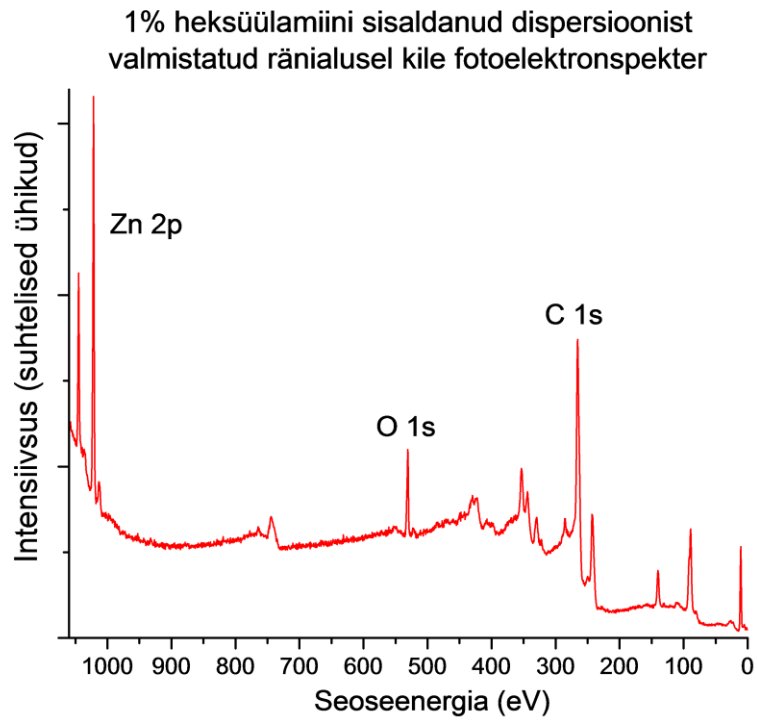


Joonis 9. Tüüpiline AFM meetodil määratud kile pinna profiil. Joonisel on 0,1% butüülamiini dispersioonist valmistatud kile profiil.

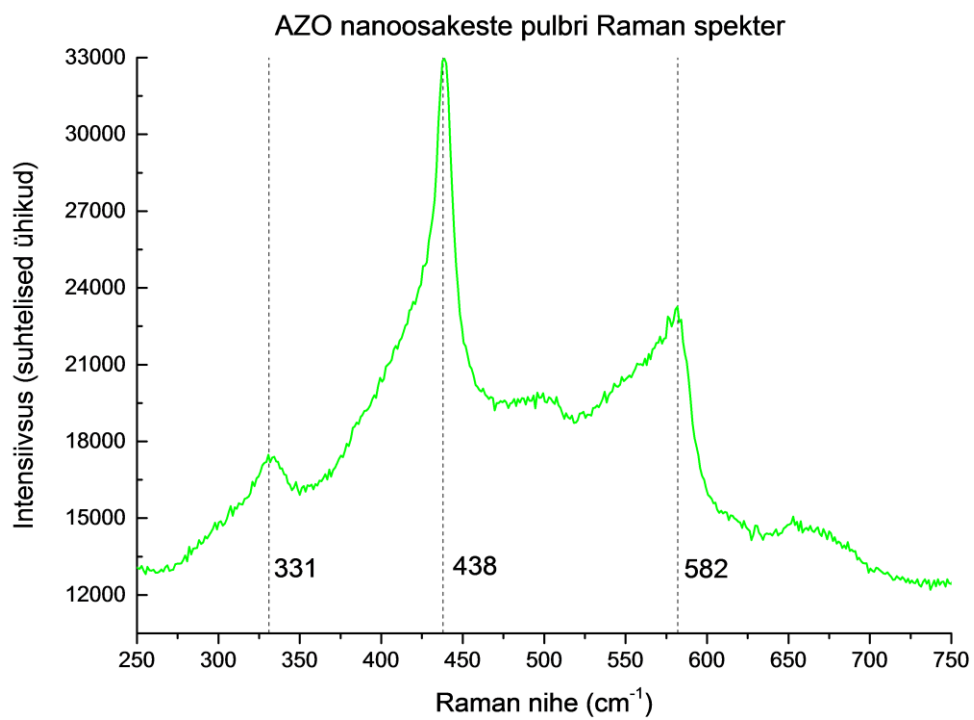
6.7 Röntgenfotoelektron-spektroskoopia

Röntgenfotoelektron-spektroskoopiat (XPS) kasutati eesmärgiga tuvastada, kas erinevate amiinide kasutamine dispersioonide valmistamiseks mõjutab kilede elementkoostist. Kirjanduse põhjal oli teada, et varem on AZO kilede stöhhiomeetriat XPS analüüsi kaudu määratud [56]. Püstitati hüpotees, mille kohaselt pikema süsinikahelaga amiinide kasutamisel jääb kilesse rohkem süsinikku, mis väljendub XPS spektris intensiivsema süsiniku spektrijoone kujul. Oletati, et tsingi ning hapniku suhe püsib kõikides kiledes konstantne. Hüpoteesi uurimiseks mõõdeti iga kile seoseenergia ülevaatespekter (1060...0 eV) (Joonis 10), tsingi 2p (1060...1000 eV), hapniku 1s (525...540 eV) ning süsiniku 1s (275...296 eV) orbitaalidele vastavate seoseenergiate spektriosad, mille mõõtepiirkondade valikul lähtuti käsiraamatust „Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy“ [57].

Kasutades CasaXPS tarkvara, arvutati nimetatud keemiliste elementide spektritest spektrijoonte maksimumide alused pindalad. Erinevate objektide võrdlemiseks normeeriti sama kile hapniku ja süsiniku spektrite intensiivsused tsingi spektri intensiivsuse alusel. Keemiliste elementide spektriosade pindalade suhete võrdlemisel leiti, et erinevate amiinidega valmistatud kilede lõikes ei esinenud tsingi ja süsiniku spektrite pindalade suhete võrdlemisel trende. Oletati, et kiledele on adsorbeerunud elementkoostise määramist segavat juhusüsinikku. Kuivõrd XPS on väga pinnatundlik meetod, ei olnud võimalik kogutud andmete põhjal väita, et erinevate amiinidega stabiliseeritud nanoosakeste kilede süsinikusisalduses esineks trende.



Joonis 10. Tüüpiline AZO dispersioonist valmistatud kile fotoelektron-spekter (1% heksüülamiini kasutades valmistatud kile).



Joonis 11. AZO nanoosakeste pulbri (enne amiinidega töötlemist) Raman spekter.

6.8 Kristallfaasi määramine

AZO nanoosakeste pulbri kristallfaasi määramiseks rakendati Raman spektroskoopiat. Saadud spektrit interpreteeriti (Joonis 11) Li *et al.* [37] ja Chen *et al.* [20] tööde alusel, kes olid uurinud vastavalt ZnO ja AZO nanoosakeste pulbreid nii röntgendifraktsiooni (XRD) kui ka Raman spektroskoopia meetodite abil. Li *et al.* leidsid, et vurtsiitstruktuuriga puhta ZnO nanoosakeste pulbril, mille kristallfaas oli XRD analüüsis määratud, esinesid Raman nihke spektrijoontes madala intensiivsusega maksimum 378 cm^{-1} ja kõrge intensiivsusega maksimum 437 cm^{-1} juures. Chen *et al.* leidsid, et vurtsiitstruktuuriga tsinkoksiidi nanoosakestel, mida on dopeeritud 5 aatomprotsendi alumiiniumiga, esinevad kõige intensiivsemad Raman nihke spektrijoonte maksimumid 331 cm^{-1} , 438 cm^{-1} ja 582 cm^{-1} juures, vähese intensiivsusega jooned aga 385 cm^{-1} , 543 cm^{-1} ning 658 cm^{-1} juures. Autorid võrdlesid AZO spektreid puhta ZnO spektriga ja täheldasid maksimumide nihkumist kõrgemate sageduste poole.

Käesolevas uurimuses sünteesitud AZO nanoosakeste Raman nihke spektrid olid kooskõlas Chen *et al.* tulemustega, millest järeldati, et tegu oli vurtsiitstruktuuriga tsinkoksiidil põhinevate AZO osakestega. Madala intensiivsusega spektrijoone maksimumi, mis Li *et al.* spektrites asus sagedusel 378 cm^{-1} (ZnO) ning Chen *et al.* töös sagedusel 385 cm^{-1} (AZO), ei tuvastatud. Sellest järeldati, et nanoosakesed on vähekristallilised. Nimelt näitasid Chen *et al.* [20] XRD mõõtmiste põhjal, et AZO proovi kristallilisus suureneb kui seda on kõrgel temperatuuril lõõmutatud. Võrreldes erinevaid Raman spektreid, leidsid nad, et kõikide spektrijoonte maksimumide intensiivsused suurenesid, kui proovi oli kõrgemal temperatuuril töödeldud, sest kristallilisus oli suurenenud. Kuivõrd käesolevas uurimuses mõõdetud Raman spektris on mõned spektrijoone maksimumid mitteeraldatavad, võib väita, et tegu on vähekristallilise prooviga.

6.9 Tulemuste ülevaade

Ekspriimendid näitasid, et kasutatud eeskiri võimaldas sünteesida vähem kui kümne nanomeetrilise läbimõõduga sfäärilisi AZO nanoosakesi, mis olid vähekristallilised (vurtsiitstruktuuriga). Nanoosakeste, 1,2-dikloroetaani ja alküülamiini (10, 1 või 0,1 massiprotsenti) kokkusegamisel valmistati stabiilseid dispersioone. Dispersioonidest õnnestus vurrkatmise teel valmistada mõnesaja nanomeetri paksuseid AZO nanoosakestest koosnevaid kilesid. Valdavalt olid kiledega kaetud objektide läbilaskvused kõrged ning difuusse peegeldumise määrad madalad.

Osutus, et nii dispergeerimiseks kasutatud amiini liik kui ka kontsentratsioon mõjutasid nanoosakeste aglomeerumist. Kõige väiksemad aglomeraadid esinesid 1% heksüülamiini sisaldanud dispersioonis. Samast dispersioonist valmistatud kile oli ka madalaima ruutkeskmise pinnakaredusega. Vastupidiselt algselt oletatule tuvastati, et enamikul juhtudest ei mõjutanud pinnakaredus valguse läbilaskvust ega difuusse peegeldumise määra, kuna kareduse näitajad olid väga madalad ($\lesssim \lambda/8$ ehk 40 nm). Ainuke oluliselt suurema ruutkeskmise pinnakaredusega (94 nm) objekt oli vastupidiselt ülejäänutele halva läbilaskvuse ja kõrge difuusse peegeldumise määraga. Seetõttu ei tuvastatud amiini liigi mõju kiledel optilistele omadustele. Samas märgati, et amiinide kontsentratsioon mõjutas valguse läbilaskvust. Kõrgeima läbilaskvusega olid 0,1% stabiliseerijat sisaldanud dispersioonidest valmistatud kilega objektid (eriti heksüül- ja butüülamiini lisandi korral). Nende objektide puhul ilmnes ka kõige tugevamalt interferentsist tulenev selgendav efekt. Andmetest järeldati, et selgendava efekti esinemine on seotud kile poorsusega, mis mõjutas kile murdumisnäitajat. Veel täheldati, et stabiliseeriva aine kontsentratsioon mõjutas vurrkaetava kile paksust: kõige õhemad olid 1% ja kõige paksemad 0,1% amiini lisandiga valmistatud kiled. 1% lisandiga valmistatud kiled olid ka kõige madalama difuusse peegeldumise määraga.

Katsetulemuste alusel tehti kindlaks amiini liik ja kontsentratsioon, mille puhul esineb dispersioonis kõige vähem AZO nanoosakeste aglomeraate. Leiti, et amiini kontsentratsioon mõjutab optilist läbilaskvust ning tõdeti, et aglomeerumise, difuusse peegeldumise ega ruutkeskmise kareduse olulist seost kasutatud amiini kontsentratsiooni või liigiga uuritud valimis ei esine. Tuvastati, et kiledel valmistamiseks on kõige sobilikum kasutada 0,1...1% heksüülamiini sisaldavaid AZO dispersioone, kuna selle alküülamiini vastavatel kontsentratsioonidel saadi kõige väiksema läbimõõduga aglomeraate, madalaim ruutkeskmise pinnakaredus, madalaim difuusse peegeldumise määr ja väga kõrge optiline läbilaskvus.

7 Kokkuvõte

Käesolevas lõputöös valmistati ja karakteriseeriti alumiiniumiga dopeeritud tsinkoksiidi (AZO) kilesid, et uurida läbipaistvate elektroodide tootmise jaoks olulisest materjalist kilede omadusi. Kilede valmistamiseks kasutati kaheetapilist protsessi: esiteks sünteesiti AZO nanoosakesed, teiseks valmistati nanoosakeste dispersioonist vurrkatmise meetodil AZO kile ilma kõrgeid temperatuure või vaakumkeskkonda kasutamata. Selline lähenemine võimaldas rakendada lihtsat aparatuuri ja odavaid lähteaineid, mis võib luua eeldused kuluefektiivse ja seega suuremahulise tootmise jaoks atraktiivse meetodi rakendamiseks.

Uurimuse uudsus seisnes seeria sarnaste alküülamiinide kui nanoosakeste dispersioone stabiliseerivate ainete mõju süsteemses uurimises vurrkaetud AZO nanoosakeste kilede omadustele. Leiti, et kasutatava amiini liik ja kontsentratsioon mõjutavad nanoosakeste aglomereerumist dispersioonis, saadava kile paksust, optilist läbilaskvust ning difuusset peegeldumist selle pinnalt. Kilede valmistamise seisukohast osutus kõige sobilikumaks 0,1...1 massiprotsendi heksüülamiini kasutamine stabiliseerijana.

Tulemused näitasid, et alküülamiinidega stabiliseeritud alumiiniumiga dopeeritud tsinkoksiidi nanoosakestest on võimalik valmistada kõrge optilise läbilaskvusega õhukesi kilesid. Kogutud teadmiste põhjal saab edasi liikuda selliste kilede elektrijuhtivuse uurimisele. Töös demonstreeritud AZO nanoosakeste sünteesimise ning kilede valmistamise lihtsust arvestades on tõenäoline, et juhul kui elektriliste omaduste optimeerimine kujuneb edukaks, võib kasutatud meetod leida laialdast rakendamist läbipaistvate elektroodmaterjalide tootmises.

8 Tänuavaldused

Töö autor tänab uurimuse eksperimentaalse osa läbiviimisesse panustamise eest järgnevaid isikuid:

Kathriin Utt – Raman spektroskoopia;

Rando Saar – SEM mõõtmised;

Aarne Kasikov – neeldumisspektrite interpreteerimine;

Aivar Tarre – neeldumisspektrite interpreteerimine.

Antud töö valmimist on toetanud institutsionaalne grant IUT2-25, teaduse tippkeskus TK141 "Uudsed materjalid ja kõrgtehnoloogilised seadmed energia salvestamise ja muundamise süsteemidele" ja Tartu Ülikooli Arengufond.

9 Kasutatud kirjandus

1. R. M. Pasquarelli, D. S. Ginley, R. O'Hayre, "Solution processing of transparent conductors: from flask to film", *Chem. Soc. Rev.*, 40, 5406-5441 (2011).
2. P. Barquinha, R. Martins, L. Pereira, E. Fortunato, *Transparent Oxide Electronics - From Materials to Devices* (John Wiley & Sons, Chichester, 2012).
3. A. Janotti, C. G. Van de Walle, "Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor", *Rep. Prog. Phys.*, 72, 126501 (2009).
4. M. Nie, A. Bikowski, K. Ellmer, "Microstructure evolution of Al-doped zinc oxide and Sn-doped indium oxide deposited by radio-frequency magnetron sputtering: A comparison", *J. Appl. Phys.*, 117, 155301 (2015).
5. D. S. Ginley, H. Hosono, D. C. Paine (eds.), *Handbook of Transparent Conductors* (Springer, 2011).
6. M. Kodu, T. Arroval, T. Avarmaa, R. Jaaniso, I. Kink, S. Leinberg, K. Savi, M. Timusk, "Effect of oxygen on active Al concentration in ZnO:Al thin films made by PLD", *Appl. Surf. Sci.*, 320, 756-763 (2014).
7. K. Ravichandran, N. Jabena Begum, S. Snega, B. Sakthivel, "Properties of Sprayed Aluminum-Doped Zinc Oxide Films—A Review" *Mater. Manuf. Process.*, 29, 1-13 (2014).
8. W. Beyer, J. Hüpkes, H. Stiebig, "Transparent conducting oxide films for thin film silicon photovoltaics", *Thin Solid Films*, 516, 147-154 (2007).
9. T. Dimopoulos, M. Bauch, R.A. Wibowo, N. Bansal, R. Hamid, M. Auer, M. Jäger, E. J. W. List-Kratochvil, "Properties of transparent and conductive Al:ZnO/Au/Al:ZnO multilayers on flexible PET substrates", *Mat. Sci. Eng. B*, 200, 84-92 (2015).
10. S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, S. Iijima, "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes", *Nat. Nanotechnol.*, 5, 574-578 (2010).
11. J.J. Ding, H.X. Chen, S.Y. Ma, "The Al-doping and post-annealing treatment effects on the structural and optical properties of ZnO:Al thin films deposited on Si substrate", *Appl. Surf. Sci.*, 256, 4304-4309 (2010).
12. T.-Y. Yun, S.-R. Park, J.-Y. Baek, H.-J. Han, C.-W. Jeon, "Comparison of Aluminum Zinc Oxide and Indium Tin Oxide for Transparent Conductive Oxide layer in Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cell", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 586, 82-87 (2013).
13. J. Loureiro, N. Neves, R. Barros, T. Mateus, R. Santos, S. Filonovich, S. Reparaz, C. M. Sotomayor-Torres, F. Wyczisk, L. Divay, R. Martins, I. Ferreira, "Transparent aluminium zinc oxide thin films with enhanced thermoelectric properties", *J. Mater. Chem. A*, 2, 6649-6655 (2014).
14. K. Znajdek, M. Sibiński, M. Jakubowska, M. Słoma, M. Górski, K. Tadaszak, "Experimental Evaluation of ITO, AZO, TiO₂ and CNT Compounds as Transparent Conductive Layers for

- Flexible PV Structures” kogumikus *2013 IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference*, lk 2501 - 2505 (2013).
15. H. Kim, J.S. Horwitz, W.H. Kim, A.J. Mäkinen, Z.H. Kafafi, D.B. Chrisey, “Doped ZnO thin films as anode materials for organic light-emitting diodes”, *Thin Solid Films*, 420-421, 539–543 (2002).
 16. V. Linss, “Comparison of the large-area reactive sputter processes of ZnO:Al and ITO using industrial size rotatable targets”, *Surf. Coat. Technol.*, 260, 43-57 (2015).
 17. R. J. Mendelsberg, S. H. N. Lim, Y. K. Zhu, J. Wallig, D. J. Milliron, A. Anders, “Achieving high mobility ZnO : Al at very high growth rates by dc filtered cathodic arc deposition”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 44, 232003 (2011).
 18. B. Joseph, P.K. Manoj, V.K. Vaidyan, “Studies on the structural, electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films prepared by chemical spray deposition”, *Ceram. Int.*, 32, 487-493 (2006).
 19. P.P. Sahay, R.K. Nath, “Al-doped ZnO thin films as methanol sensors”, *Sensor Actuat. B-Chem.*, 134, 654–659 (2008).
 20. K.J. Chen, T.H. Fang, F.Y. Hung, L.W. Ji, S.J. Chang, S.J. Young, Y.J. Hsiao, “The crystallization and physical properties of Al-doped ZnO nanoparticles”, *Appl. Surf. Sci.*, 254, 5791-5795 (2008).
 21. A. Šutka, M. Timusk, N. Döbelin, R. Pärna, M. Visnapuu, U. Joost, T. Kääambre, V. Kisand, K. Saal, M. Knite, “A straightforward and “green” solvothermal synthesis of Al doped zinc oxide plasmonic nanocrystals and piezoresistive elastomer nanocomposite”, *RSC Adv*, 5, 63846 (2015).
 22. M.H. Mamat, M.Z. Sahdan, Z. Khusaimi, A. Zain Ahmed, S. Abdullah, M. Rusop, “Influence of doping concentrations on the aluminum doped zinc oxide thin films properties for ultraviolet photoconductive sensor applications”, *Opt. Mater.*, 32, 696-699 (2010).
 23. B. Sun, H. Sirringhaus, “Solution-Processed Zinc Oxide Field-Effect Transistors Based on Self-Assembly of Colloidal Nanorods”, *Nano Lett.*, 5, 2408-2413 (2005).
 24. A. Mispelon, J. Yan, A. H. Milani, M. Chen, W. Wang, P. O'Brien, B. R. Saunders, “Effects of added thiol ligand structure on aggregation of non-aqueous ZnO dispersions and morphology of spin-coated films”, *RSC Adv.*, 5, 18565 (2015).
 25. M. S. Rajachidambaram, T. Varga, L. Kovarik, R. Sanghavi, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, S.-Y. Han, C.-H. Chang, G. S. Herman, “Formation of zinc oxide films using submicron zinc particle dispersions”, *J. Vac. Sci Technol. B*, 30, 041805 (2012).
 26. L. Xu, X. Li, Y. Chen, F. Xu, “Structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol–gel method with different thickness”, *Appl. Surf. Sci.*, 257, 4031–4037 (2010).
 27. R. Chen, P. Zhu, L. Deng, T. Zhao, R. Sun, C. Wong, “Effect of Aluminum Doping on the Growth and Optical and Electrical Properties of ZnO Nanorods”, *ChemPlusChem*, 79, 743-750 (2014).

28. M. Wang, K. E. Lee, S. H. Hahn, E. J. Kim, S. Kim, J. S. Chung, E. W. Shin, C. Park, "Optical and photoluminescent properties of sol-gel Al-doped ZnO thin films", *Mater. Lett.*, 61, 1118–1121 (2007).
29. B.-Y. Oh, M.-C. Jeong, T.-H. Moon, W. Lee, J.-M. Myoung, J.-Y. Hwang, D.-S. Seo, "Transparent conductive Al-doped ZnO films for liquid crystal displays", *J. Appl. Phys.*, 99, 124505 (2006).
30. R. Buonsanti, A. Llordes, S. Aloni, B. A. Helms, D. J. Milliron, "Tunable Infrared Absorption and Visible Transparency of Colloidal Aluminum-Doped Zinc Oxide Nanocrystals", *Nano Lett.*, 11, 4706-4710 (2011).
31. H. Womelsdorf, W. Hoheisel, G. Passing, "Nanoparticulate, redispersible zinc oxide gels", DE-A 199 07704 A 1, Germany, 23. 02 1999.
32. L. Schmidt-Mende, J. L. MacManus-Driscoll, "ZnO – nanostructures, defects, and devices", *Mater. Today*, 10, 40-48 (2007).
33. X. Gao, X. Li, W. Yu, "Flowerlike ZnO Nanostructures via Hexamethylenetetramine-Assisted Thermolysis of Zinc-Ethylenediamine Complex", *J. Phys. Chem. B*, 109, 1155-1161 (2005).
34. C. Pacholski, A. Kornowski, H. Weller, "Self-Assembly of ZnO: From Nanodots to Nanorods", *Angew. Chem. Int. Ed*, 41, 1188-1191 (2002).
35. O. Harnack, C. Pacholski, H. Weller, A. Yasuda, J. M. Wessels, "Rectifying Behavior of Electrically Aligned ZnO Nanorods", *Nano Lett.*, 3, 1097-1101 (2003).
36. B. Cheng, E. T. Samulski, "Hydrothermal synthesis of one-dimensional ZnO nanostructures with different aspect ratios", *Chem. Commun.*, 986-987 (2004).
37. Z. Li, Y. Xiong, Y. Xie, "Selected-Control Synthesis of ZnO Nanowires and Nanorods via a PEG-Assisted Route", *Inorg. Chem.*, 42, 8105-8109 (2003).
38. Z. Lu, J. Zhou, A. Wang, N. Wangab, X. Yang, "Synthesis of aluminium-doped ZnO nanocrystals with controllable morphology and enhanced electrical conductivity", *J. Mater. Chem.*, 21, 4161-4167 (2011).
39. W. Khan, Z. A. Khan, A. A. Saad, S. ShervaniI, A. Saleem, A. H. Naqvi, "Synthesis and Characterization of Al Doped ZnO Nanoparticles", *Int. J. Mod. Phys. Conf. Ser.*, 22, 630-636 (2013).
40. R. Vajtai, *Springer Handbook of Nanomaterials* (Springer-Verlag, Heidelberg , 2013).
41. R. Rhodes, M. Horie, H. Chen, Z. Wang, M.L. Turner, B.R. Saunders, "Aggregation of zinc oxide nanoparticles: From non-aqueous dispersions to composites used as photoactive layers in hybrid solar cells", *Journal of Colloid and Interface Science*, 344, 261-271 (2010).
42. H. Kaneko, T. Togashi, T. Naka, M. Ishizaki, K. Kanaizuka, M. Sakamotoa, M. Kurihara, "Low-temperature crystal growth of aluminium-doped zinc oxide nanoparticles in a melted viscous liquid of alkylammonium nitrates for abrication of their transparent crystal films", *CrystEngComm*, 16, 10539 (2014).

43. H.-Q. Shi, W.-N. Li, L.-W. Sun, Y. Liu, H.-M. Xiao, S.-Y. Fu, “Synthesis of silane surface modified ZnO quantum dots with ultrastable, strong and tunable luminescence”, *Chem. Commun.*, 47, 11921–11923 (2011).
44. J.C. Vickerman, I.S. Gilmore (eds.), *Surface Analysis – The Principal Techniques 2nd Edition*. (John Wiley & Sons, Chichester, 2009).
45. Malvern Instruments, *Malvern Zetasizer Nano User Manual* (2013).
46. E. Smith, G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach*, (John Wiley & Sons, Chichester, 2005).
47. J.F. Watts, J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES* (John Wiley & Sons, Chichester, 2003).
48. P.J. Goodhew, J. Humphreys, R. Beanland, *Electron Microscopy and Analysis Third edition*, (Taylor & Francis, London, 2001).
49. Owen, T. *Fundamentals of UV-visible spectroscopy A primer*. (Hewlett-Packard Company, 1996).
50. S. Bortoli, R. Brill, D. Edwards, *Diffuse Reflectance Accessory Service manual*, 8510113500 (Varian, 1992).
51. D. B. Birnie III, “A Model for Drying Control Cosolvent Selection for Spin-Coating Uniformity: The Thin Film Limit”, *Langmuir*, 29, 9072–9078 (2013).
52. A. B. Djurišić, Y. H. Leung, “Optical Properties of ZnO Nanostructures”, *Small*, 2, 944-961 (2006).
53. D. Ginley, H. Hosono, D. Paine (eds.), *Handbook of Transparent Conductors*, (Springer, New York, 2010).
54. L. Znaidi, T. Touam, D. Vrel, N. Souded, S. B. Yahia, O. Brinza, A. Fischer, A. Boudrioua, “AZO Thin Films by Sol-Gel Process for Integrated Optics”, *Coatings*, 3, 126-139 (2013).
55. S. Kim, J. Cho, K. Char, “Thermally Stable Antireflective Coatings Based on Nanoporous Organosilicate Thin Films”, *Langmuir*, 23, 6737-6743 (2007).
56. P.-C. Yao, S.-T. Hang, Y.-S. Lin, W.-T. Yen, Y.-C. Lin, “Optical and electrical characteristics of Al-doped ZnO thin films prepared by aqueous phase deposition”, *Appl. Surf. Sci.*, 257, 1441–1448 (2010).
57. C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg (eds.), *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, (Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, 1979).

10 Kasutusõigus

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, **Adam Erki Enok**,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

“Alküülamiinidega stabiliseeritud alumiiniumiga dopeeritud tsinkoksiidi nanoosakestest optiliselt läbipaistvate kilede valmistamine ja karakteriseerimine”,

mille juhendajad on **Urmas Joost, Meeri Visnapuu ja Vambola Kisand**,

1.1 reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **09.06.2017** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 31.05.2016

11 Summary

Optically transparent aluminium doped zinc oxide thin films from alkyl amine stabilised nanoparticle dispersions – preparation and characterisation

Aluminium doped zinc oxide (AZO, also ZnO:Al and Al-ZnO) is a transparent conducting oxide that can be used in solar panels and electronic displays as an electrode material. Currently, tin doped indium oxide (ITO) is mainly used in these fields despite its high price due to the scarcity of indium. However, AZO is of great interest to the industry as it could provide a financially viable alternative to ITO.

In this thesis, optically transparent AZO thin films were prepared from alkyl amine stabilised nanoparticle dispersions and their properties were characterised. A two-step process was employed, comprising of synthesis of AZO nanoparticles and preparation of AZO thin films from nanoparticle dispersions. In the experiments, low-cost chemicals and equipment together with methods that do not require either high temperatures nor vacuum environment were utilised. Hence, such a process is suitable for large-scale manufacturing.

Novelty of the thesis was the systematic study of alkyl amines as nanodispersion stabilisers. Results indicated, that the type and concentration of the stabilising amine influenced nanoparticle agglomeration in the dispersion, thickness of spin coated film, optical transmittance through the object and diffuse reflectance from its surface. It was concluded that hexylamine is the most suitable dispersant when used in 0,1...1% mass ratio in solvent.

In conclusion, it was seen that alkyl amine stabilised AZO nanoparticle dispersions are suitable for preparing optically transparent thin films. Based on this, further research into the electrical properties of such films can be conducted. Provided that the electrical properties of spin coated AZO thin films prove to be appropriate, the process employed in the current paper might get deployed in large scale production of transparent electrodes.