



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

MARKKU HANNULA
SILANOINTIPARAMETRIEN VAIKUTUS SÄHKÖKEMIALLI-
SESTI PASSIVOIDUN AUSTENIITTISEN TERÄKSEN PIN-
NALLE RAKENTUVAN BIOFUNKTIONAALISEN SEOS-
SILAANIOHUTKALVON KOOSTUMUKSEEN

Diplomityö

Tarkastajat: professori Mika Valden
DI Leena Vuori
Tarkastajat ja aihe hyväksytty
Luonnontieteiden ja ympäristö-
tekniikan tiedekuntaneuvoston
kokouksessa 05.09.2012

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Teknis-luonnontieteellinen koulutusohjelma

HANNULA, MARKKU: Silanointiparametrien vaikutus sähkökemiallisesti passivoidun austeniittisen teräksen pinnalle rakentuvan biofunktionaalisen seossilaaniohutkalvon koostumukseen

Diplomityö, 105 sivua, 20 liitesivua

Helmikuu 2013

Pääaine: Teknillinen fysiikka

Tarkastaja: professori Mika Valden, DI Leena Vuori

Avainsanat: biofunktionalisointi, seossilaani, ohutkalvo, itsejärjestyvä monokerros, elektronispektroskopia, synkrotronisäteily, XPS, sähkökemiallinen passivointi, AISI 316L

Työssä tutkitaan sähkökemiallisesti passivoidun ruostumattoman AISI 316L -teräksen pinnalle rakentuvan seossilaaniohutkalvon kemiallista koostumusta. Silaanikalvon avulla voidaan parantaa teräksen bioyhteensopivuutta ja luoda pinnalle esimerkiksi biomolekyylien tarttumista edistäviä funktionaalisuuksia. Tällaisia teräksestä ja orgaanisista pinnoitteista koostuvia hybridimateriaaleja voidaan käyttää muun muassa lääketieteellisinä implantteina tai kudosteknologiassa.

Työn tavoitteena oli kehittää silaaniohutkalvojen tuottamiseen vaadittavia laitteistoja, jotta näytteiden valmistus olisi nykyistä nopeampaa ja toistettavampaa. Kehitetyt laitteistoja käyttäen tutkittiin silanointiprosessiin liittyvien parametrien, kuten silaaniliuoksen koostumuksen, liuoksen hydrolyysiajan ja silanointiajan vaikutusta pinnalle muodostuvan itsejärjestyvän ohutkalvon rakenteeseen. Tutkittavina silaanityypeinä käytettiin aminopäätteistä (3-aminopropyli)trimetoksisilaa-
nia (APS) sekä tiolipäätteistä (3-merkaptopropyli)trimetoksisilaa-
nia (MPS).

Näytteiden silanointi suoritettiin liuosaltistuksena ilmakehän paineessa, jolloin valmistusmenetelmä on helposti siirrettävissä kaupallisiin sovelluksiin. Toisaalta mittaukset tehtiin ultratyhjiöolosuhteissa käyttäen sekä synkrotronisäteilyherätteistä että perinteistä röntgenviritteistä fotoelektronispektroskopiaa (XPS). Menetelmillä saatujen spektrien avulla voitiin tehdä päätelmiä esimerkiksi silaanikalvon kemiallisesta sitoutumisesta, paksuudesta sekä funktionaalisten ryhmien jakaumasta ja suuntautumisesta pinnalla.

Tulosten perusteella työssä käytetty silanointimenetelmä mahdollistaa lähellä monokerroksen paksuutta olevien kalvojen toistettavan tuottamisen. Lisäksi kalvossa olevien funktionaalisten ryhmien määrään voidaan vaikuttaa sekä hydrolyysiliuoksen silaanikonsentraatiota että silanointiaikaa muuttamalla. Sen sijaan hydrolyysiajan muuttaminen ei vaikuta funktionaalisten ryhmien määrään vaan ainoastaan silaanien ja teräspinnan väliseen kemialliseen sitoutumiseen. Pintaherkkyuden muuttamiseen perustuvissa mittauksissa pystyttiin todentamaan, että pääosa pinnalla olevista molekyyleistä on sitoutunut funktionaalinen ryhmä ulospäin. Tämä on tärkeä tulos pinnalle tuotavien biomolekyylien sitoutumisen kannalta.

Tutkimuksen perusteella eri silaanityyppien hydrolysoituminen vaihtelee merkittävästi, vaikka molekyylien perusrakenne on hyvin samankaltainen. Jatkossa hydrolyysikäyttäytymistä tulisikin tutkia entistä tarkemmin jo liuosfaasissa. Samalla hydrolyysireaktioiden ymmärtäminen edistäisi näytteenvalmistuksen toistettavuutta.

ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Science and Engineering

HANNULA, MARKKU: Effect of Silanization Parameters on the Composition of the Biofunctional Mixed Silane Thin Film Synthesized on Electrochemically Passivated Austenitic Steel

Master of Science Thesis, 105 pages, 20 appendix pages

February 2013

Major: Advanced Engineering Physics

Examiner: Professor Mika Valden, M.Sc. (Tech.) Leena Vuori

Keywords: biofunctionalization, silane mixture, thin film, self-assembled monolayer, electron spectroscopy, synchrotron radiation, XPS, electrochemical passivation, AISI 316L

This thesis examines the chemical composition of a mixed silane thin film synthesized on electrochemically passivated AISI 316L -stainless steel. Silane thin films can be used to enhance the biocompatibility of stainless steel and to create surface functionalities that promote adsorption of biomolecules. Such hybrid materials made of steel and organic coatings can be utilized in e.g. medical implants and tissue engineering.

The goal of this work was to develop deposition equipment needed for the synthesis of silane thin films in order to improve the rate and reproducibility of the sample preparation. The equipment was used to investigate the effect of silanization parameters such as the composition of the silane solution, the hydrolysis time and the silanization time on the structure of the self-assembled thin film. The silane molecules used in this study were amine terminated (3-aminopropyl)trimethoxysilane (APS) and thiol terminated (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (MPS).

The silanization process was conducted as a liquid phase deposition in atmospheric pressure, which enables the method to be easily adapted to commercial applications. On the other hand, the measurements were performed in ultra-high vacuum utilizing both synchrotron radiation induced and conventional X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The acquired spectra enabled conclusions to be made on the chemical composition and thickness of the silane films. They also provided information on the ratio and orientation of the functional groups.

According to the results, the employed silanization process enables the reproducible manufacturing of approximately one monolayer thick silane films. In addition, the amount of surface functionalities can be adjusted by modifying either the silane concentration in the hydrolysis solution or the silanization time. However, changing the hydrolysis time only affects the chemical bonding between the silane molecules and steel surface, not the total amount of functional groups. Based on the measurements with varying surface sensitivities, it was possible to conclude that the majority of functional groups point outwards. This is an important result considering the adsorption of biomolecules on the surface.

This study found that the hydrolysis rate of different silane species shows considerable variation despite the similar basic structure of the molecules. In the future, the hydrolysis behaviour should be investigated more carefully in the liquid phase. This might help to understand the hydrolysis reactions and also enhance the repeatability of the sample preparation.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisen yliopiston Optoelektroniikan tutkimuskeskuksen Pintatieteen laboratoriossa. Työn ensimmäisenä tarkastajana toimi laboratorion johtaja professori Mika Valden, jota haluan kiittää asiantuntevasta ohjauksesta sekä rakentavasta ja motivoivasta palautteesta työn aikana. Lisäksi haluan kiittää häntä haastavasta tutkimusaiheesta sekä siitä, että sain hyvin vapaat kädet käyttää laboratorion tutkimuslaitteistoja parhaaksi katsomallani tavalla.

Eryityiset kiitokset haluan antaa myös diplomityöni toisena ohjaajana olleelle DI Leena Vuorelle, joka toimi loistavana oppaana tutkimusaiheeseen perehtymisessä ja jonka kanssa kävimme lukuisia mielenkiintoisia silaanikeskusteluja. Leenaa haluan kiittää myös avusta mittausten ja data-analyysien parissa.

Työilmapiiri Pintatieteen laboratoriossa oli erittäin rohkaiseva, ja kaikki kollegat antoivat hyviä neuvoja ja ohjeita työssä ilmenneiden ongelmien ratkaisemiseksi. Suurimmat kiitokset mittauksiin liittyen haluan esittää DI Annaleena Vallalle, jonka apu XPS-laitteiston parissa oli työn aikataulutuksen kannalta korvaamatonta. Lisäksi haluan kiittää DI Harri Ali-Löyttyä sähkökemian liittyvästä opastuksesta ja TkT Kimmo Lahtosta avusta XPS-analyysien kanssa. Haluan kiittää myös laboratorion entisiä työntekijöitä DI Jaakko Mäkelää, DI Olli Tarvaista sekä TkT Petri Jussilaa, jotka ovat aiempina vuosina olleet apuna pintatieteeseen perehtymisessä.

Osa työn mittauksista suoritettiin Ruotsissa Lundin yliopiston MAX IV Laboratoryn synkrotronisäteilykeskuksessa, joten haluan kiittää koko keskuksen henkilökuntaa tämän upean mittausympäristön mahdollistamisesta. Synkrotronisäteilyherätteisissä mittauksissa saadusta avusta haluan kiittää myös Pintatieteen laboratorion dosentti Mika Hirsimäkeä sekä Tarton yliopiston professori Ergo Nömmistea ja insinööri Arvo Tönisoota.

Haluan kiittää myös isääni Seppo Hannulaa avusta silanointilaitteiston rakentamisessa.

Tampereella 06.02.2013

Markku Hannula
puh. 040 728 6367
markku.k.hannula@tut.fi

SISÄLLYS

1	Johdanto	1
2	Tutkittavat materiaalit ja pintarakenteet	3
2.1	Ruostumaton teräs	3
2.1.1	Ruostumattomat teräslaadut ja niiden ominaisuudet	3
2.1.2	Austeniittinen teräs biologisissa sovelluksissa	5
2.1.3	Passiivikalvo	7
2.2	Silaanit	8
2.2.1	Silaanien rakenne	8
2.2.2	Silaanien reaktiot liuoksessa ja metallipinnalla	10
2.3	Itsejärjestyvät silaanimonokerrokset	16
2.3.1	Orgaanisten ohutkalvojen rakentuminen	16
2.3.2	Seossilaanimonokerrokset	19
2.3.3	Itsejärjestyvien silaanikerrosten sovelluskohteita	20
3	Teräspinnan sähkökemiallinen käsittely	23
3.1	Sähkökemiallisen kennon toiminta	23
3.2	Elektrolyttinen kiillotus	26
3.3	Teräspinnan anodinen passivoituminen ja polarisaatiomittaus	27
4	Röntgenviriteinen fotoelektronispektroskopia	30
4.1	Historia	30
4.2	Toimintaperiaate	31
4.2.1	Fotoelektroniemissio	31
4.2.2	Auger-elektroniemissio	34
4.3	Laitteisto	36
4.3.1	Säteilylähteet	37
4.3.2	Linssisysteemi ja energia-analysaattori	43
4.4	Pintaherkkyys	45
4.5	Mittaustulosten analysointi	48
4.5.1	Yleisspektri	48
4.5.2	Tarkkuusspektri	49
4.5.3	Epäelastinen sirontatausta	51
5	Tutkimusten suorittaminen	54
5.1	Sähkökemiallinen tutkimuslaitteisto	54
5.2	Silanointilaitteisto	56
5.3	Multilab–STM-laitteisto	58

5.4	MAX II -synkrotoni ja D1011-säteilylinja	61
5.5	Tutkittavat näytteet	64
5.5.1	Terässubstraatin sähkökemiallinen esikäsittely	64
5.5.2	Silaanipintojen valmistus ja mittaus	67
5.5.3	Silaanipinnoilla havaittavat alkuaineet ja kemialliset tilat	72
6	Tutkimustulosten analysointi	75
6.1	Silaanikalvon kerrospaksuuden määrittäminen	75
6.2	Hydrolyysi- ja silanointiaikojen vaikutus ohutkalvon kemialliseen koostumukseen	79
6.3	Silaanimolekyylien orientaatio ohutkalvossa	85
7	Yhteenveto	88
	Lähteet	91
	Liite A: Työ-, referenssi- ja vastaelektrodien mittapiirrokset	106
	Liite B: Silanointilaitteiston mittapiirrokset	110
	Liite C: Multilab-näytteenpitimen mittapiirrokset	115
	Liite D: Passivoinnin jännite-, virta- ja varauskuvaajat	116
	Liite E: XPS-spektrejä (Multilab)	117
	Liite F: XPS-spektrejä (D1011)	121
	Liite G: Suhteellisia sensitiivisyyskertoimia	123
	Liite H: Sirontatausta-analyysillä määritetyt morfologiat	124

TERMIT JA SYMBOLIT

A	Spektrin komponentin mitattu pinta-ala
A_0	Spektrin komponentin laskennallinen vaimentumaton pinta-ala
AES	Auger-elektronispektroskopia (<i>Auger Electron Spectroscopy</i>)
AISI	Amerikkalainen terästen merkintäjärjestelmä (<i>American Iron and Steel Institute</i>)
AL	Vaimenemissyvyys (<i>Attenuation Length</i>)
APS	(3-aminopropyli)trimetoksisilaani
ASTM	Kansainvälinen standardijärjestelmä esimerkiksi ruostumattomille teräksille (<i>American Society for Testing and Materials</i>)
B	Säteilyn kirkkaus (<i>Brilliance</i>)
B	Magneettivuon tiheys (<i>Magnetic Flux Density</i>)
bar	Baari, paineen yksikkö, 1 bar = 10^5 Pa
BCC	Tilakeskinen kuutiollinen kiderakenne (<i>Body Centered Cubic</i>)
BCT	Tilakeskinen tetragonaalinen kiderakenne (<i>Body Centered Tetragonal</i>)
C	Coulombi, varauksen yksikkö
C	Suhteellinen konsentraatio
c_0	Valonnopeus tyhjiössä ($c_0 = 2,998 \cdot 10^8$ m/s)
CD	Kemiallinen derivointi (<i>Chemical Derivatization</i>)
CE	Vastaelektrodi (<i>Counter Electrode</i>)
CEM	Elektronimonistinputki (<i>Channel Electron Multiplier</i>)
CPS	Laskentapulssien lukumäärä sekunnissa (<i>Counts Per Second</i>)
CVD	Kemiallinen kaasufaasipinnoitus (<i>Chemical Vapor Deposition</i>)
e	Alkeisvaraus ($e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C)
E	Energia
E	Sähkökenttä (<i>Electric Field</i>)
\mathcal{E}	Sähkökemiallisen kennon potentiaali
\mathcal{E}°	Sähkökemiallisen kennon potentiaali standardiolosuhteissa ($p = 1$ bar, $T = 25$ °C, $c = 1$ M)
E_b	Elektronin sidosenergia (<i>Binding Energy</i>)
E_F	Fermi-taso, perustilaisen systeemin ylin miehitetty energiatila
E_k	Elektronin kineettinen energia (<i>Kinetic Energy</i>)
E_{korr}	Korroosiopotentiaali

E_p	Läpäisyenergia (<i>Pass Energy</i>)
E_p	Passivointipotentiaali
E_{pp}	Passivaatiopotentiaali
E_v	Vakuumitaso, potentiaalienergian nollakohta vapaalle elektronille
EC	Sähkökemiallinen passivointi (<i>Electrochemical Passivation</i>)
EN	Eurooppalainen standardijärjestelmä esimerkiksi ruostumattomille teräksille
EP	Elektrolyyttinen kiillotus (<i>Electropolishing</i>)
ESCA	XPS-menetelmän perinteinen nimitys (<i>Electron Spectroscopy for Chemical Analysis</i>)
eV	Elektronivoltti ($1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$)
F	Faradi, kapasitanssin yksikkö
F	Fotonivuo (<i>Flux</i>)
F	Voima (<i>Force</i>)
FAT	Vakioläpäisyenergia (<i>Fixed Analyser Transmission</i>)
FCC	Pintakeskinen kuutiollinen kiderakenne (<i>Face Centered Cubic</i>)
FEAL	Latauskammio (<i>Fast Entry Air Lock</i>)
FRR	Vakiohidastussuhde (<i>Fixed Retarding Ratio</i>)
FWHM	Puoliarvoveveys (<i>Full Width at Half Maximum</i>)
h	Tunti
h	Planckin vakio ($1 \text{ h} = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$)
HSA	Puolipalloanalysointilaitteisto (<i>Hemispherical Analyser</i>)
H_2SO_4	Rikkihappo (<i>Sulphuric Acid</i>)
i	Sähkövirta (<i>Current</i>)
I	Intensiteetti (<i>Intensity</i>)
I_0	Vaimentumaton intensiteetti
i_{kr}	Kriittinen passivaatiovirrantiheys
i_p	Passivaatiovirrantiheys
IMFP	Epäelastinen vapaamatka (<i>Inelastic Mean Free Path</i>)
IS	Impedanssispektroskopia
ISO	Kansainvälinen standardisoimisjärjestö (<i>International Organization for Standardization</i>)
J	Joule, energian yksikkö
K, L, M	Pääkvanttilukuja 1, 2 ja 3 vastaavat elektronikuoret
$K\alpha$, $K\beta$	Karakteristisen röntgensäteilyn spektriviivoja
L_1 , L_2 , L_3	Pääkvanttilukua 2 vastaavan elektronikuoren energiatilat

LEED	Matalaenergisten elektronien diffraktio (<i>Low Energy Electron Diffraction</i>)
M	Alkuaineen M neutraali atomi
M	Molaarisuus, konsentraation yksikkö ($1 \text{ M} = 1 \text{ mol/dm}^3$)
M^{+n}	Alkuaineen M positiivinen ioni, jonka varaus on n kertaa alkeisvaraus
m-%	Massaprosentti
mbar	Millibaari, paineen yksikkö ($1 \text{ mbar} = 10^2 \text{ Pa}$)
MCP	Monikanavalevy (<i>Multi Channel Plate</i>)
MPS	(3-merkaptopropyli)trimetoksisilaani
MRI	Magneettikuvaus (<i>Magnetic Resonance Imaging</i>)
n	Elektronien lukumäärä
\dot{n}	Elektronien lukumäärän muutosnopeus
N	Atomien lukumäärä
NHS	N-hydroksisukkinimidi (<i>N-Hydroxysuccinimide</i>)
NMR	Ydinmagneettinen resonanssi (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
OMBE	Orgaaninen molekyyliisuihkuepitaksia (<i>Organic Molecular Beam Epitaxy</i>)
p	Paine (<i>Pressure</i>)
P	Säteilyteho
$p_{1/2}$, $p_{3/2}$	Sivukvanttilukua 2 vastaavan elektronikuoren jakautuneet energiatilat
PEG	Polyetyleeniglykoli
PES	Fotoelektronispektroskopia (<i>Photoelectron Spectroscopy</i>)
PGM	Tasohilamonokromaattori (<i>Planar Grating Monochromator</i>)
PVD	Fysikaalinen kaasufaasipinnoitus (<i>Physical Vapor Deposition</i>)
q	Varaus
QMS	Nelinapainen massaspektrometri (<i>Quadrupole Mass Spectrometer</i>)
R_S	Elektrolyyttiliuoksen resistanssi
RE	Referenssielektrodi (<i>Reference Electrode</i>)
RGD	Arginiini-glysiini-asparagiinihappo (<i>Arginine-Glycine-Aspartic Acid</i>)
RSF	Suhteellinen sensitiivisyyskerroin (<i>Relative Sensitivity Factor</i>)
S	Sensitiivisyyskerroin (<i>Sensitivity Factor</i>)
S	Poyntingin vektori
s, p, d	Sivukvanttilukuja 1, 2 ja 3 vastaavat elektronikuoret
SAM	Itsejärjestyvä monokerros (<i>Self-Assembled Monolayer</i>)
SEM	Pyyhkäisyelektronimikroskooppi (<i>Scanning Electron Microscope</i>)

SHE	Standardivetyelektrodi (<i>Standard Hydrogen Electrode</i>)
SPM	Pyyhkäisymikroskooppi (<i>Scanning Probe Microscope</i>)
STM	Pyyhkäisyntunnelointimikroskooppi (<i>Scanning Tunneling Microscope</i>)
T	Lämpötila (<i>Temperature</i>)
T	Transmissiofunktio
U_S	Elektrolyyttiliuoksen aiheuttama jännitehäviö
UHV	Ultratyhjiö (<i>Ultra-High Vacuum</i>)
v	Nopeus (skalaarisuure)
\mathbf{v}	Nopeus (vektorisuure)
V	Voltti, jännitteen yksikkö
V	Valenssielektronitila (Auger-transitioiden yhteydessä)
V-%	Tilavuusprosentti
VB	Valenssivyö (<i>Valence Band</i>)
WE	Työelektrodi (<i>Working Electrode</i>)
\ddot{x}	Paikan toinen aikaderivaatta eli kiihtyvyys x-akselin suunnassa
XAS	Röntgensäteilyherätteen absorptiospektroskopia (<i>X-ray Absorption Spectroscopy</i>)
XPS	Röntgenviriteinen fotoelektronispektroskopia (<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
z	Syvyysuuntainen etäisyys näytteen pinnalta
Å	Ångström ($1 \text{ Å} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$)
β	Hiukkasen nopeuden suhde valonnopeuteen ($\beta = v/c_0$)
γ	Lorentzin termi ($\gamma = 1/\sqrt{1 - v^2/c_0^2}$)
Δ	Lämmitys (reaktioyhtälöissä)
ϵ_0	Tyhjiön permittiivisyys ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$)
θ	Näytteen normaalin ja analysaattorin välinen emissioskulma
θ	Synkrotronisäteilyn avautumiskulma
λ	Vaimenemissyvyys (<i>Attenuation Length</i>)
μ_0	Tyhjiön permeabiliteetti ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Vs/(Am)}$)
ν	Sähkömagneettisen säteilyn taajuus (<i>Frequency</i>)
ρ	Hiukkasen liikeradan kaarevuussäde
σ	Vuorovaikutusala (<i>Cross-Section</i>)
τ	Elin aika (<i>Lifetime</i>)
ϕ	Työfunktio (<i>Work Function</i>)
ϕ_s	Spektrometrin työfunktio

1 JOHDANTO

Lääketieteen ja bioteknologian kehittyminen luo tarvetta entistä monipuolisemmille biologisissa sovelluksissa käytettäville materiaaleille. Tällaisia sovelluksia ovat esimerkiksi elimistöön asennettavat implantit, tutkimuksissa käytettävät kasvatusalustat, bioanturit ja bioelektroniikka. Kaikissa näissä tapauksissa materiaalin pinnalle asetetaan suuria vaatimuksia, sillä systeemi ja sen ympäristö ovat vuorovaikutuksessa nimenomaan lähimpänä rajapintaa olevien molekyylikerrosten kautta. Tällöin pelkät sisäfaasin ominaisuudet eivät riitä takaamaan materiaalin käytettävyyttä, vaan tärkeimmät tekijät liittyvät pinnan funktionaalisuuteen. [1]

Biosovelluksissa käytettävät funktionaalisuudet voivat esimerkiksi edistää pinnan puhtaana pysymistä, vapauttaa kudoksen parantumiseen vaadittavia lääkeaineita, vahvistaa implantin ja kudoksen välistä sitoutumista tai tuottaa sensoreista mitattavia signaaleja. Lisäksi pinnoille asetettavat vaatimukset liittyvät suuresti vaihteleviin kokoluokkiin. Pinnan ja ympäristön väliset reaktiot ulottuvat nanometrien kokoisista biomolekyyleistä aina mikrometrien solurakenteisiin ja lopulta jopa kokonaisen kudoksen syntyyn. Eri mittakaavoissa olevat ilmiöt liittyvät kuitenkin kiinteästi toisiinsa. Muuttamalla rajapintaa lähimpänä olevien kerrosten koostumusta voidaan samalla vaikuttaa pinnalle muodostuvien uusien rakenteiden funktionaalisuuteen. Tätä lähestymistapaa hyödynnetään biologiseen pintatieteeseen sisältyvässä tutkimuksessa, jossa yksittäisiä molekyylikerroksia muokkaamalla pyritään vaikuttamaan pinnan makroskooppisiin ominaisuuksiin, kuten sen kykyyn ohjata solujen ja kudosten kasvua. [1, 2]

Tässä työssä funktionaalisuus on toteutettu ruostumattoman AISI 316L -teräksen pinnalle liittämällä siihen kovalenttisesti sitoutunut silaanimolekyyleistä koostuva ohutkalvo. Molekyylit on tuotu teräksen pinnalle altistamalla teräslevy silaaneja sisältävälle hydrolyysiliuokselle. Kalvon rakentuminen perustuu molekyylien itsejärjestyvyyteen ja samalla kokonaisenergian minimoitumiseen. Tämän ansiosta kalvo tarjoaa kestävän ja stabiilin alustan pintaan kiinnitettäville biomolekyyleille. [3] Lisäksi kalvo suojaa teräksen pintaa korroosiolta. Tämä on tärkeää esimerkiksi implanttien tapauksessa, sillä passiivisuudestaan huolimatta ruostumattoman teräksen pinta ei kestä pitkiä aikoja elimistön syövyttävissä olosuhteissa.

Työssä esiteltävän tutkimuksen sisältö on tieteellisesti merkittävää, koska yleensä vastaavat silanointitutkimukset on tehty pii- tai lasipinnoille. Terässubstraatin

käyttö tarjoaa kuitenkin monia sellaisia ominaisuuksia, joita ei saavuteta muilla materiaaleilla. Näitä ovat esimerkiksi muokkautuvuus, sitkeys ja sähköjohtavuus. Toisaalta teräksen oksidoitunut pinta on haastava kovalenttisen sitoutumisen kannalta. Kirjallisuudessa ongelma on yleensä ratkaistu monimutkaisilla liuoskäsitteilyillä tai pinnoitusmenetelmillä. Tässä työssä sitoutumisen vaatimat pintapaikat on kuitenkin tuotettu nopealla ja toistettavuudeltaan erinomaisella sähkökemiallisella käsittelyllä, joka samalla poistaa pinnan epäpuhtaudet [4].

Substraattimateriaalin valinnan lisäksi tutkimuksessa on poikkeavaa se, että silaanikalvon rakentamiseen käytetään kahta erilaista silaania. Yleensä kirjallisuudessa tutkitut silaanipinnat ovat sisältäneet vain yhdentyypisiä funktionaalisia ryhmiä. Tässä työssä keskitytään kuitenkin seossilaaniohutkalvoihin, jolloin silaanien suhteellisia osuuksia muuttamalla voidaan vaikuttaa pinnalle myöhemmin tuotavien biomolekyylien tarttuvuuteen ja pintatiheyteen. Tähän liittyen yksi työn tärkeimmistä tavoitteista onkin tutkia silaanien pintakonsentraation ja näytteiden valmistuksessa käytetyn hydrolyysiliuoksen silaanikonsentraation välistä riippuvuutta. Lisäksi työssä tutkitaan silaanien hydrolyysiajan ja silanointiajan vaikutusta pinnalla havaittavien funktionaalisten ryhmien määrään. Tutkimuksissa on tarkoitus selvittää myös seossilaanikalvon kemiallista sitoutumista sekä silaanien orientaatiota ohutkalvossa. Silaanien oikea orientaatio on tärkeää, jotta biomolekyylit voivat saavuttaa silaanikerroksen tarjoamat funktionaaliset ryhmät [5].

Silaaniohutkalvojen tutkimus soveltuu erinomaisesti pintatieteen aihepiiriin, sillä kalvon paksuus on noin yksi nanometri. Tällöin vaaditaan erityisen pintaherkkiä tutkimusmenetelmiä, jotta kalvosta saatava informaatio voidaan erottaa alla olevan terässubstraatin tuottamasta signaalista. Tässä työssä menetelminä on käytetty sekä synkrotronisäteilyherätteistä että perinteistä röntgenviritteistä fotoelektronispektroskopiaa (XPS), joissa informaatiovyvyys on samaa suuruusluokkaa kalvon paksuuden kanssa. Fotoelektronispektroskopialla saadaan tietoa sekä kalvon kemiallisesta koostumuksesta että kolmiulotteisesta rakenteesta, kuten kerrospaksuudesta ja funktionaalisten ryhmien suuntautumisesta.

Pinta-analyyttisten tutkimusten lisäksi työhön kuuluu silanointiin käytettävien laitteistojen kehittäminen ja testaaminen. Tämä sisältää sekä sähkökemiallisessa kennossa olevien elektrodien että varsinaisen silanointilaitteiston suunnittelun ja rakentamisen.

2 TUTKITTAVAT MATERIAALIT JA PINTARAKENTEET

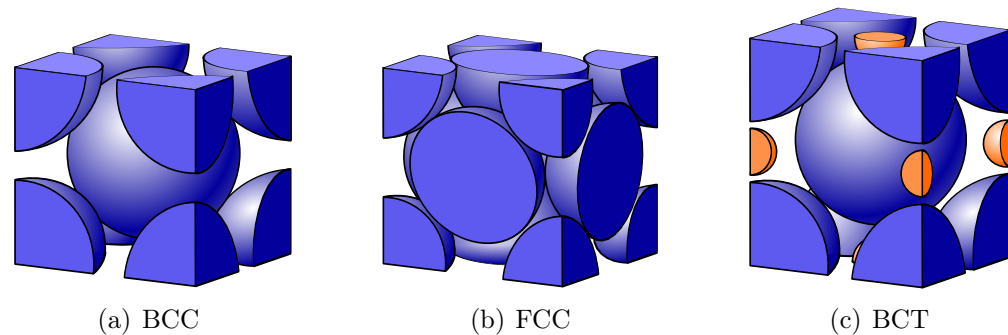
Tässä luvussa esitellään työssä tutkittavien materiaalien eli ruostumattomien terästen ja silaanien rakennetta sekä sovellusmahdollisuuksia. Ruostumaton teräs on mekaanisten ominaisuuksiensa ansiosta erinomainen materiaali monissa lujutta ja sitkeyttä vaativissa kohteissa. Käsittelemätön teräspinta ei kuitenkaan pysty yksinään vastaamaan biologisen ympäristön asettamiin molekyylien sitoutumiseen liittyviin haasteisiin. Silaanit sen sijaan tarjoavat lähes rajattoman valikoiman orgaanisia funktionaalisuuksia, jotka luovat perustan erilaisten biomolekyylien tarttumiselle. Modernin nanomateriaalitutkimuksen avulla nämä aineet voidaan liittää kerrosrakenteiseksi hybridimateriaaliksi, jossa yhdistyvät sekä teräksen että silaanien parhaat ominaisuudet. Tietyissä tilanteissa tällaisesta kerrosrakenteesta voidaan käyttää nimitystä itsejärjestyvä monokerros. Monokerrosten valmistusta ja sovelluksia esitellään luvun lopussa.

2.1 Ruostumaton teräs

Teräksillä tarkoitetaan pääosin rautaa sisältäviä seoksia, joissa hiilen osuus on alle kaksi prosenttia [6]. Tavallisen hiiliteräksen korroosionkesto on kuitenkin erittäin huono, minkä vuoksi vaativissa sovelluskohteissa, kuten kemianteollisuudessa ja biologisissa sekä lääketieteellisissä ympäristöissä käytetään monesti ruostumattomia teräksiä [7, s. 3, s. 36, 8, 9, s. 1690–1691]. Ruostumattomiksi teräksiksi määritellään sellaiset raudan seokset, joissa on vähintään 10,5 massaprosenttia kromia ja alle 1,2 massaprosenttia hiiltä. Tällöin seoksen pinnalle muodostuu ilmakehän kaasujen vaikutuksesta ohut passiivikalvo, joka suojaa materiaalin sisäfaasia korroosiolta. [10, s. 2]

2.1.1 Ruostumattomat teräslaadut ja niiden ominaisuudet

Nykyään ruostumaton teräs on yksi käytetyimmistä metalliseoksista, sillä monet sen ominaisuuksista ovat ylivoimaisia muihin materiaaleihin verrattuna. Ruostumaton teräs on korroosionkestoensa lisäksi täysin kierrätettävää, se on mekaanisesti erittäin kestävä ja sitä on helppo muokata ja liittää. Lisäksi ruostumattoman teräksen pinta on hygieeninen ja helppo puhdistaa. [10, s. 2] Ruostumaton teräs ei



Kuva 2.1: Eri teräslaatujen konventionaaliset yksikkökopit: ferriittinen (a), austeniittinen (b) ja martensiittinen (c).

kuitenkaan ole vain yksi tietty metalliseos, vaan ruostumattoman teräksen ominaisuuksia voidaan muokata lisäämällä rautaan ja kromiin erilaisia seosaineita. Yleensä tietyn ominaisuuden parantamiseksi lisätyt seosaineet kuitenkin heikentävät materiaalin muita ominaisuuksia, joten oikean seossuhteen valinta on aina käyttökohteen asettamien vaatimusten kompromissi. [11, s. 530] Seossuhteiden perusteella ruostumattomat teräkset voidaan jakaa neljään pääryhmään eli ferriittisiin, austeniittisiin, martensiittisiin ja duplex-teräksiin.

Ferriittiset teräkset ovat pääasiassa vain raudan ja kromin seoksia. Niiden nimitys johtuu siitä, että kromiseostus säilyttää raudalle (lat. *ferris*) tyypillisen kuvan 2.1(a) mukaisen tilakeskisen kuutiollisen (engl. *Body Centered Cubic, BCC*) kiderakenteen [12, s. 4–6]. Muita mahdollisia ferriittisen rakenteen säilyttäviä seosaineita ovat esimerkiksi molybdeeni, pii, titaani ja niobium. Ferriittisille teräksille tyypillisiä ominaisuuksia ovat magneettisuus ja kasvavan kromipitoisuuden myötä paraneva korroosionkesto. Magneettisuus kuitenkin rajoittaa ferriittisten terästen käyttöä esimerkiksi lääketieteellisissä magneettikuvannettavissa sovelluksissa. Vähäisen seosainemäärän ansiosta ferriittiset teräkset ovat melko edullisia, joten niitä käytetään esimerkiksi kantavissa rakenteissa sekä kemian- ja paperiteollisuuden putkistoissa ja säiliöissä. [7, s. 36, 13, s. 7]

Austeniittiset teräkset ovat käytetyimpiä ruostumattomia teräksiä, sillä niillä on erinomainen korroosionkesto sekä hyvät mekaaniset ominaisuudet [7, s. 37]. Austeniittisillä teräksillä on kuvan 2.1(b) mukainen pintakeskinen kuutiollinen kiderakenne (engl. *Face Centered Cubic, FCC*) [12, s. 4], joka saavutetaan seostamalla raudan ja kromin sekaan esimerkiksi nikkeliä, mangaania, hiiltä tai typpeä [7, s. 6]. Pintakeskisen kiderakenteen ansiosta atomikerrokset voivat siirtyä helposti toistensa suhteen, mikä tekee monikiteisistä austeniittisistä teräksistä helposti muokattavia [14, s. 86–88]. Toisaalta teräs muokkauslujittuu kidetasojen siirtymisen ja dislokatioiden vähenemisen myötä, jolloin valmiiksi muotoiltu tuote on hyvinkin kestävä [15, s. 405].

Austeniittisten teräslaatuojen käyttöä rajoittaa kuitenkin niiden korkea hinta, mikä johtuu seosaineiden suuresta määrästä. Etenkin nikkelin lisääminen teräkseen nostaa sen hintaa merkittävästi. Toisaalta useiden eri seosmetallien käyttö antaa erinomaiset mahdollisuudet muokata teräksiä kunkin sovelluskohteen tarpeita vastaaviksi. Tästä syystä austeniittisia teräksiä voidaan käyttää hyvin monenlaisissa tarkoituksissa, kuten korkeaa lämpötilaa kestävässä uuneissa ja sulatusastioissa, kemianteollisuudessa, biosovelluksissa, lääketieteessä sekä erityisesti sovelluksissa, joissa materiaali ei saa magnetoitua. [7, s. 37–38] Austeniittiseen teräkseen voidaan seostaa myös molybdeenä, jolloin saadaan niin sanottua haponkestävää terästä [13, s. 7].

Yleisimpien ruostumattomien terästen eli ferriittisen ja austeniittisen teräksen lisäksi käytössä on myös martensiittisiä ruostumattomia teräksiä, joilla on kuvan 2.1(c) kaltainen epästabiili tilakeskinen tetragonaalinen kiderakenne (engl. *Body Centered Tetragonal, BCT*). Rakenne syntyy, kun runsaasti hiiltä sisältävää terästä jäädytetään nopeasti. Tällöin hiiliatomit lukkiutuvat metallimatriisiin tilakeskisen rakenteen välisijapaikoille ja kasvattavat hilavakiota yhdessä dimensiossa. Ilmiötä voidaan hyödyntää teräksen karkaisussa, sillä kiderakenteen muutos estää dislokatioiden liikettä ja tekee teräksestä näin ollen kovempaa. [16, s. 165] Karkaistavuuden ansiosta martensiittistä terästä käytetään leikkaavien työkalujen raaka-aineena [7, s. 36].

Ruostumattomien terästen neljännen ryhmän muodostavat duplex-teräkset, joissa sopivalla kromin ja nikkelin seossuhteella saadaan samaan materiaaliin sekä ferriittistä tilakeskistä että austeniittistä pintakeskistä kiderakennetta [13, s. 7]. Tämä antaa teräkselle tavallista paremman vetolujuuden [11, s. 541].

2.1.2 Austeniittinen teräs biologisissa sovelluksissa

Yksi mahdollinen sovelluskohde tässä työssä tutkittaville biofunktionalisoitaville teräspinnoille ovat erilaiset biologisissa tutkimusympäristöissä ja lääketieteessä käytettävät implantit. Implanttimateriaalina teräs tarjoaa monia mekaanisia ominaisuuksia, joita ei voida saavuttaa esimerkiksi keraamisilla tai polymeereista valmistetuilla implanteilla. Teräksen hyviä puolia ovat muun muassa muokkautuvuus, haluttujen muotojen pysyvyys, joustavuus ja lujuus. [8] Nämä ominaisuudet ovat tärkeitä esimerkiksi verisuonia auki pitävissä stenteissä, sillä stentin tulee säilyttää muotonsa ja kestää suonon aiheuttamaa puristusta. Lisäksi teräksiset stentit läpäisevät heikosti sähkömagneettista säteilyä ja reagoivat ydinmagneettiseen resonanssiin, jolloin niitä voidaan tutkia *in-vivo* esimerkiksi röntgensäteilyllä tai magneettikuvauksella (engl. *Magnetic Resonance Imaging, MRI*). [9, s. 1690]

Toisaalta terästen käyttö biologisissa sovelluksissa aiheuttaa haasteita pinnan kemialliselle kestävyydelle. Vaikka ruostumaton teräs yleisesti ottaen sietääkin hyvin

Taulukko 2.1: ISO 5832-1 -standardin mukaiset seosainerajat implantteina käytettäville ruostumattomille teräksille. [19]

Alkuaine	Konsentraatio (m-%)
C	< 0,030
Si	< 1,0
Mn	< 2,0
P	< 0,025
S	< 0,010
N	< 0,10
Cr	< 17,0...19,0
Mo	2,25...3,0
Ni	13,0...15,0
Cu	< 0,50
Fe	Loput

korroosiota aiheuttavia olosuhteita, saattavat elimistön runsaasti suoloja sisältävät nesteet aiheuttaa teräksen merkittävää liukenemista. Ongelmana on etenkin austeniittisten terästen sisältämä nikkeli, joka aiheuttaa monissa tapauksissa allergisia reaktioita. [17] Nikkelin lisäksi myös muut alkuaineet, kuten kromi ja molybdeeni, saattavat olla liuetessaan myrkyllisiä tai karsinogeenisiä [18]. Liukenemisen välttämiseksi implanttimateriaaleille onkin asetettu tiukat seosainerajat. Ruostumattomien terästen tapauksessa implanttimateriaaleihin voidaan soveltaa esimerkiksi ISO 5832-1 -standardin [19] asettamia vaatimuksia. Standardin mukaan implanttina käytettävän teräksen seosaineiden määrän tulee noudattaa taulukossa 2.1 esitettyjä arvoja. Lisäksi standardi määrittelee materiaalille muun muassa raekokoon ja mekaaniseen lujuuteen liittyviä raja-arvoja.

Eräs ISO 5832-1 -standardin vaatimukset täyttävä teräslaji on austeniittinen AISI 316L -teräs, joka on valittu myös tässä työssä tarkasteltavien silaanipintojen substraattimateriaaliksi. AISI 316L:ssä nikkelin liukenemista on vähennetty esimerkiksi lisäämällä seokseen 2,0...3,0 massaprosenttia molybdeenia [20]. Lisäksi nimesä oleva L-kirjain kertoo matalasta (*Low*) hiilipitoisuudesta, mikä parantaa kyseisen teräksen korroosionkestoa [9]. Näin ollen AISI 316L onkin yksi käytetyimmistä teräslaaduista lääketieteellisissä implanttisovelluksissa [8, 9, 17, 21]. Puhdas teräspinta saattaa kuitenkin tässäkin tapauksessa aiheuttaa ongelmia esimerkiksi liukenevien metalli-ionien ja huonon veriyhteensopivuuden vuoksi [22]. Ongelmaa on yritetty vähentää muun muassa pinnoittamalla teräs paremmin bioyhteensopivilla orgaanisilla materiaaleilla, kuten hiilihydraateilla, karboksyylihappoyhdisteillä tai erilaisilla polymeereillä [8, 23, 24].

2.1.3 Passiivikalvo

Ruostumattomille teräksille on ominaista materiaalin pinnan spontaani ja nopea passivoituminen. Passiivisuudella tarkoitetaan tilaa, jossa metalli ei merkittävästi reagoi ympäristönsä kanssa sellaisissakaan olosuhteissa, joissa reaktio alentaisi systeemin vapaaenergiaa [11, s. 545]. Ruostumattomien terästen kohdalla passiivisuus aiheutuu seoksen pinnalle muodostuvasta muutamien nanometriä paksuisesta runsaasti kromia sisältävästä oksidikerroksesta, joka suojaa sisäfaasia korroosiolta [25, s. 11–12].

Ilmakehän kaasulle altistetun puhtaan teräksen passivoituminen alkaa välittömästi, kun ympäröivän kaasufaasin vapaat happimolekyylit pääsevät kosketuksiin pinnan kanssa. Passivoitumisen alkuvaiheessa happi dissosioituu pinnalle ja muodostaa kemisorptiosidoksia metallin kanssa [25, s. 9]. Sitoutuva metalli on ruostumattoman teräksen tapauksessa enimmäkseen kromia, sillä kromi on yleensä segregoitunut jo valmiiksi puhtaan teräksen pinnalle. Lisäksi kromin oksidit (pääasiassa Cr_2O_3) ovat termodynaamisesti raudan oksideja stabiilimpia. [26, s. 58]

Hapettavissa olosuhteissa hapen peitto kasvaa aluksi pinnan suunnassa, mutta vähitellen hapen sitoutuminen myös teräksen sisäfaasiin muuttuu energeettisesti edulliseksi [25, s. 9]. Hapen kulku uloimpien metalliatomien alle tapahtuu paikanvaihtomekanismilla, jossa happeen kiinnittynyt metalliatomi siirtyy materiaalin pinnalle ja happiatomi puolestaan metallilta vapautuneelle sisemmälle hilapaikalle [27]. Happiatomien kertyminen pinnan läheisyyteen johtaa metallioksidin ydintymiseen eli oksidisten saarekkeiden syntyyn. Hapen määrän lisääntyessä saarekkeet alkavat kasvaa kohti toisiaan. Sopivissa olosuhteissa pinta peittyy kaksiulotteisella oksidikerroksella, joka alkaa lopulta kasvaa myös pinnan normaalin suunnassa. [25, s. 10]

Oksidikerroksen syvyysuuntainen kasvu edellyttää kuitenkin sitä, että happi ja metalli voivat vuorovaikuttaa keskenään myös alkuperäisen oksidikalvon muodostumisen jälkeen. Oksidikerroksen tiiveyden vuoksi tämä ei toteudu diffuusiolla, vaan Cabrera–Mott-teorian mukaan matalissa lämpötiloissa vuorovaikutuksen mahdollistavana voimana toimii oksidikerroksessa oleva sähkökenttä. Kenttä muodostuu, kun metallihilan vapaat elektronit tunneloituvat pinnalle dissosioituneita happiatomeja kohti. Tällöin metallin sisäfaasiin syntyy positiivinen varaus ja pinnalle puolestaan negatiivinen, mikä saa metallikationit ja happianionit kulkeutumaan toisiaan kohti. Oksidikerroksen kasvunopeus kuitenkin hidastuu selvästi ajan kuluessa, sillä kerros muuttuu niin paksuksi, ettei potentiaalieron tuottama sähkökenttä enää riitä siirtämään ioneja. [27, s. 171–172] Tässä vaiheessa ruostumattoman teräksen pinnalle muodostuvien kromioksidien termodynaaminen stabiilius ei enää ole merkittävä tekijä, vaan oksidoitumista alkaa rajoittaa metallikationien kinetiikka. Koska raudan diffuusio oksidikerroksessa on kromia nopeampaa ja suuri osa lähellä pintaa olevas-

ta kromista on jo sitoutunut happeen, muodostuu oksidikerroksen uloimpiin osiin runsaasti rautaa sisältäviä yhdisteitä, kuten Fe_2O_3 ja Fe_3O_4 . [26, 28] Lopulta syntynyt oksidikerros estää diffuusion lähes kokonaan ja kerrospaksuuden kasvu hidastuu merkityksettömäksi. Tällöin metallin sanotaan olevan passiivinen ja sen pinnalle on muodostunut passiivikalvo, jonka paksuus ruostumattomilla teräksillä on tyypillisesti muutamia nanometrejä [13, s. 15].

2.2 Silaanit

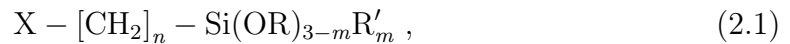
Ruostumattomien terästen passivoitunut pinta on sinällään kestävä ja soveltuu moniin käyttötarkoituksiin. Joissain tapauksissa pinnalle halutaan kuitenkin lisäominaisuuksia, kuten funktionaalisuutta biologisissa ympäristöissä tai parempaa korrosionkestävyyttä orgaanisissa liuottimissa. [25, s. 13] Tällaisia kohteita ovat esimerkiksi lääketieteelliset implantit, biosensorit ja kudosteknologiaan liittyvät materiaalit [1, s. 656]. Näissä tapauksissa pinnan pitää olla hyvin bioyhteensopiva, pinnan ja ympäristön välisten reaktioiden tulee olla hallittuja eikä pinnasta saa irrota ympäristölle haitallisia aineita, kuten austeniittisen teräksen sisältämää nikkeliä. Lisäksi pinnan tulee hylkiä haitallisia yhdisteitä mutta samalla tarjota sitoutumismahdollisuus toivotuille rakenteille, kuten tietyn tyyppisille proteiineille tai soluille. Näiden vaatimusten täyttymistä voidaan edistää päällystämällä käytettävä substraattimateriaali noin nanometrin paksuisella silaanikerroksella. [3, 4]

2.2.1 Silaanien rakenne

Silaanien tunnusomaisin alkuaine on pii, jonka englanninkielinen nimi *silicon* toimii myös silaani-nimen pohjana. Yksinkertaisimpana silaanina voidaan pitää metaanin kaltaista SiH_4 -molekyylä, jossa keskusatomina on hiilen sijasta pii. Yleisesti ottaen silaaneilla tarkoitetaan kuitenkin kaikkia monomeerisiä piitä sisältäviä kemikaaleja. Tästä kemiallisten yhdisteiden ryhmästä voidaan edelleen erottaa organofunktionaaliset silaanit eli sellaiset piiyhdisteet, jotka sisältävät vähintään yhden pii–hiili-sidoksen. [29] Koska tässä työssä tarkastellaan ainoastaan organofunktionaalisia silaaneja, viitataan niihin jatkossa pelkällä silaani-nimityksellä.

Silaanien merkitys pinnan ominaisuuksia parantavina molekyyleinä perustuu niiden bifunktionaalisuuteen eli kahden erilaisen funktionaalisen ryhmän läsnäoloon ja sitä kautta kykyyn muodostaa sidoksia hyvin erityyppisten materiaalien välille. Biokemiallisissa sovelluksissa sitoutuminen tapahtuu tyypillisesti jonkin epäorgaanisen substraattimateriaalin kuten piin tai metallin ja orgaanisen biomateriaalin välillä [23, 30, 31]. Silaanien bifunktionaalisuutta voidaan tarkastella niiden yleisellä mole-

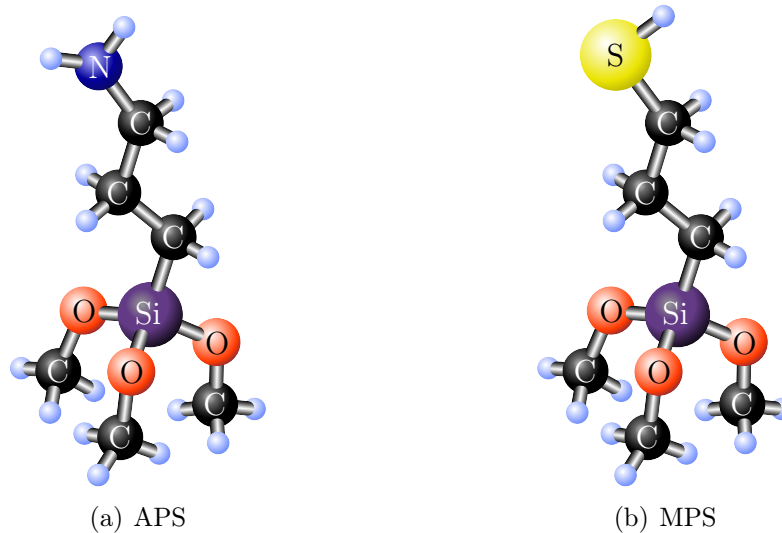
kyylikaavalla, joka kirjoitetaan usein muotoon



missä m saa arvon 0, 1 tai 2, OR on helposti hydrolysoituva alkoksiryhmä, kuten metoksi tai etoksi, X on organofunktionaalinen ryhmä, kuten metyyli-, amino-, epoksi- tai tioliryhmä ja R' on jokin hiiliketju. [29, 32] Varsinaisen organofunktionaalisen ryhmän lisäksi silaaniin voidaan muodostaa toinen funktionaalinen ryhmä hydrolysoimalla alkoksiryhmät hydroksyyliyhmiiksi (kappale 2.2.2). Nämä ryhmät puolestaan tarttuvat vetysidoksilla erilaisille epäorgaanisille hydroksyyliyhmiä sisältäville pinnoille, jolloin silaanista muodostuu haluttu välittäjä-molekyyliepäorgaanisen substraatin ja organofunktionaaliseen ryhmään kiinnittyvän orgaanisen materiaalin välille. Hydrolysoitavien alkoksiryhmien määrää kasvattamalla eli parametria m pienentämällä voidaan lisätä substraatin ja silaanin välillä olevien sidosten määrää ja samalla parantaa pinnan stabiilisuutta. [33]

Organofunktionaalinen ryhmä voidaan valita yksilöllisesti kunkin sovelluskohteen asettamien vaatimusten mukaan. Näin alun perin epäorgaaniselle substraatille voidaan luoda esimerkiksi proteiinien immobilisaatiota tai solujen tarttumista edistävä orgaanisesti funktionalisoitu pinta. Toisaalta sopivalla ryhmien valinnalla voidaan estää myös epäspezifistä sitoutumista ja saada näin pinta säilymään puhtaana [8]. Organofunktionaalisen ryhmän ja piiatomin välissä olevan ketjun pituutta muuttamalla on mahdollista vaikuttaa esimerkiksi kerroksen järjestyksensäasteeseen sekä sähköisiin ominaisuuksiin. Lyhyet, noin 3...6 hiilen ketjuja sisältävät silaanit välittävät organofunktionaalisen ryhmän sitoutumisesta aiheutuvat signaalit nopeasti substraattimateriaaliin, joten niitä voidaan käyttää etenkin anturisovelluksissa ja elektroniikassa [32]. Toisaalta lyhyt ketju aiheuttaa sitoutumiseen steerisiä esteitä, joten sidottaessa pintaan suuria molekyyliä voidaan käyttää pidempiketjuisia silaaneja. Lisäksi pitkä ketju edistää silaanimolekyylien yhdensuuntaisuutta niiden muodostaessa kappaleessa 2.3 esiteltäviä itsejärjestyviä monokerroksia (engl. *Self-Assembled Monolayer, SAM*). [34, s. 12]

Tässä työssä ketjujen pituudella ei ole pinnan steeristen ominaisuuksien kannalta merkitystä, sillä suuret biofunktionaaliset molekyylit on tarkoitus sijoittaa pintaan erillisten linkkimolekyylien avulla. Tällöin linkkerit tarjoavat liikkuvan välikerroksen, joka voi mukautua esimerkiksi proteiinien vaatimaan muotoon. Työhön valitut silaanit noudattavatkin kaavaa (2.1) parametreilla $n = 3$ ja $m = 0$, eli piin ja organofunktionaalisen ryhmän välillä on kolmesta hiilestä koostuva ketju. Lisäksi silaaneilla on suurin mahdollinen määrä eli kolme kappaletta hydrolysoituvia alkoksiryhmiä, jolloin molekyylien ja pinnan välinen sitoutuminen on mahdollisimman voimakasta. Alkoksiryhmiksi on tässä tapauksessa valittu metyyliyhmiä. Organo-



Kuva 2.2: Työssä tarkasteltavien (3-aminopropyyli)trimetoksisilaanin (APS) ja (3-merkaptopropyyli)trimetoksisilaanin (MPS) rakenne.

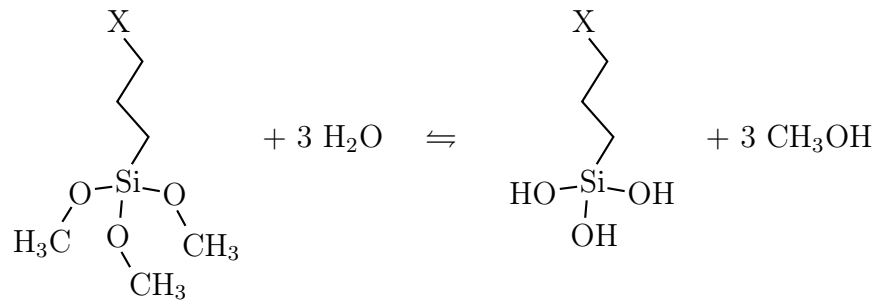
funktionaalisina ryhminä tutkimuksessa on käytetty puolestaan kahta eri ryhmää eli aminoryhmää ($-\text{NH}_2$) ja tioliryhmää ($-\text{SH}$), jolloin vastaavat silaanien nimet ovat (3-aminopropyyli)trimetoksisilaani (APS) ja (3-merkaptopropyyli)trimetoksisilaani (MPS). Molekyylien rakennetta on havainnollistettu kuvassa 2.2.

Tutkimuksissa käytettävät silaanit ovat useimmiten juuri APS:n ja MPS:n kaltaisia yksinkertaiseen funktionaaliseen ryhmään päättyviä kolme alkoksiryhmää sisältäviä silaaneja. Joissain tapauksissa funktionaalisen ryhmän tilalle on kuitenkin saatettu valita jo valmiiksi jokin suurikokoinen biofunktionaalisuutta edistävä yhdiste, kuten polyetyleeniglykoli (PEG) tai hiilihydraatti. [8, 35] Organofunktionaalisista silaaneista on olemassa myös huomattavasti monimutkaisempia versioita, joissa molekyyli on esimerkiksi haaroittunut ja jokaisen haaran päässä on erillinen piistä ja alkoksiryhmistä koostuva tartuntaosa. Tällaisilla silaaneilla voidaan saavuttaa huomattavasti stabiilimpi sidos substraatin ja silaanikerroksen välille. Näitä silaaneja ei kuitenkaan yleisesti käytetä biofunktionaalisuuteen tähtäävissä kohteissa, vaan sovelluksina ovat erilaiset komposiittimateriaalit ja pohjustusaineet, joissa rakenteelta vaaditaan erityistä lujuutta. [34, s. 4, s. 11]

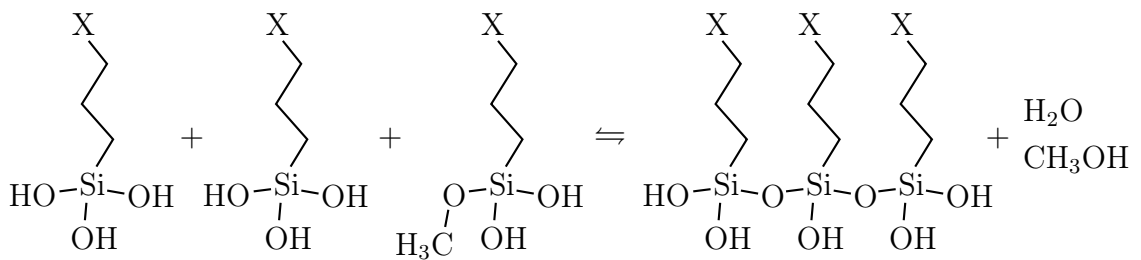
2.2.2 Silaanien reaktiot liuoksessa ja metallipinnalla

Työssä tarkasteltavat tutkimuskäyttöön tarkoitetut puhtaat silaanit ovat nestemäisessä olomuodossa, joten toisin kuin esimerkiksi fysikaalisessa kaasufaasikasvatuksessa (engl. *Physical Vapor Deposition*, *PVD*), niiden vieminen substraatin pinnalle hallituissa tyhjiöolosuhteissa on erittäin vaikeaa. Sen sijaan altistus voidaan tehdä *ex situ* -olosuhteissa kastamalla substraatti silaaneja sisältävään liuokseen.

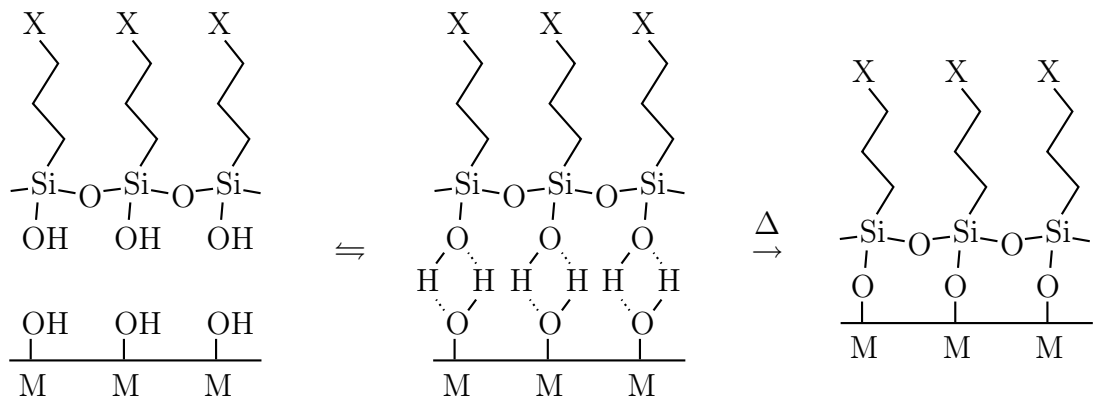
Jotta silaanimolekyylien olisi mahdollista sitoutua substraatin pinnalle, on ai-



(a) Hydrolyysi



(b) Kondensaatio



(c) Silanisaatio

Kuva 2.3: Silaanien reaktioita. Silaanin ja veden välillä tapahtuu hydrolyysi, jonka seurauksena silaaniin muodostuu silanoliryhmiä (a). Osittain tai kokonaan hydrolysoituneet silaanit saattavat kondensoitua oligomeereiksi vapauttaen samalla vettä ja metanolia (b). Hydrolysoituneet oligomeerit tarttuvat metallipintaan vetysidoksilla, jotka voidaan kuumentamalla muuttaa kovalenttisiksi sidoksiksi (c). Mukailtu teoksesta [36, s. 45].

nakin osa pihin kiinnittyneistä alkoksiryhmistä hydrolysoitava. Hydrolyysi tapahtuu kuvan 2.3(a) mukaisesti silaanin ja veden välisenä reaktiona, jossa alkyyliryhmä, tässä tapauksessa metyyli, korvautuu vedyllä muodostaen pihin kiinnittyneen hydroksyyliiryhmän eli silanolin ($-\text{Si}-\text{OH}$) [37]. Samalla reaktiossa vapautuu käytettyä alkyyliryhmää vastaavaa alkoholia. Reaktio ei välttämättä etene loppuun asti, vaan hydrolyysi saattaa tapahtua ainoastaan osassa alkoksiryhmistä. Altistus-

menetelmästä riippuen hydrolyysi voidaan toteuttaa kahdella eri tavalla: joko silaaneja ja vettä sisältävässä hydrolyysiliuoksessa [4, 23, 31, 38] tai vasta silaanien reagoitessa pintaan tarttuneiden vesimolekyylien kanssa [39]. Tässä työssä on valittu vaihtoehdoista ensimmäinen, eli silaanit pipetoidaan aluksi liuokseen, joka sisältää 75 prosenttia ionivaihdettua vettä ja 25 prosenttia etanolia. Veden ja etanolin suhdetta muuttamalla voidaan vaikuttaa hydrolyysin nopeuteen. Reaktionopeudella on merkitystä silaanikerrosten järjestyneisyyden kannalta, sillä hydrolysoituneet silaanit saattavat kondensoitua suuriksi oligomeereiksi jo hydrolyysiliuoksessa (kuva 2.3(b)). Kondensaatio tapahtuu, kun eri silaanimolekyylien hydrolysoituneiden OH-ryhmien tai hydrolysoitumattomien alkoksiryhmien väliltä lohkeaa vettä tai alkoholia. Tällöin silaanien välille muodostuu kovalenttinen siloksaanisidos (Si–O–Si). [36] Jos hydrolyysi tapahtuu liian hitaasti kondensaatioreaktioon verrattuna, saattavat silaanit tarttua pinnalle suurina klustereina. Kondensaatiota voidaan kuitenkin hidastaa lisäämällä liuokseen enemmän etanolia tai muuta alkoholia. [36, s. 51]

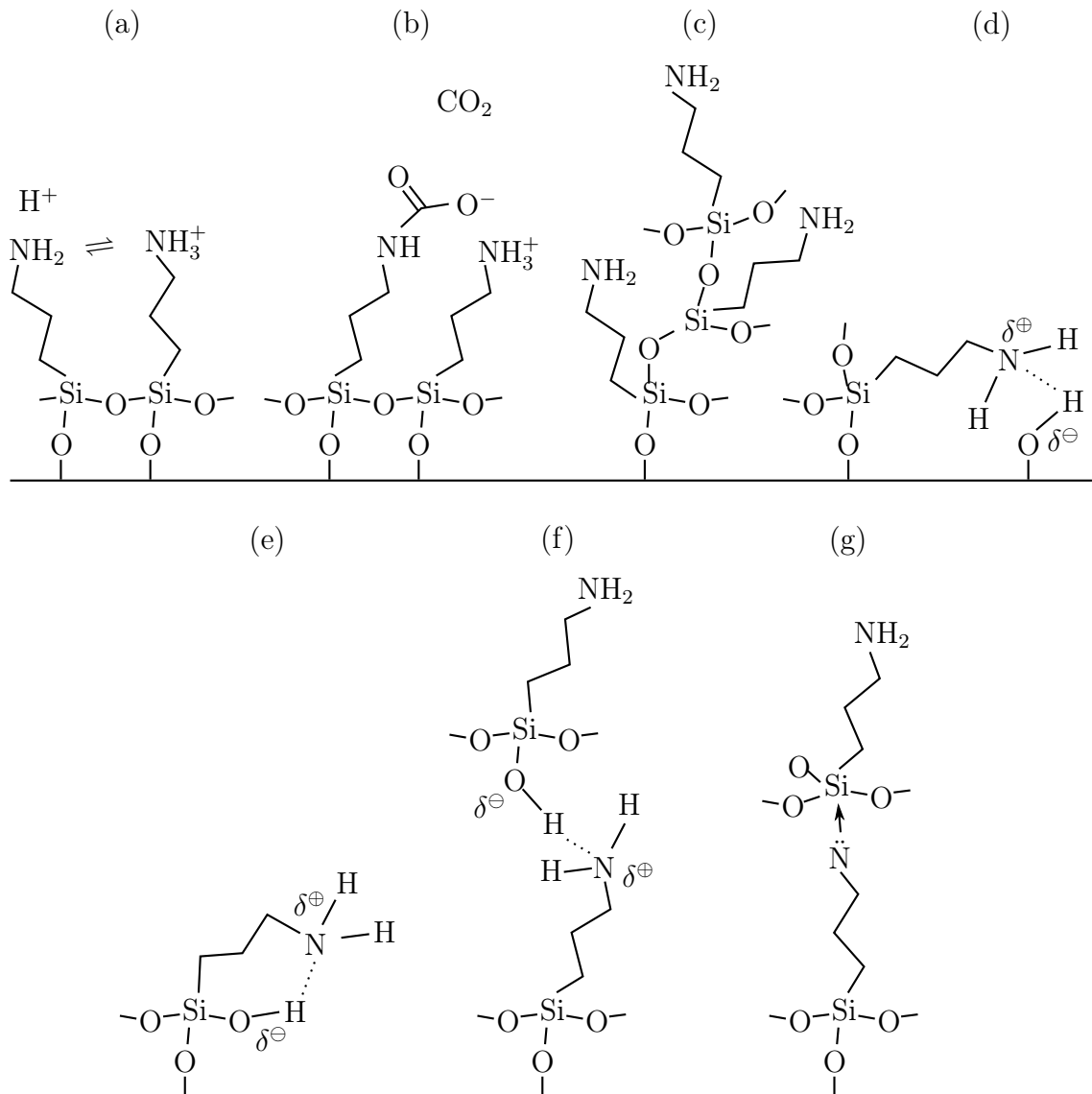
Hydrolyysin ja kondensaation nopeutta voidaan säädellä myös muuttamalla hydrolyysiliuoksen pH:ta. Yleensä silaanit kannattaa hydrolysoida happamissa olosuhteissa, sillä hydrolyysi tapahtuu tällöin nopeasti, eikä se muodostu rajoittavaksi tekijäksi silaanien sitoutumisessa. Aminosilaanien tapauksessa hydrolyysin annetaan kuitenkin monesti tapahtua silaanin luonnollisessa pH:ssa (noin 10,6), sillä hydroksyyli- ja aminoryhmien välille syntyy tällöin liuosta stabiloivia vetysidoksia, jotka hidastavat kondensaatioreaktiota ja auttavat silaaneja säilymään monomeereinä. [36, s. 53] Lisäksi silaanin organofunktionaalisella ryhmällä on vaikutusta hydrolyysin nopeuteen, sillä esimerkiksi aminoryhmät toimivat katalyytteina hydrolyysille [33, 40]. Toisaalta aminosilaanien melko korkea pH ja itsekatalyysi aiheuttavat ongelmia useasta eri silaanityypistä koostuvissa hydrolyysiliuoksissa. Toisena tutkitavana silaanina käytetyn MPS:n on nimittäin todettu hydrolysoituvan heikosti, jos liuos on emäksinen. Beccaria *et al.* [41] mukaan tehokas hydrolyysi vaatii pH-arvon 6, ja Bexellin [42, s. 33] tutkimusten mukaan hydrolyysireaktiota voidaan edelleen nopeuttaa laskemalla pH arvoon 4. Näin ollen voidaan olettaa, että samaan luonnollisessa pH:ssa olevaan hydrolyysiliuokseen lisättyjen MPS:n ja APS:n hydrolyysi ei tapahdu yhtä tehokkaasti, vaan MPS:n alkyyliryhmien korvautuminen vedyllä on selvästi hitaampaa.

Hydrolysoituneiden silaanimolekyylien sitoutuminen epäorgaanisen substraattimateriaalin pinnalle edellyttää pinnan aktiivointia eli sopivien funktionaalisten ryhmien muodostamista pinnalle. Silaanien tapauksessa nämä funktionaaliset ryhmät ovat yleensä hydroksyyli-ryhmiä, joihin hydrolysoitunut silaani voi tarttua vetysidoksilla. Hydroksyyli-ryhmien muodostamiseen on perinteisesti käytetty erilaisia liuoskäsittelyjä, kuten substraatin upottamista pirajaliuokseen eli väkevän rikkihapon ja vetyperoksidin seokseen [5, 32, 38]. Pirajaliuoksen käyttö edellyttää kuitenkin

suurta varovaisuutta, eikä käsittelyn toistettavuutta voida helposti valvoa. Lisäksi silanoinnin substraattimateriaalina on useimmiten käytetty erilaisia piiyhdisteitä, kuten lasia tai piioksidia, jolloin pinnalle on helppo muodostaa paljon hydroksyyli-ryhmiä sisältävä oksidikerros. Metallisubstraattien tapauksessa aktivointikeinoina on käytetty esimerkiksi erilaisia pesuliuoksia ja plasmakäsittelyä [8], piin lisäämistä teräksen pinnalle kemiallisella kaasufaasipinnoituksella (engl. *Chemical Vapor Deposition, CVD*) [43] sekä teräksen kastamista piitä sisältävään liuokseen [44]. Pintatieteen laboratorion aiemmissa tutkimuksissa on kuitenkin saavutettu erittäin hyviä tuloksia käyttämällä yksinkertaista ja helposti toistettavaa sähkökemiallista käsittelyä (kappale 3.3), joka sekä poistaa pinnan epäpuhtaudet että tuottaa pinnalle runsaasti hydroksyyli-ryhmiä. Tällöin teräkseen ei myöskään tarvitse lisätä ulkopuolisia seosaineita, vaan sitoutumisen mahdollistavat hydroksyyli-ryhmät ovat osa teräksen luonnollista oksidikerrosta.

Silaanit voidaan kiinnittää substraatin pinnalle kastamalla hydroksyloitu teräspinta hydrolysoituneita silaaneja sisältävään liuokseen. Tällöin silaanimonomeerien ja -oligomeerien vapaat hydroksyyli-ryhmät muodostavat kuvan 2.3(c) mukaisesti vetysidoksia pinnan hydroksyyli-ryhmien kanssa. Vetysidokset eivät kuitenkaan takaa riittävän vahvaa sitoutumista, vaan silaanien ja pinnan välille on muodostettava kovalenttisia sidoksia. Tämä tapahtuu lämmittämällä silanoitu teräs noin 100...150 °C:en lämpötilaan. Tällöin vetysidoksista lohkeaa vettä ja tilalle muodostuu kovalenttisia oksaanisidoksia (M–O–Si). [36]. Teräspinnan ja silaanien välinen sitoutuminen edistää myös kondensaatioreaktiota, sillä pinnan vaikutuksesta silaanit pakautuvat tiheäksi kerrokseksi, johon syntyy runsaasti siloksaanisidoksia. Lopputuloksena muodostuu tiivis ja kestävä polysiloksaaniverkko, jossa kovalenttiset sidokset yhdistävät silaanit sekä toisiinsa että alla olevaan substraattimateriaaliin [45].

Kuvan 2.3 mukainen silaanien sitoutumien polysiloksaaniverkoksi teräspinnalle on kuitenkin vain malli ideaalitulanteesta. Todellisuudessa sidosten muodostumiseen vaikuttavat monet keskenään kilpailevat reaktiot, joiden vuoksi verkkoon syntyy virheitä. Esimerkkejä erilaisista APS:n sitoutumismahdollisuuksista on esitetty kuvassa 2.4. Vaihtoehto (a) esittää niin sanottua normaalia sitoutumista, joka on toivottavin vaihtoehto pinnan käytettävyyden kannalta. Tässäkin tilanteessa on kuitenkin mahdollista, että silaanin vapaa aminopää protonoituu ympäröivien olosuhteiden vaikutuksesta positiiviseksi $-\text{NH}_3^+$ -ryhmäksi. Tämä voi tapahtua joko liuoksessa olevien happojen vaikutuksesta tai suoraan silanoliryhmän luovuttamalla protonilla [45]. Ilmakehäältistusten aikana aminoryhmä saattaa reagoida myös ilmakehän hiilidioksidin kanssa, jolloin silaanin päähän voi muodostua karbamaattiryhmä ($-\text{NHCOO}^-$) (b). Tämä negatiivisesti varautunut ryhmä voi puolestaan edelleen sitoutua positiivisesti varautuneeseen protonoituneeseen $-\text{NH}_3^+$ -ryhmään. Tutkimuskäytössä karbamaattien syntyä voidaan välttää siirtämällä silanoidut näytteet mahdollisimman



Kuva 2.4: Esimerkkejä erilaisista kemiallisista reaktioista, joihin aminosilaani voi osallistua sitoutuessaan substraattina käytettävälle hydroksyloidulle teräspinnalle. Mukailtu teokista [31, 32, 45].

nopeasti tyhjiökammioon.

Kuvan 2.4 (c)-kohdassa on esitetty tilanne, jossa silaanin sitoutuminen ei rajoitu yhteen kerrokseen, vaan silaanikalvo alkaa kasvaa lateraalisen suunnan lisäksi myös vertikaalisesti. Tällöin pinnalle muodostuu paksuja klustereita, jotka rikkovat pinnan säännöllisen rakenteen. Yksi syy klustereiden muodostumiseen saattaa olla liian voimakas kondensaatio, jolloin silaanit sitoutuvat polymeereiksi jo hydrolyysiliuoksessa eivätkä näin ollen voi tarttua pinnan hydroksyyliiryhmiin. Aminosilaanin tapauksessa myös organofunktionaalinen ryhmä saattaa kiinnittyä vetysidoksella pinnan hydroksyyliiryhmään (d), jolloin kyseinen aminoryhmä ei enää tarjoa sitoutumismahdollisuutta seuraavan kerroksen biomolekyyleille. Vastaava funktio-

naalisen ryhmän menetys havaitaan myös silloin, jos aminoryhmä sitoutuu silanolin OH-ryhmään (e). Aminopään kautta tapahtuva sitoutuminen saattaa aiheuttaa myös sen, että pinnan ja silaanin välille ei muodostu lainkaan siloksaanisidoksia. Tällöin silaani sitoutuu ikään kuin ylösalaisin, eikä silanointi tuota pinnalle haluttuja biofunktionaalisointia edistäviä ominaisuuksia. Myös kohdat (f) ja (g) liittyvät funktionaalisen ryhmän epätoivottuun sitoutumiseen. Näissä tapauksissa lähimpänä pintaa olevan silaanikerroksen aminoryhmät tarjoavat sitoutumisalustan uusille silaanikerroksille. Sitoutuminen voi tapahtua joko aminoryhmän ja silanolin välisellä vetysidoksella tai siten, että aminoryhmässä olevan typen vapaan elektroniparin ja piin välinen vuorovaikutus tuottaa piiatomille viisinkertaisen koordinaation. [31, 32, 45] Sitoutuminen saattaa luonnollisesti olla myös edellä kuvattujen mahdollisuuksien yhdistelmä. Etenkin vaihtoehtojen (c), (f) ja (g) tapauksessa silaanimolekyylien sitoutuminen toisiinsa johtaa paksujen monikerrosrakenteiden syntyyn. Tällöin organofunktionaaliset ryhmät hautautuvat klustereiden sisään, eikä niitä voida hyödyntää varsinaisessa biofunktionalisoinnissa.

Kuvassa 2.4 esiteltyjen vaihtoehtojen toteutumiseen voidaan vaikuttaa erilaisien silanointiparametrien avulla. Edellä esiteltyjen hydrolyysiajan ja liuoksen vesi-etanoli-suhteen lisäksi sitoutumiseen vaikuttaa esimerkiksi silanointiaika eli se, kuinka kauan teräsubstraattia pidetään silaaniliuoksessa. Myös liuoksessa olevien silaanimolekyylien määrä vaikuttaa sitoutumiseen, sillä liian suuri liuoskonsentraatio tuottaa epäjärjestyneitä kerroksia. APS:n tapauksessa parhaat tulokset saavutetaan Chovelon *et al.* mukaan silloin, kun silaanin määrä on alle 0,15 prosenttia koko liuoksen tilavuudesta [36, s. 50]. Silaanien suuntautumiseen voidaan vaikuttaa myös säätämällä pinnan pH:ta, joka puolestaan vaikuttaa pinnan polarisaatioon [36, s. 53].

Edellä esitetyissä sitoutumisvaihtoehdoissa on keskitytty vain APS:n sitoutumiseen. Osa näistä vaihtoehdoista on kuitenkin mahdollisia myös MPS-molekyyleille, mutta MPS:n sitoutumisesta on saatavissa hyvin vähän kirjallisuutta. Tämä saattaa johtua siitä, että tioliyhdisteitä ei käytetä orgaanisissa sovelluksissa läheskään yhtä yleisesti kuin aminoryhmiä. Lisäksi tioliyhdisteiden tapauksessa molekyylit pyritään usein kiinnittämään metallipintaan juuri tiolipään avulla, sillä tioli muodostaa voimakkaita sidoksia esimerkiksi kulta-, hopea- ja platinapitojen kanssa [3, 42, s. 5]. Pintatieteen laboratorion aiemmissa silaanitutkimuksissa on kuitenkin selvitetty kemiallisella derivoinnilla (engl. *Chemical Derivatization, CD*) pinnalla olevien, ulospäin suuntautuneiden vapaiden tioliryhmien määrää. Derivoinnin perusteella on päädytty siihen, että suuri osa MPS-silaneista on sitoutunut pinnalle funktionaalinen ryhmä ulospäin. Lisäksi tutkimuksissa on havaittu, että lämmityksen seurauksena lähellä toisiaan olevien MPS-molekyylien välille saattaa muodostua disulfidisidoksia ($-S-S-$). Nämä voidaan kuitenkin myöhemmin purkaa kemiallisella käsittelyllä,

joten disulfidit eivät estä MPS:lla seostetun pinnan käyttöä biofunktionaalisuuteen tähtäävissä sovelluksissa.

2.3 Itsejärjestyvät silaanimonokerrokset

Työssä käytetyn silanointiprosessin tavoitteena on tuottaa teräspinnalle tasainen siloksaanisidoksilla verkottunut yhden molekyylikerroksen paksuinen seossilaanikalvo. Kalvon muodostuminen perustuu pinnan ja silaanien välisiin kemiallisiin reaktioihin, jotka ohjaavat silaaneja haluttuun järjestykseen. Tällaisen prosessin tuloksena syntyneestä rakenteesta voidaankin käyttää nimitystä itsejärjestyvä monokerros (SAM).

Itsejärjestyvyydellä tarkoitetaan tilannetta, jossa systeemi, eli tässä tapauksessa teräspinnan ja silaanimolekyylien muodostama kokonaisuus, siirtyy spontaanisti kohti suurempaa järjestyneisyyttä. Järjestyminen tapahtuu ilman ulkopuolista ohjausta, ja sen lopputulos riippuu ainoastaan systeemiin valittujen rakenneyksiköiden ominaisuuksista. Näitä ovat esimerkiksi pinnan topografia ja potentiaali sekä pinnalla ja molekyyleissä olevat funktionaalisuudet. Itsejärjestymisen tuloksena systeemin kokonaisenergia pyrkii minimoitumaan ja rakenne saavuttaa termodynaamisen tasapainon. [3]

Itsejärjestyvyys ei ole pelkästään laboratorio-olosuhteissa saavutettava ilmiö, vaan se on hyvin yleisestä monissa biologisissa systeemeissä. Esimerkkeinä voidaan mainita soluseinämien lipidikalvot sekä solun sisällä toimivat rakenteet. Myös proteiinien tertiäärirakenne ja DNA:n kaksoiskierre perustuvat itsejärjestyvyyteen. [3]

2.3.1 Orgaanisten ohutkalvojen rakentuminen

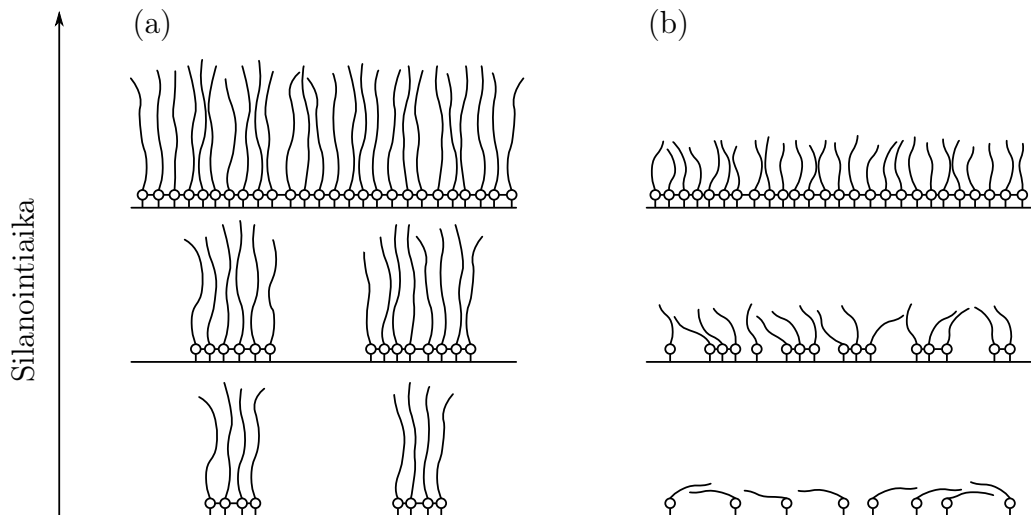
Faasirajapinnalle muodostuvien orgaanisten ohutkalvojen tutkimus alkaa noin 200 vuoden takaa, jolloin havaittiin, että öljy muodostaa veden pinnalle ohuen tasapaksun kerroksen. Yleensä ohutkalvoilla viitataan kuitenkin modernimpiin paremmin hallittavissa oleviin rakenteisiin. Tällaisia ovat esimerkiksi Irvin Langmuirin [46] vuonna 1917 kehittämät nesteen ja kaasun rajapinnalle muodostuvat ohutkalvot, joissa molekyylien järjestyminen perustuu niiden amfifilisyteen. Kiinteälle substraatille ohutkalvoja pystyttiin puolestaan tuottamaan ensimmäistä kertaa vuonna 1935, kun Katharine Blodgett tutki karboksyylihappojen sitoutumista lasipintaan [47]. Langmuirin ja Blodgettin työn merkitystä kuvaa se, että vielä nykyäänkin monet ohutkerrokset valmistetaan Langmuir–Blodgett-menetelmäksi kutsutulla tekniikalla.

Langmuirin ja Blodgettin tutkimuksissa itsejärjestyminen tapahtui nesteen pinnalla, josta valmiiksi itsejärjestynyt kalvo oli mahdollista siirtää substraattimateriaalin päälle. Sen sijaan ensimmäiset suoraan kiinteälle pinnalle itsejärjestyvät rakenteet

eli SAM:it havaittiin vuonna 1983 Allaran ja Nuzzon tutkiessa alkyylidisulfidien ja kultapinnan välisiä reaktioita [48]. Samaan aikaan tehtiin merkittävä saavutus myös silaani-SAM:ien parissa, kun Maoz ja Sagiv onnistuivat valmistamaan ensimmäiset silaanimonokerrokset [49]. Maoz ja Sagiv käyttivät tutkimuksissaan alkyylitriklorosilaania ja piidioksidisubstraattia. Heidän läpimurtonsa jälkeen silaanimonokerrokset ovatkin olleet aktiivisen tutkimuksen ja soveltamisen kohteena. Nykyään SAM:eita voidaan valmistaa liuosfaasin lisäksi myös tyhjiöhöyrystämillä haluttu molekyylikerros suoraan substraatin pinnalle [3].

Langmuir–Blodgett-kalvojen ja SAM:ien lisäksi orgaanisia ohutkalvoja voidaan tuottaa myös orgaanisella molekyyliisuihkuepitaksialla (engl. *Organic Molecular Beam Epitaxy, OMBE*) [3, s. 123]. SAM-prosessiin perustuvat ohutkalvot ovat kuitenkin saavuttaneet suuren suosion, sillä liuosfaasissa tapahtuva altistus on huomattavasti helpompi toteuttaa kuin esimerkiksi monimutkaisia tyhjiölaitteistoja vaativa molekyyliisuihkualtistus. Lisäksi SAM:it mahdollistavat funktionaalisten ryhmien kemiallisen muokkaamisen altistuksen jälkeen. Tällöin altistusvaiheeseen voidaan valita molekyyliä, joiden funktionaalisuudet eivät häiritse ohutkalvon rakentumista. Kun kalvo on saatu muodostettua, voidaan alkuperäiset pääteryhmät korvata uusilla sovelluskohteen vaatimilla ryhmillä [50, 51]. Tällä tavoin voidaan välttää esimerkiksi silaanimolekyylin eri päissä olevien funktionaalisten ryhmien välille syntyvää kilpailua pintapaikoista. SAM:ien suosiota on lisännyt myös sitoutumisen kovalenttinen luonne, jonka ansiosta ne tarjoavat stabiilin kiinnittymisalustan muille pintaan liitettäville molekyylielle. Erityisesti organosilaanit ovat poikkeuksellisen kestäviä sekä lämpötilan että kemiallisen ympäristön suhteen, mikä tekee niistä erinomaisen vaihtoehdon valittaessa alustaa pinnan myöhemmälle modifioinnille. Kovalenttisesti sitoutuneet kerrokset kestävät kuumaa vettä, orgaanisia liuottimia ja jopa 150...160 °C:n lämpötiloja. [3, s. 127, 34, s. 14] Lisäksi SAM:ien pyrkimys kokonaisenergian minimoitumiseen auttaa mahdollisten vaurioiden korjautumista. Mikäli itsejärjestyneeseen kerrokseen aiheutetaan poikkeamia, pyrkii kerros yleensä palautumaan takaisin alkuperäiseen energiaminimiin. SAM:ien avulla voidaan muuttaa molekyyliä rajoittavaan lisäksi myös pinnan makroskooppisia ominaisuuksia. Valitsemalla monokerrokseen joko hydrofobisia tai hydrofiilisiä ryhmiä voidaan vaikuttaa pinnan kastuvuuteen (engl. *Wetting*) eli kontaktikulmaan. Sopivalla funktionaalisten ryhmien valinnalla voidaan muuttaa myös pinnan kitka- ja tarttuvuusominaisuuksia. [3, 52]

Itsejärjestyvien alkyylisilaanimonokerrosten rakentumiselle on esitetty erilaisia keskenään ristiriitaisia malleja. Sagiv *et al.* [49] ehdottivat infrapunaspektroskopiaan perustuvien tulostensa pohjalta, että silaanimonokerrosten kasvu kiinteään substraatin pinnalla tapahtuu saarekkeisesti. Lisäksi kerroksen järjestyneisyys saarekkeissa on lähes yhtä suuri kuin lopullisessa koko pinnan kattavassa rakenteessa (kuva 2.5(a)).



Kuva 2.5: Periaatekuva silaanikerroksen erilaisista kasvumalleista. Kohdassa (a) kasvu on saarekkeista, mikä on tyypillistä pitkäketjuisille silaaneille. Kohdassa (b) on puolestaan kyseessä homogeenisen tihentymisen kautta tapahtuva kasvu, jota havaitaan lyhytketjuisilla silaaneilla. Tihentymisen myötä silaaniketjut nousevat pystyyn, jolloin kerrospaksuus kasvaa kohti hyvin pakkautuneen monokerroksen paksuutta.

Tämä havainto kertoo siitä, että silaanimolekyylit järjestyvät pinnalle välittömästi kiinnittymisen yhteydessä. [52] Monien muiden tutkimusryhmien mukaan silaanikerroksen alkuvaihetta voidaan kuitenkin kuvata epäjärjestyneellä mutta homogeenisella vajaalla kerrosrakenteella [3, s. 127, 52, s. 210] Homogeenisen kerrosrakenteen tapauksessa on esitetty esimerkiksi mallia, jossa silaanien hiiliketjut ovat aluksi kallistuneet lähes pinnan suuntaisiksi. Kerroksen tihentyessä ketjut kuitenkin kääntyvät vähitellen pintaa vastaan kohtisuoraan ja samalla kerroksen paksuus näyttää kasvavan (kuva 2.5(b)). [53]

Tämänhetkisen tietämyksen mukaan erilaiset kasvumallit eivät välttämättä ole vääriä, vaan silaanikerroksen rakentumiselle on olemassa useita vaihtoehtoja, joiden toteutuminen riippuu vallitsevista olosuhteista. Yksi merkittävä tekijä kasvumallin määrääytymisessä on käytetyn hiiliketjun pituus. Pitkäketjuisilla silaaneilla kasvu tapahtuu saarekkeisesti, kun taas lyhyiden ketjujen tapauksessa kerros muodostuu homogeenisen tihentymisen kautta. Eroa voidaan selittää sillä, että lyhyiden ketjujen tapauksessa silaanien kemisorptio- ja diffuusionopeudet ovat suuria, jolloin molekyylit voivat sitoutua harvaksi homogeeniseksi kerrokseksi. Pitkäketjuisten silaanien kohdalla lineaaristen hiilivetyketjujen välillä vaikuttavat van der Waals -voimat ovat puolestaan niin voimakkaita, että silaanit pakkautuvat nopeasti järjestyneiksi silaanisaarekkeiksi. [32]

Ketjun pituuden lisäksi silaanien järjestymiseen voidaan vaikuttaa esimerkiksi altistusmenetelmän valinnalla. Richter *et al.* mukaan kerroksen fysisorboituneet molekyylit tukevat polysiloksaaniverkossa olevia kovalenttisesti sitoutuneita molekyylejä.

Tällöin pinnan huuhtelu saattaa poistaa osan tukimolekyyleista luoden kerrokseen tyhjää tilaa. Tämä puolestaan aiheuttaa kemisorboituneiden ketjujen kallistumista ja kerrospaksuuden pienenemistä. [54]

Itsejärjestyvien monokerrosten kasvunopeudelle on olemassa erilaisia matemaattisia malleja, joiden avulla voidaan ennustaa kerroksen peittoa ajan funktiona. Monet näistä kaavoista perustuvat esimerkiksi vapaiden pintapaikkojen määrään sekä diffuusionopeuden ja tarttumistodennäköisyyden vaikutuksiin. [52] Silaanien tapauksessa tällaisten mallien käyttö on kuitenkin hankalaa, sillä silaanikerroksen kasvu ei ole itserajoittuvaa (engl. *Self-Limiting*, *Self-Terminating*). Silaanien tarttuminen ei siis vaadi sitä, että pinnalla on vapaita sitoutumispaikkoja, vaan molekyylit voivat sitoutua suoraan toinen toisiinsa esimerkiksi kuvan 2.4 kohtien (c), (f) ja (g) mukaisesti. Itserajoittumattomuuden vuoksi silaaniohutkalvoista ei tarkasti ottaen pitäisi edes käyttää SAM-nimitystä. Kalvojen rakentuminen kuitenkin sisältää monia muita itsejärjestyvyyteen liittyviä ilmiöitä, joten kirjallisuudessa SAM on vakiintunut käyttöön myös silaanikerrosten tapauksessa. Silaanien kohdalla kalvon paksuutta vain on hallittava ulkoisia altistusparametreja muuttamalla. [45]

2.3.2 Seossilaanimonokerrokset

Monissa sovelluskohteissa on tärkeää pystyä säätämään haluttujen funktionaalisten ryhmien tiheyttä SAM-pinnalla [8, 55]. Toisaalta näissäkin tapauksissa silaanikerrokselle halutaan hyvä pakkaustiheys, jotta silaani suojaisi alla olevaa substraattimateriaalia. Molemmat vaatimukset voidaan täyttää tuottamalla pinnalle seossilaanimonokerros, jossa pintaan kiinnitettävät silaanit sisältävät useita erilaisia funktionaalisia ryhmiä. Esimerkiksi kahden silaanin tapauksessa toinen molekyyli voi sisältää varsinaisen jatkokäsittelyissä tarvittavan funktionaalisuuden, kun taas toinen silaani toimii ikään kuin täyteaineena parantaen pinnan pakkaustiheyttä. Biofunktionalisoitavilla pinnoilla seossilaanimonokerros mahdollistaa esimerkiksi tiettyihin funktionaalsiin ryhmiin sitoutuvien biomolekyylien pintatiheyden säätelyn. Tällöin silaanipinnan rakennetta muuttamalla voidaan vaikuttaa lopullisen bioyhteensopivan pinnan ominaisuuksiin.

Seossilaaniohutkalvoja voidaan tuottaa kahdella eri tavalla: joko lisäämällä molemmat silaanit samaan hydrolyysiliuokseen tai altistamalla substraatti vuorotellen eri silaaniliuoksille. Ensimmäisessä tapauksessa eri silaanimolekyylit adsorboituvat pinnalle samaan aikaan, jolloin ne joutuvat kilpailemaan vapaista pintapaikoista. Jälkimmäinen vaiheittainen adsorptio sen sijaan perustuu oletukselle, että riittävän lyhyellä altistusajalla silaanit eivät ehdi pakkautua täydeksi monokerrokseksi. Tällöin toisen vaiheen silaanit pystyvät adsorboitumaan osaksi pinnalla jo olevaa kerrosta parantaen samalla kerroksen pakkaustiheyttä. Esimerkiksi Choi *et al.* [56] ovat tutkineet eri altistusvaihtoehtojen vaikutusta kalvon lopulliseen rakenteeseen.

Heidän mukaansa vaiheittainen adsorptio on parempi tapauksissa, joissa silaanien kemialliset ominaisuudet ovat selvästi erilaiset. Sen sijaan kemiallisesti samankaltaisten silaanien tapauksessa altistus voidaan tehdä myös samanaikaisella adsorptiolla.

Altistusmenetelmästä riippumatta pinnan lopulliseen rakenteeseen vaikuttaa mahdollinen faasierottuminen (engl. *Phase Separation*). Tällä tarkoitetaan sitä, miten tasaisesti eri silaanimolekyylit jakautuvat substraatin pinnalle. Faasierottumisen avulla on mahdollista luoda pinnalle esimerkiksi tiettyä funktionaalisuutta sisältäviä nanosaarekkeita [56, 57]. Saarekkeiden avulla voidaan hallita lokaaleja adsorptio-ominaisuuksia jopa molekyylin kokoluokassa. Saarekkeiden muodostuminen riippuu kuitenkin voimakkaasti monokerroksen tuottamiseen käytetyistä molekyyleistä, ja useissa tapauksissa voidaan todeta, että faasierottuminen on hyvin vähäistä tai sitä ei havaita lainkaan. [56]

Tässä työssä faasierottumiselle ei ole tarvetta, sillä silaanipinnoille on tarkoitus muodostaa tasainen koko pinnan kattava biofunktionalisointi. Tällöin on toivottavaa, että eri silaanien jakauma olisi mahdollisimman homogeeninen ja silaanit tarttuisivat satunnaisesti pintapaikkoihin. Jatkossa biofunktionalisoiduille pinnoille saattaa kuitenkin ilmetä myös sellaisia sovelluskohteita, joissa pinnalta edellytetään tiettyä lateraalista tekstuuria. Pintakuviointien valmistukseen onkin kehitetty useita menetelmiä, kuten erilaiset litografiat, pyyhkäisymikroskoopilla (engl. *Scanning Probe Microscope, SPM*) tehtävä kuviointi ja säteilyyn perustuvat kuviointimenetelmät. Näillä menetelmillä saavutettava tekstuurin resoluutio vaihtelee nanometreistä kymmeneen mikrometreihin. [3, s. 134–142] Sopivalla kuviointimenetelmien valinnalla voidaan siis kattaa kaikki biologisten sovellusten vaatimat mittakaavat yksittäisistä molekyyleistä aina solutasolle asti.

2.3.3 Itsejärjestyvien silaanikerrosten sovelluskohteita

Silaaneja on perinteisesti käytetty esimerkiksi muovien vahvisteena, tiivisteaineena ja komposiittimateriaalien sidosaineena. Tällöin silaanit on kuitenkin lisätty koko seokseen, eikä niistä ole tuotettu hallittuja ohutkerrosrakenteita. [29, 34, 37] Toinen perinteinen silaanien sovelluskohde on metallien korroosiosuojaus, mutta tässäkin tapauksessa silaanikalvot ovat yleensä huomattavasti monokerrosta paksumpia [58]. Viimeaikainen tutkimus on kuitenkin tuonut esille myös sellaisia sovelluksia, joissa metallien korroosiosuojaus on toteutettava hyvin ohuella pinnoitteella. Tällaisia kohteita ovat esimerkiksi mikroelektroniset ja mikromekaaniset laitteet, joissa suojaava kerros saa usein olla vain yhden monokerroksen paksuinen. Näissä tapauksissa voidaankin soveltaa silaaniohutkalvoilla tapahtuvaa korroosiosuojauksista, jolloin käsitteily ei häiritse laitteen toimintaa. [59] Silaaneihin perustuvan korroosiosuojauksen vahvuutena voidaan pitää myös sen vähäisiä terveys- ja ympäristöhaittoja esimerkiksi kromaatteihin verrattuna [42, s. 7].

Tässä työssä käsiteltävien silaaniohutkalvojen sovelluskohteiksi on kuitenkin ajateltu pääasiassa erilaisia biologisia ympäristöjä. Silaanit ovatkin jo nykyisellään tärkeitä materiaaleja erilaisten biologisten ja lääketieteellisten laitteiden valmistuksessa. Tällaisia laitteita ovat muun muassa biokemialliset anturit, joiden sensitiivisyyttä ja spesifisyyttä voidaan säätää valitsemalla pinnalle sopivia funktionaalisia ryhmiä. Anturissa funktionaaliseen ohutkalvoon kiinnitetään reseptoreita, jotka sitovat edelleen halutun tyyppisiä biomolekyylejä. Toiminnan kannalta on tärkeää, että tutkittavien biomolekyylien sitoutuminen on mahdollisimman tehokasta, kun taas muiden molekyylien tulisi hylkiä pintaa. Bioantureille soveltuvia tutkimuskohteita ovat esimerkiksi DNA-molekyylit, proteiinit ja solut. [3, 60–63] Anturin toimintaan voidaan vaikuttaa kuvioimalla pinta erilaisia funktionaalisia molekyylejä sisältävillä alueilla, jolloin tutkittavat rakenteet tarttuvat vain anturin tiettyihin kohtiin. Sen sijaan muut alueet voidaan suojata tarttumista vastaan päällystämällä ne esimerkiksi PEG-päätteisillä silaaneilla [63]. Antureista saatavaa vastetta voidaan mitata muun muassa optisilla menetelmillä, fotoelektronispektroskopialla [64] tai tutkimala anturin kapasitiivisia muutoksia impedanssispektroskopialla (IS) [65, 66].

Antureiden lisäksi bioyhteensopivia silaaniohutkalvoja sovelletaan laajasti myös implanttimateriaaleissa. Implanttien tapauksessa on tärkeää, että elimistöön asetettu vieras esine välittää ympäröivälle kudokselle oikeita signaaleja. Implantin pitää hylkiä epäspesifistä sitoutumista mutta toisaalta edistää elimistön ja implanttipinnan välistä kiinnittymistä sekä solujen kasvua. Muussa tapauksessa elimistö saattaa kohdistaa implantaattiin puolustusmekanismin, jossa implantaatti koteloituu elimistön sisään jääväksi kapseliksi. Tämä voi puolestaan aiheuttaa esimerkiksi jatkuvia tulehdusreaktioita. [55]

Yksinkertaisimmillaan implanttimateriaalilta saatetaan vaatia kykyä vastustaa biologisten molekyylien tarttumista implantin pinnalle. Tätä ominaisuutta voidaan parantaa päällystämällä implantin pinta proteiiniadsorptiota estävällä ohutkalvolla. Tällä tavoin esimerkiksi verisuonissa käytettävien stenttien pinnat saadaan pysymään puhtaina, mikä estää verihiutaleiden paakkuuntumista. [55, s. 1616–1623] Tarttumista estävä kalvo voidaan toteuttaa muun muassa päällystämällä ruostumattoman teräksen pinta PEG-ketjuja sisältävillä silaaneilla [63] tai liittämällä pinnalla olevaan silaanikerrokseen hyaluroni-happoa [67].

Monissa implanttisovelluksissa pinnalta vaaditaan kuitenkin muutakin kuin pelkkää puhtaana pysymistä. Usein implantin halutaan rakentuvan osaksi ympäröivää biologista kokonaisuutta. Tällöin on erityisen tärkeää, että implantaatti ei kapseloidu, vaan se toimii kasvualustana pinnan läheisyydessä oleville soluille. Solujen ja pinnan välistä kiinnittymistä voidaan ohjata päällystämällä implantin pinta funktionaalisella silaanikerroksella, johon edelleen liitetään solujen kasvua ohjaavia proteiineja tai peptidejä. Tyypillisin solujen tarttumista ohjaava peptidi on arginiini-

glysiini-asparagiinihappo (RGD), jota voidaan liittää epäorgaanisen materiaalin pinnalle esimerkiksi aminopääteisten silaanien välityksellä tai käyttämällä muita sopivia linkkerimolekyylejä [68]. Implantin pinnan on rakennuttava osaksi biologista ympäristöä suhteellisen nopeasti, sillä parhaatkin epäspesifistä sitoutumista estävät pinnat säilyvät elimistössä toimintakykyisinä vain muutamia kuukausia. Tämän jälkeen hallittua sitoutumista edistävät molekyylit eivät enää pysty ohjaamaan pinnalle uusia soluja. Näin ollen onkin tärkeää optimoida epäspesifistä sitoutumista estävien ja toivottua sitoutumista edistävien signaalien määrää implantin pinnalla. [55] Eräs vaihtoehto tähän optimointiin ovat seossilaanipinnat, joissa alkuperäisen silaanikalvon rakennetta muuttamalla voidaan vaikuttaa varsinaisten biofunktionaalisten molekyylien pintatiheyteen ja pinnan aktiivisuuteen.

Nykyään implanttipintoja voidaan käyttää myös lääkeaineiden paikalliseen ja hallittuun vapauttamiseen. Implanttimateriaalin pintaan sidotut lääkkeet päätyvät vapautuessaan juuri oikealle alueelle, jolloin ne edistävät implantin ja kudoksen välisen rajapinnan parantumista mahdollisimman tehokkaasti. Samalla kohdennettu lääkitys vähentää muulle elimistölle aiheutuvia sivuvaikutuksia. Lääkeaineiden vapautumista on hyödynnetty etenkin stenteissä, mikä on vähentänyt stenttien ja suonten uudelleentukkeutumista (engl. *Restenosis*) sekä uusintaleikkausten tarvetta merkittävästi. [69] Esimerkiksi Joung *et al.* [70] ovat tutkineet ruostumattomasta teräksestä valmistettuja stenttejä, joiden pinta on aluksi päällystetty heksametyylidisilaanilla. Tämän jälkeen pintaan on sidottu akryylihapon välityksellä estrogeenia, jonka tiedetään vähentävän verisuonten ahtautumista. Tutkimuksessa estrogeeniä pystyttiin vapauttamaan *in vitro* -olosuhteissa tasaisella nopeudella kahden viikon ajan. Eri-tyisen merkittävää oli, että vapautuminen tapahtui tasaisella nopeudella myös seurantajakson alussa. Tällöin lääkettä säästyi pitkäaikaiseen vapautumiseen eikä lääke aiheuttanut voimakasta yliannostuspurkausta heti implantin käyttöönoton jälkeen.

Antureiden ja implanttien lisäksi itsejärjestyviä ohutkalvoja voidaan soveltaa esimerkiksi biologisissa tutkimus- ja kasvatusalustoissa. Silaanien avulla saadaan muokattua pinnan ominaisuuksia, jonka jälkeen pintaan voidaan liittää tutkimuksen kohteena olevia biomolekyylejä. [3, 71] Itsejärjestyviä silaanikerroksia käytetään myös sähkökemiassa elektrodien pinnoittamiseen. Orgaanisen pinnoitteen avulla voidaan parantaa elektrodien selektiivisyyttä, sensitiivisyyttä ja kemiallista kestävyyttä. Lisäksi silaanikerros voi suojata elektrodia vieraiden aineiden tarttumiselta tai toimia linkkerinä elektrodiin kiinnitettävälle molekyyleille. [72, s. 295–307]

3 TERÄSPINNAN SÄHKÖKEMIALLINEN KÄSITTELY

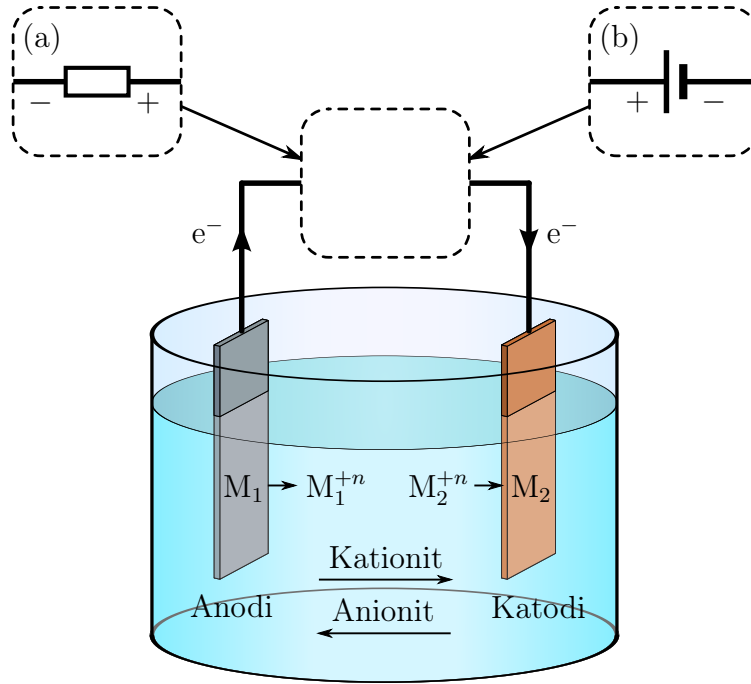
Jotta ruostumatonta terästä olisi mahdollista hyödyntää esimerkiksi elintarvikekäytössä tai elimistöön asennettavina implantteina, on teräksen pinnan oltava puhdas ja kemialliselta koostumukseltaan hyvin määritelty. Perinteiset mekaaniset puhdistus- ja kiillotusmenetelmät kuten valssaus tai hionta eivät kuitenkaan takaa riittävän hyvää lopputulosta. Mekaaninen työstö jättää teräksen pinnalle epäpuhtauksia, jotka voivat irrota ja liueta lopulliseen käyttöympäristöön. Lisäksi työstö aiheuttaa metallin pintaan jännityksiä, jotka voivat vaurioittaa passiivikerrosta ja näin vapauttaa oksidikerroksen alla olevia biologisille systeemeille vaarallisia alkuaineita, kuten nikkeliä. [73–75]

Biologisessa ympäristössä, jossa teräspinnalta saatetaan vaatia esimerkiksi sileyttä, puhtautta ja hyvää korroosionkestävyyttä, teräskappale voidaan viimeistellä sähkökemiallisin menetelmin. Teräksen kiillotukseen ja puhdistukseen käytetään tällöin elektrolyyttistä kiillotusta (engl. *Electropolishing, EP*), kun taas hyvin määritellyn passiivikalvon muodostamisessa hyödynnetään sähkökemiallista passivointia (engl. *Electrochemical Passivation, EC*). [74, 76]

3.1 Sähkökemiallisen kennon toiminta

Sähkökemiaan liittyvät prosessit, kuten kiillotus ja passivointi, suoritetaan yleensä sähkökemiallisessa kennossa, joka koostuu vähintään kahdesta elektrodista sekä elektrolyyttiliuoksesta. Lisäksi systeemiin on tilanteen mukaan liitettävä joko ulkoinen kuormitusvastus tai ulkoinen virta- tai jännitelähde (kuva 3.1). Kuormitusvastuksen tapauksessa kyseessä on galvaaninen kenno, jossa kemiallinen energia muuntuu spontaanisti sähköenergiaksi pienentäen samalla systeemin Gibbsin vapaaenergiaa. Ulkoisen virta- tai jännitelähteen kohdalla puhutaan puolestaan elektrolyysikennosta, jossa lähteen tuottama potentiaaliero kasvattaa systeemin vapaaenergiaa. [77, s. 17, 72, s. 20] Kennossa olevien elektrodien nimeäminen perustuu niillä tapahtuviin kemiallisiin reaktioihin, joissa elektrodimateriaali ja elektrolyytti vaihtavat elektroneja ja ioneja. Anodilla tapahtuu hapettuminen, jossa elektrodi luovuttaa elektroneja, eli reaktio kulkee suuntaan





Kuva 3.1: Periaatekuva sähkökemiallisen kennon toiminnasta. Elektrolyyttiin upotetut elektrodit yhdistävään virtapiiriin voidaan asettaa joko ulkoinen kuormitusvastus (a) tai ulkoinen teholähde (b). Tällöin saadaan aikaan vastaavasti joko galvaaninen kenno tai elektrolyysikkenno. Kuvaan on merkitty eri elektrodeilla tapahtuvat hapetus-pelkistysreaktiot sekä elektrolyytissä olevien ionien kulkusuunnat.

Vastaavasti katodilla havaitaan samaan aikaan pelkistymisreaktio, jossa elektrodi vastaanottaa elektroneja, eli reaktio etenee suuntaan

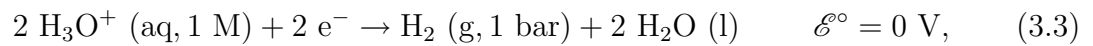


Edellä olevissa reaktioyhtälöissä M_i on elektrodimetallin neutraali atomi ja M_i^{+n} positiivinen ioni, jonka varaus on n kertaa alkeisvaraus. [78, s. 462–464]

Galvaanisessa kennossa eri materiaaleista valmistettujen tai eri konsentraatiolla oleviin elektrolyyttiliuoksiin upotettujen elektrodien välille syntyy sähkömotorinen voima, jota kutsutaan kennon potentiaaliksi \mathcal{E} . Potentiaali syntyy elektrodien yhteisvaikutuksesta, mutta kennon toimintaa voidaan tarkastella myös yksittäisellä elektrodilla tapahtuvan puolireaktion näkökulmasta. [78, s. 464–479] Elektrolyyttiin upotetun elektrodin ja varsinaisen elektrolyytin välillä vallitsee elektronien epätasapaino, eli rajapinnan toisella puolella on elektronivajaus ja toisella puolella vastaavasti elektronylimäärä. Tämä aiheuttaa rajapinnalle potentiaaligradientin, jota kutsutaan sähköiseksi kaksoiskerrokseksi. Näistä kerroksista sisempi eli Helmholtzin kerros koostuu spesifisesti adsorboituneista ja liuenneista ioneista, kun taas ulomassa eli diffuusiokerroksessa ionien sitoutuminen on epäspesifistä. [77, s. 97, 72, s. 23] Sähköisen kaksoiskerroksen paksuus on yleensä vain muutamia nanometrejä,

mutta kerroksessa vaikuttavan sähkökentän voimakkuus saattaa olla jopa $10^8 \dots 10^9$ V/m [79, s. 5]. Tällöin kerroksen yli havaitaan noin 1...2 voltin galvaaninen potentiaaliero, jota kutsutaan kyseisen elektrodin sähkökemialliseksi potentiaaliksi [77, s. 98].

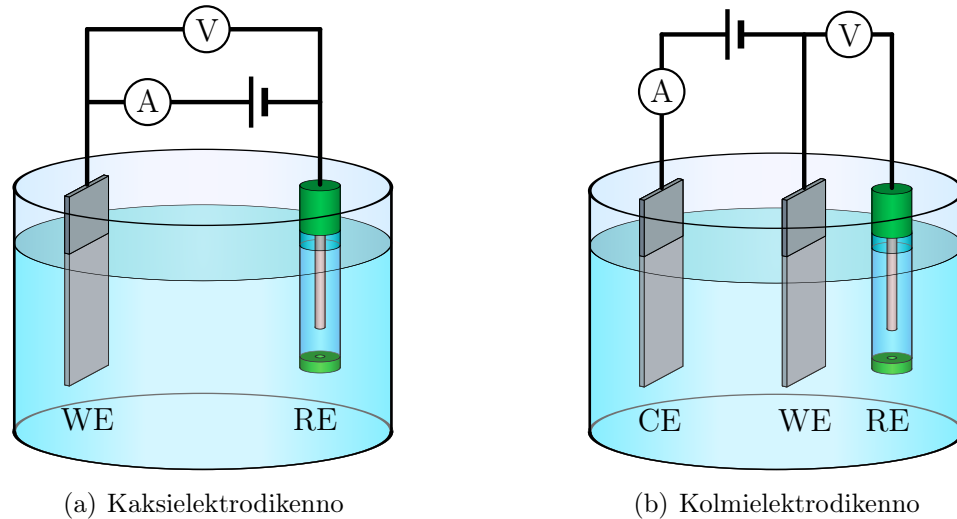
Yksittäisen elektrodin potentiaalille ei voida määrittää absoluuttista arvoa, vaan kyseessä on aina potentiaaliero toiseen elektrodiin verrattuna. Vertailun helpottamiseksi elektrodien potentiaaleille on sovittu nollakohta, jonka suuruudeksi on valittu standardivetyelektrodin (engl. *Standard Hydrogen Electrode, SHE*) pelkistyspotentiaali. [78, s. 464–479] Standardivetyelektrodissa yhden baarin paineinen vetykaasu kuplitetaan inertin platinaelektrodin päälle 25 °C:n lämpötilassa liuoksen oksoniumionikonsentraation ollessa 1 mol/dm³. Tällöin elektrodin pinnalla tapahtuu vetyä pelkistävä puolireaktio



joka antaa vertailukohdan muille standardiolosuhteissa mitatuille potentiaaleille. Kaavassa M on liuoksen molaarisuus ja kennopotentiaalin yläindeksi ° tarkoittaa potentiaalia normaaliolosuhteissa. [80, s. 659] Vetyelektrodin käyttö on kuitenkin hankalaa, joten yleensä se korvataan esimerkiksi saturoidulla kalomelielektrodilla tai hopea–hopeakloridi-elektrodilla, kuten on tehty tässä työssä tarkastelluissa tutkimuksissa.

Vertaamalla eri aineiden pelkistyspotentiaaleja vedyn tai muun tunnetun referenssielektrodin potentiaaliin voidaan muodostaa materiaalien sähkökemiallinen jännitesarja. Galvaanisessa kennossa katodina eli pelkistyvästä elektrodina toimii aina jännitesarjassa korkeammalla oleva jalompi materiaali, kun taas sarjassa alempana oleva elektrodi hapettuu. Myös kennon potentiaali standardiolosuhteissa voidaan määrittää laskemalla jännitesarjassa olevien puolireaktioiden tuottamien potentiaalien erotus. [78, s. 466–468] Elektrolyysikennossa elektrodeilla tapahtuvia reaktioita voidaan puolestaan ohjata kytkemällä elektrodien välille ulkoinen virta- tai jännitelähde. Jos lähteen jännitteeksi valitaan kennon luontaista potentiaalia suurempi vastakkaissuuntainen jännite, saadaan sähkövirran suunta kennossa vaihdettua. Tällöin jalompi elektrodi toimii hapettuvana anodina, kun taas epäjalompi elektrodi pelkistyy katodisesti.

Yleensä elektrolyysiin liittyvän tutkimuksen kiinnostava osuus tapahtuu vain toisella elektrodilla, josta käytetään nimitystä työelektrodi (engl. *Working Electrode, WE*). Tällöin suljetun virtapiirin luomiseen ja potentiaalitason nollakohdan määrittämiseen tarvitaan jokin tunnetulla potentiaalilla toimiva, likimain ideaalisesti käyttäytyvä referenssielektrodi (engl. *Reference Electrode, RE*). Tällaisen kaksielektrodisen elektrolyysikennon rakennetta on hahmoteltu kuvassa 3.2(a). Suurilla elektro-



(a) Kaksielektrodikkenno

(b) Kolmielektrodikkenno

Kuva 3.2: Periaatekuva sähkökemiassa käytettävästä elektrolyysikennosta kahden (a) ja kolmen (b) elektrodin tapauksessa. Mukailtu teoksesta [72, s. 24].

lyysivirroilla ongelmaksi muodostuu kuitenkin elektrolyytin sisäinen resistanssi R_S , joka Ohmin lain mukaisesti aiheuttaa virtapiiriin jännitehäviön

$$U_S = iR_S, \quad (3.4)$$

missä i on kennon läpi kulkeva virta. Ongelma voidaan välttää käyttämällä kuvan 3.2(b) kaltaista kolmielektrodikennoa, johon on lisätty työ- ja referenssielektrodien lisäksi erillinen vastaelektrodi (engl. *Counter Electrode, CE*). [72, s. 23–24]

Kolmielektrodikennossa vastaelektrodi toimii nieluna, jonka kautta suurin osa työelektrodin läpäisevästä virrasta kulkee. Tällöin työ- ja referenssielektrodien välinen virta pienenee voimakkaasti, mikä vähentää kaavan (3.4) ilmaisemaa liuoksessa tapahtuvaa jännitehäviötä. Häviötä voidaan pienentää myös sijoittamalla työ- ja referenssielektrodi mahdollisimman lähelle toisiaan. [72, s. 24] Elektrodien toimintaa voidaan ohjata esimerkiksi potentiostaatilla, joka mittaa ja säätää työelektrodin läpi kulkevaa virtaa sekä työ- ja referenssielektrodien välillä olevaa jännitettä.

3.2 Elektrolyyttinen kiillotus

Elektrolyyttinen kiillotus on sähkökemian perustuva menetelmä, jota voidaan käyttää mekaanisesti muokatun teräspinnan viimeistelyyn. Menetelmällä voidaan vähentää pinnan mikrokarheutta, poistaa pinnalle jääneitä epäpuhtauksia ja vaikuttaa pinnalle syntyvän oksidikerroksen koostumukseen. Kiillotus voidaan suorittaa myös monimutkaisen muotoisille tai hauraille kappaleille, sillä työ ei vaadi mekaanista kosketusta kappaleeseen. Näin ollen elektrolyyttinen kiillotus onkin tärkeä pintakäsittelymenetelmä esimerkiksi lääketieteellisissä, biologisissa ja elintarvikkeisiin liittyvissä

sovelluksissa. [73, 74, 81, s. 2–3]

Kiillotus toteutetaan elektrolyysikennossa, jossa elektrolyytinä käytetään esimerkiksi väkevää fosforihappoa tai fosforihapon ja rikkihapon seosta [73, s. 649, 81, s. 7]. Kiillotettava kappale kytketään kennon anodiksi, jolloin elektrodeihin syötettävä tasavirta aiheuttaa kappaleen pinnalla anodista liukenemista. Liukenemisen tuloksena pinnalla olevat 0,01...1 mikrometrin epätasaisuudet häviävät ja pinta muuttuu sileämmäksi. Samalla liukeneminen poistaa pinnalla olleen ilmakehän vaikutuksesta syntyneen passiivikalvon muodostaen tilalle uuden kemiallisesti homogeenisemmän oksidikerroksen. [73, s. 648]

Elektrolyyttisesti kiillotetun pinnan laatuun voidaan vaikuttaa säätämällä kiillotusparametreja, kuten elektrolyytin koostumusta ja lämpötilaa, elektrolyysikennon geometriaa sekä kiillotusaikaa [74, 82]. Yleisesti ottaen pidempi aika tuottaa sileämmän pinnan. Kiillotus kuitenkin poistaa materiaalia eri nopeudella eri kideetasoilta, joten liian pitkä kiillotusaika aiheuttaa kiteiden välille teräviä askelmia [73]. Lisäksi joissain tapauksissa kiillotusaikaa on rajoitettava mittatarkkuuden säilyttämiseksi, sillä kiillotus pyöristää kappaleen särmiä [81, s. 4].

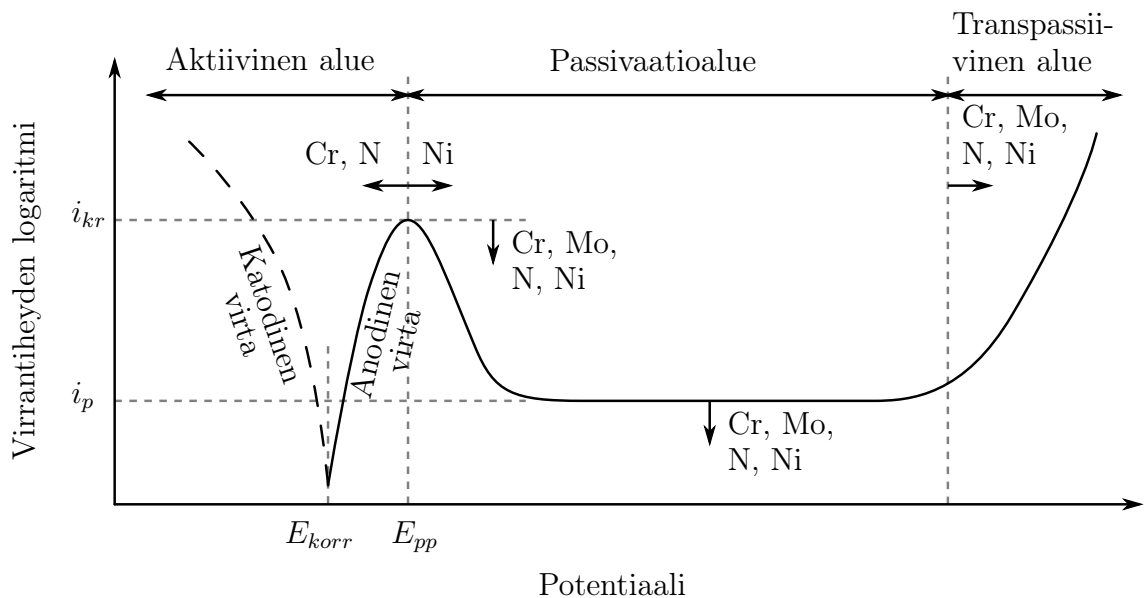
Kiillotuksessa havaitaan tyypillisesti preferentiaalista liukenemista, eli jotkin teräksen alkuaineet liukenevat huomattavasti muita voimakkaammin. Tyypillisiä voimakkaasti liukenevia alkuaineita ovat rauta ja nikkeli, kun taas kromi liukenee selvästi heikommin. Tästä syystä kiillotetulla teräspinnalla havaitaan yleensä runsaasti kromia sisältävä oksidikalvo. [74] Elektrolyyttinen kiillotus jättää pinnalle myös elektrolyytistä peräisin olevia fosforin oksideja, jotka voidaan poistaa esimerkiksi happokäsittelyllä [73] tai tässä työssä käytetyllä sähkökemiallisella pelkistyksellä.

3.3 Teräspinnan anodinen passivoituminen ja polarisaatiomittaus

Kappaleessa 2.1.3 kuvattiin lyhyesti ruostumattomille teräksille tyypillistä ilmiötä, jossa teräksen pinnalle muodostuu hapettumiselta suojaava passiivikalvo. Usein passiivisuudella ei kuitenkaan tarkoiteta tällaista kuivissa olosuhteissa spontaanisti syntynyttä kalvoa, vaan passiivisuus viittaa elektrolyyttiliuoksessa olevan metallin anodiseen passiivisuuteen. Tällöin metallin ja liuoksen välillä vallitsee dynaaminen tasapaino, jossa passiivikalvon paksuus ei juurikaan muutu, ja lisäksi metallin liukeneminen on hyvin vähäistä. [25, s. 11] Tällainen tila voidaan saavuttaa sähkökemiallisella passivoinnilla, jossa anodinen potentiaali tuottaa teräksen pinnalle metallioksidoista ja hydroksyyliyhdistä koostuvan suojaavan kalvon. Passivoinnin toimintaperiaate on lähellä elektrolyyttistä kiillotusta, mutta passivoinnissa käytettävät elektrolyytit ovat laimeampia ja virrantiheydet pienempiä, jolloin metallin liukeneminen on vähäisempää.

Ruostumattoman teräksen pinnalle muodostuvan passiivikalvon rakenne riippuu teräksen alkuainekoostumuksen lisäksi esimerkiksi käytettävästä elektrolyytistä, lämpötilasta, passivointiajasta, pH:sta sekä anodisen potentiaalin suuruudesta [25, s. 12, 83, s. 223, 84]. Passiivikalvoa voidaan kuvata kaksikerrosrakenteena, jossa kalvon sisempi osa koostuu pääasiassa metallioksidoista, kun taas lähempänä liuosrajapintaa oleva kerros sisältää runsaasti metallihydroksidoja. Molybdeeniseostetun austeniittisen teräksen (AISI 316) tapauksessa oksidikerroksessa havaitaan huomattavaa kromin rikastumista, sillä rauta ja nikkeli liukenevat preferentiaalisesti. [76] Myös molybdeenilla on merkittävä osuus passiivikalvon muodostumisessa, sillä molybdeeni stabiloi kalvoa ja nopeuttaa kalvoon syntyneiden vaurioiden korjautumista. Lisäksi molybdeeni kasvattaa passiivikalvossa olevan kromin määrää. [83] AISI 316 -teräksen tapauksessa passiivikalvo koostuu pääasiassa kromin oksidoista ja hydroksidoista, kun taas kalvoon jäänyt rauta on lähes kokonaan metallisessa muodossa. Tämä onkin merkittävä ero ilmakehässä muodostuneen ja sähkökemiallisesti tuotetun passiivikalvon välillä, sillä ilmakehähapetuksessa passiivikalvo sisältää sekä kromia että rautaa hapettuneessa muodossa. [76]

Passivointiin soveltuvan potentiaalin suuruus voidaan määrittää mittaamalla kyseiselle materiaalille kuvan 3.3 kaltainen polarisaatiokäyrä. Mittauksessa työelektrodiksi kytketyn kappaleen potentiaalia muutetaan hitaasti katodiselta alueelta anodiselle tarkkaillen samalla näytteen läpi kulkevaa virrantiheyttä. Aluksi näytteen läpi kulkee pelkistävä katodinen virta, jonka suunta kuitenkin muuttuu anodiseksi näyt-



Kuva 3.3: Ruostumattomille teräksille tyypillinen polarisaatiokäyrä, jossa havaitaan laajalle potentiaalivälille ulottuva passivaatioalue. Kuvaan on merkitty AISI 316L -teräksen sisältämien seosaineiden vaikutus käyrän muotoon. [85, 86, s. 72, 87, s. 340]

teelle ominaisen korroosipotentiaalin (E_{korrr}) kohdalla. Mikäli tutkittavalla materiaalilla on taipumusta passiivisuuteen, havaitaan anodisessa virrassa tämän jälkeen selvä maksimi eli kriittinen virrantiheys (i_{kr}), jonka jälkeen virta alkaa jälleen laskea potentiaalia edelleen kasvatettaessa. Potentiaalia, jolla kriittinen virrantiheys saavutetaan, kutsutaan passivaatiopotentiaaliksi (E_{pp}). Passivaatiopotentiaalia seuraava virrantiheyden pieneneminen muodostaa polarisaatiokäyrään leveän passivaatioalueen, jossa näytteen läpi kulkeva passivaatiovirrantiheys (i_p) säilyy likimain vakiona. Tällä alueella passivoituminen aiheutuu teräksen pintaan korroosioreaktion tai elektrolyyttiin liuenneiden korroosiotuotteiden reagoinnin kautta muodostuvasta kalvosta, joka hidastaa tai jopa pysäyttää korroosion jatkumisen [88, s. 90]. Potentiaalia edelleen kasvatettaessa päädytään transpassiiviselle alueelle, jossa elektrolyysivirta jälleen kasvaa voimakkaasti. Virran kasvu on seurausta sekä passiivikerroksen anodisesta liukenemisestä että hapen muodostumisesta elektrolyytissä [88, s. 91].

Mikäli näytteelle halutaan muodostaa suojaava passiivikalvo, on sähkökemiallisen passivoinnin potentiaali siis valittava polarisaatiokäyrän passivaatioalueelta. Passiivikalvon rakenteeseen vaikuttaa kuitenkin myös se, mistä kohtaa passivaatioaluetta potentiaali valitaan. Sopivalla valinnalla voidaan vaikuttaa esimerkiksi tiettyjen alkuaineiden preferentiaaliseen liukenemiseen, jolloin kalvon koostumuksesta saadaan halutunkaltainen [87]. Lisäksi passivointipotentiaalin kasvattaminen vähentää kalvossa olevien hydroksyyliiryhmien määrää korvaten ne metallioksidoilla [89, 90]. Suurilla potentiaaleilla myös kalvossa olevien epäpuhtauksien, kuten elektrolyytistä peräisin olevien anionien määrä kasvaa [91, s. 479].

4 RÖNTGENVIRITTEINEN FOTOELEKTRONISPEKTROSKOPIA

Suurin osa eri materiaalien vuorovaikutuksista tapahtuu pintojen välityksellä. Näiden ilmiöiden systemaattinen tutkimus vaatii menetelmiä, joilla voidaan määrittää pinnan uloimpien atomikerrosten rakennetta, alkuainejakaumaa ja kemiallista koostumusta ilman sisäfaasista aiheutuvia häiriötekijöitä. Eräs vaihtoehto vaaditun pintaherkkyuden aikaansaamiseen ovat erilaiset elektronispektroskooppiset menetelmät, kuten Auger-elektronispektroskopia (engl. *Auger Electron Spectroscopy, AES*) sekä tässä työssä lähemmin tarkasteltava röntgenviritteinen fotoelektronispektroskopia (engl. *X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS*). Molemmissa menetelmissä pintaherkkyys perustuu materiaalin sisällä etenevien elektronien lyhyeen epäelastiseen vapaamatkaan ja elektronivuon nopeaan vaimenemiseen kasvavan pakosyvyyden funktiona.

XPS-menetelmässä virittävänä säteilynä käytetään tyypillisesti pehmeitä röntgensäteitä, joiden energia on alle 1,5 keV. Säteily tuotetaan joko röntgenputkella tai synkrotronilla. Synkrotronisäteilyn tapauksessa virittävänä säteilynä voidaan käyttää röntgensäteilyn lisäksi myös ultraviolettisäteilyä, jolloin menetelmästä saatetaan käyttää pelkkää fotoelektronispektroskopia-nimitystä (engl. *Photoelectron Spectroscopy, PES*).

4.1 Historia

Tärkein XPS-laitteiston toimintaan liittyvä tekijä on valosähköinen ilmiö, joka löydettiin vuonna 1887. Saksalainen fyysikko Heinrich Hertz tutki tuolloin varattujen kappaleiden välillä tapahtuvan kipinäpurkauksen tuottamia sähkömagneettisia aaltoja. Hertz havaitsi, että purkaus saattoi tapahtua normaalia suuremman raon yli, mikäli kohdetta samalla valaistiin. Hertzin havainto pystyttiin selittämään teoreettisesti vuonna 1905, kun Albert Einstein julkaisi *Annalen der Physik*issä [92] Max Planckin kvanttiteoriaan perustuvan selityksen valosähköiselle ilmiölle. [93, s. 128, 94]

Einsteinin mukaan valokvantin eli fotonin energia on yhtä suuri kuin valaistavasta materiaalista emittoituvan fotoelektronin sidosenergian ja kineettisen energian summa. Ensimmäisten joukossa tätä teoriaa hyödynsi Cambridgessä työskennellyt P. D. Innes, joka tutki vuonna 1907 erilaisia metallinäytteitä kohdistamalla niihin

röntgenputken emittoimaa säteilyä. Innes ohjasi säteilyn vaikutuksesta irronneet elektronit Helmholtzin keloilla synnytettyyn magneettikenttään, jossa erilaisella kineettisellä energialla liikkuvat elektronit ohjautuivat erilaisille radoille. Elektronien detektointiin Innes käytti valokuvauslevyä, johon piirtyi eri energioita vastaavat intensiteettimaksimit. Ensimmäiset XPS-spektrit oli siis mitattu. [95, s. 139, 96, s. 2]

Elastisesti sironneisiin fotoelektroneihin perustuva spektroskopia ei kuitenkaan saavuttanut suurta menestystä, sillä elektronien vapaamatka ilmanpaineessa tai huonolaatuisessa tyhjiössä on erittäin lyhyt, ja siksi suurin osa elektroneista menetti energiansa ennen kuin ne ehdittiin mitata. [94] XPS-laitteistojen kehitys olikin 1900-luvun alkupuolella lähinnä ilmiön teoreettista mallintamista sekä laitteistoon liittyvien komponenttien kehittelyä – suunniteltiin herkempiä ja resoluutioltaan parempia energia-analysointilaitteita sekä monokromaattisia fotonilähteitä. Eräs merkittävä tekijä fotoelektronispektroskopian kehittymisessä oli tyhjiötekniikan kehittyminen [95, s. 140]. Erityisesti diffuusiopumppujen kehitys 1930-luvulla ja turbomolekyylipumpun keksiminen 1957 mahdollistivat XPS:n vaatimat tyhjiöolosuhteet [97].

Varsinainen XPS-tutkimuksen läpimurto tapahtui 1950-luvun puolivälissä, kun Uppsalan yliopistossa työskentelevä Kai Siegbahn rakensi ensimmäisen nykyaikaisen XPS-laitteiston. Mittauksissa pystyttiin nyt ensimmäistä kertaa havaitsemaan hyvin kapeat ja terävät intensiteettimaksimit, jotka aiheutuivat näytteestä elastisesti sironneista elektroneista. [94] Lisäksi tutkijat huomasivat, että kunkin alkuaineen emittoimien fotoelektronien kineettinen energia muuttui hieman sen mukaan, millaisessa kemiallisessa ympäristössä ne olivat. Tästä ilmiöstä on peräisin myös fotoelektronispektroskopian alkuperäinen ja vieläkin XPS-nimen rinnalla kulkeva nimitys ESCA (engl. *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*). [98, s. 298]

Nykyään fotoelektronispektroskopia on tärkein menetelmä esimerkiksi kemialliseen analyysiin, mikroelektroniikkaan, heterogeeniseen katalyysiin ja polymeereihin liittyvässä pintatutkimuksessa. XPS-menetelmään liittyvät laitteistot, kuten monikanava-analysointilaitteet, monokromaattiset säteilylähteet ja synkrotronisäteilyn käyttö ovat kehittyneet valtavasti viime vuosikymmeninä. Myös spektrien kvantitatiivisen analysoinnin mahdollistavat matemaattiset apuvälineet ovat kehittyneet nopeasti tehokkaiden tietokoneiden myötä. [98, s. 299]

4.2 Toimintaperiaate

4.2.1 Fotoelektroniemissio

Fotoelektronispektroskopiassa tutkittavaan näytteeseen kohdistetaan pehmeää monokromaattista röntgensäteilyä, joka tunkeutuu muutamien mikrometrien syvyydelle näytteen pinnasta [99, s. 10]. Planckin kvanttimallin mukaan säteilykvantit

kuljettavat mukanaan energiaa

$$E = h\nu, \quad (4.1)$$

missä h on Planckin vakio ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js) ja ν on röntgenlähteen tuottaman säteilyn taajuus. Säteilyn osuessa metallipintaan röntgenkvanttien ja näytteen kuori- ja valenssielektronien välille saattaa syntyä vuorovaikutus, jossa kvantti luovuttaa energiansa elektronille. Jos kvantin energia on riittävä eli käytännössä suurempi kuin elektronin sidosenergia, tapahtuu atomin ionisoituminen ja atomista irtoaa niin sanottu fotoelektroni. Kokonaisuutena tapahtumaa kutsutaan valosähköiseksi ilmiöksi. [100, s. 362–364]

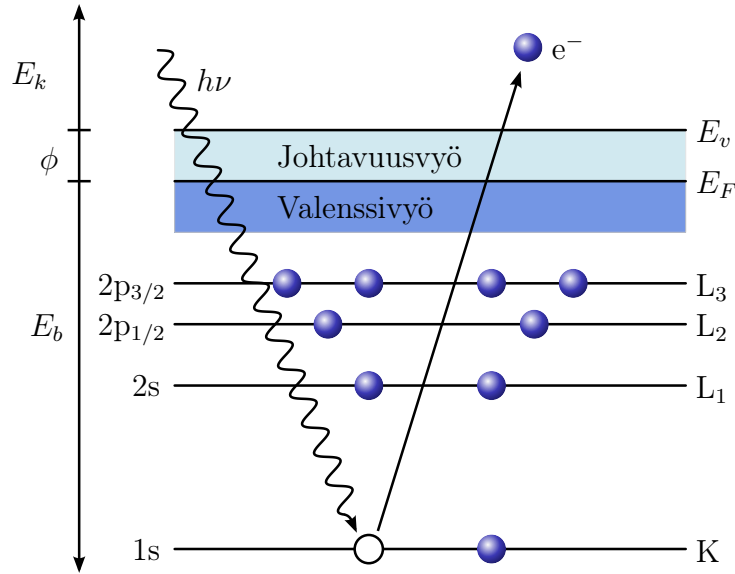
Kaikki näytteeseen osuvat säteilykvantit eli fotonit eivät kuitenkaan aiheuta ionisaatioon johtavaa vuorovaikutusta. Fotonin ja elektronin välisen vuorovaikutuksen todennäköisyyttä kuvataan suurella vuorovaikutusala (engl. *Cross-Section*, σ) [101]. Vuorovaikutusalaan vaikuttavat atomin järjestysluku, elektronin kvanttitila eli se, millä orbitaalilla elektroni sijaitsee sekä elektronin sidosenergian ja fotonin energian erotus. Vuorovaikutusala on yleensä sitä suurempi, mitä pienempi on elektronien sidosenergian ja fotonin energian välinen ero. Yleisesti ottaen vuorovaikutusala kasvaa myös atomin järjestysluvun kasvaessa, mikä selittää esimerkiksi sen, että XPS-menetelmällä ei voida havaita kaikkein keveimpiä alkuaineita, kuten vetyä. [102, s. 36–37]

Atomeissa elektronitilat ovat kvantittuneet eli jokaista elektronia vastaa tietty alkuaineesta ja tilan kvanttiluvuista riippuva karakteristinen sidosenergia E_b . Energian säilymislain ja kuvan 4.1 avulla voidaan päätellä elektronin sidosenergian ja fotoionisaatioissa saadun kineettisen energian välille yhteys

$$E_k = h\nu - E_b - \phi, \quad (4.2)$$

missä ϕ on työfunktio eli näytteen Fermi-tason (E_F) ja vakuumitason (E_v) välinen energiaero. Mittaamalla näytteestä irtoavien elektronien kineettisen energian jakautuma eli XPS-spektri voidaan siis päätellä elektronin alkutilan energia ja sitä kautta alkuaine, josta elektroni on alun perin irronnut. [103, s. 7]

Kaavassa (4.2) esiintyvä termi E_b ei kuitenkaan tarkkaan ottaen vastaa fotoelektronin todellista sidosenergiaa eli atomiorbitaalien energiaa, vaan elektroniemisprosessiin liittyvät myös useat alku- ja lopputilaefektit. Näillä viitataan ilmiöihin, jotka vaikuttavat emittoituvan fotoelektronin kineettiseen energiaan joko ennen emissioprosessia tai välittömästi emission tapahduttua. Alkutilaefekteistä merkittävien ja samalla XPS-menetelmän käytettävyyden kannalta oleellisin on sidosenergiasa havaittava kemiallinen siirtymä. Siirtymä aiheutuu, kun atomi sitoutuu ioni- tai kovalenttisella sidoksella toisen alkuaineen atomiin. Sitoutumisen tuloksena atomille kokonaan tai osittain kuuluvien valenssielektronien määrä saattaa joko pienentyä



Kuva 4.1: Fotoionisaation periaate. Sähkömagneettisen säteilyn kvantti $h\nu$ luovuttaa energiansa elektronille, joka siirtyy energiatasokaaviossa vakuumitason yläpuolelle eli poistuu isäntäatomin Coulombisesta vuorovaikutuspotentiaalista. [104]

tai kasvaa. Tällöin atomin muut elektronit kokevat vastaavasti joko alkuperäistä suuremman tai pienemmän efektiivisen ydinvarauksen, mikä aiheuttaa kuoritilojen sidosenergian muuttumisen. [105, s. 181] Yleisesti ottaen kemiallinen siirtymä korreloi atomin hapetusluvun kanssa, eli hapetusluvun kasvu aiheuttaa sidosenergioiden kasvua. Tätä ominaisuutta voidaan hyödyntää, kun halutaan tunnistaa eri alkuainesten kemiallisia sidostiloja tutkittavassa näytteessä. [106, s. 53–55]

Alkutilaefektien lisäksi havaittuihin sidosenergioihin vaikuttavat myös erilaiset lopputilaefektit, joista merkittävin on atomiin jäljelle jäävien elektronien relaksaatio. Kaava (4.2) on johdettu niin sanotun Koopmanin teoreeman pohjalta, jonka perusteella elektronin sidosenergia on kuvan 4.1 mukaisesti täsmälleen sama kuin elektronin lähtötilan orbitaalienergiaa. Koopmanin teoreema siis olettaa, että atomin muut elektronit jähmettyvät alkuperäisille energiatiloilleen eivätkä vaikuta fotoelektronin poistumiseen atomista. Todellisuudessa kuoritilojen elektronit kuitenkin uudelleenjärjestyvät välittömästi elektroniemission aikana niin, että ionisoituneen atomin kokonaisenergia minimoituu. Tällöin fotoelektroni kokee pienemmän efektiivisen sidosenergian, joten se havaitaan XPS-spektrissä oletettua suuremmalla kiineettisellä energialla. Relaksaatioprosessi tapahtuu pääasiassa fotoelektronin jättämän aukon ulkopuolisilla elektronikuorilla, kun taas sisempien kuorien relaksaation merkitys on lähes olematon. Toisinaan relaksaatioprosessin aiheuttama sidosenergian muutos saattaa olla jopa voimakkaampi kuin atomin hapetusluvun perusteella määritettävä kemiallinen siirtymä. Tästä syystä kemiallisia tiloja ei voida tunnistaa pelkästään alkutilaefektien perusteella, vaan mukaan on otettava myös lopputilaefektien vaikutus. [106, s. 57]

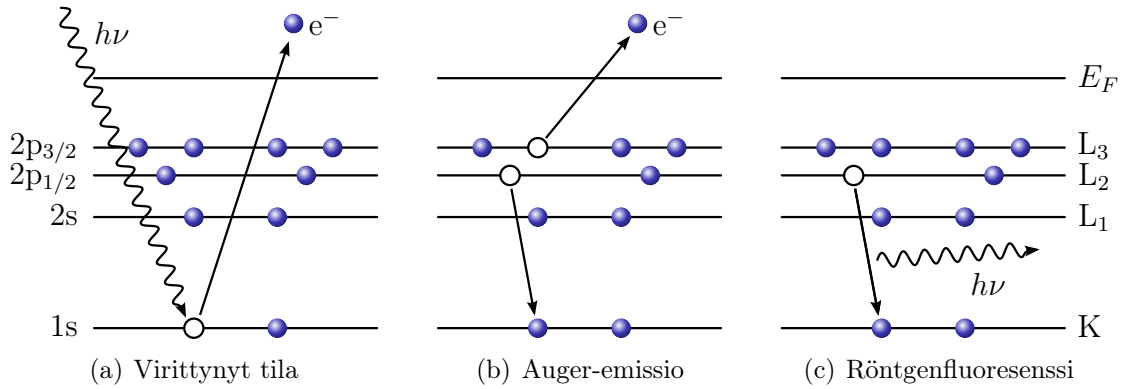
Relaksaation lisäksi muita lopputilaefektejä ovat esimerkiksi *shake-up*- ja *shake-off*-satelliittien syntyminen, joidenkin kvantttilojen jakautuminen kahdeksi tai useammaksi eri energiatilaksi (engl. *Multiplet Splitting*) [106, s. 58] sekä plasmonihäviöt [101]. *Shake-up*-ilmiö voidaan selittää sillä, että atomista emittoituva fotoelektroni luovuttaa pienen osan kineettisestä energiastaan valenssikuoren elektronille. Tällöin valenssielektroni siirtyy korkeammalle tyhjälle energiatilalle, ja fotoemissiossa syntynyt ioni jää virittyneeseen tilaan. Spektrissä tämä muutamien elektronivolttien suuruinen kineettisen energian menetys havaitaan pienenä piikkinä varsinaisen fotoelektronipiikin energiaa suuremmalla sidosenergialla. [99, s. 18–19] Koska materiaalin energiatilat ovat kvantittuneet, voi *shake-up*-prosessissa tapahtuva energiahäviö saada vain tiettyjä diskreettejä arvoja. Sen sijaan *shake-off*-prosessissa fotoelektronin luovuttama energia riittää siirtämään valenssielektronin Fermi-tason yläpuolella oleville kvantittumattomille tiloille. Tällöin energiahäviö muuttuu jatkuvaksi, ja prosessi havaitaan taustan kasvuna fotoelektronipiikkiä suuremmilla sidosenergioilla. [106, s. 76]

Energiatilojen jakautuminen puolestaan johtuu emittoituneen elektronin spin-tilasta. Jos alkuperäisellä atomilla itsellään on spin eli sillä on pariton määrä elektroneja valenssikuorellaan, voi fotoemissiossa muodostuva ioni päätyä spinin suhteen useille erilaisille lopputiloille. Nämä eri mahdollisuudet havaitaan pieninä muutoksina fotoelektronin kineettisessä energiassa. [99, s. 19]

Plasmonihäviöt syntyvät, kun emittoituva fotoelektroni törmää materiaalissa olevaan vapaaseen elektroniin. Normaalisti epäelastisesta sironnasta poiketen plasmonihäviöt ovat kuitenkin kvantittuneet, sillä elektronin kokema energiahäviö on verrannollinen materiaalin vapaaelektronikaasun oskillaatiotaajuuden monikertaan. Tällöin XPS-spektrissä havaitaan fotoelektronipiikkiä suuremmalle sidosenergialle muodostuva komponentti tai toisistaan vakioetäisyydellä oleva komponenttien sarja. Yleensä plasmonien väliset etäisyydet ovat 3...20 eV toisistaan, ja lisäksi plasmonien intensiteetti heikkenee, kun etäisyys pääpiikkiin kasvaa. [101]

4.2.2 Auger-elektroniemissio

Fotoelektroniemission mahdollisiin lopputilaefekteihin voidaan laskea myös Auger-elektronien syntyminen tutkittavassa näytteessä. Fotoelektronin poistuminen atomin sisäkuorelta jättää jälkeensä vakanssin eli aukon (kuva 4.2(a)), joka relaksaation seurauksena pyrkii täyttymään joltain ylemmältä energiatilalta tulevalta elektronilla. Elektronin siirtyessä alemmalle sidosenergialle vapautuu energiaa, joka voi purkautua joko Auger-elektroniemissiolla (kuva 4.2(b)) tai röntgenkvanttina (kuva 4.2(c)). Auger-elektronit eivät ominaisuuksiltaan eroa XPS-mittauksen perustana olevista fotoelektroneista, joten myös Auger-elektronit tuottavat oman osuutensa mitattaviin spektreihin. Sen sijaan röntgenkvantteihin voidaan käyttää erillistä tut-



Kuva 4.2: Fotoionisaation tuloksena syntyneen virittyneen tilan (a) purkautuminen joko Auger-elektronin emissiolla (b) tai röntgenfluoresenssilla (c). [104]

kimusmenetelmää eli röntgensäteilyherätteistä absorptiospektroskopiaa (engl. *X-ray Absorption Spectroscopy, XAS*). [101, 107, s. 58–59]

Auger-prosessien nimeäminen tapahtuu luettelemalla ne elektronikuoret, joilla prosessiin liittyvä vakanssi kulloinkin on. Kuvien 4.2(a) ja 4.2(b) tapauksessa kyseessä on siis KL₂L₃-transitio. Lisäksi valenssitiloille syntyviin aukkoihin voidaan viitata tunnuksella V. Auger- ja röntgenfluoresenssiprosessit kilpailevat keskenään, ja Auger-elektronien tuotto riippuu voimakkaasti atomin järjestysluvusta. KLL-transitio on hallitseva noin järjestyslukuun 30 asti ja vastaavasti LMM-transitio pysyy voimakkaana noin järjestyslukuun 90 asti. [107, s. 58–63]

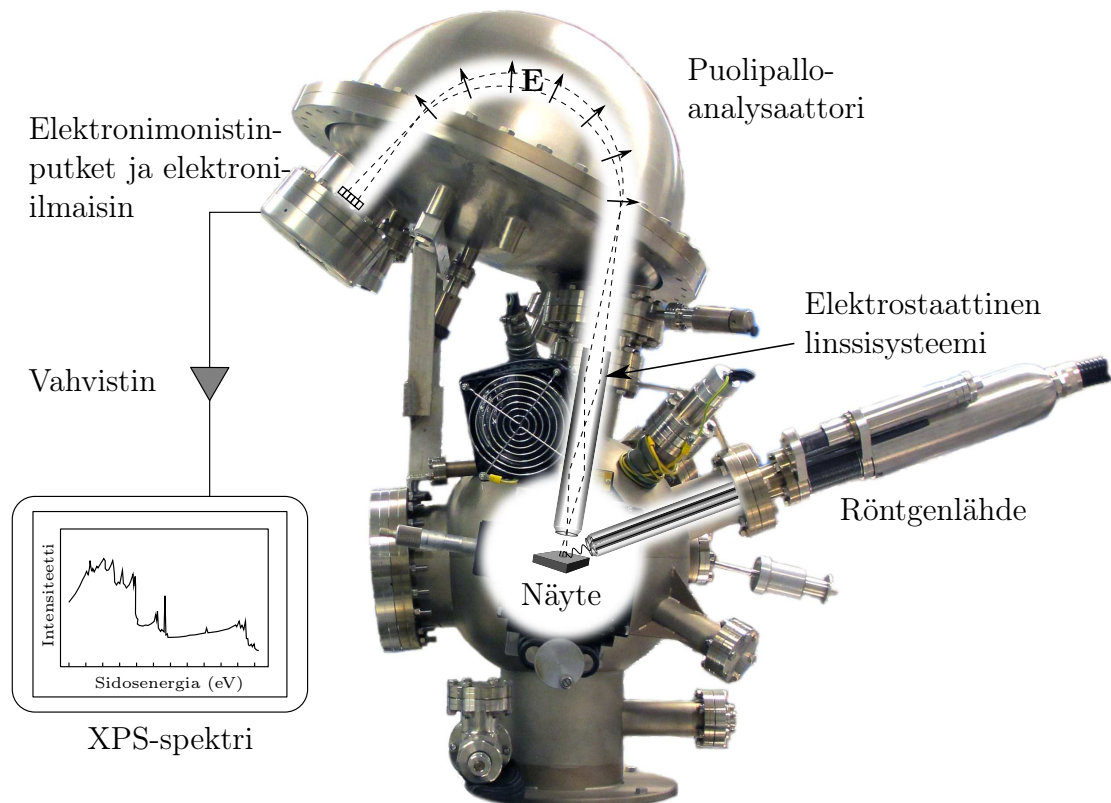
Kuvan 4.2 perusteella emittoituvien Auger-elektronien kineettinen energia määräytyy suoraan emissioon liittyvien kuoritilojen energiaerosta kaavan

$$E_k \approx E_{b_A} - E_{b_B} - E_{b_C} \quad (4.3)$$

mukaisesti, missä termit E_{b_i} kuvaavat vastaavassa järjestyksessä fotoelektroniemisiossa, viritystilän purkautumisessa ja Auger-elektronin emittoitumisessa syntyneiden aukkojen energiatiloja. Kaava antaa vain likiarvoja, sillä se ei ota huomioon esimerkiksi emissioon liittyviä relaksaatiotekijöitä. Oleellista on kuitenkin se, että toisin kuin kaava (4.2), kaava (4.3) ei sisällä virittävän säteilyn energiaan liittyvää termiä $h\nu$ eli Auger-elektronien kineettinen energia ei riipu käytettävästä säteilylähteestä. [107, s. 60] Tällöin virittävän säteilyn energiaa muuttamalla on mahdollista muuttaa fotoelektronipiikkien ja Auger-elektronipiikkien keskinäistä asemaa energia-asteikolla ja näin ollen välttää spektrien analysointia häiritseviä päällekkäisyyksiä. Tätä käytetään hyödyksi etenkin synkrotronisäteilyherätteisissä mittauksissa, joissa fotonin energiaa voidaan helposti muuttaa. Myös perinteisissä röntgenputkilaitteistoissa on tätä tarkoitusta varten usein kaksi eri materiaaleista valmistettua anodia, jotka tuottavat eri energialla olevia fotoneja (kappale 4.3.1).

4.3 Laitteisto

Kuvassa 4.3 on esimerkki XPS-mittauksiin soveltuvasta laitteistosta sekä hahmotelma laitteen toiminnasta ja tärkeimmistä komponenteista. Varsinaisen XPS-mittauksen kannalta oleellimmat osat ovat fotoelektroniemission aiheuttava röntgenlähde sekä fotoelektronien analysointiin käytettävä energia-analysaattori linssisysteimeineen ja elektronidetektoreineen. Lisäksi XPS-menetelmä asettaa vaatimuksia laitteistossa vallitsevan tyhjiön laadulle. Kuvan alareunassa oleva lieriömäinen osa onkin liitetty tyhjiöpumppuun, jolla koko laitteiston sisäpuoli voidaan pumpata ultratyhjiön (engl. *Ultra-High Vacuum, UHV*) alueelle eli alle $1,3 \cdot 10^{-8}$ millibaarin paineeseen [108]. Alhainen paine on välttämätön mittausten onnistumiselle, sillä ultratyhjiön alueella elektronin keskimääräinen vapaamatka eli peräkkäisten törmäysten väli on useita kertaluokkia laitteiston dimensiota suurempi, kun taas ilmakehän paineessa elektroni törmää kaasumolekyylisiin alle mikrometrin välein [101]. Törmäyksessä elektroni menettää osan kineettisestä energiastaan ja sitä kautta kantamansa informaation alkutilan sidosenergiasta. Yleensä toinen tärkeä syy tyhjiövaatimuksille on näytteen pysyminen puhtaana koko käsittelyn ja mittauksen ajan eli käytännössä useita tunteja. [109, s. 399] Tässä työssä tarkastelluissa mittauksissa tämä ei



Kuva 4.3: Esimerkki XPS-laitteiston rakenteesta. Katkoviivat kuvaavat näytteestä emittoituvien fotoelektronien liikeratoja linssisysteemin sekä sähkökentän E läpi. Kuvassa näkyvä mittauslaitteisto on osa kappaleessa 5.3 esiteltävää kokonaisuutta.

tosin ole välttämätön vaatimus, sillä kaikki näytteet on valmistettu *ex situ*, jolloin ne ovat altistuneet ilmakehän epäpuhtauksille eli pääasiassa hiilen ja hapen yhdisteille jo valmistusprosessin aikana. Näytteiden valmistusmenetelmät sekä käytettävät materiaalit on kuitenkin valittu niin, että ne kestävät ilmakehän vaikutusta. Epäpuhtaudet tosin häiritsevät jonkin verran tulosten analysointia ja estävät esimerkiksi stoikiometriset analyysit hiilen ja hapen osalta.

4.3.1 Säteilylähteet

Fotoelektronispektroskooppiseen laitteistoon kuuluu aina oleellisena osana fotonilähde. Tyypillisimpiä lähteitä ovat perinteiset röntgenputket, mutta nykyään tarvittava säteily voidaan tuottaa myös synkrotronilla. Seuraavissa kappaleissa on esitelty kummankin vaihtoehdon rakennetta ja fysikaalisia toimintaperiaatteita sekä laitteistoihin liittyviä etuja ja haittoja.

Röntgenputki

Kuvan 4.3 oikeassa laidassa on valosähköisen ilmiön tuottamiseen vaadittava röntgenlähde, jonka toiminta perustuu anodin emittoimaan karakteristiseen röntgensäteilyyn. Anodin ympärillä sijaitsee hehkutettava katodi, josta irtoaa termisiä elektroneja. Elektronit kiihdytetään 10...20 kilovoltin jännitteellä kohti anodia, jossa elektronit törmäysten seurauksena virittävät anodimateriaalin atomeja. Tuloksena syntyy pieniä määriä jarrutussäteilyä sekä ennen kaikkea anodin elektronitilojen relaksaatioissa emittoituvaa voimakasta karakteristista röntgensäteilyä. [101] Kaikkea viritystilojen purkautumisessa vapautuvaa energiaa ei tosin voida hyödyntää röntgensäteilynä, sillä osa relaksaatioista tapahtuu Auger-prosessin kautta [110, s. 121]. Jotta sekä Auger-elektronien että katodista irtoavien termisten elektronien kulku näytteelle voitaisiin estää, on röntgenputken päähän usein asetettu ohut, noin kaksi mikrometriä paksu säteilyä hyvin läpäisevä alumiinikalvo [103, s. 10].

Röntgenputkessa säteilyn taajuuteen ja sitä kautta röntgenkvanttien energiaan voidaan siis vaikuttaa anodimateriaalin valinnalla. XPS-laitteistoissa käytetäänkin yleensä niin sanottuja kaksoisanodilähteitä, joissa anodin kuparinen vesijäähdytetty ydin on päällystetty kahdella eri pintamateriaalilla. Tyypillisimpiä materiaaleja ovat magnesium ja alumiini, jolloin vastaavat karakteristisen säteilyn pääpiikin ($K\alpha_{1,2}$) energiat ovat 1253,6 eV ja 1486,6 eV sekä piikkien puoliarvoleveydet (engl. *Full Width at Half Maximum, FWHM*) noin 0,70 eV ja 0,85 eV. [110, s. 122] Kyseisten anodimateriaalien käyttöä puoltaa niiden $K\alpha$ -säteilyn suuri energia, joka riittää virittämään transitoita kaikista vaadittavista alkuaineista, sekä röntgenviivojen kapeus [109, s. 405]. Pääpiikkien lisäksi syntyy muita heikompia röntgensatelliitteja, kuten $K\alpha_3$, $K\alpha_4$ ja $K\beta$.

Merkinällä $K\alpha$ tarkoitetaan karakteristista säteilyä, joka syntyy, kun L-kuoren elektroni relaksoituu K-kuorella olevaan aukkoon. Vastaavasti $K\beta$ -säteilyssä relaksaatio tapahtuu M-kuorelta. Alaindeksit puolestaan kertovat elektronin lähtötilan alkuperäisellä kuorella. Esimerkiksi $K\alpha_1$:n tapauksessa elektroni on alun perin sijainnut tilalla L_3 eli toisin sanoen tilalla $2p_{3/2}$. Vastaavasti $K\alpha_2$ -säteilyä saadaan, kun relaksaatio tapahtuu L_2 - eli $2p_{1/2}$ -tilalta K-kuorelle. Karakteristisessa röntgenspektrissä havaitaan myös muita heikkoja satelliittipiikkejä ($K\alpha_{3,4,\dots}$), jotka aiheutuvat moneen kertaan virittyneiden atomien relaksaatioista. [110, s. 121–122] Näiden kaikkien röntgensatelliittien intensiteetti on kuitenkin alle kymmenen prosenttia pääpiikin eli $K\alpha_{1,2}$ -piikin intensiteetistä. Suurilla alkuainekonsentraatioilla ne saattavat tosin aiheuttaa spektrien tulkintaa häiritseviä satelliittifotoelektronipiikkejä. Satelliitit on mahdollista poistaa röntgenemissiospektristä käyttämällä esimerkiksi kvartsikidemonokromaattoria, mutta tällöin myös pääpiikin röntgensäteilyn intensiteetti laskee huomattavasti. [102, s. 33–34]

Röntgenputken hyviä ominaisuuksia ovat laitteiston edullisuus ja yksinkertaisuus. Laite voidaan asentaa melko pieneenkin tilaan, ja sen käyttäminen on helppoa. Lisäksi säteilyn energia on hyvin tunnettu, sillä siihen vaikuttaa ainoastaan käytettävä anodimateriaali. Röntgenputki asettaa kuitenkin rajoituksia etenkin säteilyn intensiteetille, sillä putken hyötysuhde on heikko ja anodimateriaalin pommittaminen elektroneilla tuottaa runsaasti hukkalämpöä. Lämpöä voidaan poistaa anodin sisälle rakennetulla vesijäähdytyksellä. Joissain tapauksissa voidaan käyttää myös pyörivällä anodilla varustettuja röntgenputkia, jolloin lämpövaikutus ei kohdistu jatkuvasti samaan pisteeseen anodin pinnalla. [111, s. 8–9]

Röntgensäteily on voimakkaasti ionisoivaa ja voi siksi muuttaa yhdisteiden kemiallista sitoutumista. Etenkin polymeerien, kuten tässä työssä tarkasteltavan silaanin kohdalla röntgensäteily saattaa aiheuttaa ketjujen pilkkoutumista. Ongelmaa voidaan välttää rajoittamalla näytteen säteilytysaika mahdollisimman lyhyeksi. [103, s. 19]

Synkrotronisäteily

Röntgenputkea huomattavasti tehokkaampi säteilylähde on synkrotroni, jossa säteilyn tuotto perustuu varattujen hiukkasten kiihdyttämiseen. Yksinkertaistettuna synkrotroni on rakenteeltaan tyhjiöputkesta koostuva monikulmio, jonka kulmiin ja sivuihin on asetettu putkessa kiertävien elektronien liikettä ohjaavia sähkö- ja magneettikenttiä hyödyntäviä komponentteja. Synkrotronin tuottaman säteilyn fyysikaalisia perusteita voidaan tarkastella Maxwell-yhtälöillä, joiden mukaan liikkeessä oleva varattu hiukkanen, tässä tapauksessa elektroni, luo ympärilleen sähkö- ja magneettikentän. Jos hiukkanen on lisäksi kiihtyvässä liikkeessä, se alkaa emittoida sähkömagneettista säteilyä. Emittoituneen säteilyn tehovuon tiheys tyhjiössä olevassa

tarkastelupisteessä voidaan laskea Poyntingin vektorilla \mathbf{S} :

$$\mathbf{S} = \frac{1}{\mu_0}(\mathbf{E} \times \mathbf{B}), \quad (4.4)$$

missä μ_0 on tyhjiön permeabiliteetti ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Vs/(Am)), \mathbf{E} on varatun hiukkasen luoman sähkökentän voimakkuus ja \mathbf{B} vastaavasti hiukkasen luoman magneettivuon tiheys. [112, s. 24]

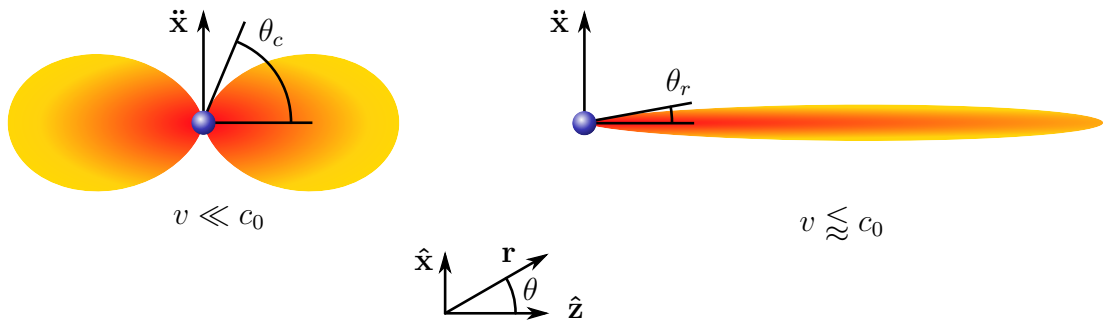
Olettamalla varatuksi hiukkaseksi z -suuntaan liikkuva elektroni, jonka kiihtyvyys on x -akselin suuntaista, voidaan Poyntingin vektorin suuruus eli tehovuon tiheyden itseisarvo kaukana hiukkasesta sieventää muotoon

$$|\mathbf{S}| = \frac{1}{c_0^4} \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\ddot{x}^2}{r^2} \sin^2 \theta, \quad (4.5)$$

missä c_0 on valonnopeus ($c_0 = 2,998 \cdot 10^8$ m/s), e on alkeisvaraus ($e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C), ϵ_0 on tyhjiön permittiivisyys ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m), \ddot{x} on hiukkasen kiihtyvyys, r on tarkastelupisteen etäisyys ja θ on z -akselin ja tarkastelusuunnan välinen kulma. [112, s. 26] Säteilysteho noudattaa dipoliantennin kaltaista jakaumaa, jossa pinta-alayksikköä kohden saatava teho on verrannollinen tarkastelusuunnan sinin neliöön (kuvan 4.4 vasen puoli). Kaavan (4.5) perusteella voidaan määrittää hiukkasen säteilemä kokonaisteho P integroimalla tehovuon tiheys koko hiukkasesta ympäröivän pinnan S yli [112, s. 26]:

$$P = \iint |\mathbf{S}| dS = \frac{e^2}{6\pi\epsilon_0 c_0^3} \ddot{x}^2. \quad (4.6)$$

Kaavaa (4.6) johdettaessa on oletettu, että elektronin liike säilyy klassisen fysiikan alueella. Synkrotronissa elektronit kiihdytetään kuitenkin hyvin lähelle valon-



Kuva 4.4: Varatun hiukkasen luoma sähkömagneettisen säteilyn tehovuon tiheys eli Poyntingin vektorin pituus, kun hiukkanen liikkuu z -akselin suuntaan nopeudella v ja hiukkaseen kohdistuu kiihtyvyys \ddot{x} . Vasemmassa kuvassa hiukkasen nopeutta voidaan tarkastella klassisella fysiikalla, kun taas oikean puoleisessa kuvassa nopeus lähestyy valonnopeutta. Alaindeksit c ja r viittaavat klassiseen ja relativistiseen tarkasteluun. Mukailtu lähteestä [112, s. 28].

nopeutta, jolloin kaavaa on korjattava suhteellisuusteorian mukaiseksi. Elektronin sidotussa lepokoordinaatistossa säteilykeilan muoto säilyy muuttumattomana, joten Lorentz-muunnoksen mukaisesti ulkopuolisen havainnoitsijan näkökulmasta säteilykeila muuttuu suurilla nopeuksilla ($v \lesssim c_0$) paremmin fokusoituneeksi ja samalla z -suuntaan emittoituva teho kasvaa (kuvan 4.4 oikea puoli). Voidaankin osoittaa, että nopeuden kasvaessa keilan avautumiskulma noudattaa kaavaa

$$\theta_r \approx \frac{1}{2\gamma}, \quad (4.7)$$

missä $\gamma = 1/\sqrt{1-\beta^2}$ ja $\beta = v/c_0$. Nopeuden kasvaessa säteily siis kohdistuu entistä suuremmassa määrin suoraan hiukkasen liikeradan suuntaan. Lisäksi taaksepäin suuntautuvan säteilyn määrä luonnollisesti pienenee lähestyttäessä valonnopeutta. Synkrotroniringissä kiertävien elektronien energia on laitteistosta riippuen noin 1...5 GeV, jolloin γ saa arvoja 2000...10 000. Käytännössä tämä tarkoittaa sitä, että lähes kaikki säteily suuntautuu vain muutamien milliradiaanien suuruiseen kulmaan. [113, s. 60–61]

Suhteellisuusteorian mukaan myös varatun hiukkasen säteilemä kokonaisteho poikkeaa suurilla nopeuksilla kaavan (4.6) antamasta arvosta. Ottamalla huomioon tarvittavat korjaukset voidaan relativistisen elektronin säteilemä kokonaisteho kirjoittaa muotoon

$$P_r = \frac{2}{3} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{c_0\beta^4\gamma^4}{\rho^2}, \quad (4.8)$$

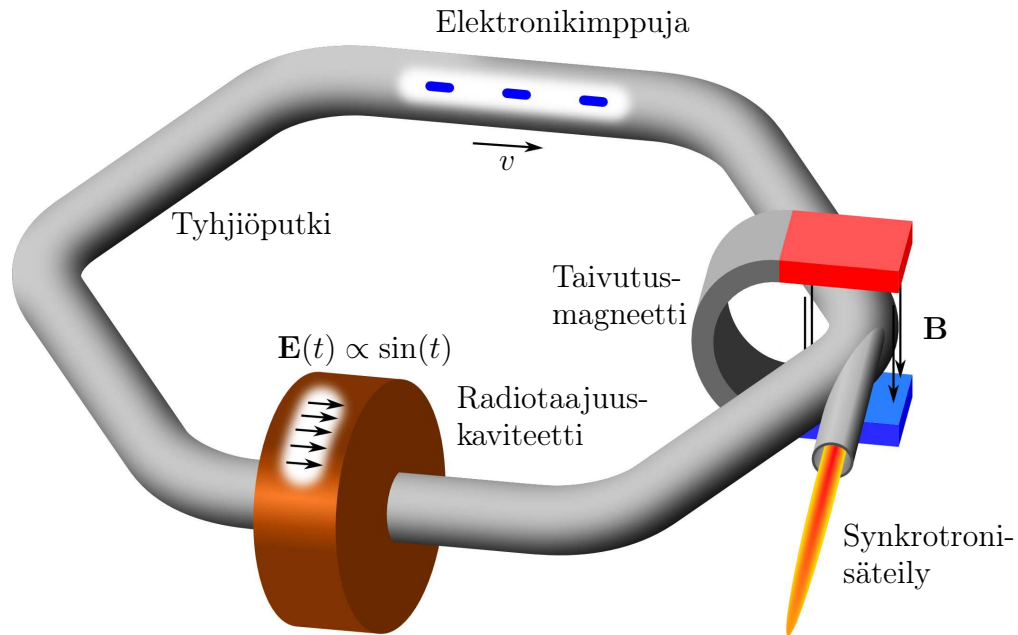
missä ρ on elektronin liikeradan kaarevuussäde. [112, s. 27]

Kaavojen (4.7) ja (4.8) perusteella on helppo nähdä, miksi elektronit on järkevää kiihdyttää mahdollisimman suureen nopeuteen. Suurilla nopeuksilla säteilyn avautumiskulma on kääntäen verrannollinen Lorentzin termiin γ ja säteilyn teho likimain verrannollinen Lorentzin termin neljänteen potenssiin. Lisäksi teho on kääntäen verrannollinen liikeradan kaarevuuden toiseen potenssiin, joten tehoa voidaan lisätä myös kasvattamalla x -suuntaista kiihtyvyyttä.

Ulkoisessa sähkö- ja magneettikentässä varattuun hiukkaseen kohdistuu Lorentzin voima

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}), \quad (4.9)$$

missä q on hiukkasen varaus. Koska voima ja sähkökentän voimakkuus ovat yhdensuuntaiset, voidaan synkrotroneissa käytettävät elektronit kiihdyttää ulkoisella sähkökentällä. [114, s. 7] Kiihdytys tapahtuu radiotaajuuskaviteeteissa, joihin johdetaan korkeataajuinen sinimuotoisesti värähtelevä sähkökenttä (kuva 4.5). Kentän pulssimaisuus tuottaa samalla synkrotroneille tyypillisen elektronijakauman, jossa synkrotroniringin sisällä kiertävät elektronit ovat kertyneet useiksi lyhyiksi kimpuiksi. [114, s. 9–10] Ulkoisesta magneettikentästä aiheutuva voima puolestaan on aina



Kuva 4.5: Periaatekuva synkrotronin toiminnasta. Taivutusmagneetin kohdalla tyhjiöputken sisällä liikkuvat elektronikimput joutuvat hetkellisesti ympyräliikkeeseen, jolloin ne keskeiskiihtyvyyden ansiosta emittoivat synkrotronisäteilyä liikeradan tangentin suuntaan. Radan muissa kulmissa olevat taivutusmagneetit on selkeyden vuoksi jätetty pois kuvasta.

kohtisuorassa hiukkasen liikerataa vastaan eikä näin ollen muuta hiukkasen rata-nopeutta. Sen sijaan magneettikentällä voidaan vaikuttaa hiukkasen poikittaiseen liikemäärään. Tätä hyödynnetäänkin synkrotroniringin kulmissa, joihin on asetettu voimakkaat taivutusmagneetit. Taivutusmagneetin alueella elektroniin kohdistuu radan keskiosaa kohti suuntautuva kiihtyvyys, joka saa elektronit hetkellisesti ympyräradalle. Kuvan 4.4 mukaisesti elektroni alkaa tällöin emittoida synkrotronisäteilyä radan tangentin suuntaan.

Toinen vaihtoehto synkrotronisäteilyn tuottamiseen ovat wiglerit (engl. *Wiggler*) ja undulaattorit (engl. *Undulator*), joissa useita peräkkäisiä magneetteja on asetettu vuorotellen vastakkaisiin suuntiin. Tällöin elektronit joutuvat magneettijonon läpi kulkiessaan siniaaltoja muistuttavalle radalle. Toistuva keskeiskiihtyvyys puolelta toiselle aiheuttaa sen, että wiglereistä ja undulaattoreista saatava säteily on huomattavasti voimakkaampaa kuin yksittäisen taivutusmagneetin tuottama synkrotronisäteily. [112, s. 30]. Tähän työhön liittyvät synkrotronisäteilyherätteiset tutkimukset on kuitenkin tehty taivutusmagneetin tuottamalla säteilyllä, joten wiglereitä ja undulaattoreita ei käsitellä tarkemmin.

Taivutusmagneetista saatava säteily sisältää laajan spektrin eri sähkömagneettisen säteilyn aallonpituuksia infrapunasta röntgensäteilyyn [114, s. 11, 115, s. 134–135]. Jotta säteilyä olisi mahdollista hyödyntää fotoelektronispektroskopiassa, säteily on monokromatisoitava. Pehmeiden röntgensäteiden tapauksessa monokromatisointi perustuu yleensä heijastushilaan, joka sirottaa eri aallonpituudet eri suuntiin.

Tämän jälkeen röntgenspektristä valitaan haluttu aallonpituus kapealla rakolevyllä (engl. *Exit Slit*). Monokromatisointi on sitä tehokkaampaa, mitä kapeampaa rakoa käytetään. Ongelmaksi muodostuu kuitenkin säteilyn intensiteetin voimakas heikkeneminen monokromaattisuuden eli säteilyn energioresoluution kasvaessa. [115, s. 138–139] Rakolevyä säätämällä voidaanakin vaikuttaa siihen, saavutetaanko mittauksissa korkea intensiteetti vai korkea energioresoluutio.

Synkrotronisäteilyn intensiteettiä voidaan kuvata suurella fotonivuo (engl. *Flux*, F), joka ilmaisee fotonien lukumäärän sekunnissa yhden milliradiaanin suuruiseen kulmaan silloin, kun energioresoluutio on 0,1 prosenttia käytettävästä fotonin energiasta. Jakamalla fotonivuo vielä lähteen pinta-alalla saadaan määritettyä synkrotronisäteilyn kirkkaus (engl. *Brilliance*, B), joka kuvaa laitteiston kykyä tuottaa suuri-intensiteettistä, hyvin fokusoitua ja monokromatisoitua tasoaaltomaista sähkömagneettista säteilyä. Parhaimmillaan synkrotroneilla saavutettu kirkkaus saattaa olla jopa 10...13 kertaluokkaa parempi kuin perinteisillä röntgenputkilla [111, s. 7, 116, s. 734]. Kun tähän yhdistetään laajan spektrin ja monokromaattorin mahdollistama portaaton säteilyn energian valinta, ei ole yllättävää, että synkrotronien käyttö fotoelektronispektroskopiassa avaa monia uusia mahdollisuuksia perinteisiin laitteistoihin verrattuna. Lisätuna synkrotronisäteily tarjoaa mahdollisuuden myös polarisaatoriippuviin mittauksiin, sillä synkrotronin tuottama säteily on lähes täydellisesti tasopolarisoitunutta [102, s. 35].

Toisaalta synkrotroni on monimutkainen ja kallis laitteisto, jonka operointi vaatii paljon osaamista. Perinteisiin röntgenputkiin verrattuna synkrotronin haittapuolelta voidaan pitää myös säteilyn intensiteetin tai kirkkauden jatkuva vaihtelu ringissä kiertävien elektronien määrän muuttuessa. Tästä syystä synkrotronisäteilyllä mitatut spektrit on aina intensiteettikorjattava mittaushetkellä vallinneella rinkivirralla. Ringissä tapahtuvat elektronihäviöt johtuvat esimerkiksi coulombisesta siroamisesta, kun elektronit törmäävät jäännöskaasuatomeihin, jarrutussäteilyn ja synkrotronisäteilyn syntymiseen liittyvistä liikemäärän muutoksista sekä Touschek-ilmiöstä, jossa elektronit siroavat toisistaan.

Elektronivuon säilyvyyttä kuvataan suurella elinaika τ , joka määritellään kaavalla

$$\frac{1}{\tau} \equiv -\frac{\dot{n}}{n}, \quad (4.10)$$

missä n on elektronien lukumäärä ja \dot{n} on lukumäärän muutosnopeus. Nykyisissä synkrotroneissa elinaika on tyypillisesti kymmeniä tunteja. Elinaikaa voidaan pidentää esimerkiksi parantamalla tyhjiön laatua tai kasvattamalla elektronikimppujen tilavuutta, jolloin elektronien välinen sirona vähenee [117, s. 12]. Käytön aikana elektronien lukumäärän annetaan yleensä vähentyä noin puoleen alkuperäisestä, minkä jälkeen rinkiin tehdään uusi elektroni-injektio. [118]

4.3.2 Linssisysteemi ja energia-analysaattori

Röntgensäteilyn näytteestä irrottamat fotoelektronit sekä relaksaatiossa vapautuvat Auger-elektronit emittoituvat satunnaisesti suuntiin. Pieni osa näistä elektroneista päätyy näytteen yläpuolella sijaitsevaan elektrostaattiseen linssisysteemiin (kuva 4.3), jonka tehtävänä on ohjata ja hidastaa elektroneja. Linssisysteemin läpäisevät elektronit jatkavat matkaansa energia-analysaattoriin, jonka tyypillisin rakenne on nykyään kuvassa 4.3 esitetyn kaltainen puolipalloanalysaattori (engl. *Hemispherical Analyser, HSA*). [110, s. 127–132]

Puolipalloanalysaattorin toiminta perustuu kahteen sisäkkäiseen pallopintaan, joiden välille on muodostettu likimain pallosymmetrinen sähkökenttä kytkemällä sisempi pinta ulompaa korkeampaan potentiaaliin. Tällöin tuloaukon kautta analysaattoriin tulevien negatiivisesti varautuneiden elektronien liikerata kaareutuu Lorentzin voiman mukaisesti, ja pintojen välisestä potentiaalierosta riippuen vain tietyn energiset elektronit päätyvät analysaattorin lähtöaukolle. Tätä energiaa kutsutaan analysaattorin läpäisyenergiaksi E_p , ja se voidaan määrittää kaavalla

$$E_p = e(V_1 - V_2) \left(\frac{r_1 r_2}{r_2^2 - r_1^2} \right) \quad (4.11)$$

missä V_1 on sisemmän pallopinnan potentiaali ja V_2 ulomman sekä r_1 ja r_2 vastavasti pallopintojen säteet [110, s. 128]. Analysaattorin läpäisyenergia suhteutetaan analysaattorin ja näytteen välissä olevan linssisysteemin hidastuspotentiaaliin sopivaksi, jolloin joko linssisysteemin tai analysaattorin potentiaalia muuttamalla voidaan pyyhkäistä halutun suuruinen energiaikkuna näytteestä emittoituvien elektronien kineettisen energian spektristä. Elektronien hidastamisen lisäksi linssisysteemiä käytetään elektronivuon fokusointiin analysaattorin tuloaukolle sekä spatiaalisen eli pinnan suuntaisen resoluution säätelyyn. Linssisysteemin asetuksia muuttamalla voidaan siis valita tarkasteltavan alueen pinta-ala sekä sen avaruuskulman suuruus, josta detektoitavat elektronit kerätään. [109, s. 409–410, 110, s. 127–136]

Linssisysteemin ja puolipalloanalysaattorin muodostama kokonaisuus voidaan yleensä käyttää kahdessa eri mittausmoodissa: vakioläpäisyenergialla (engl. *Fixed Analyser Transmission, FAT*) tai vakiohidastussuhteella (engl. *Fixed Retarding Ratio, FRR*). Vakioläpäisyenergian tapauksessa puolipalloanalysaattorin potentiaaliero pidetään vakiona eli analysaattorin läpäisevien elektronien kineettinen energia on yhtä suuri koko mittauksen ajan. Tällöin energiaikkunan pyyhkäisy suoritetaan säätämällä ainoastaan linssisysteemin jarrutuspotentiaalia. FAT-moodissa analysaattorin läpäisyenergia voidaan valita melko pieneksi, jolloin analysaattorin läpäisevien elektronien dispersio on vähäistä ja resoluutio korkea. Lisäksi spektrin absoluuttinen resoluutio on vakio elektronin alkuperäisestä kineettisestä energiasta riippumatta,

mikä mahdollistaa eri alkuaineiden suhteellisten osuuksien sekä kemiallisten tilojen selvittämisen [101]. Toisaalta vähäisestä dispersiosta johtuva suuri absoluuttinen resoluutio rajoittaa analysaattorin läpäisevien elektronien määrää ja tätä kautta pienentää detektorille tulevan vuon intensiteettiä. Lisäksi linssisysteemin detektio- kulma pienenee jarrutuspotentiaalın kasvaessa, mikä entisestään heikentää suurille kineettisille energioille osuvien transitioiden intensiteettiä. [110, s. 132–135]

Sen sijaan vakiohidastussuhteella toteutetussa moodissa tutkittavien elektronien kineettistä energiaa muutetaan aina tietyllä vakiokertoimella. Tämä tarkoittaa kuitenkin sitä, että alun perin suurenergisellä elektronilla on suhteellisesti suuri energia myös linssisysteemin jälkeen. Näin ollen halutun energiavälin pyyhkäisy edellyttää sekä jarrutusjännitteen että analysaattorin läpäisyenergian samanaikaista toisistaan riippuvaa muuttamista. FRR-moodissa suhteellinen resoluutio on vakio eli analysaattorin läpäisevien elektronien energiadiispersio kasvaa kineettisen energian kasvaessa. Suuremman dispersion ansiosta detektorille päätyvän elektronivuon intensiteetti paranee, mikä helpottaa muuten heikosti näkyvien pienelle sidosenergialle osuvien transitioiden havaitsemista. FRR-moodin haittapuolena on kuitenkin absoluuttisen resoluution heikkeneminen kineettisen energian kasvaessa, mikä estää sidosenergioiden ja kemiallisten tilojen tarkan määrittämisen. [109, s. 410] Lisäksi resoluution muuttuminen mittauksen kuluessa aiheuttaa sen, että FRR-moodissa mitatussa spektrissä eri fotoelektronipiikkien intensiteetit eivät ole keskenään vertailukelpoisia.

Linssisysteemin ja analysaattorin detektiotehokkuutta voidaan kuvata suurella transmissiofunktio (T), joka määrittelee sen, miten suuri osa näytteestä tietyllä kineettisellä energialla emittoituvista elektroneista läpäisee linssisysteemin ja energia-analisaattorin. Puolipalloanalaysaattorin tapauksessa määräävänä tekijänä on yleensä itse analysaattori, kun taas linssisysteemin vaikutus on vähäinen muulloin kuin pienillä kineettisillä energioilla. [101] Analyysissä käytettävät XPS-spektrit mitataan kuitenkin yleensä FAT-moodissa, jolloin analysaattorin transmissio säilyy vakiona. Tästä syystä suhteellisia konsentraatioita laskettaessa on otettava huomioon ainoastaan linssisysteemin transmissiofunktio, joka on yleensä muotoa

$$T(E_k) \propto E_k^{-n}, \quad (4.12)$$

missä E_k on analysaattorin läpäisevien elektronien kineettinen energia ja n on laitteistosta riippuva vakio. [106, s. 68] Useissa tapauksissa n saa arvoja 0,5...0,7 [119, s. 30–32], eli linssisysteemin läpäisy on sitä heikompaa, mitä enemmän elektroneja on jarrutettava ennen niiden pääsyä analysaattoriin.

Linssisysteemin ja energia-analisaattorin läpäisevät elektronit päätyvät analysaattorin lähtöaukon kautta elektronimonistinputkeen (engl. *Channel Electron Mul-*

tiplier, *CEM*) ja edelleen elektronien lukumäärää laskevalle ilmaisimelle. Elektronimonistinputki on tyypillisesti puolijohtavasta lasista valmistettu putki, jonka loppupää on kytketty useita kilovoltteja alkupäätä korkeampaan potentiaaliin. Tällöin putkeen tuleva elektroni törmää putken seinämään saaden aikaan suuren määrän sekundaarielektroneja. Sekundaarielektronien ryöppy kiihdytetään putkessa olevalla sähkökentällä, jolloin syntyy suuri määrä uusia törmäyksiä ja entistä enemmän uusia sekundaarielektroneja. Törmäyssyklien päätteeksi elektronivuo on monistunut $10^6 \dots 10^8$ -kertaiseksi.

Elektronimonistinputkien rakenteelle ja asettelulle on olemassa useita eri vaihtoehtoja, joista tyypillisimmät ovat muutamia senttimetrejä pitkät kaarevat monistinputket sekä uudemmat millimetrien kokoluokassa olevat monistinputkimatriisit eli monikanavalevyt (engl. *Multi Channel Plate*, *MCP*). Kaarevien monistinputkien tapauksessa detektori koostuu yleensä useiden vierekkäin asetettujen putkien muodostamasta kokonaisuudesta, jolloin voidaan käyttää nimitystä monikanava-analysaattori. Esimerkiksi kuvan 4.3 laitteistossa detektori sisältää yhdeksän monistinputkea. Monikanavaisuudella saavutetaan parempi signaali–kohina-suhde, ja sen lisäksi monistinputkien oikealla sijoittelulla voidaan parantaa paikkasensitiivisyyttä ja kompensoida elektronien energiadiispersiota [101]. Elektronimonistinputkien loppupäässä on ilmaisimena, joka kerää elektronit ja mittaa niiden tuottaman sähkövirran. Virta on verrannollinen ilmaisimeen tulevien elektronien lukumäärään, joten syöttämällä virta vahvistimen kautta tietokoneelle voidaan piirtää näytteestä irtoavien elektronien intensiteetti kineettisen energian funktiona. Vaihtamalla intensiteetti vielä sidosenergian funktioksi kaavalla (4.2) saadaan XPS-spektri kutsuttu kuvaaja.

MCP-ilmaisimet puolestaan koostuvat jopa sadoista tuhansista noin 1...2 millimetrin pituisista ja muutamia kymmeniä mikrometrejä halkaisijaltaan olevista monistinputkista. Monistinputkien suuren määrän ja tiheän asettelun ansiosta MCP-ilmaisimilla saavutetaan suuri paikkasensitiivisyys, ja yhdessä sopivan analysaattorin kanssa niitä voidaan käyttää myös kuvantamiseen. MCP-ilmaisimen tapauksessa vahvistettua elektronivuota havainnoidaan tyypillisesti skintillaattorilla eli tuikeilmaisimella, jossa detektoriin törmäävä elektroniryöppy saa aikaan valovälähdyksen. Välähdysten intensiteetit ja paikat tallennetaan kameralla ja lähetetään tietokoneelle, jossa mittausohjelma koostaa niistä XPS-spektrin. [110, s. 137–139]

4.4 Pintaherkkyys

Röntgenviritteisen fotoelektronispektroskopian käyttö pintatieteen tutkimusmenetelmänä edellyttää, että näytteestä saatava informaatio kuvaa vain uloimpien atomikerrosten rakennetta. Röntgensäteilyn vaimeneminen metallin sisäfaasissa ei kuitenkaan riitä takaamaan tätä, sillä XPS-menetelmälle tyypillinen noin yhden ki-

loelektronivoltin säteily tunkeutuu metalliin vähintään mikrometrin syvyydelle. Sen sijaan vastaavalla energialla liikkuvien elektronien vuo läpäisee vain noin kymmenen nanometrin kerroksen, mikä tuottaa riittävän pintasensitiivisyyden. [106, s. 63–64] Alkuperäisellä emissiotapahtumassa saadulla kineettisellä energialla liikkuvien fotoelektronien vähentyminen kasvavan emissiosyvyyden funktiona johtuu pääosin elektronien epäelastisesta sironnasta [120, s. 106]. Sirotessaan elektronit menettävät osan energiastaan, jolloin niitä ei enää havaita osana fotoelektronipiikkejä, vaan ne muodostavat koko spektrien alueelle yltävän epäelastisen sirontataustan.

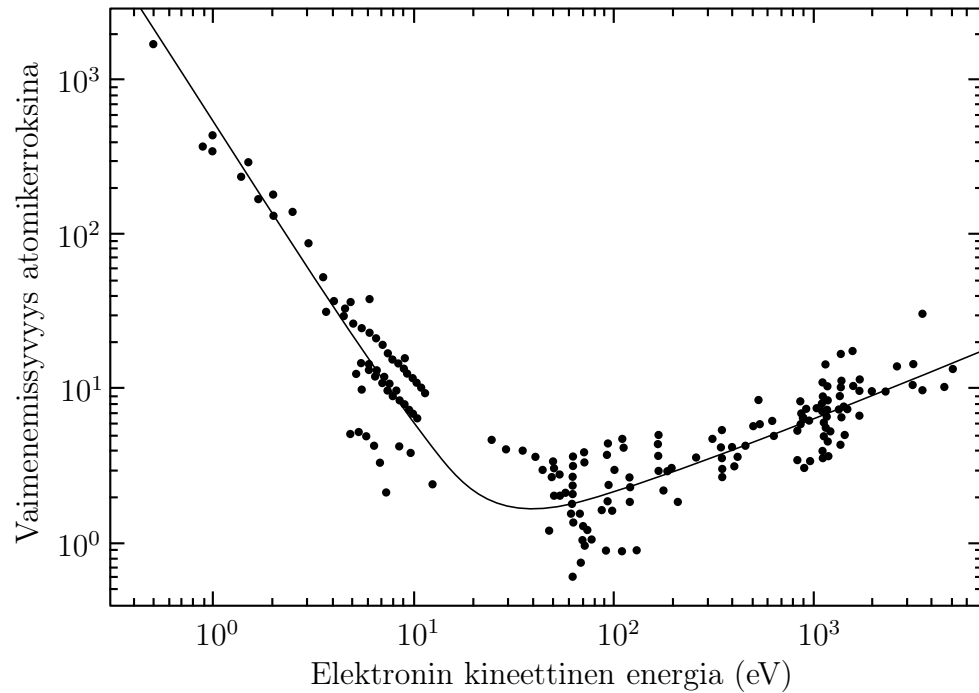
Fotoelektronispektroskopiassa detektoitavien elektronien energiat ovat tyypillisesti luokkaa 5...2000 eV, jolloin mahdollisia epäelastisen sironnan aiheuttajia ovat esimerkiksi plasmonisironna sekä yksielektronieksitaatiot eli valenssi- ja kuorituloilla tapahtuvat ionisaatioprosessit. Näiden tekijöiden vaikutusta elektronien kulkuun voidaan kuvata suurella epäelastinen vapaamatka (engl. *Inelastic Mean Free Path, IMFP*), joka ilmoittaa elektronin kulkeman keskimääräisen matkan kahden peräkkäisen epäelastisen sirontaprosessin välillä [121, s. 259]. Pienillä energioilla vapaamatkaa rajoittaa lähes pelkästään valenssituloilla tapahtuva yksielektronieksitaatioiden muodostuminen, kun taas suurilla elektronin energioilla epäelastiset vuorovaikutukset johtuvat pääasiassa plasmonisironnasta. Sen sijaan kuoritulojen ionisaation vuorovaikutusala on vähintään kaksi kertaluokkaa pienempi kuin muilla sirontaprosesseilla, joten sen merkitys on hyvin vähäinen. [120, s. 106]

Epäelastinen vapaamatka ei ota huomioon materiaalin sisällä tapahtuvia elastisia sirontoja, jotka aiheuttavat poikkeamia elektronin rataa mutta eivät muuta elektronin kineettistä energiaa. Elastisten prosessien vuoksi kahden peräkkäisen epäelastisen sironnan välimatka voi olla jopa 30 prosenttia lyhyempi kuin elektronin tällä välillä kulkeman polun pituus [122]. Tästä syystä elektronivuon intensiteetti vaimenee IMFP:n antamaa ennustetta nopeammin ja pintaa kohti kulkeutuvan elektronin sirontatodennäköisyys kasvaa. Elastisen sironnan aiheuttama korjaus onkin otettu huomioon suureessa vaimenemissyvyys (engl. *Attenuation Length, AL*). [120, s. 107]

Näytteen läpi kulkevan elektronivuon intensiteetin eksponentiaalista heikkene- mistä voidaan kuvata Beerin–Lambertin lailla

$$I(z) = I_0 \exp\left(-\frac{z}{\lambda \cos \theta}\right), \quad (4.13)$$

missä $I(z)$ on syvyydeltä z tulevan elektronivuon intensiteetti näytteen pinnalla, I_0 on syvyydellä z havaittava vaimentumaton intensiteetti, λ on vaimenemissyvyys ja θ on näytteen normaalin ja vuon detektointisuunnan välinen kulma [109, s. 403]. Normaaliemissiossa eli kulmalla $\theta = 0$, elektronivuon intensiteetti vaimenee e^{-1} -kertaiseksi yhden vaimenemissyvyyden λ matkalla. Edelleen voidaan laskea, että 95 prosenttia saadusta informaatiosta tulee enintään kolmen vaimenemissyvyyden



Kuva 4.6: Kokeellisesti määritetty elektronivuon vaimenemissivyyys kineettisen energian funktiona. Pisteet kuvaavat eri alkuaineille tehtyjä kokeita. Mukailtu teoksesta [123].

matkalta. Tästä etäisyydestä käytetäänkin nimitystä informaatioisyvyys. [121, s. 262]

Elektronin vaimenemissivyyys voidaan määrittää kokeellisesti mittaamalla tunnetun kerroksen läpi kulkevan elektronivuon vaimenemista tai mallintamalla teoreettisesti edellä mainittujen sirontatapahtumien vaikutusta [123, 124]. Lopputuloksena saadaan kuvan 4.6 kaltainen universaalikäyrä, joka kuvaa vaimenemissivyyden riippuvuutta elektronin kineettisestä energiasta. Kuvan mukaan vaimenemissivyyys ei juurikaan riipu alkuaineesta vaan ainoastaan elektronin kineettisestä energiasta. Universaalikäyrän perusteella fotoelektronispektroskopiassa tarkasteltavien elektronien vaimenemissivyyys on noin 1,5...10 atomikerrosta, joten menetelmällä saatava informaatio kuvaa vain 4...30 uloimman atomikerroksen rakennetta.

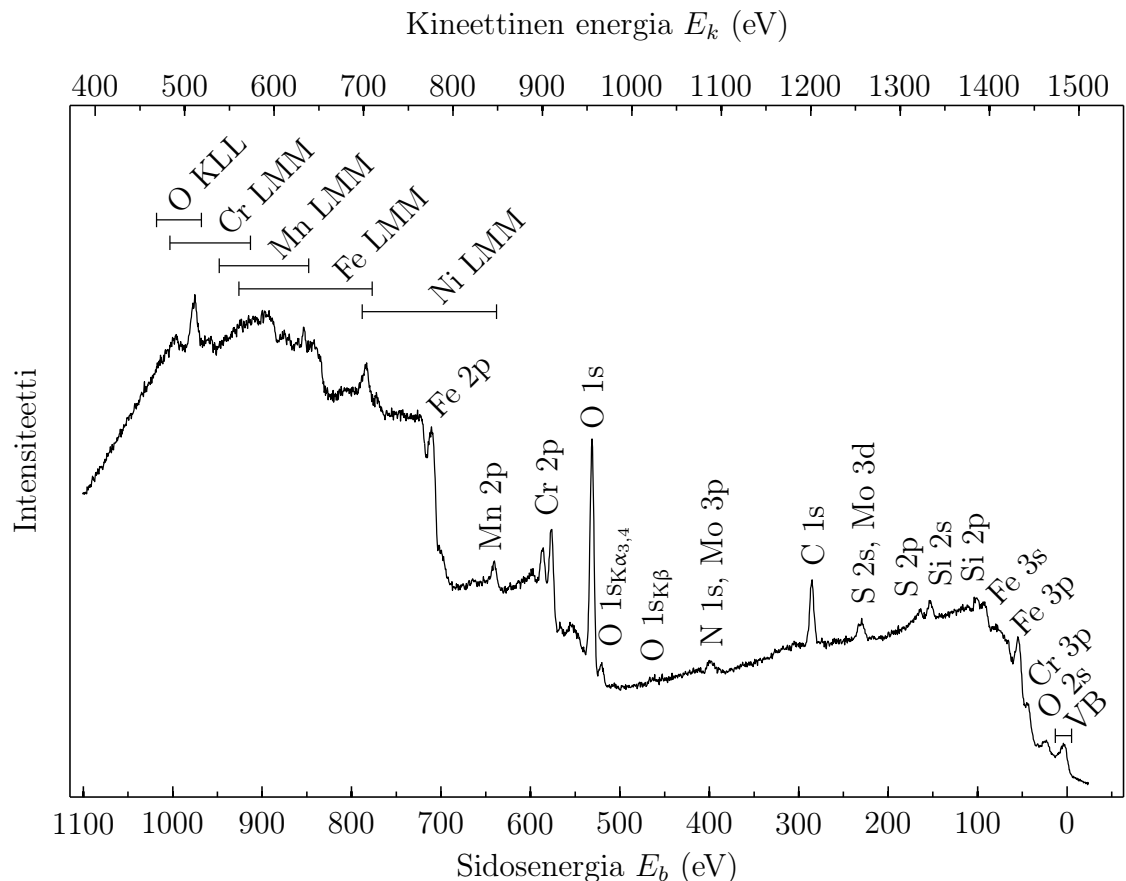
Vaimenemissivyyden voimakasta riippuvuutta elektronin kineettisestä energiasta voidaan hyödyntää etenkin synkrotronisäteilyherätteisissä mittauksissa. Synkrotronin käyttö mahdollistaa sen, että virittävän säteilyn energia voidaan valita lähes portaattomasti. Toisaalta kaavan (4.2) mukaan emittoituvan fotoelektronin kineettinen energia riippuu fotonin energiasta. Muuttamalla fotonin energiaa voidaan siis valita fotoelektroneille haluttu vaimenemissivyyys ja samalla myös haluttu informaatioisyvyys. Mittaamalla saman alkuaineen tietty transiitio useilla eri informaatioisyvyyksillä voidaan päätellä alkuaineen syvyysjakauma pintaa vastaan kohtisuorassa suunnassa. Tällaiset syvyysjakaumaa kuvaavat mittaukset ovat tärkeitä etenkin ohutkalvojen tapauksessa, sillä mittausten avulla voidaan selvittää sekä kalvon paksuutta että molekyylien suuntautumista kalvossa.

4.5 Mittaustulosten analysointi

4.5.1 Yleisspektri

Näytteen tutkimus aloitetaan yleensä mittaamalla näytteestä yleisspektri (engl. *Survey Scan*), jossa energia-analysaattorilla pyyhkäistään lähes koko virittävän säteilyn sallima energiakaista. Noin 1500 elektronivoltin energialla olevan säteilyn vuorovai-
 kutusala riittää virittämään vähintään yhden fotoelektronitransition lähes kaikista tunnetuista alkuaineista, joten yleisspektri antaa nopeasti käsityksen näytteen koostumuksesta. [99, s. 15–16, 120, s. 143] Lisäksi yleisspektrit mitataan usein analysaattorin vakiohidastussuhteella eli FRR-moodissa, koska tällöin suurille kineettisille energioille osuvien, heikosti havaittavien transitoiden intensiteetti on mahdollisimman suuri.

Kuvassa 4.7 on esitetty tyypillinen XPS-mittauksen tuloksena saatava yleisspektri, johon on lisäksi nimetty eri alkuaineiden tuottamat transitiot. Transitoiden



Kuva 4.7: Esimerkki yleisspektristä eli emittoituneiden foto- ja Auger-elektronien jakaumasta sidosenergian ja kineettisen energian funktiona. Spektrin yläpuolelle on nimetty silanoidulla teräspinnalla havaittavien alkuaineiden tuottamia intensiteettimaksimeja. Hapen piikin vieressä voidaan selvästi havaita myös röntgenlähteen polykromaattisuuden aiheuttamat $K\alpha_{3,4}$ - ja $K\beta$ -satelliitit.

tunnistamisessa voidaan käyttää avuksi kirjallisuudesta löytyviä valmiita sidosenergiataulukkoja (esimerkiksi viitteet [99, 125, 126]). Kuva 4.7 selventää myös kaavan (4.2) merkitystä, sillä kuvan ylälaitaan on merkitty mittauksen perustana käytetty elektronin kineettinen energia, kun taas alalaidassa on kaavalla (4.2) laskettu elektronin lähtötilaa kuvaava sidosenergia. Virittävänä säteilynä on käytetty 1486,6 elektronivoltin monokromatisoimatonta Al $K\alpha$ -säteilyä.

Yleisspektrin selvimmät näkyvät piirteet ovat kappaleessa 4.2.1 esitetyt fotoelektronipiikit ja kappaleen 4.2.2 kuvaamat Auger-elektronitransitiot. Lisäksi yleisspektrissä havaitaan valenssituloilta virittyneiden elektronien muodostama valenssi-*vyö* (engl. *Valence Band, VB*) sekä kappaleessa 4.4 esitelty epäelastinen siron-tatausta, joka kattaa spektrin koko alaosan. Voimakkaimpien fotoelektronipiikkien, kuten hapen 1s-piikin, vieressä havaitaan myös heikkoja satelliittipiikkejä, jotka aiheutuvat röntgenspektrin sivumaksimien ($K\alpha_3$, $K\alpha_4$, $K\beta$, ...) virittämisestä fotoelektroneista. Yleisspektreistä on mahdollista havaita myös muita fotoelektroniemission lopputi-laefektejä, kuten plasmonivirityksiä sekä *shake-up*- ja *shake-off*-prosessien tuottamia piirteitä. [102, s. 35–51] Oleellinen piirre on myös p-, d- ja f-orbitaaleilta syntyviin transitiioihin liittyvä energiatilojen jakautuminen, joka havaitaan kuvassa 4.7 erityisesti raudan ja kromin 2p-transitoiden kahdentumisena. Kahdentuminen aiheutuu spin-orbitaali-kytkennästä (engl. *Spin-Orbit Coupling*), jossa emittoituvan elektronin spinin ja orbitaalin kulmaliikemäärän välillä on magneettinen vuorovaikutus. Vuorovaikutuksen seurauksesta eri spineihin liittyvät degeneroituneet energiatilat jakautuvat kahdeksi erilliseksi komponentiksi. Jakautuneiden komponenttien pinta-alasuhteet riippuvat orbitaalista siten, että p-orbitaalien tapauksessa suhde on 1:2, d-orbitaalilla 2:3 ja f-orbitaalilla 3:4. [106, s. 77–78]

4.5.2 Tarkkuusspektri

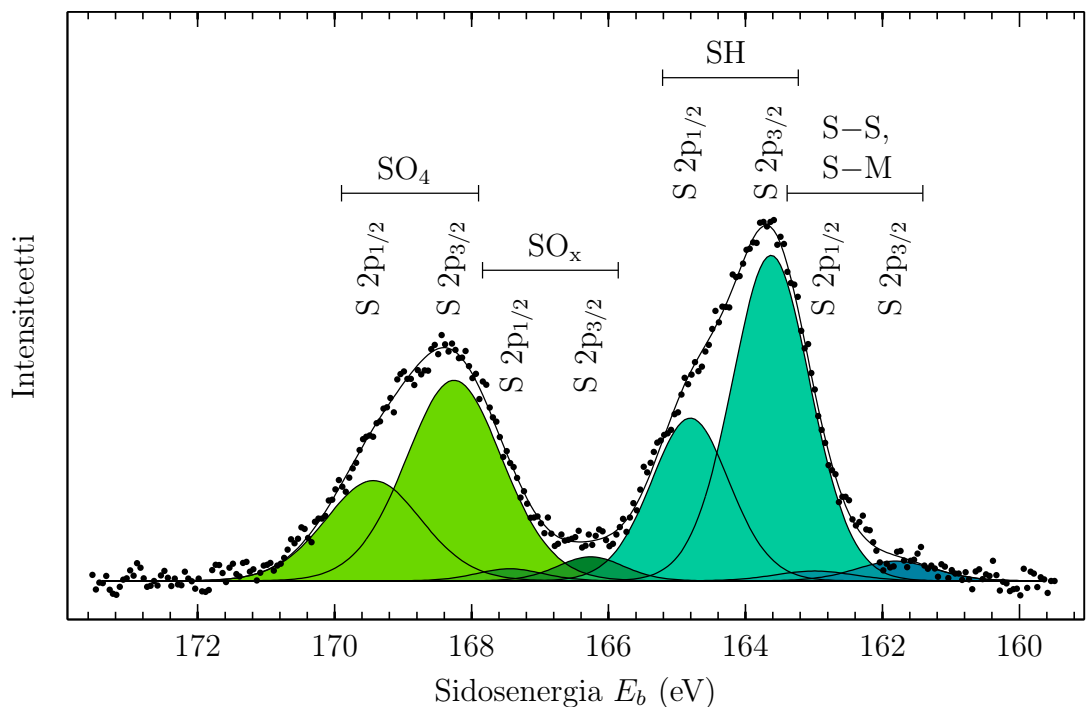
Yleisspektristä voidaan nopeasti tunnistaa näytteen sisältämät alkuaineet, mutta se ei suoraan kerro alkuaineiden suhteellisia osuuksia ja sidosympäristöjä. Näiden selvittämiseksi on jokaisesta alkuaineesta mitattava korkean resoluution tarkkuusspektri (engl. *Detail Scan*), joka kattaa tyypillisesti noin 20...50 elektronivoltin energia-alueen. Tarkkuusspektrit mitataan yleensä vakioläpäisyenergialla eli FAT-moodissa, koska tällöin spektrin absoluuttinen energiareoluutio pysyy vakiona ja lisäksi eri energioilla olevien piikkien intensiteetit ovat helpommin vertailtavissa.

Ennen komponenttien analysointia spektristä on vähennettävä epäelastisen siron-tataustan osuus. Vähennys voidaan tehdä tilanteesta riippuen erilaisilla taustamuodoilla, joita ovat esimerkiksi Shirley-tausta, lineaarinen tausta ja Tougaard-tausta. Näistä yleisimmin käytetty on S-kirjainta muistuttava spektrin mitattuun intensiteettiin verrannollinen Shirley-taustavähennys. Lineaarinen tausta sen sijaan on herkempi taustan alku- ja loppupisteiden valinnalle. [127, s. 656] Toisaalta lineaar-

rinen tausta sopii Shirley-taustaa paremmin moniin synkrotronisäteilyherätteisiin mittauksiin, sillä erilaisilla fotonin energioilla mitatuissa spektreissä taustan kaltevuus saattaa muuttua merkittävästi. Tällöin Shirley-taustan vaakasuorat alku- ja loppuosat eivät välttämättä sovi piikin ympärillä olevan taustan muotoon. Näin ollen tässä työssä kaikki perinteisellä röntgenputkella mitatut spektrit on sovitettu Shirley-taustalla, kun taas useimpiin synkrotronisäteilyherätteisesti mitattuihin spektreihin on sovitettu lineaarinen tausta.

Taustavähennyksen jälkeen jäljelle jääneeseen fotoelektronipiikkiin sovitetaan synteettiset komponentit, joiden muoto on useimmiten sekoitus Gaussin ja Lorentzin jakaumia. [105, s. 181–182] Esimerkki taustavähennetystä tarkkuusspektristä on esitetty kuvassa 4.8, jossa rikin 2p-spektriin on sovitettu komponentit disulfididisidoksille sekä rikin ja metallin välisille sidoksille (S–S, S–M), tioliryhmille (SH), hapettuneelle rikille (SO_x) sekä sulfaatileille (SO_4). Eri komponenttien välillä havaitaan kappaleen 4.2.1 mukaisesti selvä kemiallinen siirtymä, joka rikin tapauksessa korreloi hyvin hapetusluvun kasvun kanssa. Lisäksi jokaisessa komponentissa havaitaan p-orbitaalille tyypillinen spin-orbitaali-kytkennästä johtuva energiatilan kahdentuminen, jonka suuruus rikin tapauksessa on tosin vain 1,18 eV [99].

Tarkkuusspektrissä olevan komponentin intensiteetti I eli integroitu pinta-ala



Kuva 4.8: Synkrotronisäteilyherätteisesti ($h\nu = 300$ eV) mitattu rikin 2p-transition tarkkuusspektri, jolle on tehty lineaarinen taustavähennys. Spektriin on sovitettu spin-orbitaali-kytkennän vuoksi jakautuneet komponentit neljälle eri kemialliselle tilalle. Komponenttien pinta-alasuhteet ovat p-orbitaalille tyypilliseen tapaan 1:2. Alaindeksit 1/2 ja 3/2 viittaavat eri pintiloilta emittoituneisiin fotoelektroneihin.

on suoraan verrannollinen kyseisen alkuaineen atomien lukumäärään informaatio- syvyyteen asti ulottuvassa tilavuudessa [102, s. 44]. Verrannollisuuskerroin riippuu esimerkiksi röntgenvuon intensiteetistä, fotoionisaation vuorovaikutusalasta kyseiselle transitiolle, laitteiston mittausgeometriasta, elektronien vapaamatkasta näytteen sisällä, detektoitavan alueen pinta-alasta sekä detektoinnin tehokkuudesta. Yleensä nämä kaikki tekijät yhdistetään laitteisto- ja transitiokohtaiseksi sensitiivisyysker- toimeksi S . [99, s. 25] Tällöin tietyn alkuaineen atomien lukumäärä N voidaan ilmoittaa kaavalla

$$N = I/S. \quad (4.14)$$

Kaikkien sensitiivisyyskerroimen arvoon vaikuttavien tekijöiden tarkka määrittä- minen on kuitenkin hyvin vaikeaa, joten yleensä päädytään käyttämään suhteelli- sia sensitiivisyyskerroimia (engl. *Relative Sensitivity Factor, RSF*), joissa on otettu huomioon vain transitiokohtaiset muuttujat. Tällöin alkuaineen X suhteellinen kon- sentraatio saadaan kaavalla

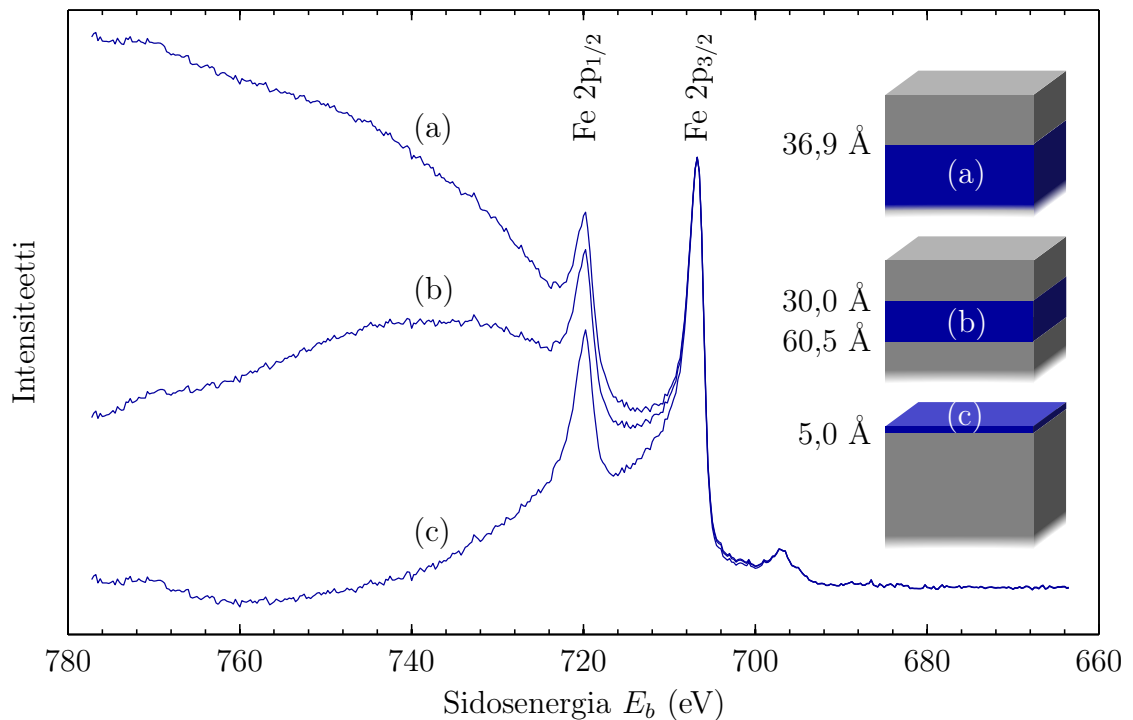
$$C_X = \frac{N_X}{\sum_i N_i} = \frac{I_X/RSF_X}{\sum_i I_i/RSF_i}, \quad (4.15)$$

missä indeksi i kattaa kaikki tutkimuksen kohteena olevat alkuaineet. Tällä tavalla määritetyn suhteellisen konsentraation tarkkuus on homogeenisillä näytteillä yleensä 10...20 prosentin luokkaa. [99, s. 26]

4.5.3 Epäelastinen sirontatausta

Usein XPS-tulosten analysoinnissa keskitytään vain fotoelektronipiikkien tarkaste- luun. Kerrosrakenteisissa näytteissä tämä ei kuitenkaan ole riittävä analysointitapa näytteen koostumuksen selvittämiseksi, sillä kappaleen 4.4 mukaisesti syvemmällä olevista kerroksista emittoitua fotoelektronivuo vaimenee pinnasta tulevaa vuota voimakkaammin. Tällöin pelkkä fotoelektronipiikkien vertailu korostaa pinnassa ole- vien kerrosten koostumusta, kun taas sisäfaasin tilojen konsentraatiot vaikuttavat todellisuutta pienemmiltä. [128] Esimerkki tällaisesta tilanteesta on esitetty kuvassa 4.9, jossa on mallinnettu raudan 2p-transition spektriä kolmen erilaisen morfologian tapauksessa. Raudan fotoelektronipiikin korkeus on yhtä suuri kaikissa kolmessa ti- lanteessa, mutta näytteessä olevan raudan määrä vaihtelee merkittävästi.

Vaikka fotoelektronipiikki näyttääkin yhtä suurelta kaikkien kolmen morfologian tapauksessa, on fotoelektronipiikkiä suuremmalla sidosenergialla olevassa taustas- sa selviä muutoksia. Taustan muoto riippuu pääasiassa epäelastisesti sironneiden elektronien määrästä. Koska syvemmältä tulevalla elektronivuolla on suurempi to- dennäköisyys sirotta epäelastisesti, on luonnollista, että piikin tausta on sitä kor- keammalla, mitä kauempana pinnasta tutkittava alkuaine sijaitsee. Tarkastelemalla



Kuva 4.9: Raudan referenssispektristä QUASES-Tougaard-ohjelmalla mallinnetut fotoelektronispektrit erilaisille morfologioille. Kaikissa kolmessa tapauksessa raudan $2p_{3/2}$ -piikki on yhtä korkea, mutta taustan muoto muuttuu selvästi sen mukaan, miten syvällä rauta (sininen osa) sijaitsee muihin alkuaineisiin nähden.

taustan muotoa noin 50...100 eV:n etäisyydelle piikistä voidaan saavuttaa paljon tarkempia analyysituloksia kuin pelkästään piikkien pinta-alaa vertailemalla [128, s. 298].

Sirontataustan kvantitatiiviseen analysointiin on mahdollista käyttää esimerkiksi QUASES-Tougaard-ohjelmistoa, jolla voidaan mallintaa elektronien kulkeutumiseen liittyviä tekijöitä eri väliaineissa. Käytännössä morfologia-analyysia varten on mitattava valitun alkuaineen fotoelektronipiikin ja taustan sisältävä spektri sekä homogeeniselta referenssinäytteeltä että tutkittavalta näytteeltä. Tämän jälkeen ohjelmalla on mahdollista mallintaa referenssinäytteen spektrissä tapahtuvia muutoksia tapauksissa, joissa materiaalin sisäfaasiin tai pinnalle lisätään muita alkuaineita. [128, s. 307, 129]

Tässä työssä sirontatausta-analyysi on tehty raudan 2p-transitiosta. Analyysiä varten on mitattu raudan fotoelektronipiikin ja taustan muoto sekä puhtaalta passiivoidulta AISI 316L -teräkseltä että silanoidulta teräspinnalta. Spektrit on korjattu energia-analyysaattorin transmissiofunktioilla, ja lisäksi spektreille on tehty lineaarinen taustavähennys raudan piikkiä suuremmalla kineettisellä energialla olevan taustan perusteella. Tämän jälkeen puhtaan teräksen spektrissä tapahtuvia muutoksia on mallinnettu laskennallisesti QUASES-Tougaard Generate -ohjelmalla asettamalla teräksen pinnalle kuvitteellinen raudan signaalia vaimentava silaanikerros. Ker-

roksen morfologiaa muuttamalla on pyritty saamaan mallinnetun ja todelliselta silaanipinnalta mitatun spektrin välille mahdollisimman hyvä vastaavuus. Tilanne, jossa mallintamalla muunnettu referenssispektri ja todellisesta näytteestä mittaamalla saatu spektri ovat lähimpänä toisiaan, on tulkittu parhaaksi mahdolliseksi silaanikerroksen morfologiamalliksi.

Näytteen syvyysprofiilin määrittämiseen voidaan käyttää epäelastisen sironta-taustan analysoinnin lisäksi myös muita menetelmiä, kuten sputterointia [130] tai kulmaerotteista fotoelektronispektroskopiaa [131] sekä kappaleessa 4.4 mainittua pintaherkkyiden muuttamista fotonin energiaa vaihtamalla. Viimeksi mainittu vaatii kuitenkin synkrotronin käyttöä, joten sen toteuttaminen on usein mahdotonta. Sputterointimenetelmän haittana on puolestaan näytteen tuhoutuminen sputteroinnin aikana, jolloin samaa näytettä ei voida käyttää jatkotutkimuksiin. Kulmaerotteisilla mittauksilla syvyysprofiilia voidaan arvioida tuhoamatta näytettä, mutta menetelmän tarkkuus ei yllä sirontatausta-analyysin tasolle. Lisäksi spektrien mittaaminen usealla eri emissiokulmalla vaatii paljon aikaa.

5 TUTKIMUSTEN SUORITTAMINEN

Tässä luvussa esitellään työtä varten rakennetut näytteiden valmistukseen liittyvät passivointi- ja silanointilaitteistot sekä työssä käytetyt tutkimuslaitteistot. Uusien laitteistojen suunnittelun ja toteuttamisen lähtökohtana on ollut Pintatieteen laboratorion aiemmissa silaanitutkimuksissa havaittujen laitteistopuutteiden sekä laitteistoihin liittyvien epäkäytännöllisyyksien korjaaminen. Passivointilaitteistoon kuuluu diplomityönä rakennettujen elektrolyysikennon osien lisäksi kennoa ohjaava Autolab PGSTAT12 -potentiostaatti. Silanointilaitteisto puolestaan on itsenäinen kokonaisuus, joka soveltuu *ex situ* -näytteiden toistettavaan ja pieninä sarjoina toteutettavaan valmistukseen. Mittauslaitteistoina työssä on käytetty sekä Pintatieteen laboratorion Multilab–STM-laitteistoa (Tampereen teknillinen yliopisto, Optoelektronikan tutkimuskeskus) että MAX IV Laboratoryn synkrotronisäteilykeskuksessa olevaan MAX II -synkrotroniin liitettyä D1011-tutkimusasemaa (Lundin yliopisto, Ruotsi). Kappaleen lopussa kuvataan lisäksi näytteiden valmistukseen ja mittaukseen liittyvät menettelyt sekä esitellään tulosten analysoinnin perustana olevat XPS-spektrit.

5.1 Sähkökemiallinen tutkimuslaitteisto

Kaikki tässä työssä tarkastellut sähkökemialliset käsittelyt on suoritettu Metrohm Autolab:n toimittamalla Autolab PGSTAT12 -potentiostaatti/galvanostaatilla. Potentiostaatin lisäksi laitteistoon kuuluvat mittausproseduureja ohjaava tietokone ja siihen asennettu Nova 1.5 -mittausohjelma sekä Bank Elektronik – Intelligent Controls GmbH:n valmistama elektrolyysikkenno, jonka rakenne vastaa kappaleessa 3.1 esiteltyä kolmielektrodikennoa. Kennon mukana tullut työelektrodi ei kuitenkaan soveltunut tässä työssä tutkittaville suorakaiteen muotoisille näytteille, ja lisäksi näytteen vaihtaminen kyseisessä elektrodissa on hankalaa. Tästä syystä kennon sisäosat suunniteltiin ja rakennettiin uudella tavalla (liite A).

Työelektrodi korvattiin liitteen kuvassa A.1 näkyvällä jousilukitteisella ruostumattomasta teräksestä valmistetulla puristimella, jossa näytteen vaihtaminen on erittäin helppoa. Lisäksi pidin sopii hyvin erikokoisille näytteille, sillä näytteen pituutta rajoittaa ainoastaan kennon korkeus ja näytteen leveyttä pitimen leukojen avautuma. Suunnittelussa otettiin huomioon myös se, että pelkistysvaiheessa näytteen pinnalle pelkistyy vetykuplia. Vanhassa kennogeometriassa näytteen tutkittava

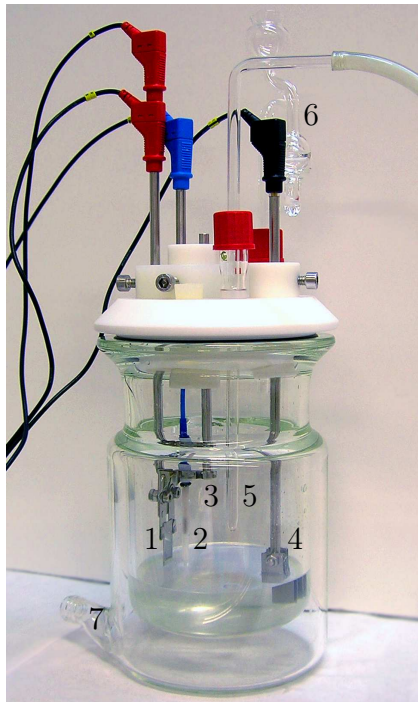
pinta oli alaspäin, jolloin kuplat eivät poistuneet pinnalta. Uuden elektrodin ansiosta näyte voidaan asettaa pystysuoraan, jolloin vetykuplat irtoavat pinnalta helpommin eivätkä häiritse teräksen pelkistymisreaktiota.

Myös kennoon kuuluva tavallinen Ag/AgCl-referenssielektrodi korvattiin liitteen kuvassa A.2 näkyvällä pienemmällä geelimäisellä Ag/AgCl-elektrodilla (Metrohm Autolab 3.109.0830), sillä aiemmissa tutkimuksissa tavallisten referenssielektrodien on havaittu vapauttavan pieniä määriä hopeaioneja, jotka sitoutuvat passivoitavan näytteen pinnalle. Lisäksi pieni elektrodi mahdollistaa potentiaalin mittaamisen hyvin läheltä näytteen pintaa, jolloin liuosresistanssin vähentämiseen ei tarvita Luggin-kapillaaria [72, s. 99, s. 466]. Erilaisesta rakenteesta huolimatta referenssielektrodin potentiaali on sama kuin tavallisella liuostäytteisellä Ag/AgCl-elektrodilla eli +0,1970 V *vs.* SHE [72, s. 75].

Kennossa oli jo valmiiksi ruostumattomasta terässauvasta valmistettu vastaelektrodi, jonka pinta-ala oli kuitenkin melko pieni verrattuna tutkittaviin näytteisiin. Tästä syystä myös vastaelektrodi suunniteltiin uudelleen liitteenä olevan kuvan A.3 mukaisesti. Elektrodin alaosaan tehtiin ruuvikiinnitys, jonka ansiosta varsinaiset elektrodipinnat on helppo vaihtaa kulloisenkin pinta-ala- ja materiaalityypin mukaan. Tässä työssä vastaelektrodipinnat valmistettiin samasta materiaalista kuin tutkittavat näytteet (AISI 316L), jotta pinnoista ei liukenisi vieraita seosaineita.

Varsinaisten elektrodien lisäksi kennoon valmistettiin liitteen A mukaiset nylo-nista ja teflonista sorvatut pidikkeet kullekin elektrodille. Pidikkeiden ulkopinnat suunniteltiin siten, että ne sopivat kennoon kuuluvassa teflonkannessa oleviin reikiin. Suunnittelussa otettiin huomioon myös se, että tutkittavaa näytettä joudutaan vaihtamaan usein. Tästä syystä työ- ja referenssielektrodit rakennettiin omaksi kokonaisuudekseen, joka voidaan nostaa helposti irti kennosta avaamatta koko kantta. Elektrodeille valmistetut pidikkeet mahdollistavat kunkin elektrodin yksilöllisen korkeussäädön ja pitävät lisäksi elektrodit vakioetäisyydellä toisistaan, jolloin kennon geometria säilyy toistettavana.

Elektrolyysikennon tarvittavine laitteineen sekä potentiostaatti on esitetty kuvassa 5.1. Laitteistolla voidaan suorittaa sekä potentiostaattisia eli vakiojännitteellä tapahtuvia mittauksia että galvanostaattisia eli vakiovirtaisia mittauksia. Kuvassa 5.1(a) oleva kenno koostuu kahdesta sisäkkäisestä lasiastiasta, joista ulompaan voidaan liittää nestekierto elektrolyytin lämpötilan säätöä varten. Sisempi astia toimii sen sijaan varsinaisena elektrolyysikennona, johon asetetaan edellä kuvatut työ-, referenssi- ja vastaelektrodit. Kennon kannessa on läpiviennit elektrodien lisäksi myös typpivirtaukselle sekä ilmalukolle, jonka kautta astiaan virtaava typpi voi poistua ilman, että astiaan pääsee happea. Tarvittaessa kennoon on mahdollista liittää myös lämpömittari, jolla voidaan seurata kennon termostointia tai sähkökemiallisista reaktioista johtuvia lämpötilan muutoksia.



(a) Sähkökemiallinen kenno



(b) Autolab PGSTAT12

Kuva 5.1: Kuvassa (a) on esitetty tutkimuksissa käytetyn kolmielektrodikennon osat eli näytettä kiinnipitävä työelektrodi (1), referenssielektrodi (2), referenssielektrodin pidike (3), vastaelektrodi (4), elektrolyytin yläpuolelle muodostettavan typpivirtauksen tuloputki (5), ilmalukko, jonka kautta typpikaasu pääsee poistumaan kennosta (6) sekä toinen kennon termostointiin käytettävistä nestekiertoletännöistä (7). Kuva (b) esittää kennon ohjaamiseen käytettävää potentiostaatti/galvanostaattia.

Tutkimuksissa käytettyä sähkökemiallista laitteistoa voidaan hyödyntää nyt suoritettujen polarisaatiomittauksen sekä pelkistyksen ja passivoinnin lisäksi esimerkiksi syklisteen voltammetriaan ja impedanssispektroskopiaan. Laitteen tarkempi esittely sekä esimerkkejä suoritetuista mittauksista on annettu viitteessä [132].

5.2 Silanointilaitteisto

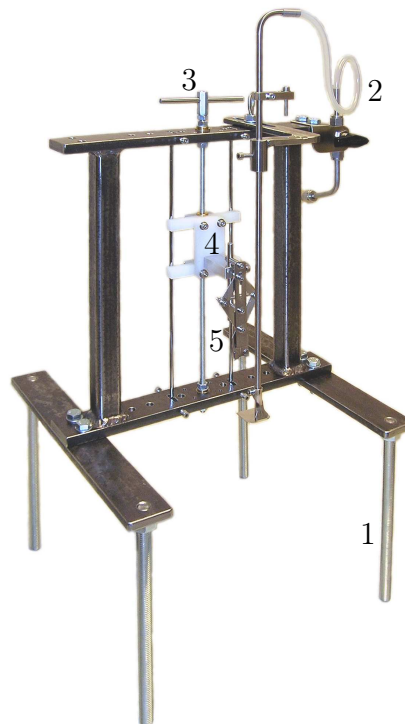
Työn yhtenä tavoitteena oli suunnitella ja rakentaa laitteisto, jolla tutkittavien näytteiden silanointia voitaisiin helpottaa. Laitteistolla haluttiin

- vähentää käsin tehtävien työvaiheiden määrää ja täten parantaa näytteenvalmistuksen toistettavuutta
- valmistaa aiempaa isompia näytteitä, jolloin samalle levyille saadaan useita erilaisilla parametreilla tuotettuja pintoja
- valmistaa tarvittaessa suhteellisen suuria homogeenisia näytelevyjä jatkotutkimusta varten
- viedä silaanitutkimusta kohti automatisoidumpaa ja suuremmille näyte-erille soveltuvaa valmistusta

Näiden tavoitteiden pohjalta toteutettiin kuvan 5.2 mukainen silanointilaitteisto, jolla näyte voidaan upottaa hallitusti silaaneja sisältävään hydrolyysiliuokseen ja toisaalta myös poistaa altistuksen jälkeen pinnalle jäävä ylimääräinen liuos. Tarkemmat tiedot laitteen rakenteesta on annettu liitteessä B.

Laite koostuu raudasta valmistetusta tukirungosta, joka seisoo neljällä korkeussäädettävällä tukijalla. Jalkojen ansiosta laitteiston korkeutta voidaan säätää siten, että varsinainen näytteenpidin on sopivalla korkeudella silanoinnissa käytettävään dekantterilasiin ja magneettisekoittajaan nähden. Lisäksi jokaista jalkaa voidaan säätää erikseen, jolloin esimerkiksi vetokaapissa oleva mahdollisesti kalteva pöytä-taso ei aiheuta ongelmia.

Laitteen yläosassa sijaitsee pystysuunnassa liikkuva kelkka, jonka avulla näyte voidaan kastaa hydrolyysiliuokseen halutulle hyvin määritellylle syvyydelle. Kelkan liikuttaminen tapahtuu laitteen päällä olevalla veivillä siten, että yksi kierros vastaa aina yhden millimetrin pystysuuntaista liikettä. Varsinainen näyte kiinnitetään jousilukitteiseen puristimeen, joka pitää näytteen pystysuorassa. Puristimen rakenne on suunniteltu siten, että puristin on kosketuksissa ainoastaan näytteen sivuihin ja takapintaan, jolloin kiinnitys ei häiritse silanointia. Lisäksi näytettä puristetaan vain sen yläosasta, jolloin näytekappaleen pituus voidaan valita muiden tutkimuslaitteistojen asettamien vaatimusten mukaiseksi. Tämä mahdollistaa myös pitkien



Kuva 5.2: Yleiskuva liitteessä B esitetystä silanointilaitteistosta. Kuvaan on merkitty laitteiston tukijalat (1), typpipuhalluksen tulolinja (2), näytteen liikuttamiseen käytettävä veivi ja ruuvi (3), pystysuunnassa liikkuva kelkka (4) sekä jousilukitteinen näytteenpidin (5).

ja kapeiden näytepalojen käytön, jolloin samalle näytteelle voidaan tehdä useita erilaisia altistuksia tai esimerkiksi altistusajan funktiona muuttuvia gradienttipintoja.

Liuosaltistuksen jälkeen näytteen pinnalta on kuivattava mahdollinen jäljelle jäänyt silaaniliuos. Tätä tarkoitusta varten laitteistoon on rakennettu typpisuuttimet, joista toinen kohdistaa näytteeseen vaakasuoran puhalluksen lähelle nestepintaa ja toinen puolestaan yläviistosta tulevan puhalluksen, joka estää silaanipisaroita leviämästä näytteen yläosaan. Säättömahdollisuuksien ansiosta suuttimet voidaan asettaa hyvin lähelle näytteen ja hydrolyysiliuoksen välistä rajapintaa, jolloin puhallus tapahtuu välittömästi sitä mukaa, kun näytettä nostetaan pois liuksesta.

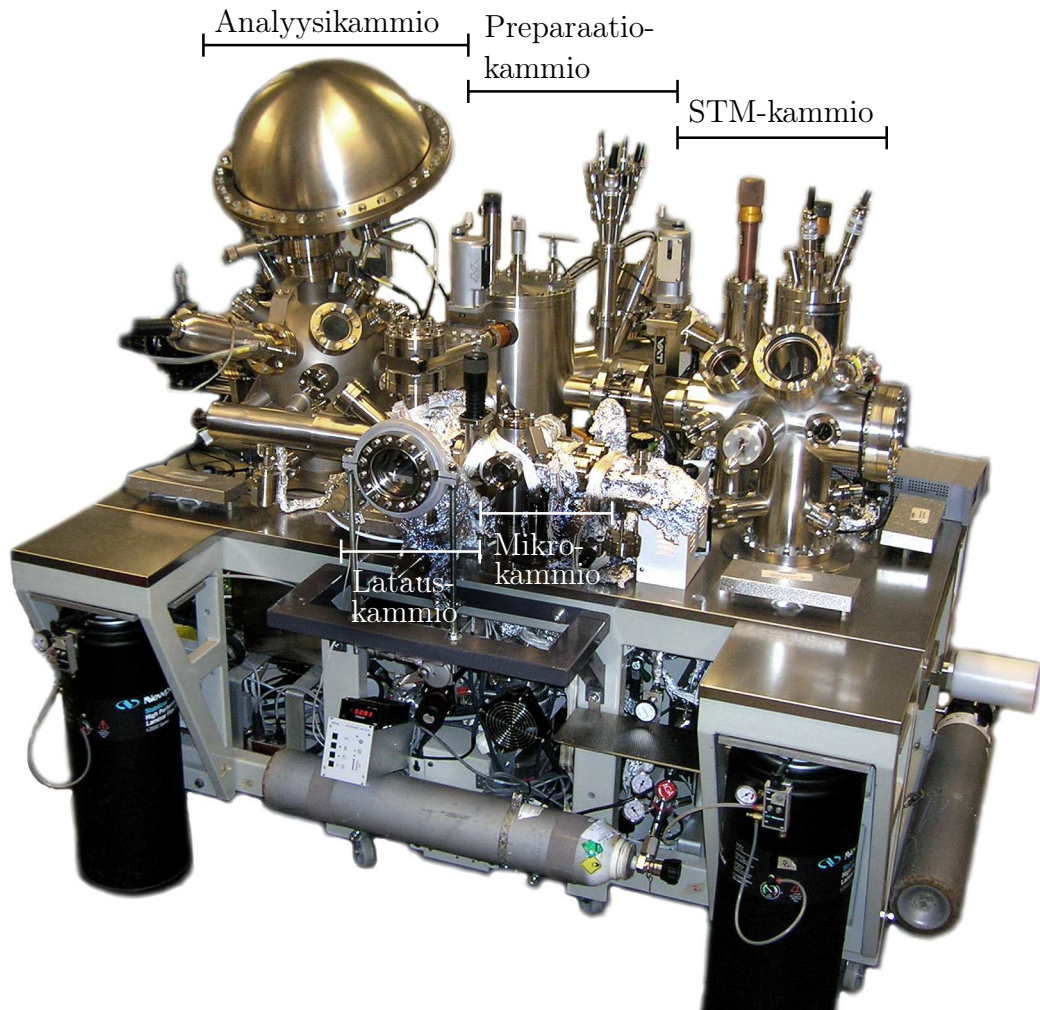
Sekä näytteenpidin että typpisuuttimet on valmistettu ASTM 201 -tyyppisestä (EN 1.4372) ruostumattomasta teräksestä. Lisäksi näytteenpidin on kiinnitetty laitteiston runkoon nopeasti avattavalla pikalukituksella, jolloin näytteen vaihtaminen on mahdollisimman helppoa. Pikalukituksen lisäksi laitteen käytettävyyttä on pyritty parantamaan tekemällä laitteesta modulaarinen. Esimerkiksi laitteiston jalat ovat helposti irrotettavissa kuljetuksen ajaksi, jolloin laite voidaan pakata hyvin pieneen tilaan. Laitteiston runkoon on jätetty runsaasti vapaita kiinnitysreikiä, jotka mahdollistavat esimerkiksi sähkömoottorin ja rajakytkinten kiinnityksen. Tällöin näytteen liikuttaminen olisi mahdollista automatisoida, minkä ansiosta esimerkiksi nostonopeus olisi varmemmin toistettavissa.

5.3 Multilab–STM-laitteisto

Suurin osa työhön sisältyvistä mittauksista on tehty kuvassa 5.3 olevalla Multilab–STM-laitteistolla. Laitteisto koostuu viidestä tyhjiökammioista, joiden painetta voidaan säädellä toisistaan riippumatta. Laitteen etuosassa on latauskammio (engl. *Fast Entry Air Lock, FEAL*), jota käytetään näytteiden lataamiseen ja poistoon sekä pyyhkäisyttunelointimikroskoopin (engl. *Scanning Tunneling Microscope, STM*) kärkien siirtämiseen. Avaamista varten kammio voidaan helposti paineistaa typpi-kaasulla ilmakehän paineeseen sekä sulkemisen jälkeen taas pumpata turbomolekyyli- ja kiertosiipipumpun yhdistelmällä painealueelle 10^{-8} mbar.

Latauskammioon on liitetty porttiventtiilillä erotettu mikrokammio, joka soveltuu pienen tilavuutensa ($1,1 \text{ dm}^3$ [133]) ansiosta korkean paineen kaasualtistuksiin. Kammioon voidaan johtaa haluttu määrä esimerkiksi happea, typpeä tai vesihöyryä. Lisäksi mikrokammio mahdollistaa näytteiden lämmityksen joko radiatiivisesti halogeenilampulla tai filamentin ja korkeajännitteen avulla tuotetulla elektronisuihkulla.

Latauskammion takana on preparaatiokammio, joka toimii samalla näytteiden siirtämiseen käytettävän näyttekarusellin keskipisteenä. Karusellin keskellä on metallinauhan varassa ulos rullattava vaunu, johon voidaan asettaa kaksi näytteenpintä näytteineen. Kääntämällä karuselli kohti haluttua kammiota voidaan näyttei-



Kuva 5.3: Yleiskuva Pintatieteen laboratoriossa sijaitsevasta Multilab-STM-laitteistosta. Kuvaan on nimetty toisistaan porttiventtiileillä erotettavissa olevat tyhjiökammiot.

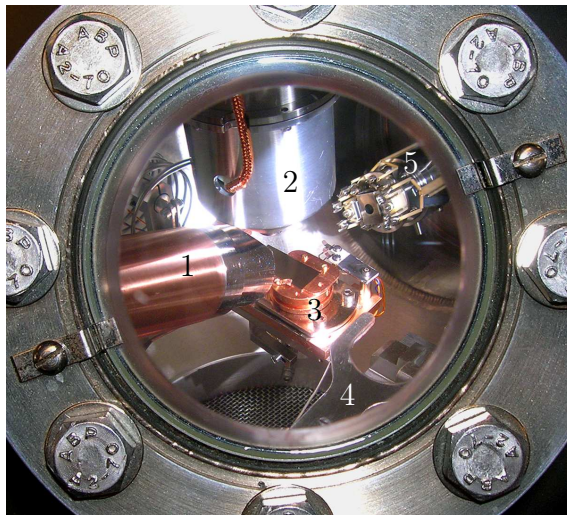
tä siirtää tyhjiökammioista toiseen kammioiden välillä kulkevia kiskoja pitkin. Kammioiden varsinainen preparointiosa mahdollistaa näytteen sputteroinnin eli puhdistamisen argonionipommituksella, näytteen pinnoittamisen ionisoidulla typellä, eri metallien höyrystämisen näytteen pinnalle PVD-menetelmällä sekä näytteen lämmittämisen aina 1200 kelviniin saakka. Preparaatiokammioita pumpataan turbomolekyylipumpun ja spiraalipumpun (engl. *Scroll Pump*) yhdistelmällä.

Preparaatiokammion oikealle puolelle (kuva 5.3) on liitetty porttiventtiilillä erotettuna STM-kammio, jossa voidaan suorittaa tunnelointimikroskopiaa. Lisäksi kammiot sisältää STM-kärkien ja näytteiden varastointiin tarkoitetun näytehissin. Tarkempi kuvaus STM-kammion rakenteesta ja menetelmän tarjoamista mahdollisuuksista on annettu esimerkiksi viitteessä [133].

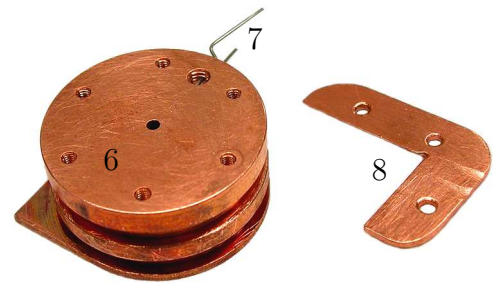
Tähän työhön liittyvissä mittauksissa ei hyödynnetty tyhjiölaitteiston tarjoamia näytteenkäsittelymenetelmiä, vaan kaikki näytteet valmistettiin *ex situ*. Näytteiden latausta ja siirtämistä lukuun ottamatta tyhjiölaitteistoa käytettiin ainoastaan

XPS-mittauksissa, jotka suoritettiin kuvan 5.3 vasempaan laitaan merkityssä analyysikammiossa. Kammion sivuprofilia XPS-laitteistoinen esiteltiin jo kuvassa 4.3. Analyysikammio on yhdistetty porttiventtiilillä preparaatiokammioon, joten kammion pumppaus voidaan toteuttaa yhdessä preparaatiokammion turbomolekyylipumpun kanssa tai käyttämällä pelkästään analyysikammioon liitettyä ionipumpun ja titaanisublimaatiopumpun yhdistelmää. Analyysikammion peruspaine on luokkaa 10^{-10} mbar eli selvästi ultratyhjiön alueella.

Kuvassa 5.4(a) on esitelty analyysikammion sisäosan rakennetta. Kammioon on asennettu kappaleessa 4.3 näkyvä monokromatisoimaton alumiini- ja magnesiuminodeilla varustettu röntgenlähde sekä linssisysteemi ja siihen liittyvän puolipalloenergia-analyysaattori (VG Microtech, CLAM4 MCD LNo5). Kyseisen analyysaattorin transmissiofunktio on muotoa $T \propto E_k^{-0,7}$ [119]. Lisäksi analyysikammioon on sijoitettu nelinapainen massaspektrometri (engl. *Quadrupole Mass Spectrometer, QMS*), eristävien näytteiden mahdollista varautumista poistava elektronivuototykki (engl. *Flood Gun*) sekä rasteroiva sputterointitykki. Näytteiden siirtämistä varten analyysikammion kylkeen on kiinnitetty muiden kammioden tapaan näytteesiirtovarsi (engl. *Wobble Stick*), jolla kuvan 5.4(b) kaltaisia näytteenpitimiä voidaan siirtää näytevaunun ja analyysikammioon kiinnitetyn x -, y -, z - ja θ -vapausasteilla liikkuvan manipulaattorin välillä. Näytteen tarkan liikkuttelun lisäksi manipulaattori mahdollistaa näytteen lämmityksen joko radiatiivisesti tai elektronisuihkulla sekä näytteen jäähtymisen kryostaatilla.



(a) Analyysikammion sisäosa



(b) Näytteenpidin

Kuva 5.4: Analyysikammion sisäosa (a), johon on merkitty röntgenlähde (1), analyysaattorin alaosa (2), näytteenpitimessä oleva näyte (3), näytteesiirtovarsi (4) sekä massaspektrometri (5). Kuvaan (b) on nimetty näytteenpidimen osat: pitimen kuparirunko, jonka päälle on kierteitetty reiät näytteen kiinnittämistä varten (6), maadoituslangat (7) sekä näytteenpidimen päälle kiinnitettävä näytteen kohdistamiseen käytettävä L-pala (8).

Normaalisti laitteistossa käytettäviin näytteenpitimiin on liitetty näytteen lämpötilaa mittaava termopari, jonka tuottama potentiaaliero voidaan mitata manipulaattorin ulkopuolella olevista liittimistä. Tässä työssä tutkittavia näytteitä ei kuitenkaan ollut tarvetta lämmittää tyhjiössä, joten näytteenpitimessä oleva termopari on korvattu pelkällä maadoitusjohtimella. Lisäksi kuvassa 5.4(b) näkyvä näytteenpidin on suunniteltu rakenteeltaan mahdollisimman yksinkertaiseksi, jolloin näytteiden vaihtaminen ja kohdistaminen suurissa mittaussarjoissa on nopeaa ja helppoa. Näytteenpidin on teetetty Tampereen teknillisen yliopiston fysiikan laitoksen työpajalla liitteessä C esitettyjen mittapiirrosten pohjalta.

Näytteenpitimeen kiinnitetyn maadoitusjohtimen tarkoituksena on mahdollistaa valosähköisen ilmiön seurauksena irtoavien elektronien korvautuminen ja estää näin ollen näytteen varautuminen. Maadoitus on tärkeä myös näytteen työfunktion määrittämisessä, sillä kaavassa (4.2) esiintyvä ϕ riippuu käytettävän laitteiston lisäksi myös tutkittavan pinnan materiaalista ja rakenteesta. Tällöin työfunktion määrittäminen jokaiselle näytteelle erikseen olisi hyvin työlästä. Kytkemällä näyte samaan maapotentiaaliin spektrometrin rungon kanssa saadaan kuitenkin näytteen ja spektrometrin Fermi-tasot yhtymään, jolloin kaikille näytteille voidaan käyttää valmiiksi tunnettua spektrometrin työfunktioita ϕ_s . [101] Lisäksi pienet työfunktion arvoon liittyvät virheet voidaan korjata kalibroimalla spektrin sidosenergia-arvot jonkin tunnetun fotoelektronitransition perusteella.

5.4 MAX II -synkrotroni ja D1011-säteilylinja

Edellisessä kappaleessa kuvatun Multilab–STM-laitteiston lisäksi työhön liittyviä fotoelektronispektroskooppisia tutkimuksia suoritettiin Ruotsissa Lundin yliopiston MAX IV Laboratoryssa. Laboratorion synkrotronisäteilykeskus koostuu kolmesta erillisestä synkrotroniringistä sekä synkrotronien elektroni-injektointiin käytettävästä lineaarikiihdyttimestä. Synkrotronit ovat 500 MeV:n energialla toimiva MAX I, 1,5 GeV:n MAX II ja 700 MeV:n MAX III [134]. Lisäksi Lundiin on rakenteilla uusi MAX IV -synkrotroni, jossa varastorenkaiden energiat ovat 1,5 GeV ja 3 GeV.

Tässä työssä säteilylähteenä käytettiin MAX II -synkrotronia ja varsinaiset mitaukset tehtiin synkrotroniin liitettyllä D1011-säteilylinjalla (engl. *Beamline*). MAX II on vuonna 1995 valmistunut kolmannen sukupolven synkrotroni, jossa säteilyä saadaan aikaiseksi sekä taivutusmagneeteilla, undulaattoreilla että viglereillä. Synkrotroniringin pituus on 90 metriä ja taajuus 100 MHz [135, s. 1850, 136, s. 2118]. Synkrotronin elektroni-injektio toteutetaan 500 MeV:n elektroneilla, jotka kiihdytetään ringin sisällä lopulliseen 1,5 GeV:n energiaansa. MAX II:n rinkivirta injektion jälkeen on noin 200...250 mA ja elinaika noin 24 tuntia [134]. Uudet elektronit injektoidaan normaalisti kaksi kertaa vuorokaudessa, jolloin synkrotroni ajetaan alas noin puoleksi tunniksi. Synkrotronin rinki koostuu kymmenestä taivutusmagneetis-

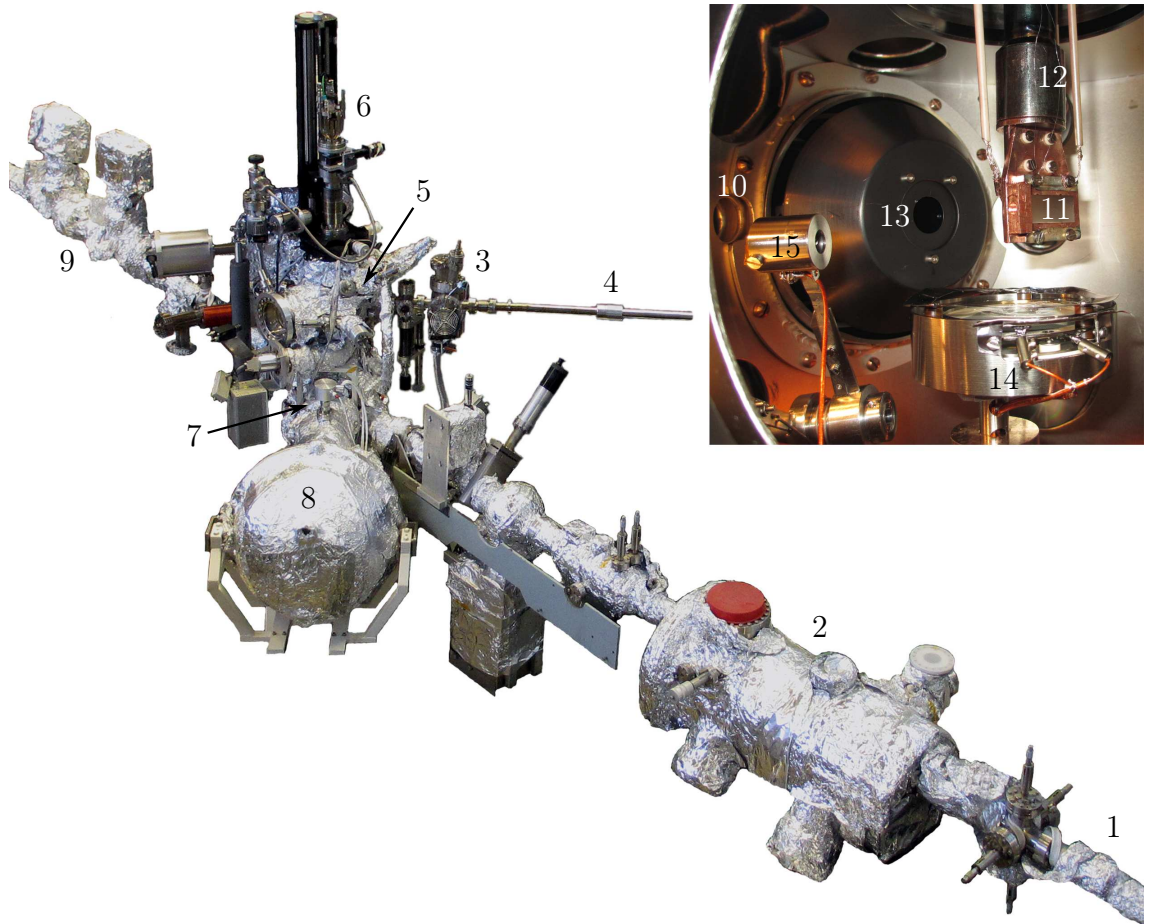
ta sekä niiden välissä olevista suorista segmenteistä, jotka mahdollistavat esimerkiksi undulaattorien ja viglerien asentamisen.

Mittauksiin käytetty D1011-säteilylinja saa röntgensäteilynsä yhdestä MAX II:n taivutusmagneeteista. D1011 koostuu kahdesta erillisestä tutkimusasemasta, joista ensimmäinen soveltuu perinteiseen fotoelektronispektroskopiaan sekä NEXAFS- (engl. *Near Edge X-ray Absorption Finestructure Spectroscopy*) ja XMCD-mittauksiin (engl. *X-ray Magnetic Circular Dichroism*). Taaemmalla mittausasemalla voidaan tutkia NEXAFS:n ja XMCD:n lisäksi pehmeiden röntgensäteiden heijastumista sekä alkuainekohtaisia hystereesisilmukoita, mutta tätä asemaa ei hyödynnetty työn puitteissa. [137] Etummainen mittausasema sekä osa synkrotronista tulevasta säteilylinjasta on esitetty kuvassa 5.5.

Taivutusmagneetin vuoksi linjalle kohdistuva röntgensäteily sisältää laajan spektrin eri aallonpituuksia infrapunasta röntgensäteilyyn. Polykromaattinen säteily johdetaan aluksi säteilylinjaan liitetyle SX-700-tyyppiselle tasohilamonokromaattorille (engl. *Planar Grating Monochromator, PGM*), jossa säteilystä erotetaan haluttu aallonpituus. Tämä aallonpituuskaista johdetaan fokuoivien peilien ja rakolevyjen kautta etummaiselle tutkimusasemalle. Tarvittaessa säde voidaan ohjata myös tutkimusaseman läpi peileille, jotka johtavat säteen edelleen taaemmalle tutkimusasemalle. D1011:n optiikka on optimoitu pääasiassa noin 100...1500 elektronivoltin fotoneille. Tällöin fotonivuon intensiteetti vaihtelee välillä $1 \cdot 10^{10} \dots 5 \cdot 10^{10}$ fotonia/s/100 mA käytettäessä tyypillistä 16 mikrometrin rakolevyä [137].

D1011-linjan etummainen tutkimusasema koostuu säteilylinjan lisäksi kolmesta porttiventtiilein erotettavasta tyhjiökammioista. Tutkimusaseman oikeassa laidassa (kuva 5.5) sijaitsee turbomolekyylipumpulla pumpattava latauskammio, johon voidaan ladata kerrallaan enintään kuusi kuparista näytteenpidintä näytteineen. Latauskammioista yksittäinen näyte voidaan siirtää siirtovarrella viereiseen preparaatiokammioon ja kiinnittää preparaatiokammion yläosassa olevaan manipulaattoriin. Preparaatiokammion pumppaus on toteutettu turbomolekyylipumpulla ja ionipumpulla. Kammio tarjoaa mahdollisuudet näytteen puhdistamiseen argonionisputte-roinnilla sekä laitteistot massaspektrometriaan ja matalaenergisten elektronien diffraktioon (engl. *Low Energy Electron Diffraction, LEED*). Lisäksi manipulaattorin liitännät mahdollistavat näytteen lämpötilan mittaamisen sekä näytteen jäädyttämisen tai lämmittämisen.

Preparaatiokammion alapuolella sijaitsee ionipumpulla tyhjiöitävä analyysikammio, johon myös monokromaattorista tuleva säteilylinja on yhdistetty. Näyte siirretään analyysikammioon ajamalla preparaatiokammiossa oleva manipulaattori kammioita yhdistävän porttiventtiilin läpi analyysikammion puolelle ja kohdistamalla näyte oikeaan paikkaan säteilylinjan ja analysaattorin eteen. Analyysikammion sisäosan rakennetta on esitelty kuvan 5.5 oikeassa yläkulmassa. Kuvassa näkyvät sä-



Kuva 5.5: MAX II -synkrotronin tutkimusasema D1011. Kuvaan on merkitty synkrotronista tuleva säteilylinja (1), tasohilamonokromaattori (2), latauskammio (3), näytteensiirtovarsi (4), preparaatiokammio (5), manipulaattori (6), analyysikammio (7), puolipalloanalyysaattori (8) sekä fokusoivat linssit ja säteilylinja (9), jotka johtavat säteilyn taaemmalle mittausasemalle. Lisäksi yläkulman kuvassa on esitetty analyysikammion sisäosan rakennetta. Kuvassa näkyvät röntgensäteilyn tuloaukko (10), pois päin analyysaattorista käännetty näyte ja näytteenpidin (11), manipulaattorin alaosa (12), analyysaattorin linssisysteemin sisäänmenoaukko (13), osittaiselektronituottodetektor (14) sekä säteilyvuon intensiteetin mittaamiseen käytettävä hila (15).

teilylinjan tuloaukko sekä näytteestä katsoen siihen 40 asteen kulmassa oleva analyysaattorin linssisysteemin sisäänmenoaukko. Analyysaattorina on VG Scienta SES200 (upgraded) -mallinen puolipalloanalyysaattori, jossa elektronien havaitseminen perustuu monikanavalevyyn ja detektorin taakse asetettuun videokameraan. Analyysaattorin transmissiofunktio on muotoa $T \propto E_k^{-0,5}$. Näytteen alapuolella on nähtävissä NEXAFS-mittauksissa käytettävä osittaiselektronituottodetektor (engl. *Partial Electron Yield Detector*). Analyysikammiossa on myös röntgensäteen eteen asetettava kultahila, jolla voidaan määrittää fotonivuon intensiteetti. Hila kuitenkin pienentää näytteelle tulevaa fotonivuota merkittävästi, joten sitä ei käytetty työhön liittyvissä mittauksissa, vaan vuokorjaukset laskettiin rinkivirran perusteella.

5.5 Tutkittavat näytteet

Kaikki näytteiden valmistukseen ja mittaamiseen liittyvä kokeellinen työ on suoritettu joko Tampereen teknillisen yliopiston Pintatieteen laboratoriossa tai Pintatieteen laboratorion mittausajalla MAX IV Laboratoryn synkrotronisäteilykeskuksessa Lundissa (21.–27.5.2012).

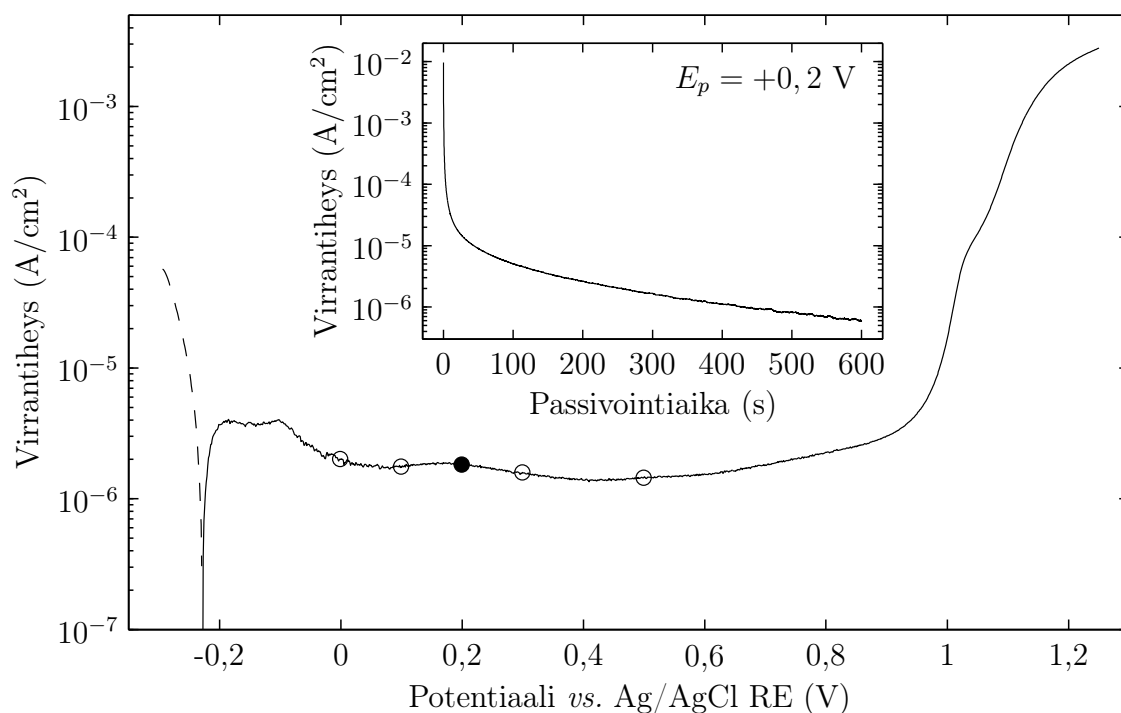
Työssä tutkittavien näytteiden substraattimateriaalina on käytetty Outokumpu Stainless Oy:n toimittamaa austeniittista terästä, jonka standardiluokitus on AISI 316L ja vastaava eurooppalainen standardi EN 1.4404. Materiaalitodistuksen mukaan käytössä oleva teräs sisältää taulukossa 5.1 esitetyt määrät erilaisia seosaineita ja epäpuhtauksia. Teräslevylle on suoritettu 2B-pintaluokituksen mukainen käsittely eli kylmävalssaus, hehkutus, peittäus ja viimeistelyvalssaus [13, s. 9]. Lisäksi Kaarinan Trimet Oy on toteuttanut näytepalojen laser-leikkauksen ja pinnan elektrolyyttisen kiillotuksen. Tutkimuslaitteistojen asettamien rajoitusten vuoksi työtä varten teetettiin kahden kokoisia näyteaihioita: Multilab-mittauksiin 12,5 mm × 28 mm ja D1011-mittauksiin 10 mm × 22 mm teräslaattoja, joiden kummankin paksuus on 0,7 mm. Silanointiin on käytetty Sigma-Aldrichin toimittamia (3-aminopropyyli)trimetoksisilaania (APS) ja (3-merkaptopropyyli)trimetoksisilaania (MPS). Silaanien puhtaudet ovat APS:n osalta yli 97 prosenttia ja MPS:n osalta yli 95 prosenttia.

5.5.1 Teräsubstraatin sähkökemiallinen esikäsittely

Työssä tutkittavat silaanikalvot on valmistettu AISI 316L -tyyppiselle teräkselle, jonka sähkökemiallista käyttäytymistä ei ole aiemmin tutkittu Pintatieteen laboratoriossa. Tästä syystä tutkimukset aloitettiin määrittämällä kyseiselle teräkselle sopeva passivointipotentiaali. Mahdollisen potentiaalialueen arvioimiseksi teräsnäytteestä mitattiin kuvan 5.6 mukainen anodin polarisaatiokuvaaja. Mittaus tehtiin

Taulukko 5.1: AISI 316L -teräksen sisältämät alkuaineet massa- ja atomiprosentteina Outokumpu Stainless Oy:n toimittaman materiaalitodistuksen mukaan.

Alkuaine	Konsentraatio (m-%)	Konsentraatio (atomi-%)
C	0,021	0,10
Fe	68,4	68,0
Cr	17,2	18,3
Ni	10,1	9,57
Mn	1,78	1,80
Mo	2,04	1,18
N	0,042	0,17
Si	0,41	0,82
S	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
P	0,032	0,057



Kuva 5.6: AISI 316L -näytteeltä mitattu anodinen polarisaatiokuvaaja. Kuvaan on merkitty katkoviivalla katodinen virrantiheys ja jatkuvalla viivalla anodinen virrantiheys. Ympyrät kuvaavat passivaatiotesteissä käytettyjä passivointipotentialiaaleja (0,0 V, 0,1 V, 0,2 V, 0,3 V ja 0,5 V). Varsinaisissa silaaninäytteissä potentiaalina käytettiin 0,2 voltin jännitettä, jolloin saatiin ylläladan kuvassa esitetty passivaatiokuvaaja.

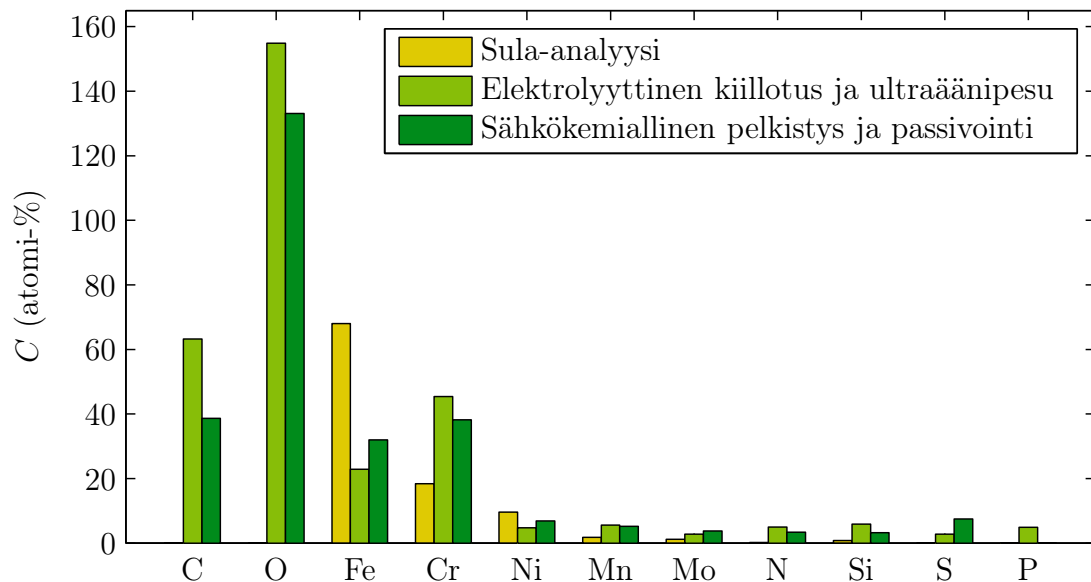
1-normaalissa eli 0,5-molaarisessa rikkihappoliuoksessa näytteelle, jonka pinta oli hiottu 600-grit vesihiomapaperilla. Näytteelle suoritettiin aluksi viisi minuuttia kestävä pelkistys virrantiheydellä -5 mA/cm^2 ja tämän jälkeen potentiaalipyyhkäisy anodiseen suuntaan nopeudella $0,6 \text{ V/h}$. Näin saadun kuvaajan passivaatioalueelta valittiin edelleen viisi eri potentiaaliarvoa tarkempiin tutkimuksiin. Potentialit valittiin alueen vasemmasta laidasta, sillä pieni passivointipotentialiaali tuottaa tyypillisesti eniten hydroksyyliiryhmiä suhteessa metallioksidin määrään [89, 90]. Tämä puolestaan lisää silaanien kiinnittymiseen vaadittavien pintapaikkojen määrää.

Kaikilla viidellä potentiaaliarvolla valmistettiin erilliset passivoituneet teräsnäytteet XPS-mittauksia varten. Mittaustulosten perusteella pinnoissa ei kuitenkaan havaittu merkittäviä potentiaalimuutoksista johtuvia eroja, joten varsinaisissa silaanitutkimuksissa käytettäväksi passivointipotentialiksi valittiin $+0,200 \text{ V vs. Ag/AgCl RE}$ eli $+0,397 \text{ V vs. SHE RE}$ (kuvan 5.6 yläosa). Valittu potentiaali on riittävän etäällä passivaatiopotentialista, jotta elektrodien toiminnasta johtuvat pienet muutokset eivät siirrä reaktiota aktiiviselle alueelle.

Passivointipotentialin valinnan jälkeen oli mahdollista tutkia sähkökemiallisen käsittelyn vaikutusta teräspinnan kemialliseen koostumukseen. Tutkimukset tehtiin mittaamalla teräslevyä sekä toimitustilaisena elektrolyyttisen kiillotuksen jäljiltä et-

tä sähkökemiallisesti passivoituna. Toimitustilainen näyte pestiin ultraäänipesurilla etanolissa ja vedessä helposti irtoavien epäpuhtauksien poistamiseksi. Tämän jälkeen pinnalta mitattiin XPS-spektrit kaikista havaituista alkuaineista (kuva 5.7). Toiselle vastaavalle näytteelle sen sijaan suoritettiin ultraäänipesun lisäksi kappaleessa 5.5.2 kuvattava kymmenen minuutin katodinen pelkistys ja sen jälkeen kymmenen minuutin sähkökemiallinen passivointi anodisella virrantiheydellä. Myös tästä näytteestä määritettiin kaikkien havaittujen alkuaineiden osuudet (kuva 5.7).

Elektrolyyttisellä kiillotuksella ja sähkökemiallisella passivoinnilla saavutettuja pintakoostumuksia verrattiin Outokumpu Stainless Oy:n toimittamaan materiaalitodistukseen, joka kuvaa teräksen sisäfaasin koostumusta. Merkittävimmät erot liittyivät luonnollisesti hiilen ja hapen määriin, sillä teräksen sisäfaasi sisältää näitä alkuaineita vain hyvin vähän, kun taas ilmakehälle altistetulla pinnalla on runsaasti hiilen ja hapen epäpuhtauksia sekä oksidikerroksessa olevaa happea. Vertailun helpottamiseksi kuvan 5.7 suhteelliset konsentraatiot onkin laskettu niin, että muiden kuin hiilen ja hapen osuus on kaikissa menetelmissä yhteensä sata prosenttia. Tällöin voidaan havaita, että elektrolyyttinen kiillotus aiheuttaa teräksessä selvää preferentiaalista liukenemista, sillä kiillotuksen jälkeen raudan pintakonsentraatio on merkittävästi sisäfaasin konsentraatiota pienempi. Sama tilanne säilyy myös sähkökemiallisessa passivoinnissa. Toisaalta kromissa havaitaan vastakkaisuuntainen muutos, sillä kromin määrä pinnan läheisyydessä kasvaa kiillotuksen ja passivoinnin yhteydessä. Lisäksi raudan ja kromin kemiallisissa tiloissa havaitaan selvä ero,



Kuva 5.7: Teräksen alkuaineiden suhteelliset konsentraatiot Outokumpu Stainless Oy:n tekemän sula-analyysin sekä eri puhdistusvaiheiden jälkeen tehtyjen XPS-mittausten perusteella. Suhteelliset konsentraatiot on määritetty siten, että muiden alkuaineiden kuin hiilen ja hapen yhteenlaskettu osuus on sata prosenttia.

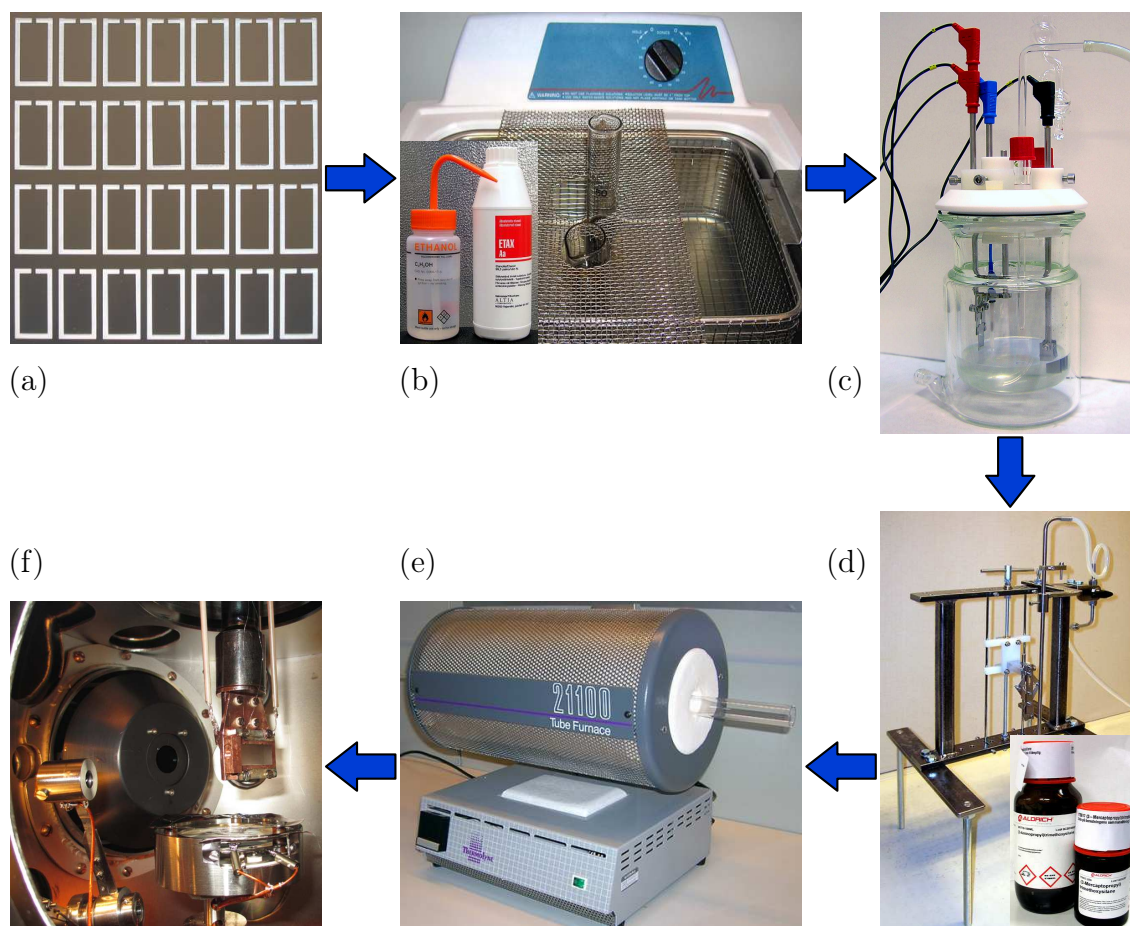
sillä kiillotuksen ja passivoinnin jälkeen kromi on suurimmaksi osaksi hapettuneessa muodossa, kun taas rauta säilyy lähes kokonaan metallisena. Tämä kertoo raudan hautautumisesta termodynaamisesti stabiilin kromioksidikerroksen alle.

Kromin lisäksi muita pintaan rikastuvia aineita ovat mangaani, molybdeeni, typpi ja pii. Sen sijaan nikkeli käyttäytyy raudan tavoin, eli sitä liukenee merkittävästi sähkökemiallisten käsittelyjen aikana [76]. Kuvassa 5.7 havaittava rikin määrän kasvu pinnalla johtuu pääasiassa elektrolyytistä peräisin olevasta sulfaatista, eikä niinkään rikin kulkeutumisesta sisäfaasista pinnalle. Kuvan prusteella nähdään myös se, että kiillotetulla pinnalla havaittu fosfori on hyvin todennäköisesti peräisin kiillotukseen käytetystä elektrolyytistä. Fosfori voidaan kuitenkin poistaa pinnalta sähkökemialliseen passivointiin liittyvän pelkistysvaiheen aikana. Tutkimuksissa havaittiin, että aiemmin käytössä ollut viiden minuutin pelkistys ei riittänyt poistamaan kaikkea fosforia, vaan pelkistysaikaa oli kasvatettava kymmeneen minuuttiin. Kuvan perusteella pelkistuksen ja passivoinnin havaitaan vähentävän fosforin lisäksi myös pinnalla olevien hiili- ja happiepäpuhtauksien määrää, joten käytetty sähkökemiallinen käsittely toimii tehokkaana puhdistusmenetelmänä. Lisäksi passivoinnin havaittiin muuttavan hapen kemiallisten tilojen osuuksia, sillä hydroksyyliyhmiä määrä kasvoi 29 prosentista 43 prosenttiin. Sähkökemiallinen passivointi siis tuottaa pinnalle runsaasti silaanien tarttumista edistäviä hydroksyyliyhmiä.

5.5.2 Silaanipintojen valmistus ja mittaus

AISI 316L -teräkselle soveltuvan passivointipotentiaalin valinnan jälkeen aloitettiin varsinaisten silanoitavien näytteiden valmistus. Muotoonleikattuja toimitustilaisia teräslevyjä (kuva 5.8(a)) pestiin aluksi ultraäänipesurissa 99,5 prosenttisella etanolilla kymmenen minuuttia ja sen jälkeen toiset kymmenen minuuttia ionivaihdetulla vedellä (kuva 5.8(b)).

Passivointiprosessia varten sähkökemialliseen kennoon lisättiin 300 millilitraa 0,1 molaarista rikkihappoa (H_2SO_4), josta poistettiin liuennut happi kuplittamalla elektrolyyttiä typpikaasulla vähintään tunti. Tämän jälkeen ultraäänipesty näyte kiinnitettiin kennon työelektrodiin ja asetettiin elektrolyyttiin yhdessä vasta- ja referensielektrodien kanssa (kuva 5.8(c)). Typpikuplitusta jatkettiin kevyesti myös sähkökemiallisen käsittelyn aikana, jolloin kennoon muodostuva typpiylipaine esti happea liukenemasta elektrolyyttiin. Näytteen sähkökemiallinen käsittely aloitettiin 600 sekuntia kestäväällä katodisella vakiovirralla (virrantiheys -5 mA/cm^2), jonka tarkoituksena oli pelkistää näytteen alkuperäinen oksidikerros sekä poistaa loput näytteen pinnalla olevat epäpuhtaudet [4, s. 158]. Pelkistuksen jälkeen näytteeseen johdettiin 600 sekunnin ajaksi $+0,2$ voltin (*vs.* Ag/AgCl-referenssielektrodi) anodinen vakiojännite, joka muodosti näytteen pinnalle uuden hallituissa olosuhteissa kasvatetun runsaasti hydroksyyliyhmiä sisältävän passiivikerroksen [4, s. 160, 132]. Esimerk-



Kuva 5.8: Näytteenvalmistuksen eri työvaiheet: muotoonleikatut näyteaihiot (a), ultraäänipesu (b), sähkökemiallinen pelkistys ja passivointi (c), silanointi (d), lämmitys (e) ja XPS-mittaus (f).

kikuvaajat sähkökemiallisen käsittelyn eri vaiheista on esitetty liitteessä D. Passivoinnin päätyttyä näyte huuhdeltiin ionivaihdetulla vedellä ylimääräisen rikkihapon poistamiseksi ja kuivattiin typpipuhalluksella.

Passivoitujen näytteiden silanointiin käytettiin etanolin ja ionivaihdetun veden seosta, johon oli lisätty haluttu määrä APS:a ja MPS:a. Tässä työssä tarkastelluissa mittauksissa silaanien yhteenlaskettu määrä vakioitiin 0,1 prosenttiin liuoksen kokonaistilavuudesta. Silaanien funktionaalisten ryhmien valinnan perustana on ollut niiden kyky sitoutua selektiivisesti erilaisiin yhdisteisiin. Oikealla pH:n valinnalla MPS-silaanin organofunktionaalisessa päässä olevat tioliryhmät saadaan reagoimaan kovalenttisesti maleimidia sisältävien molekyylien kanssa [138, 139, s. 1522], joita voidaan puolestaan käyttää esimerkiksi entsyymien sitomiseen [140]. Vastaavasti APS-silaanin funktionaaliset aminoryhmät muodostavat sidoksia N-hydroksisukkinimidi-pääteisten (engl. *N-Hydroxysuccinimide*, *NHS*) molekyylien kanssa. Myös näitä molekyyliä voidaan käyttää linkkereinä sitomaan edelleen uusia molekyylikerroksia.

Näytteen silanointi (kuva 5.8(d)) aloitettiin mittaamalla dekantterilasiin 150 ml ionivaihdetun veden ja etanolin liuosta (H_2O 75 %/EtOH 25 %). Tämän jälkeen liuokseen pipetoitiin APS- ja MPS-silaaneja, jotka alkavat hydrolysoitua liuoksessa olevan veden vaikutuksesta. Työssä tutkittiin kolmea erilaista silaaniliuosta, joissa silaanien tilavuusprosentit liuoksen verrattuna olivat (a) APS 0,09/MPS 0,01, (b) APS 0,07/MPS 0,03 ja (c) APS 0,05/MPS 0,05. Ennalta valitun hydrolyysi-ajan jälkeen tutkittava näyte upotettiin liuokseen, jolloin hydrolysoituneet silaanit pääsivät tarttumaan sähkökemiallisesti hydroksyloidulle teräspinnalle. Upotuksen eli silanointiajan päätyttyä teräslevy nostettiin pois liuoksesta samalla kun teräksen pinnalle jäänyt ylimääräinen silaaniliuos poistettiin voimakkaalla typpipuhalluksella. Käytännössä tämän työn silanoinnit tehtiin niin, että substraattina toiminut teräslevy upotettiin noin viiden millimetrin jaksoissa syvemmälle liuokseen. Tällöin samalle levyille saatiin useita erilaisilla aikaparametreilla valmistettuja pintoja siten, että levyn alkupäässä hydrolyysiajat ovat lyhyempiä, mutta silanointiajat pidempiä kuin levyn loppupäässä. Näin tutkittavia pintoja pystyttiin lataamaan tyhjiölaitteistoon enemmän kerrallaan ja lisäksi näytteiden vaihtaminen laitteiston sisällä oli huomattavasti helpompaa.

Kaikki Multilab-laitteistolla mitatut silaanipinnat on listattu taulukkoon 5.2. Työn puitteissa oli mahdollista suorittaa vain muutamia toistomittauksia. Toisaalta eri hydrolyysi- ja silanointiaikojen muodostama matriisi on valittu niin tiheäksi, että näytteenvalmistuksen toistettavuutta on mahdollista arvioida myös vertaamalla tietyn näytteen ominaisuuksia viereisillä aikaparametreilla valmistettuihin näytteisiin. Lisäksi D1011-mittauksissa tehtiin toistoja muutamille mielenkiintoisimmille näytteille, mutta synkrotronille saadun mittausajan rajallisuudesta johtuen MAX IV Laboratoryssa mitattu sarja sisälsi vain 14 silanoitua pintaa.

Silanoinnin jälkeen näytteet lämmitettiin putkiuunissa (kuva 5.8(e)), jolloin osa silaanien ja pinnan välisistä vetysidoksista muuttuu kovalenttisiksi siloksaanisidoksiksi (Si-O-Si , Si-O-M) [4, 104]. Näytteen lämpötilan nostoaika (20...95 °C) oli noin 10 minuuttia, jonka jälkeen näytettä pidettiin toiset 10 minuuttia välillä 95...105 °C. Lopuksi näytteen annettiin jäähtyä vapaasti huoneenlämpöön, jonka jälkeen näyte pyrittiin epäpuhtauksien välttämiseksi siirtämään mahdollisimman nopeasti (< 2 h) tyhjiölaitteistoon (kuva 5.8(f)). Tarvittavien mittausten päätteeksi näytteet varastoitiin rasioihin, sillä samoja näytteitä on tarkoitus käyttää myöhemmin esimerkiksi ikäytystesteihin.

Kaikista Multilab-laitteistolla tutkittavista näytteistä on mitattu laajan energia-alueen yleisspektri FRR-moodissa hidastussuhteella neljä. Lisäksi kaikista silaanin sisältämistä alkuaineista on mitattu vähintään yksi tarkkuusspektri. Spektrit on mitattu 23,3 eV:n läpäisyenergialla ja alkuaineesta riippuen joko 0,1 eV:n tai 0,05 eV:n energia-asteleella. Virittävänä säteilynä on kaikissa mittauksissa käytetty monokro-

Taulukko 5.2: Taulukoissa (a), (b) ja (c) on merkitty rasti kaikkien niiden hydrolyysi- ja silanointiaikayhdistelmien kohdalle, joita vastaavat näytteet on valmistettu Multilab-mittauksia varten. Eri taulukot kuvaavat erilaisilla liuoksen silaanikonsentraatioilla valmistettuja näytesarjoja. Nollan sekunnin silanointiaika tarkoittaa näytteen nopeaa kastamista silaaniliuokseen ja sen jälkeen välitöntä kuivaamista typpipuhalluksella.

(a) APS 0,09/MPS 0,01

		Hydrolyysi-aika (s)									
		60	120	180	240	300	360	420	480	540	600
Silanointi- aika (s)	0				x						
	60		x	x	x	x				x	
	120	x	x	x	x	x			x		
	180	x	x	x	x	x		x			
	240	x	x	x	x	x	x				
	300	x	x	x	x	x					
	360	x	x	x	x	x					
	420	x	x	x	x	x					
	480	x	x	x	x						
	540	x	x	x							

(b) APS 0,07/MPS 0,03

		Hydrolyysi-aika (s)									
		60	120	180	240	300	360	420	480	540	600
Silanointi- aika (s)	0						x		x		x
	60					x		x		x	
	120				x		x		x		
	180			x		x		x			

(c) APS 0,05/MPS 0,05

		Hydrolyysi-aika (s)									
		60	120	180	240	300	360	420	480	540	600
Silanointi- aika (s)	0								x		x
	60				x			x		x	
	120			x		x	x		x		
	180		x			x		x			
	240	x		x							
	300										
	360	x									

matisoimatonta Al $K\alpha$ -säteilyä ($h\nu = 1486,6$ eV), joka ei aikaisempien tutkimustulosten [4, s. 159] perusteella oleellisesti muuta silaanikerroksen rakennetta. Lisäksi jokaiselta näytteeltä on mitattu 0,25 eV:n energia-askeleella leveä raudan tarkkuuspektri, jota on käytetty epäelastisen sirontataustan analysointiin ja sitä kautta silaanikerroksen paksuuden määrittämiseen. Näytteestä tuleva informaatio on kerätty alueelta, jonka halkaisija on 600 mikrometriä [119, s. 30].

D1011-näytteistä on mitattu vertailun vuoksi Al $K\alpha$ -energialla FRR-moodin yleisspektri, hiilen ja hapen tarkkuusspektrit sekä sironatausta-analyysiin käytettävä raudan spektri. Kaikki mahdolliset silaanin sisältämät alkuaineet on mitattu fotonin energioilla 720 eV (C, O, Si, N, S), 530 eV tai 550 eV (C, Si, N, S), 430 eV (C), 300 eV (Si, S) ja 160 eV (Si, valenssivyö). Mitattavien alkuaineiden määrä on luonnollisesti vähentynyt fotonien energian pienentyessä, sillä fotonin energian on oltava noin 150 eV:a suurempi kuin tutkittavan fotoelektronipiikin sidosenergia. Fotonin energian vaihto 550 eV:sta 530 eV:in kesken mittaussarjan johtuu siitä, että suurilla MPS-konsentraatioilla typen 1s-spektrissä havaittiin uusi komponentti noin 403 eV:n sidosenergialla. Komponentin aiheuttajaksi paljastui rikin LVV-Auger-transitio, joten energiaa vaihtamalla typen spektrin analysointia häiritsevää piikki pystyttiin siirtämään eri sidosenergialle. Lisäksi 20 eV:n vaihdos energiassa ei oleellisesti vaikuta elektronien vaimenemissyvyyteen, joten spektrit säilyivät edelleen vertailukelpoisina. Mittauksissa käytettävät energiat on pyritty valitsemaan niin, että jokaiselta alkuaineelta pystytään mittaamaan yksi transitio mahdollisimman pintaherkästi eli käytännössä noin 150...200 eV:n kineettisellä energialla. Tällöin eri alkuaineiden spektreistä saadut komponenttisuhteet vastaavat saman paksuisen pintakerroksen rakennetta, mikä tekee spektrien vertailusta helpompaa. D1011-mittauksissa käytettiin monokromaattorin rakolevyn (engl. *Exit Slit*) arvoa 16 μm ja analysaattorin läpäisyenergian arvoa $E_p = 200$ eV. Lisäksi muutamia yksittäisiä spektrejä mitattiin 50 eV:n ja 100 eV:n läpäisyenergioilla, jolloin spektrien resoluutio on parempi ja yksittäisten komponenttien erottaminen helpompaa. Näitä spektrejä onkin käytetty referenssinä komponenttien sidosenergioita määritettäessä. Pienillä läpäisyenergioilla ongelmaksi muodostui kuitenkin intensiteetin voimakas heikkeneminen, jolloin esimerkiksi pienten rikki- ja typpipitoisuuksien mittaaminen olisi vaatinut merkittävää mittausaikojen pidentämistä. Mittausinformaatio on kerätty 200 mikrometriä halkaisijaltaan olevalta alueelta.

Liitteessä E on näytetty esimerkkejä Multilab–STM-laitteistolla mitatuista XPS-spektreistä. Kuvaan E.1 on piirretty erilaisilla hydrolyysi- ja altistusajoilla sekä APS–MPS-suhteilla valmistetuilta pinnoilta mitattuja yleisspektrejä. Kuvissa E.2...E.4 on esitetty kyseisiltä pinnoilta mitatut hiilen, hapen, piin, typen ja rikin tarkkuusspektrit. Lisäksi kuvassa E.5 on esitetty rikin tarkkuusspektrien sarja, jossa kaikki näytteet on valmistettu 180 sekunnin hydrolyysiajalla silanointiajan vaihdella 60 sekunnista 540 sekuntiin.

Esimerkkejä synkrotronisäteilyherätteisesti mitatuista spektreistä on esitetty liitteessä F. Kuviin F.1 ja F.2 on piirretty hiilen, hapen, typen, rikin ja piin tarkkuusspektrit sekä passivoidulta terässubstraatilta että APS 0,09/MPS 0,01 -liuoksessa valmistetulta silaanipinnalta.

5.5.3 Silaanipinnoilla havaittavat alkuaineet ja kemialliset tilat

Silaanipinnoilta mitattuihin XPS-spektreihin on sovitettu Gaussin ja Lorentzin jakaumia suhteessa 30:70 yhdistävät komponentit jokaiselle erotettavissa olevalle kemialliselle tilalle. Komponenttien sovittamiseen on käytetty CasaXPS-ohjelman versiota 2.3.15. Samalla ohjelmalla on määritetty myös komponenttien pinta-alat sekä laskettu sensitiivisyyskertoimilla korjatut suhteelliset alkuaineosuudet. Multilabmittausten tapauksessa sensitiivisyyskertoimina on käytetty valmistajan ilmoittamia arvoja, kun taas synkrotronisäteilyherätteisissä mittauksissa sensitiivisyyskertoimet on määritetty vuorovaikutusalan, vaimenemissyvyyden ja analysaattorin transmisiofunktion tulona (liite G). Alkuaineiden vuorovaikutusalat eri fotonin energioilla on interpoloitu Yeh'n ja Lindaun laskennallisesti määrittämistä arvoista [141]. Vaimenemissyvyys puolestaan on määritetty käyttämällä Tanuma *et al.* kehittämää TPP2M-laskukaavaa [142]. Vaimenemissyvyyttä laskettaessa fotoelektronisignaalin on oletettu kulkevan vain silaanikerroksessa, jolloin kaavaan syötettävät parametrit on määritetty APS:n ominaisuuksien perusteella. Lisäksi kaikki synkrotronilla mitatut spektrit on intensiteettikorjattu jakamalla ne kiihdytinrenkaassa mittaushetkellä kulkeneella virralla.

Kaikki spektrit on kalibroitu niin, että alifaattiseen hiiliketjuun kuuluvan hiilen 1s-transition sidosenergia on 285,0 eV. Lisäksi Multilabilla mitattuihin hiilen spektreihin on sovitettu komponentit C–O- ja C=O-sidoksissa oleville hiilille, jolloin vastaavat sidosengiat ovat 286,6 eV ja 288,0...288,7 eV. C–O-sidosten voidaan olettaa kuvaavan esimerkiksi silaanimolekyyleihin jääneitä hydrolysoitumattomia metoksiyhmiä. Merkinnällä C=O kuvattu komponentti puolestaan sisältää kaksoisidoksella hapteen sitoutuneet yhdisteet, kuten pintaan tarttuneen hiilidioksidin (O–C=O). [30, 38, 45, 64, 143] Hiilen spektreissä on mukana myös merkittävä määrä aminosilaanista peräisin olevia C–N-sidoksia. Tätä sidosenergialle 285,9...286,2 eV [5, 23] tulevaa komponenttia ei kuitenkaan pystytty yksikäsitteisesti erottamaan C–C- ja C–O-sidosten välistä, joten sille ei sovitettu erillistä tilaa. C–N-sidosten olemassaolo näkyy tosin muiden komponenttien FWHM-arvoissa, sillä esimerkiksi C–C-komponentin leveys kasvaa hieman aminosilaanin määrän kasvaessa. Toisaalta synkrotronisäteilyherätteisissä mittauksissa saavutettiin riittävä energioresoluu- tio, jotta spektreistä pystyttiin erottamaan C–C-, C–O- ja C=O-komponenttien lisäksi erillinen tila myös tyyppeen sitoutuneelle hiilelle. Sen sijaan piihin sitoutuneen hiilen sidosenergia on niin lähellä alifaattisen hiiliketjun sidosenergiaa [125], että erillistä C–Si-komponenttia ei pystytty erottamaan mistään hiilen spektristä.

Hiilen perusteella tehdyn kalibroinnin jälkeen myös muiden silaanikerroksessa olevien alkuaineiden, eli pääasiassa hapen, typen, piin ja rikin, spektreihin sovitettiin

havaittavissa olevia kemiallisia tiloja vastaavat komponentit. Hapen 1s-spektristä pystyttiin erottamaan metallioksidi (M–O, $E_b = 530,0 \dots 530,2$ eV) [28, 144], hydrok-syyliyhmiin hapesta sekä hiileen sitoutuneesta hapesta koostuvat tilat (OH, C–O, $E_b = 531,4 \dots 531,6$ eV) [76, 143], siloksaanisidoksiin sitoutunut happi ($O_{\text{siloksaani}}$, $E_b = 532,4 \dots 532,6$ eV) [4, 125] sekä erilaiset hiilen ja usean happiatomin väliset yhdisteet (C=O, $E_b = 533,9 \dots 534,1$ eV). Siloksaanikomponenttia analysoitaessa on lisäksi syytä huomata, että sähkökemiallisen passivoinnin seurauksena pinnalle tarttuneiden sulfaattiryhmien (SO_4) happiatomeilla on lähes sama sidosenergia [4, 125]. Sulfaatista tuleva signaali tosin vaimenee merkittävästi kulkiessaan silaanikerroksen läpi, ja lisäksi sulfaatin kokonaismäärä kaikissa näytteissä on likimain vakio.

Typen spektrin analysointia hankaloitti lähes samalle sidosenergialle sijoittuva molybdeenin 3p-transitio. Multilab-mittauksissa typelle on sovitettu neljä erillistä komponenttia, jotka vastaavat metallisubstraatissa olevaa nitridiä (M–N, $E_b = 397,0 \dots 397,7$ eV), hiiliketjun päässä olevaa aminoryhmää (NH_2 , $E_b = 399,5 \dots 399,9$ eV), ilmakehän hiili- ja happiepäpuhtauksien kanssa reagoivaa aminoryhmää, kuten amidia tai karbamaattia (NHC=O , $E_b = 400,7 \dots 401,2$ eV), sekä protonoitunutta aminoryhmää (NH_3^+ , $E_b = 401,9 \dots 402,5$ eV) [4, 5, 32, 45, 64, 145]. Lisäksi samoihin spektreihin on sovitettu molybdeenin $3p_{3/2}$ -transition komponentit metalliselle ($E_b = 394,7 \dots 394,9$ eV) sekä kahdelle hapettuneelle tilalle (Mo(IV)- ja Mo(VI)-oksidit, $E_b = 396,05 \dots 396,25$ eV ja $E_b = 398,2 \dots 398,4$ eV) [125, 146]. Näiden piikkien pinta-alat on määritetty sovittamalla vastaavat komponentit molybdeenin $3p_{1/2}$ -transitioon ja kertomalla saadut pinta-alat kahdella. Kerroin perustuu spin-orbitaali-kytkennän vuoksi jakautuneiden komponenttien pinta-alasuhteeseen, joka p-orbitaalin tapauksessa on 1:2. Spektrin heikosta intensiteetistä ja komponenttien suuresta määrästä johtuen typen eri tilojen erottaminen ei kuitenkaan ollut riittävän luotettavaa, joten analyyseissä on käytetty pääasiassa aminoryhmien kokonaismäärää eli NH_2 -, NHC=O - ja NH_3^+ -komponenttien yhteenlaskettua pinta-alaa. Synkrotronisäteilyherätteisesti mitatuissa spektreissä molybdeeni ei sen sijaan aiheuttanut ongelmia, sillä tarkkuusspektrien mittaamisessa käytettiin Al K α :a pienempiä fotonien energioita. Tällöin informaatiovyvyyden pieneneminen vaimensi molybdeenistä tulevan signaalin lähes kokonaan.

Piin 2p-transition osalta sovitukset tehtiin kolmella komponentilla, joista ensimmäinen vastaa metallihilassa olevaa piitä (Si–M, $E_b \approx 98,0$ eV) ja kaksi seuraavaa silaanissa olevan piin eri tiloja (Si_{sil} , $E_b = 101,6 \dots 101,9$ eV ja $E_b = 102,7 \dots 103,0$ eV). Kahteen silaanin komponenttiin päädyttiin siksi, että suurimmassa osassa piin spektreistä voidaan havaita kaksi selvästi erillistä tilaa. Lisäksi eri tilojen suhteelliset osuudet vaihtelevat merkittävästi. Komponentteja ei kuitenkaan pystytty varmuudella liittämään tiettyihin kemiallisiin tiloihin, sillä muiden alkuaineiden spektreissä olevat muutokset eivät oleellisesti korreloi piin piikissä havaittujen siirtymien kans-

sa. Syynä tähän saattaa olla esimerkiksi se, että silaanissa oleva pii voi esiintyä lukuisissa erilaisissa kemiallisissa tiloissa silaanien hydrolyysiasteesta ja kovalenttisen sitoutumisen määrästä riippuen. Tällöin piin piikki saattaakin koostua suuresta määrästä hyvin lähellä toisiaan olevia komponentteja, jotka yhdessä aiheuttavat kokonaisintensiteetissä havaitut vaihtelut. Tästä syystä analysointi onkin tehty kahden edellä mainitun komponentin yhteispinta-alan perusteella.

Rikin 2p-transition spektreissä havaittiin kaksi erillistä pääkomponenttia, joissa kummassakin on lisäksi nähtävissä 1,18 eV:n [99] jakautuminen 1/2- ja 3/2-tiloilta tulevien elektronien välillä. Sidosenergialla 163,3...163,7 (+1,18) eV oleva komponentti vastaa MPS-molekyylissä olevaa hiiliketjun päähän sitoutunutta tioliryhmän rikkiä ja energialla 168,2...168,8 (+1,18) eV oleva komponentti puolestaan teräspinnalle tarttuneessa sulfaattissa olevaa rikkiä [99, 125]. Synkrotronisäteilyherätteisissä mittauksissa pystyttiin tunnistamaan lisäksi kaksi muuta kemiallista tilaa. Ensimmäinen näistä sijoittuu energiavälille 161,6...162,0 (+1,18) eV, mikä voi viitata tioliryhmien välisiin disulfididoksiin (S–S). Samalla energia-alueella saattaa näkyä myös väärinpäin sitoutuneista MPS-silaaneista tulevaa signaalia, sillä tioliryhmän rikin on mahdollista sitoutua suoraan metallipintaan (S–M). Näiden komponenttien osuus on kuitenkin kaikissa mittauksissa erittäin pieni. Toinen synkrotronisäteilyherätteisissä mittauksissa havaittu tila sijoittuu energialle 166,0...166,2 (+1,18) eV, mikä vastaa sekä osittain pelkistynyttä sulfaattia että hapettunutta tioliryhmää (SO_x). [125] Yhteyttä hapettuneeseen tioliin voidaan perustella sillä, että komponentin pinta-ala kasvaa pinnan MPS-pitoisuuden kasvaessa. Toisaalta paksu silaanikerros näyttää monissa tapauksissa vaimentavan signaalia, mikä puolestaan viittaa silaanikerroksen alla olevaan pelkistyneeseen sulfaattiin. Tämänkin komponentin pinta-ala on kuitenkin kaikissa tapauksissa niin pieni, että sen merkitystä on vaikea analysoida.

Tutkimuksissa ei kiinnitetty merkittävää huomiota substraattina toimivan teräksen alkuainejakaumaan, joten metallien (Fe, Cr, Mn ja Ni) spektrit mitattiin pääasiassa vain referenssinäytteiltä, kuten toimitustilaiselta teräspinnalta ja passivoitulta pinnalta. Näihin spektreihin on sovitettu komponentit sekä metallisille että hapettuneille tiloille. Metallien lisäksi toimitustilaisella pinnalla havaittiin myös sidosenergialle 133,6...134,0 eV tuleva fosforin 2p-transition. Fosfori on luultavasti peräisin elektrolyytisessä kiillotuksessa käytetystä suolaliuoksesta. Fosforin lisäksi näytteissä ei havaittu muita ulkopuolisista lähteistä tulleita alkuaineita, joten tämän perusteella näytteiden valmistus oli suoritettu riittävän puhtailla lähtöaineilla ja puhtaassa ympäristössä.

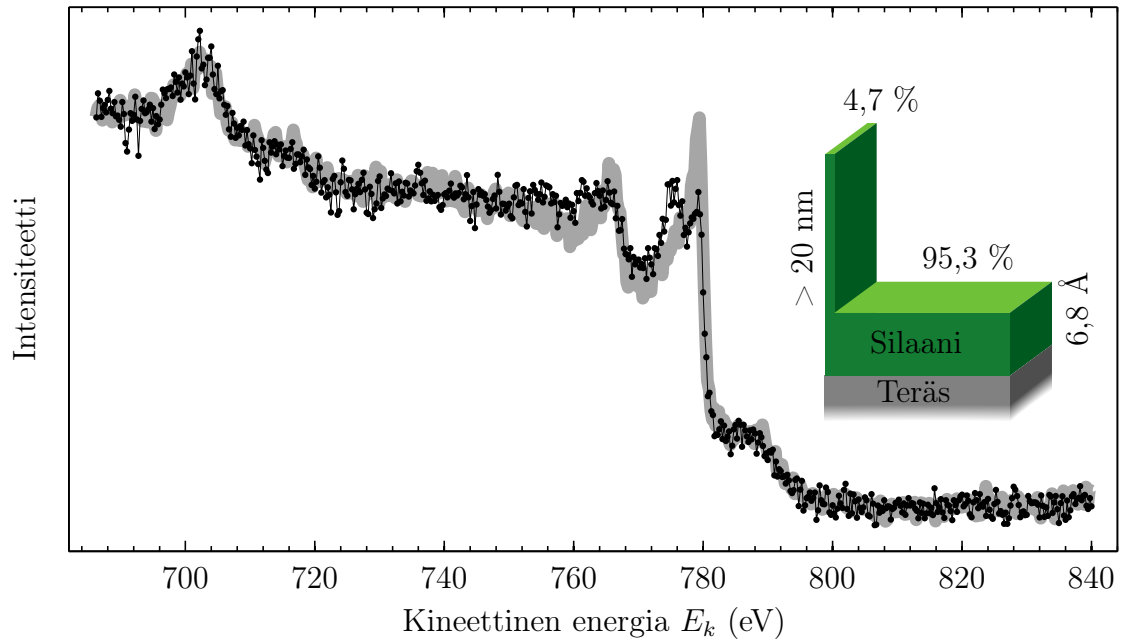
6 TUTKIMUSTULOSTEN ANALYSOINTI

Tässä luvussa esitellään Pintatieteen laboratorion Multilab–STM-laitteistolla ja MAX IV Laboratoryn synkrotronisäteilykeskuksessa saatujen tutkimustulosten pohjalta tehdyt päätelmät eri silanointiparametrien vaikutuksesta silanoidun pinnan koostumukseen. Tärkeimpinä varioitavina parametreina ovat olleet hydrolyysi- ja silanointiaika. Lisäksi mittauksia on tehty kolmella erilaisella APS–MPS-koostumuksella. Tulosten käsittelyssä kiinnitetään huomiota erityisesti ohutkalvon paksuuteen, silaaniverkon kemialliseen sitoutumiseen sekä silaanien orientaatioon kalvossa.

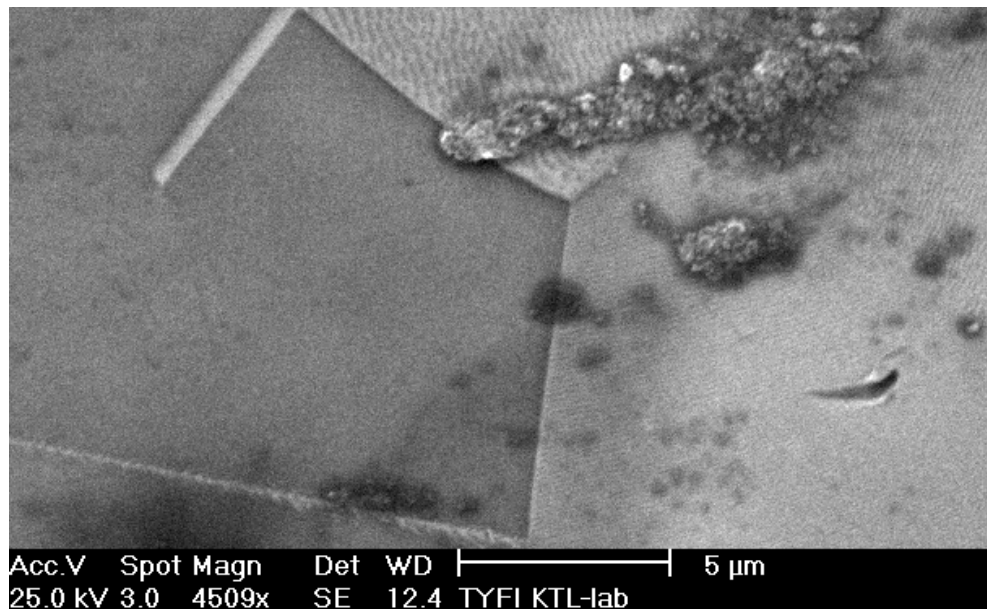
6.1 Silaanikalvon kerrospaksuuden määrittäminen

Silaanikalvon funktionaalisuuden ja käytettävyyden kannalta on tärkeää, että rakenteen paksuus on lähellä yhden monokerroksen paksuutta. Kasvun itserajoittumattomuuden vuoksi tätä ominaisuutta pyrittiin säätämään muuttamalla hydrolyysi- ja silanointiaikojen pituutta. Kalvon paksuuden määrittämiseen käytettiin kappaleessa 4.5.3 esiteltyä epäelastisen sirontataustan analyysia. Esimerkki mallinnusprosessin lopputuloksesta on esitetty kuvassa 6.1. Vaikka mallinnetun ja mitatun spektrin taustat ovatkin samanmuotoiset, havaitaan raudan fotoelektronipiikissä selvä muutos. Tämä johtuu siitä, että referenssinä käytetty spektri on mitattu lämmittämättömältä teräsnäytteeltä, kun taas silanoitu näyte on lämmitetty. Spektrien perusteella lämmitys muuttaa osan metallisesta raudasta oksidiseksi. Tämä ei kuitenkaan vaikuta merkittävästi piikin kokonaispinta-alaan tai taustan muotoon, joten se ei estä sirontatausta-analyysiin perustuvaa kerrospaksuuden määrittystä.

Sirontataustan mallinnus toistettiin kaikille tutkituille silaaninäytteille. Multilab-mittausten osalta nämä tulokset on koottu liitteeseen H. Sopivimmaksi morfologiaksi saatiin lähes kaikissa tapauksissa malli, jossa ohut silaanikalvo peittää suurimman osan teräksen pinnasta, mutta pinnalla on myös pieni määrä paksuja silaaniklustereita. Klustereiden osuus pysyy kuitenkin pääosin 3...15 prosentissa kokonaispinta-alasta. Samaa havaintoa tukevat myös pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (engl. *Scanning Electron Microscope, SEM*) otetut kuvat, joissa näkyy satunnaisia pinnalle kertyneitä silaaniklustereita (kuva 6.2). Silaanikerroksen tasainen osuus sen sijaan on niin ohut, että se ei erotu SEM-kuvista. Myös muut tutkimusryhmät ovat tehneet havaintoja ja pienestä määrästä pinnalle muodostuvia silaaniklustereita [39, 147].



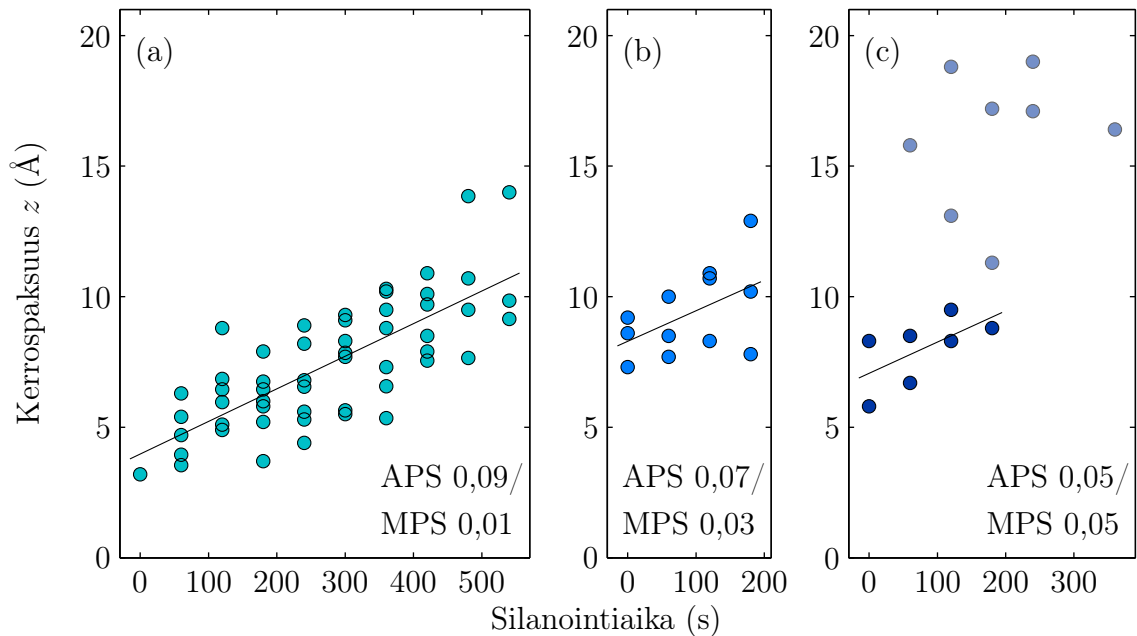
Kuva 6.1: Esimerkki sirontataustan avulla tapahtuvasta kerrospaksuuden määrittämisestä QUASES-Tougaard Generate -ohjelmalla. Mustat pisteet esittävät silanoidulta pinnalta mitattua Fe 2p -spektriä ja harmaa viiva puhtaan passivoidun pinnan spektriä, jonka vaimenemista on mallinnettu laskennallisesti. Mallinnuksen perusteella spektrit ovat lähimpänä toisiaan silloin, kun teräksen päälle asetetaan vihreällä morfologiamallilla kuvattu silaanikerros. Kerros koostuu 6,8 Å paksusta tasaisesta silaanikerroksesta, joka peittää 95,3 % pinnasta ja lisäksi 4,7 % pinnasta on peittynyt paksuilla klustereilla, joiden läpi ei havaita raudan XPS-signaalia.



Kuva 6.2: Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuva silanoidulta teräspinnalta. Kuvassa erotuvat teräksen kiderakenne ja oikeassa yläkulmassa oleva silaaniklusteri. Kuva: Arvo Tõniso, Tarton yliopisto.

Liitteessä H olevat tasaisen silaanikerroksen paksuudet on koottu kuvaan 6.3. Kuvan perusteella havaitaan, että silanoitajan kasvattaminen lisää selvästi silaanikerroksen paksuutta. Tulos on odotettu, sillä pitkällä altistusajalla silaaneilla on suurempi mahdollisuus sitoutua toisiinsa ja muodostaa monikerrosrakenteita. Sen sijaan vastaavassa hydrolyysiajan funktiona piirrettyssä kuvassa ei havaittu kerrospaksuuden kasvuun viittaavia muutoksia. Runsaasti MPS:a sisältävien pintojen kohdalla hydrolyysiajan on kuitenkin oltava vähintään 360 sekuntia, sillä muuten silaani tarttuu pinnalle paksuna klustereita sisältävänä kerroksena. Nämä tilanteet voidaan havaita liitteen kuvassa H.3 sekä kuvan 6.3 (c)-kohtaan piirrettyinä vaaleina pisteinä. Paksun kerroksen muodostuminen liittyy luultavasti siihen, että MPS:n liukeneminen hydrolyysiliuokseen oli huomattavasti APS:a hitaampaa. Näin ollen suuri MPS-pitoisuus aiheutti liuokseen silmin havaittavia silaanikuplia, joiden liukeneminen kesti useita minuutteja. Liian lyhyellä hydrolyysiajalla valmistettujen näytteidensä tapauksessa nämä kuplat ovat saattaneet päätyä teräksen pinnalle muodostaen paksun ja klusterisen silaanikerroksen.

Yleisesti ottaen työssä saavutetut kerrospaksuudet vastaavat hyvin kirjallisuudesta löytyviä APS-monokerroksen paksuuksia. Lähteestä riippuen monokerroksen paksuudelle on esitetty arvoja 5 Å [4], 6,4 Å, 7 Å [32], 8,5 Å (laskennallinen arvo) ja < 10 Å [53]. Lyhyillä silanoitajaajoilla syntyneet alle yhden monokerroksen paksuiset kalvot tukevat kappaleessa 2.3.1 esitettyä homogeenisen tihentymisen kasvumal-



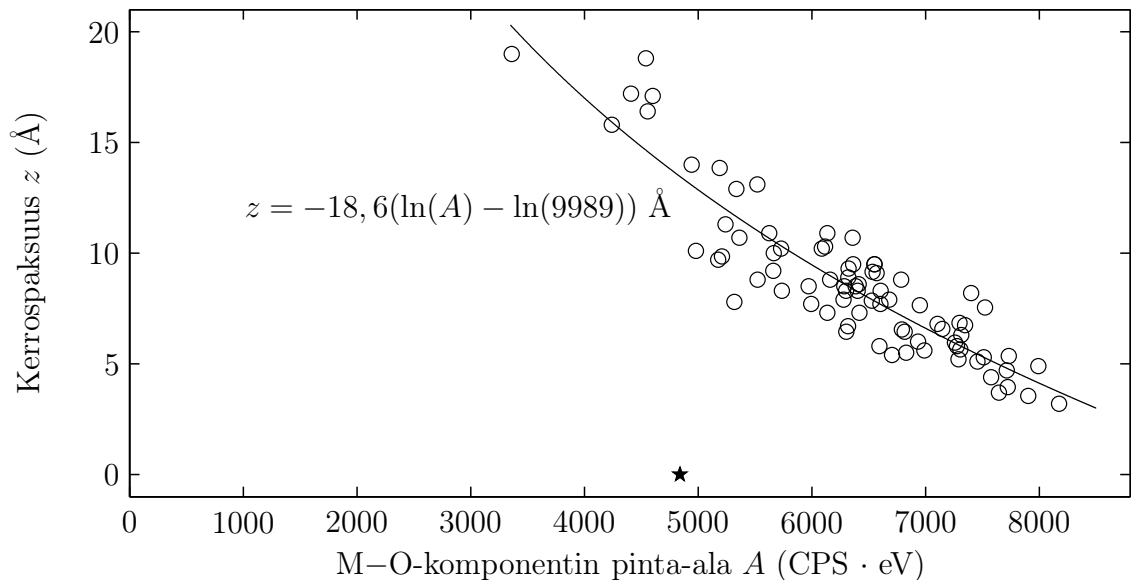
Kuva 6.3: Pinnalle rakentuneen silaanikalvon paksuus silanoitajan funktiona. Kuvat (a), (b) ja (c) liittyvät kolmeen erilaiseen hydrolyysiliuoksen silaanikonsentraatioon. Kuvassa (c) olevat vaaleat pisteet esittävät liian lyhyen hydrolyysiajan vuoksi epäonnistuneita näytteitä.

lia. Mallin mukaan molekyylit tarttuvat pinnalle aluksi lähes pinnan suuntaisesti, minkä jälkeen pakkaustiheyden suureneminen pakottaa hiiliketjut ulospäin pinnasta aiheuttaen samalla kerrospaksuuden kasvua.

Sekä epäelastisen sirontataustan avulla tapahtuvaan kerrospaksuuden määrittämiseen että XPS-spektreissä olevien synteettisten komponenttien sovittamiseen liittyy aina epävarmuustekijöitä. Tästä syystä analyysin tarkkuutta haluttiin tutkia vertaamalla kuvassa 6.3 esitettyjä kvantitatiivisia kerrospaksuuden arvoja hapen spektristä tulkittavaan metallioksidisignaalin vaimenemiseen. Beerin–Lambertin lain (kaava (4.13)) mukaan kerrospaksuuden tulisi noudattaa yhtälöä

$$z = -\lambda (\ln(A) - \ln(A_0)), \quad (6.1)$$

missä A ja A_0 ovat intensiteetteihin suoraan verrannollisia komponenttien pinta-aloja. Kyseistä muotoa oleva yhtälö on sovitettu kuvassa 6.4 oleviin mittaustuloksiin, jolloin huomataan, että vaimeneminen noudattaa melko hyvin laskennallista mallia. Sovitteesta saatava lambdan arvo ($18,6 \text{ \AA}$) tosin poikkeaa jonkin verran TPP2M-kaavan [142] antamasta arvosta ($\lambda_{\text{TPP2M}} = 26,4 \text{ \AA}$, kun $E_k = 955 \text{ eV}$). Virhe selittyy esimerkiksi sillä, että Beerin–Lambertin laki olettaa kerrosten olevan kauttaaltaan tasapaksuja, kun taas QUASES-Tougaard ohjelmalla lasketuissa tuloksissa on otettu huomioon klustereiden vaikutus. Lisäksi analyysissä on oletettu, että signaali kulkee ainoastaan silaanikerroksessa. Todellisuudessa osa signaalista etenee kuitenkin merkittäviä matkoja myös teräksessä, jolloin vaimenemissyvyys on



Kuva 6.4: Sirontatausta-analyysin perusteella määritetyt kerrospaksuuden arvot pinnalta mitatun metallioksidikomponentin pinta-alan funktiona. Pisteisiin on sovitettu kaavan (6.1) mukainen yhtälö. Lisäksi kuvaan on merkitty tähdellä passivoitulta lämmittämättömältä teräsreferenssiltä mitattu metallioksidin määrä.

selvästi lyhyempi (esimerkiksi raudalla 15,8 Å ja kromilla 16,7 Å [142]).

Myös kuvasta 6.4 havaitaan aiemmin mainittu raudan hapettuminen lämmityksen yhteydessä, sillä lämmittämättömällä pinnalla metallioksidin kokonaismäärä (tähti kuvan alalaidassa) on vain noin puolet sovitteen ennustamasta puhtaan lämmitetyn pinnan metallioksidin määrästä. Tämä ei kuitenkaan häiritse tulosten analysointia, mikäli voidaan olettaa, että teräksen hapettuminen on samanlaista kaikilla näytteillä.

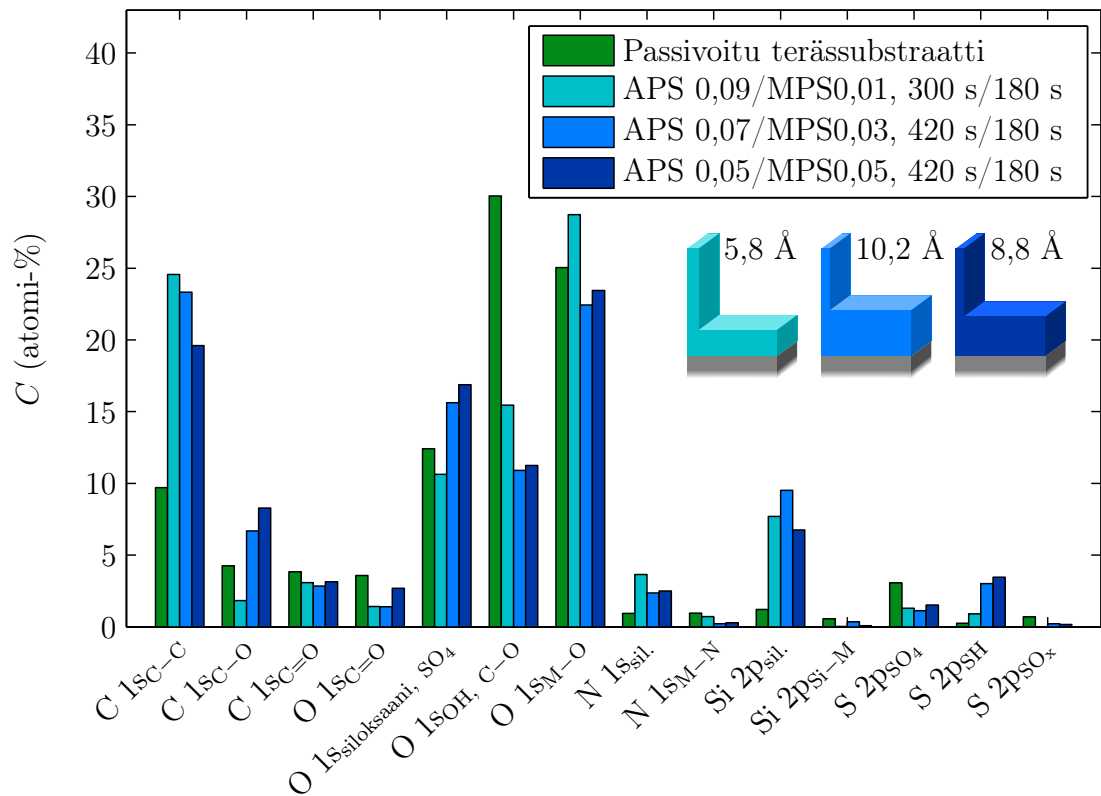
6.2 Hydrolyysi- ja silanointiaikojen vaikutus ohutkalvon kemialliseen koostumukseen

Silaanipinnoilta mitattujen tarkkuusspektrien perusteella määritettiin esimerkiksi silaanikerroksen kovalenttista sitoutumista sekä pinnalla olevien tioli- ja aminoryhmien määrää suhteessa hydrolyysiliuoksen silaanikonsentraatioon. Erityistä huomiota kiinnitettiin siihen, miten silanoinnin aikaparametrit vaikuttavat silaanikalvon koostumukseen.

Yleiskäsityksen saamiseksi kuvaan 6.5 on piirretty mitattujen alkuaineiden kemialliset tilat kolmelta edustavalta silaanipinnalta. Vertailun vuoksi samaan kuvaan on merkitty myös passivoidulta terässubstraatilta mitatut vastaavat tilat. Silanointiaika on kaikkien kolmen silaanipinnan osalta ollut 180 sekuntia hydrolyysiajan ollessa joko 300 tai 420 sekuntia. Kuvassa olevat erot johtuvat kuitenkin pääosin hydrolyysiliuoksen konsentraatiossa olevista muutoksista.

Kuvan perusteella silanointi tuottaa pinnalle merkittävän määrän alifaattisia hiiliketjuja. Osa näistä kuuluu varsinaisiin silaanimolekyyleihin, mutta mukana on myös ilmakehästä tarttunutta epäpuhtaushiiltä. Hiilen C–O-komponentin muutokset riippuvat käytetystä silaaniliuoksen konsentraatiosta, sillä pienellä MPS-pitoisuudella silanointi vaimentaa teräksen pinnalta tulevaa signaalia. Sen sijaan suurilla MPS-konsentraatioilla silanointi lisää C–O-sidosten määrää, mikä johtuu esimerkiksi MPS:n heikosta hydrolysoitumisesta. Sekä hiilen että hapen C=O-komponenttien havaitaan vaimentuvan silanoinnin myötä. Yleisesti ottaen komponentin vaimeneminen on sitä voimakkaampaa, mitä paksumpi silaanikerros on kyseessä. Tämän perusteella C=O-epäpuhtaus sijaitsee pääasiassa teräksen ja silaanikalvon välisellä rajapinnalla eikä niinkään silaanikalvon ulkopinnalla. C=O-komponentissa on kuitenkin satunnaista vaihtelua eri näytteiden välillä, mikä saattaa aiheutua esimerkiksi eripituisista ilmakehäaltistuksista valmistuksen yhteydessä.

Hapen siloksaani- ja sulfaattikomponentissa tapahtuvat muutokset ovat hyvin vaihtelevia eri silaanipinnoilla. Tämä johtuu siitä, että silaanikerroksen kasvaessa siloksaanisidosten määrä kasvaa, mutta samalla pinnalle jääneen epäpuhtaussulfatitin signaali vaimenee. Lisäksi komponenttiin vaikuttaa teräksen pinnalla olevan piin



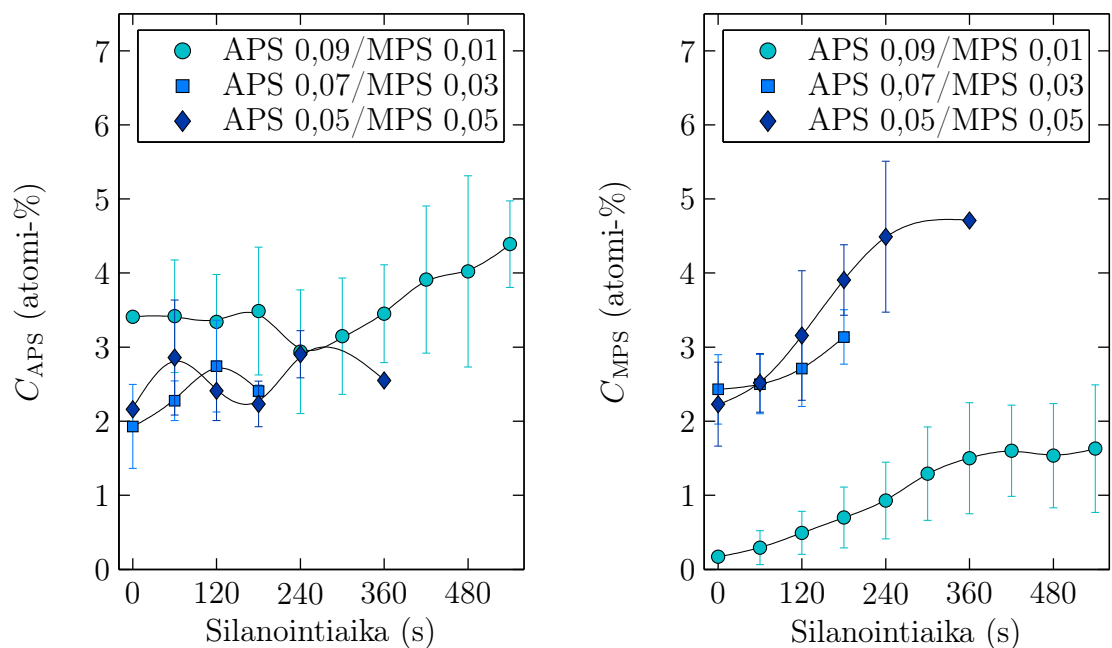
Kuva 6.5: Tarkkuusspektrien avulla määritetyt suhteelliset konsentraatiot passivoidulle teräspinnalle ja kolmella eri liuoskonsentraatiolla valmistetulle silaanipinnalle. Pintojen niimeämässä käytetyt ajat kuvaavat hydrolyysi- ja silanointi-aikoja. Lisäksi kuvaan on piirretty kyseisten pintojen morfologiamallit.

ja hapen muodostamien yhdisteiden määrä. Yleisesti ottaen komponentti on kuitenkin keskimääräistä suurempi paksuilla tai klusterisilla pinnoilla. Esimerkiksi kuvan 6.5 tapauksessa siloksaanikomponentti korreloi melko hyvin epäelastisesta siron-tataustasta määritetyn kerrospaksuuden kanssa. Hapen OH- ja C–O-komponentti pienenee voimakkaasti silanoinnin myötä. Tämä johtuu sekä lämmityksessä lohkeavista hydroksyyliyhdisteistä että pinnalle jäävien hydroksyyliyhdisteiden hautautumisesta silaanikerroksen alle. Pieneneminen tukee siloksaanikomponentista saatavaa tietoa, jonka mukaan ainakin osa silaanimolekyylin ja pinnan välisistä vetysidoksista muuttuu kovalenttisiksi sidoksiksi. Hapen metallioksidikomponentissa sen sijaan havaitaan vaihtelevia muutoksia, sillä pinnan lämmittäminen lisää metallioksidin määrää, mutta toisaalta silaanikerroksen kasvu vaimentaa siitä saatavaa signaalia.

Tyypen osalta kuvassa 6.5 havaitaan aminosilaaniin liittyvien ryhmien lisääntyminen, joka on sitä voimakkaampaa, mitä enemmän hydrolyysiliuoksessa on APS:a. Silanoinnin myötä pinnalla havaitaan myös merkittävä piin määrän kasvu. Piin määrä ei kuitenkaan korreloi suoraan silaanin kokonaismäärään, mikä saattaa johtua esimerkiksi pinnan klusterisuudesta. Tällöin osa piistä on hyvin lähellä pintaa, mikä voimistaa signaalia. Lisäksi tässä, kuten aiemmissakin tutkimuksissa [104], ha-

vaittiin, että piin kokonaismäärä on huomattavasti suurempi kuin typen ja rikin yhteenlaskettu määrä. Stoikiometrian perusteella osuuksien tulisi olla yhtä suuret. Ero voi johtua esimerkiksi röntgensäteilyn aiheuttamasta hiiliketjujen katkeamisesta [31]. Tulokselle ei kuitenkaan saatu yksikäsitteistä selitystä tehtyjen mittausten perusteella. Osa virheestä voi aiheutua myös epätarkoista sensitiivisyyskertoimista tai muista analyysiin sisältyvistä oletuksista. Vastaava piin ylimäärä havaittiin myös D1011-mittauksissa, joissa piin määrä typpeen ja rikkiin nähden on noin 1,6...1,9-kertainen fotonin energian ollessa 720 eV. Ylimäärä kuitenkin vähenee 1,1...1,4-kertaiseksi, kun fotonin energia pienenee 550 tai 530 eV:in. Tämän perusteella piin ylimäärää ei siis voida selittää väärinpäin sitoutuneilla silaanimolekyyleillä. Rikin atomiprosenteissa huomataan sulfaattikomponentin selvä vaimeneminen silanoinnin myötä. Toisaalta tioliryhmiin liittyvän rikin määrä kasvaa samalla, kun hydrolyysiliuoksen MPS-konsentraatio suurenee.

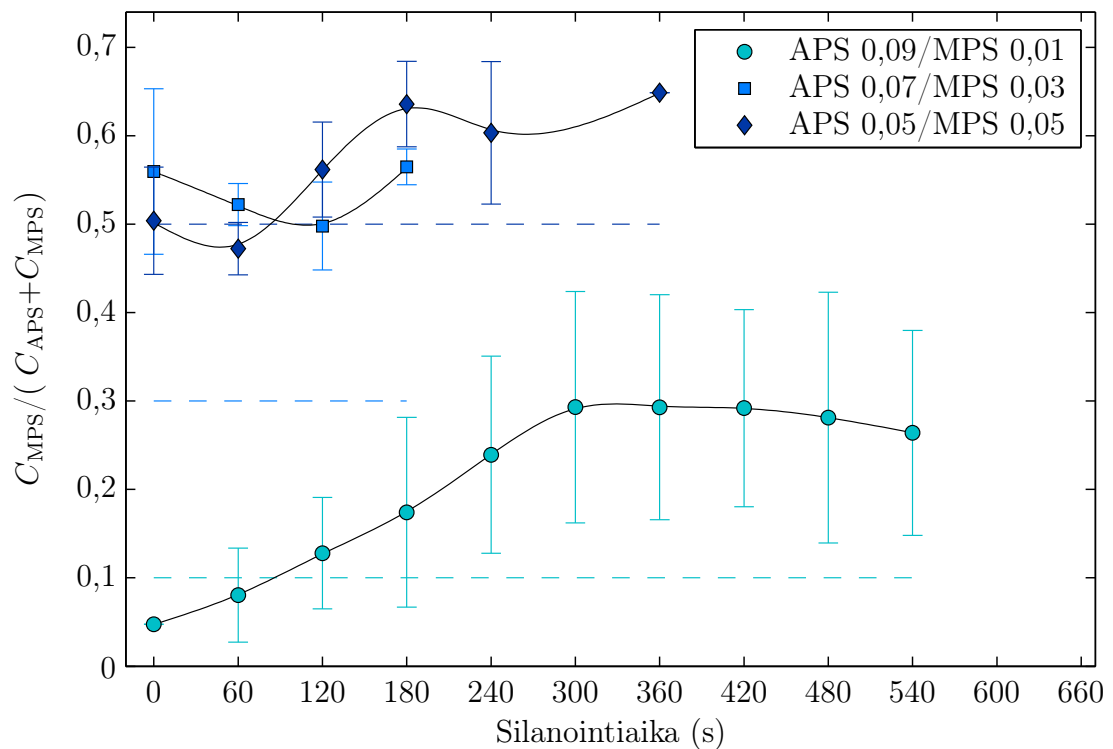
Koko mittausarjaa tarkasteltaessa voidaan todeta, että amino- ja tioliryhmien määrät eivät ole suoraan verrannolliset alkuperäisen hydrolyysiliuoksen APS- ja MPS-konsentraatioihin. Funktionaalisten ryhmien määrään voidaan vaikuttaa myös esimerkiksi silanointiajalla. Tätä tulosta on havainnollistettu kuvassa 6.6. Esitetyt tulokset on laskettu eri hydrolyysiajoilla tehtyjen näytteiden keskiarvona, sillä hydrolyysiajan ei havaittu vaikuttavan silaanien pintakonsentraatioon. Kuvan perusteella pintaan tarttuvan APS:n määrä pysyy silanoitukäsittelyssä melko pitkään lähes



Kuva 6.6: Erilaisilla hydrolyysiliuoksilla saavutetut APS:n ja MPS:n suhteelliset pintakonsentraatiot silanointiajan funktiona. Tulokset on laskettu keskiarvoistamalla eri hydrolyysiaikoihin liittyvät mittaukset. Virherajat kuvaavat mittauksista laskettua keskihajontaa. Nollan sekunnin silanointi tarkoittaa nopeaa kastamista hydrolyysiliuokseen.

vakiona, mutta noin 7...8 minuutin altistuksen jälkeen määrä alkaa kasvaa. Samaan aikaan myös silaanikerroksen havaitaan muuttuvan paksummaksi (kuva H.1). Tulosten perusteella silaanipinta alkaa tässä vaiheessa muuttua monikerrosrakenteeksi, jossa silaaneille ei enää ole jäljellä vapaita pintapaikkoja, vaan molekyylit alkavat kiinnittyä toisiinsa. MPS:n osalta tilanne on sen sijaan hyvin erilainen, sillä tioliryhmien määrä kasvaa jatkuvasti silanointiajan pidentyessä. Tämä on nähtävissä myös liitteen kuvassa E.5, jossa on esitetty rikin spektrejä silanointiajan funktiona.

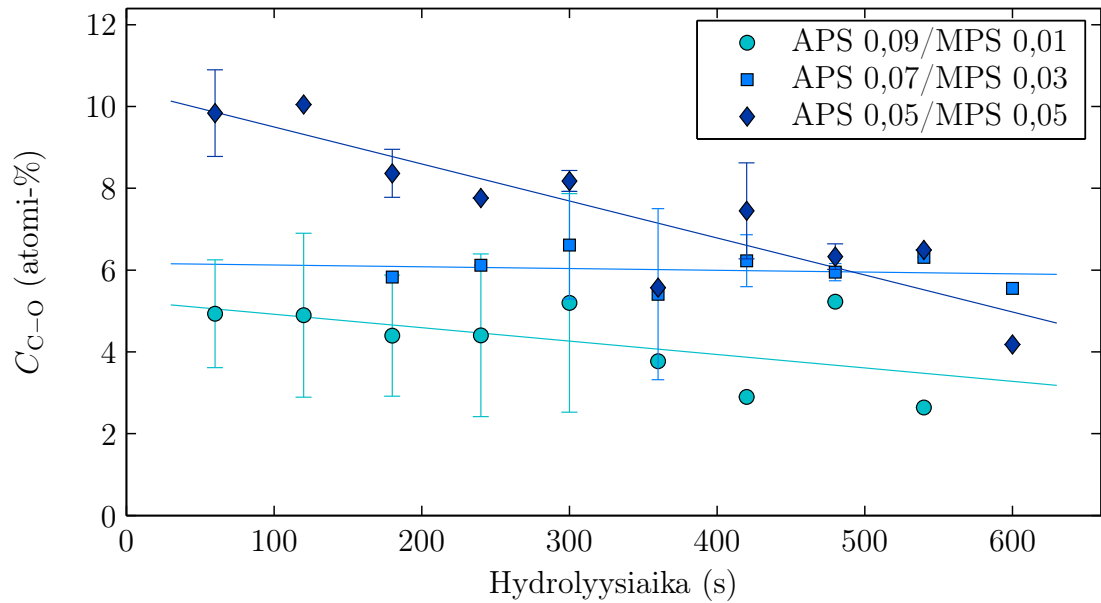
Kuvan 6.6 arvojen perusteella on laskettu tioliryhmien osuus kaikista pinnalla olevista funktionaalisista ryhmistä. Nämä tulokset on esitetty kuvassa 6.7. Kuvasta nähdään, että APS 0,09/MPS 0,01 -pinnoilla tioliryhmien osuus kasvaa aluksi voimakkaasti silanointiajan pidentyessä. Kuuden minuutin jälkeen määrä kuitenkin vakioituu noin 30 prosenttiin. Kappaleessa 6.1 esitettyjen tulosten perusteella kerospaksuus jatkaa kasvuaan vielä tämänkin jälkeen, mutta APS:n ja MPS:n tarttumistodennäköisyyksien suhde säilyy likimain vakiona. Toinen APS 0,09/MPS 0,01 -pintoihin liittyvä merkittävä havainto on funktionaalisten ryhmien suhteissa oleva suuri vaihtelu. Tarkasteltaessa eri silanointiajoilla valmistettuja näytteitä yksitellen havaitaan, että keskihajonnan yläpäässä olevat paljon tioliryhmiä sisältävät silaa-



Kuva 6.7: Tioliryhmien osuus kaikista pinnalla olevista funktionaalisista ryhmistä silanointiajan funktiona. Tuloksissa eri hydrolyysiajat on keskiarvoistettu ja virherajat on määritetty keskihajontana. Katkoviivat kuvaavat tioliryhmien osuutta vastaavissa hydrolyysiliuksissa.

nikalvot ovat myös keskimääräistä paksumpia ($\geq 9 \text{ \AA}$). Vastaavasti keskimääräistä ohuimmat näytteet sisältävät vähän tioliryhmiä. Havainto on yllättävä, sillä aiempien kokeiden perusteella pelkkä MPS tarttuu teräspinnalle melko heikosti. Nyt saadut tulokset kuitenkin osoittavat, että APS:n ja MPS:n yhteisadsorptiossa MPS:n rooli kerrospaksuutta kasvattavana molekyylinä on merkittävä. Tämä saattaa johtua esimerkiksi MPS:n hitaammasta liukenemisestä hydrolyysiliuokseen tai molekyylien heikommasta hydrolysoitumisesta. Tällöin on mahdollista, että MPS ei yksinään pysty sitoutumaan pintaan tiheäksi polysiloksaaniverkoksi vaan pyrkii tarttumaan oligomeereina tai pieninä klustereina. Näin ollen MPS vaatii kovalenttiseen sitoutumiseen muita tarttumista edistäviä molekyylejä, kuten tässä tapauksessa APS:a. MPS:n tarttuminen pieninä klustereina saattaisi selittää myös sitä, miksi tiolien osuus pinnalla on huomattavasti hydrolyysiliuoksessa olevaa osuutta suurempi.

APS 0,07/MPS 0,03 - ja APS 0,05/MPS 0,05 -pinnoille ei suoritettu yhtä laajaa koesarjaa kuin APS 0,09/MPS 0,01 -pinnalle, joten ryhmien suhteellisista osuuksista silanointiajan funktiona ei voida tehdä yhtä kattavia päätelmiä. APS 0,07/MPS 0,03 -pintaan liittyvissä tuloksissa on kuitenkin havaittavissa, että MPS:n osuus on huomattavasti suurempi pinnalla kuin hydrolyysiliuoksessa. Sen sijaan APS 0,05/MPS 0,05 -pinnoilla vastaavaa MPS:n tarttuvuuden kasvua ei havaita, vaan suhteellinen pintakonsentraatio on lähellä liuoksen konsentraatiota. Tulosten perusteella on mahdollista, että MPS:n pintakonsentraation kasvu alkaa saturoitua noin 60 prosentin kohdalla, jonka jälkeen liuoksen MPS-konsentraation kasvattaminen lisää tiolien pintatiheyttä enää hyvin hitaasti. Myös tämä havainto tukee ajatusta siitä, että MPS:n tehokas sitoutuminen vaatii tuekseen muita molekyylejä. Joka tapauksessa kuvan 6.7 perusteella voidaan todeta, että hydrolyysiliuoksen ja pinnan silaanikonsentraatioiden välinen riippuvuus on voimakkaasti epälineaarista. Lisäksi konsentraatioiden väliseen riippuvuuteen voidaan vaikuttaa muun muassa silanointiaikaa säätämällä. Tilanne ei siis ole niin yksinkertainen kuin esimerkiksi Hofmannin ja Tovarín [148] tai Fryxell *et al.* [51] esittämissä tutkimuksissa. Kumpikin ryhmä on tutkinut seossilaani-SAM:ién sitoutumista kiinteän substraatin pinnalle. Molemmissa tapauksissa tutkijat ovat päätyneet lopputulokseen, jonka mukaan pintakonsentraatio on suoraan verrannollinen altistuksessa käytettyyn liuoskonsentraatioon. Tulosten erilaisuutta tähän työhön verrattuna saattaa tosin selittää se, että ryhmät ovat tutkineet merkittävästi APS:a ja MPS:a suurempia molekyylejä. Hofmann ja Tovarín ovat pyrkinneet säätämään proteiinien epäspesifistä sitoutumista päällystämällä piioksidipintoja metoksi-tri(etyleeniglykoli)- ja alkyyliipäätteisillä silaaneilla, joissa hiiliketjun pituus on ollut noin 15 hiiliatomiä. Vastaavasti Fryxell *et al.* tutkimat bromi- ja metyyliipäätteiset kloorisilaanit ovat sisältäneet 17 hiiliatomista koostuvan ketjun. Näin suurilla molekyyleillä kerroksen rakentuminen riippuu voimakkaasti hiiliketjujen välisistä van der Waals -voimista, eikä niinkään yksittäisistä funktionaalisista



Kuva 6.8: Hiilen C–O-komponentin suhteellinen konsentraatio hydrolyysiajan funktiona erilaisilla liuoksen APS–MPS-suhteilla. Pisteet on määritetty keskiarvona eri silanointiajoista, ja virherajat kuvaavat keskihajontaa.

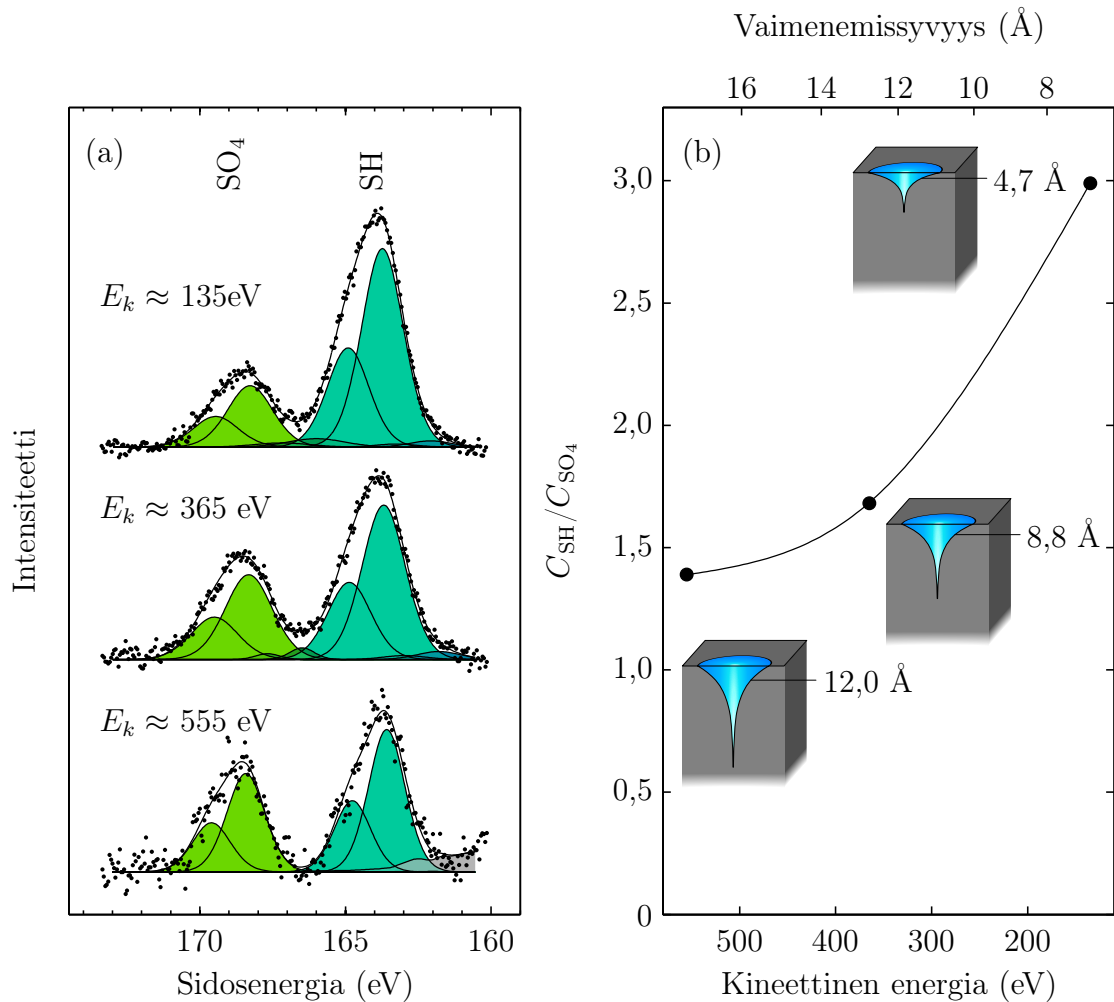
ryhmistä. Lisäksi kumpikin tutkimusryhmä on toteuttanut altistuksen vain silaaneja sisältävällä vedettömällä liuoksella, jolloin silaanien hydrolysoituminen on tapahtunut vasta näytteen pinnalla.

Edellä on käsitelty pääasiassa silanointiajasta johtuvia muutoksia, sillä hydrolyysiajan ei havaittu vaikuttavan esimerkiksi funktionaalisten ryhmien suhteellisiin osuuksiin tai silaanien kokonaismäärän. Sen sijaan hydrolyysiajalla on merkittävä vaikutus silaanien hydrolyysiasteeseen. Tätä on havainnollistettu kuvassa 6.8, johon on piirretty hiilen C–O-komponentin suhteellinen konsentraatio hydrolyysiajan funktiona. Kuvasta nähdään, että hydrolysoitumattomien metoksiyhmien määrä kasvaa liuoksen MPS-konsentraation kasvaessa. Tämä vahvistaa käsitystä MPS:n heikosta hydrolysoitumisesta liuoksen luonnollisessa pH:ssa. Lisäksi pienillä MPS-konsentraatioilla metoksiyhmien määrä säilyy hydrolyysiajasta riippumatta likimain vakiona tai vähenee vain hitaasti. Sen sijaan suurimman MPS-konsentraation tapauksessa hydrolyysiajan pidentäminen vähentää merkittävästi pinnalle päätyvien metoksiyhmien määrää. Tuloksen perusteella APS:n hydrolyysi tapahtuu lähes välittömästi, mutta MPS:n hydrolysoituminen vesi–etanoli-liuoksessa kestää jopa yli kymmenen minuuttia. Tämä ei kuitenkaan ole ongelma näytteenvalmistukselle, sillä liitteen H mukaan pitkäkään hydrolyysiaika ei oleellisesti lisää pinnan klusterisuutta. C–O-komponentin määrä korreloi myös silaanikerroksen paksuuden kanssa, sillä keskihajonnan yläpäässä olevat pinnat ovat keskimääräistä paksumpia. Tulos vastaa kuvasta 6.7 tehtyjä päätelmiä, joiden mukaan silaanikerroksen muuttuminen monikerrosrakenteeksi liittyy pinnalle tarttuviin pieniin MPS-klustereihin.

6.3 Silaanimolekyylien orientaatio ohutkalvossa

Silaanikalvon kerrospaksuuden ja kemiallisen koostumuksen lisäksi tutkimuksissa haluttiin selvittää molekyylien orientaatiota. Silaanipintojen käytettävyyden kannalta on tärkeää, että funktionaaliset ryhmät suuntautuvat ulospäin metallipinnasta. Muussa tapauksessa pinnalle tuotavat biomolekyylit eivät pysty sitoutumaan spesifisesti haluttuihin pääteryhmiin. Orientaatiota selvitettiin pääosin synkrotronisäteilyherätteisillä mittauksilla muuttamalla virittävän säteilyn energiaa ja näin olleen mittauksen pintaherkkyttä.

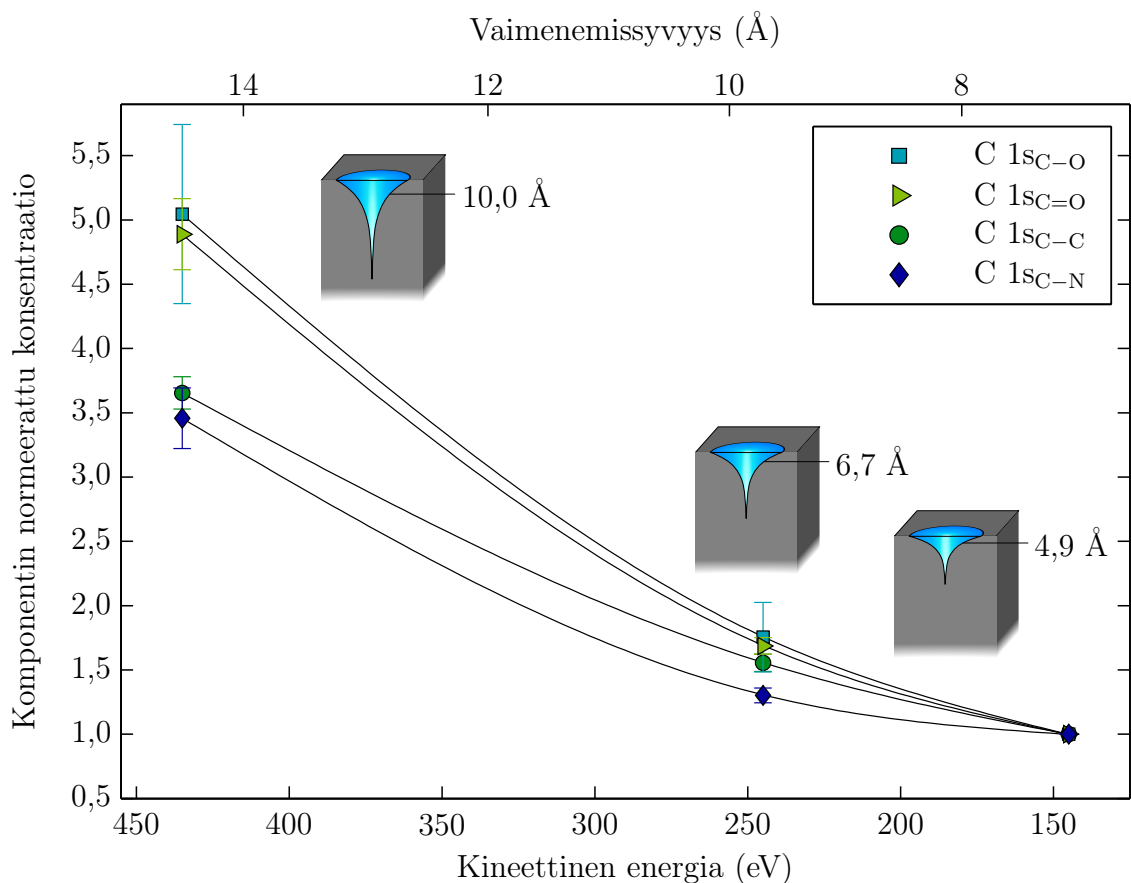
Kuvassa 6.9 (a) on esitetty erilaisilla fotonin energioilla (720 eV, 530 eV ja 300 eV) mitattuja rikin tarkkuusspektrejä. Fotonin energiaa muuttamalla on voitu vaikuttaa S 2p -fotoelektronien kineettiseen energiaan ja sitä kautta vaimenemissyvyyteen. Ku-



Kuva 6.9: Rikin tioli- ja sulfaattikomponenttien suhde erilaisilla fotoelektronin kineettisillä energioilla. Spektrit on mitattu APS 0,09/MPS 0,01 -pinnalta, jossa silaanikerroksen paksuus on 10,9 Å. Kuvaajan pisteiden vieressä olevilla periaatekuvilla on havainnollistettu eri syvyyksiltä tulevan signaalin painottumista Beerin–Lambertin lain mukaisesti. Periaatekuviin on merkitty kerrospaksuus, joka tuottaa 50 prosenttia signaalista.

vaan 6.9 (b) on merkitty spektreistä määritettyjen tioli- ja sulfaattikomponenttien pinta-alojen suhde kullakin fotoelektronin kineettisellä energialla. Suhdelukujen perusteella voidaan havaita, että pintaherkkyuden kasvaessa sulfaattiryhmistä tuleva signaali vaimenee selvästi tiolin signaalia nopeammin. Kuvassa 6.9 vaimenemista on tutkittu vain yhdeltä näytteeltä, mutta vastaava muutos havaitaan kaikilla D1011-linjalla mitatuilla pinnoilla. Tämä kertoo siitä, että tioliryhmät ovat keskimäärin huomattavasti lähempänä pintaa kuin sulfaatit. Lisäksi näytteiden valmistusmenetelmän perusteella pääosa passivoinnissa pinnalle sitoutuneesta sulfaatista sijaitsee teräksen ja silaanin välisellä rajapinnalla. Voidaan siis todeta, että MPS-silaani on sitoutunut pinnalle toivotulla tavalla eli funktionaalinen ryhmä ulospäin.

APS-silaanin osalta vastaavaa vertailua on tehty analysoimalla hiilen spektrissä olevien tilojen vaimenemista pintaherkkyuden kasvaessa. Kuvassa 6.10 on esitetty APS 0,09/MPS 0,01 -pinnoilta mitattujen hiilen komponenttien konsentraatiot fotoelektronien kineettisen energian funktiona. Pisteet on laskettu siten, että mitatut pinta-alat on aluksi jaettu rinkivirralla ja RSF-arvolla (liite G) sekä valitusta



Kuva 6.10: Hiilen eri kemiallisten tilojen vaimeneminen pintaherkkyuden kasvaessa. Pisteet kuvaavat D1011-linjalla mitattujen APS 0,09/MPS 0,01 -pintojen keskiarvoja. Periaatekuvilla on havainnollistettu eri syvyyksiltä tulevan signaalin painottumista Beerin-Lambertin lain mukaisesti. Kuviin on merkitty kerrospaksuus, joka tuottaa 50 prosenttia signaalista.

fotonin energiasta riippuvalla säteilylinjan vuon intensiteetillä [137]. Näin saadut konsentraatiot on normeerattu pienimmän arvon mukaan, ja lopuksi eri näyttöiden tuloksista on laskettu keskiarvo. Virherajat kuvaavat keskiarvon keskivirhetä. Kuvan perusteella pintaherkkyuden kasvattaminen vaimentaa voimakkaimmin C=O- ja C–O-sidokseen liittyvää hiilen signaalia. Sen sijaan C–C- ja etenkin C–N-sidoksissa vaimeneminen on merkittävästi vähäisempää. Tämän perusteella APS:n päässä olevat aminoryhmät ovat hyvin lähellä näytteen pintaa. Aminoryhmien alla hiilen pääasiallinen kemiallinen tila on alifaattisissa hiiliketjuissa, ja näiden alla puolestaan sijaitsee metoksisiryhmiin kuuluvaa hiiltä. Näin ollen voidaan todeta, että myös APS on sitoutunut pääosin funktionaalinen ryhmä ulospäin. Kuva 6.10 vahvistaa myös Multilab-mittauksissa tehtyä havaintoa, jonka mukaan suuri osa C=O-epäpuhtaudesta sijaitsee teräksen ja silaanikerroksen välisellä rajapinnalla.

APS:n suuntautumista voidaan tutkia myös vertaamalla typen kemiallisten tilojen suhteita. Esimerkiksi Horr ja Arora [149] ovat tulkinneet, että typen spektrissä havaittava NH_3^+ -komponentti kuvaisi pintaan sitoutuneita protonoituneita aminoryhmiä. Toisaalta aminoryhmä voi protonoitua myös vapaana ollessaan, joten tätä analyysiä ei voida pitää kovin luotettavana. Toisaalta Kristensen *et al.* [31] ovat havainneet synkrotronisäteilyherätteisten mittausten avulla, että protonoituneet aminoryhmät sijaitsevat lähellä piisubstraatin pintaa. Tähän työhön liittyvissä terässubstraatille muodostetuissa silaanikerroksissa vastaavaa ilmiötä ei kuitenkaan havaittu. Lisäksi protonoituneiden aminoryhmien määrä oli kaikissa mittauksissa selvästi NH_2 -komponenttia pienempi, joten ainakin suurin osa APS-silaaneista on tälläkin perusteella sitoutunut pinnalle oikein päin.

7 YHTEENVETO

Työssä tutkittiin ruostumattoman AISI 316L -teräksen pinnalle muodostuvan itsejärjestyvän seossilaaniohutkalvon koostumusta. Tutkimuksen tarkoituksena oli parantaa teräksen bioyhteensopivuutta ja luoda alusta pintaan sidottaville biomolekyyleille. Tällaista teräksestä ja orgaanisista komponenteista koostuvaa hybridi-materiaalia on mahdollista käyttää esimerkiksi biosensoreissa tai lääketieteellisissä implanteissa, kuten stenteissä. Tutkittaviksi silaanimolekyyleiksi oli valittu aminopäätteinen APS-silaani ja tiolipäätteinen MPS-silaani. Eri silaanityyppien pintakonsentraatioita muuttamalla voidaan säädellä pinnalla olevien funktionaalisten ryhmien tiheyttä ja näin vaikuttaa pinnan ja biomolekyylien välisiin reaktioihin.

Näytteiden valmistus toteutettiin *ex situ* -olosuhteissa liuosfaasialtistuksena, jolloin menetelmä on helposti siirrettävissä esimerkiksi kaupallisiin sovelluksiin. Työhön liittyvät mittaukset tehtiin kuitenkin hallituissa ultratyhjiöolosuhteissa käyttäen sekä perinteistä röntgenviritteistä että synkrotronisäteilyherätteistä fotoelektronispektroskopiaa. Fotoelektronispektroskopia on erinomainen menetelmä kemiallisesti monimutkaisten ohutkalvorakenteiden tutkimiseen, sillä saatu informaatio kuvaa vain pinnan uloimpien atomikerrosten rakennetta. Lisäksi menetelmällä saadaan tietoa ohutkalvon alkuainejakaumasta, kemiallisesta sitoutumisesta, kerrospaksuudesta ja molekyylien orientaatiosta.

Työn ensimmäisenä tavoitteena oli kehittää silanointiprosessia nykyistä suuremmille näyte-erille soveltuvaksi. Tätä varten sähkökemialliseen kennoon suunniteltiin ja rakennettiin uudet suurille näytelevyille soveltuvat elektrodit. Lisäksi liuosaltistusta varten kehitettiin laitteisto, jolla voitiin vähentää käsin tehtävien työvaiheiden määrää ja näin ollen parantaa näytteenvalmistuksen toistettavuutta. Samalla suurten näytelevyjen käyttö mahdollisti tutkimuksen nopeutumisen, sillä yksittäiselle levyille oli mahdollista tuottaa useita erilaisilla parametreilla valmistettuja silaani-pintoja.

Näytteenvalmistuksessa käytettävien laitteistojen lisäksi työssä haluttiin optimoida silanointiprosessiin liittyviä parametreja. Näistä ensimmäisiä olivat uuden AISI 316L -teräksen puhdistukseen ja passivointiin liittyvät sähkökemialliset käsittelyt. Polarisaatio- ja passivaatiokokeiden perusteella pelkistysajaksi valittiin kymmenen minuuttia ja passivointipotentiaaliksi +0,2 voltia. Näillä käsittelyillä teräksen pinnalta pystyttiin poistamaan epäpuhtaudet ja luomaan tilalle runsaasti hydroksyyli-

ryhmiä sisältävä pääosin kromin oksideista koostuva passiivikalvo.

Silaaninnin osalta tärkeimpiä tutkittavia parametreja olivat hydrolyysiliuoksen silaanikonsentraatio sekä hydrolyysi- ja silanointiaika. Silaanien kokonaiskonsentraatio pidettiin kaikissa mittauksissa vakiona, mutta APS:n ja MPS:n suhteellisia osuuksia vaihdeltiin. Tulosten perusteella silaanien liuos- ja pintakonsentraatioiden välinen riippuvuus on selvästi epälineaarinen, ja siihen voidaan vaikuttaa esimerkiksi silanointiaikaa muuttamalla. Pienillä MPS:n liuososuuksilla pinnalle päätyvien tioliryhmien määrä on oletettua suurempi. Ero alkaa kuitenkin tasoittua liuoksen MPS-pitoisuuden kasvaessa, mikä saattaa kertoa siitä, että MPS ei yksinään pysty muodostamaan pinnalle kovalenttisesti sitoutunutta polysiloksaaniverkkoa.

Pintakonsentraation lisäksi silanointiajan havaittiin vaikuttavan pinnalle rakentuneen silaanikerroksen paksuuteen. Kerrospaksuudet määritettiin kvantitatiivisesti tutkimalla fotoelektronien epäelastista sirontataustaa. Analyysin perusteella paksuus oli suoraan verrannollinen käytettyyn silanointiaikaan, ja lisäksi pitkällä ajoilla kasvu jatkui vakionopeudella kohti monikerrosrakennetta. Oikein valituilla silanointiajoilla saavutettiin kuitenkin kerrospaksuuksia, jotka vastaavat kirjallisuudesta löytyviä monokerroksen arvoja. Pienillä MPS-pitoisuuksilla monokerros saavutettiin noin 3...5 minuutin silanointiajalla, mutta MPS:n määrän kasvaessa altistusaikaa oli lyhennettävä noin 1...2 minuuttiin. Lähellä monokerroksen paksuutta olevien tasaisten alueiden lisäksi suurin osa pinnoista sisälsi myös pienen määrän hyvin paksuja klusterisia alueita. Klustereiden osuus oli kuitenkin vain noin 3...15 prosenttia pinnan kokonaisalasta, mikä on pieni parannus Pintatieteen laboratorion aiempiin tuloksiin verrattuna.

Synkrotronisäteilyherätteillä mittauksilla pystyttiin määrittämään silaanien orientaatiota ohutkalvossa. Pintaherkkyuden muutoksiin perustuvien mittausten nojalla suuri osa sekä MPS- että APS-silaaneista on sitoutunut pinnalle funktionaalinen ryhmä ulospäin. Tämä on tärkeä tulos silaanipintojen sovelluskohteiden kannalta. Jatkossa tälle tulokselle olisi mahdollista hankkia vahvistusta myös kontaktikulmamittausten avulla. Menetelmää on käytetty hyvin yleisesti juuri aminosilaaneihin perustuvien SAM:ien yhteydessä, sillä ulospäin suuntautuneet aminoryhmät muuttavat pinnan hydrofiilisiä ominaisuuksia [32, 39].

Silaanien kemiallisissa tiloissa merkittävimmät muutokset liittyivät hydrolyysiaikaan. APS:n havaittiin hydrolysoituvan hyvin nopeasti, jolloin vetysidosten muodostuminen oli mahdollista lyhyilläkin hydrolyysiajoilla. Sen sijaan MPS:n liukene-
misen ja hydrolysoitumisen todettiin kestävän merkittävästi kauemmin. Näin ollen pienillä MPS-pitoisuuksilla voidaan käyttää vain muutamien minuuttien hydrolyysiaikoja, kun taas MPS-määrän kasvaessa hydrolyysiaikaa on pidennettävä jopa yli kymmeneen minuuttiin. Lisäksi MPS aiheutti ongelmia näytteenvalmistuksen toistettavuudelle, sillä tioliryhmien pintakonsentraatiossa havaittiin satunnaista vaihte-

lua. Ilmiö saattaa johtua esimerkiksi hydrolyysiin liittyvistä ongelmista, jolloin MPS voi tarttua pinnalle pieninä, vain osittain hydrolysoituneina klustereina.

Tässä työssä hydrolyysiasetta seurattiin mittaamalla silaanipinnalle päätyneiden metoksiyhmien määrää. Menetelmään sisältyy kuitenkin useita virhetekijöitä, kuten ilmakehästä kertyneet epäpuhtaudet. Hydrolyysimekanismien ymmärtämiseksi olisikin tärkeää, että ilmiötä pystyttäisiin seuraamaan suoraan liuosfaasissa. Kirjallisuudessa tähän tarkoitukseen on käytetty erityisesti ydinmagneettiseen resonanssiin perustuvaa spektroskopiaa (engl. *Nuclear Magnetic Resonance, NMR*), jolla voidaan tarkkailla piihin kiinnittyneiden metoksiyhmien korvautumista hydroksyyliyhmillä [150, 151]. Tällöin olisi mahdollista tutkia esimerkiksi hydrolyysiliuoksen pH:n ja vesi-etanoli-suhteen vaikutuksia kummankin käytetyn silaanityypin hydrolysoitumiseen. NMR-menetelmällä voidaan kerätä tietoa myös silaanien klusteroitumisesta liuosfaasissa. Näiden tulosten perusteella hydrolyysiaikaa olisi mahdollista optimoida nykyistä paremmin.

Mielenkiintoinen jatkotutkimuksen kohde saattaisi olla myös silaanien lateraalisen jakauman selvittäminen. Tässä työssä oletettiin, että APS:n ja MPS:n välillä ei tapahdu merkittävää faasierottumista. Pintatieteen laboratorion uusi spektromikroskopiaalaitteisto saattaisi kuitenkin mahdollistaa asian varmistamisen kokeellisesti. Samalla menetelmä tarjoaisi uutta tietoa myös pinnalla havaittujen klustereiden määrästä ja kemiallisesta koostumuksesta.

Tulevaisuudessa silaanipintojen käytettävyyttä on tarkoitus tutkia myös oikeiden biomolekyylien avulla. Pinnoille on jo tehty muutamia alustavia proteiini- ja soluviljelykokeita yhteistyössä toisen tutkimusryhmän kanssa, mutta tulokset ovat vielä hyvin alustavia.

LÄHTEET

- [1] Kasemo, B. Biological Surface Science. *Surface Science*, 500(1–3):656–677, 2002. DOI: 10.1016/S0039-6028(01)01809-X.
- [2] Kasemo, B. ja Gold, J. Implant Surfaces and Interface Processes. *Advances in Dental Research*, 13(1):8–20, 1999. DOI: 10.1177/08959374990130011901.
- [3] Bhure, R. ja Mahapatro, A. Silicon Based Nanocoatings on Metal Alloys and Their Role in Surface Engineering. *Silicon*, 2:117–151, 2010. DOI: 10.1007/s12633-010-9055-6.
- [4] Jussila, P., Ali-Löytty, H., Lahtonen, K., Hirsimäki, M., ja Valden, M. Effect of Surface Hydroxyl Concentration on the Bonding and Morphology of Aminopropylsilane Thin Films on Austenitic Stainless Steel. *Surface and Interface Analysis*, 42(3):157–164, 2010. DOI: 10.1002/sia.3200.
- [5] Graf, N., Lippitz, A., Gross, T., Pippig, F., Holländer, A., ja Unger, W. Determination of Accessible Amino Groups on Surfaces by Chemical Derivatization with 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl Isothiocyanate and XPS/NEXAFS Analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 396:725–738, 2010. DOI: 10.1007/s00216-009-3233-7.
- [6] Krauss, G. Microstructures, Processing, and Properties of Steels, Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys. *ASM Handbook*, 1:126–139, 1990.
- [7] Leffler, B. Stainless – Stainless Steels and Their Properties. Saatavissa: <http://www.outokumpu.com/files/Group/HR/Documents/STAINLESS20.pdf>. 45 sivua (viitattu 13.06.2010).
- [8] Slaney, A.M., Wright, V.A., Meloncelli, P.J., Harris, K.D., West, L.J., Lowary, T.L., ja Buriak, J.M. Biocompatible Carbohydrate-Functionalized Stainless Steel Surfaces: A New Method For Passivating Biomedical Implants. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(5):1601–1612, 2011. DOI: 10.1021/am200158y.
- [9] Mani, G., Feldman, M.D., Patel, D., ja Agrawal, C.M. Coronary Stents: A Materials Perspective. *Biomaterials*, 28(9):1689–1710, 2007. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2006.11.042.

- [10] Van Hecke, B. Euro Inox, The European Stainless Steel Development Association. What is Stainless Steel? Saatavissa: http://www.euro-inox.org/pdf/map/What_is_Stainless_Steel_EN.pdf. 8 sivua (viitattu 07.08.2012).
- [11] Truman, J.E. Stainless Steels. Kirjassa *Materials Science and Technology*, luku 12, s. 527–582. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2006. DOI: 10.1002/9783527603978.mst0072.
- [12] Bhadeshia, H., Bhadeshia, H.K.D.H., ja Honeycombe, R.W.K. *Steels: Microstructure and Properties*. Butterworth–Heinemann, kolmas painos, 2006. 344 sivua.
- [13] Taulavuori, T., Kyröläinen, A., ja Tarkiainen, R. *Ruostumattomat teräkset*. Eripainos julkaisusta Muokatut teräkset, Raaka-ainekäsikirja 2001. Teknologiaeollisuus Oy, kolmas painos, 2004. 65 sivua.
- [14] Myers, H.P. *Introductory Solid State Physics*. CRC Press, toinen painos, 1997. 522 sivua.
- [15] Karjalainen, L.P., Taulavuori, T., Sellman, M., ja Kyröläinen, A. Some Strengthening Methods for Austenitic Stainless Steels. *Materials Technology*, 79(6):404–412, 2008. DOI: 10.2374/SRI08SP040-79-2008-404.
- [16] Martensitic Structures, Metallography and Microstructures. *ASM Handbook*, 9:165–178, 2004.
- [17] Díaz, M., Sevilla, P., Galán, A.M., Escolar, G., Engel, E., ja Gil, F.J. Evaluation of Ion Release, Cytotoxicity, and Platelet Adhesion of Electrochemical Anodized 316 L Stainless Steel Cardiovascular Stents. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 87B(2):555–561, 2008. DOI: 10.1002/jbm.b.31144.
- [18] Shrivastava, R., Upreti, R.K., Seth, P.K., ja Chaturvedi, U.C. Effects of Chromium on the Immune System. *FEMS Immunology and Medical Microbiology*, 34(1):1–7, 2002. DOI: 10.1016/S0928-8244(02)00345-0.
- [19] Implants for Surgery – Metallic Materials – Part 1: Wrought Stainless Steel. ISO, Geneva, Switzerland, 2007. Reference number ISO 5832-1:2007(E).
- [20] Washko, S.D. ja Aggen, G. Wrought Stainless Steels, Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys. *ASM Handbook*, 1:841–907, 1990.
- [21] Donachie, M. Biomaterials, Metallic Biomaterials for Implants. *ASM Desk Editions, Metals Handbook*, 2002.

- [22] Sydow-Plum, G. ja Tabrizian, M. Review of Stent Coating Strategies: Clinical Insights. *Materials Science and Technology*, 24(9):1127–1143, 2008. DOI: 10.1179/174328408X341816.
- [23] Yoshioka, T., Tsuru, K., Hayakawa, S., ja Osaka, A. Preparation of Alginic Acid Layers on Stainless-Steel Substrates for Biomedical Applications. *Biomaterials*, 24(17):2889–2894, 2003. 10.1016/S0142-9612(03)00127-3.
- [24] Lewis, A.L., Tolhurst, L.A., ja Stratford, P.W. Analysis of a Phosphorylcholine-Based Polymer Coating on a Coronary Stent Pre- and Post-Implantation. *Biomaterials*, 23(7):1697–1706, 2002. 10.1016/S0142-9612(01)00297-6.
- [25] Jussila, P. *Advances in Nanoscale Functionalization of Stainless Steel Surfaces*. Väitöskirja, Tampereen teknillinen yliopisto, 2009. 66 sivua.
- [26] Lince, J.R., Didziulis, S.V., Shuh, D.K., Durbin, T.D., ja Yarmoff, J.A. Interaction of O₂ with the Fe_{0.84}Cr_{0.16}(001) Surface Studied by Photoelectron Spectroscopy. *Surface Science*, 277(1–2):43–63, 1992. DOI: 10.1016/0039-6028(92)90611-9.
- [27] Fehlner, F.P. ja Graham, M.J. Thin Oxide Film Formation on Metals. Kirjassa Marcus, P., toim., *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, luku 5, s. 171–187. Marcel Dekker Inc., New York, toinen painos, 2002.
- [28] Jussila, P., Lahtonen, K., Lampimäki, M., Hirsimäki, M., ja Valden, M. Influence of Minor Alloying Elements on the Initial Stages of Oxidation of Austenitic Stainless Steel Materials. *Surface and Interface Analysis*, 40(8):1149–1156, 2008. DOI: 10.1002/sia.2855.
- [29] De Buyl, F. Silicones in Industrial Applications; 19. Organo-Functional Silanes. Kirjassa De Jaeger, R. ja Gleria, M., toim., *Inorganic Polymers*, luku 2. Nova Science Publishers Inc., 2007.
- [30] Zhang, L., Chen, Y., ja Dong, T. Studies on the Adhesion Between Polytetrafluoroethylene Film and Silanized Glass Foil. *Surface and Interface Analysis*, 36(4):311–316, 2004. DOI: 10.1002/sia.1684.
- [31] Kristensen, E.M.E., Nederberg, F., Rensmo, H., Bowden, T., Hilborn, J., ja Siegbahn, H. Photoelectron Spectroscopy Studies of the Functionalization of a Silicon Surface with a Phosphorylcholine-Terminated Polymer Grafted onto (3-Aminopropyl)trimethoxysilane. *Langmuir*, 22(23):9651–9657, 2006. DOI: 10.1021/la060586o.

- [32] Chauhan, A.K., Aswal, D.K., Koiry, S.P., Gupta, S.K., Yakhmi, J.V., Sürgers, C., Guerin, D., Lenfant, S., ja Vuillaume, D. Self-Assembly of the 3-Aminopropyltrimethoxysilane Multilayers on Si and Hysteretic Current–Voltage Characteristics. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 90(3):581–589, 2008. DOI: 10.1007/s00339-007-4336-7.
- [33] Blum, F.D. Silane Coupling Agents. Kirjassa *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley & Sons, Inc., 2002. DOI: 10.1002/0471440264.pst481.
- [34] Arkles, B. Gelest, Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries. Tuote-esite, 2006. Saatavissa: <http://www.gelest.com/gelest/forms/GeneralPages/literature.aspx>. 60 sivua (viitattu 16.11.2012).
- [35] Kohler, N., Fryxell, G.E., ja Zhang, M. A Bifunctional Poly(Ethylene Glycol) Silane Immobilized on Metallic Oxide-Based Nanoparticles for Conjugation with Cell Targeting Agents. *Journal of the American Chemical Society*, 126(23):7206–7211, 2004. DOI: 10.1021/ja049195r.
- [36] Chovelon, J.M., Aarch, L.E., Charbonnier, M., ja Romand, M. Silanization of Stainless Steel Surfaces: Influence of Application Parameters. *The Journal of Adhesion*, 50(1):43–58, 1995.
- [37] Pape, P.G. Silane Coupling Agents (Adhesion Promoters). Kirjassa *Polymeric Materials Encyclopedia*. POLYMERSnetBASE, CRCnetBASE.
- [38] De Palma, R., Laureyn, W., Frederix, F., Bonroy, K., Pireaux, J.-J., Borghs, G., ja Maes, G. Formation of Dense Self-Assembled Monolayers of (n-Decyl)trichlorosilanes on Ta/Ta₂O₅. *Langmuir*, 23(2):443–451, 2007. DOI: 10.1021/la061951e.
- [39] Howarter, J.A. ja Youngblood, J.P. Optimization of Silica Silanization by 3-Aminopropyltriethoxysilane. *Langmuir*, 22(26):11142–11147, 2006. DOI: 10.1021/la061240g.
- [40] Kannan, B., Dong, D., Higgins, D.A., ja Collinson, M.M. Profile Control in Surface Amine Gradients Prepared by Controlled-Rate Infusion. *Langmuir*, 27(5):1867–1873, 2011. DOI: 10.1021/la104448n.
- [41] Beccaria, A.M., Ghiazza, M., ja Poggi, G. The Effect of Change of pH on the Inhibitory Action of 3-(Trimethoxysilyl)propanethiol-1 on Corrosion Behaviour of Carbon Steel in NaCl Solutions. *Corrosion Science*, 36(8):1381–1393, 1994. DOI: 10.1016/0010-938X(94)90187-2.

- [42] Bexell, U. *Surface Characterisation Using ToF-SIMS, AES and XPS of Silane Films and Organic Coatings Deposited on Metal Substrates*. Väitöskirja, Uppsala University, 2003. 59 sivua.
- [43] Rebhan, M., Plagge, A., Rohwerder, M., ja Stratmann, M. Self-Assembly of Aminosilane Films on Silicidized Iron. *Langmuir*, 18(7):2577–2581, 2002. American Chemical Society. DOI: 10.1021/la010151v.
- [44] Meth, S. ja Sukenik, C.N. Siloxane-Anchored Thin Films on Silicon Dioxide-Modified Stainless Steel. *Thin Solid Films*, 425(1–2):49–58, 2003. DOI: 10.1016/S0040-6090(02)01296-8.
- [45] Graf, N., Yegen, E., Gross, T., Lippitz, A., Weigel, W., Krakert, S., Terfort, A., ja Unger, W.E.S. XPS and NEXAFS Studies of Aliphatic and Aromatic Amine Species on Functionalized Surfaces. *Surface Science*, 603(18):2849–2860, 2009. DOI: 10.1016/j.susc.2009.07.029.
- [46] Langmuir, I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. II. Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 39(9):1848–1906, 1917. DOI: 10.1021/ja02254a006.
- [47] Blodgett, K.B. Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface. *Journal of the American Chemical Society*, 57(6):1007–1022, 1935. DOI: 10.1021/ja01309a011.
- [48] Nuzzo, R.G. ja Allara, D.L. Adsorption of Bifunctional Organic Disulfides on Gold Surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 105(13):4481–4483, 1983. DOI: 10.1021/ja00351a063.
- [49] Maoz, R. ja Sagiv, J. On the Formation and Structure of Self-Assembling Monolayers. I. A Comparative ATR-Wettability Study of Langmuir–Blodgett and Adsorbed Films on Flat Substrates and Glass Microbeads. *Journal of Colloid and Interface Science*, 100(2):465–496, 1984. DOI: 10.1016/0021-9797(84)90452-1.
- [50] Heise, A., Stamm, M., Rauscher, M., Duschner, H., ja Menzel, H. Mixed Silane Self Assembled Monolayers and Their in situ Modification. *Thin Solid Films*, 327–329:199–203, 1998. DOI: 10.1016/S0040-6090(98)00628-2.
- [51] Fryxell, G.E., Rieke, P.C., Wood, L.L., Engelhard, M.H., Williford, R.E., Graff, G.L., Campbell, A.A., Wiacek, R.J., Lee, L., ja Halverson, A. Nucleophilic Displacements in Mixed Self-Assembled Monolayers. *Langmuir*, 12(21):5064–5075, 1996. DOI: 10.1021/la9506842.

- [52] Schreiber, F. Structure and Growth of Self-Assembling Monolayers. *Progress in Surface Science*, 65(5–8):151–257, 2000. DOI: 10.1016/S0079-6816(00)00024-1.
- [53] Bierbaum, K., Kinzler, M., Woell, C., Grunze, M., Haehner, G., Heid, S., ja Effenberger, F. A Near Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Film Properties of Self-Assembled Monolayers of Organosilanes on Oxidized Si(100). *Langmuir*, 11(2):512–518, 1995. DOI: 10.1021/la00002a025.
- [54] Richter, A.G., Yu, C.-J., Datta, A., Kmetko, J., ja Dutta, P. *In Situ* and Interrupted-Growth Studies of the Self-Assembly of Octadecyltrichlorosilane Monolayers. *Physical Review E*, 61:607–615, 2000. DOI: 10.1103/PhysRevE.61.607.
- [55] Meyers, S.R. ja Grinstaff, M.W. Biocompatible and Bioactive Surface Modifications for Prolonged In Vivo Efficacy. *Chemical Reviews*, 112(3):1615–1632, 2012. DOI: 10.1021/cr2000916.
- [56] Choi, I., Kim, Y., Kang, S.K., Lee, J., ja Yi, J. Phase Separation of a Mixed Self-Assembled Monolayer Prepared via a Stepwise Method. *Langmuir*, 22(11):4885–4889, 2006. DOI: 10.1021/la0519406.
- [57] Fan, F., Maldarelli, C., ja Couzis, A. Fabrication of Surfaces with Nanoislands of Chemical Functionality by the Phase Separation of Self-Assembling Monolayers on Silicon. *Langmuir*, 19(8):3254–3265, 2003. DOI: 10.1021/la026453u.
- [58] Zhu, D. ja Ooij, W.J.V. Surface Modification of Metals by Silanes. Kirjassa Mittal, K.L., toim., *Adhesion Aspects of Polymeric Coatings*, luku 6, s. 81–99. Brill Academic Publishers, 2003.
- [59] Rohwerder, M., Grundmeier, G., ja Stratmann, M. Corrosion Prevention by Adsorbed Organic Monolayers and Ultrathin Plasma Polymer Films. Kirjassa Marcus, P., toim., *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, luku 14, s. 479–527. Marcel Dekker Inc., New York, 2002.
- [60] Berney, H., West, J., Haefele, E., Alderman, J., Lane, W., ja Collins, J.K. A DNA Diagnostic Biosensor: Development, Characterisation and Performance. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 68(1–3):100–108, 2000. DOI: 10.1016/S0925-4005(00)00468-8.

- [61] Nicu, L., Guirardel, M., Chambosse, F., Rougerie, P., Hinh, S., Trevisiol, E., Francois, J.-M., Majoral, J.-P., Caminade, A.-M., Cattan, E., ja Bergaud, C. Resonating Piezoelectric Membranes for Microelectromechanically Based Bioassay: Detection of Streptavidin–Gold Nanoparticles Interaction with Biotinylated DNA. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 110(1):125–136, 2005. DOI: 10.1016/j.snb.2005.01.021.
- [62] Schreiber, F. Self-Assembled Monolayers: from 'Simple' Model Systems to Biofunctionalized Interfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(28):R881, 2004. DOI: 10.1088/0953-8984/16/28/R01.
- [63] Sweetman, M.J., Shearer, C.J., Shapter, J.G., ja Voelcker, N.H. Dual Silane Surface Functionalization for the Selective Attachment of Human Neuronal Cells to Porous Silicon. *Langmuir*, 27(15):9497–9503, 2011. DOI: 10.1021/la201760w.
- [64] Graf, N., Gross, T., Wirth, T., Weigel, W., ja Unger, W. Application of XPS and ToF-SIMS for Surface Chemical Analysis of DNA Microarrays and Their Substrates. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 393:1907–1912, 2009. DOI: 10.1007/s00216-009-2599-x.
- [65] Einati, H., Mottel, A., Inberg, A., ja Shacham-Diamand, Y. Electrochemical Studies of Self-Assembled Monolayers Using Impedance Spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 54(25):6063–6069, 2009. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.02.090.
- [66] Gebbert, A., Alvarez-Icaza, M., Stoecklein, W., ja Schmid, R.D. Real-Time Monitoring of Immunochemical Interactions with a Tantalum Capacitance Flow-Through Cell. *Analytical Chemistry*, 64(9):997–1003, 1992. DOI: 10.1021/ac00033a007.
- [67] Pitt, W.G., Morris, R.N., Mason, M.L., Hall, M.W., Luo, Y., ja Prestwich, G.D. Attachment of Hyaluronan to Metallic Surfaces. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 68A(1):95–106, 2004. DOI: 10.1002/jbm.a.10170.
- [68] Xiao, S.-J., Textor, M., Spencer, N.D., ja Sigrist, H. Covalent Attachment of Cell-Adhesive, (Arg-Gly-Asp)-Containing Peptides to Titanium Surfaces. *Langmuir*, 14(19):5507–5516, 1998. DOI: 10.1021/la980257z.
- [69] Kukreja, N., Onuma, Y., Daemen, J., ja Serruys, P.W. The Future of Drug-Eluting Stents. *Pharmacological Research*, 57(3):171–180, 2008. DOI: 10.1016/j.phrs.2008.01.012.

- [70] Joung, Y.K., Kim, H.I., Kim, S.S., Chung, K.H., Jang, Y.S., ja Park, K.D. Estrogen Release From Metallic Stent Surface for the Prevention of Restenosis. *Journal of Controlled Release*, 92(1–2):83–91, 2003. DOI: 10.1016/S0168-3659(03)00305-5.
- [71] Shircliff, R.A., Martin, I.T., Pankow, J.W., Fennell, J., Stradins, P., Ghirardi, M.L., Cowley, S.W., ja Branz, H.M. High-Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy of Mixed Silane Monolayers for DNA Attachment. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(9):3285–3292, 2011. DOI: 10.1021/am200604q.
- [72] Zoski, C.G. *Handbook of Electrochemistry*. Elsevier, 2007. 892 sivua.
- [73] Haidopoulos, M., Turgeon, S., Sarra-Bournet, C., Laroche, G., ja Mantovani, D. Development of an Optimized Electrochemical Process for Subsequent Coating of 316 Stainless Steel for Stent Applications. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 17:647–657, 2006. DOI: 10.1007/s10856-006-9228-4.
- [74] Lee, S.-J. ja Lai, J.-J. The Effects of Electropolishing (EP) Process Parameters on Corrosion Resistance of 316L Stainless Steel. *Journal of Materials Processing Technology*, 140(1–3):206–210, 2003. Proceedings of the 6th Asia Pacific Conference on Materials Processing. DOI: 10.1016/S0924-0136(03)00785-4.
- [75] Shih, C.-C., Shih, C.-M., Su, Y.-Y., Su, L.H.J., Chang, M.-S., ja Lin, S.-J. Effect of Surface Oxide Properties on Corrosion Resistance of 316L Stainless Steel for Biomedical Applications. *Corrosion Science*, 46(2):427–441, 2004. DOI: 10.1016/S0010-938X(03)00148-3.
- [76] Bera, S., Rangarajan, S., ja Narasimhan, S.V. Electrochemical Passivation of Iron Alloys and the Film Characterisation by XPS. *Corrosion Science*, 42(10):1709–1724, 2000. DOI: 10.1016/S0010-938X(00)00028-7.
- [77] Sundholm, G. *Sähkökemia*. Otakustantamo, 1987. 240 sivua.
- [78] Zumdahl, S.S. *Chemical Principles*. Houghton Mifflin Company, viides painos, 2005. 1070 sivua.
- [79] Landolt, D. Introduction to Surface Reactions: Electrochemical Basis of Corrosion. Kirjassa Marcus, P., toim., *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, luku 1, s. 1–18. Marcel Dekker Inc., New York, toinen painos, 2002.
- [80] Moore, J.W., Stanitski, C.L., ja Jurs, P.C. *Principles of Chemistry: The Molecular Science*. Cengage Learning, 2009. 720 sivua.

- [81] Kosmač, A. Euro Inox, The European Stainless Steel Development Association. Electropolishing Stainless Steels, Materials and Applications Series, osa 11, 2010. Saatavissa: http://www.euro-inox.org/pdf/map/Electropolishing_EN.pdf. 20 sivua (viitattu 30.07.2012).
- [82] Nazneen, F., Galvin, P., Arrigan, D.W.M., Thompson, M., Benvenuto, P., ja Herzog, G. Electropolishing of Medical-Grade Stainless Steel in Preparation for Surface Nano-Texturing. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16:1389–1397, 2012. DOI: 10.1007/s10008-011-1539-9.
- [83] Brookes, H.C., Bayles, J.W., ja Graham, F.J. Nucleation and Growth of Anodic Films on Stainless Steel Alloys I. Influence of Minor Alloying Elements and Applied Potential on Passive Film Growth. *Journal of Applied Electrochemistry*, 20:223–230, 1990. DOI: 10.1007/BF01033598.
- [84] Knapp, Q.W. ja Wren, J.C. Film Formation on Type-316L Stainless Steel as a Function of Potential: Probing the Role of Gamma-Radiation. *Electrochimica Acta*, 80:90–99, 2012. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.06.090.
- [85] Sedriks, A.J. Effects of Alloy Composition and Microstructure on the Passivity of Stainless Steels. *Corrosion*, 42(7):376–389, 1986. DOI: 10.5006/1.3584918.
- [86] Siitonen, P. Korroosioprosessien kinetiikka. Kirjassa Tunturi, P.J., toim., *Korroosiokäsikirja*, luku 4, s. 62–89. Suomen Korroosioyhdistys – SKY ry, 1988.
- [87] Shibata, T. Critical Factors for Controlling the Stability of the Passive Film on Stainless Steels. *Electrochemical Society Transactions*, 16(52):331–343, 2009.
- [88] Siitonen, P. Passivaatio ja korroosion ilmenemismuodot. Kirjassa Tunturi, P.J., toim., *Korroosiokäsikirja*, luku 5, s. 90–125. Suomen Korroosioyhdistys – SKY ry, 1988.
- [89] Keller, P. ja Strehblow, H.-H. XPS Investigations of Electrochemically Formed Passive Layers on Fe/Cr-Alloys in 0.5 M H₂SO₄. *Corrosion Science*, 46(8):1939–1952, 2004. DOI: 10.1016/j.corsci.2004.01.007.
- [90] Olsson, C.-O.A. ja Landolt, D. Passive Films on Stainless Steels – Chemistry, Structure and Growth. *Electrochimica Acta*, 48(9):1093–1104, 2003. DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00841-1.
- [91] Okamoto, G. Passive Film of 18-8 Stainless Steel Structure and Its Function. *Corrosion Science*, 13(6):471–489, 1973. DOI: 10.1016/0010-938X(73)90031-0.

- [92] Einstein, A. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, 322(6):132–148, 1905. DOI: 10.1002/andp.19053220607.
- [93] Tipler, P.A. ja Llewellyn, R.A. *Modern Physics*. W.H. Freeman and Company, viides painos, 2008. 680 sivua.
- [94] The Nobel Prize in Physics 1981, Press Release. Saatavissa: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1981/press.html (viitattu 23.07.2012).
- [95] Bonzel, H.P. ja Kleint, C. On the History of Photoemission. *Progress in Surface Science*, 49(2):107–153, 1995. DOI: 10.1016/0079-6816(95)00035-W.
- [96] Briggs, D. ja Grant, J.T. Perspectives on XPS and AES. Kirjassa Briggs, D. ja Grant, J.T., toim., *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, luku 1, s. 1–30. IM Publications, 2003.
- [97] American Vacuum Society. Vacuum Science & Technology Timeline: 1500–2007. Saatavissa: <http://www.avs.org/about-history-vacuum-tech-timeline.aspx> (viitattu 23.07.2012).
- [98] Alov, N.V. Fifty Years of X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Journal of Analytical Chemistry*, 60(3):297–300, 2005. DOI: 10.1007/s10809-005-0087-9.
- [99] Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E., Bomben, K.D., ja Chastain, J., toim. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1992. 261 sivua.
- [100] Mansfield, M. ja O’Sullivan, C. *Understanding Physics*. Praxis Publishing, 1998. 755 sivua.
- [101] Weimer, J.J. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Inc., 2002. DOI: 10.1002/0471266965.com105.
- [102] Briggs, D. XPS: Basic Principles, Spectral Features and Qualitative Analysis. Kirjassa Briggs, D. ja Grant, J.T., toim., *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, luku 2, s. 31–56. IM Publications, 2003.
- [103] Bubert, H., Rivière, J.C., Arlinghaus, H.F., Hutter, H., Jenett, H., Bauer, P., Palmeshofer, L., Fabry, L., Pahlke, S., Quentmeier, A., Hinrichs, K., Hill, W., Gruska, B., Röseler, A., ja Friedbacher, G. Surface and Thin-Film Analysis. Kirjassa Walter, G., toim., *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., 2005.

- [104] Hannula, M. *Sähkökemiallisesti passivoitunut austeniittisen ruostumattoman teräksen biofunktionalisointi silaanipinnoituksella*. Kandidaatintyö, Tampereen teknillinen yliopisto, 2010. 49 sivua.
- [105] Alexander, M. ja Urquhart, A. Characterisation Using X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS). Kirjassa Gough, J.E. ja Boccaccini, A.R., toim., *Tissue Engineering Using Ceramics and Polymers*. CRC Press, 2007. DOI: 10.1201/9781439823989.ch9.
- [106] Ratner, B.D. ja Castner, D.G. Electron Spectroscopy for Chemical Analysis. Kirjassa Vickerman, J.C. ja Gilmore, I., toim., *Surface Analysis: The Principal Techniques*, luku 3, s. 47–112. John Wiley & Sons, Inc., toinen painos, 2009.
- [107] Grant, J.T. AES: Basic Principles, Spectral Features and Qualitative Analysis. Kirjassa Briggs, D. ja Grant, J.T., toim., *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, luku 3, s. 57–88. IM Publications, 2003.
- [108] Singleton, J.H. General Vacuum Techniques. Kirjassa *Characterization of Materials*. John Wiley & Sons, Inc., 2003. DOI: 10.1002/0471266965.com002.
- [109] Brundle, C.R., Watts, J.F., ja Wolstenholme, J. X-ray Photoelectron and Auger Electron Spectroscopy. Kirjassa Cazes, J., toim., *Analytical Instrumentation Handbook, Second Edition*, luku 13, s. 399–427. CRC Press, 2009. DOI: 10.1201/9780849390395.ch13.
- [110] Drummond, I.W. XPS: Instrumentation and Performance. Kirjassa Briggs, D. ja Grant, J.T., toim., *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, luku 5, s. 117–144. IM Publications, 2003.
- [111] Lindblad, A. Introduction. Kirjassa Lindblad, A., Svensson, S., ja Tiedtke, K., toim., *A Compendium on Beam Transport and Beam Diagnostic Methods for Free Electron Lasers, IRUVX-PP Experts' Report*, luku 1, s. 3–22. Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, 2011.
- [112] Lindblad, A. Synchrotron Radiation and Its Properties. Kirjassa Lindblad, A., Svensson, S., ja Tiedtke, K., toim., *A Compendium on Beam Transport and Beam Diagnostic Methods for Free Electron Lasers, IRUVX-PP Experts' Report*, luku 2, s. 23–46. Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, 2011.
- [113] Eriksson, M. Synchrotron Radiation. Kirjassa Beaurepaire, E., Bulou, H., Scheurer, F., ja Kappler, J.-P., toim., *Magnetism: A Synchrotron Radiation Approach*, luku 3, s. 59–70. SpringerLink, 2006. DOI: 10.1007/b11594864.

- [114] García-Gutiérrez, M.C. ja Rueda, D.R. Bases of Synchrotron Radiation, Light Sources, and Features of X-ray Scattering Beamlines. Kirjassa Gomez, M., Nogales, A., Garcia-Gutierrez, M.C., ja Ezquerro, T.A., toim., *Applications of Synchrotron Light to Scattering and Diffraction in Materials and Life Sciences*, luku 1, s. 1–22. SpringerLink, 2009. DOI: 10.1007/978-3-540-95968-7.
- [115] Cocco, D. ja Zangrando, M. Synchrotron Radiation Sources and Optical Devices. Kirjassa Beaupaire, E., Bulou, H., Scheurer, F., ja Kappler, J.-P., toim., *Magnetism and Synchrotron Radiation: New Trends*, luku 4, s. 127–144. SpringerLink, 2010. DOI: 10.1007/978-3-642-04498-4.
- [116] Margaritondo, G. X-ray Photoelectron Spectroscopy and Imaging at Synchrotrons. Kirjassa Briggs, D. ja Grant, J.T., toim., *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, luku 26, s. 733–748. IM Publications, 2003.
- [117] Egger, D. *Diagnostics at MAX-Lab with Incoherent Synchrotron Radiation*. Diplomityö, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2011.
- [118] Khan, S. *Collective Phenomena in Synchrotron Radiation Sources: Prediction, Diagnostics, Countermeasures*. SpringerLink, 2006. DOI 10.1007/978-3-540-34313-4.
- [119] Lahtonen, K. *Oxygen Adsorption-Induced Nanostructures on Copper and Silver-Copper Alloy Surfaces Investigated by Scanning Tunneling Microscopy and Electron Spectroscopy*. Väitöskirja, Tampereen teknillinen yliopisto, 2008. 79 sivua.
- [120] Woodruff, D.P. ja Delchar, T.A. *Modern Techniques of Surface Science*. Sarjassa Cambridge Solid State Science Series. Cambridge University Press, toinen painos, 1994. 586 sivua.
- [121] Tanuma, S. Electron Attenuation Lengths. Kirjassa Briggs, D. ja Grant, J.T., toim., *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, luku 11, s. 259–294. IM Publications, 2003.
- [122] Dwyer, V.M. ja Matthew, J.A.D. The Effect of Elastic Scattering on the Effective Inelastic Mean Free Path. *Vacuum*, 33(10–12):767–769, 1983. DOI: 10.1016/0042-207X(83)90606-1.
- [123] Seah, M.P. ja Dench, W.A. Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids. *Surface and Interface Analysis*, 1(1):2–11, 1979. DOI: 10.1002/sia.740010103.

- [124] Tanuma, S., Powell, C.J., ja Penn, D.R. Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths. *Surface and Interface Analysis*, 37(1):1–14, 2005. DOI: 10.1002/sia.1997.
- [125] National Institute of Standards and Technology (NIST), X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 3.5. Saatavissa: <http://srdata.nist.gov/xps> (viitattu 23.07.2012).
- [126] Benoit, R. LaSurface.com, Database. Saatavissa: <http://www.lasurface.com> (viitattu 23.07.2012).
- [127] Watts, J.F. X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Vacuum*, 45(6–7):653–671, 1994. DOI: 10.1016/0042-207X(94)90107-4.
- [128] Tougaard, S. Quantification of Nano-Structures by Electron Spectroscopy. Kirjassa Briggs, D. ja Grant, J.T., toim., *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, luku 12, s. 295–343. IM Publications, 2003.
- [129] Tougaard, S. *User's Guide, QUASES-Tougaard, Quantitative Analysis of Surfaces by Electron Spectroscopy*. QUASES Tougaard Inc, versio 5.1, 2011. Saatavissa: <http://www.quases.com> (viitattu 23.07.2012).
- [130] Wagner, T., Wang, J.Y., ja Hofmann, S. Sputter Depth Profiling in AES and XPS. Kirjassa Briggs, D. ja Grant, J.T., toim., *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, luku 22, s. 619–649. IM Publications, 2003.
- [131] Cumpson, P.J. Angle-Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy. Kirjassa Briggs, D. ja Grant, J.T., toim., *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, luku 23, s. 651–675. IM Publications, 2003.
- [132] Ali-Löytty, H. *Sähkökemiallisesti passivoidun ferriittisen Fe-17Cr ruostumatoman teräksen elektronispektroskooppinen tutkimus*. Diplomityö, Tampereen teknillinen yliopisto, 2008. 100 sivua.
- [133] Lahtonen, K., Lampimäki, M., Jussila, P., Hirsimäki, M., ja Valden, M. Instrumentation and Analytical Methods of an X-ray Photoelectron Spectroscopy–Scanning Tunneling Microscopy Surface Analysis System for Studying Nanostructured Materials. *Review of Scientific Instruments*, 77(8):083901-1–083901-9, 2006. DOI: 10.1063/1.2221539.
- [134] Wallén, E., Berglund, M., Svensson, H., ja Eriksson, M. Accelerator Vacuum Systems at MAX-lab. *Journal of Physics: Conference Series*, 100(9):092019, 2008. DOI: 10.1088/1742-6596/100/9/092019.

- [135] Andersson, Å., Eriksson, M., Lindgren, L.-J., Röjssel, P., ja Werin, S. The New 1.5 GeV Storage Ring for Synchrotron Radiation: MAX II. *Review of Scientific Instruments*, 66(2):1850–1853, 1995.
- [136] Andersson, Å., Bergqvist, M., Eriksson, M., Malmgren, L., ja Thånell, L. The 100 MHz RF System for MAX-II and MAX-III. *8th European Particle Accelerator Conference*, s. 2118–2120, 2002.
- [137] Beamline D1011. Www-sivu. Saatavissa: <https://www.maxlab.lu.se/node/38> (viitattu 04.12.2012).
- [138] Sulfhydryl-Reactive Crosslinker Chemistry. Thermo Scientific. Www-sivu. Saatavissa: <http://www.piercenet.com/browse.cfm?fldID=F3317275-B700-16FF-7D2D-BCFC1F5753F5> (viitattu 20.07.2012).
- [139] Houseman, B.T., Gawalt, E.S., ja Mrksich, M. Maleimide-Functionalized Self-Assembled Monolayers for the Preparation of Peptide and Carbohydrate Biochips. *Langmuir*, 19(5):1522–1531, 2003. DOI: 10.1021/la0262304.
- [140] Ghosh, S.S., Kao, P.M., McCue, A.W., ja Chappelle, H.L. Use of Maleimide-Thiol Coupling Chemistry for Efficient Syntheses of Oligonucleotide–Enzyme Conjugate Hybridization Probes. *Bioconjugate Chemistry*, 1(1):71–76, 1990. DOI: 10.1021/bc00001a009.
- [141] Yeh, J.J. ja Lindau, I. Atomic Subshell Photoionization Cross Sections and Asymmetry Parameters: $1 \leq Z \leq 103$. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 32(1):1–155, 1985. DOI: 10.1016/0092-640X(85)90016-6.
- [142] Tanuma, S., Powell, C.J., ja Penn, D.R. Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths. V. Data for 14 Organic Compounds Over the 50–2000 eV Range. *Surface and Interface Analysis*, 21(3):165–176, 1994. DOI: 10.1002/sia.740210302.
- [143] Wielant, J., Hauffman, T., Blajiev, O., Hausbrand, R., ja Terry, H. Influence of the Iron Oxide Acid–Base Properties on the Chemisorption of Model Epoxy Compounds Studied by XPS. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(35):13177–13184, 2007. DOI: 10.1021/jp072354j.
- [144] Lampimäki, M., Lahtonen, K., Jussila, P., Hirsimäki, M., ja Valden, M. Morphology and Composition of Nanoscale Surface Oxides on Fe-20Cr-18Ni{1 1 1} Austenitic Stainless Steel. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 154(3):69–78, 2007. DOI: 10.1016/j.elspec.2006.12.002.

- [145] Cabibil, H.L., Pham, V., Lozano, J., Celio, H., Winter, R.M., ja White, J.M. Self-Organized Fibrous Nanostructures on Poly[(aminopropyl)siloxane] Films Studied by Atomic Force Microscopy. *Langmuir*, 16(26):10471–10481, 2000. DOI: 10.1021/la000966o.
- [146] Mäkelä, J. *Molybdeenin vaikutus stabiloidun ferriittisen ruostumattoman teräksen hapettumiseen korkeissa lämpötiloissa*. Diplomityö, Tampereen teknillinen yliopisto, 2011. 93 sivua.
- [147] Aissaoui, N., Bergaoui, L., Landoulsi, J., Lambert, J.-F., ja Boujday, S. Silane Layers on Silicon Surfaces: Mechanism of Interaction, Stability, and Influence on Protein Adsorption. *Langmuir*, 28(1):656–665, 2012. DOI: 10.1021/la2036778.
- [148] Hoffmann, C. ja Tovar, G.E.M. Mixed Self-Assembled Monolayers (SAMs) Consisting of Methoxy-tri(ethylene glycol)-Terminated and Alkyl-Terminated Dimethylchlorosilanes Control the Non-Specific Adsorption of Proteins at Oxidic Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 295(2):427–435, 2006. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.10.005.
- [149] Horr, T.J. ja Arora, P.S. Determination of the Acid–Base Properties for 3-Amino, 3-Chloro and 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane Coatings on Silica Surfaces by XPS. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 126(2–3):113–121, 1997. DOI: 10.1016/S0927-7757(96)03927-1.
- [150] Beari, F., Brand, M., Jenkner, P., Lehnert, R., Metternich, H.J., Monkiewicz, J., ja Siesler, H.W. Organofunctional Alkoxysilanes in Dilute Aqueous Solution: New Accounts on the Dynamic Structural Mutability. *Journal of Organometallic Chemistry*, 625(2):208–216, 2001. DOI: 10.1016/S0022-328X(01)00650-7.
- [151] Y., Dubitsky, A., Zaopo, G., Zannoni, ja L., Zetta. ¹H NMR Study of the Hydrolysis of Vinyltrialkoxysilanes. *Materials Chemistry and Physics*, 64(1):45–53, 2000. DOI: 10.1016/S0254-0584(99)00251-5.

LIITE A: TYÖ-, REFERENSSI- JA VASTAELEKTRODIEN MITTAPIIRROKSET



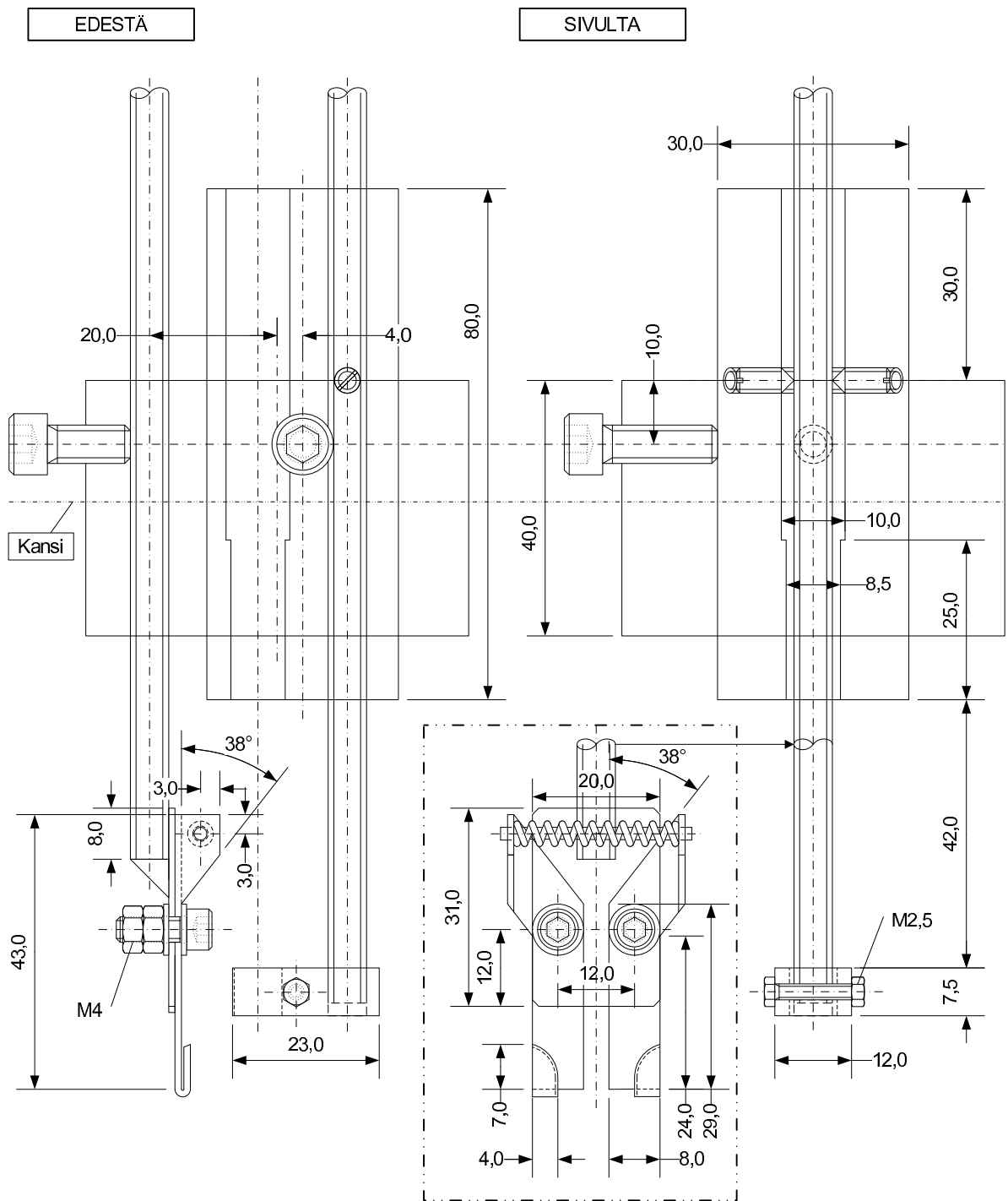
Kuva A.1: Työelektrodi ja pidike referenssielektrodille.



Kuva A.2: Referenssielektrodi.



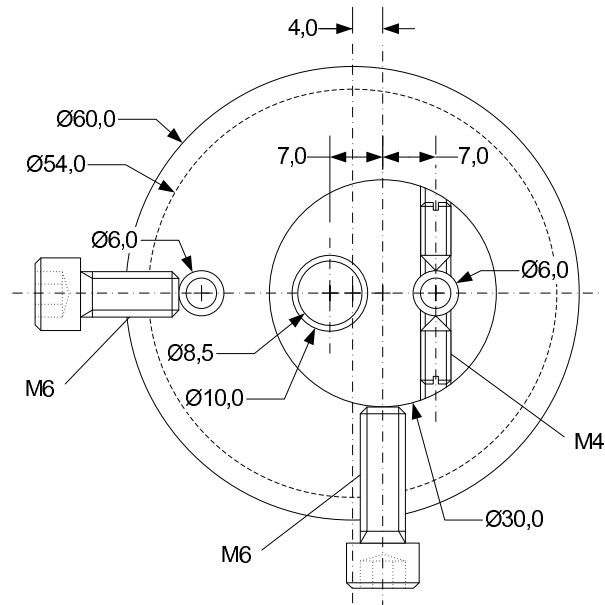
Kuva A.3: Vastaelektrodi.



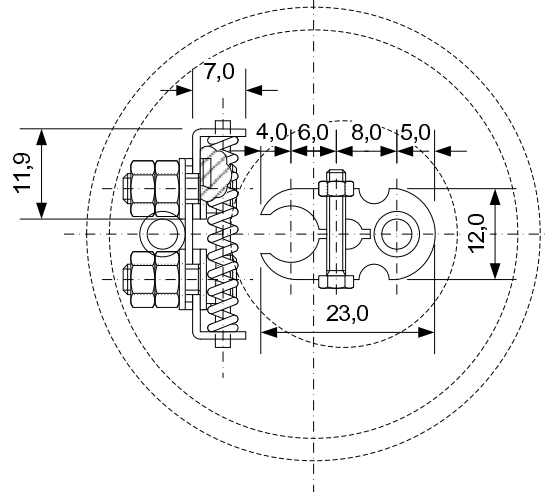
OSA	SUUNNITTELIJA	MITTAKAAVA	SIVU
TYÖ- JA REFERENSSELEKTRODIT	MARKKU HANNULA	1: 1	1/2

YLHÄÄLTÄ

Ulko-osa

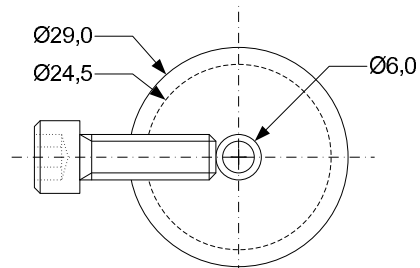


Sisäosa

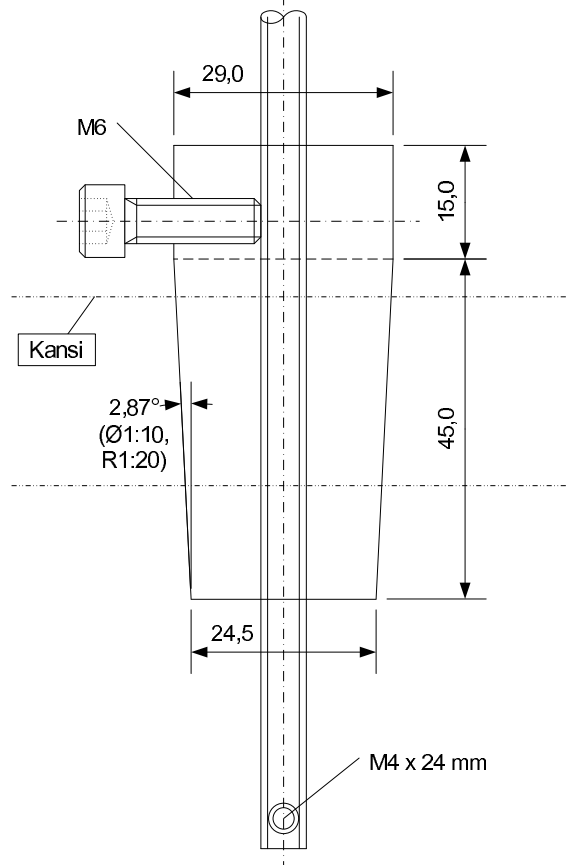


OSA	SUUNNITTELIJA	MITTAKAAVA	SIVU
TYÖ- JA REFERENSSIELEKTRODIT	MARKKU HANNULA	1: 1	2/2

YLHÄÄLTÄ

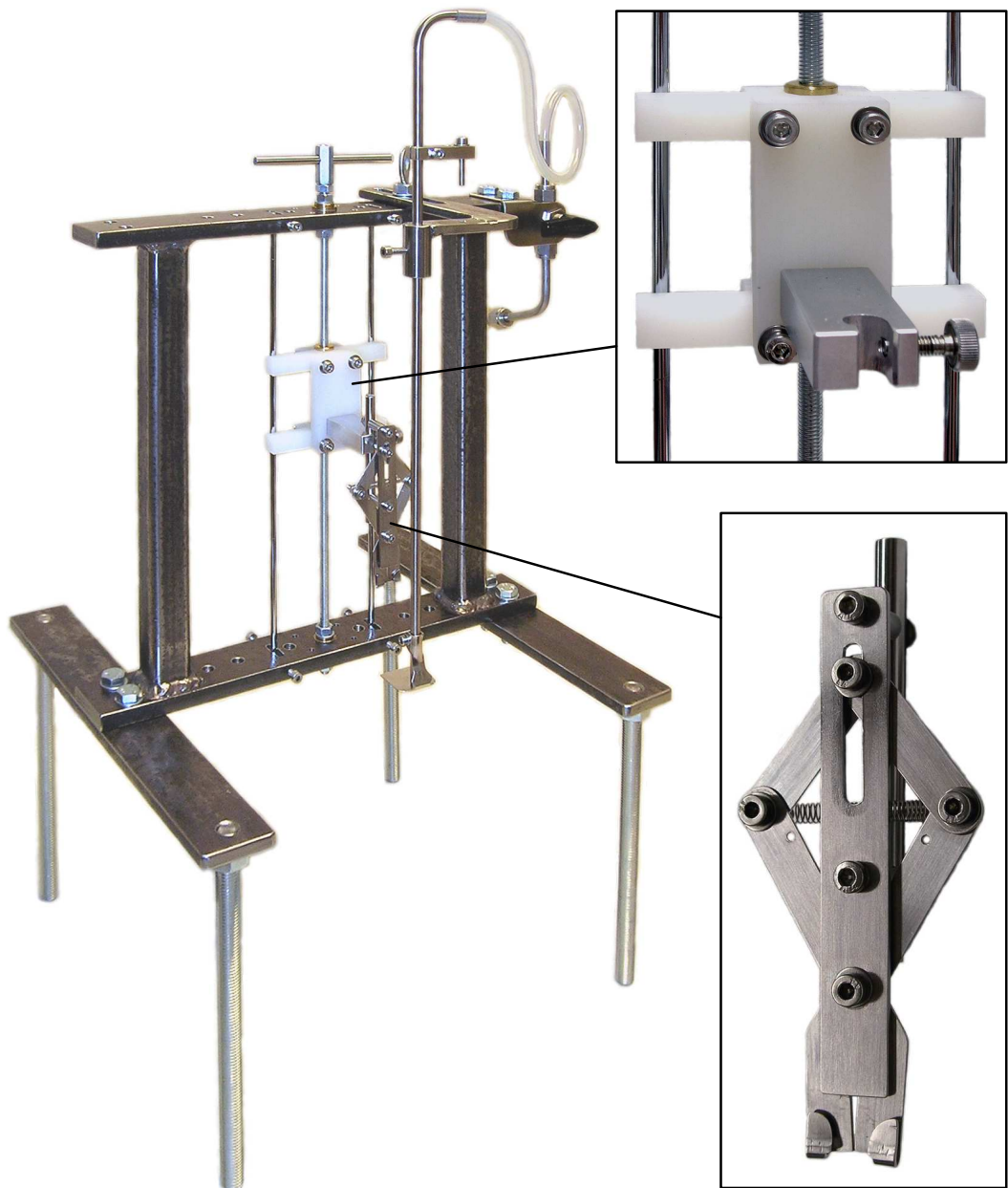


EDESTÄ



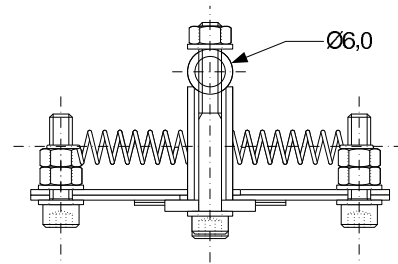
OSA	SUUNNITTELIJA	MITTAKAAVA	SIVU
VASTAELEKTRODI	MARKKU HANNULA	1: 1	1/1

LIITE B: SILANOINTILAITTEISTON MITTAPIIRROKSET

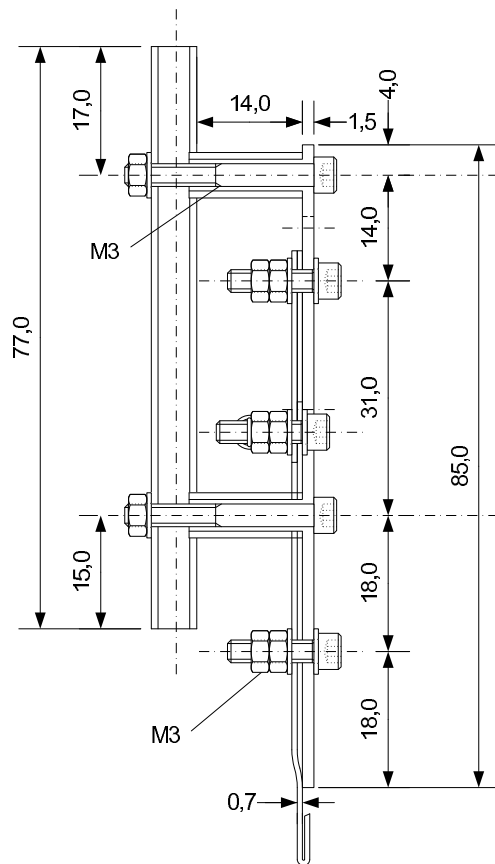


Kuva B.1: Silanointilaitteisto. Yläkulmassa suurennos pystysuoraan liikkuvasta liu'usta ja alakulmassa silanointilaitteiston näytteenpidin.

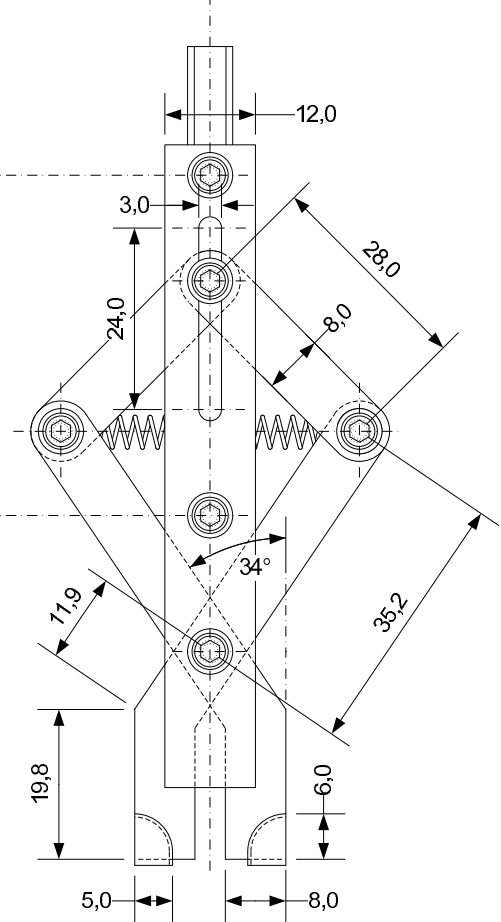
YLHÄÄLTÄ



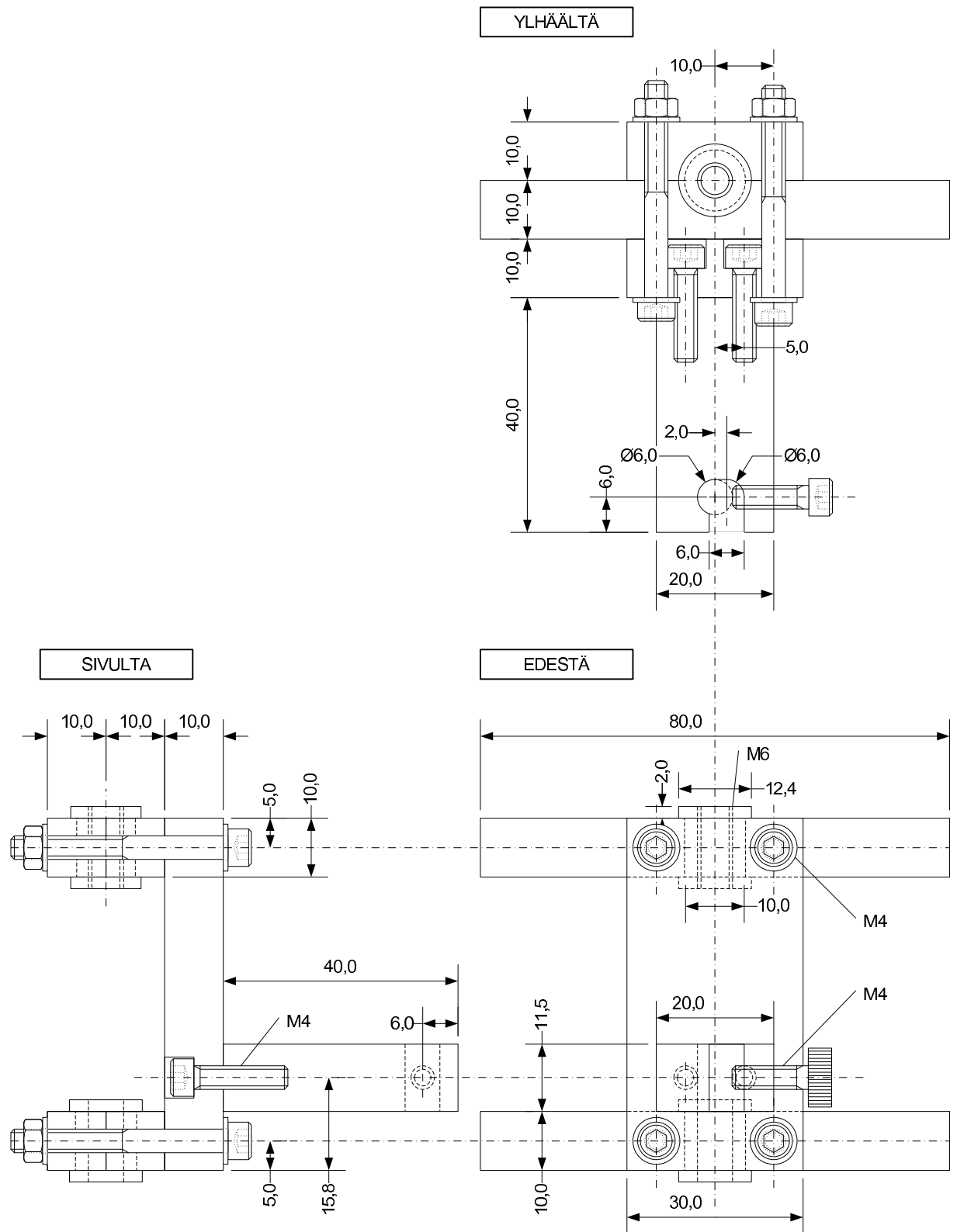
SIVULTA



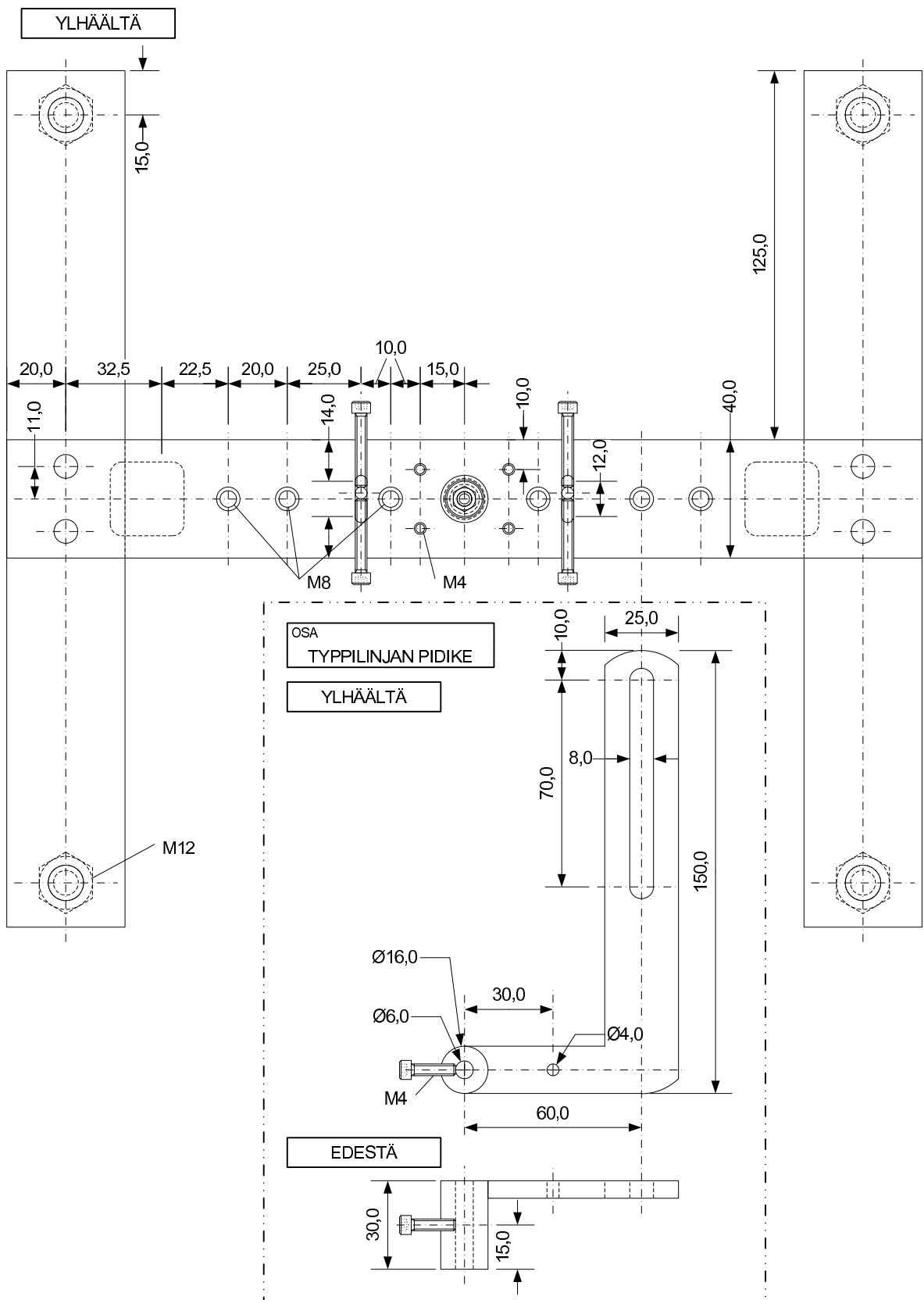
EDESTÄ



OSA	SUUNNITTELIJA	MITTAKAAVA	SIVU
SILANOINTILAITTEISTON NÄYTTEENPIDIN	MARKKU HANNULA	1: 1	1/1

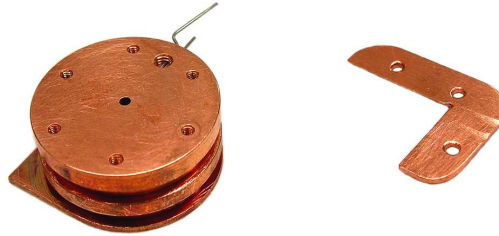


OSA	SUUNNITTELIJA	MITTAKAAVA	SIVU
SILANOINTILAITTEISTON LIUKU	MARKKU HANNULA	1: 1	1/1

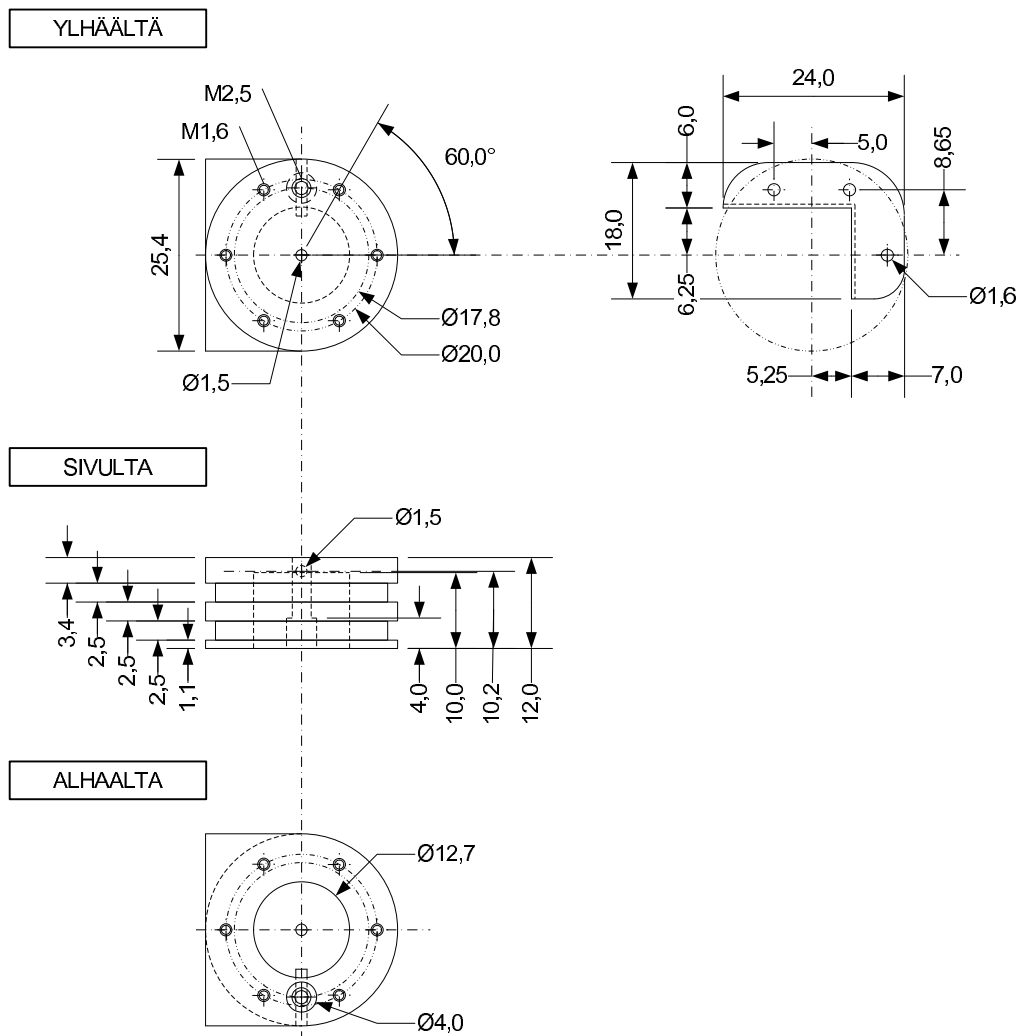


OSA	SUUNNITTELIJA	MITTAKAAVA	SIVU
SILANOINTILAITTEISTON RUNKO	MARKKU HANNULA	1: 2	2/2

LIITE C: MULTILAB-NÄYTTEENPITIMEN MITTAPIIRROKSET

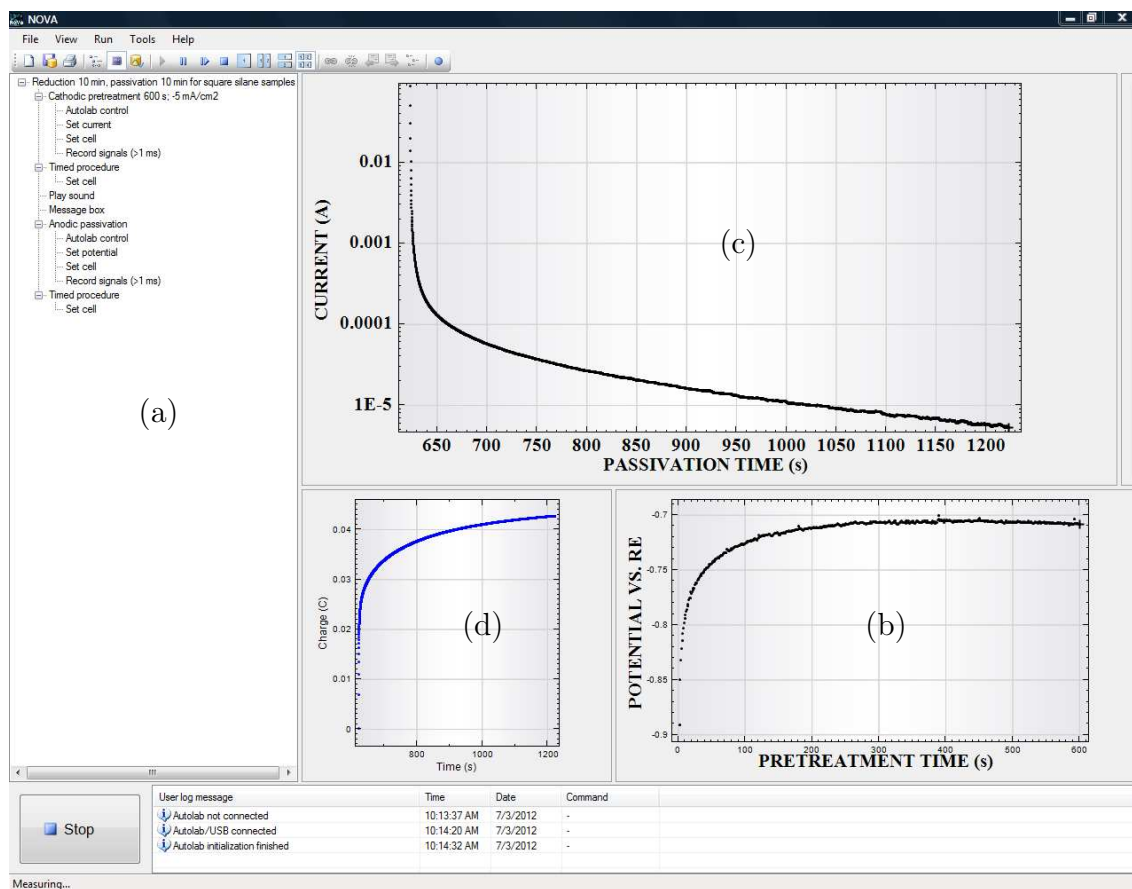


Kuva C.1: Multilab-näytteenpidin.



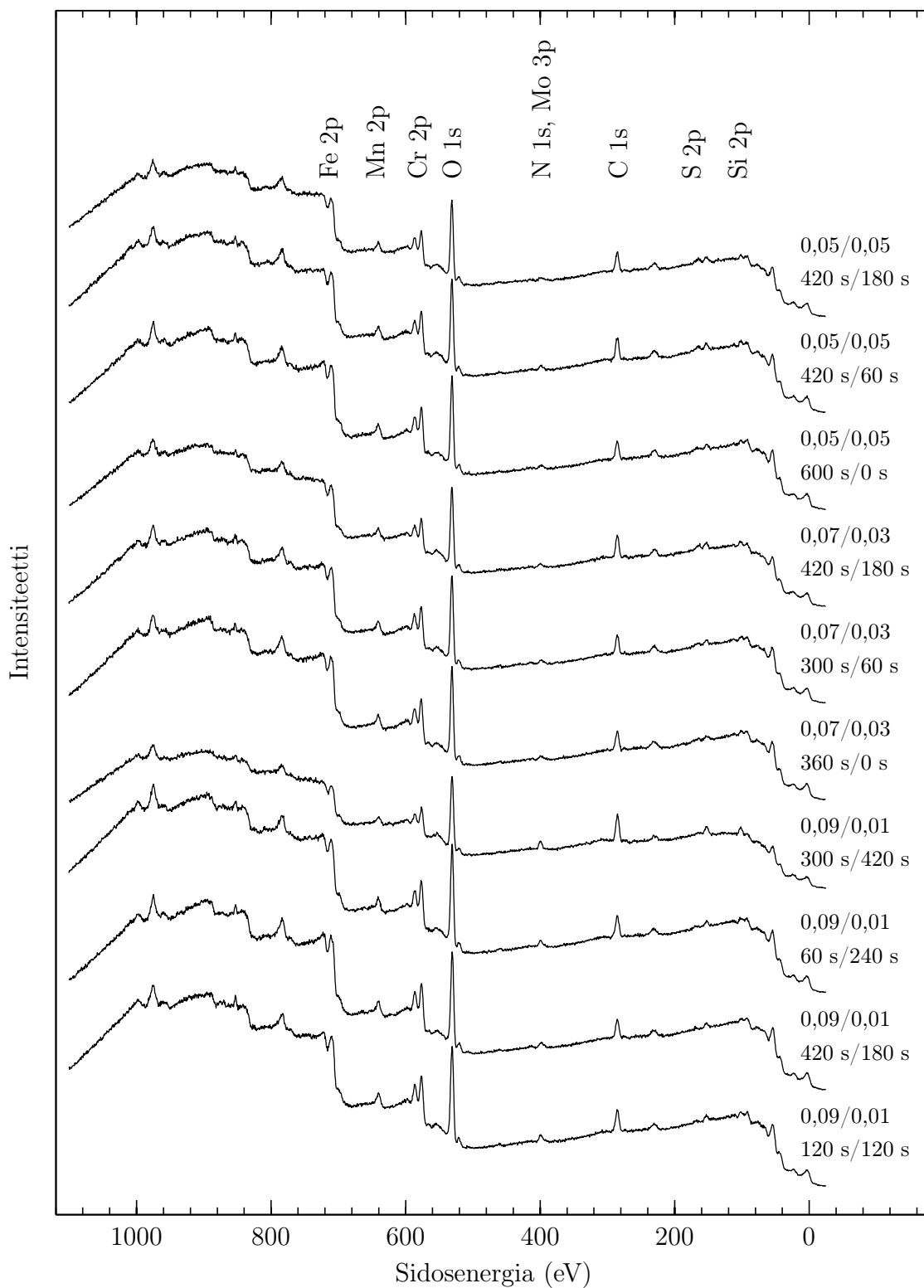
OSA	SUUNNITTELIJA	MITTAKAAVA	SVU
MULTILAB-NÄYTTEENPIDIN	MARKKU HANNULA	1: 1	1/1

LIITE D: PASSIVOINNIN JÄNNITE-, VIRTA- JA VARAUSKUVAAJAT

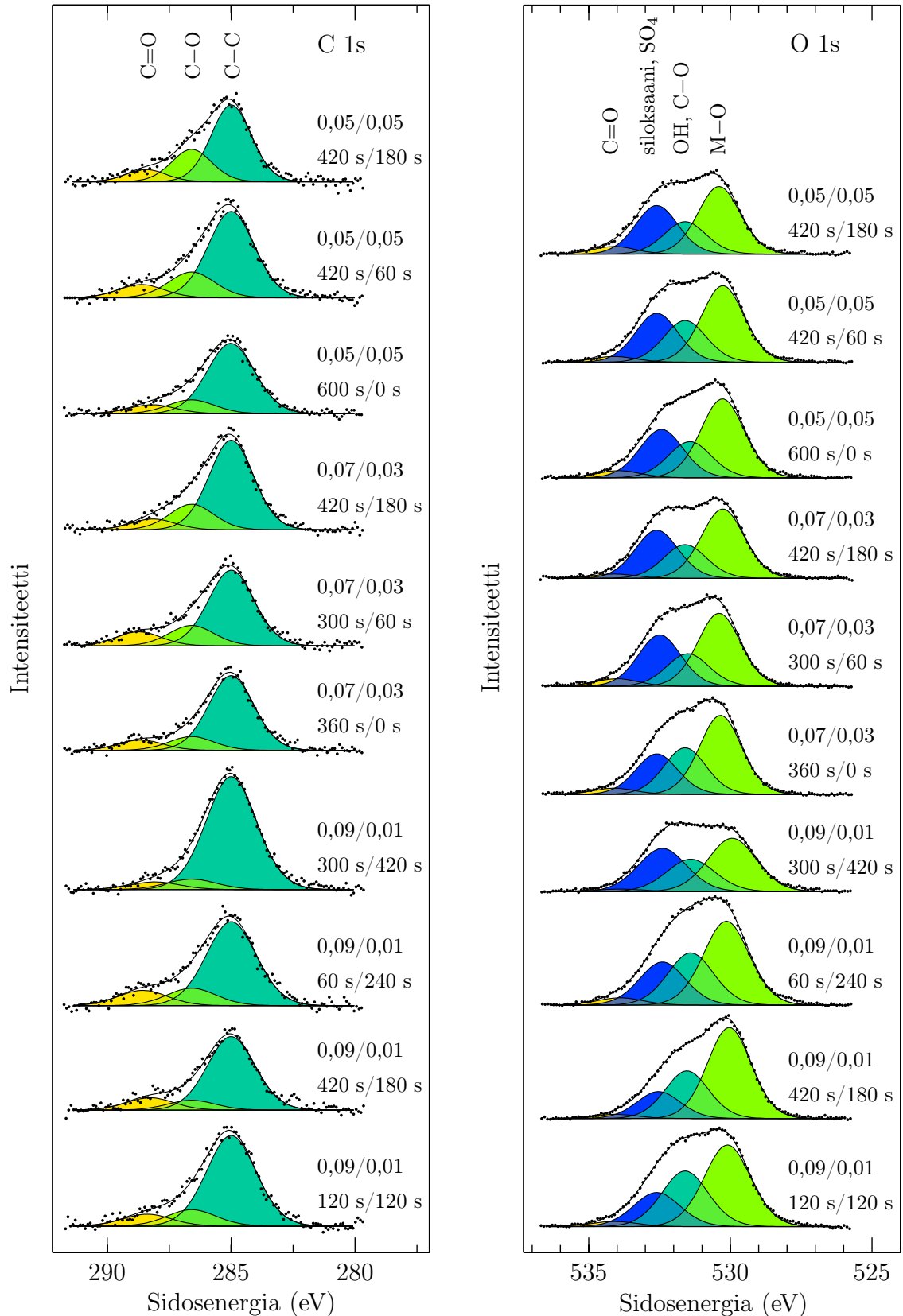


Kuva D.1: Nova 1.5 -ohjelman tuottamat kuvaajat sähkökemiallisesta passivoinnista. Ruutu (a) sisältää suoritettavaan proseduriin kuuluvat yksittäiset toiminnot. Kuvaaja (b) ilmoittaa näytteen ja referenssielektrodin välisen jännitteen vakiovirralla tapahtuvan pelkistävän esikäsittelyn aikana. Käyrä (c) kuvaa vakiojännitteellä toteutetussa passivointivaiheessa kulkevan virran suuruutta ajan funktiona. Passivoinnin päätteeksi ohjelma laskee näytteen läpi kulkeneen varauksen määrän kumulatiivisesti ajan funktiona (d). Näytteen pinta-ala on $8,95 \text{ cm}^2$.

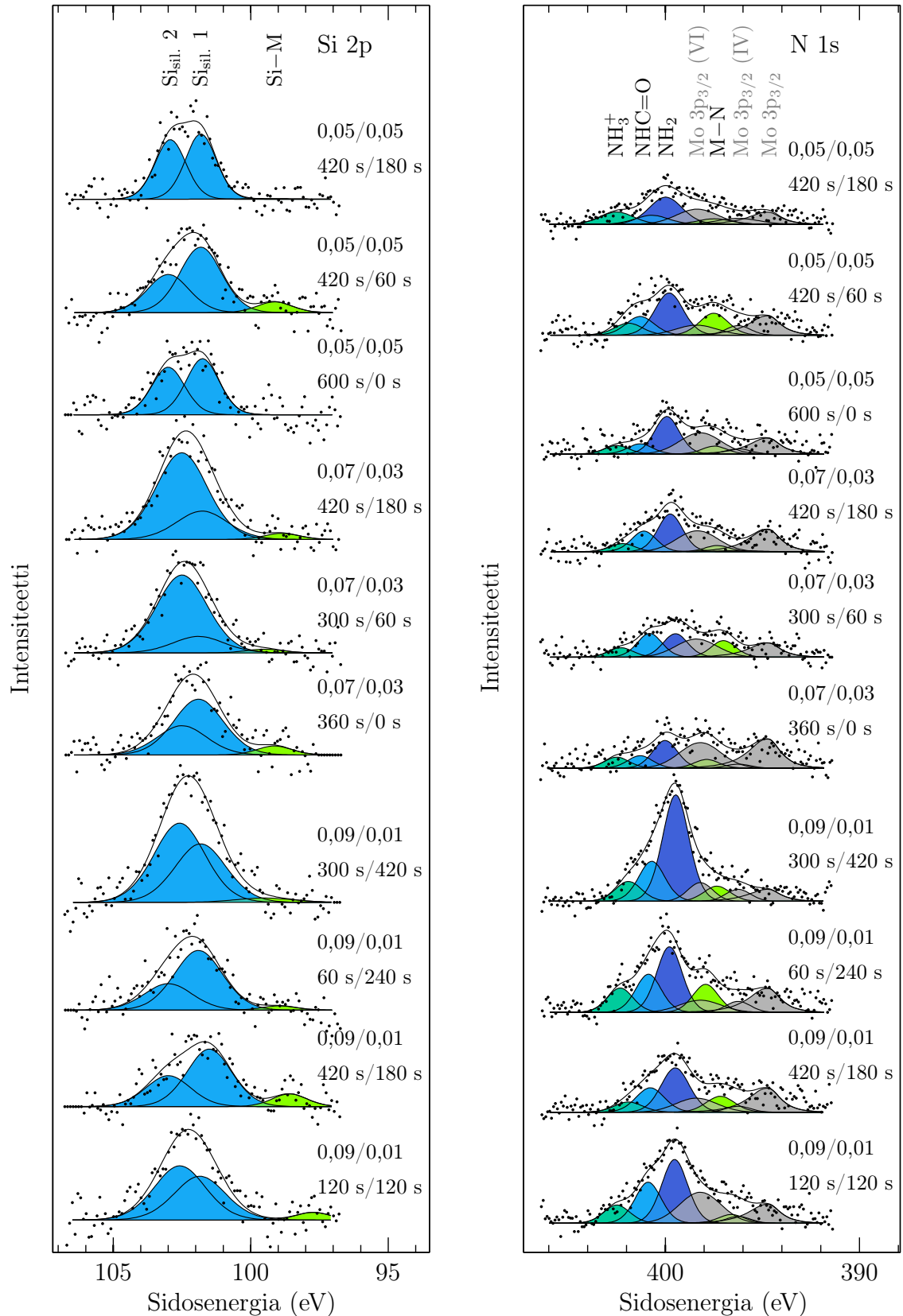
LIITE E: XPS-SPEKTREJÄ (MULTILAB)



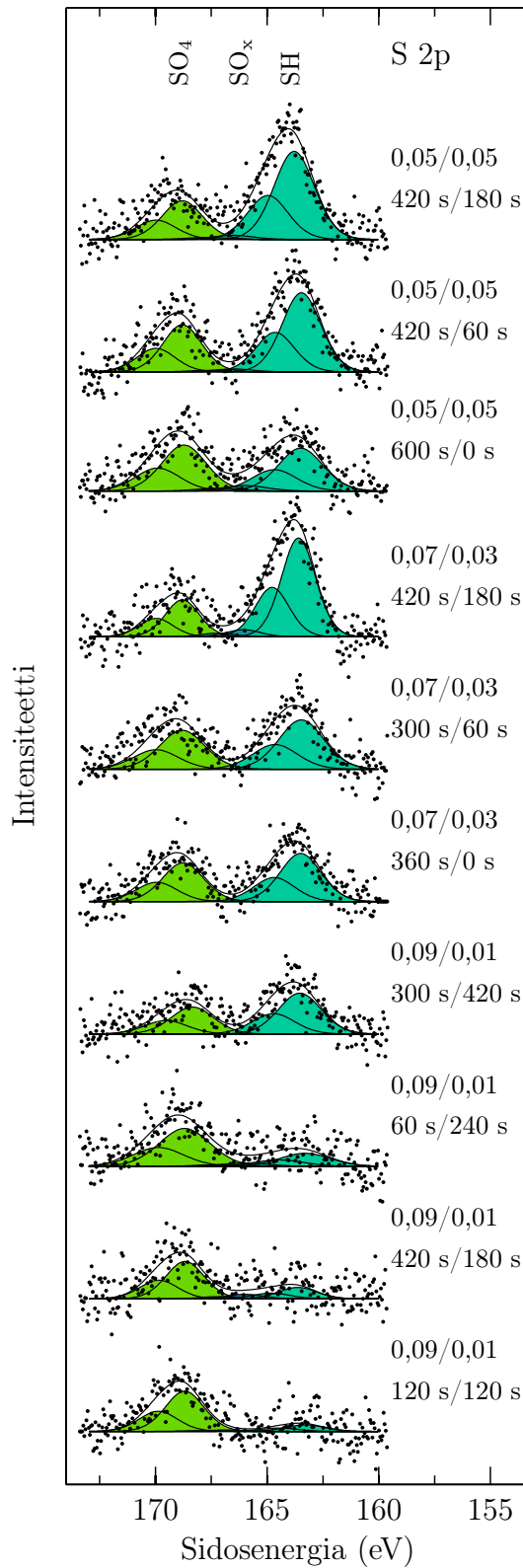
Kuva E.1: Multilab–STM-laitteistolla mitattuja yleisspektrejä silaanipinnoilta. Spekttrin viereen on merkitty altistuksessa käytetyn liuoksen APS/MPS-suhde sekä hydrolyysi- ja silanointiaika.



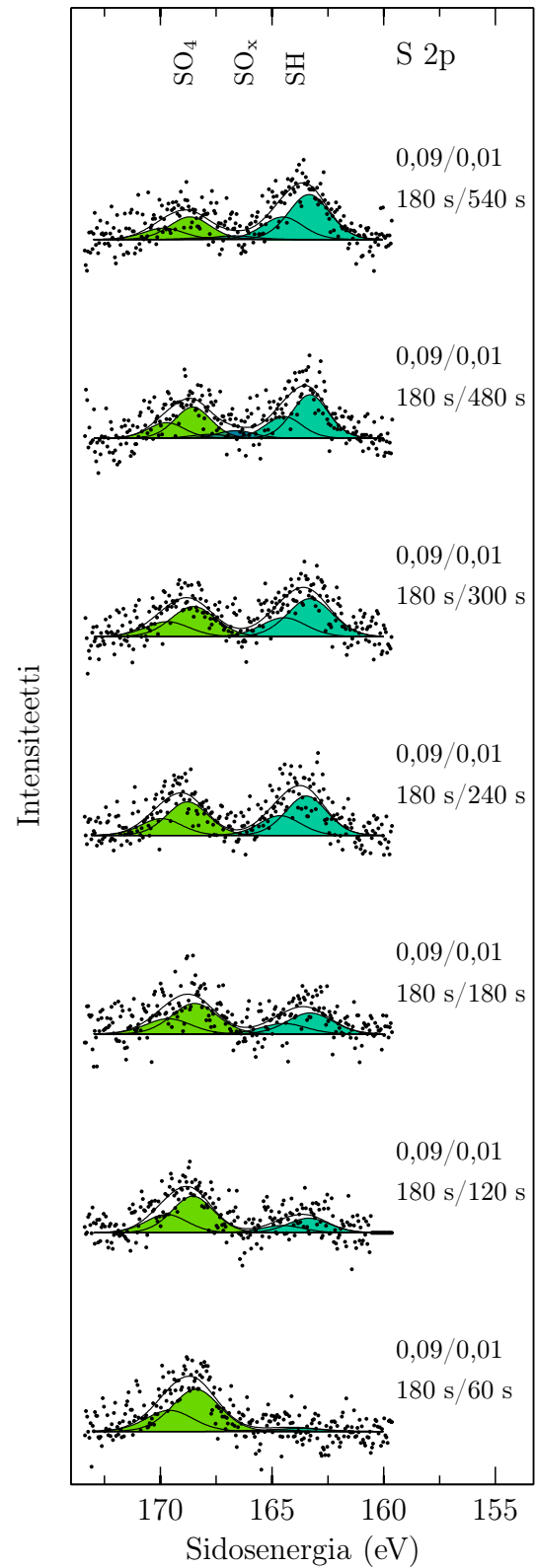
Kuva E.2: Multilab-STM-laitteistolla mitattuja hiilen ja hapen tarkkuusspektrejä silaanipinnoilta. Spekttrin viereen on merkitty altistuksessa käytetyn liuoksen APS/MPS-suhde sekä hydrolyysi- ja silanointiaika.



Kuva E.3: Multilab-STM-laitteistolla mitattuja piin ja typen tarkkuusspektrejä silaanipinnoilta. Spekttrin viereen on merkitty altistuksessa käytetyn luoksen APS/MPS-suhde sekä hydrolyysi- ja silanointiaika.

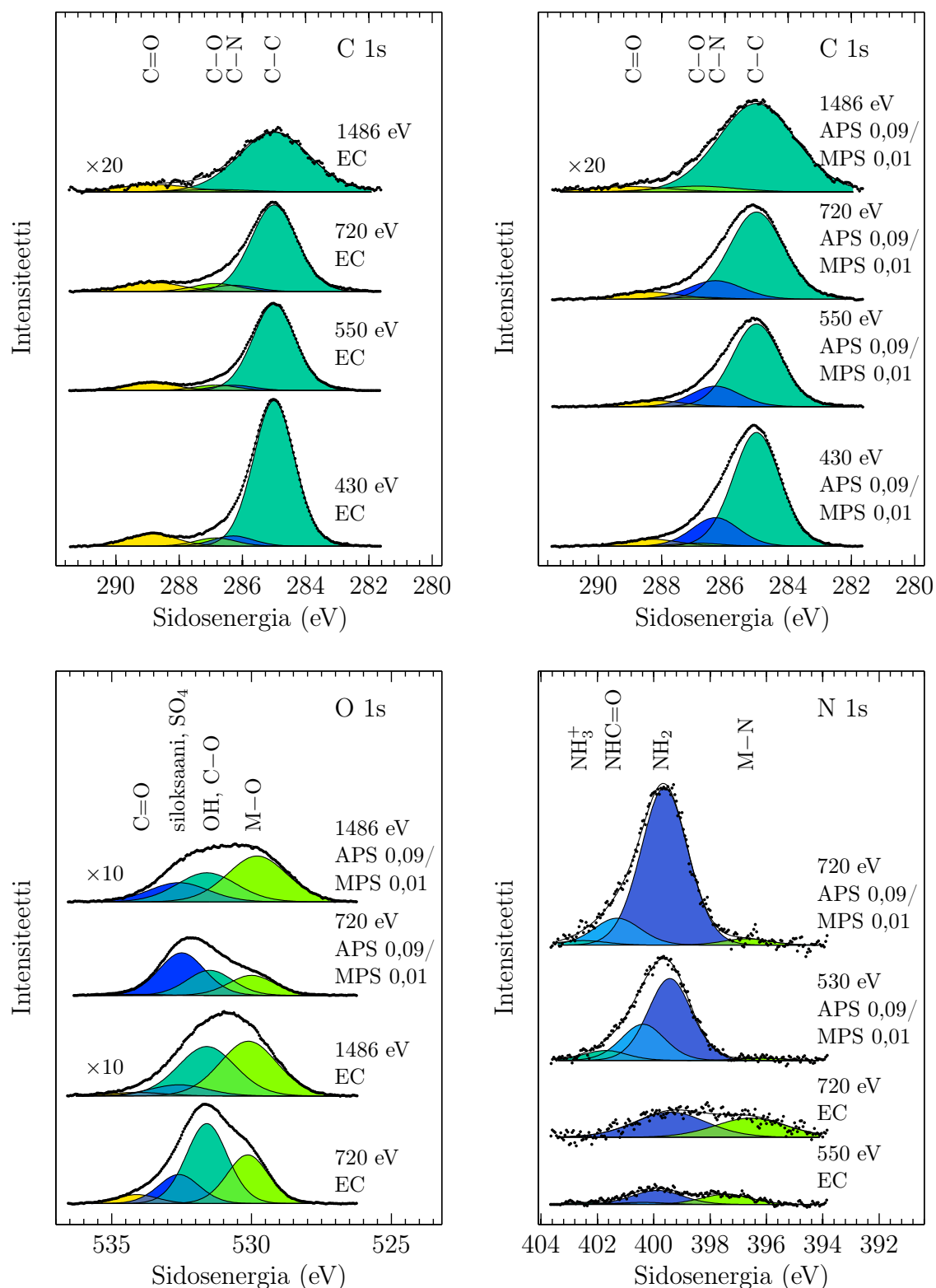


Kuva E.4: Multilab-STM-laitteistolla mitattuja rikin tarkkuusspektrejä silaanipinnoilta. Spekttrin viereen on merkitty altituksessa käytetyn liuoksen APS/MPS-suhde sekä hydrolyysi- ja silanointiaika.

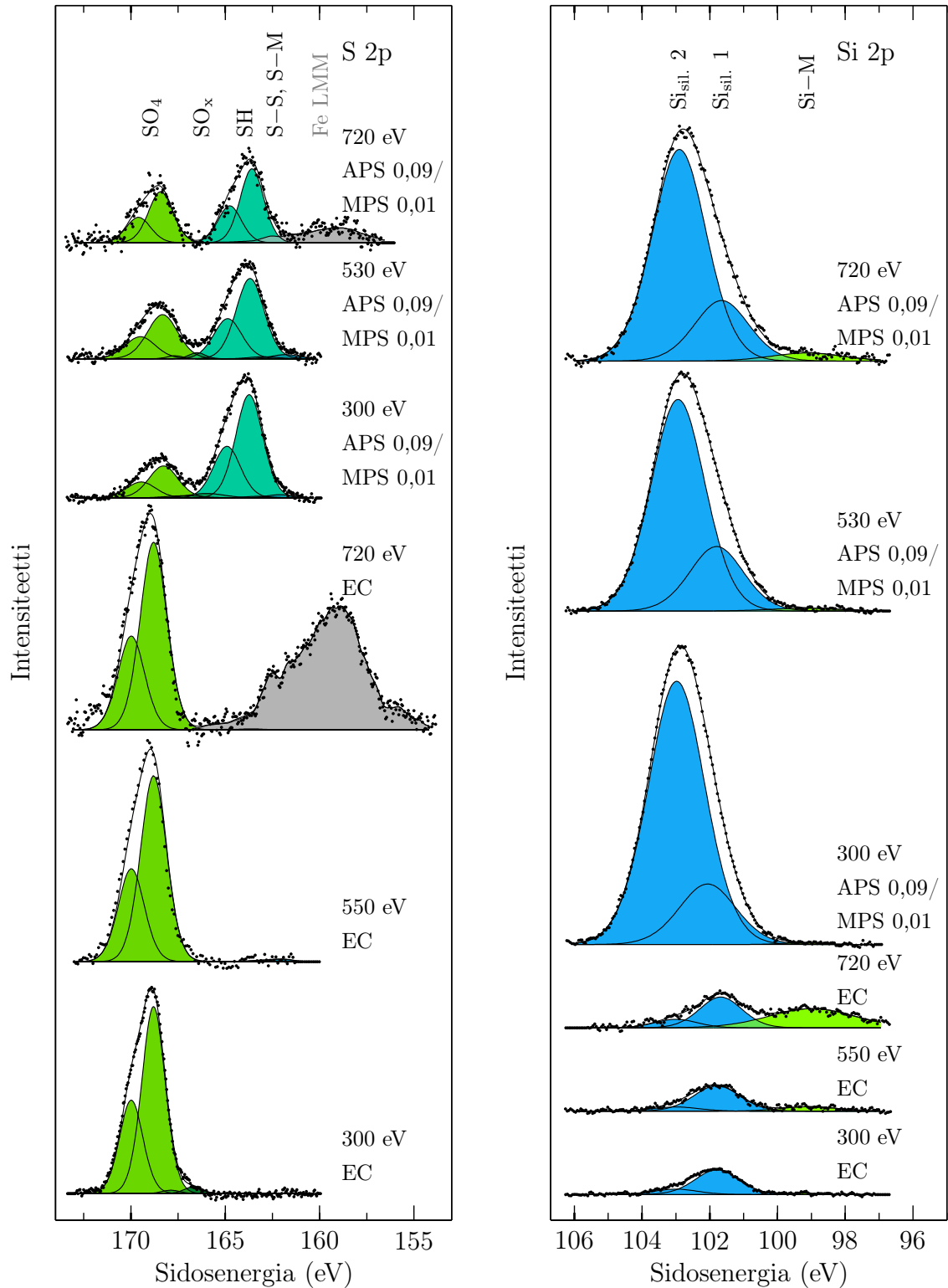


Kuva E.5: Multilab-STM-laitteistolla mitattuja rikin tarkkuusspektrejä APS 0,09/MPS 0,01 -pinnoilta. Hydrolyysiaika on kaikissa tapauksissa ollut 180 s, mutta silanointiaikaa on muutettu välillä 60...540 s.

LIITE F: XPS-SPEKTREJÄ (D1011)



Kuva F.1: Synkrotronisäteilyherätteisesti mitatut hiilen, hapen ja typen tarkkuusspektrit sähkökemiallisesti passivoitulta pinnalta ja APS 0,09/MPS 0,01 -pinnalta. Spekttrin viereen on merkitty mittauksessa käytetty fotonin energia.



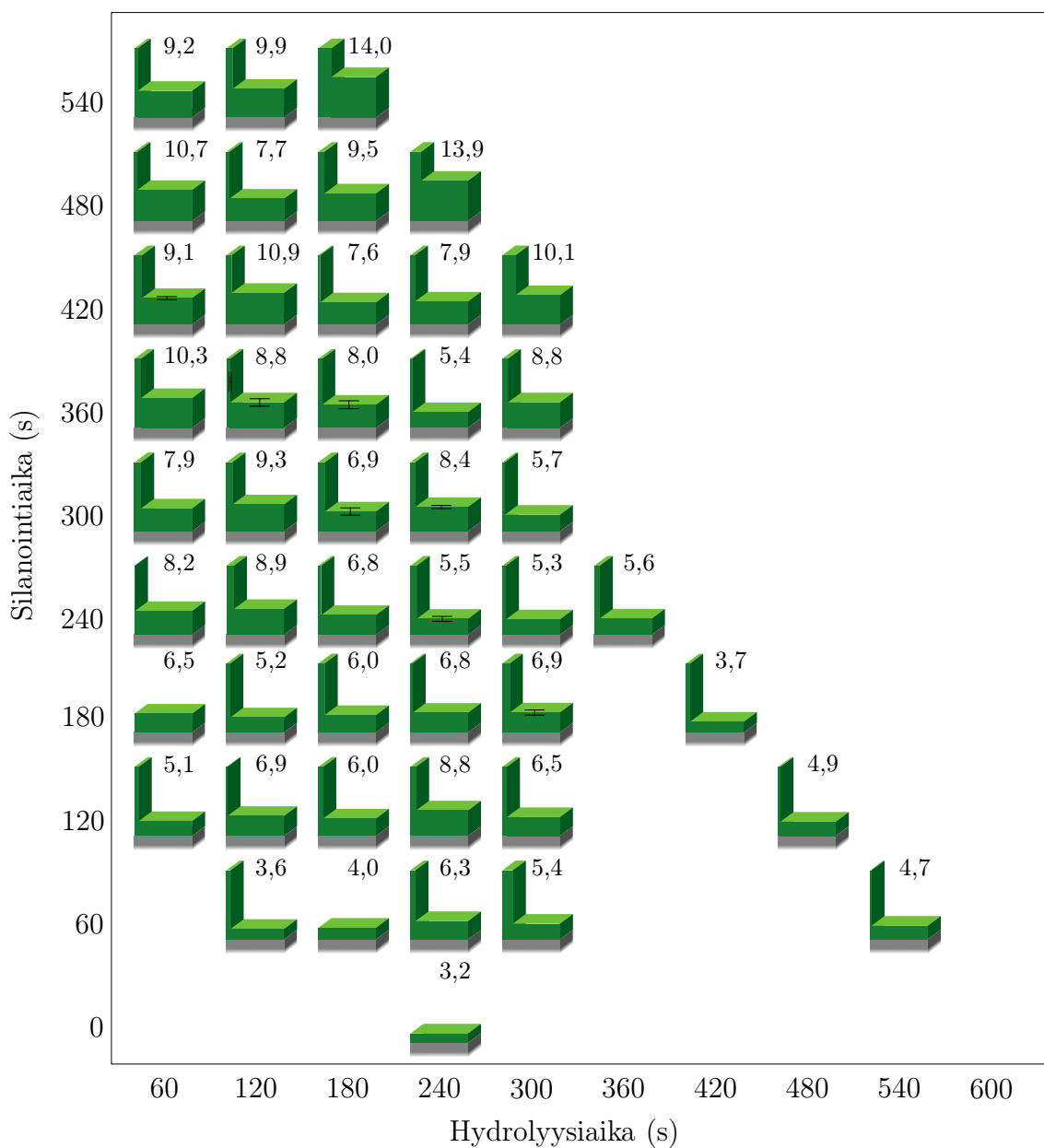
Kuva F.2: Synkrotronisäteilyherätteisesti mitatut rikin ja piin tarkkuusspektrit sähkökemiallisesti passivoidulta pinnalta ja APS 0,09/MPS 0,01 -pinnalta. Spekttrin viereen on merkitty mittauksessa käytetty fotonin energia.

LIITE G: SUHTEELLISIA SENSITIIVISYYSKERTOIMIA

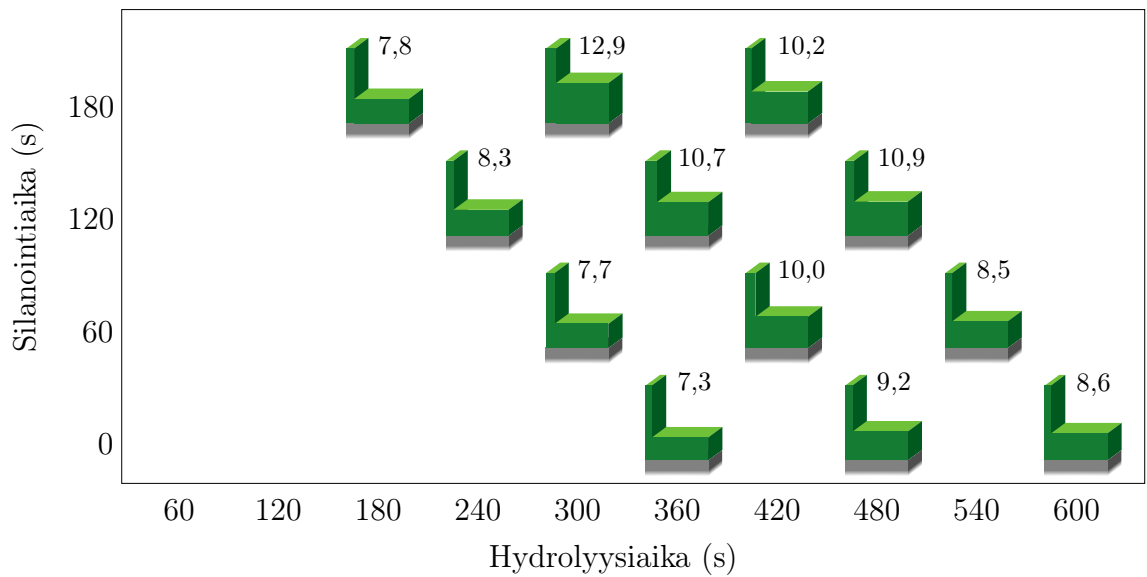
Taulukko G.1: Synkrotronisäteilyherätteisten XPS-mittausten analysoinnissa käytetyt suhteelliset sensitiivisyyskertoimet (RSF) eri transiioille ja virittävän säteilyn energioille. RSF-arvot on laskettu vuorovaikutusalan [141], TPP-2M-kaavan antaman vaimenemissyvyyden [142] ja transmissiofunktion ($T \propto E_k^{-0,5}$) tulona. Vaimenemissyvyyttä laskettaessa signaalin on oletettu kulkevan vain silaanikerroksessa.

Transitio	$h\nu$ (eV)	E_b (eV)	E_k (eV)	$\sigma \cdot \lambda$	T	RSF
O 1s	1486,6	532	954,6	1,056800	0,032366	0,034204
C 1s	1486,6	285	1201,6	0,412100	0,028848	0,011888
O 1s	720	532	188	2,370620	0,072932	0,172895
C 1s	720	285	435	1,636240	0,047946	0,078452
N 1s	720	400	320	2,209700	0,055902	0,123526
Si 2p	720	100	620	2,207790	0,040161	0,088667
S 2p	720	165	555	3,843190	0,042448	0,163134
C 1s	550	285	265	2,892260	0,061430	0,177670
N 1s	550	400	150	1,653700	0,081650	0,135024
Si 2p	550	100	450	5,001080	0,047140	0,235753
S 2p	550	165	385	7,926800	0,050965	0,403987
C 1s	530	285	245	3,191300	0,063888	0,203885
N 1s	530	400	130	1,409800	0,087706	0,123648
Si 2p	530	100	430	5,740000	0,048224	0,276807
S 2p	530	165	365	8,950500	0,052342	0,468491
C 1s	430	285	145	3,945345	0,083045	0,327643
Si 2p	300	100	200	4,969480	0,070711	0,351395
S 2p	300	165	135	13,132800	0,086066	1,130291

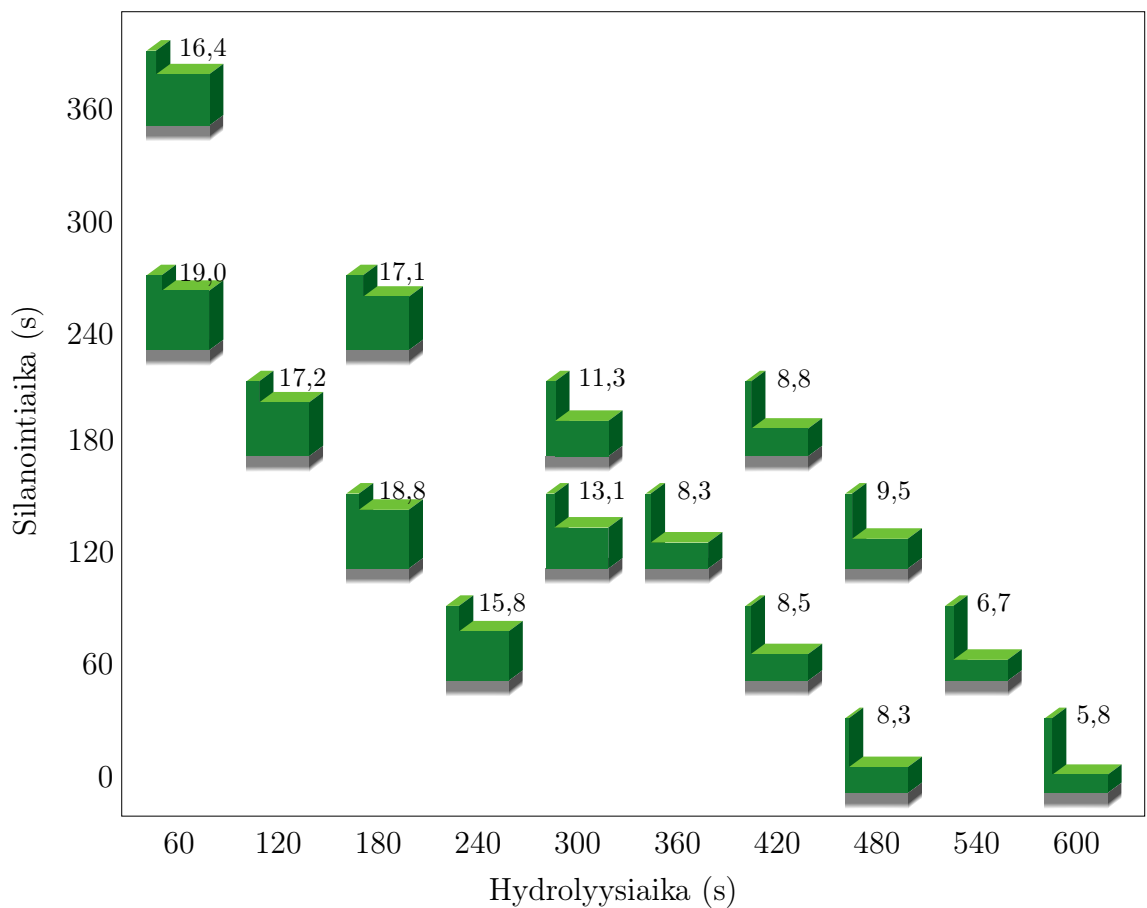
LIITE H: SIRONTATAUSTA-ANALYYSILLÄ MÄÄRITETYT MORFOLOGIAT



Kuva H.1: Epäelastisen sironntataustan perusteella määritetyt silaanikerroksen morfologiat APS 0,09/MPS 0,01 -pinnalle eri hydrolyysi- ja silanointiajoilla. Matala vihreä alue kuvaa tasaisen silaanikalvon peittoa ja korkea pylväs puolestaan XPS:n detektiosyvyyttä paksumpien (> 20 nm) klustereiden osuutta. Kuviin on merkitty tasaisen osan paksuus angströmeinä ja toistokokeiden tapauksessa myös peiton ja paksuuden vaihteluvälit.



Kuva H.2: Epäelastisen sironataustan perusteella määritetyt silaanikerroksen morfologiat APS 0,07/MPS 0,03 -pinnalle eri hydrolyysi- ja silanointiajoilla.



Kuva H.3: Epäelastisen sironataustan perusteella määritetyt silaanikerroksen morfologiat APS 0,05/MPS 0,05 -pinnalle eri hydrolyysi- ja silanointiajoilla.