



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

**SAARA LAITINEN**  
**JOHTAVIEN OHUTKALVOPINTOJEN VALMISTAMINEN**  
**AEROSOLITEKNIKOILLA**  
Diplomityö

Tarkastajat: professori Helge  
Lemmetyinen, dosentti Jyrki Mäkelä  
Tarkastajat ja aihe hyväksyty  
Automaatio-, kone- ja  
materiaalitekniikan tiedekunnan  
tiedekuntaneuvoston kokouksessa  
7.10.2009

## Tiivistelmä

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Materiaalitekniikan koulutusohjelma

**LAITINEN, SAARA:** Johtavien ohutkalvopintojen valmistaminen aerosolitekniikoilla

Diplomityö, 61 sivua

Heinäkuu 2010

Pääaine: Materiaalikemia

Tarkastajat: professori Helge Lemmetyinen, dosentti Jyrki Mäkelä

Avainsanat: Liekkiruiskumenetelmä, johtava ohutkalvo, aurinkokenno, aerosolimenetelmät

Rahoittajat: Sisä-Suomen yliopistoallianssi ja Tekes

Aerosolimenetelmillä voidaan tuottaa monenlaisia pintoja ja monin eri tavoin. Tässä työssä käytettiin Tampereen teknillisen yliopiston Fysiikan laitoksen Aerosolifysiikan tutkimuslaboratorion liekkiruiskumenetelmää (Liquid Flame Spray, LFS). Se on terminen ruiskuprosessi, jossa prekursori syötetään erityisesti tätä menetelmää varten suunnitellun polttimen kautta vety-happi-liekkiin. Polttimia on kahta erilaista mallia, joiden dimensiot ovat keskenään erilaiset ja näillä eroilla on vaikutusta saataviin hiukkasiin. Menetelmällä on mahdollista saada hyvin korkealaatuisia nanohiukkasia. Prekursori koostuu helposti haihtuvasta liuottimesta ja yhdestä tai useammasta lähtöaineesta, joiden tulee liueta liuottimeen. Prekursori syötetään liekkiin halutulla nopeudella, lähtöaineet reagoivat kuumassa liekissä ja deponoituvat ohuena kalvona haluttuun pintaan.

Tutkimuksen kohteena oli Tampereen teknillisen yliopiston Kemian ja biotekniikan laitoksen Valokemian tutkimusryhmän orgaaninen aurinkokenno ja siihen tuleva johtava ohutkalvopinta. Pinnan valmistamiseen liittyi rajoitteita, joiden vuoksi sopivaa valmistusmenetelmää kokeiltiin useilla eri tavoilla. Aerosolimittauksia tehtiin, jotta varmistuttiin valmistettavien hiukkasten nanokokoluokasta. Perinteisen liekkiruiskumenetelmän lisäksi pintoja valmistettiin putkiuunissa ja liekkiruiskumenetelmää käytettäessä useita erilaisia pinnoitusmenetelmiä käytettiin, kuten viilennettyä pinnoitusalustaa, joka sijoitettiin liekin viereen eikä päälle kuten pinnoitettavat pinnan yleensä. Pinnoitusalustaan kiinnitettiin pinnoitettavat lasilevyt ja niiden alla metallikotelossa kiersi viilentävä vesivirtaus.

Tuloksia saatiin useimmilla pinnan valmistustavoilla. Lähtöaineina käytettiin epäorgaanisia hopea- ja sinkkinitraatteja ja myös orgaanisia hopea- ja sinkkisuoloja testattiin lähtöaineina. Näillä valmistettiin prekursoreita pelkästään hopea- ja sinkkilähtöaineista ja myös yhdistämällä niitä samaan prekursoriin. Parhaat tulokset saatiin hopealla käyttämällä pinnoituksessa apuna viilennettyä pinnoitusalustaa. Tätä olisi kokeiltu myös kvartsilaseille, mutta ennen kokeilujen aloittamista tarvittava poltin rikkoutui.

Koska liekkiruiskumenetelmällä saatiin lupaavia tuloksia, kokeita tulisi jatkaa sovelluskohteeseen sopivan johtavan ohutkalvopinnan valmistamiseksi. Myös muiden lähtöaineiden käyttöä tulisi harkita.

## Abstract

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Materials Science

**LAITINEN, SAARA:** Manufacturing of conducting thin-film surfaces with aerosol techniques

Master of Science Thesis, 61 pages

July 2010

Major: Materials Chemistry

Examiners: Professor Helge Lemmetyinen, docent Jyrki Mäkelä

Keywords: Liquid Flame Spray, conductive thin film, solar cell, aerosol methods

Financers: University alliance of inner Finland and Tekes

Aerosol methods can be used to produce many kinds of thin films and surfaces with various methods. In this thesis the used aerosol method was Tampere University of Technology Physics department's laboratory of Aerosol physics Liquid flame spray-method. It is a thermal spray process in which the precursor is injected to hydrogen-oxygen-flame through a burner specially designed for the method. There are two different burners that have different inner dimension which affects the result. With this method it is possible to get high-purity nanoparticles. The precursor is composed of a volatile solvent and of one of several source reactants, which are soluble to the solvent. It is then feeded to the flame with a desired speed, the materials react in the hot flame and deposit to a surface forming a thin film.

The subject of this study was an organic solar cell developed by the Photochemistry Research Group at the Department of Chemistry and Bioengineering's at Tampere University of Technology. The solar cell material was planned to be covered by the conductive thin film prepared in this work. There were restrictions concerning the manufacturing of thin films. Because of this several methods were tested in order to manufacture the thin film. Aerosol measurements were made in order to be sure that the particles were of nanosize. In addition to the traditional liquid flame spray method thin films were made in a tube oven and when the liquid flame spray method was used several different coating methods were tested, e.g. a cooled coating surface. It was placed next to the flame, not on the top, as usually. Glass plates that were to be coated were fastened to the surface and under them in a metal case cold water was moving.

Most of the different coating methods yielded results. As source materials inorganic silver and zinc nitrates were used. Also organic silver and zinc salts were tested. Thin films consisting of only silver or zinc precursors were prepared and also a combination of the two. Best results were obtained with the silver precursor and the cooled coating surface. This would have been tested with quartz glass also, but the needed burned broke down and was not available.

Because of the promising results made with liquid flame spray method tests should continue for this application in order to manufacture a conductive thin film. Other source materials should also be tested.

## Alkusanat

Diplomityö tehtiin Tampereen teknillisen yliopiston fysiikan laitoksen aerosolifysiikan laboratoriossa. Työ rahoitettiin Sisä-Suomen yliopistoallianssin ja Tekesin ”Uudet tekniikat optisten erikoiskuitujen valmistukseen” 2008-2010 tutkimusprojektin rahoituksesta.

Haluan kiittää tarkastajia professori Helge Lemmetyistä ja dosentti Jyrki Mäkelää. Koko liekki-laboratorion ryhmälle, ja erityisesti Jyrki Mäkelälle ja Mikko Aromaalle kiitokset hyvistä neuvoista, ohjauksesta ja perehdytyksestä. Janne Haapaselle mittausavusta ja hyvistä keskusteluista. Analyyseista haluan kiittää Materiaaliopin laitoksen Keraamimateriaalien laboratorion henkilökuntaa, erityisesti Jarmo Laaksoa ja Merja Ritolaa ja samoin Materiaaliopin laitoksen Materiaalikäsitelmien laboratorion Mari Honkasta. Kemian ja biotekniikan laitoksen Kemian laboratorion haluan kiittää lehtori Marja Asp-Lehtistä ja Kimmo Kaunistoa hyvistä neuvoista, avusta ja rakentavasta kritiikistä.

Suuret kiitokset myös kaikille jo valmistuneille ja valmistuville teekkariystävälle, perheelle ja Jannelle.

Troyes, 6.6.2010

Saara Laitinen

# Sisällys

Tiivistelmä.....	II
Abstract .....	III
Alkusanat.....	IV
Sisällys .....	V
Lyhenteet ja merkinnät.....	VII
1. Johdanto.....	1
2. Aurinkokenno .....	2
2.1 Aurinkokenno ja sen käyttö.....	2
2.2 Aurinkokennon toimintaperiaate .....	2
2.3 Epäorgaaniset aurinkokennotyypit ja niiden valmistaminen .....	3
2.4 Orgaaniset aurinkokennotyypit ja niiden valmistaminen.....	5
2.5 Aiemmat ohutkalvojen valmistustekniikat.....	6
3. Hiukkasten tuotto .....	8
3.1 Liekkimenetelmä .....	8
3.1.1 Laitteisto .....	8
3.1.2 Liekki.....	10
3.2 Uuni .....	12
3.3 Näytteenpidikkeet .....	13
3.4 Aerosolihiukkasten depositio pintaan.....	15
4. Prekursorit.....	17
4.1 Prekursorilta haettavat ominaisuudet.....	17
4.1.1 Liukenevuus .....	17
4.1.2 Reaktiivisuus.....	17
4.1.3 Haihtuvuus .....	18
4.2 Prekursoreiden valmistukseen ja käyttöön liittyvät ongelmat.....	18
4.3 Prekursoreiden valmistukseen käytetyt aineet .....	19
4.3.1 Hopea.....	19
4.3.2 Sinkki.....	19
4.3.3 Sinkki ja hopea.....	20
5. Kokeellinen osuus .....	21
5.1 Käytetyt analyysimenetelmät .....	21
5.1.1 SEM.....	21
5.1.2 Röntgendiffraktiometri .....	21
5.1.3 Aerosolimittauslaitteisto .....	22
5.1.4 Resistanssin mittauslaitteisto .....	22
5.2 Tulokset.....	23
5.2.1 Aerosolimittaukset .....	23
5.2.2 Aerosolimittausten tulokset .....	25

5.3 Pinnoitteet.....	27
5.3.1 Referenssilasit .....	27
5.3.2 Hopea.....	28
5.3.3 Sinkki.....	40
5.3.4 Sinkki ja hopea.....	49
6. Johtopäätökset.....	59
7. Lähteet .....	60

## Lyhenteet ja merkinnät

<b>CVD</b>	Chemical Vapour Deposition
<b>DMA</b>	Differential mobility analyzer
<b>ELPI</b>	Electrical low pressure impactor, sähköinen alipaineimpaktori
<b>Heterojunction</b>	Eriaineinen rajapinta. Aurinkokennoissa käytetty kahden eri kerroksen tai pinnan rajapinta, jonka eri puolilla on erilainen kiderakenne.
<b>LFS (Liquid Flame Spray)</b>	Liekkiruiskumenetelmä, jossa valmistetaan halutuista lähtöaineista sumutuksen ja lämmön avulla nanohiukkasia.
<b>Multijunction</b>	Moniaineinen rajapinta.
<b>Ohutkalvo</b>	Pinta, jonka paksuus vaihtelee yhdestä atomikerroksesta muutamaan makrometriin
<b>Pyyhkäisyä [kpl]</b>	Kuinka monta kertaa pinnoitettava pinta on kulkenut liekin päältä
<b>SMPS</b>	Scanning mobility particle sizer, pyyhkäisyliikkuvuusanalysaattori
<b>SEM</b>	Scanning Electron Microscope, pyyhkäisyelektronimikroskooppi
<b>Ruiskupyrolyysi</b>	Spray pyrolysis

# 1.Johdanto

Johtavia ohutkalvopintoja voidaan käyttää useissa erilaisissa sovelluskohteissa, kuten mikroelektronikka-laitteissa ja optisissa katkaisimissa (Grodzicki et al. 2005). Aerosolitekniikoilla, eli tekniikoilla joissa kaasulähtöaineesta valmistetaan hiukkasia ja niistä kiinteä pinta (Kodas, Hampden-Smith 1999), voidaan valmistaa näitä pintoja kustannustehokkaasti, koska pinnoista on mahdollista saada halutun paksuisia (Keskinen et al. 2007).

Työssä kokeiltiin erilaisten aerosolimenetelmien soveltuvuutta johtavien ohutkalvopintojen valmistamiseen Tampereen teknillisen yliopiston Kemian ja biotekniikan laitoksen Valokemian ryhmän organiseen aurinkokennoon. Sovelluskohteesta johtuen pinnan valmistukselle ja sen johtavuudelle oli rajoittavia ehtoja. Nyt valmistettava johtava ohutkalvopinta tulisi aurinkokennosovelluksessa orgaanisen kerroksen päälle, joka ei kestä yli 150 °C lämpötiloja. Tästä johtuen pinnan lämpötila ei saanut sitä valmistettaessa ylittää tätä lämpötilaa. Pinnan resistanssin tuli olla alle 100 kilo-ohmia, jotta sen käyttö on kannattavaa jännitehäviön jäädessä tarpeeksi pieneksi.

Pintoja valmistettiin erilaisilla aerosolimenetelmillä. Eniten käytettiin Tampereen teknillisen yliopiston Fysiikan laitoksen Aerosolifysiikan tutkimuslaboratorion liekkiruiskumenetelmää, jolla on mahdollista valmistaa nestemäisestä lähtöaineesta pinta, joka koostuu nanokokoluokan hiukkasista. Menetelmän kanssa käytettiin erilaisia näytteenpidikkeitä ja liekin ja pinnoitettavan tason välistä kulmaa. Toinen päämenetelmä oli putkiuuni, jossa haihdutettiin kiinteää hopeaa ja kaasuatomien annettiin deponoitua pinnoitettavalle pinnalle.

Epäorgaanisiksi lähtöaineiksi valittiin hopeanitraatti ja sinkkinitraatti heksahydraatti. Niitä oli käytetty aiemmin laboratoriossa liekkiruiskumenetelmällä, joten ne tiedettiin soveltuviksi. Myös orgaanisia sinkki- ja hopealähtöaineita kokeiltiin. Pintoja analysoitiin monin eri menetelmin, kuten SEMilla, röntgendiffraktometrillä ja eristysresistanssin ja johtavuuden mittauslaitteella, jolla mitattiin pintojen resistanssit.



## 2. Aurinkokenno

### 2.1 Aurinkokenno ja sen käyttö

Aurinkokennon tarkoituksena on tuottaa sähköä auringonsäteilystä. Tällöin auringosta tulevat fotonit osuessaan aurinkokennon puolijohdemateriaaliin, vapauttavat siinä elektroneja, joista muodostuu aurinkokennosta saatava sähkövirta. Tällä hetkellä aurinkokennojen käyttö rajoittuu pienempiin sovelluskohteisiin, joiden sähköntuottoa ei ole järkevää toteuttaa perinteisillä keinoilla tai kohteisiin, joissa halutaan olevan myös muita sähköntuottomahdollisuuksia. Tällaisissakin kohteissa on oltava varavirtalähde, koska auringonvaloa ei ole aina saatavilla. Tämä voidaan toteuttaa esimerkiksi akulla, jota varataan aurinkokennoilla tuotetulla sähköllä.

Suurempia, varsinaiseen sähköntuottoon tarkoitettuja sähköntuottolaitoksia on jo olemassa ja niiden edut ovat huomattavia verrattuna perinteisiin tapoihin. Riippumattomuus fossiilisista polttoaineista, laitosten modulaarisuus ja käytön saasteettomuus ovat tänä päivänä suuria etuja. Haittoja ovat puolestaan auringonvalon alhainen intensiteetti maan pinnalla, valon saatavuus ja vielä tällä hetkellä korkeat valmistuskustannukset. Auringonvaloa on saatavilla tarpeeksi vain tietyissä osissa maapalloa, tyypillisesti aavikkoalueilla. Tämä onkin antanut aiheita suunnitelmille, joissa sopiville alueille rakennettaisiin suuria aurinkoenergiapuistoja ja näin voitaisiin kattaa koko maailman energiantarve. (Lammasniemi, Jain 1999)

### 2.2 Aurinkokennon toimintaperiaate

Aurinkokenno toiminta perustuu fotonien absorptiosta saatavaan energiaan, jonka avulla saadaan liikkeeseen sähköä tuottamiseen tarvittavia elektroneja puolijohteessa. Puolijohteen avulla saadaan pn-rajapinta. Rajapinta saadaan aikaan esimerkiksi silloin, kun piihin lisätään kahden muun alkuaineen atomeja. Pii on yleisin epäorgaanisten aurinkokennojen materiaali. Ryhmän V alkuaineet, kuten fosfori, saavat aikaan n-tyypin piin. Fosforilla on yksi elektroni enemmän kuin piiatomeilla ja ne voivat järjestäytyä piihilaan. Elektroniylimääräistä puolijohdetta kutsutaan n-tyyppiseksi. Kun tähän saostettuun puolijohteeseen absorboituu fotoni, sen energia siirtyy elektronille, elektroni voi saadessaan tarpeeksi energiaa irrottautua atomista ja siirtyä valenssivyöltä (sidottu tila) johtavuusvyölle (vapaa tila). Tämä elektroni voi nyt toimia sähkönkuljettajana. Elektronin irrottautuminen jättää atomille tyhjän elektronitilan eli aukon. Nämä aukot voivat toimia positiivisina varauksenkuljettajina ja liikkua valenssivyössä kidehilassa. Sähkönkuljetus tapahtuu aurinkokennossa positiivisesti varautuneiden aukkojen ja negatiivisesti varautuneiden aukkojen liikkeessä. (Lammasniemi, Jain 1999)

Käytettäessä ryhmän III alkuaineita, kuten booria, saadaan p-tyypin pii-materiaali. Boorilla on yksi elektroni vähemmän kuin piillä ja näin saadaan elektronialijäämäinen p-tyypin puolijohde. Silloin booriatomit luovuttavat aukon, joka toimii virrankuljettajana booriatomin saadessa negatiivisen yksikkövarauksen. Tällä tavoin p- ja n-tyypin puolijohdeissa muodostuneita varauksenkuljettajia kutsutaan enemmistö- ja vähemmistövarauksenkuljettajiksi. Kun nämä kaksi yhdistetään, saadaan pn-rajapinta. N-tyypin puolella olevan ylimääräiset elektronit diffundoituvat p-tyypin puolelle täyttämään siellä olevat tyhjät aukot. Kun diffundoituminen on saavuttanut tasapainotilan, n-tyypin puolella fosforiatomien ytimien varaus on alkeisvarauksen verran suurempi verrattuna piiatomiin ja p-tyypin puolella taas alkeisvarauksen verran pienempi. Tästä jännite-erosta aiheutuu aurinkokennon pysyvä sähkökenttä, joka ajaa pn-rajapinnalla toisistaan erotetut elektroni-aukko-parit vastaaville puolille eli n-tyypin alueella muodostuneet aukot p-tyypin puolelle ja p-tyypin puolella muodostuneet elektronit n-tyypin puolelle. Muodostamalla piiri, jossa on kuormitusvastus ja yhdistämällä piin molemmilta puolilta elektrodeihin, saadaan aikaan sähkövirta, kun kennoa säteilyteään valolla. Vähemmistövarauksenkuljettajien liikkumisesta saatavaa virtaa muodostuu vastustamaan enemmistövarauksenkuljettajista aiheutuva virta ja tietyllä kuormitusvastuksen arvolla saadaan aurinkokennon maksimiantoteho. Tämä muodostaa aurinkokennon perusrakenteen. (Lammasniemi, Jain 1999)

Aurinkokennon perusrakenteen kahta eri puolijohdekerrosta kutsutaan emitteri- ja alustakerroksiksi, paksumman ollessa alustakerros. Kumpikin erilailla seostetuista kerroksista voi toimia kumpana tahansa kerroksista. Fotonien absorboinnista muodostuneet elektroni-aukko-parit erottava rajapinta on aurinkokennon oleellinen osa, joka tekee mahdolliseksi sen käytön sähköntuottamiseen. Käytetty puolijohdemateriaali tulee valita niin, että valenssi- ja johtavuusvöiden energiaero eli vyöero (band gap) on välillä 1-1,5 elektronivolttia ja siten, että se vastaa mahdollisimman hyvin auringon spektriä. Ero johtuu fotonin energiavyöstä. Jos vyöero on liian suuri, fotoneja ei absorboidu tarpeeksi ja toisaalta, jos se on liian suuri, absorboituneiden fotonien energia muuttuu pääasiassa lämmöksi. Vyöeron kapeus vaikuttaa absorboituvan valon määrään siten, että mitä kapeampi vyöero, sitä enemmän valoa absorboituu. Kaikki säteily, jolla on vyöeroa suurempi energia, absorboituu. Toisaalta tällöin vähemmistövarauksenkuljettajat voivat emittoitua, mistä seuraa tehohäviötä. Pinta voidaan päällystää heijastamattomalla pinnoitteella. Sillä halutaan vähentää auringonvalon heijastumisesta aiheutuvaa häviötä. (Lammasniemi, Jain 1999)

### ***2.3 Epäorgaaniset aurinkokennotyypit ja niiden valmistaminen***

Käytettäessä vain yhden rajapinnan kennoja, teoreettinen hyötysuhde on suurimmillaan noin 30 prosenttia. Ensimmäisessä vaiheessa kenno kasvatetaan ja pn-rajapinta muodostetaan yleensä tässä vaiheessa. Tästä poikkeuksena on pii, jolla rajapinta muodostetaan diffuusiolla kasvatuksen jälkeen. Toisessa vaiheessa muodostetaan kontaktipinnat, joiden avulla sähkövirta saadaan käyttöön. Kennon kasvattaminen

esimerkiksi kiteisen piin tapauksessa tehdään siten, että sulasta piistä vedetään osio, joka kiteytetään käyttäen apuna ydintämiskidettä (seed crystal). Ohutkalvot valmistetaan usein kaasujen avulla, kaksi yleisemmin käytettyä tekniikkaa ovat ruiskupyrolyysi (spray pyrolysis) ja CVD (Chemical Vapour Deposition). Näin saadaan polykiteinen kalvo. Hyötysuhteeltaan parempien puolijohdekalvojen valmistuksessa käytetään epitaksiaali-menetelmää. Käytettäessä vain yhden rajapinnan kennoja, teoreettinen hyötysuhde on suurimmillaan noin 30 prosenttia. Hyötysuhdetta voidaan parantaa käyttämällä rakenteessa virrantuottamiseen useampia materiaaleja, jolloin käytetään termejä eriaineinen rajapinta (heterojunction) tai moniaineinen rajapinta (multijunction). (Lammasniemi, Jain 1999)

Kun pn-rajapinta muodostuu kahdesta eri materiaalista, jossa alustakerroksen vyöero on pienempi kuin piillä ja emitterikerroksella puolestaan piitä suurempi vyöero, on kyseessä eriaineinen rajapinta. Tällaisessa rakenteessa fotonit absorboituvat kahteen eri vyöerö kerrokseen, suurenergiset ylempään ja matalaenergiset alempaan ja teoriassa emissioista aiheutuvat tehohäviöt pienenevät. Paljon käytetyissä kennotyypissä käytetään ITO:ia, joka koostuu indiumtinaoksidista ja indiumfosfidista. Indiumtinaoksidi on indium(III)oksidin ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) ja tina(IV)oksidin ( $\text{SnO}_2$ ) seos, yleensä massasuhteessa 90/10. Rajapinnan valmistamisen epätäydellisyydestä johtuen aiemmin kuvailun samanaineisen rajapinnan hyötysuhdetta ei ole saavutettu. (Lammasniemi, Jain 1999)(Lammasniemi, Jain 1999, Lammasniemi, Jain 1999, Lammasniemi, Jain 1999)

Parhaimmat saavutetut hyötysuhteet on saavutettu moniaineisen rajapinnan aurinkokennoilla. Ne voidaan jakaa kahteen eri tyyppiin, yhtenäisiin ja kerrostettuihin. Kuten aiemmin kuvatussa eriaineisessa rajapinnassa halutaan absorptiota tehostaa käyttämällä erilaisia kerroksia, joiden vyöeröt eroavat toisistaan. Nyt kerroksia on useampia ja jokaiseen käytetään eri puolijohdemateriaalia. Tällainen rakenne voi olla esimerkiksi galliumindiumfosfidi/galliumarsenidi/germanium-kenno ( $\text{GaInP/GaAs/Ge}$ ), joka pystyy absorboimaan fotoneita paljon tehokkaammin laajemmalta aallonpituusalueelta kuin vain galliumarsenidista valmistettu yhden rajapinnan kenno. Yhtenäisessä versioissa aurinkokennoyksiköt kytketään sarjaan ja kerrosten välissä on tunnelidiodi, joka on valmistettu samasta materiaalista kuin suurimman vyöeron kerros. Tällöin jokaisen kennon läpi kulkevan virran on oltava sama, jotta saatava jännite on mahdollisimman suuri. Tämä on yksi syy siihen, miksi tämän tyyppisten kennojen valmistaminen on vaikeampaa ja esimerkiksi kerrosten paksuuden on oltava tarkoin määrättävissä. (Lammasniemi, Jain 1999)

Ensimmäinen aurinkokenno valmistettiin piistä 1954 ja se on edelleen käytetyin materiaali aurinkokennoissa. Tällaisia aurinkokennoja kutsutaan ensimmäisen sukupolven kennoiksi. Siitä käytetään yksikiteistä, multikiteistä, polykiteistä ja amorfista muotoa, Multikiteinen, osittain järjestäytynyt ja polykiteinen muoto eroavat kidekooltaan, multikiteisen koko on yhdestä sataan millimetriä ja polykiteisien mikrometrinä millimetriin. Yksikiteisellä on saavutettu parhaimmat hyötysuhteet. Piitä käytettäessä alustakerroksen on oltava suhteellisen paksu, jopa puoli senttimetriä

johtuen direct-gap puolijohteita alhaisemmasta absorptiokertoimesta. Aurinkokennoissa käytettyjen materiaalien valintaan vaikuttavat useat seikat, kuten sen avulla saatava hyötysuhde, valmistuskustannukset ja stabiilisuus pitkällä aikavälillä. Pii olisi esimerkiksi hintansa puolesta paras vaihtoehto mutta käytettäessä yksikiteistä piitä valmistuskustannukset nousevat. Monikiteinen pii on halvempaa valmistaa. Näiden ominaisuuksien välillä on tehtävä sovellukseen soveltuva kompromissi. (Lammasniemi, Jain 1999) (Lammasniemi, Jain 1999)

Ohutkalvoaurinkokennoissa, niin sanotuissa toisen sukupolven aurinkokennoissa, käytetyt amorfishet ja polykiteiset puolijohdemateriaalit absorboivat fotoneja niin hyvin, että niitä tarvitaan vain ohut kerros. Yleensä niillä on myös alhaiset valmistuskustannukset, koska materiaalia tarvitaan huomattavasti vähemmän kuin perinteisissä aurinkokennotekniikoissa. Hyötysuhde on kuitenkin jäänyt alhaiseksi, koska esimerkiksi niiden kiteisyys ei ole riittävää. Useissa pienissä sovelluksissa käytettävä materiaali on vedytetty amorfinen pii, jota käytetään esimerkiksi taskulaskimien aurinkokennoissa. Rakenteena on eriaineinen pn-rajapinta, jossa alustakerros on muutamien mikrometrien paksuinen ja sen päällä on ohuempi suuren vyöeron kerros. (Lammasniemi, Jain 1999)

## **2.4 Orgaaniset aurinkokennotyypit ja niiden valmistaminen**

Myös orgaanisia elektronisia materiaaleja voidaan käyttää ohutkalvoina aurinkokennoissa ja tällöin puhutaan kolmannen sukupolven aurinkokennoista. Niiden hyviä puolia ovat esimerkiksi hyvin ohut tarvittava kerrospaksuus ja mahdollisuus käyttää kennoa taipuisalla pinnalla. Materiaalit ovat konjugoituja kiinteitä aineita, jossa osittain delokalisoituneet  $\pi$  ja  $\pi^*$  orbitaalit vastaavat esimerkiksi absorptiosta. (Lammasniemi, Jain 1999) Konjugoiduissa aineissa on hiiliatomiketjussa atomien välillä kaksois- ja kolmoissidoksia, jotka vuorottelevat yksöissidosten kanssa. Delokalisoituneita elektroneja ei voida määrittää mihinkään tiettyyn atomiin kuuluviksi (Hart, Craine & Hart 2003). Kidemuoto voi olla kiteinen, monikiteinen tai amorfinen tai polymeeri. Eroja epäorgaanisiin puolijohteisiin on useita. Orgaanisten kiinteiden aineiden molekyylien välisen van der Waals voimat ovat paljon heikompia verrattuna epäorgaanisten aineiden sidoksiin ja orgaanisten molekyylien sisäisiin sidoksiin. Tästä seuraa, etteivät elektronit muodosta vöitä, joilla ne voisivat liikkua vapaasti. Ne ovat siis yleensä eristeitä tai joissain tapauksissa puolijohteita. Elektronit ja aukot eivät dissosioitu spontaanisti eli, kuten myös epäorgaanisissa puolijohteissa, fotonin absorptio ei välttämättä johda erillisten varausten syntymiseen. Varaukset eivät liiku nopeasti, mitä lisää yleensä vielä molekyylien alhainen järjestäytymisaste. Varausten diffuusiomatkat ovat pieniä, joka aiheuttaa rekombinaatioita, mikä taas osaltaan pienentää saatavan virran määrää. Muista eroavaisuuksista mainittakoon vielä yleensä alhainen absorptiokyky punaisen valon aallonpituusalueella ja huono stabiilisuus hapen tai veden läsnä ollessa. Absorptiokaistan leveyteen vaikuttaa esimerkiksi konjugaatioaste ja absorptiota voidaankin parantaa hyvin konjugoituneilla

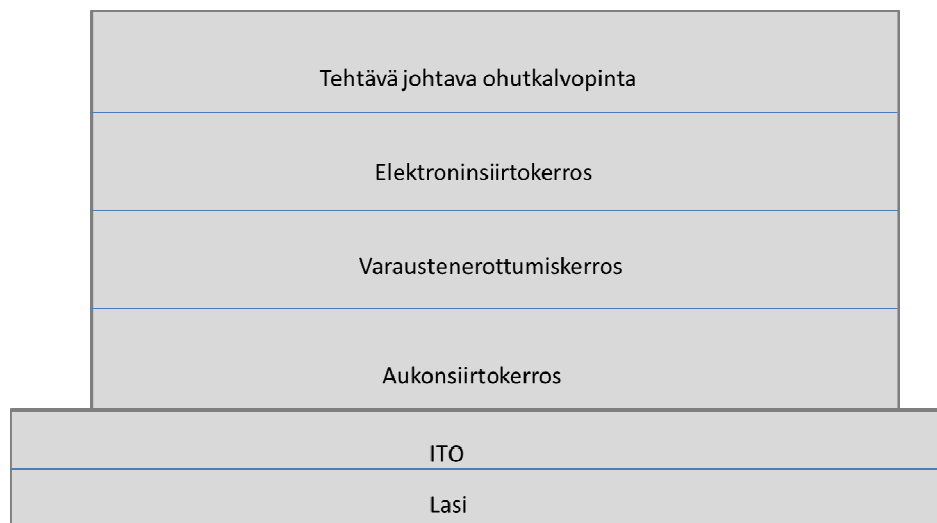
väriaineilla. Absorptioaallonpituusalueen kasvattaminen on merkittävä haaste, koska se vaikuttaa voimakkaasti hyötysuhteeseen. Orgaanisilla ohutkalvoilla saadut tulokset ovat olleet heikkoja, mutta uusien materiaalien kehitys on voimakasta tällä alueella ja komposiittirakenteilla on saatu lupaavia hyötysuhteita. (Nelson 2002)

Sama-aineisen orgaanisen ohutkalvoaurinkokennojen perusrakenteessa on kahden eri materiaaleista valmistettujen johtavien pintojen välissä ohutkalvo. Pinnat ovat yleensä ITO ja metalli, jolla on alhainen työfunktio, kuten alumiini tai magnesium. Niiden erilaiset työfunktiot saavat aikaan sähkökentän, joka erottaa varauksen kuljettajat vastaaville elektrodeille. Tämä sähkökenttä ei yleensä ole riittävä erottamaan varauksenkuljettajia eli elektroneja ja aukkoja toisistaan. Varauksenkuljettajien diffuusiopituus on yleensä lyhyt, vain kymmeniä nanometrejä ja se on varauksenkuljettajia rajoittava tekijä. Eriaineisessa rajapinnassa elektrostaattiset voimat ovat seurausta eroista elektroniaffiniteetissa ja ionisaatiokyvyssä. Jos molemmat näistä arvoista ovat toisella materiaalilla suuremmat, saadaan aikaan potentiaaliero, joka erottaa varauksenkuljettajat erilleen tämän materiaalin ollessa elektronien saaja ja toisen luovuttaja. Muodostunut potentiaaliero voi olla tarpeeksi voimakas erottamaan varauksenkuljettajat toisistaan, jos potentiaalienergioiden ero on suurempi kuin eksitonia (elektroni-aukko-pari) yhdessä pitävä sähköinen voima. Rajapinta voidaan valmistaa myös dispergoituna, jolloin aiemmin kuvailut valoaktiiviset aineet saostetaan yhteen. Jos materiaalien sekoitus saadaan tehtyä niin hyvin, että diffuusiopituus ja materiaalien rajapintojen etäisyys toisistaan ovat samaa kokoluokkaa, voi muodostunut eksitoni diffuunoutua rajapinnalle ja erottua elektroni- ja aukoksi. Erotetut varauksenkuljettajat näin voivat kulkeutua elektrodeille, mutta se vaatii yhtenäisen reitin, jota pitkin liikkua. Jos erottuminen tapahtuu esimerkiksi eristetyillä domeenialueilla, varauksensiirtäjät loukkuuntuvat ja saattavat yhdistyä uudelleen. (Nelson 2002).

## **2.5 Aiemmat ohutkalvojen valmistustekniikat**

Kemian ja biotekniikan laitoksen valokemian tutkimusryhmässä on aiemmin valmistettu ohutkalvoja on valmistettu kolmella eri tavalla, Langmuir-Blodgett, Langmuir-Schaeffer ja spin coating -tekniikoilla (Kaunisto 2009). Näistä kuvaillaan vain Langmuir-Blodgett-tekniikka (LB) tarkemmin, koska se on käytetyin tekniikoista. Sillä saadaan hyvin orientoituneita, orgaanisia ja homogeenisiä yhden molekyylikerroksen paksuisia pintoja. Pinta valmistetaan kahdessa vaiheessa. Ensin muodostetaan homogeeninen Langmuir-pinta vesipohjaisen nestein pinnalle, josta se siirretään pinnan päälle. Molekyylit muodostavat nestein pinnalle järjestäytyneen kalvon ja kuljettamalla pinnoitettava pinta nestein pinnan läpi samalla pitäen pintajännitys samansuuruisena. Pinta voidaan valmistaa amfifiilisistä aineista eli aineista, joiden molekyylin toinen pää on hydrofiilinen ja toinen hydrofobinen. Tällöin muodostuva kerros on vain yhden molekyylikerroksen paksuinen (Peterson 1990). Jos halutaan käyttää ei-amfifiilisiä

aineita, tulee kerroksesta paksumpi ja ne vaativat usein sekoittamisen amfifiiliseen matriisiin (Kaunisto 2009).



**Kuva 1.** Periaatekuva aurinkokennosta, johon valmistetaan johtava ohutkalvopinta.

Tässä työssä valmistettuja johtavia ohutkalvopintoja olisi tarkoitus käyttää parantamaan elektronien liikkuvuutta kennorakenteesta ulkoiseen piiriin eli tehdä kennosta parempi hyötysuhteeltaan. Tällöin korvataan aiemmin samalla tavalla käytetty päällyselektrodi tavalla, jolla sitä ei ole aiemmin valmistettu. Uusien elektrodimateriaalien käyttö voisi myös tulla mahdolliseksi. Kyseisessä kennorakenteessa on orgaaninen kerros, joka asetti kalvon valmistamiselle lämpötilarajan 150 °C. Tätä korkeammassa lämpötiloissa kyseinen kerros tuhoutuu. Resistanssin tulisi olla alle 100 kilo-ohmia, jotta kyseistä kalvoa on kannattavaa käyttää tässä sovelluksessa. Tällöin jännitehäviö ei ole liian suuri. Molemmat raja-arvot perustuvat Kemian ja biotekniikan laitoksen valokemian tutkimusryhmän kokemuksiin. Tällaisen aurinkokennon periaatekuva on esitetty kuvassa 1. Kenno valmistetaan lasin päällä olevan ITO-kerroksen (alaelektrodi) päälle.

## 3. Hiukkasten tuotto

### 3.1 Liekkimenetelmä

#### 3.1.1 Laitteisto

Liekkiruiskumenetelmä (Liquid Flame Spray, LFS) on terminen ruiskuprosessi, jossa nestemäinen prekursori syötetään vety-happi-liekkiin. Liekissä prekursori sumuttuu pieniksi pisaroiksi, liuotin haihtuu ja tuotteena saadaan hienojakoisia hiukkasia. Menetelmässä halutut lähtöaineet saadaan käyttöön liuottamalla ne soveltuvaan liuottimeen eli muodostamalla prekursori.

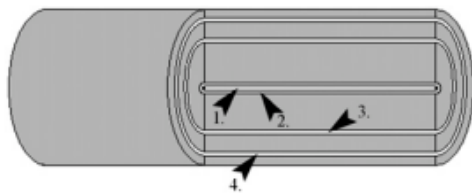
Menetelmän perustana on siinä käytetyt polttimet, jotka ovat siihen varta vasten suunniteltuja (Tikkanen et al. 1997a, Tikkanen et al. 1997b). Lähtökohta näiden polttimien suunnitteluun oli saada laitteisto lasinvärjämiseen, jolla ruiskutettava aine on nestemäisessä muodossa eli jokin haluttu lähtöaine on liuotettuna liuottimeen. Aikaisemmat samantyyppiset laitteistot ruiskuttivat kiinteää tai useampaa eri faasia sisältänyttä ainetta, joka usein johti ruiskun tukkeutumiseen tai epätasaiseen lopputulokseen. Laitteistosta haluttiin edullinen, nopea ja yksivaiheinen menetelmä nanometriluokan hiukkasten tuottamiseen. Menetelmän ero muihin niin sanottuihin liekkipyrolyysimenetelmiin on se, että prekursorin pisarointi suoritetaan polttokaasulla joka on tässä tapauksessa vety. Pisaroituminen ja liekin muodostus tapahtuvat samassa laitteessa, jolloin laitteiston koko pysyy pienempänä.

Polttin on esitetty kuvassa 2. Siinä kanavan 1 kautta tuodaan prekursoriliuos, kanavan 2 kautta tuodaan liekin muodostuksessa polttokaasu, kanavan 3 kautta ruiskutettavan nesteen pirskotuskaasu ja kanavaa 4 mahdollinen reaktion hallintaa varten tuotettava kaasu. Kanavien 3 ja 4 käyttötarkoitusta voi halutessaan muuttaa. Käytettäessä vetyä pirskottavana kaasuna ja happea liekin muodostavana kaasuna nämä kaasut muodostavat liekin, jolloin ei tarvita erillistä pirskotuskaasua. Tyyppiä käytetään reaktion hallintaan. Polttimen päässä olevassa suuttimessa kanavat yhdistyvät, (kuvassa 2 ruiskun oikea pääty) jolloin polttokaasut sytytetään ja ruiskutettava neste/prekursori pisaroitetaan pirskotuskaasulla. Pisaroituminen tapahtuu siis liekin läheisyydessä. Tätä pisaroitunutta prekursoria voidaan käyttää halutun pinnan päällystämiseen, josta kiteytynyt tuote voidaan halutessa kerätä. Liekissä tapahtuvista reaktioista kerrotaan myöhemmin tekstissä. Pirskotuskaasuna on hyvä käyttää eksotermisesti reagoivaa kaasua, jotta liekin lämpötila saadaan mahdollisimman korkeaksi. Myös käytettävän liuottimen olisi hyvä olla sellainen, että sitä käytettäessä saadaan eksotermisen reaktion. Kuten myöhemmin tullaan huomamaan, esimerkiksi veden käyttö liuottimena pudottaa

liekin lämpötilaa ja muuttaa siten prosessiparametreja huomattavasti. Jotta pirstokuttaminen olisi tehokasta, tulisi pirstokutusaasun syöttönopeuden (litraa kaasua minuutissa) olla mahdollisimman suuri. (Tikkanen et al. 1997a).

Polttimesta saatavan liekin lämpötilamaksimi on noin 2600 °C ja tämä maksimilämpötila riippuu siinä käytetyistä kaasuista. (Tikkanen et al. 1997b). Liekkiä käytetään vetokaapissa, jotta hiukkaspitoisuus hengitysilmassa saataisiin pidettyä mahdollisimman matalana. Prekursoriliuottimet voivat olla orgaanisia tai epäorgaanisia ja käytetyt kaasut ovat vety ja happi, joskus myös typpi. Prekursorin syöttönopeutta liekkiin voidaan hallita syöttölaitteistolla (Harvard Apparatus Compact Infusion Pump malli 975). Prekursori on laitteistossa ruiskussa, jonka mäntä työntyy laitteiston työntämänä eteenpäin halutulla nopeudella. Polttimeen prekursori menee letkua pitkin.

Polttimia on kahta eri tyyppiä ja niistä käytetään artikkelissa (Aromaa, Keskinen & Maakela 2007) esiteltyjä nimityksiä. LR-ruiskussa on mahdollisuus käyttää kahta eri kaasua, jotka ovat yleensä vety ja happi. Tätä ruiskua käytetään sellaisissa tapauksissa, joissa hiukkaskoko ei ole määräävä tekijä. KP-ruiskussa on paikat neljälle kaasulle, mutta yleensä käytetään vain kolmea: vetyä, typpeä ja happea. Ruisku kiinnitetään statiiviin kouralla ja muhvilla mahdollisimman tukevasti ja suorasti. Kuvassa ?? on esitettyinä polttimen poikkileikkauskuvat. Sisimpänä (1) on nesteensyöttö, jota pitkin prekursori viedään liekkiin. Seuraavana (2) on pirstokutus/polttoakaasu, jona käytetään vetyä. Suojakaasuna käytettävän typen (3) syöttökanavaa ei ole LR-polttimessa, jossa on sen tilalla polttoakaasukanava (4). KP-polttimessa kanava (4) kuten kuvassa 2 on esitetty. (Aromaa, Keskinen & Maakela 2007)



**Kuva 2.** Polttimen poikkileikkauskuvat (Aromaa, M. 2007).

Käytettäessä KP-polttimessa suojakaasua viivästetään hapen ja vedyn sekoittumista reaktioiden hallitsemiseksi. Polttimien mitat ovat erilaiset, niistä toiminnalle oleelliset on esitetty taulukossa 1. Mitä pienemmät polttimen mitat ovat, sitä suurempia hiukkasia saadaan. Tämä johtuu polttimesta ulostulevan kaasun nopeuden kasvusta. Hyvänä puolena on kuitenkin se, että pisarakoko on pienempi ja ne höyrystyvät hyvin. Näin saadaan enemmän nanokokoluokan hiukkasia. Suuremmilla mitoilla saadaan enemmän jäännöshiukkasia.



**Taulukko 1. Polttimien KP ja LR mittoja.**

Polttimen nimi	KP	LR
Nesteensyöttölinjan halkaisija [mm]	0,5	1,3
Kanavan (2) sisähalkaisija [mm]	0,9	2,0
Kanavan (2) ulkohalkaisija [mm]	1,0	2,7

Ruiskulla tehdään joko pinnoituksia tai jauhekeräyksiä, joiden molempien periaate on hyvin samankaltainen. Pinnoitettavaa tai jauhekeräyspintaa liikutetaan tilanteeseen sopivan pidikkeen avulla joko koko ajan liekin päällä tai oskilloivasti, jolloin pinta on tasaisin väliajoin liekissä. Tässä työssä pinnoitettavat pinnat olivat normaalia mikroskoopilasia tai kvartsilasia. Jauhenäyte kerättiin haponkestävän teräksen pinnalle, josta se levyn jäähtyttyä raaputettiin pois. Pinnoitus tehtiin alkuvaiheessa käsin, myöhemmin vaihdettiin laboratoriossa pinnoitusta varten tehtyyn laitteistoon, jossa moottorina oli auton tuulilasinpyyhkijän moottori.

Voidaan myös käyttää samanaikaisesti kahta ruiskua, jolloin niihin syötetään kahta erilaista prekursoria. Kahden ruiskun käyttäminen johtuu yleensä lähtöaineista, joita ei saada yhdistettyä samaan prekursoriin. Ruiskut tuetaan ja kohdennetaan niin, että ne kohdat liekeistä, joissa reaktiot tapahtuvat, ovat samassa kohdassa. Tämä kohta riippuu liuottimesta ja lähtöaineesta.

### 3.1.2 Liekki

Sumutusvaiheessa muodostuvan pisaran koko vaikuttaa vahvasti termokemiallisiin reaktioihin. Jos pisara on pieni, saadaan puhtaampaa lopputuotetta korkeaa reaktiolämpötilaa vaativissa reaktioissa. Käytettäessä vetyä pirskotuskaasuna (atomizing gas) saadaan pienempiä pisaroita kun happea käytettäessä. Myös pirskotuskaasun nopeuden säätämällä on vaikutusta pisarakokoon. Suuremmilla syöttönopeuksilla saadaan paitsi pienempiä pisaroita niin myös niiden suhteellisen määrä kasvaa. Liuottimen valinnassa on kiinnitettävä huomiota pintajännitykseen ja viskositeettiin. Orgaanisten liottimien pintajännitys on pienempi kuin veden, joten käytettäessä vettä liottimena saadaan suurempia pisaroita. (Tikkanen et al. 1997b)

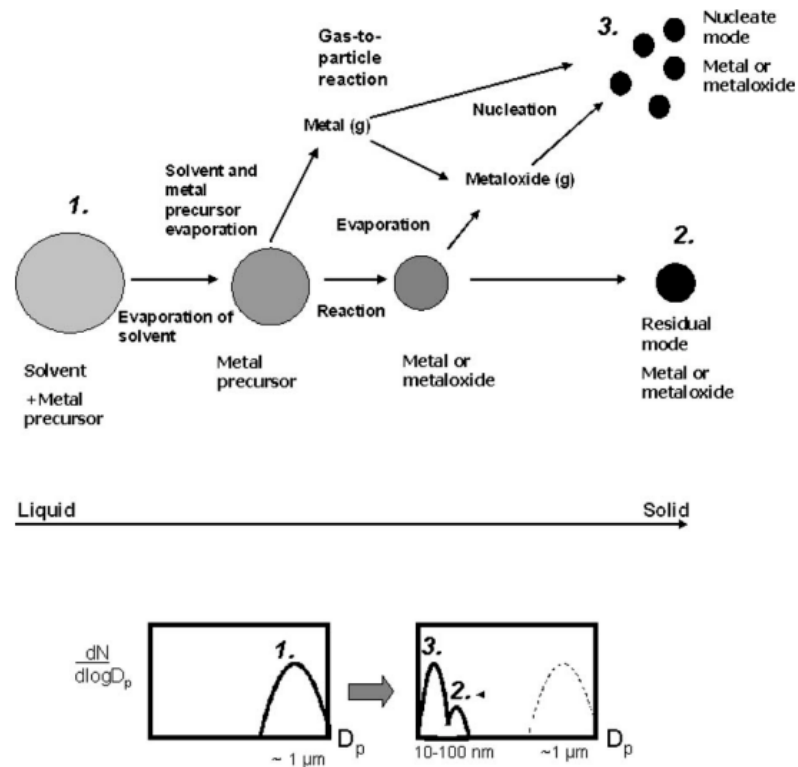
LFS-menetelmässä reaktiot tapahtuvat pääasiassa liekissä. Tähän vaikuttavat liekin lämpötila, pisaroiden nopeus ja liekin rakenne. Liekin rakenne on hyvin turbulenttinen ja se saa maksimilämpötilansa 45 millimetrin etäisyydellä polttimen päästä, laskien 1000 °C 130 millimetrin päässä. Käytettäessä suurempia kaasujen syöttönopeuksia voidaan olettaa, että liekin maksimilämpötilakohta on kauempana polttimen päästä. Liekissä olevan hiukkasen nopeus kasvaa nopeasti sen tullessa liekkiin ja putoaa hitaammin sen liikkeessä kauemmas polttimen päästä. Hiukkasten nopeus vaihtelee eri kohdissa liekkiä tarkasteltuna vaakatasolla. Suuremmilla kaasunsyöttönopeuksilla maksiminopeus saavutetaan kauempana liekissä ja liekin ulkoreunoissa olevat hiukkaset liikkuvat nopeammin. Tällä alueella liekin turbulenttisuus on suurempaa ja siihen sekoittuu ympäröivää ilmaa. Liekin keskellä on suora noin neljä senttimetriä polttimen

päästä oleva sekoittumaton alue. Tämä alue pitenee ja samalla sekoittuminen ympäröivän ilman kanssa hidastuu, kun liekkiin ruiskutetaan prekursoria. Liekki pitenee ja myös laajenee myös suuremman prekursorisyötön vaikutuksesta. Tällä alueella tapahtuvat termokemialliset reaktiot määräytyvät liekin hapen ja vedyn stoikiometrian perusteella, riippuen siitä, onko se pelkistävä vai hapettava. Liekin profiili säilyy kuitenkin samana riippumatta kaasujen nopeuksista. Sen pituuteenkin vaikuttaa prekursorin syöttö. Käytettäessä eksotermisesti reagoivia liuottimia liekin pituus ja maksimilämpötila kasvavat ja vastaavasti vesi viilentää ja lyhentää liekkiä. Liekin nopeus vaikuttaa tietysti pisaran liekissä oloaikaan. Vesiliuotteisissa prekursoreissa pisaroiden ollessa suurempia ne eivät kuitenkaan kiihdy niin nopeasti, mikä johtaa pienempiin maksiminopeuksiin. (Tikkanen et al. 1997b).

Nanohiukkasten koko vaikuttaa suuresti niiden ominaisuuksiin, tästä syystä tuotettavien hiukkasten koon on oltava hallittava ominaisuus. Muutettavia prosessiparametreja on useita, kuten prekursorin konsentraatio, siihen käytetyt lähtöaineet ja syöttönopeus, kaasujen syöttönopeudet ja polttimen malli. Näitä arvoja muuttamalla saadaan hiukkasten tuottoon suuria eroja. LFS-menetelmällä voidaan helposti lisätä erilaisia lisäaineita tuotteeseen, esimerkiksi kun halutaan lisätä johtavuutta. Typpeä käytetään myös siksi, että liekki alkaisi kauempana polttimen päästä. Koska typpi on hapen ja vedyn välissä, palaminen saadaan estettyä. Näin pidetään polttimen pää puhtaampana. Polttimen puhtautta edesautetaan myös pesemällä sitä samalla liuottimella kuin mitä prekursorissa on käytetty sopivin väliajoin polton aikana ja ennen liekin sammuttamista. Pesua ei tietenkään suoriteta pinnoituksen aikana. Liekissä olevan pisaran sisältämään lähtöaineen määrään vaikuttaa suoraan prekursoriliuoksen konsentraatio. Konsentraation kasvaessa liekissä oleva liuottimen höyrystymisen jälkeen muodostuva kuiva hiukkanen kasvaa. Tämä ei kuitenkaan vaikuta pienillä konsentraatioilla tuotteeksi saatavien hiukkasten kokoon. Konsentraation ollessa liian suuri, hiukkasten koko voi itse asiassa pienentyä. Tämä johtuu siitä, ettei kuiva hiukkanen höyrysty täydellisesti liekissä ja muodostuu jäännöshiukkasia. Kuiva hiukkanen voi hajota termisesti tai hydrolysoitua. Jäännöshiukkasten määrää voidaan siis hallita prekursorin syöttönopeuden ja sen konsentraation avulla. Kuten aiemmin todettiin, liekki suurenee suurilla prekursorin syöttönopeuksilla liekin kuumimmassa osassa oloajan kasvaessa. Kaasunsyötön nopeus vaikuttaa myös hiukkasten kokoon ja määrään. Suurilla sumutuskaasun nopeuksilla saadaan pienempiä hiukkasia, jotka höyrystyvät paremmin ja saadaan vähemmän jäännöshiukkasia. Tällöin liekissä tapahtuvat reaktiot alkavat aiemmin. Suojakaasun käytöllä ei ole vaikutusta saatuun hiukkaskokoon. (Aromaa, Keskinen & Mäkelä 2007).

Nanohiukkasten tuottaminen LFS-menetelmällä tulisi ideaalitapauksessa tapahtua pisaran täydellisen höyrystymisen, ydintymisen ja uudelleentivistymisen kautta (Mäkelä et al. 2004). Ydintymisessä ylikylläisestä höyrystä tiivistyvät nesteeksi tai kiinteäksi faasiksi ensimmäiset hiukkaset eli muodostuu aerosoli (Kodas, Hampden-Smith 1999). Se voi tapahtua suoraan tai kemiallisten reaktioiden kautta.

Todellisuudessa on olemassa kaksi eri reittiä uudelleentivistymiseen, jotka on esitetty kuvassa 3. Primääriset pisarat höyrystyvät täysin tai osittain liekissä (moodi 1). Jos prekursori kuitenkin reagoi ennen liuottimen höyrystymistä, saadaan metalli – tai metallioksidijäännöshiukkasia (moodi 2). Höyrystyneen lähtöaineen reaktiosta ja sitä seuraavasta ydintymisestä saadaan nanokokoluokan hiukkasia, jotka ovat siis kooltaan pienempiä kuin moodista 2 saadut hiukkaset (moodi 3). Näistä jompaa kumpaa hiukkastyypistä on aina selkeästi enemmän. (Mäkelä et al. 2004).

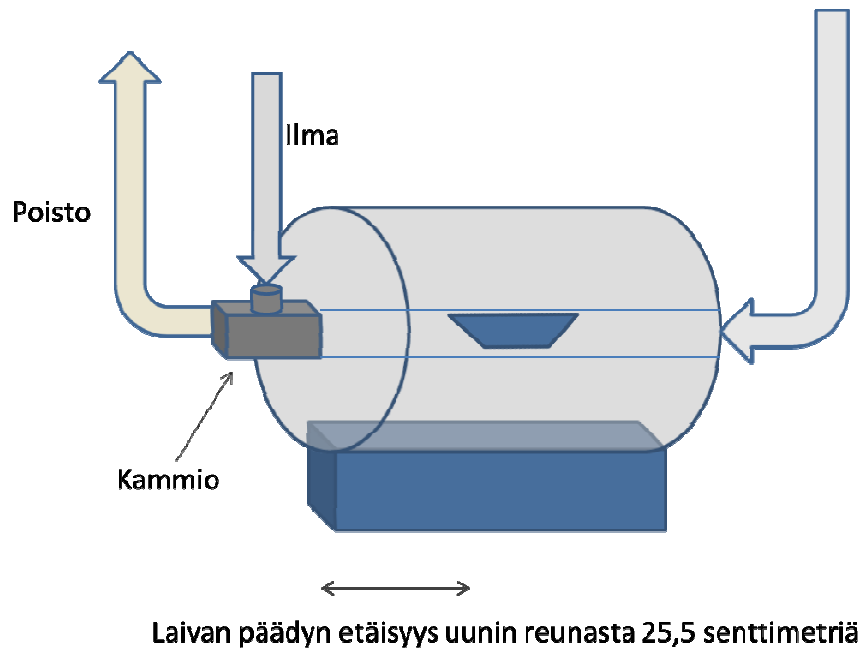


**Kuva 3.** Hiukkasten muodostuminen LFS-menetelmässä: 1. primääriset pisarat, 2. jäännöshiukkaset ja 3. nanohiukkaset. (Mäkelä et al. 2004)

### 3.2 Uuni

LSP-menetelmälle haluttiin kokeilla myös vaihtoehtoista aerosolimenetelmää johtavien hopeapintojen valmistuksessa. Aerosolifysiikan laboratoriossa on käytössä kaksi putkiuunia, joista tässä käytettiin Carbolite MTF 12/38/400-uunia, jonka maksimilämpötila oli 1200 °C. Uunia käytettiin liekkilaboratorion tiloissa niin, että poistokaasu saatiin vietyä pois tiloista. Uunien aiempien käyttäjien kokemusten perusteella haluttiin käyttää inerttiä ilmakehää, tyyppiä  $\text{N}_2$ , jotta sulatettavan metallipalan pintaan ei muodostuisi oksidikerrosta. Tämä oksidikerros estää tehokkaasti

metallin kaasuuntumisen kerroksen alta. Tämä on havaittavissa varsinkin sinkillä, mutta myös hopean kohdalla haluttiin noudattaa samaa varotoimenpidettä. Ennen lämmityksen aloittamista keraamiseen putkeen annettiin virrata typpikaasua, jotta putkessa ollut ilma saatiin sieltä pois. Typpivirtauksen parhaaksi käyttöväliksi on laboratorioissa havaittu 0-2 L/minuutissa. Näillä kaasuvirtausnopeuksilla metallin sulaminen onnistuu vielä hyvin. Periaatekuva menetelmästä on esitetty kuvassa 4 ja siinä on esitetty myös kaasuvirtaukset ja laivan kammion puoleisen päädyn etäisyys putkiuunin kammio-päädystä.



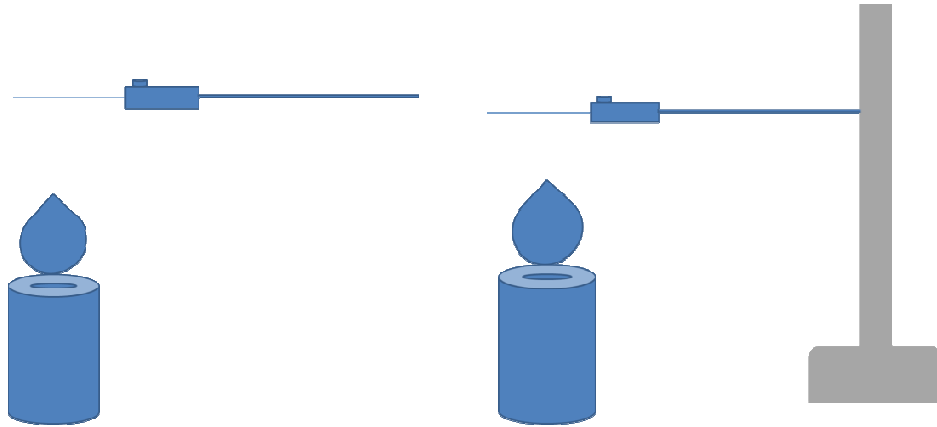
*Kuva 4. Periaatekuva uunista, kammioista ja kaasuvirtauksista.*

Käytetyn uunin sisällä kulkevaan onkaloon asetettiin keraaminen putki, jonne vietiin keraaminen laiva. Tässä laivassa hopeapala sulatettiin. Typpikaasu tuotiin letkulla putken toiseen päähän ja toiseen päähän asetettiin Fysiikan työpajassa valmistettu kammio. Kammion pohjalle mahtui mikroskooppilasi. Noin puolessavälissä kammion kattoa tuotiin viilentävä paineilma sisään. Paineilma tuotiin systeemiin, koska sen haluttiin viilentävän kuumaa, höyrystynyttä hopeaa sisältävää typpivirtaa. Tällöin hopea nukleoituu ja muodostaa pinnoitettavan lasin pintaan kalvon. Vaikka hopean sulamispiste on 961,93 °C (Etris, Cappel 2003), uunin lämpötila pidettiin korkeampana, 1200 °C. Tämä sen varmistamiseksi, että hopea varmasti sulii. Lasilevyt puhdistettiin RBS 25- puhdistusaineella ennen pinnoitusta.

### 3.3 Näytteenpidikkeet

Tilanteissa, joissa näytettä ei pinnoiteta kauaa tai pinnoitettava pinta on suuri, käytetään liekkiruiskumenetelmässä pinnoittamiseen yksinkertaisia pidikkeitä. Lasipidikkeessä on pitkä varsi, josta pidetään pinnoittaessa kiinni ja lasi kiristetään puristamalla se kahden

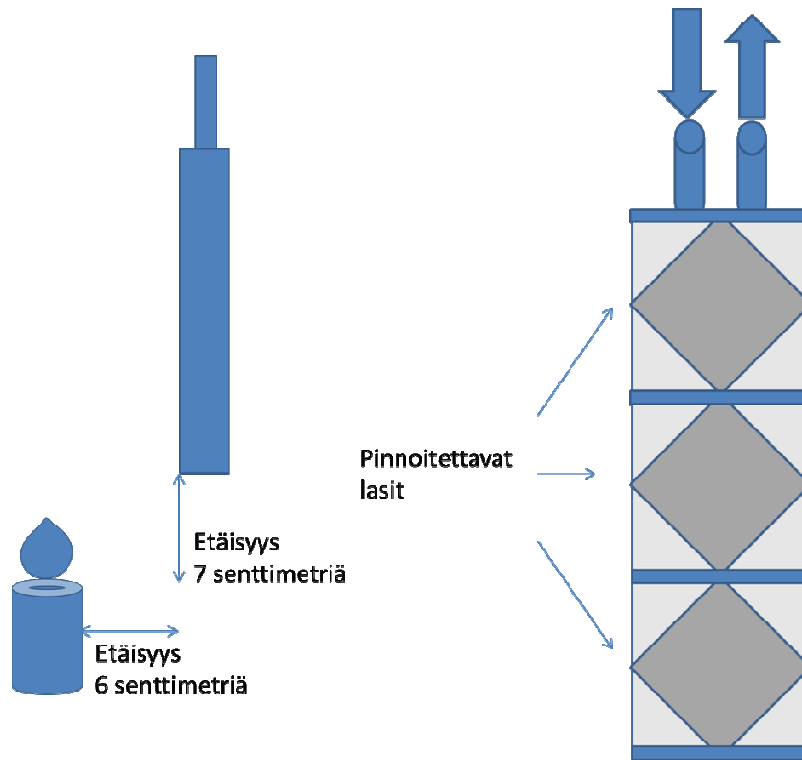
levyn väliin kuusioavaimella. Periaatekuva menetelmästä esitetty kuvassa 5.



**Kuva 5.** Periaatekuvat pelkästä lasipidikkeestä liekissä vasemmalla ja lasipidikkeestä liekissä käytettäessä apuna oskilloivaa näytteenpinnoittajaa.

Kun pinnoitusta jatketaan pitkään ja se toistetaan useaan kertaan peräkkäin, on järkevää käyttää laitetta apuna. Tätä varten on laboratoriossa rakennettu oskilloiva näytteenpinnoittaja, jolla saadaan aikaan samanlainen liike liekin päällä kuin käsin tehdessä. Pinnoitettavan pinnan nopeus liekin päällä on myös riittävän lähellä aikaisempia pinnoituksia. Sähkövirta laitteeseen saatiin Mastech DC Power Supply HY3005D-laitteella. Pitämällä jännite samana koko ajan voitiin myös pinnoitusnopeus eli se, kuinka nopeassa tahdissa näytettä liikuteltiin polttimen päällä, pitää vakiona. Periaatekuva tästä menetelmästä on esitetty myös kuvassa 5.

Piikiekkujen pinnoitukseen alun perin valmistettua viilennettyä näytteenpidikettä käytettiin eri tavoin kuin kahta edellistä. Sitä ei liikutettu liekin päällä vaan se tuettiin liekin viereen liikkumattomaksi. Pidikkeeseen mahtui kolme 80 x 80 millimetriä olevaa lasilevyä ja niitä jäähdytettiin niiden alla suljetussa tilassa virtaavalla vedellä. Pinnoitus saatiin aikaan termoforeesiolla, koska pinnoitettavat lasit olivat ympäristöönsä viileämpiä. Periaatekuva menetelmästä on esitetty kuvassa 6.



**Kuva 6.** Periaatekuva viilennetystä näytteenpidikkeestä.

Oikeanpuoleisessa kuvassa kuvataan viilennettyä näytteenpidikettä edestäpäin. Nuolet kuvaavat vesivirtauksen suuntia. Kuvassa on myös kerrottu polttimen ja pinnoitus-alustan etäisyydet toisistaan, mutta siinä ei ole esitetty sitä, miten pinnoitus-alusta on tuettu. Pinnoitus-alusta tuettiin statiiveilla, kourilla ja muhveilla tason päälle.

### **3.4 Aerosolihiukkasten depositio pintaan**

Kaksi aerosoliteknikoihin eniten vaikuttavaa fysikaalista prosessia ovat termoforeesio ja diffuusio. Termoforeesio perustuu lämpötilagradientteihin kaasussa, jonka vuoksi hiukkanen laskeutuu viileisiin kohtiin pinnassa. Tätä seikkaa käytetään hyväksi aerosolimenetelmissä, kuten optisten kuitujen valmistuksessa. Diffuusiosta taas on kyse aineen ajautumisesta korkean konsentraation alueelta pienemmän konsentraation alueella atomitasolla tapahtuvan satunnaisen törmäilyn eli Brownin liikkeen vuoksi. (Kodas, Hampden-Smith 1999)

Hiukkaset kiinnittyvät toisiinsa kaasussa monilla erilaisilla prosesseilla kasvattaen näin kokoaan. Tätä voi tapahtua esimerkiksi höyrystä tiivistyessä. Nukleaatiassa kaasumolekyylien tai -atomien olomuoto muuttuu kaasumaisesta nesteeksi tai kiinteäksi aineeksi. Pintaan ne kiinnittyvät termoforeesin ja diffuusion avulla. Pinnassa voi vielä tapahtua muutoksia, kuten sintraantumista, ja jopa kiteen kasvua kuten

sinkkioksidipintoja valmistettaessa tullaan myöhemmin huomaamaan. (Kodas, Hampden-Smith 1999)

Kuvatut prosessit eivät kuitenkaan ole aina toivottuja, kun valmistetaan aerosolimenetelmällä tuotetta, joka on kuumassa kaasussa. Kun tämä kaasu joutuu kulkemaan sitä kylmemmän putken läpi, tuotetta menetetään sen deponoitessa putken seinämiin, mutta siitä on myös haittaa kuten aerosoliavusteisessa CVD-menetelmässä. (Kodas, Hampden-Smith 1999).

## 4. Prekursorit

### 4.1 Prekursorilta haettavat ominaisuudet

#### 4.1.1 Liukenevuus

Jotta haluttua tuotetta voidaan valmistaa, tulee sitä varten löytää soveltuvat lähtöaineet. Jos käytetään useampaa kuin yhtä lähtöainetta tulisi niiden liueta samaan liuottimeen, jotta voidaan käyttää yhtä poltinta. Tämä yhteensopivuuden vaatimus vaikeuttaa prekursorien valmistusta joskus huomattavasti. Saattaa myös käydä niin, että valitulle lähtöaineelle ei löydy soveltuvaa liuotinta, jolloin sitä ei voi käyttää. Lähtöaineen ja liuottimen valinnalla on suuri vaikutus lopputuotteeseen. Liuotin voi osallistua reaktioihin ennen aerosoliprosessia ja sen aikana. Tämä nähdään esimerkiksi metallialkoksidien, kuten TTIP:n, hydrolyysinä. Tällaiset reaktiot voivat vaikuttaa reaktiivisuuteen ja aiheuttaa oligomeereja. (Kodas, Hampden-Smith 1999).

Liukenevuus vaikuttaa moniin seikkoihin prekursorissa ja valmiissa tuotteessa. Se on myös tärkeä ominaisuus polttimen kannalta. Jos lähtöaine ei ole tarpeeksi liuennut liuottimeen, poltin saattaa tukkeutua hyvinkin nopeasti. Tämä voi ilmetä kahdella eri tavalla. Lähtöaineet voivat edelleen olla kiteisessä muodossa tai olla reagoinut joko liuottimen tai muiden lähtöaineiden kanssa muodostaen liukenemattomia yhdisteitä.

Samankaltaisuus on hyvä yleissääntö liukenevuuteen eli epäorgaaniset yhdisteet, kuten metallinitraatit, liukenevat veteen ja orgaaniset metalliyhdisteet orgaanisiin liuottimiin mutteivät veteen. Muita huomioon otettavia seikkoja ovat liuottimen koordinaatiokyky ja dielektrisyysvakio. Koordinaatiokyky kuvaa liuotinmolekyylin kykyä koordinoitua tietyn metalliatomin kanssa, joka toimii akseptorikeskuksena. Tätä kuvaamaan on kvantisoitu donori/akseptori lukuja, joiden avulla voidaan löytää parempia liuottimia eli parempia donoreita. Dielektrisyysvakio kuvaa liuottimen kykyä erottaa varaukset toisistaan. Jos vakio on suuri, liuotin on hyvä ioniyhdisteille. Polaaristen liuottimien, joiden vakio on pieni, liuotuskyky perustuu yleensä donorina toimimiseen. (Kodas, Hampden-Smith 1999)

#### 4.1.2 Reaktiivisuus

Reaktionopeus ja -kemia vaikuttavat muun muassa tuotteen puhtauteen ja koostumukseen, joten näiden seikkojen tunteminen auttaa parantamaan prosessia. Huomioon otettavia seikkoja ovat esimerkiksi reaktioreitit ja lähtöaineiden hajoamislämpötilat varsinkin käytettäessä useampaa kuin yhtä prekursoriliuosta. Lähtöaineita mietittäessä tulee ottaa huomioon myös myrkyttömyys. Lähtöaineet voivat



hajota muodostaen myrkyllisiä sivutuotteita ja näistä tulee päästä eroon turvallisesti, työntekijöitä tai ympäristöä vahingoittamatta. (Kodas, Hampden-Smith 1999)

### **4.1.3 Haihtuvuus**

Haihtuvuus eli höyrynpaine kasvaa lämpötilan noustessa ja yleensä nousee kun molekyylipaino laskee. Korkeampi höyrynpaine merkitsee aineen helpompaa haihtuvuutta samassa lämpötilassa olevaan alemman höyrynpaineen aineeseen. Muissa aerosolimenetelmissä, joissa prosessointilämpötilat ovat alhaisemmat ja lähtöaineen käsittely on erilaista, haihtuvuudella on vieläkin enemmän merkitystä. Esimerkiksi CVD-menetelmässä metalliyhdisteen pitkäaikainen terminen stabiilius on tärkeää ja yhdisteen ollessa kiinteässä muodossa, sen pinta-ala pienenee höyrystymisen myötä, jolloin haihtumisnopeus muuttuu. (Kodas, Hampden-Smith 1999)

## ***4.2 Prekursoreiden valmistukseen ja käyttöön liittyvät ongelmat***

Suuri ongelma aiheutuu liukenemisestä. Joissain tapauksissa voidaan joutua käyttämään huonompaa eli heikommin haihtuvaa liuotinta kuten hopeanitraatin tapauksessa. Käytettäessä metanolia liuottimena valmistettu prekursori oli niin valoherkkä, ettei sitä voitu käyttää. Prekursorissa muodostui saostumia, jotka tukkivat muutamassa sekunnissa polttimen. Samoja ongelmia ei kohdattu käytettäessä liuottimena vettä.

Kuten aiemmin mainittiin, prekursoriin saattaa muodostua saostumia. Tämä aiheuttaa muitakin ongelmia kuin pelkästään polttimen tukkeutumisen. Halutun tuotteen valmistukseen vaaditut lähtöaineiden suhteet ovat luultavasti muuttuneet sellaisiksi, ettei tuotetta saada puhtaana tai tarvittavaa määrää. Tästä on myös vaikea varmistua hiukkasten tuoton ollessa käytössä. Analysointi on suoritettava jälkikäteen mutta näin voidaan kuitenkin parantaa prosessia.

Metanoli palaa jo suhteellisen alhaisessa lämpötilassa muodostaen hiilidioksidia ja vettä. Jos vesi ei ehdi haihtua tarpeeksi hyvin, vesipisarot tai tiivistynyt vesi voi joissain tapauksissa osua pinnoitettaviin pintoihin. Tällöin pinnoite sekoittuu veteen ja syntynyt pinnoite ei ole enää käyttökelpoinen. Sama ongelma on kohdattu myös käytettäessä vettä liuottimena.

Käytettyjen lähtöaineiden hinta voi olla korkea. Liuottimet ovat yleensä niin tavallisia, kuten metanoli ja vesi, ettei niistä aiheudu suuria kustannuksia. Varsinkin orgaanisilla lähtöaineilla hankittaessa kannattaa varmistua ennalta niiden soveltuvuudesta haluttuun käyttökohteeseen.

Valinta epäorgaanisten ja orgaanisten lähtöaineiden välillä vaikuttaa vahvasti kahteen seikkaan, hintaan ja liukenevuuteen. Suuntaa-antavana ohjeena molekyyliä liukenevat samankaltaisiin liuottimiin eli samalla tavalla polaarisiin. Nitraatit ovat paljon käytettyjä, koska ne liukenevat yleensä hyvin polaarisiin liuottimiin veteen ja metanoliin, jolloin ei tarvitse etsiä poikkeavampia liuottimia. Orgaanisten molekyylien

kohdalla liuottimen löytäminen on yleensä vaikeampaa. Niitä haluttiin kuitenkin kokeilla, jotta vettä ei olisi tarvinnut käyttää liuottimena.

### **4.3 Prekursoreiden valmistukseen käytetyt aineet**

#### **4.3.1 Hopea**

Hopean ominaisuudet tekevät siitä hyvin käyttökelpoisen useisiin sovelluskohteisiin. Näitä ovat muun muassa elektroniikkakomponentit ja käyttö katalyyttinä. Nanokokoluokan hopeaa valmistetaan myös muilla aerosolimenetelmillä, kuten ruiskupyrolyysillä (spray pyrolysis) ja CVD-menetelmällä. (Mäkelä et al. 2004)

Hopeaa haluttiin kokeilla pinnoitteena, koska hopeapintojen tekeminen tiedettiin aikaisempien kokemusten perusteella mahdolliseksi LFS-menetelmällä ja niiden tiedettiin olevan sähköä johtavia. Käytettäessä metallista hopeaa uunissa, reaktiossa on kyse vain hopean höyrystymisestä. Jos liekissä muodostuu hopeaoksidia, ne hajoavat jo melko matalissa lämpötiloissa, noin 200 °C (Etris, Cappel 2003). Hopealevyjä oli jo saatavana eikä pinnoitteeseen haluttu muita aineita, joten uunia käytettäessä päädyttiin tähän lähtöaineeseen.

Hopeanitraattia  $\text{AgNO}_3$  käytettäessä kyseessä oli vesiliuos, joka höyrystyy ja josta saadaan metallista hopeaa. Sitä oltiin käytetty jo pitkään lähtöaineena eli sen soveltuvuudesta tiedettiin paljon jo etukäteen. Terminen hajoaminen tapahtuu 440 °C, jolloin saadaan metallista hopeaa, tyypeä ja typen oksideja. Myös metanolia kokeiltiin liuottimena mutta orgaanisten aineiden läsnä ollessa se muuttui hyvin valoherkäksi eikä sitä voitu käyttää (Etris, Cappel 2003). Orgaanisena lähtöaineena kokeiltiin hopea-asettaattia  $\text{H}_3\text{CCOOAg}$ , mutta sitä ei onnistuttu liuottamaan monista kokeiluista huolimatta.

#### **4.3.2 Sinkki**

Sinkkioksidi,  $\text{ZnO}$ , on n-tyypin puolijohde, jota haluttiin tässä työssä tehdä vertailukohdaksi sinkki-hopea-pinnoille eli pinnoille, joissa sinkkioksidin seassa on hopeaa. Sinkkioksidilla on monia sovelluskohteita esimerkiksi lasereissa ja kaasusensoreissa (Shinde, Gujar & Lokhande 2007). Se on myös kolmanneksi eniten liekki-aerosolimenetelmällä valmistettu materiaali (Tani, Mädler & Pratsinis 2002). Aiemmin on huomattu sinkkioksidin huomattavan vaihtelevat rakenteet valmistettaessa sitä aerosolimenetelmillä, se voi esiintyä esimerkiksi nanoputkina, -levyinä ja –neulasina joten sinkkioksidin valmistaminen pelkästään nanohiukkasiksi on vaikeaa. (Xu et al. 2006)

LFS-menetelmän kanssa käytettiin prekursorilähtöaineena sinkkinitraatti heksahydraattia  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , joka liukenee hyvin metanoliin ja jota on käytetty menetelmän kanssa aiemminkin. Orgaaniseksi lähtöaineeksi valittiin sinkkiakrylaatti

$2(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Zn}$ . Prekursori valmistettiin artikkelin (Tani, Mädler & Pratsinis 2002) mukaisesti. Liuottimina käytettiin metanolia ja etikkahappoa.

### 4.3.3 Sinkki ja hopea

Sinkkioksidin ja hopean yhdistelmiä on valmistettu aiemminkin liekkimenetelmillä, jolloin sitä on valmistettu muun muassa katalyytiksi {{34 Height,M.J. 2006}}. Myös materiaalin optisia ja sähköisiä ominaisuuksia on tutkittu ja kyseisessä tutkimuksessa havaittiin resistanssin tietyllä pinta-alalla vähenevän, kun pinnassa oli mukana hopeaa verrattuna pintaan, jossa sitä ei ollut. Myös kiteytyminen onnistui paremmin. Saadut resistanssiksiarvot eivät ole vertailukelpoisia tämän työn kanssa niiden erilaisen mittaustavan vuoksi. (Hong et al. 2009). Prekursorina käytettiin sinkkinitraatti heksahydraattia ja hopeanitraattia vedessä.

## 5. Kokeellinen osuus

### 5.1 Käytetyt analyysimenetelmät

#### 5.1.1 SEM

SEM eli pyyhkäisyelektronimikroskooppi (Scanning Electron Microscope) on laitteisto, jossa elektronisuihku kohdistetaan tutkittavaan näytteeseen ja elektronien ja näytteen välisistä vuorovaikutuksista saadaan tietoa esimerkiksi näytteen koostumuksesta ja rakenteesta. TTY:n Materiaaliopin laitoksen laitteistossa Zeiss ULTRApplus käytetään elektronilähteenä kenttäemissiolähdettä, jossa wolfram-filamenttiin kohdistettuun voimakkaaseen sähkökenttään. Tästä sähkökentästä johtokehällä olevat elektronit saavat tarpeeksi energiaa irtautuakseen ja ne kohdistetaan sähkömagneettisilla linsseillä näytteeseen. (Reimer 1998).

Näytteen tutkimiseen ja kuvaamiseen voidaan käyttää useita erilaisia signaaleja. Elastisessa sironnassa saadaan takaisinheijastuneita elektroneja (BE) mutta yleisimmin käytetty signaali on sekundäärielektronit (SE), jotka ovat sironneet epäelastisesti näytteestä. Niiden tärkeimpiä hyviä puolia ovat erotuskyky ja hyvä syvyystarkkuus. Näyteatomit voivat myös virittyä elektronisuihkun vaikutuksesta, jolloin voidaan saada karakteristista röntgensäteilyä ja Auger-elektroneita. Röntgensäteilyä analysoidaan laitteiston EDS-detektorilla (Energy Dispersive Spectrometer), jolla voidaan tunnistaa eri alkuaineet ja niiden pitoisuudet näytteestä. Analyysi perustuu karakteristisen röntgensäteilyn energian ja intensiteetin mittaamiseen. Tällä menetelmällä on mahdollista tehdä esimerkiksi pisteanalyysija, kuten tässä työssä on tehty. Pisteanalyysissä on kuitenkin otettava huomioon se, että röntgensäteiden emittoitumistilavuus on suhteellisen suuri ja säteilyä saadaan myös pinnoitteen alta. AsB-kuvissa (angle selective backscattered) käytetään kuvanmuodostukseen näytteestä takaisinheijastuneita elektroneja ja InLens-kuvissa sekundäärielektroneja mutta detektori sijaitsee linssin sisällä eikä erillään, kuten yleensä. (Reimer 1998).

#### 5.1.2 Röntgendiffraktiometri

Röntgendiffraktiometrillä määritetään näytteen kiderakenne ja sen avulla saatavan spektrin avulla voidaan näyte ja sen faasi tunnistaa. Näytteeseen kohdistetaan monokromaattinen röntgensädesuihku, joka diffraktoituu tietyiltä kideatasoilta ja muodostunut diffraktiokuvio tallennetaan. Diffraktioitumista tapahtuu Braggin lain

mukaisesti eli näytteen täytyy olla kiteisessä muodossa. Kyseinen laki on kuvattu yhtälössä (1)

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad n = 1, 2, \dots \quad (1)$$

Yhtälössä (1)  $d$  on kidetasojen välimatka,  $\theta$  säteen tulokulma pinnan suhteen,  $\lambda$  tulevan säteilyn aallonpituus ja  $n$  aallonpituuden monikertojen lukumäärä. Saaduissa kuvaajissa esitetään diffraktion intensiteetti (saatujen diffraktioiden lukumäärä) kulman  $2\theta$  funktiona. Analysoitavan näytteen röntgendiffraktiokuvaajalla voidaan näyte yksiselitteisesti tunnistaa vertaamalla sitä referenssinäytteiden spektreihin. (Cullity 1978).

Käytännössä on tiedettävä lähtöaineet tarkasti ja usein tunnistuksessa on ongelmia eikä sitä voida ilmoittaa täysin varmana tietona. Tämä johtuu esimerkiksi tässä työstä siitä, ettei näytteen valmistuksen prosessia ymmärretä niin hyvin, että voitaisiin sanoa joidenkin reaktioiden olevan mahdottomia ja näin vähentää mahdollisten muodostuneiden yhdisteiden määrää. Analyysiin käytettiin TTY:n Materiaaliopin laitoksen Siemens D-500-laitteistoa.

### 5.1.3 Aerosolimittauslaitteisto

Aerosolimittauksia varten rakennettiin mittausympäristö, jossa käytettiin sähköistä alipaineimpaktoria (Electrical Low Pressure Impactor, ELPI) ja sähköistä liikkuvuuspektrometriä (Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS). ELPI-laitteella voidaan mitata aerosolin kokojakauma ja konsentraatio reaaliaikaisesti. Menetelmä perustuu hiukkasten varaamiseen, hiukkasten inertiaan perustuvaan luokitteluun sekä hiukkasten aiheuttaman sähkövirran mittaamiseen ja sen mittauskokoaväli on 30 nm-10  $\mu$ m. SMPS-laite mittaa kokojakaumaa alueella 10–1000 nm ja mittaamisen perustana on varattujen hiukkasten liikkuvuus sähkökentässä. Näiden laitteiden yhdistelmällä voidaan määrittää myös hiukkasten efektiivinen tiheys. (Mäkelä et al. 2004).

Aerosolin hiukkaskokoa mittaamaan tehtiin laitteistokokonaisuus, jossa oli mukana yllä kuvatut laitteet. Hiukkasnäyte otettiin vetokammion seinässä olevalla putkella. Tätä näytettä laimennettiin ejektorissa ilmalla. Sieltä hiukkasen menevät DMA (Differential Mobility Analyser)-laitteeseen, joka lajittelee hiukkaset. SMPS-laitteita oli käytössä kaksi ja niissä oli käytössä erilaiset putket, nano (virtaus 15 litraa minuutissa) ja pitkä (virtaus 6 litraa minuutissa).

### 5.1.4 Resistanssin mittauslaitteisto

Resistanssin mittaaminen tehtiin AVO Megger BM223-eristysresistanssin ja johtavuuden mittauslaitteella, johon oli kytketty kaksi johdinta. Johtimien päät olivat

terävät, joten niillä voitiin mitata paremmin tietyistä kohdasta. Johtimet asetettiin tietylle etäisyydelle toisistaan tutkittavan pinnoitteen päällä ja resistanssiarvo mitattiin.

Mittari, johtimet ja näyte muodostavat suljetun virtapiirin ja siihen aiheutuu kuorma, resistanssi, joka kuvaa sähköenergian kulumista. Resistanssi  $R$  saadaan kaava (2) mukaisesti

$$R = U/I \quad (2)$$

missä  $U$  on jännitehäviö eli jännite ja  $I$  virta. Resistanssin yksikkö on Ohmi,  $\Omega$ . (Freedman, Sears 2003) Tässä työssä tehdyissä resistanssimittauksissa ilmoitetaan tulos ja mittauspisteiden välinen matka, jolloin saadaan miten resistanssin arvo muuttuu mittauspisteiden etäisyyden kasvaessa. Yleisesti resistanssi ilmoitettaisiin tiettyä pinta-alaa kohden mutta tässä mittausteknisistä syistä johtuen tulos kerrotaan näin.

## 5.2 Tulokset

### 5.2.1 Aerosolimittaukset

Aerosolimittauksia tehtiin ennen varsinaisten pintojen valmistamista, koska haluttiin varmistua siitä, että menetelmällä saadaan aikaan nanohiukkasia. Eri aineista tehtiin erilaisilla prosessiparametreilla mittauksia.

#### *Hopea*

Hopean aerosolimittaukset suoritettiin kolmella eri konsentraatiolla, joista mitattiin arvot metallikammiolla ja ilman sitä. Valmistettiin kolme prekursoria. Prekursori **AgA1** valmistettiin hopeanitraatista, jonka konsentraatio vedessä oli 200,2 g/L. Prekursorit **AgA2** ja **AgA3** valmistettiin samalla tavalla, vastaavat määrät olivat 100,2 g/L ja 50,0 g/L. Taulukossa 2 on esitetty tehtyihin mittauksiin liittyvät tiedot.

**Taulukko 2.** Hopeanitraatilla tehtyjen aerosolimittausten tiedot.

Näyte-numero	Pre-kursori	Konsentraatio [M]	Poltin	Kaasut H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> [L/min]	Syöttö [ml/min]	Huomioitavaa
28	AgA1	1.18	KP	20/10/5	0.5	
29	AgA1	1.18	KP	20/10/5	0.5	Kammio
30	AgA2	0.59	KP	20/10/5	1	
31	AgA2	0.59	KP	20/10/5	1	Kammio
32	AgA3	0.295	KP	20/10/5	2	
33	AgA3	0.295	KP	20/10/5	2	Kammio

HOPEA						
-------	--	--	--	--	--	--

### Tina

Tinaprekursoria tehtiin kahta eri konsentraatiota. Näytteisiin 33 TINA, 34 ja 35 käytetty prekursori (**SnA1**) valmistettiin tina (II) heksanoaatista, jonka konsentraatio metanolissa oli 5g/L metanolia. Vastaavat määrät näytteiden 36, 37 ja 38 prekursorille (**SnA2**) ovat 50g/L. Taulukossa 3 on esitetty tehtyihin mittauksiin liittyvät tiedot.

**Taulukko 3.** Tina (II) heksanoaatilla tehtyjen aerosolimittausten tiedot.

Näyte-numero	Prekursori	Konsentraatio [M]	Poltin	Kaasut H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> [L/min]	Syöttö [ml/min]
33 TINA	SnA1	30.5	LR	40/20	1
34	SnA1	30.5	LR	40/20	2
35	SnA1	30.5	LR	40/20	4
36	SnA2	305	LR	40/20	1
37	SnA2	305	LR	40/20	2
38	SnA2	305	LR	40/20	4

### Zirkonium

Näytteissä 39, 40 ja 41 käytetty prekursori **ZrA1** valmistettiin zirkonium (IV) propylaattista, jonka konsentraatio isopropanolissa oli 62,92 g/L. Näytteissä 42 ja 43 käytetyn prekursorin **ZrA2** vastaava konsentraatio oli 7,5 g/L. Näytteissä 45 ja 46 käytetyn prekursorin **ZrA3** liuotin oli ksyleeni ja prekursorin konsentraatio oli 626,86g/L. Liuottimen vaihtaminen johtui zirkonium-lähtöaineen huonosta liukenemisestä IPAan, mikä näkyi erityisen selvästi aiempia kahta liuosta väkevämmässä prekursorissa **ZrA3**. Taulukossa 4 on esitetty tehtyihin mittauksiin liittyvät tiedot.

**Taulukko 4.** Zirkonium (IV) propylaattilla tehtyjen aerosolimittausten tiedot.

Näyte-numero	Prekursori	Konsentraatio [M]	Poltin	Kaasut H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> [L/min]	Syöttö [ml/min]
39	ZrA1	0.2	KP	20/10/10	2
40	ZrA1	0.2	KP	20/10/10	0.5
41	ZrA1	0.2	KP	20/10/10	0.25
42	ZrA2	0.02	KP	20/10/10	2
43	ZrA2	0.02	KP	20/10/10	4
44	ZrA3	2	KP	20/10/10	4
45	ZrA3	2	KP	20/10/10	1

## Titaani

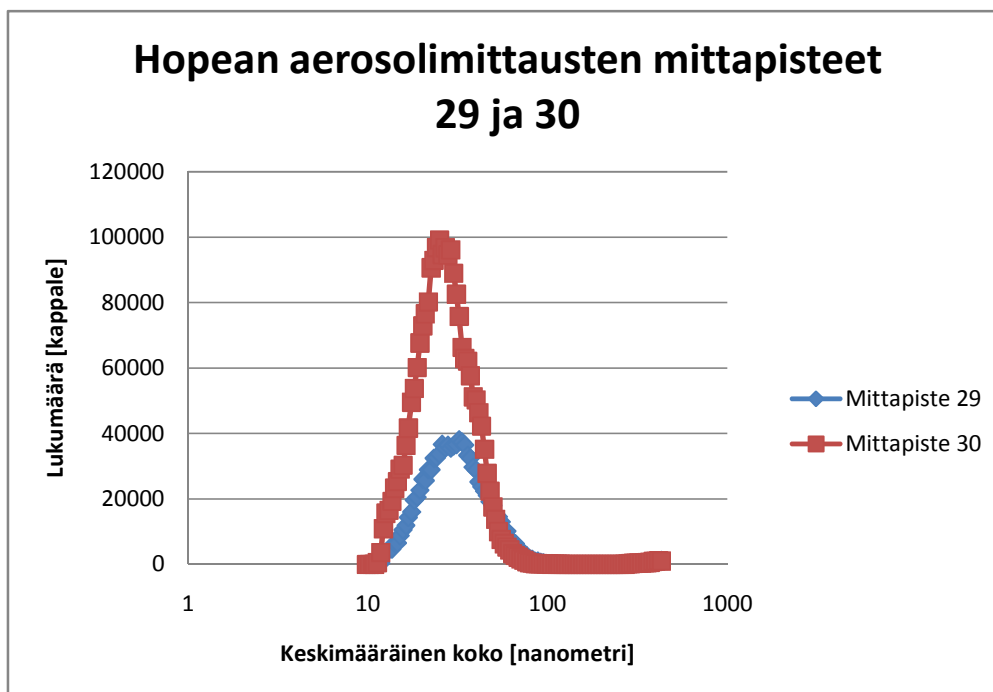
**Taulukko 5.** Titaani tetraisopropoksidilla tehtyjen aerosolimittausten tiedot.

Näyttenro	Prekursori	Konsentraatio [M]	Poltin	Kaasut H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> [L/min]	Syöttö [ml/min]
46	TiA1	0.25	KP	20/10/10	2
47	TiA1	0.25	KP	20/10/10	4
48	TiA2	0.016	KP	20/10/10	1

Näytteitä varten valmistettiin kaksi prekursoria. Prekursorissa (TiA1) TTIP:n konsentraatio IPA:ssa oli 76,30 g/L, prekursorissa (TiA2) vastaava konsentraatio oli 4,57 g/L. Taulukossa 5 on esitetty tehtyihin mittauksiin liittyvät tiedot.

### 5.2.2 Aerosolimittausten tulokset

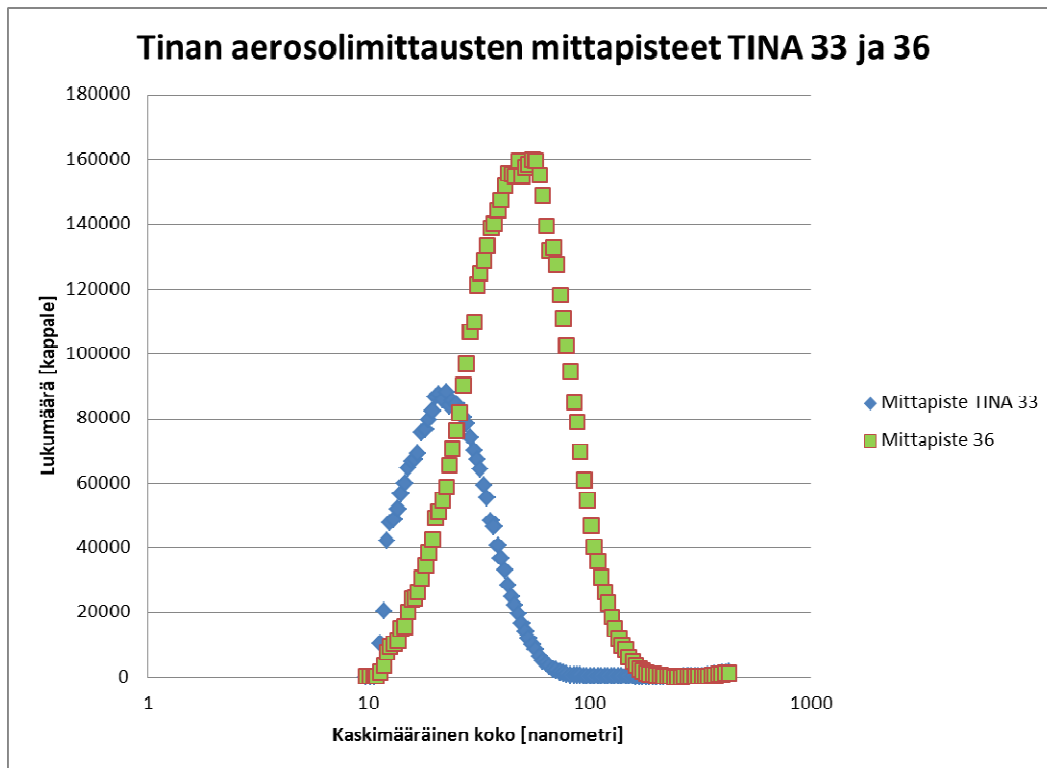
Aerosolimittaukset tehtiin aiemmin kuvailulla laitteistolla. Eri mittauspisteitä vastaavat prekursorit ja muut prosessiparametrit on kerrottu aiemmin. Hopeanitraatille mittauspisteessä 29, jossa käytettiin metallista pönttöä saatiin hiukkasten keskikooksi 29 nanometriä. Mittauspisteessä 30, jossa käytettiin samanlaista prekursoria kuin näytteissä 4,5 ja 6, vastaava koko oli 26 nanometriä. Kuva 7 esittää mittauspisteiden 29 ja 30 kokoa nanometreissä hiukkasten määrän funktiona.





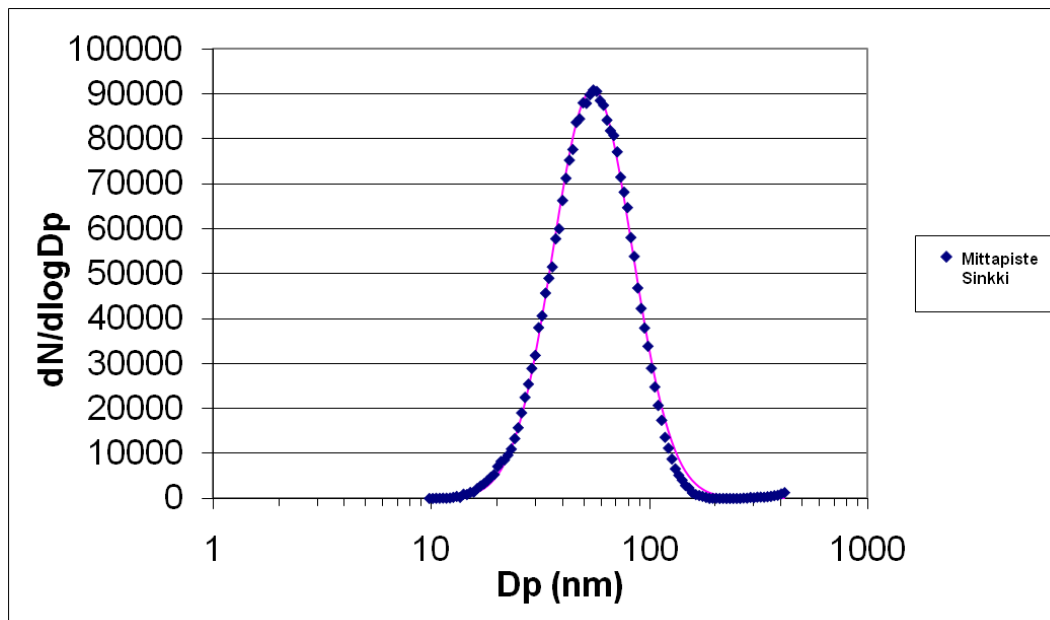
**Kuva 7.** Hopean aerosolimittausten mittapisteiden 29 ja 30 kuvaajat. X-akselilla keskimääräinen koko nanometreinä ja y-akselilla hiukkasten lukumäärä.

Tinan mittapisteiden 33 ja 36 kuvaajat on esitetty kuvassa 8. Käytetyt prekursorit on kuvattu Aerosolimittaukset-kappaleessa. Mittapisteen 33 hiukkasten keskikoko oli 22 nanometriä ja mittapisteen 36 taas 46 nanometriä.



**Kuva 8.** Tinan aerosolimittausten mittapisteiden 33 TINA ja 36 kuvaajat. X-akselilla keskimääräinen koko nanometreinä ja y-akselilla hiukkasten lukumäärä.

Sinkille mitattiin kuvan 9 mukainen spektri prekursorilla, joka vastaa suhteellisen hyvin sinkin SEM-näytteentekoon käytettyä prekursoria. Käytetty poltin oli LR. Sinkkinitraatti heksahydraatin konsentraatio on siinä hieman korkeampi. Saatujen hiukkasten keskikooksi mitattiin 54 nanometriä.



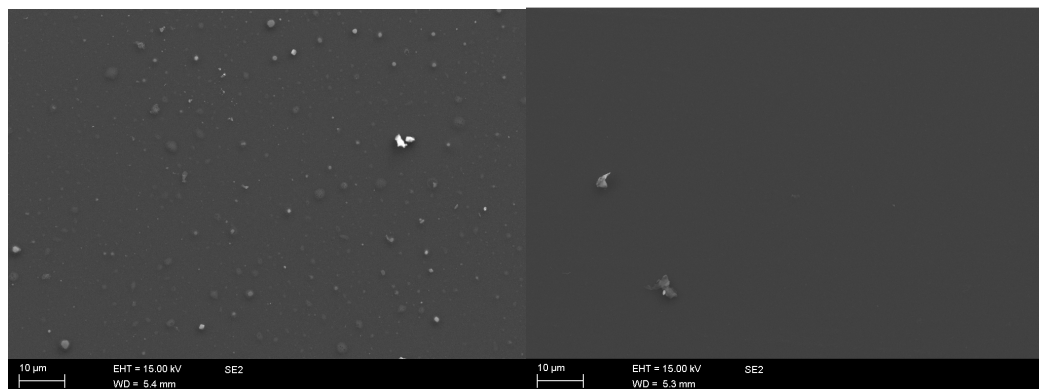
**Kuva 9.** Sinkin aerosolimittauksen kuvaaja. X-akselilla keskimääräinen koko nanometreinä ja y-akselilla hiukkasten jakauma logaritmisesti.

Saaduista tuloksista voidaan päätellä, että saadut hiukkaset ovat oikeanlaisia. Niiden muodostamasta pinnasta ja niiden depositiosta lasilevyille ei voida kuitenkaan päätellä mitään.

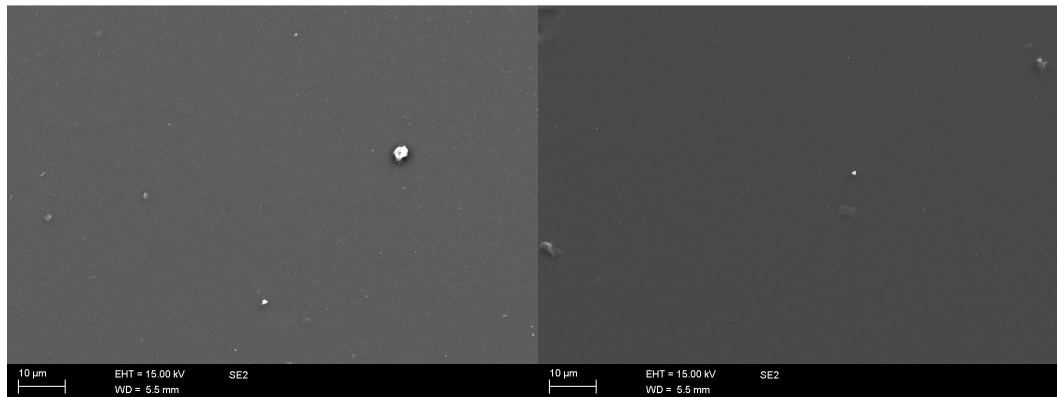
### 5.3 Pinnoitteet

#### 5.3.1 Referenssilasit

Koska haluttiin tutkia lasin puhdistamisen vaikutusta muodostuvaan pintaan ja yleisesti saada referenssi lasipinnoille, otettiin puhdistetuista ja puhdistamattomista lasilevyistä (mikroskooppilasi ja suurempi lasilevy) SEM-kuvia. Puhdistetut lasilevyt puhdistettiin RSB 25-puhdistusaineella. Mikroskooppilasin kohdalla puhdistetun lasin (kuvassa 10 vasemmalla) pinnalla oli paljon enemmän epäpuhtauksia kuin puhdistamattoman (kuvassa 10 oikealla).



**Kuva 10.** Puhdistetun (vasen) ja puhdistamattoman (oikea) mikroskooppilasin SEM-kuvat.



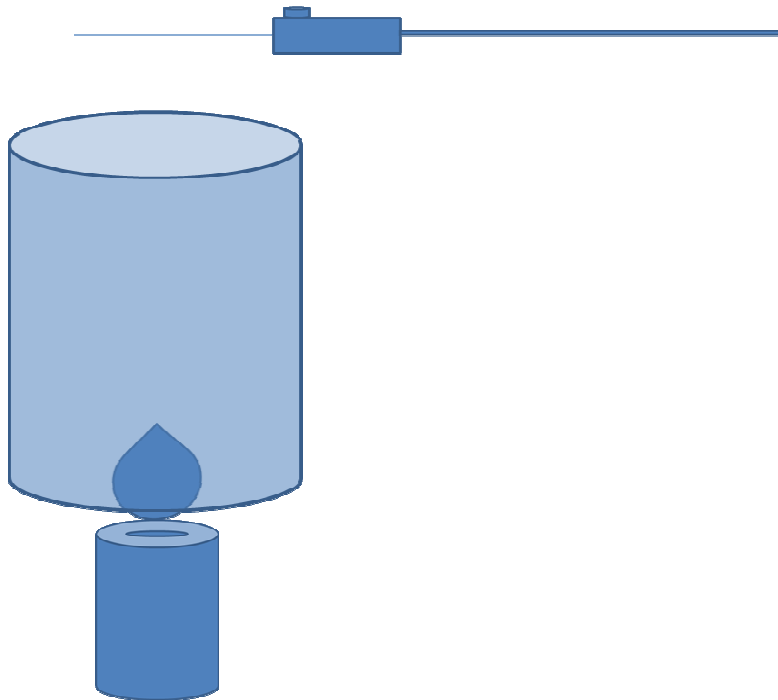
**Kuva 11.** Puhdistetun (vasen) ja puhdistamattoman (oikea) ison lasin SEM-kuvat.

Isoilla laseilla, joita käytettiin viiennetyssä pinnoitusalustassa, ero puhdistetun (vasemmalla kuvassa 11) ja puhdistamattoman (oikealla kuvassa 11) lasin välillä ei ole yhtä huomattava kuin mikroskooppilasililla.

### 5.3.2 Hopea

Johtavan hopeapinnoitteen tekeminen aloitettiin hopeanitraatilla. Liuoksen konsentraatio oli 200g/L hopeanitraattia vedessä. Polttimena käytettiin KP-poltinta. Kaasuvirtauksina käytettiin 20 L/min H<sub>2</sub>, 10 L/min O<sub>2</sub> ja 5 L/min N<sub>2</sub> ja syöttönä 0,5 ml/min. Näyte kerättiin lasilevyille, jota liikuteltiin liekin päällä 12 minuutin ajan 25 senttimetrin korkeudella polttimen yläpinnasta. Pinnan resistanssiksi saatiin AVO Megger BM223-eristysresistanssin ja johtavuuden mittauslaitteella 0,2 MΩ luokkaa olevia arvoja noin kahden senttimetrin mittausetäisyydellä. Samalla liuoksella yritettiin kerätä näyte myös metallikammion päältä. Tämä menetelmä on esitetty kuvassa 12. Tällä tavalla jouduttiin kuitenkin odottamaan 150 °C lämpötilaa niin kauan, että päädyttiin liikuttamaan mikroskooppilasia oskilloivasti liekin päällä. Tällöin lasin lämpötila ei ylitä lämpötilan yläraajaa. Menetelmällä tehtiin testikappale mikroskooppilasilille liikuttamalla sitä 700 kertaa kammion yläpuolella, jolloin resistanssiksi saatiin luokkaa 0,03 MΩ olevia arvoja muutaman senttimetrin mittausetäisyydellä. Näistä kahdesta näytteestä saadut arvot saatiin vain joistakin kohdista näytettä, joten pinnat olivat laadultaan epätasaiset. Tällä menetelmällä tehtiin käsin kolmelle Kemian laitokselta saadulle kvartsilasilevyille näytteet, joiden pyyhkäisyjen lukumäärät olivat 700, 800 ja 900. Pinnoitteesta saatiin niin suuria resistanssarvoja, että niillä olisi sovelluskohteen kannalta mitään hyötyä. Näytteiden pinnoite oli hyvin rakeinen eikä se vaikuttanut olevan tasaisesti lasilevyn päällä. Tästä johtavuuden kannalta huonosta ominaisuudesta uskottiin pääsevän eroon paksummalla

pinnoitekerroksella, joka voitiin saavuttaa suuremmalla pyyhkäisyjen lukumäärällä ja suuremmalla hiukkasmäärällä pinnoitettavan lasin kohdalla.



**Kuva 12.** Periaatekuva pinnoitusmenetelmästä käytettäessä apuna kammiota.

Koska osa hiukkasista tarttui käytetyn kammion pintaan, siitä oli päästävä eroon ylittämättä kuitenkaan lämpötilarajaa. Tätä varten etsittiin menetelmää, jolla voitaisiin määrittää pinnoitettavan pinnan kokema lämpötila. Useita erilaisia rasvoja testattiin uunissa tietyissä lämpötiloissa, jotta nähtiin niissä mahdollisesti tapahtuva muutos noin 150 °C kohdalla. Parhaimmaksi kyseisen lämpötilan havainnoinnissa osoittautui olevan prekursorien valmistuksessa ja säilytyksessä käytettävä polypropeenista valmistettu muovipullo. Pullo menetti selkeästi kovuutensa lämpötilan ollessa 160 °C. Muovipullostaa leikatulla palalla voitiin määrittellä jokaiselle liuottimelle sopiva pinnoituskorkeus, joka soveltui tietyille syöttönopeudelle. Vettä sisältävälle prekursorille korkeus 20 cm ja metanolia sisältävälle 30 cm ruiskun päästä havaittiin hyväksi. Vaikka kokeet tehtiin vain hopeaprekursorilla, samat tulokset pätevät myös muille prekursorille.

Seuraavassa vaiheessa prekursorina käytettiin vesiliuosta, jonka hopeanitraattikonsentraatio oli 100g/L. Alla olevassa taulukossa 6 kuvataan näytteiden muut oleelliset tiedot.

**Taulukko 6.** Näytteiden 4,5 ja 6 valmistamiseen liittyvät tiedot.

Näyte	Prekursori AgNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O	Kaasuvirtaus (H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> ) [L/min]	Syöttö [ml/min]	Pyyhkäisyä [kpl]	Korkeus [cm]
4	100g/L	20/10/5	1	1400	20
5	100g/L	20/10/5	1	1300	20
6	100g/L	20/10/5	1	1000	20

Myös näiden näytteiden pinnoite oli rakeinen eikä niillekään saatu tarpeeksi suuria johtavuusarvoja. Tämän vuoksi tutkittiin, mistä pinnan topografia johtui. Käytettiin samoja prosessiparametreja kuin aiemmin ja laboratoriossa rakennettua näytteenpinnoittajaa, jossa oleva auton tuulilasinpyyhkijän moottori sai aikaan samanlaisen oskilloivan liikkeen liekin yllä kuin käsin tehdessä. Tämän laitteen avulla pinnoitettavaa lasilevyä pystyttiin pitämään samassa asennossa leikin suhteen. Pinnoitusnopeus oli 58 pyyhkäisyä minuutissa, joka vastasi riittävän hyvin aiempia, käsintehtyjen pintojen pinnoitusnopeuksia. Pinnoituksen kesto mitattiin sekuntikellolla. Prekursorin **1** hopeanitraatin konsentraatio vedessä oli 100,2 g/L. Prekursorin **2** konsentraatio oli vastaavasti 400g/L ja prekursorin **3** 100,2 g/L. Pinnan valmistamisen parametrit ovat kuvattuna taulukossa 7.

Jo aiemmin havaittu rakeisuus havaittiin myös näytteissä 7 ja 8. Kuvatulla näytteenpinnoittajalla voitiin lasilevy pitää koko pinnoituksen ajan samassa asennossa liekin suhteen. Kokeiltiin siis myös erilaisten pinnoituskulmien vaikutusta. Kulmina liekin suhteen käytettiin 60° ja melkein 90°. Nyt pintoihin muodostui viiruja, jotka aiheutuivat pintaan iskeytyvistä vesipisaroista, mistä huolimatta pinnoista saatiin johtavuusarvoja, mutta ei tarpeeksi suuria eikä myöskään jokaisesta kohdasta.

**Taulukko 7.** Näytteiden 7,8,9,10 ja 11 valmistamiseen liittyvät tiedot.

Näyte	Prekursori	Kaasuvirtaus (H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> ) [L/min]	Syöttö [ml/min]	Pyyhkäisyä [kpl]	Kulma liekin suhteen [°]	Korkeus [cm]
7	1	20/10/5	1	1175	0	20
8	2	20/10/5	0,5	638	0	20
9	3	20/10/5	0,5	431	~60	20
10	3	20/10/5	0,5	487	~90	20
11	3	20/10/5	0,5	567	~90	25

Tämän vuoksi johtavan pinnoitteen tekeminen jakautui kahteen erilaiseen vaihtoehtoon eli uuteen lähtöaineeseen ja uuteen helpommin haihtuvaan liuottimeen ja erilaiseen pinnoitusmenetelmään. Näistä uusia lähtöaineita käsitellään omissa alaluvuissaan.

Hopeanitraattia kokeiltiin myös metanoliin liuotettuna, konsentraatio 25,4 g/L. Liuotus tehtiin mustaan jätesäkkiin käärityssä muovipullossa ja prekursori pidettiin valolta suojattuna koko pinnoituksen ajan. Prosessiparametrit olivat samat kuin näytteitä 4, 5 ja 6 tehtäessä. Aluksi käytetty KP-poltin tukkeutui heti, joten se vaihdettiin LR-polttimeen. Vaihto tehtiin, koska LR-polttimen dimensiot ovat suuremmat, joten sen kanssa voidaan käyttää liukenemattomampaa prekursoria kuin KP-polttimella. Tukkeutumiseen meni hiukan pidemmän aikaa kuin KP-polttimen kohdalla, 2,25 minuuttia, mutta pinnoitus jouduttiin myös sillä keskeyttämään eikä näin lyhyessä ajassa saatu aikaan johtavaa pinnoitetta lasilevyille.

### *Viilennetty pinnoitusalue*

Koska hopeanitraatti/vesi-prekursorilla ei saatu hyviä tuloksia LFS-menetelmän normaalilla käytötavalla, päädyttiin kokeilemaan viilennettyä pinnoitusaluea. Alustassa oli paikat kolmelle pinnoitettavalle levyille. Tässä käytettiin lasilevyjä, joiden koko oli 80 x 80 millimetriä. Alusta oli vesijähdytteinen. KP-polttimen yläreuna oli seitsemän senttimetrin päässä pinnoitusalueen alareunasta ja polttimen ja alustan välimatka oli kuusi senttimetriä.

Valmistettiin prekursori, jonka konsentraatio hopeanitraatin suhteen vedessä oli liuottamalla 100,22 g/L. Kaasuvirtauksina käytettiin 20 L/min H<sub>2</sub>, 10 L/min O<sub>2</sub> ja 5 L/min N<sub>2</sub>, syöttö oli 1 ml/min. Alussa polttimen syöttö ei ollut tasaista vaan se katkesi tasaisin väliajoin. Syytä tähän ei keksitty ja ongelma poistuikin nopeasti. Myöhemmin syyksi paljastui KP-polttimen syöttökanavan pään vioittuminen. Pinnoitusta jatkettiin noin 50 minuutin ajan.

Alimmassa lasilevyssä vain yläkulma oli pinnoittunut, mutta keskimäinen ja ylin lasilevy olivat pinnoittuneet hyvin. Keskimäinen lasilevy antoi alhaisimmat resistanssiarvot. Kun mittauspisteiden välimatka oli noin 1-3 senttimetriä, arvot olivat luokkaa 10 kΩ. Resistanssi kasvoi noin 3 kΩ/senttimetri. Ylimmän lasilevyn resistanssiksi saatiin yhden senttimetrin välimatkalla noin 50 kΩ ja kahden senttimetrin välimatkalla noin 200 kΩ. Resistanssi siis kasvoi paljon nopeammin ylemmässä kuin keskimäisessä lasilevyssä, näin ollen keskimäinen katsottiin parhaiten onnistuneeksi.

### *Uuni*

Liekkiruiskulle haluttiin löytää toinen, vaihtoehtoinen aerosolimenetelmä. Tätä varten käytettiin uunia Carbolite MTF 12/38/400, jonka maksimilämpötila oli 1200 °C. Lähtöaineena käytettiin hopealevystä leikattua palaa, joka laitettiin keraamiseen laivaan. Hopeapalan massa oli 0,37 grammaa ja se puhdistettiin asetonilla leikkaamisen jälkeen. Uunin läpi kulkevaan ja molemmista päistä avoimeen onteloon laitettiin keraaminen putki. Putken toiseen päähän kiinnitettiin typpiletku, josta putkeen virtasi typpikaasua 1 l/min. Lukema tarkistettiin kuplavirtausmittarilla (Gilibrator). Toiseen päähän asetettiin

Fysiikan työpajassa valmistettu neliskanttinen näytekammio, jonka katosta virtasi paineilmaa pinnoitettavan lasilevyn päälle. Paineilman tilavuusvirtaus oli 8 l/min ja myös tämä arvo tarkistettiin kuplavirtausmittarilla. Kammioista tulevat poistokaasut vedettiin putkella ilmanpoistoputkeen. Uunin tavoitelämpötilaksi määritettiin 1200 °C, jossa sen annettiin olla neljä tuntia. Tämän jälkeen uuni laitettiin pois päältä ja jätettiin jäähtymään kaasuvirtausten ollessa edelleen päällä. Seuraavana aamuna kammion sisällä ollut lasilevy tarkistettiin ja sen johtavuus mitattiin. Lasi oli saanut hieman kellertävän sävyn ja ilmavirran kohdalla tämä sävy oli hieman intensiivisempi, mutta mitään varsinaista pintaa ei havaittu. Johtavuusmittarilla ei saatu minkäänlaisia arvoja. Näyte nimettiin Ag-uuni 1.

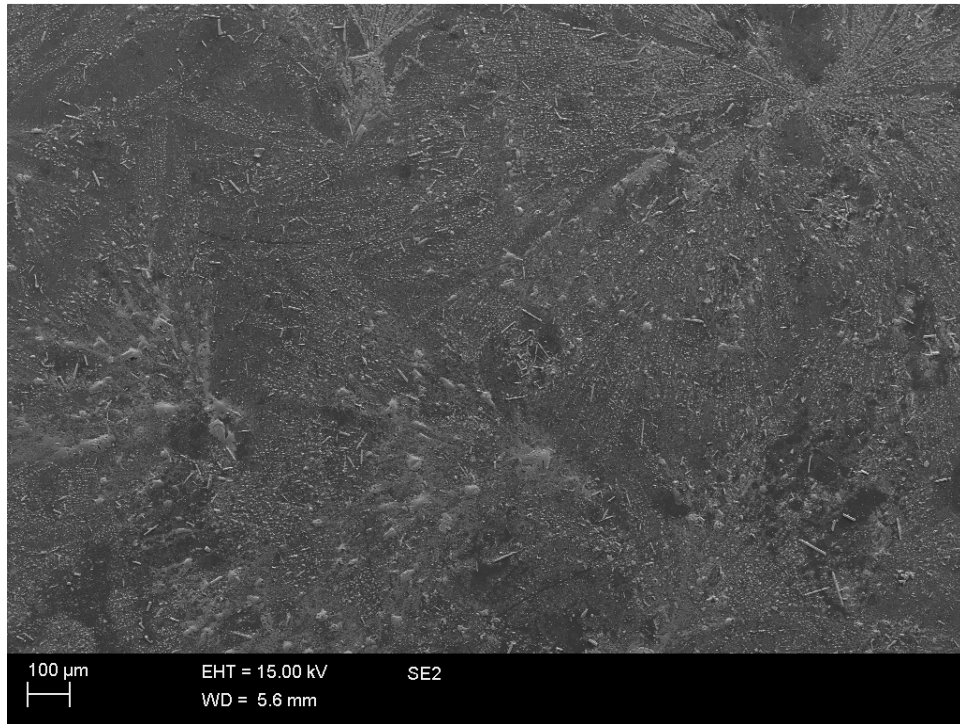
Seuraavaa näytettä (Ag-uuni 2) pinnoitettiin samalla hopeapalalla, mutta pinnoitus aika oli yli kaksinkertainen. Näyte oli 1200 °C noin 10 tuntia. Tämä lasi oli sävyltään hyvin samankaltainen kuin aiempi näyte, ilmavirran kohdalla oleva sävy erottui paremmin. Johtavuutta ei saatu myöskään tästä näytteestä.

Tehtiin vielä kolmas näyte (Ag-uuni 3), jossa kaksinkertaistettiin käytetyn hopean massa. Uuteen keraamiseen laivaan leikattiin massaltaan 0,99 gramman pala, joka puhdistettiin asetonilla. Lasilevyä pinnoitettiin maksimilämpötilassa noin neljä tuntia. Lasilevy näytti hyvin samalta kuin kaksi aiempaa näytettä eikä johtavuutta havaittu tälläkään kertaa.

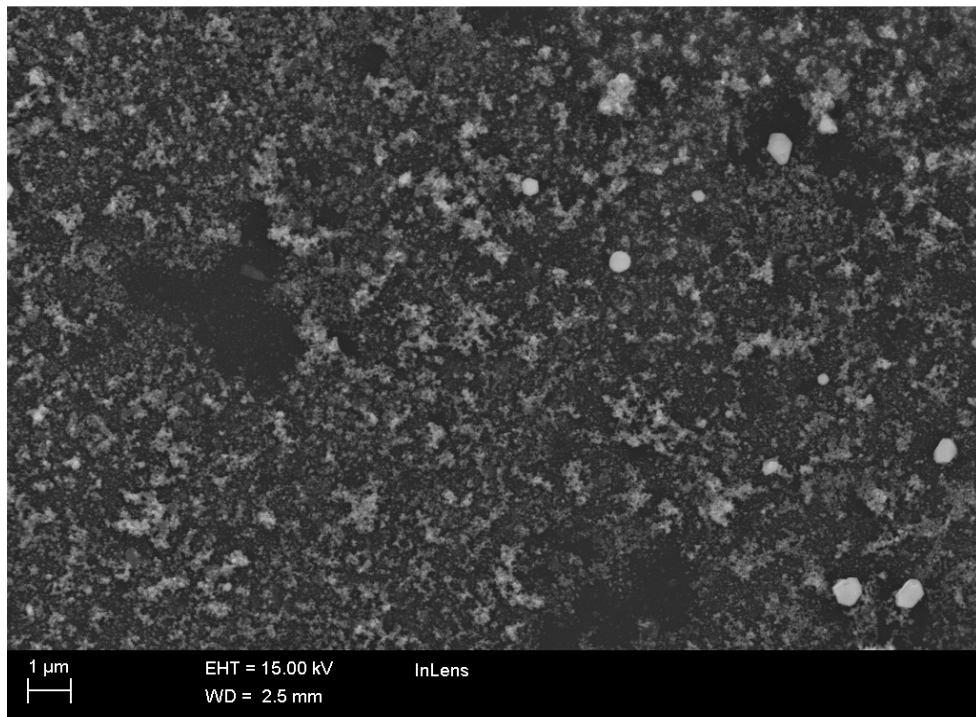
Hopeapintoja valmistettiin kolmella eri tavalla: liekkiruiskulla ja normaalilla pinnoitustavalla, liekkiruiskulla ja viilennetyllä pinnoitus alustalla ja uunilla. Pinnoitteet erosivat toisistaan paljon niin johtavuuden kuin pinnan ulkonäönkin kautta. Pienimmät resistanssiarvot saatiin liekkiruiskulla ja viilennetyllä pinnoitus alustalla valmistetuista pinnoista.

#### *Tulokset: SEM-kuvat ja mitatut resistanssit*

Perinteisellä liekkiruiskumenetelmällä valmistettujen pintojen johtavuusarvot olivat niin huonoja, ettei niitä kannata tässä yhteydessä mainita. Viilennetyllä pinnoitus alustalla saatiin kuitenkin paljon parempia tuloksia. Kuvassa 13 on keskimmäisestä lasista yleiskuva, josta mitattiin parhaimmat johtavuusarvot eli resistanssi oli pienin, noin 10 k $\Omega$ , kun mittauskohtien etäisyys oli jopa 3 senttimetriä. Kuva on otettu aiemmin kuvaillulla FEG SEM-laitteistolla sekundääri elektroneilla.



*Kuva 13. SEM-laitteistolla otettu yleiskuva viilennetyllä pinnoitus­alustalla valmistetusta hopeapinnasta.*

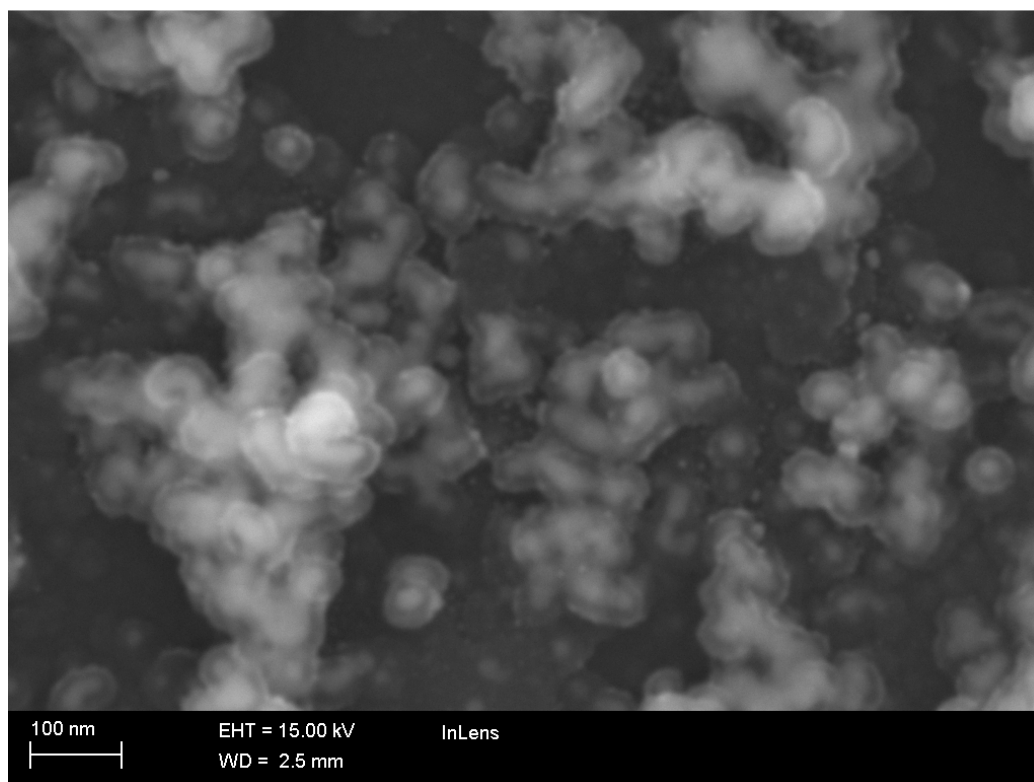


*Kuva 14. SEM-laitteistolla otettu suuremmalla suurennoksella otettu viilennetyllä pinnoitus­alustalla valmistetusta hopeapinnasta.*



Kuvasta 14 nähdään pinnan olevan hyvin epätasainen ja sisältävän useita, ympäristöönsä verrattuna suuria yksityiskohtia. Eräästä kuvassa olevasta tikkumaisesta osasta tehtiin EDS-analyysi, joka vahvisti sen olevan pääasiassa hopeaa ja happea (51,74 ja 46,58 atomiprosenttia). Se voi olla siis esimerkiksi hopeaoksidia, mutta tätä ei voida päätellä varmasti. EDS-analyysi varmisti kuitenkin sen, etteivät pinnassa olevat epätasaisuudet aiheudu lasista, koska piitä ei löytynyt merkittäviä määriä. Tasaisemmissa kohdissa EDS-analyysin mukaan vastaavat atomiprosentit olivat 68,64 ja 28,13 eli hopeaa määrä oli suurempi.

Suuremmalla suurennoksella otetussa SEM-kuvassa (kuva 15) nähdään hopean yksityiskohtaisempi rakenne. Kaikkein pienimmät yksityiskohdat aiheutuvat näytteen hiiletyksestä. Hopea vaikuttaa hyvin agglomeroituneelta, mikä oli odotettavissa aiempien tulosten perusteella. Pinnoite vaikuttaa kuitenkin tiiviiltä ja yhtenäiseltä.

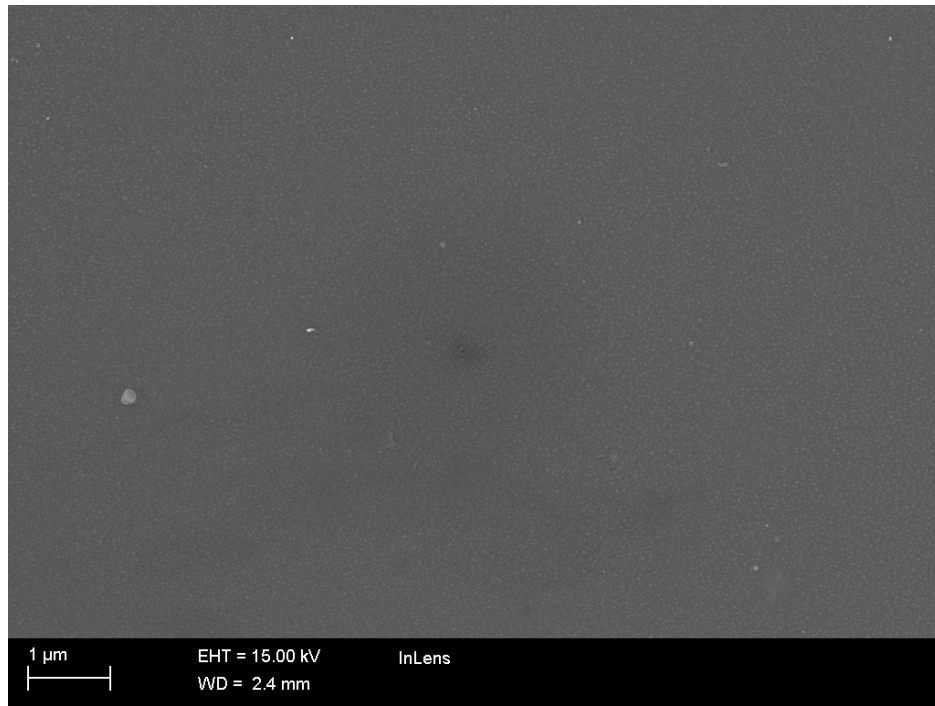


**Kuva 15.** Yksityiskohtakuva viilennetyllä pinnoitusalustalla valmistetusta hopeapinnasta.

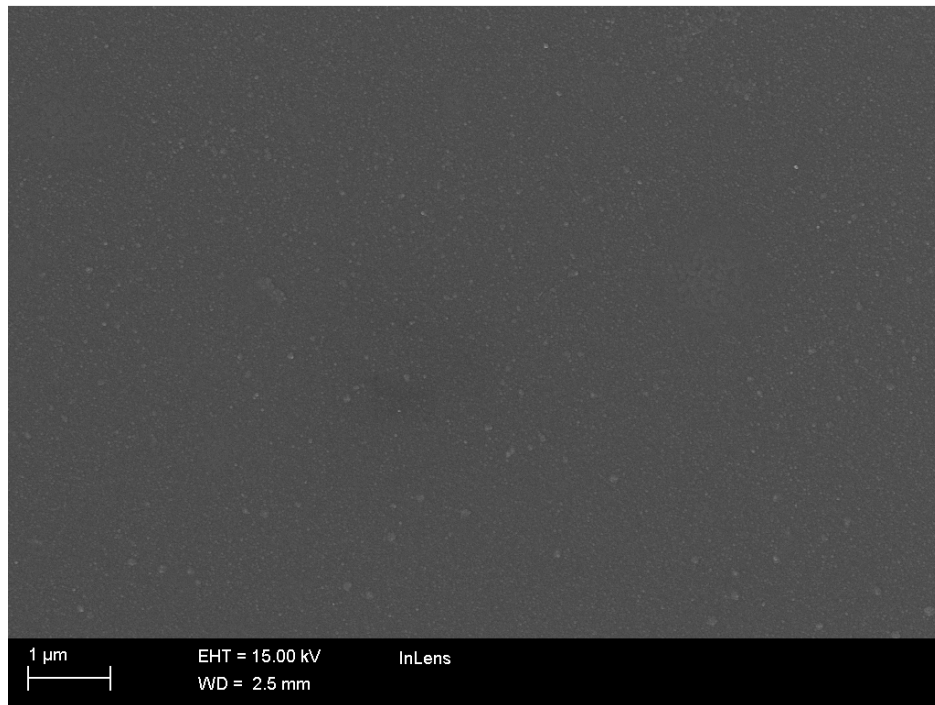
Pinnan paksuutta mitattiin ensin optisella mikroskoopilla (Nikon Eclipse MA100), mutta kerros oli liian ohut tarkasti mitattavaksi. SEMillä mitattaessa huomattiin, että pinnoite oli jossain kylmänapin valmistusvaiheessa, kuten pinnan hionnassa. Näytteestä ei pystytty mittaamaan kerroksen paksuutta.

Uunilla valmistetuista pinnoista ei saatu ollenkaan johtavuusarvoja, mutta niistä otettiin kuitenkin SEM-kuvia. Eri näytteiden pinnat olivat hyvin samannäköisiä, joten ne käsitellään yhteisesti. Yleiskuvassa mikroskooppilasin pinnassa ei vaikuta olevan

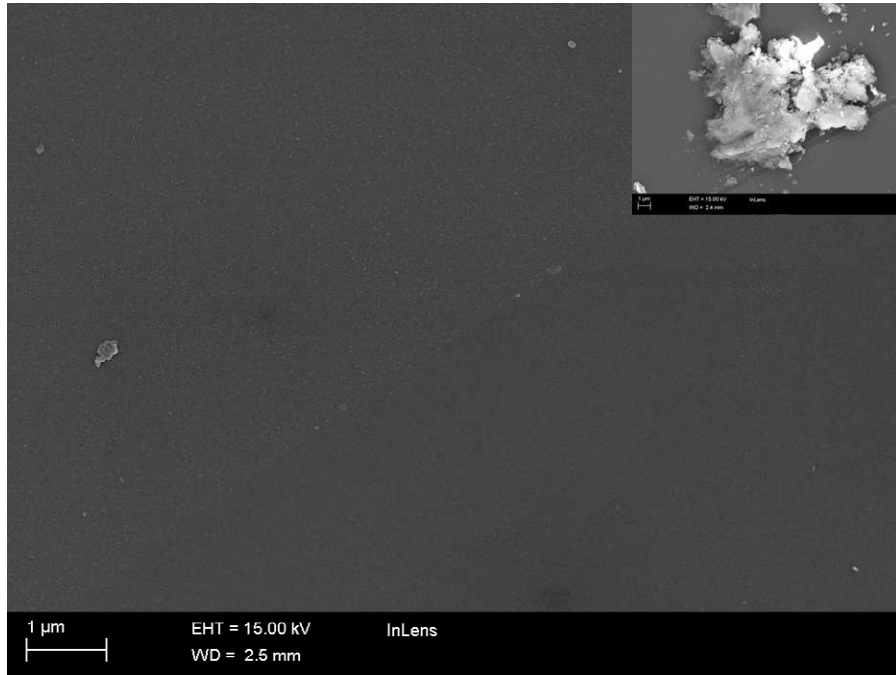
paljoakaan muuta heikosti erottuvaa taustaa. Ero yllä käsitelyyn, liekkiruiskulla valmistettuun pintaan on huomattava. Kuvissa 16, 17 ja 18 kaikista kolmesta uunilla valmistetusta pinnasta pienellä suurennoksella otetut kuvat. Ainostaan näytteessä Ag-uuni 3 havaittiin myös suurempia yksityiskohtia. Tämä on kuvattu kuvassa 18.



**Kuva 16.** Näytteestä Ag-uuni 1 otettu SEM-kuva.

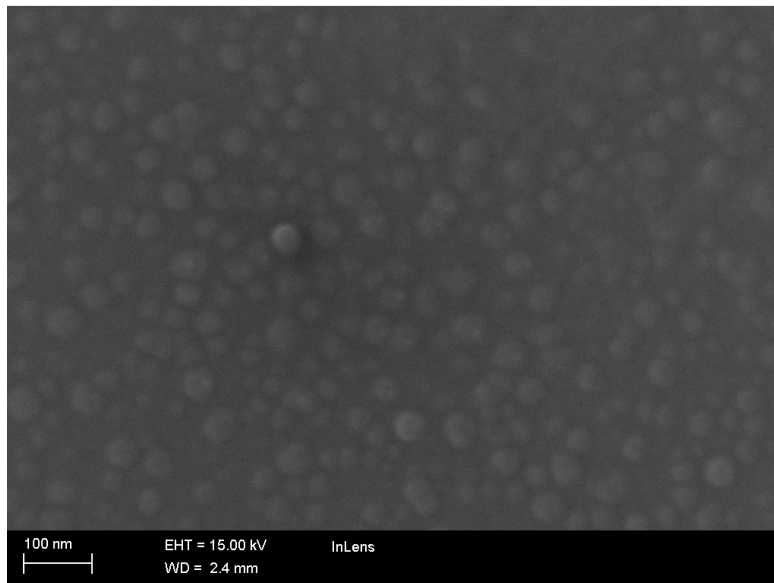


**Kuva 17.** Näytteestä Ag-uuni 2 otettu SEM-kuva.

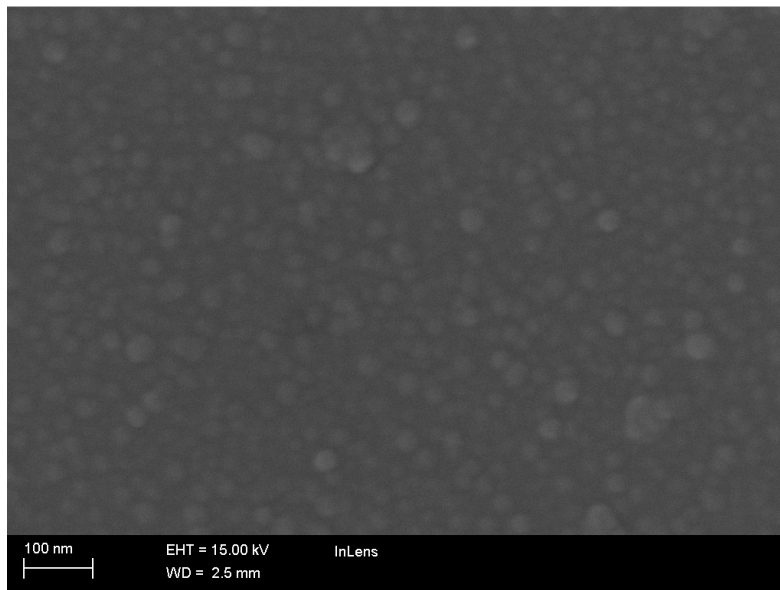


**Kuva 18.** Näytteestä Ag-uuni 3 otettu SEM-kuva. Oikeassa yläkulmassa yksityiskohta näytteestä.

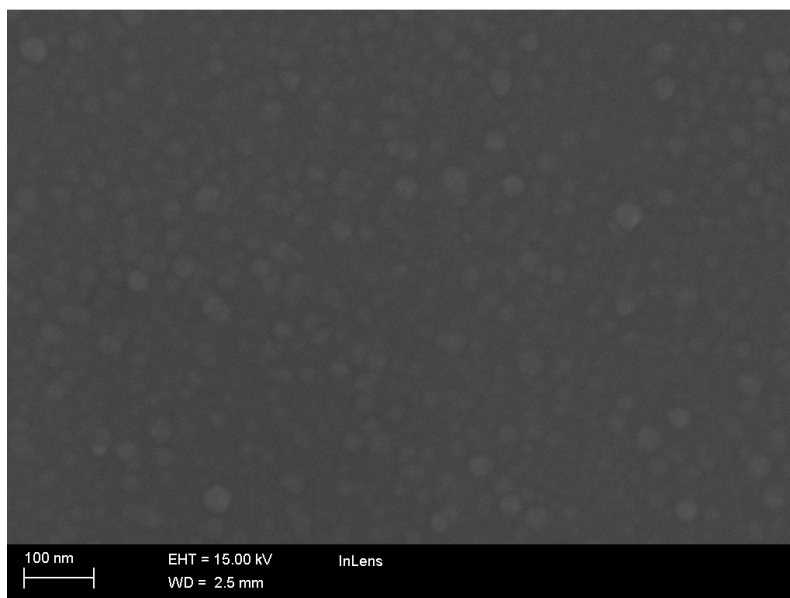
Yksityiskohtaisemmissa, suuremmalla suurennoksella otetuissa SEM-kuvissa (kuvat 19, 20 ja 21) nähdään kaikissa uunilla valmistetuissa olevan hyvin samankaltainen rakenne. Verrattuna viilennetyllä pinnoitusalustalla tehdystä näytteestä saatuihin SEM-kuviin, uunilla saadaan pintaan vähemmän materiaalia, mutta se on tasaisemmin järjestäytyneenä. Koska SEM-kuvistakaan ei saada merkittäviä eroja uunissa tehtyjen eri näytteiden välille, ei pystytä sanomaan parasta tekniikkaa valmistamaan uunissa pintoja.



**Kuva 19.** Suuremmalla suurennoksella otettu SEM-kuva näytteestä Ag-uuni 1.



**Kuva 20.** Suuremmalla suurennoksella otettu SEM-kuva näytteestä Ag-uuni 2.



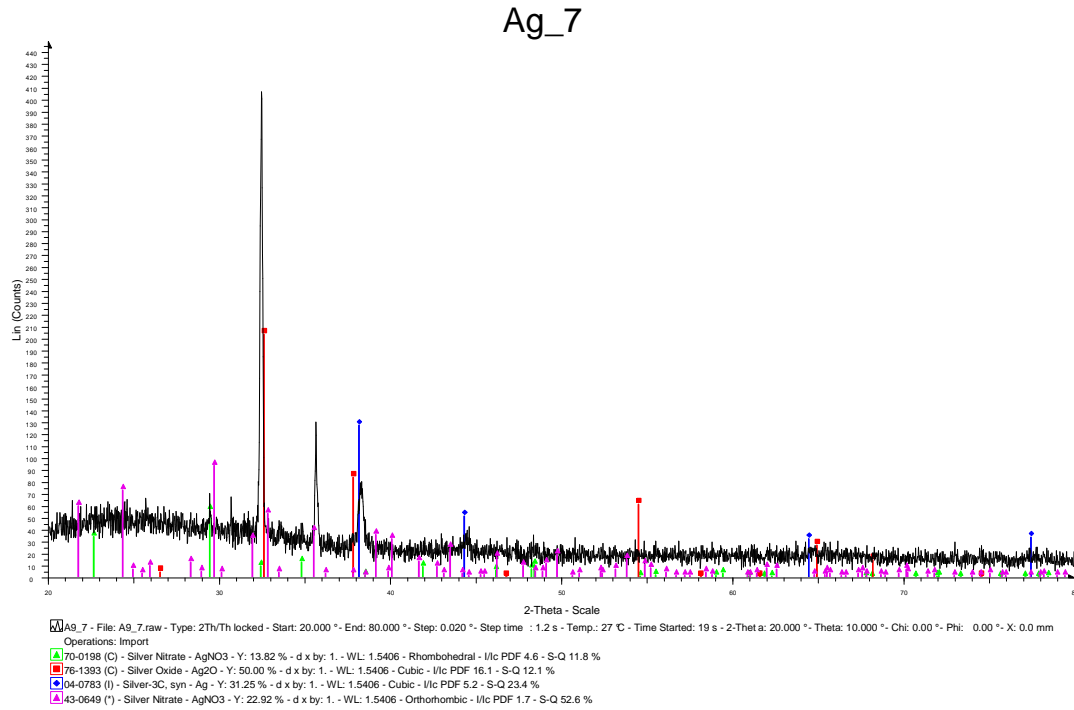
**Kuva 21.** Suuremmalla suurennoksella otettu SEM-kuva näytteestä Ag-uuni 3.

### *Röntgendiffraktio-spektrit*

Useista hopeanitraatilla tehdyistä pinnoista ajettiin XRD-analyysi. Jokaisesta erilaisesta näytetyypistä otettiin se näyte, josta oli mitattu pienin resistanssiarvo tai joka oli muuten edustavin kyseisestä joukosta.

Kuvassa 22 on näytteestä 7 saatu XRD-spektri. Näytteestä tunnistettiin metallinen hopea, Ag (kuvattu kulmallaan seisovalla neliöllä), hopeaoksidi,  $\text{Ag}_2\text{O}$  (kuvattu

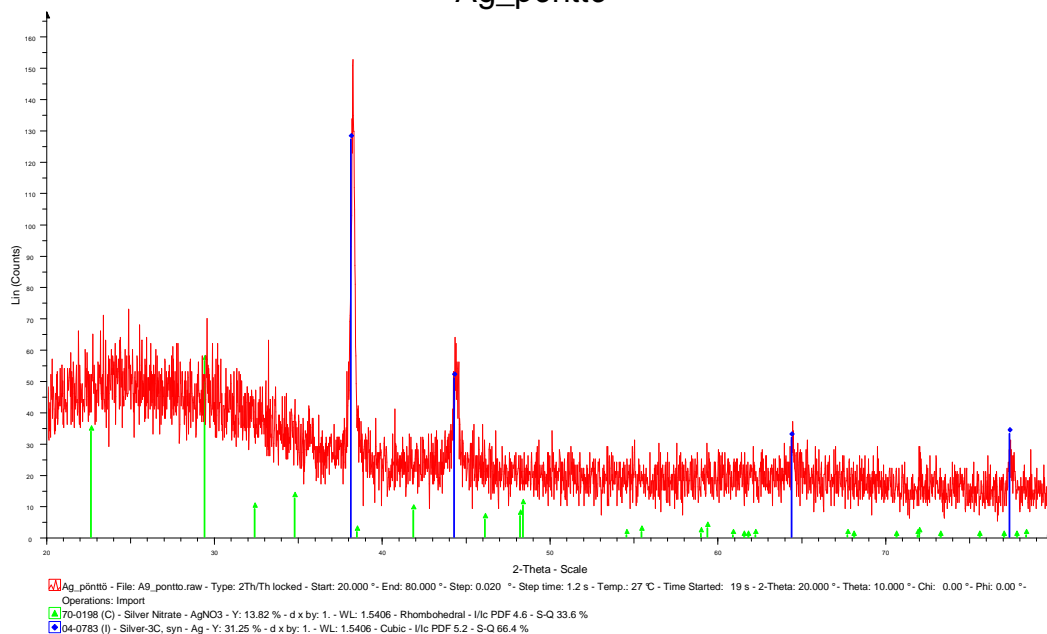
neliöllä) ja myös hopeanitraatin ortorombinen (tummempi kolmio) ja romboedrinen muoto (vaaleampi kolmio). Näytteessä on siis todennäköisesti myös haluttua hopeaa.



**Kuva 22.** Hopeanäytteestä 7 mitattu XRD-spektri.

Kammionmenetelmällä tehdyn testipinnoitteen XRD-spektri on kuvassa 23. Spektri sopii hyvin metallisen hopean mallispektriin (kuvattu neliöllä), mutta näytteessä saattaa olla jääniteitä myös hopeanitraatista AgNO<sub>3</sub> (kuvattu kolmiolla).

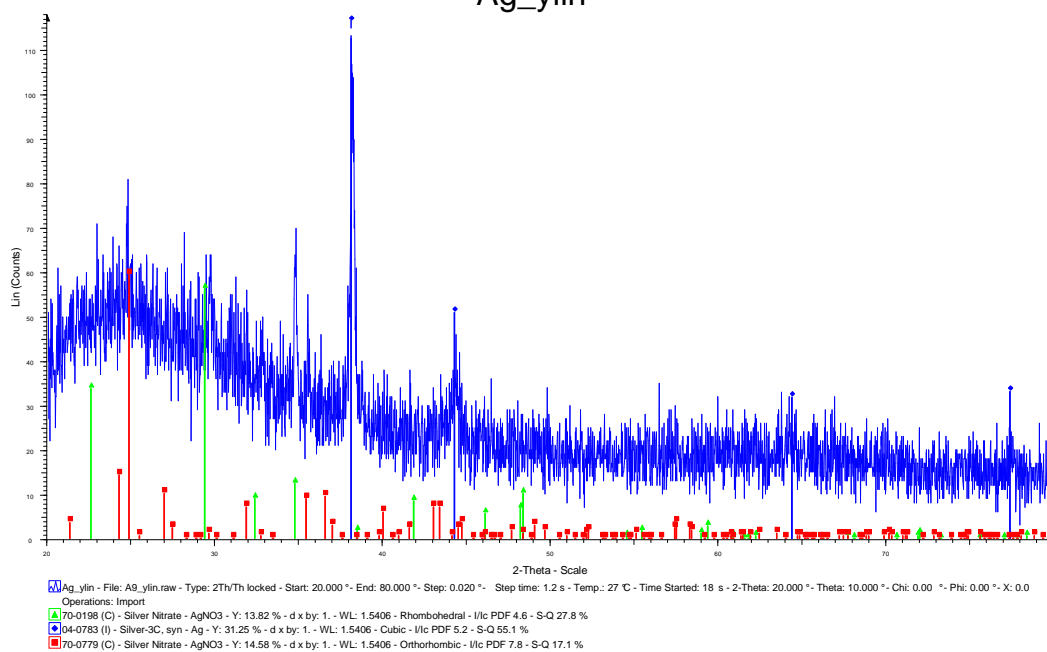
## Ag\_pönttö



**Kuva 23.** Näytteestä Ag kammio testi mitattu XRD-spektri.

Myös viilennetyn näytteenpidikkeen avulla tehdyn näytteen XRD-spektri mitattiin ja tämä spektri on esitetty kuvassa 24. Analyysissä saatiin hyvin samanlaisia yhdisteitä kuin aiemman, näyte 7, tapauksessa. Näytteessä on metallista hopeaa Ag (kulmallaan seisova neliö) ja hopeanitraatin ortorombinen (viiva) ja romboedrinen muoto (kolmio).

## Ag\_ylin



**Kuva 24.** Näytteestä Ag ylin mitattu XRD-spektri.

Hopeanäytteistä saadut spektrit muistuttavat paljon toisiaan, joten eri menetelmillä on saatu melko samanlaista tuotetta.

### 5.3.3 Sinkki

Sinkkioksidi oli yksi mahdollisuus johtavan pinnan aikaansaamiseksi. Prekursorin konsentraatio metanolissa sinkkinitraatti heksahydraatin suhteen oli 1879,4 g/L. Prosessiparametrit olivat samat kuin tinapintoja tehdessä. Kun pinnoitusta oli tehty 13 minuuttia, lasin pinnassa oli selvästi havaittava valkoinen kerros. Lasia pinnoitettiin yhteensä 20 minuutin ajan ja pintaan saatiin valkoinen, melko tasainen johtava kerros. Mittaessa johtavuutta jopa 5 senttimetrin matkalta arvot olivat luokkaa 100 M $\Omega$ , matkalla ei ollut suurta vaikutusta arvoon. Tämä näyte vietiin SEMille tutkittavaksi.

Edellä kuvattua liuosta haluttiin laimentaa, joten sitä otettiin 23,45 g toiseen muovipulloon. Tämä määrä sisältää noin 15 g sinkkinitraatti heksahydraattia ja noin 3,3 g sinkkiä. Tähän lisättiin 10 ml metanolia, jolloin uusi konsentraatio oli noin 1220 g/L. Uusi lasi pinnoitettiin samoilla prosessiparametreilla. Pinnoitus kesti 23 minuuttia 35 sekuntia. Lasin pintaan muodostui valkea pinnoite, joka vaikutti hienojakoisemmalta kuin aiempi, mutta sen johtavuus oli pienempi. Pienillä etäisyyksillä (muutamasta millimetristä noin kahteen senttimetriin) saatiin arvoja, jotka olivat luokkaa 100 M $\Omega$  ja suuremmilla (noin viiteen senttimetriin asti) luokkaa 300 M $\Omega$ , eli tässä resistanssi muuttuu mittaustarkkuuden rajoissa lineaarisesti etäisyyden muuttuessa. Näytteiden valmistuksen tarvittavat tiedot on kuvattu taulukossa 8.

**Taulukko 8.** Näytteiden ZnpSEM, ZnpXRD ja ZnepXRD valmistamiseen liittyvät tiedot.

Näyte	Prekursori	Kaasu-virtaus (H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> ) [L]	Syöttö [ml/min]	Pyyhkäisyä [kpl]	Korkeus [cm]
ZnpSEM	Zn	40/20	1	1118	30
ZnpXRD	Zn	40/20	1	1131	30
ZnepXRD	Zn	40/20	1	1131	30

Koska aiemmin tehdyt näytteet tehtiin puhdistamattomille mikroskooppilaseille, kokeiltiin puhdistuksen vaikutusta resistanssiin. Valmistettiin RSB 25-puhdistusaineella puhdistetulle lasilevyllä näyte SEM-kuvia varten ja puhdistetulle ja puhdistamattomalle XRD- spektriä varten. Näytteiden nimissä ep tarkoittaa puhdistamatonta ja p puhdistettua lasia. Sinkkioksidipintoja valmistettiin samoilla prosessiparametreilla kuin taulukossa 8 prekursorilla Zn, jossa sinkkinitraatti heksahydraatin konsentraatio metanolissa oli 1280,4 g/L.

### *Viilennetty pinnoitusalus*

Koska hopeanitraattiprekursorilla valmistettujen pintojen johtavuus parani valmistettaessa ne viilennetyn pinnoitusalus-avulla, päätettiin samaa tekniikkaa kokeilla myös sinkkinitraatti heksahydraatin kanssa. Prekursorina käytettiin aiemmin valmistettua, jonka konsentraatio metanolissa sinkkinitraatti heksahydraatin suhteen oli 1879,4 g/L. Käytetyt 80 x 80 millimetrin kokoiset lasit pestiin SBR 25-pesuaineen 2 tilavuus-% liuoksella. Kaasuvirtaukset olivat 40 L/minuutissa H<sub>2</sub> ja 20 L/minuutissa O<sub>2</sub> ja prekursorin syöttö 1 millilitra minuutissa. Käytetty poltin oli LR-poltin, joka oli kuuden senttimetrin päässä alustasta, kuten kuvassa 6 on esitetty. Viilennetystä pinnoitusalus-avusta vuoti vettä lasilevyjen päälle, joten muodostunut pinnoite ei ollut käyttökelpoista. Veden tiivistymistä aiheutui myös metanolin palamisreaktiosta. Pinnoitusta jatkettiin kuitenkin 45 minuutin ajan. Pinnan annettiin kuivahtaa ennen resistanssin mittaamista. Alimmasta lasilevystä ei saatu lainkaan arvoja. Keskimmaisessa lasilevyssä kulki lasilevyn poikki vesivana, jonka kuivamisen jälkeen mitattiin noin 0,1 MΩ resistanssi. Mittauspisteiden välinen etäisyys ei vaikuttanut arvoon merkittävästi. Muilla alueilla lyhyillä, noin yhden senttimetrin mittauspistevälillä resistanssi oli noin 10 MΩ ja pidemmällä noin 100 MΩ. Ylin oli tasaisimmin pinnoittunut, mutta senkin pintarakenne oli seurausta veden haihtumisesta lasin pinnalta. Resistanssiksi senttimetrin mittauspistevälillä mitattiin noin 0,1 MΩ, kolmen senttimetrin välimatkalla noin 1 MΩ ja viiden senttimetrin välimatkalla noin 10 MΩ. Havaittavissa siis lineaarista riippuvuutta ja resistanssiarvot olivat pienempiä kuin ilman viilennettyä pinnoitusalus-avusta tehdyissä näytteissä. Ylin lasi vietiin XRD-tutkimuksiin kiderakenteen selvittämiseksi, näyte nimettiin Zn.

Menetelmää kokeiltiin uudelleen samalla prekursorilla kuin yllä. Poltin oli huomattavasti alempana, polttimen yläreunan ja näytteenpidikkeen etäisyys toisistaan oli 16 senttimetriä. Näytteenpidikkeessä olevat ruuvireiät, jotka kiinnittävät lasilevyt paikallaan pitävät metallitangot pidikkeeseen, tiivistettiin Teflon-teipillä. Pidike vuosi kuitenkin saumoistaan, mutta ei lasilevyjen päälle. Näytteitä tehtäessä muuta prosessiparametrit olivat samat kuin yllä. Kahden alimman lasin päälle tiivistyi kosteutta. Näytteitä pinnoitettiin noin 23 minuutin ajan. Mistään näytteestä ei saatu resistanssiarvoja. Ylin lasilevy vietiin XRD-analyysiin ja se merkittiin näytteeksi Zn<sub>2</sub>.

Tehtiin vielä yksi näyte-erä muuten samoin kuin aikaisempi erä, mutta vesikiertoa pidikkeen sisälle ei laitettu päälle. Näin siksi, että haluttiin nähdä, vaikuttaako tämä lasien lämpötilaan tarpeeksi paremman pinnan saavuttamiseksi. Näistäkin näytteistä ei saatu resistanssiarvoja, mutta ylin lasilevy vietiin XRD-analyysiin ja se merkittiin näytteeksi Zn<sub>3</sub>.

### *Orgaaninen lähtöaine: sinkkiakrylaatti*

Sinkkiakrylaatin (2(C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sup>-</sup>Zn) liukoisuutta kokeiltiin ensi artikkelista (Tani, Mädler & Pratsinis 2002)olevan kuvauksen mukaisesti. Valmistettavan prekursorin



konsentraatio oli 0,10 mol/l ja sitä valmistettiin testierään 16,6 millilitraa. Liuottimina käytettiin metanolia (94 tilavuus-%) ja 100 % etikkahappoa (6 tilavuus-%). Sinkkiakrylaattia punnittiin liuokseen 1,62 g ja ennen lisäystä pullo peitettiin mustalla jätesäkillä sinkkiakrylaatin valoherkkyyden vuoksi. Lisäyksestä ei aiheutunut merkittävää reaktiota. Liuos oli kirkas, joten todettiin prekursorin valmistusmenetelmä hyväksi.

Valmistettiin samalla tavalla prekursoria 50 millilitraa. Mikroskooppilasi, joka oli pesty aiemmin mainitulla pesuaineella kiinnitettiin näytteenpinnoittajaan ja sen etäisyys LR-polttimesta oli 30 senttimetriä. Pinnoitusnopeus oli sama kuin aiemminkin kerroilla. Kaasuvirtauksina käytettiin 40 L/minuutissa  $H_2$  ja 20 L/minuutissa  $O_2$  ja prekursorin syöttö 1 millilitra minuutissa. Ruisku ja suurin osa letkusta peitettiin foliolla valoaltistuksen minimoimiseksi. Verrattuna aikaisemmin kokeiltuun valoherkkään lähtöaineeseen, hopeanitraattiin metanolissa, tällä kertaa ei koettu lainkaan samanlaisia ongelmia. Pinnoitusta jatkettiin 38 minuuttia 26 sekuntia. Lasin pinnassa näkyi harvakseltaan pinnoittuneita kohtia ja nekin hyvin heikosti. Pinnoitteesta ei saatu resistanssiarvoja.

Prekursorista tehtiin seuraavaksi väkevämpi sinkkiakrylaatin suhteen. Liuottimessa oli 487 millilitraa metanolia ja 2 millilitraa etikkahappoa. Sinkkiakrylaattia lisätin 21,21 grammaa aiemmin kuvatulla tavalla. Prosessiparametrit samat kuin yllä ja pinnoitusaika oli 41 minuuttia. Lasin pinnassa havaittiin tummia pilkkuja mutta resistanssia ei tästäkään saatu mitattua. Näyte nimettiin ZnAc2 ja se vietiin XRD-analyysiin.

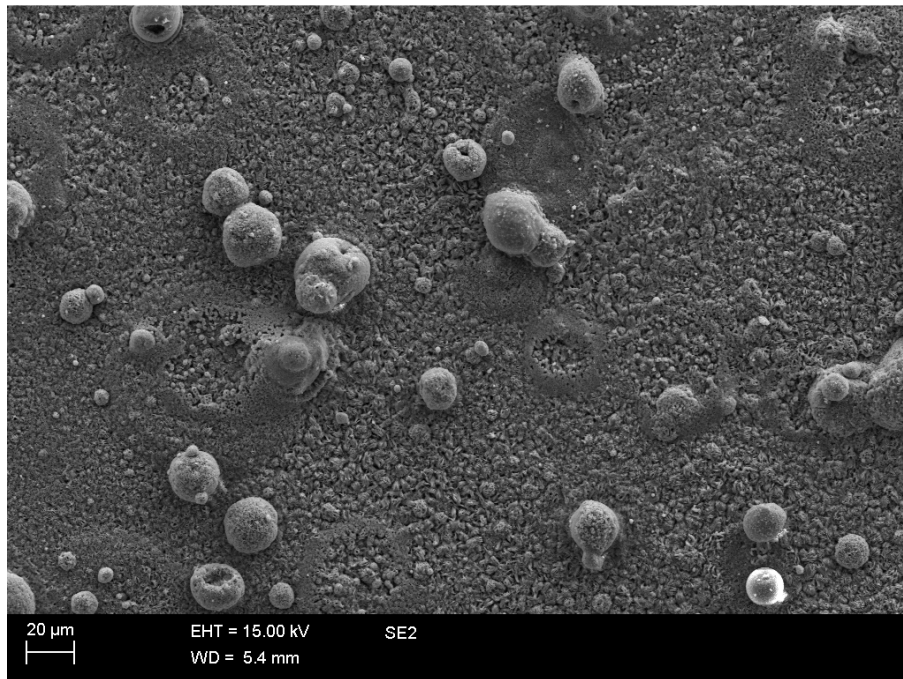
Valmistettiin vielä väkevämpi liuos, jossa oli 54 millilitraa metanolia, 2,25 millilitraa etikkahappoa ja 29,55 grammaa sinkkiakrylaattia. Prosessiparametrit pidettiin samoina. Lasissa ei edelleenkaan ole yhtenäistä pintaa eikä siitä saatu resistanssiarvoja. Näyte nimettiin ZnAc3 ja se myös vietiin XRD-analyysiin.

Liuoksella, jolla oli sama konsentraatio, tehtiin näyte suuremmalla liuoksen syötöllä. Syöttönä käytettiin neljää millilitraa minuutissa, muut prosessiparametrit pidettiin samoina. Lasilevyä pinnoitettiin 35 minuutin ajan. Sen pinnassa oli paljon tummia pisteitä, mutta tälläkään kertaa resistanssiarvoja ei saatu. Huomattavaa on, että pisteet olivat paljon pienempiä kuin sinkkinitraatti heksahydraatilla valmistetuissa näytteissä. Näyte vietiin myös tutkittavaksi XRD-analyysiin (näyte ZnAc4).

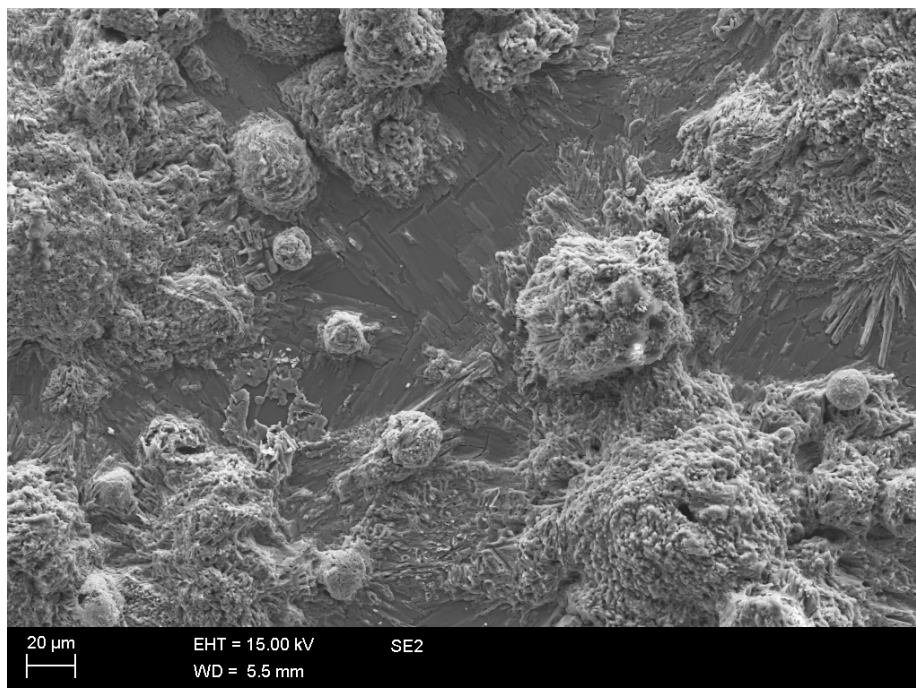
#### *Tulokset: SEM-kuvat ja mitatut resistanssit*

Sinkkioksidilla tehtiin kahdenlaiset näytteet, puhdistetulle ja puhdistamattomalle mikroskooppilasille. Näytteistä otetut yleiskuvat (kuvat 25 ja 26) ovat hyvin erinäköiset. Molemmissa näytteissä on pallomaisia yksityiskohtia, mutta puhdistetulle lasille tehdyssä näytteessä ne ovat pienempiä ja selvärajaisempia. Myös pohjarakenne on erilainen, puhdistetussa hienojakoisemman ja rakeisemman näköistä ja puhdistamattomassa lastumaista ja suurista paloista koostuvaa. Johtavuusmittauksissa puhdistamattomalle lasille on saatu noin 100 M $\Omega$  resistansseja, mutta puhdistetulle

lasille tehdyille pinnoille ei saatu resistanssiarvoja lainkaan, koska ne olivat niin korkeat.



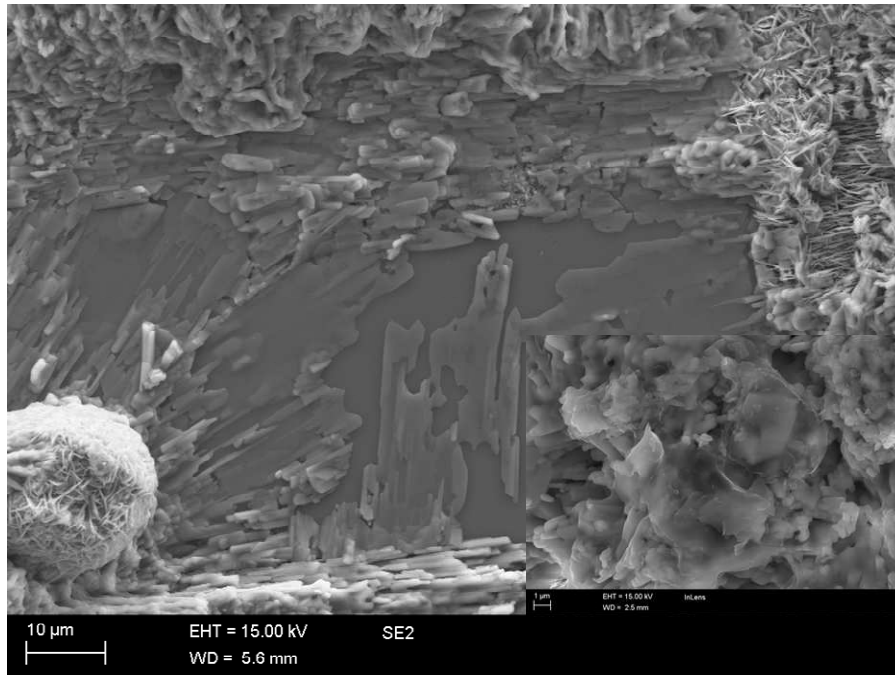
*Kuva 25. Puhdistetulle mikroskooppilasille tehdyn sinkkinäytteen SEM-kuva.*



*Kuva 26. Puhdistamattomalle mikroskooppilasille tehdyn sinkkinäytteen SEM-kuva.*

Yksityiskohtaisemmissa, suuremmalla suurennoksella otetuissa SEM-kuvissa nähdään sama ero näiden kahden näytteen välillä. Kuvista 27 ja 28 nähdään, ettei

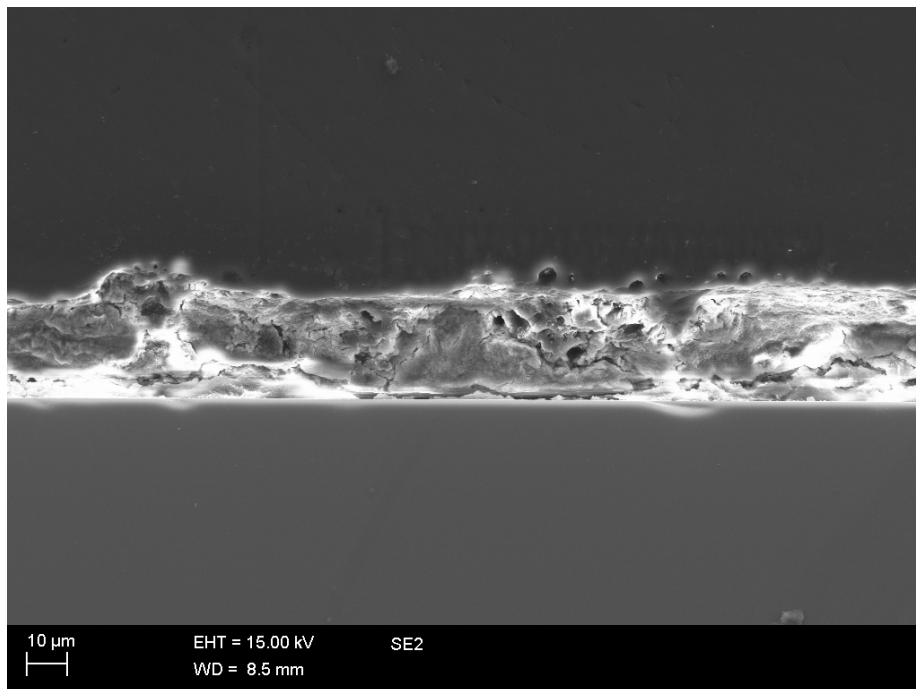
kummankaan pinnan rakenteessa ole kyse nanohiukkasista. Kuvassa 28 olevat pienet pallot johtuvat luultavasti pinnan ja SEMin elektronisuihkun vuorovaikutuksessa tapahtuvasta varautumisesta, eivätkä siis ole todellista pinnan rakennetta.



**Kuva 27.** Suuremmalla suurennoksella otettu SEM-kuva puhdistamattomalle mikroskooppilasille tehdystä sinkkioksidipinnasta. Oikeassa alakulmassa yksityiskohta samalta alueelta.



**Kuva 28.** *Suuremmalla suurennoksella otettu SEM-kuva puhdistetulle mikroskooppilasille tehdystä sinkkioksidipinnasta. Oikeassa yläkulmassa suuremmalla suurennoksella otettu yksityiskohtaisempi kuva.*



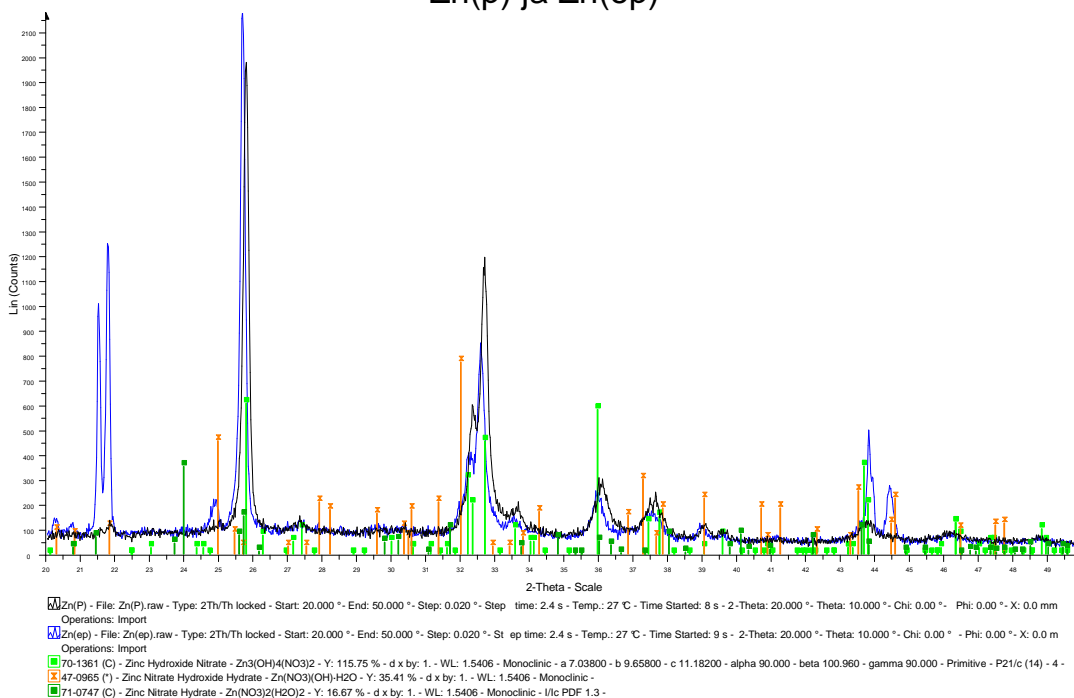
**Kuva 29.** *SEM-kuva puhdistetulle mikroskooppilasille tehdyn sinkkioksidipinnan poikkileikkeestä.*

Kerrosaksuutta tutkittiin optisella mikroskoopilla ja SEMillä, joista SEMillä otettu kuva kuvana 29. Saatu kerrosaksuus oli molemmilla mittaustavoilla suunnilleen sama eli noin 20 mikrometriä.

### *Röntgendiffraktio-spektrit*

Molemmista sinkkioksidipinnoista ajettiin myös röntgendiffraktiospektrit. Kuvassa 30 on esitetty molemmat spektrit samassa kuvaajassa. Mustalla on esitetty puhdistetulle mikroskooppilasille tehdyn pinnan XRD-spektri ja sinisellä puhdistamaton. Spektrit vastaavat hyvin toisiaan pieniä intensiteettivaihteluita lukuun ottamatta. Ainoa merkittävä ero  $2\theta$ -akselin kohdassa 21,5. Puhdistamattomassa näytteessä tämä kaksoishuippu on huomattavasti intensiivisempi kuin puhdistetussa. Jos mitatulla alueella on tilavuudeltaan suuri yksityiskohta, se voi dominoida tunnistusta ja muuttaa eri yhdisteiden välisiä intensiteettiarvoja. Myös kiteiden orientaatiolla on suuri vaikutus. Jos mitattava näyte olisi jauheena, orientaatiovaikutus vaikuttaisi vähemmän. XRD-spektriä käytettiin tässä työssä siihen, että haluttiin tietää, ovatko tutkitut kaksi näytettä pinnoittuneet eri kidemuotoisilla yhdisteillä. Tästä ei kuitenkaan vaikuta olevan kyse.

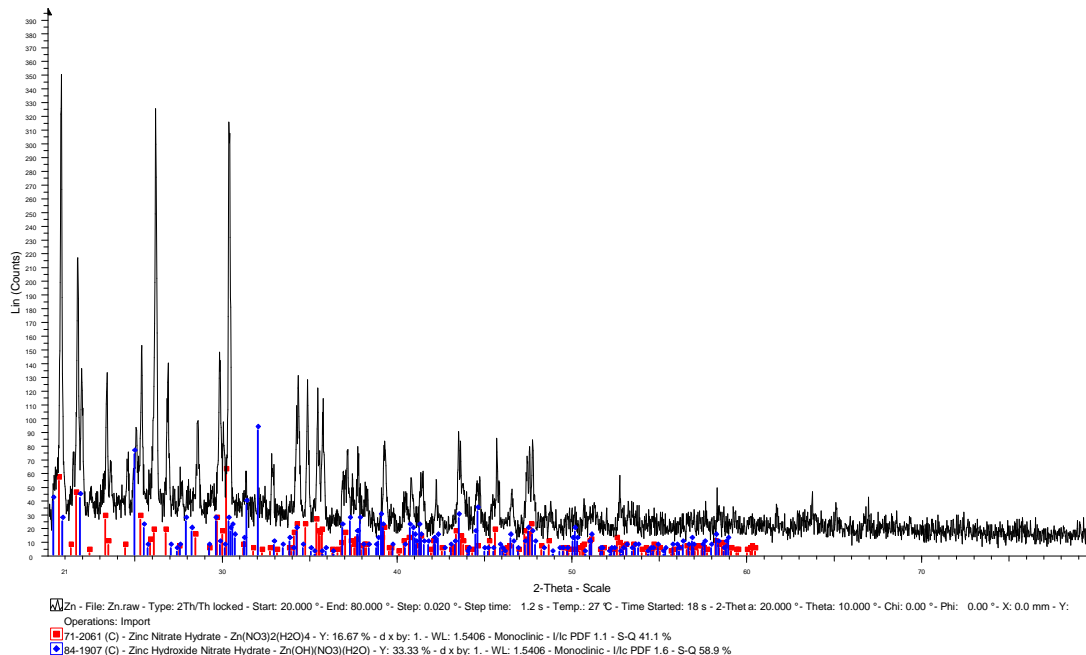
## Zn(p) ja Zn(ep)



**Kuva 30.** Näytteistä Zn(p) ja Zn(ep) mitatut XRD-spektrit.

Tunnistetut yhdisteet eivät juuri eroa lähtöaineesta, tumma neliö tarkoittaa sinkkinitraattihydrattia  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , tiimalasi sinkki nitraattihydroksidi hydraattia  $\text{Zn}(\text{NO}_3)\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  ja vaalea neliö sinkki hydroksidinitraattia  $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ . Yhdisteiden tunnistus ei kuitenkaan ole täysin varmaa.

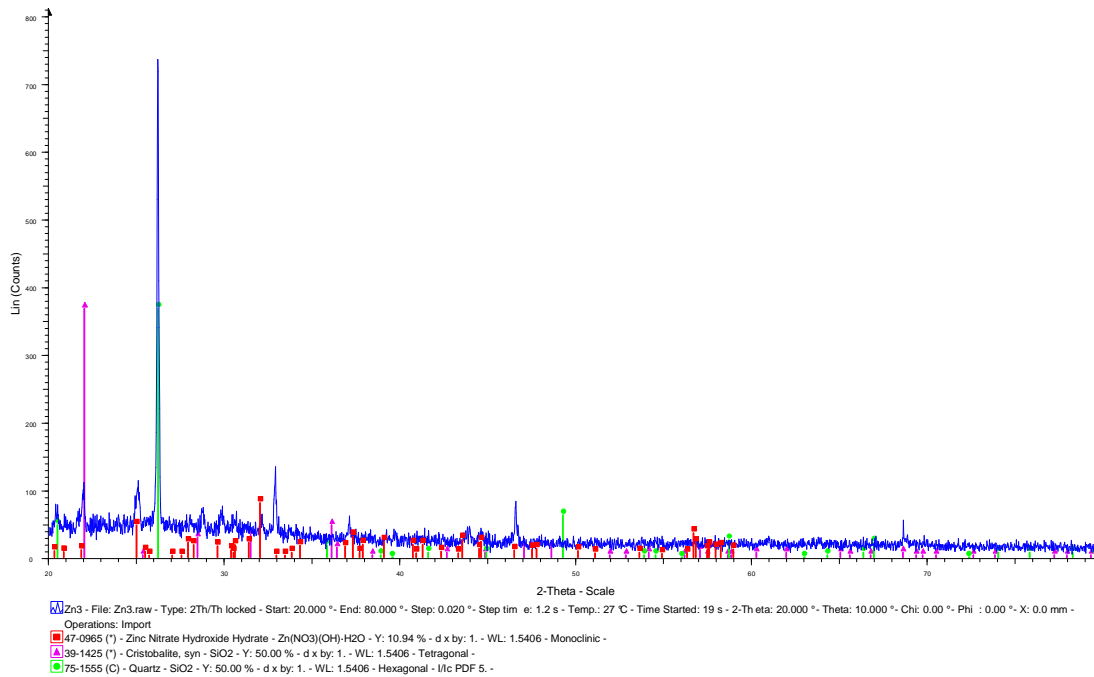
Zn



**Kuva 31.** Näytteestä Zn mitatut XRD-spektri.

Viilennetyllä näytteenpidikkeellä valmistetun näytteen Zn XRD-spektri on esitetty kuvassa 31. Näytteessä on todennäköisesti sinkkinitraattihydraattia  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ , joka on kuvattu neliöllä ja sinkkihydroksidinitraattihydraattia  $\text{Zn}(\text{OH})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ , kuvattu kulmallaan seisovalla neliöllä. Sinkkioksidia ei siis havaittu. Tilanne oli hyvin samankaltainen näytteiden Zn2 ja Zn3 kanssa. Zn2-näytteestä havaittiin täsmälleen samat yhdisteet ja Zn3-näytteestä vain sinkkihydroksidinitraattihydraattia. Näytteestä Zn3 mitattu XRD-spektri on esitetty kuvassa 32.

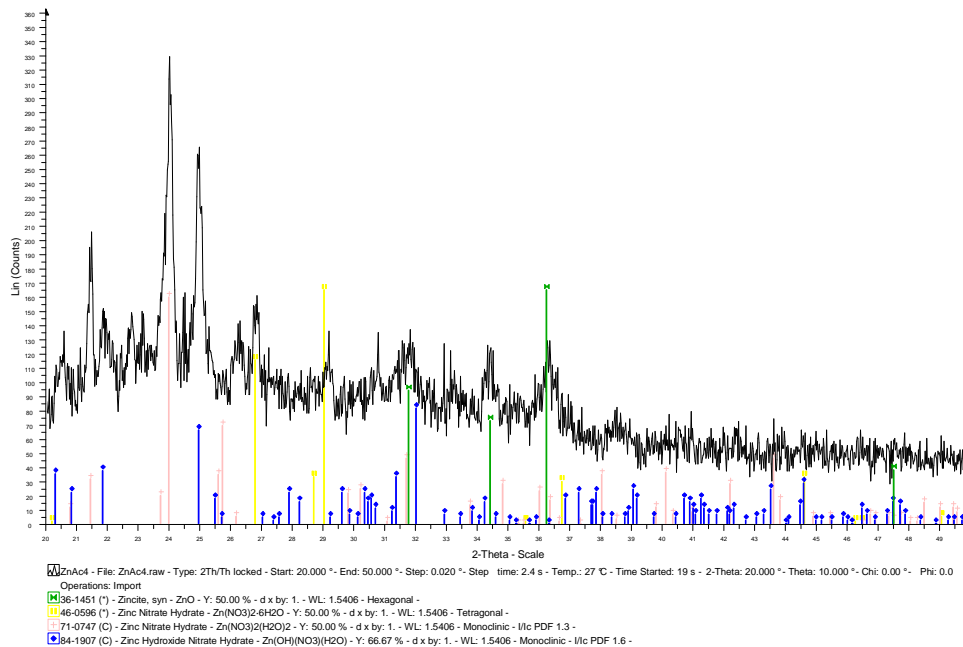
## Zn3



**Kuva 32.** Näytteestä Zn3 mitatut XRD-spektri.

Orgaanisesta lähtöaineesta, sinkkiakrylaatista, valmistetut näytteet analysoitiin myös XRD:llä. Näytteistä ZnAc2 ja ZnAc3 ei saatu mitattua kunnollista spektriä, koska pinnoitetta ei ollut tarpeeksi. Suuremmalla syöttönopeudella tehdystä näytteestä ZnAc4 saatiin mitattua spektri, joka on esitetty kuvassa 33.

## ZnAc4



**Kuva 33.** Näytteestä ZnAc4 mitattu XRD-spektri.

Näyte sisältää mahdollisesti hieman sinkkioksidia ZnO ja sinkkihydroksidia Zn(OH)2 mutta pinnoite edelleen liian ohut varmaan tunnistukseen. Spektrissä olevat piikit sopivat myös useisiin sinkkiä ja tyypeä sisältäviin yhdisteisiin, kuten sinkkinitraattihydraattia Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.

### 5.3.4 Sinkki ja hopea

Hopean vaikutusta johtavuuteen kokeiltiin kahdella prekursorilla, joissa oli eri massaprosenttimäärät hopeanitraattia. Prekursorissa **ZnAg5** sinkkinitraatti heksahydraatin ja hopeanitraatin konsentraatiot vedessä olivat 906 g/L ja 46,4g/L ja prekursorissa **ZnAg10** vastaavat konsentraatiot 879,6 g/L ja 88,4 g/L. Näytteiden valmistuksen tarvittavat tiedot on kuvattu taulukossa 9.

**Taulukko 9.** Näytteiden ZnAg5, ZnAg10, ZnAgpSEM, ZnAgpXRD ja ZnAgepXRD valmistamiseen liittyvät tiedot

Näyte	Prekursori	Kaasu-virtaus (H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> ) [L]	Syöttö [ml/min]	Pyyhkäisyä [kpl]	Korkeus [cm]
ZnAg5	ZnAg5	40/20	1	973	30
ZnAg10	ZnAg10	40/20	1	986	30
ZnAgpSEM	ZnAg	40/20	1	960	30
ZnAgpXRD	ZnAg	40/20	1	957	30
ZnAgepXRD	ZnAg	40/20	1	957	30

Näytteen ZnAg5 pinnoite oli valkeaa ja vaikutti rakeiselta eli se muistutti paljon aiempia sinkkioksidipinnoitteita. Resistanssi oli luokkaa 10–20 MΩ myös pidemmillä, noin 5 senttimetrin matkoilla. Pinnoituksessa näkyi selvästi vähemmän pinnoittunut alue. Koska näyte oli 10 senttimetriä korkeammalla pinnoittaessa, pinnoituksesta muodostui epätasaisempi kuin aiemmin. Tällä vähemmän pinnoittuneella alueella resistanssi oli pienempi kuin otettaessa mukaan koko pinnoite. Tällä alueella resistanssi oli luokkaa 1 MΩ. Näytteen ZnAg10 pinnoite oli selkeästi keltaisempaa johtuen suuremmasta hopean osuudesta. Resistanssiarvot olivat noin kaksi kertaa suurempia kuin näytteellä ZnAg5 ja ne kasvoivat etäisyyden kasvaessa voimakkaammin. Noin viiden senttimetrin mittausvälillä resistanssi oli luokkaa 40 MΩ ja luokkaa 20 MΩ kun etäisyyttä oli yksi senttimetri. Nämä arvot ovat kuitenkin kertaluokkaa pienempiä kuin käytettäessä pelkästään sinkkilähtöainetta prekursorissa.

Koska aiemmin tehdyt näytteet tehtiin puhdistamattomille mikroskooppilaseille, kokeiltiin puhdistuksen vaikutusta resistanssiin. Valmistettiin RSB 25-puhdistusaineella puhdistetulle lasilevyllä näyte SEM-kuvia varten ja puhdistetulle ja puhdistamattomalle



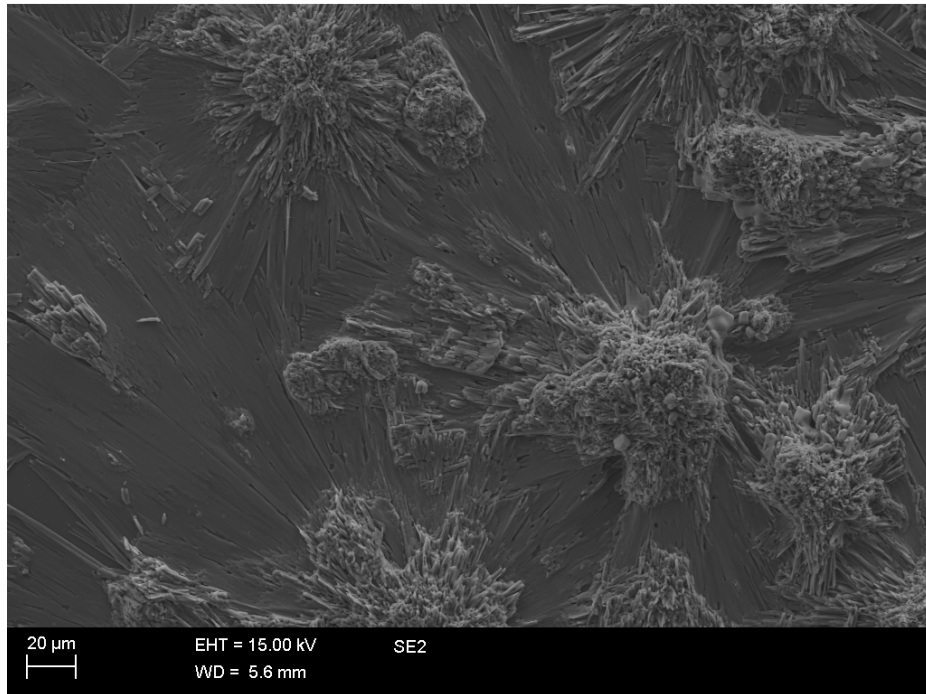
XRD- spektriä varten. Näytteiden nimissä ep tarkoittaa puhdistamatonta ja p puhdistettua lasia. Sinkkipinnoitteista, joissa käytettiin myös hopeaa lisäaineena, valmistettiin samanlainen sarja kuin sinkkinitraatti heksahydraatilla. Sinkkinitraatti heksahydraatin ja hopean konsentraatiot prekursorissa **ZnAg** olivat 906,9 g/L ja 47,87 g/L. Sinkkioksidipinnoilla puhdistetuilla lasipinnoilla saatiin hyvin korkea resistanssi mutta viimeiseksi tehdystä, puhdistamattomalla lasille tehdystä saatiin pienillä etäisyyksillä (noin viisi millimetriä) arvoja, jotka olivat luokkaa 200M $\Omega$ . Sinkki-hopeapinnoilla ei havaittu merkittäviä eroja puhdistettujen ja puhdistamattomien lasilevyjen välillä. Pienillä etäisyyksillä resistanssi oli luokkaa 1 M $\Omega$  ja suuremmilla, noin viiden senttimetrin, etäisyyksillä noin 10 M $\Omega$ . Resistanssiarvot taas pienempiä käytettäessä myös hopeaa.

#### *Viilennetty pinnoitusalue*

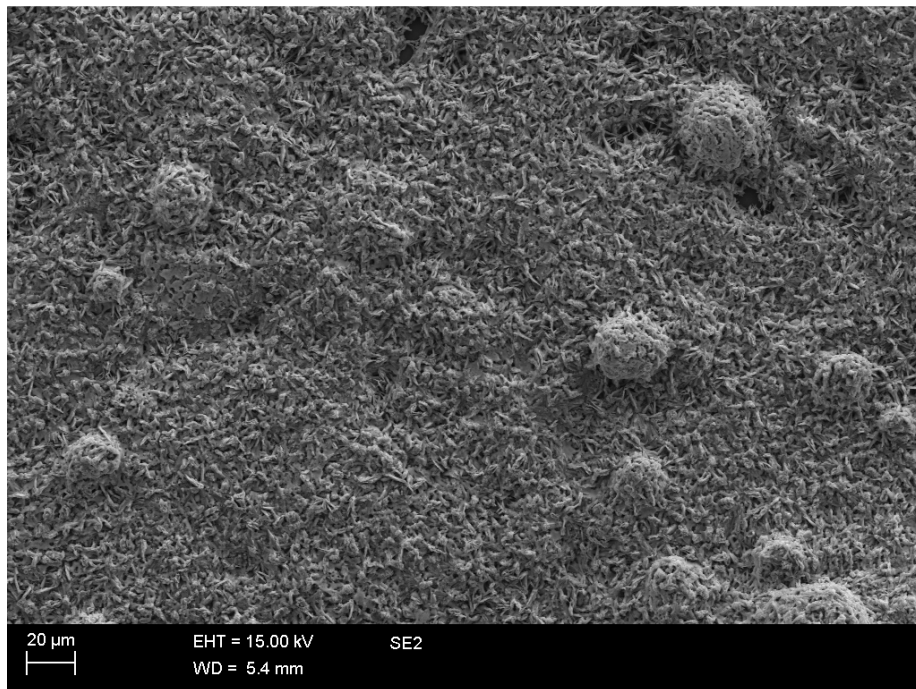
Myös sinkkinitraatti heksahydraatin ja hopeanitraatin yhdistelmäprekursorilla kokeiltiin viilennettyä pinnoitusalueita. Prekursorina käytettiin aiemmin valmistettua ZnAg-prekursoria. Käytetyt 80 x 80 millimetrin kokoiset lasit pestiin SBR 25-pesuaineen 2 tilavuus-% liuoksella. Kaasuvirtaukset olivat 40 L/minuutissa H<sub>2</sub> ja 20 L/minuutissa O<sub>2</sub> ja prekursorin syöttö 1 millilitra minuutissa. Käytetty poltin oli LR-poltin, joka oli kuuden senttimetrin päässä alustasta ja tämä on esitetty kuvassa 6. Kosteutta tiivistyi lasilevyjen pintaan ja myös pidikkeestä saattoi vuotaa vettä. Pinnoitusta jatkettiin kuitenkin noin 40 minuutin ajan. Pinnan annettiin kuivua seuraavaan päivään ennen resistanssin mittaamista. Alimmasta lasilevystä ei saatu lainkaan arvoja. Keskimmaisessä lasilevyssä oli erilaisia alueita, joista tasaiselta alueelta mitattiin yhden senttimetrin mittauspiste-etäisyyksillä satojen megaohmien resistanssi eikä sitä pidemmällä etäisyyksillä saatu lainkaan arvoja. Arvot olivat samaa luokkaa myös ylimmässä lasilevyssä. Ylin lasilevy vietiin XRD-tutkimuksiin kiderakenteen selvittämiseksi.

#### *Tulokset: SEM-kuvat ja mitatut resistanssit*

Kuvista 34 ja 35 nähdään, että näidenkin kahden erilaisen näytteen pinnat ovat hyvin erilaisia. Puhdistamattomassa korkeammat yksityiskohdat ovat suurempia ja niiden välinen alue on hyvin tasainen ja lastumainen. Puhdistetussa tasaista aluetta ei ole vaan pinta on kauttaaltaan pienten, kaartuneiden kappaleiden peitossa. Puhdistamattomana näytteenä käytettiin näytettä Zn + Ag 5, jolle saadut resistanssiarvot olivat luokkaa 10–20 M $\Omega$  noin 5 senttimetrin mittausetäisyydellä alueella, jossa pinta oli paksumpi ja vähemmän pinnoittuneella alueella resistanssi oli luokkaa 1 M $\Omega$ . Puhdistetulle näytteelle saatu resistanssi oli luokkaa 1 M $\Omega$  eikä se muuttunut merkittävästi, kun mittauskohtien etäisyyttä kasvatettiin. Suurta eroa ei siis ollut, vaikka puhdistetulle lasille tehty näyte vaikutti tasaisemmalta silmämääräisestikin tarkasteltuna.



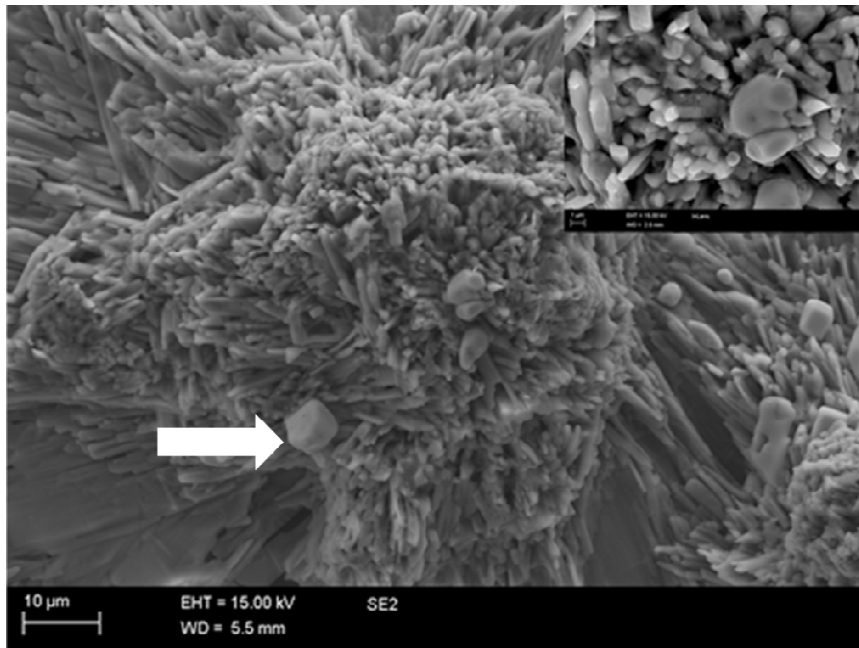
**Kuva 34.** Puhdistamattomalle mikroskooppilasille tehdyn sinkkihopeanäytteen SEM-kuva.



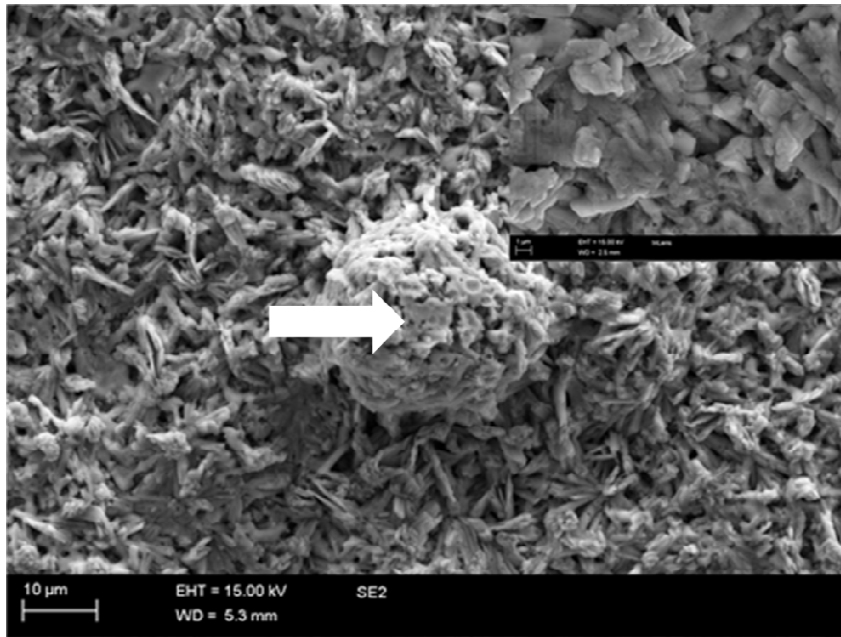
**Kuva 35.** Puhdistetulle mikroskooppilasille tehdyn sinkkihopeanäytteen SEM-kuva.

Lähtöaineena käytetty hopeanitraattia näkyi AsB-kuvissa (kuvat 38, 39 ja 41) selkeästi vaaleampana kuin sinkkiä sisältäneet alueet. Puhdistamattomassa hopeaa sisältävät alueet erottuivat selvästi erilaisina paloina kuin muu näyte, mutta

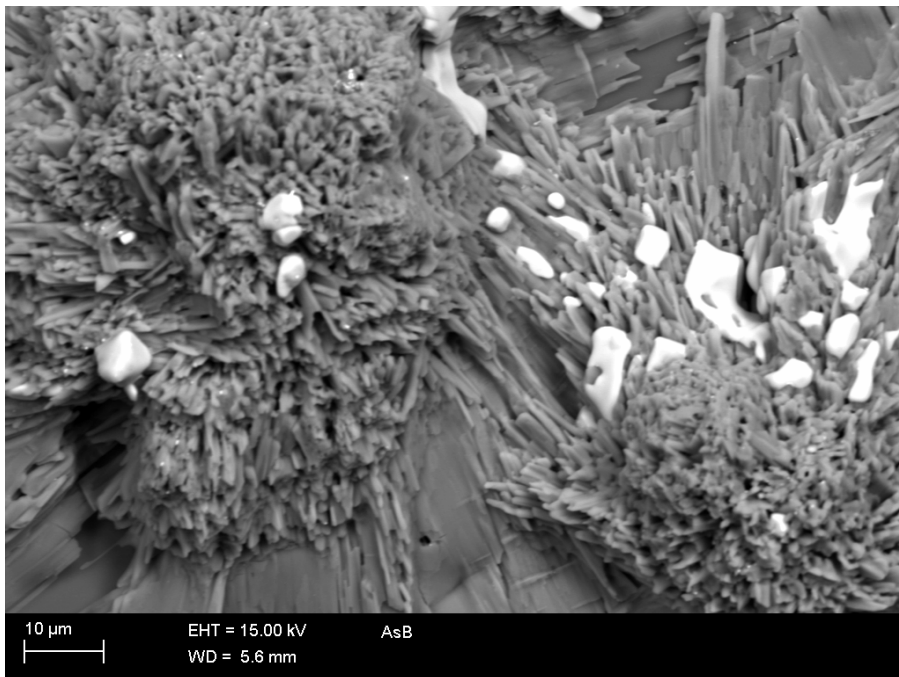
puhdistetussa ero ei ole niin selkeä. Kuvasta 36 tehdyssä EDS-pisteanalyysissä nuolella merkityn palan koostumus on 34,77 atomiprosenttia hopeaa ja 62,91 atomiprosenttia happea. Sinkkiä on vain 1,65 atomiprosenttia. Hapen määrä on suurempi kuin hopeapinnoissa, mutta se on tuskin johtuu alla olevasta lasista, koska piitä ei havaittu mittauksessa. Puhdistetun näytteen EDS-analyysissä tummemman alueen pisteanalyysistä (kuva 37) koostumukseksi saatiin sinkkiä 33,99 atomiprosenttia, happea 63,88 atomiprosenttia ja hopeaa 2,13 atomiprosenttia. Vaalean alueen koostumus oli sinkkiä 24,08 atomiprosenttia, happea 53,06 atomiprosenttia ja hopeaa 22,87 atomiprosenttia.



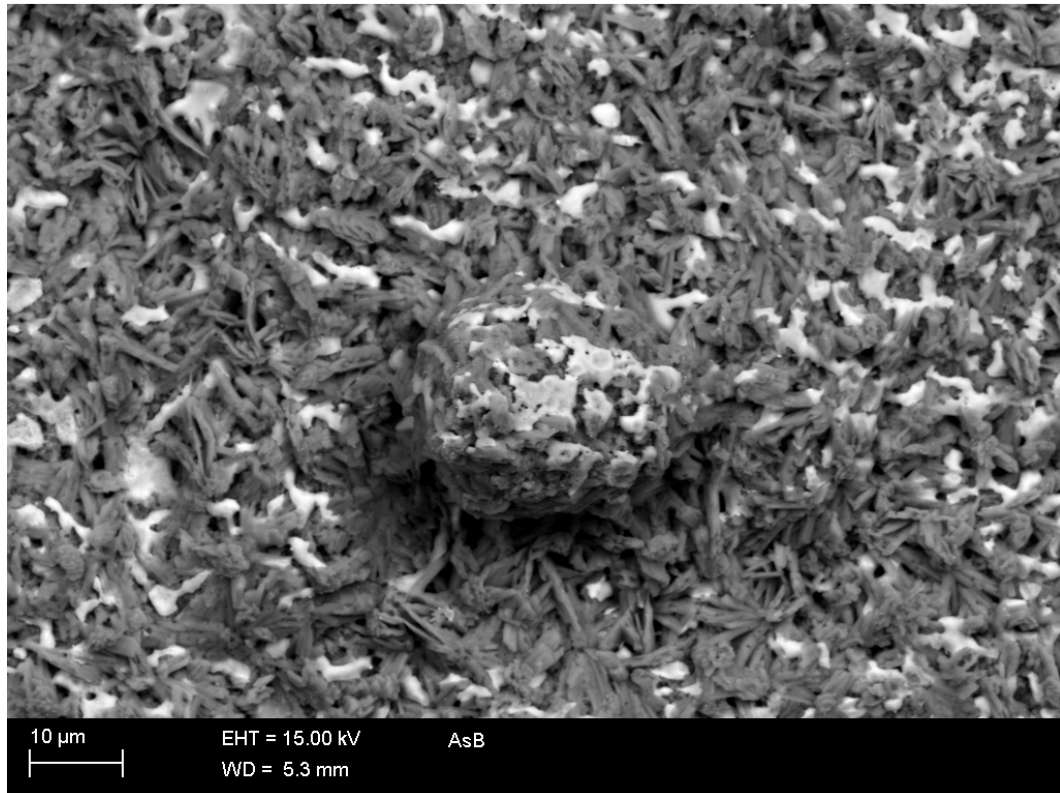
**Kuva 36.** Puhdistamattomalle mikroskooppilasille tehdyn näytteen SEM-kuva, jossa nuolella on osoitettu kohta, josta tehtiin EDS-pisteanalyysi ja jonka oikeassa yläreunassa on yksityiskohta kuvatusa alueesta.



**Kuva 37.** Puhdistetulle mikroskooppilasille tehdyn näytteen SEM-kuva, jossa nuolella on osoitettu kohta, josta tehtiin EDS-pisteanalyysi ja jonka oikeassa yläreunassa on yksityiskohta kuvatusa alueesta.

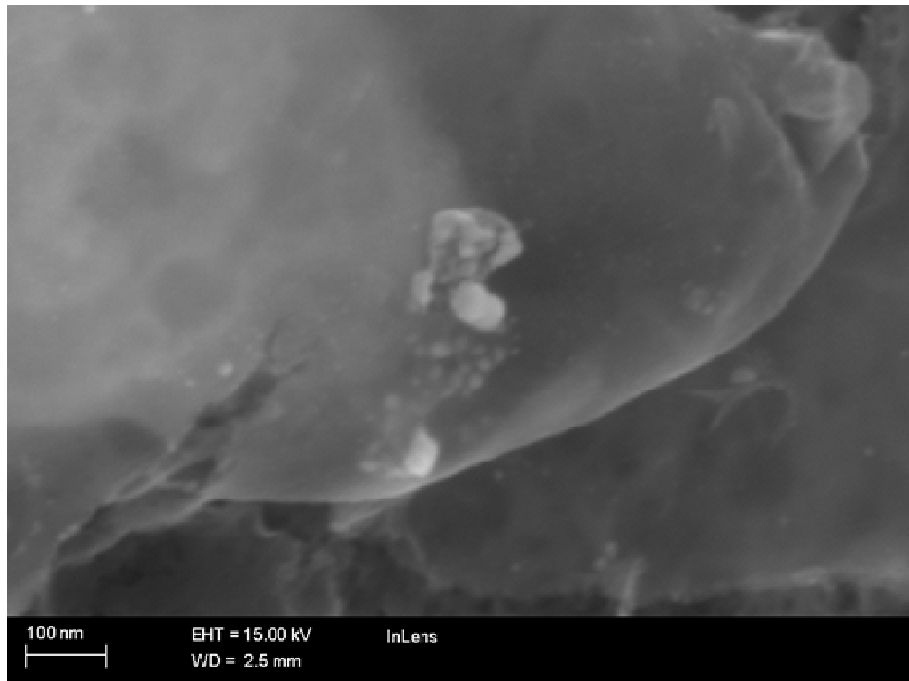


**Kuva 38.** Puhdistamattomalle mikroskooppilasille tehdyn hopeasinkkinäytteen AsB SEM-kuva.

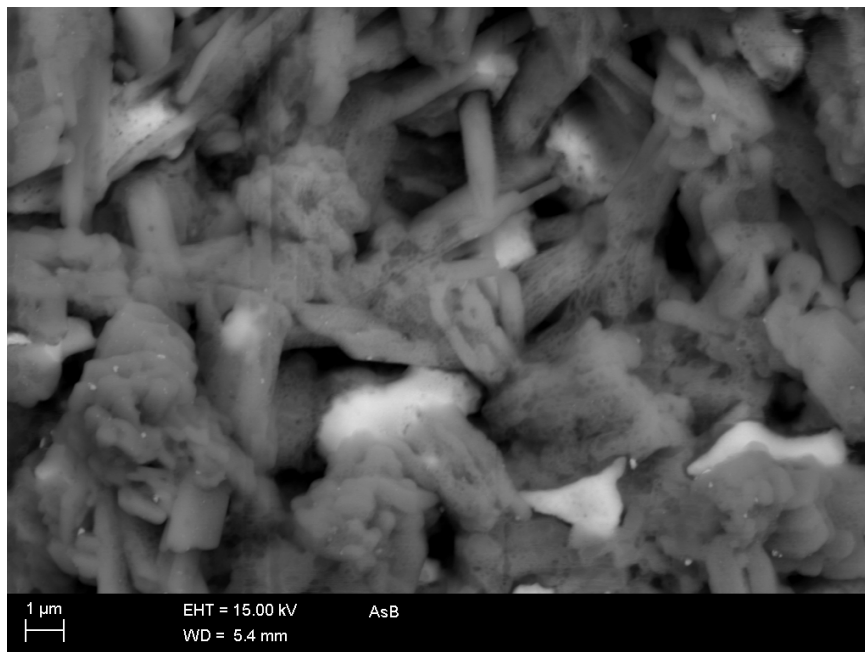


**Kuva 39.** Puhdistetulle mikroskooppilasille tehdyn hopeasinkkinäytteen AsB SEM-kuva.

Kuvassa 40 on suurimmalla mahdollisella suurennoksella otettu SEM-kuva, jolla kuvan ottaminen oli mahdollista. Näytteen ja elektronisuihkun vuorovaikutus oli voimakasta ja suihku vaikutti pinnan rakenteeseen. Tästäkin suurennoksesta tosin nähdään, ettei valmistettu pinnoite ole nanokokoluokkaa.



**Kuva 40.** SEM-kuva yksityiskohtasta puhdistamattomalle mikroskooppilasille tehdyssä hopeasinkkinäytteestä.

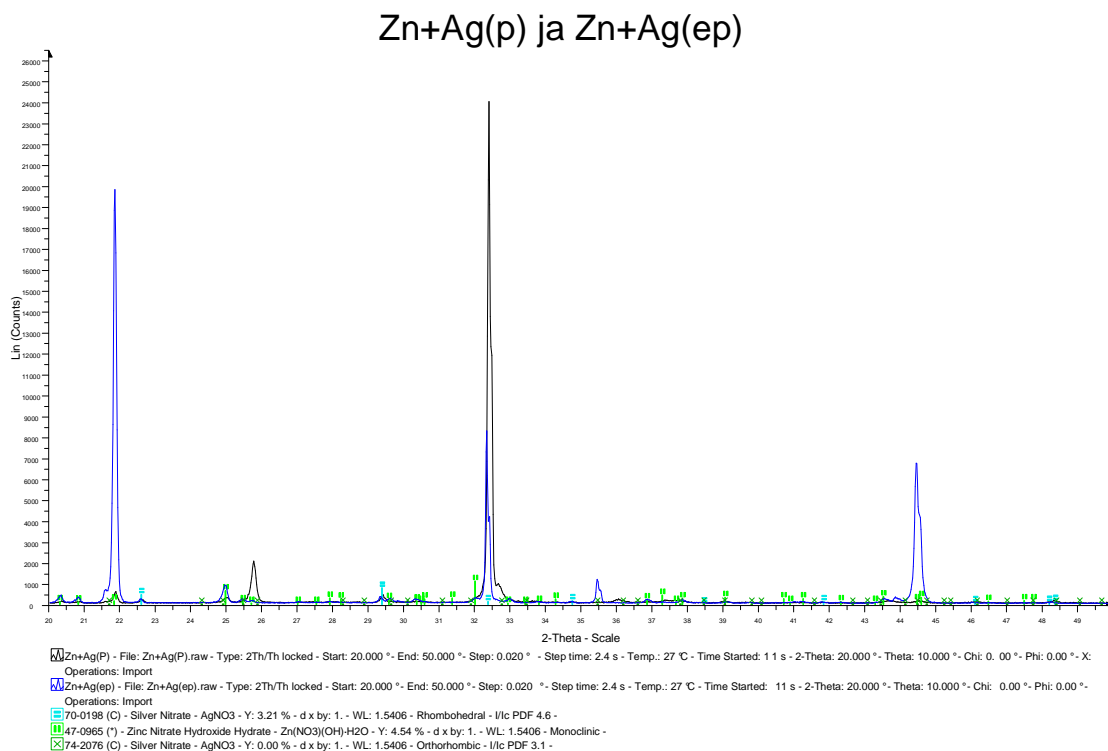


**Kuva 41.** AsB SEM-kuva yksityiskohdasta puhdistamattomalle mikroskooppilasille tehdyssä hopeasinkkinäytteestä.

Kuvassa 41 on yksityiskohta pinnasta ja kuvassa nähdään käyttämällä AsB-menetelmää, miten erillään sinkkivaltaiset (tummempi) ja hopeavaltaiset (vaaleampi) ovat ja miten paljon enemmän sinkkiä näytteessä on.

### Röntgendiffraktio-spektrit

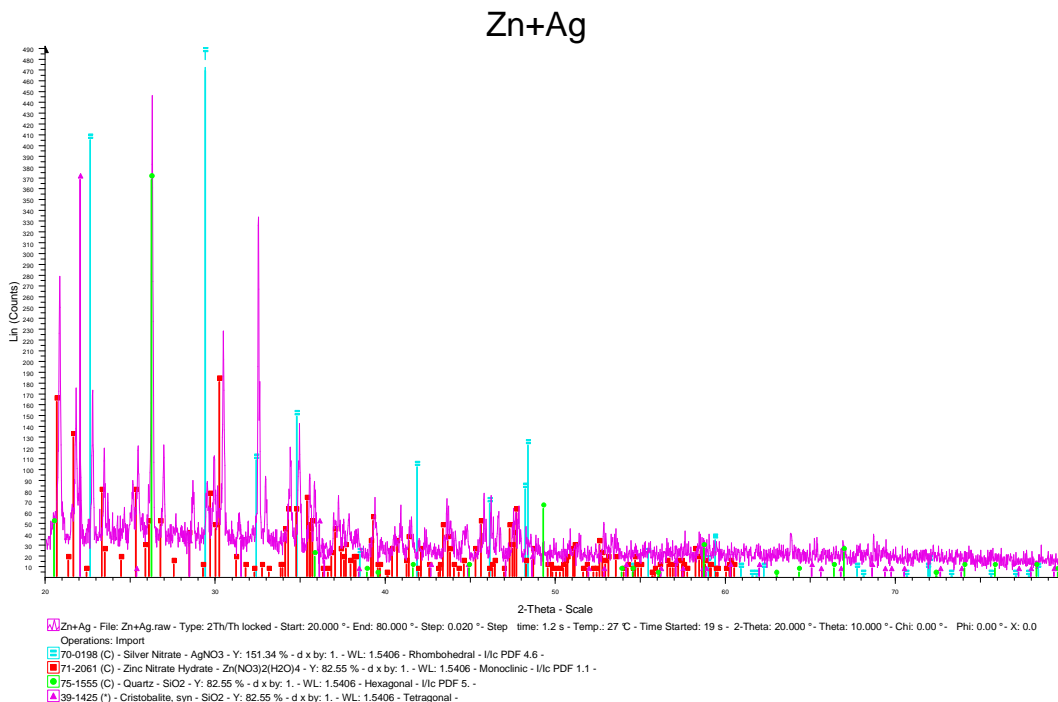
Molemmista Zn+Ag-pinnoista ajettiin röntgendiffraktiospektrit. Kuvassa 42 on esitetty molemmat spektrit samassa kuvaajassa. Mustalla on esitetty puhdistetulle mikroskooppilasille tehdyn pinnan XRD-spektri ja sinisellä puhdistamaton. Spektrit vastaavat suurimmalta osalta hyvin toisiaan pieniä intensiteettivaihteluita lukuun ottamatta. Kahdella pystysuuntaisella viivalla kuvattu sinkki nitraattihydroksidi hydraattia  $\text{Zn}(\text{NO}_3)\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , jota oli myös sinkkinäytteissä, näkyy paljon intensiivisempänä puhdistamattoman näytteen spektrissä. Tämä voi kuitenkin johtua vain orientaatioeroista ja mittausalueella olleista tilavuudeltaan suurista kappaleista, kuten aiemmin todettiin.



**Kuva 42.** Näytteistä Zn+Ag (p) ja Zn+Ag (ep) mitatut XRD-spektrit.

Muut näytteessä olleet piikit ovat hopeanitraattia, jota on kahdessa eri kidemuodossa. Kahdella vaakasuoralla viivalla kuvattiin romboedrista hopeanitraattia ja ruksilla ortorombista. Hopea ei siis muuttunut liekkiruiskutuksessa. Huomattavaa on myös se, ettei sinkkiä ole havaittavissa kuin yhtenä yhdisteenä verrattuna aikaisempaan kolmeen. Tämäkin tulos on tosin vain todennäköinen.

Viilennetyllä pinnoitusalueella tehdyistä näytteistä ylin vietiin analysoitavaksi ja spektri mittauksesta on esitetty kuvassa 43.



**Kuva 43.** Näytteestä Zn+Ag mitatut XRD-spektri.

Analyysissä näytteestä löydettiin hopeanitraattia AgNO<sub>3</sub> (kuvattu kahdella vaakasuuntaisella viivalla) ja sinkkinitraattihydraattia Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>. Kumpikaan lähtöaine ei siis ollut hajaantunut paljoa jos ollenkaan. Analyysissä löydettiin myös kvartseja SiO<sub>2</sub> (heksagonaalinen) ja kristobaliittia SiO<sub>2</sub> (tetragonaalinen), mutta nämä havainnot johtuvat luultavamminkin lasista, jolla pinta on.

#### Kooste resistanssimittauksista

Ohessa yhteenvetotaulukko 10 saaduista resistansseista kertaluokka-arvoina. Kammio menetelmällä saadut tulokset mitattiin ainoastaan joistain osista pintaa, joten ne eivät tuloksina ole niin oleellisia. Normaalilla menetelmällä tarkoitetaan käsin tai oskilloivalla näytteenpinnoittajalla tehtyä näytettä.

**Taulukko 10.** Valmistettujen pintojen resistanssit.

Aine	Menetelmä	Resistanssi [Ω]	Mittausetäisyys [cm]
Hopea	Kammio	0,2·10 <sup>6</sup>	2
	Kammio	0,03·10 <sup>6</sup>	2-3
	Viilennetty (keskimmäinen)	10·10 <sup>3</sup>	1-3
	Viilennetty (ylin)	50·10 <sup>3</sup>	1
			200·10 <sup>3</sup>
Sinkki	Normaali	100·10 <sup>6</sup>	5



	Viilennetty (keskimäinen)	$10 \cdot 10^6$	1
		$100 \cdot 10^6$	5
	Viilennetty (ylin)	$0,1 \cdot 10^6$	1
		$1 \cdot 10^6$	3
		$10 \cdot 10^6$	5
Sinkki+hopea	Normaali	$10 \cdot 10^6$	5

Koosteesta nähdään, kuten jo aiemmin on mainittu, että viilennetyllä näytteenpinnoittajalla valmistetut hopeapinnat olivat resistanssiltaan pienimmät ja siten parhaimmat käytettäväksi sovelluskohteessa.

## 6. Johtopäätökset

Työn tavoitteena oli valmistaa aerosolimenetelmiä käyttäen johtava pinta orgaanisten molekyylikerrosten päälle orgaanisia aurinkokennosovellutuksia varten. Jotta kyseistä pinnoitusta olisi kannattavaa käyttää tässä sovelluksessa, tuli sen resistanssin olla enintään 100 k $\Omega$ . Pinnan valmistamisella oli myös lämpötilarajoite pintaan myöhemmin lisättävän orgaanisen materiaalin vuoksi. Tämän takia työ aloitettiin sopivan pinnoituskorkeuden etsimisellä erilaisille menetelmille ja liuottimille.

Aerosolimittauksista saaduista tuloksista nähtiin, että menetelmällä voidaan tuottaa hiukkasia, joiden keskimääräinen koko on tarpeeksi pieni. Pintoja valmistettiin myös putkiuunilla. Sillä tehdyistä kokeista nähdään, että se ei ole mielekäs tapa tuottaa johtavia pintoja. LFS-menetelmällä saadaan paljon johtavampia kerroksia huomattavasti lyhyemmässä ajassa.

Edellä esitetyt kriteerit täyttyivät viilennetyllä pinnoitusludalla tehdyissä hopeapinnoissa, jossa saatiin resistanssiksi 10 k $\Omega$  kolmen senttimetrin mittausetäisyyteen asti. Tätä ei kuitenkaan päästy tekemään enää kyseisen tuloksen jälkeen, koska tarvittava KP-poltin rikkoutui eikä sitä saatu tämän työn kannalta ajoissa korjattua. Kertaluokkaa liian suuria arvoja saatiin sinkkioksidipinnoilla, joissa oli hopeaa lisäaineena ja todettiin hopean parantavan sinkkipintojen resistanssia.

Näytteitä tutkittiin monilla analysointimenetelmillä. Resistanssimittauksiin käytettiin AVO Megger BM223-eristysresistanssin ja johtavuuden mittauslaitetta. SEM-kuvien ottamiseen ja röntgendiffraktioanalyysien tekemiseen käytettiin Tampereen teknillisen yliopiston Materiaalitutkimuksen laitoksen laitteistoja. Aerosolimittaukset suoritettiin käyttämällä useita Tampereen teknillisen yliopiston Fysiikan laitoksen Aerosolifysiikan tutkimuslaboratorion laitteita, kuten SMPS- ja DMA-laitteita.

Hopeasta valmistetut pinnat olivat melko tasaisia ja niiden SEM-kuvista pystyttiin jopa erottamaan erillisiä hiukkasia. Putkiuunissa valmistetut pinnat eivät olleet silminnähtäviä muuta kuin käytetyn lasialustan lievänä värimuutoksena. Suurilla suurennoksilla SEM-kuvissa nähtiin tasaisesti muodostunut pinta. Käytettäessä sinkkiä pintaan oli muodostunut sienimäinen rakenne. Näin tapahtui myös, kun käytettiin hopeaa lisäaineena. Näissä pinnoissa hopea ja sinkki eivät olleet sekoittuneet keskenään muosostamaan yhtä yhdistettä vaan hopeaa havaittiin omina alueinaan sinkin seassa.

Hopealla saatiin lupaavia tuloksia ja laitteiston tullessa kuntoon kokeita tullaan toivottavasti jatkamaan. Myös orgaanisten lähtöaineiden soveltuvuutta tulisi kokeilla edelleen ja pyrkiä löytämään niistä hyviä vaihtoehtoja lähtöaineiksi.

## 7. Lähteet

- Aromaa, M., Keskinen, H. & Mäkelä, J.M. 2007, "The effect of process parameters on the Liquid Flame Spray generated titania nanoparticles", *Biomolecular engineering*, vol. 24, no. 5, pp. 543-548.
- Cullity, B.D. 1978, *Elements of X-ray diffraction*, 2nd edn, Addison-Wesley, Reading.
- Etris, S.F. & Cappel, C.R. 2003, "Silver Compounds" in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* John Wiley & Sons, .
- Freedman, R.A. & Sears, F.W. 2003, *Sears and Zemansky's university physics: with modern physics*. 11th edn, Addison Wesley, San Fransisco, U.S.A.
- Grodzicki, A., Łakomska, I., Piszczek, P., Szymańska, I. & Sztyk, E. 2005, "Copper(I), silver(I) and gold(I) carboxylate complexes as precursors in chemical vapour deposition of thin metallic films", *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 249, no. 21-22, pp. 2232-2258.
- Hart, H., Craine, L.E. & Hart, D.J. 2003, *Organic Chemistry a short course*, 11th edn, Houghton Mifflin Company, U.S.A.
- Hong, C.-., Paark, H.-., Park, H.-. & Chang, H.J. 2009, "Optical and electrical properties of ZnO thin film containing nano-sized Ag particles", *Journal of Electroceramics*, vol. 22, no. 4, pp. 353-356.
- Kaunisto, K. 2009, *Energy and Electron Transfer in Organic Multilayered Thin Films Containing Oriented Porphyrin-Fullerene Dyad*, Tampere University of Technology.
- Keskinen, H., Mäkelä, J.M., Aromaa, M., Ristimäki, J., Kanerva, T., Levänen, E., Mäntylä, T. & Keskinen, J. 2007, "Effect of silver addition on the formation and deposition of titania nanoparticles produced by liquid flame spray", *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 9, no. 4, pp. 569-588.
- Kodas, T.T. & Hampden-Smith, M.J. 1999, *Aerosol Processing of Materials*, Wiley-VCH, New York.
- Lammasniemi, J. & Jain, R.K. 1999, "Solar Cells" in *Wiley Encyclopedia Of Electrical and Electronics Engineering*, ed. J.G. Webster, John Wiley & Sons, Inc., , pp. 618-638.

- Mäkelä, J.M., Keskinen, H., Forsblom, T. & Keskinen, J. 2004, "Generation of metal and metal oxide nanoparticles by liquid flame spray process", *Journal of Materials Science*, vol. 39, no. 8, pp. 2783-2788.
- Nelson, J. 2002, "Organic photovoltaic films", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 6, no. 1, pp. 87-95.
- Peterson, I.R. 1990, "Langmuir-Blodgett films", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 23, no. 4, pp. 379-395.
- Reimer, L. 1998, *Scanning electron microscopy : physics of image and microanalysis*, 2nd edn, Springer, Berlin.
- Shinde, V.R., Gujar, T.P. & Lokhande, C.D. 2007, "LPG sensing properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis method: Effect of molarity of precursor solution", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 120, no. 2, pp. 551-559.
- Tani, T., Mädler, L. & Pratsinis, S.E. 2002, "Homogeneous ZnO nanoparticles by flame spray pyrolysis", *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 4, no. 4, pp. 337-343.
- Tikkanen, J., Eerola, M., Pitkänen, V. & Rajala, M. 1997a, *Menetelmä ja laite materiaalin ruiskuttamiseksi*.
- Tikkanen, J., Gross, K.A., Berndt, C.C., Pitkänen, V., Keskinen, J., Raghu, S., Rajala, M. & Karthikeyan, J. 1997b, "Characteristics of the liquid flame spray process", *Surface and Coatings Technology*, vol. 90, no. 3, pp. 210-216.
- Xu, C.X., Sun, X.W., Dong, Z.L., Zhu, G.P. & Cui, Y.P. 2006, "Zinc oxide hexagram whiskers", *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 9.