

Joonas Ojala

**LIEKKISYNTESIPROSESSIN
HAVAINNOINTI
LIEKKIEMISSIOSPEKTROSKOPIALLA**

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Diplomityö
Syyskuu 2023

TIIVISTELMÄ

Joonas Ojala: Liekkisynteesiprosessin havainnointi liekkiemissiospektroskopiolla
Diplomityö
Tampereen yliopisto
Teknis-luonnontieteellinen tutkinto-ohjelma
Syyskuu 2023

Nanokokoisia hiukkasia voidaan tuottaa liekkisynteesimenetelmän avulla ja niitä käytetään niin teollisiin kuin tieteellisiin käyttötarkoituksiin. Yksi tärkeä käyttökohde on tarkan taitekerroin- ja li-säaineprofiilin omaavan valokuidun valmistaminen. Näitä on mahdollista valmistaa liekkisynteesimenetelmällä, joka mahdollistaa erilaisten aineiden käyttämisen lähtöaineina. Tämä tekee menetelmästä vetovoimaisen teolliseen tuotantoon sen monipuolisuuden ja kustannustehokkuuden vuoksi. Jotta menetelmää voidaan kehittää, on tärkeää ymmärtää sen aliprosesseiksi lukeutu- via, liekkiin ja hiukkasmuodostukseen liittyviä prosesseja. Tässä työssä tutkitaan valokuidun valmistamiseen liittyvää teollista nanohiukkasten suora-depositiomenetelmää, eli DND-prosessia, joka hyödyntää liekkisynteesimenetelmää hiukkasten muodostamiseen.

Työssä tarkkaillaan liekin ominaisuuksia spektrometrin avulla, eli hyödyntämällä käytetyn lie- kin luontaista emissiota valonlähteenä. Liekkiemissiospektroskopia on sopiva menetelmä teolli- seen ympäristöön, sillä mittausten suorittaminen vaatii ainoastaan spektrometrin. Tarkoituksena on ymmärtää prosessiparametrien vaikutusta havaittuun emissiospektriin ja tutkia miten tätä voi- daan hyödyntää käytännön sovelluksissa paremman kuitulaadun varmistamiseksi. Työn lopullise- na sovelluskohteena onkin avustaa pysyvän mittajärjestelmän kehittämisessä. Tarkoituksena on tutkia liekistä mitatun spektrin eri piirteitä, eli ymmärtää liekin sisältämien nanokokoisten hiuk- kasten ominaisuuksia ja liekin kaasufaasin kemiallista kompositiota. Työssä perehdytään laajalti nanokokoisten hiukkasten emissio-ominaisuuksiin, jotta hiukkasmuodostusta ja hiukkasjakaumia voidaan tutkia. Tämän lisäksi perehdytään kaasufaasin kemiallisiin transiitioihin. Emissiospekt- roskopiatutkimusten lisäksi liekistä kerättiin hiukkasnäytteitä läpäisyelektronimikroskopiaa varten hiukkasten morfologian tutkimiseksi.

Työssä tutkittiin alumiinia, ytterbiumia, booria ja piitä sisältäviä lähtöaineita, sekä näiden yh- teisvaikutusta. Näiden hiukkaskokojakaumiin voidaan vaikuttaa 2-etyyliheksaanihapon avulla ja tämän vaikutus hiukkasten kokoon voitiin havaita läpäisyelektronimikroskopia-analyysillä. Tämä muutos hiukkaskoossa voitiin liittää jatkuvan säteilyn emissiointensiteettiin, mikä mahdollistaa hiukkaskokojakaumien muutoksen reaaliaikaisen havainnoinnin ilman työläitä aerosolimittauksia. Tämä on mahdollista, sillä työssä pystyttiin teoreettisesti liittämään hiukkasjakaumien optiset omi- naisuudet mitatun spektrin jatkuvan säteilyn intensiteettiin. Tämä mahdollisti myös hiukkasmuo- dostuksen havainnoimisen sekä lämpötilamäärityksen kokeellisesti spektridatan pohjalta. Jatku- van säteilyn teoria, yhdessä perinteisen spektroskopian kanssa, mahdollistaa myös spektriirtei- den analysoinnin eri virtausparametrien funktiona. Kunkin komponentin emissioiikit voitiin tun- nistaa ja komponenttien keskinäistä vaikutusta voidaan tutkia vertailemalla niitä yksittäisten kom- ponenttien spektreihin. Tämä mahdollisti aineiden prosessikulun määrittämisen paremman koko- naiskuvan saamiseksi.

Avainsanat: aerosoli, nanohiukkanen, emissiospektroskopia, liekkisynteesi, valokuitu, mustan kap- paleen säteily, Planckin laki, emissiivisyys, absorptiotehokkuus, Mie-teoria, kompleksinen taite- kerroin, permittivisyys, agglomeraatio, intensiteetti, EHA

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck -ohjelmalla.

ABSTRACT

Joonas Ojala: Observing a flame synthesis process using flame emission spectroscopy
Master's thesis
Tampere University
September 2023

Nano-sized particles can be produced by flame synthesis methods and are used for both industrial and scientific purposes. One important application is the manufacturing of doped optical fibers, i.e. optical fibers that have a precise refractive index and dopant profile. This is possible using flame synthesis methods. This enables the use of different precursors as starting materials, which makes the method attractive for industrial production due to its versatility and cost-effectiveness. To develop this method, it is important to understand the relevant sub-processes, meaning processes related to the flame and to the particle formation.

In this work, the direct nanoparticle deposition (DND) method, used for optical fiber manufacturing, is studied using spectroscopy. The DND-process utilizes the flame synthesis method to form particles. The natural emission of the flame is used as a light source and is studied with a spectrometer. Flame emission spectroscopy is a suitable method for the industrial environment as no complicated measurement setup is needed. The aim is to understand the different features of the spectrum, i.e. the properties of the nano-sized particles contained in the flame, as well as the chemical composition of the gas phase of the flame. The aim of the work is to help in the development of a permanent measurement system. In the work, the emission properties of nano-sized particles are studied extensively, so that particle formation and particle distribution can be studied. In addition to this, the gas phase transitions are studied. In addition to emission spectroscopy, particle samples were collected from the flame for transmission electron microscopy to study particle morphology.

Precursors containing aluminum, ytterbium, boron and silicon, as well as their mixtures, are studied. The related particle size distributions can be changed with the addition of 2-ethylhexanoic acid. This effect on the size of the particles could be confirmed by transmission electron microscopy analysis. This change in particle size could be linked to the observed emission intensity of the continuous spectrum, which enables real-time observation of changes in particle size distributions without laborious aerosol measurements. This is possible because the optical properties of the particle distributions were theoretically connected to the intensity of the continuous radiation in the measured spectrum. This also made it possible to observe the particle formation and to determine the flame temperature experimentally based on the spectral data. The theory of continuous radiation, together with traditional spectroscopy, also enables the analysis of spectral features as a function of different process parameters. The emission peaks of each component could be identified and their interference could be studied by comparing them with the spectra of the individual components. This made it possible to determine the process pathways of substances to get a better overall picture of the flame processes.

Keywords: aerosol, nanoparticle, emission spectroscopy, flame synthesis, optical fiber, black-body radiation, Planck law, emissivity, absorption efficiency, Mie-theory, complex refractive index, permittivity, agglomeration, intensity, EHA

The originality of this thesis has been checked using the Turnitin OriginalityCheck service.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen yliopiston fysiikan laitoksella aerosolifysiikan laboratoriossa. Työn rahoittajana toimi nLIGHT Oy ja mittaukset suoritettiin nLIGHT:n tehtaalla Lohjalla. Läpäisyelektronimikroskopia-analyysi suoritettiin Tampereen Mikroskopiakeskuksella.

Haluan kiittää ohjaajiani professori Jyrki Mäkelää, professori Juha Toivosta ja prosessi-insinööri Juha Harraa. Haluan lisäksi kiittää Mari Honkasta läpäisyelektronimikroskopia-analyysistä ja Piotr Ryczkowskiä avusta laitteiden kalibroinnissa.

Tampereella, 8. syyskuuta 2023

Joonas Ojala

SISÄLLYSLUETTELO

1	Johdanto	1
2	Liekkisynteesi	4
2.1	Liekkiruiskutusmenetelmä	4
2.2	Hiukkaset	6
2.3	Liekki	10
3	Spektriirteet	12
3.1	Emissiopiikit	13
3.2	Mustan kappaleen säteily	15
4	Hiukkasten optiset ominaisuudet	17
4.1	Optiset ominaisuudet	17
4.2	Absorptiotehokkuus	18
4.3	Emissiivisyyden fysikaalinen perusta	21
5	Mitatun spektrin teoria	23
5.1	Spektrometrin näkölinja	23
5.2	Mitattu intensiteetti	24
6	Mittausjärjestelyt	27
6.1	Mittauksiin liittyvät alkujärjestelyt	27
6.2	Kameradata	32
6.3	Spektrometrimittausten suorittaminen	34
6.4	Piikkien analysointi	50
6.5	Lämpäiselektronimikroskopiamittaukset	52
7	Spektridatan analysointi	56
7.1	Mittausdatan alkukäsittely	56
7.2	Piidioksidin jatkuvan spektrin analysoiminen	57
7.3	Lämpötila	61
7.4	Hiukkasten muodostuminen	66
7.5	Hiukkasjakauman vaikutus emissioon	67
8	Yhteenveto	72
	Lähteet	74
	Liite A	81
	A.1 Kramers-Kronig relaatiot	81
	Liite B	82
	B.1 Drude-malli	82

LYHENTEET JA MERKINNÄT

EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy)	Energiadispersiivinen röntgenspektroskopia
DND (Direct nanoparticle deposition)	Nanohiukkasten suoradepositiomenetelmä
EHA	2-etyyliheksaanihappo
LFS (Liquid flame spray)	Nesteliikkiruiskutus
TEM (Transmission electron microscopy)	Läpäisyelektronimikroskopia
d_p	Hiukkasen halkaisija
$E(m)$	Absorptiofunktio
\vec{E}	Sähkökenttä
e	Emissiivisyys
f_V	Tilavuusosuus
K_{abs}	Absorptanssi
k	Taitekertoimen imaginaariosa
M_i	Hiukkasten massatiheys
m	Kompleksinen taitekerroin
N_i	Hiukkasten lukumäärätiheys
n	Taitekertoimen reaaliosa
Q_{abs}	Absorptiotehokkuus
x_p	Kokoparametri
ϵ	Permittiivisyys
σ_{abs}	Absorptiopinta-ala

1 JOHDANTO

Valokuidut ovat yleisesti ohutta, muutaman sadan mikrometrin luokkaa olevaa taipuisaa, valojohteena toimivaa kuitua, jota pitkin valoa voi ohjata. Kuidut koostuvat kahdesta osasta, ytimestä ja kuoresta, ja niiden materiaalina on piidioksidilasi. Ytimen taitekerroin on kuorta suurempi ja näin valo voi kulkea pitkin kuitua, sillä se pysyy kuidun sisässä kokonaisheijastuksen vuoksi. Signaali kulkee kuidussa tietenkin valonnopeutta, mikä takaa nopean menetelmän tiedonsiirtoon. Häviöt kuidussa ovat pieniä, mikä mahdollistaa tiedonsiirron yli pitkien etäisyyksien. Valokuidut tarjoavat korvaamattoman arvokkaan ratkaisun vastaamaan modernin maailman tehokkaan tiedonsiirron alati kasvavaan kysyntään. Pitkiä matkoja kuljettaessa kuidussa kuitenkin tapahtuu häviöitä, jotka rajoittavat tiedonsiirtoa. Jotta tämän luomat rajoitukset voidaan ratkaista, on täytynyt löytää tapa, jolla kuidussa kulkevaa valoa voidaan vahvistaa. Tarvitaan vahvistinkuituja. Ne ovat kuituja, joiden ytimeen on seostettu harvinaisia maametalleja, joita voidaan pumpata ulkoisella laserilla. Mikäli kuituun syötetään nyt toinen valonsäde, kuten signaali, jota halutaan vahvistaa, purkautuvat pumppauksella syntyneet viritystilat laserfysiikan mukaisesti stimuloitulla emissiolla. Näin ollen pumpattuun kuituun syötetty signaali vahvistuu ja tiedonsiirto mahdollistuu myös pitkiltä matkoilta. Edellä kuvailtuja vahvistinkuituja voidaan käyttää myös kuitulasereissa, jossa vahvistinmateriaalina käytetään arvatenkin valokuitua. Tämä on mahdollistanut erilaisten laserien kehittämisen ja nykyään lasereita käytetäänkin esimerkiksi teollisuudessa leikkaamiseen ja hitsaukseen sekä lääketieteellisiin tarkoituksiin. Yleisimmät seostusaineet ovat harvinaisia maametalleja, esimerkiksi erbiumia tai ytterbiumia, ja tämä valinta riippuu kuidun käyttötarkoituksesta. Eri seostusaineet sopivat eri energioille. [1, s. 273]

Jotta kuitujen käyttökohteiden luomiin teknisiin haasteisiin voidaan vastata, on tärkeää, että lisäainepiiriä voidaan hallita tarkasti. Eri seostusaineiden liukoisuuteen piidioksidikuidussa voidaan vaikuttaa lisäaineiden avulla, esimerkiksi alumiinin tai fosforin. [2] Lisäainepiiriin lisäksi oleellinen kuidun laatuun vaikuttava tekijä on sen taitekerroin. Lisäaineet vaikuttavat kuidun taitekertoimeen. Esimerkiksi alumiini ja fosfori nostavat taitekerrointa, kun taas boori ja fluori laskevat tätä [2] [3]. Näiden yhteisvaikutusta tulee säätää tarkkaan tietyn taitekerroinprofiilin saavuttamiseksi. Täten laadukkaan kuidun valmistamiseksi on välttämätöntä pystyä hallitsemaan erittäin tarkasti seosaine- ja taitekerroinprofiilia lopullisessa kuidussa.

Tällaisia kuituja voidaan valmistaa suoradepositiomenetelmällä, eli direct nanoparticle deposition -menetelmällä [4][5]. DND hyödyntää aliprosessinaan liekkiruiskutusmenetel-

mää, jossa nanohiukkasia muodostetaan ruiskuttamalla nestemäisessä muodossa olevaa lähtöaineliuosta liekkiin. Näin aerosoliprosessein syntyneet oksidit kiinnittyvät suoraan kasvualustana toimivalle, sylinterimäiselle preformille jota pyöritetään akselinsa ympäri. Kuidun kasvatuksen aikaskaala on joitakin tunteja, eli sen taitekerroinprofiilia voidaan muokata hyvin tarkasti muuttamalla liekkiin syötettyjä lähtöaineita. Tämä kuitupre-formi jatkokäsitellään myöhemmin valmiiksi kuiduksi kuumentamalla ja venyttämällä. Teollisuudessa tämän menetelmän edelläkävijänä toimii nLIGHT, joka on toiminut rahoittajana tälle työlle [6].

Tässä työssä keskitytään tutkimaan DND-prosessia ja erityisesti sen osana toimivaa liekkiä optisin menetelmin. Työn tarkoituksena on ymmärtää menetelmään liittyvää hiukkasmuodostusprosessia, eli liekissä tapahtuvaa siirtymistä lähtöaineesta nanohiukkasiksi. Työkaluna hyödynnetään emissiospektroskopiaa, eli liekin luontaista emissiota tutkitaan spektrometrin avulla. Tarkoituksena on ymmärtää spektriipiirteiden alkuperää, sillä tämän toivotaan antavan informaatiota liekistä ja sen sisältämistä hiukkasista ja kemiallisista yhdisteistä. Painotus kuidunvalmistukseen näkyy erityisesti työn lähtöainevalinnassa, sillä työssä käytetään piitä, ytterbiumia, booria ja alumiinia. Pyrkimyksenä on tutkia eri lähtöaineparametrien vaikutusta spektriipiirteisiin, sillä työssä pyritään kartoittamaan spektroskopian soveltuvuutta prosessin reaaliaikaiseen tarkkailuun ja näin avustaa pysyvän prosessinseurantamenetelmän kehittämisessä teolliseen ympäristöön. Työn tutkimuskysymykset voidaan jakaa kahteen osaan; teolliseen kuidunvalmistukseen liittyviin kysymyksiin ja akateemisiin tutkimuskysymyksiin. Näistä jälkimmäinen painottuu pitkälti nanokokoisten hiukkasten optisten ominaisuuksien tutkimiseen. Spektroskopian lisäksi prosessia tutkitaan suurnopeuskameran avulla ja liekissä muodostuneita hiukkasia kerätään läpäisyelektronimikroskopiattutkimusta varten.

Työtä lähestytään ensin tekemällä kirjallisuuskatsaus DND-prosessin eri osa-alueisiin yleisellä tasolla, eli perehdytään liekkiruiskutusmenetelmään, tähän liittyviin aerosoliprosesseihin, hiukkasiin sekä itse liekkiin. Tämän jälkeen perehdytään spektroskopiaan yleisesti eri spektriipiirteiden ymmärtämiseksi, jonka jälkeen syvennytään tarkemmin nanokokoisten hiukkasten työn kannalta oleelliseen optiikkaan. Teoriaosuus päätetään tarkastelemalla sitä, mistä optinen mittaus käytännössä koostuu. Työn kokeellisessa osiossa mitataan ensin yksittäisten lähtöaineiden spektrit, jonka jälkeen tutkitaan monikomponenttijaon eli ajoa jossa liekkiin syötetään useita lähtöaineita samanaikaisesti. Monikomponenttijaon tutkiminen on tärkeää, sillä on mahdollista, että aineet reagoivat keskenään. Tämän lisäksi tutkitaan lisäaineena käytettävän, hiukkaskokojakaumaan vaikuttavan 2-etyyliheksaanihapon eli EHA:n vaikutusta mitattuun spektriin. EHA-lisäaineen vaikutusta tutkitaan sen lähtöaineen haihtuvuutta lisäävän vaikutuksen vuoksi. Tämä on oleellista teollisessa mittakaavassa, jossa merkittävänä kustannuksena kuitujen teollisessa valmistuksessa on käytettävät lähtöaineet. Tämä mahdollistaisi huomasti höyrystyvien aineiden käyttämisen lähtöaineena kuidunvalmistumisessa ja laajentaisi menetelmän soveltuvuutta eri lähtöaineiden käyttämiseen. Yksittäisistä lähtöaineista piitä tutkitaan tarkemmin, sillä piidioksidia sisältävä ajo katsotaan tämän työn kannalta arkkityypiseksi kuidunvalmistusprosessista laajemmin. Sen avulla pyritään määrittämään hiukkasmuodostusta ja

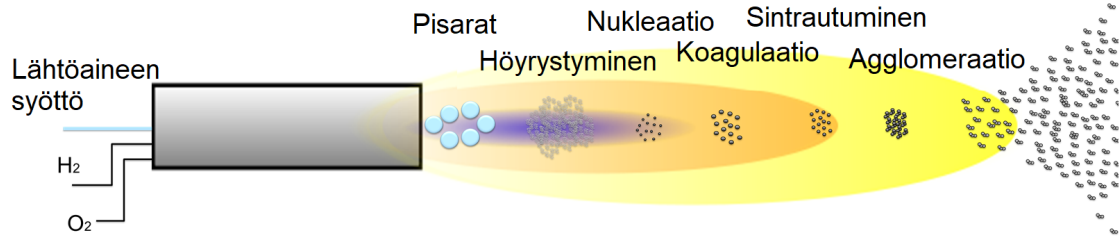
liekin ominaisuuksia. Tämä analyysi on jaettu työssä erilliseen analyysiosioon. Lopuksi tulokset kootaan yhteen ja pohditaan mahdollisia tulevaisuuden tutkimuskohteita.

2 LIEKKISYNTESI

Kuten johdannossa esiteltiin, valokuitua voidaan valmistaa DND-menetelmällä. Merkittävänä osaprosessina tässä menetelmässä on liekkiruiskutusmenetelmä. Riippuen menetelmän yksityiskohdista, liekkiruiskutusmenetelmästä käytetään useita eri nimityksiä ja lyhenteitä, kuten liquid flame spray (LFS) ja flame spray pyrolysis (FSP). LFS-menetelmän ideana on saada nestemäisistä lähtöaineista muodostettua liekin avulla kiinteitä hiukkasia, lähinnä oksideja. Lähtöaineet siis ruiskutetaan liekkiin, jossa ne läpikäyvät aerosoliprosesseja ja muodostavat näin hiukkasia. LFS on kehittynyt aiemmasta, aerosolien höyryavusteisesta liekkisynteesimenetelmästä (vapor-assisted aerosol flame synthesis), eli VAFS-menetelmästä, joka hyödyntää liekkiä aerosolisynteesiin nimenomaan kaasumaisessa muodossa oleville lähtöaineille [7]. LFS on tästä kehittyneempi menetelmä, sillä nestemäisen lähtöaineen käyttö mahdollistaa laajemman kirjon erilaisia lähtöaineita ja siten laajan kirjon lopputuotteita. Nestemäisten lähtöaineiden käyttö on mahdollista erikoistuneen polttimen avulla, jossa neste pirskotetaan pirskotinkaasun avulla. Poltin koostuu kerrostetuista kanavista ja näin poltinkaasujen ja lähtöaineen syöttö on mahdollista eri kanavia pitkin [8, s.14-17]. LFS:llä voidaan syntetisoida esimerkiksi piidioksidia, alumiinioksideja, sinkkioksideja, ja muita metallioksideja [9]. Myös muita aineita on käytetty lähtöaineina, esimerkiksi monia siirtymämetalleja, ja näitä on listattu esimerkiksi artikkelissa [10]. LFS on laajassa käytössä teollisuudessa sen skaalautuvuuden, edullisuuden ja hallittavuuden vuoksi [11] [12] [5].

2.1 Liekkiruiskutusmenetelmä

Liekkiruiskutusmenetelmässä käytetty poltinjärjestelmä on esitelty kuvassa 2.1. Se koostuu polttimesta, johon johdetaan lähtöaineliuoksen lisäksi polttokaasuja, tässä työssä happea ja vetyä. Lähtöainepisarat höyrystyvät ja hajoavat siirtyessään kaasufaasiin, jolloin kaasufaasin **kyllästysuhde** S kasvaa. Kaasun siirtyessä pois liekin kuumimmasta osasta sen lämpötila laskee ja muodostaa kastepisteen saavuttaessaan nanokokoisia primäärihiukkasia, eli tapahtuu **nukleaatio**. Ilmiö on vastaavanlainen kuin ilman sisältämä vesihöyry saavuttaa ilman jäähtyessä kastepisteen ja tiivistyy vesipisaroiksi.



Kuva 2.1. LFS-poltinjärjestelmä. Liekkiä ylläpidetään happi- ja vetykaasusyötöllä. Neste-mäinen lähtöaine ohjataan toista kanavaa pitkin liekkiin, jossa se höyrystyy ja muodostaa aerosoliprosessien seurauksena hiukkasia. Kuva on muokattu lähteestä [13].

Näin muodostuvat hiukkaset alkavat kasvaa erilaisten prosessien seurauksena. Voi tapahtua **kondensaatio**, eli kaasufaasin hiukkaset tiivistyvät jo muodostuneiden primäärihiukkasten pinnalle. Kondensaatio johtuu siitä, että tiivistyminen suuremman hiukkasen pinnalle on energeettisesti edullisempaa kuin uusien, pienikokoisten primäärihiukkasten muodostuminen. Tämäkin ilmiö on tuttu arkipäiväisestä elämästä. Kun vesipisarat saavuttavat kastepisteen, ne tiivistyvät usein jollekin pinnalle, esimerkiksi peilin tai lehden pinnalle. Toinen tapa jolla hiukkaset voivat kasvaa on yhteentörmäyksien avulla. **Agglomeraatio** tarkoittaa hiukkasten kerääntymistä yhteen törmäysten seurauksena muodostaen osittain yhteenliittyneitä, haarautuneita agglomeraatteja. Koagulaatiossa on kyse samasta ilmiöstä, mutta hiukkaset muodostavat agglomeraattien sijaan pallomaisia hiukkasia. Pallomaisuus johtuu **sintrautumisesta** eli hiukkasten lämmön avulla tapahtuvasta yhteensulautumisesta. Liekin kuumemmissa osissa tapahtuu pääsääntöisesti koagulaatiota. Agglomeraatteja muodostuu erityisesti liekin ulommissa, kylmemmissä osissa, joissa kuumuus ei enää riitä sintraamaan hiukkasia. Näiden aerosoliprosessien seurauksena syntyvien hiukkasten depositio halutulle pinnalle voi tapahtua erilaisin menetelmin, mutta näiden läpikäymistä ei katsota tämän työn kannalta oleelliseksi. Edellä kuvattujen aerosoliprosessien lisäksi hiukkaset läpikäyvät kemiallisia reaktioita, sillä lähtöaineen ja lopputuotteiden kemiallinen koostumus on erilainen.

Edellä kuvattu prosessi on niin kutsuttu kaasu-hiukkas-muuntuma ja se on LFS:n primääriprosessi. Lähtöaineen siis ajatellaan ideaalisti höyrystyvän täysin. On myös mahdollista, ettei höyrystyminen ole täydellistä. Tällöin hiukkasmuuntuma lähtöaineesta lopputuotteeksi voi tapahtua LFS:ssä myös toisella tavalla, neste-hiukkasmuuntumalla. Näin muodostuu suurikokoisia hiukkasia, jotka voivat sisään jääneen lähtöaineen hitaasti höyrystyessä muodostaa myös onttoja hiukkasia. [8, s.2] Näin syntyvät hiukkaset voivat olla mikrometrien kokoluokkaa, kun taas kaasu-hiukkas-muuntumalla syntyy nanokokoisista hiukkasista koostuvia ketjumaisia agglomeraatteja. Se, mikä prosessi dominoi, riippuu sekä lähtöaineen ja liuottimen suhteellisesta hajoamislämpötilasta että liekin palamistalpiasta. [10] Näin ollen saman aineen eri lähtöaineet voivat kulkea eri prosessia, kuten esimerkiksi Cho et al. [14] havaitsivat piidioksidille. Jotta hajoaminen voi tapahtua, tulee liekin vapauttaa tarpeeksi energiaa lähtöaineliuoksen hajoamiseen. Täten on mahdollista, että suurilla tuotantomäärillä on vaikutusta hiukkasmuuntumaprosessien suhteellisiin voimakkuuksiin. Artikkelissa [15] havaittiin tuotantomäärän vaikuttavan syntyvien hiuk-

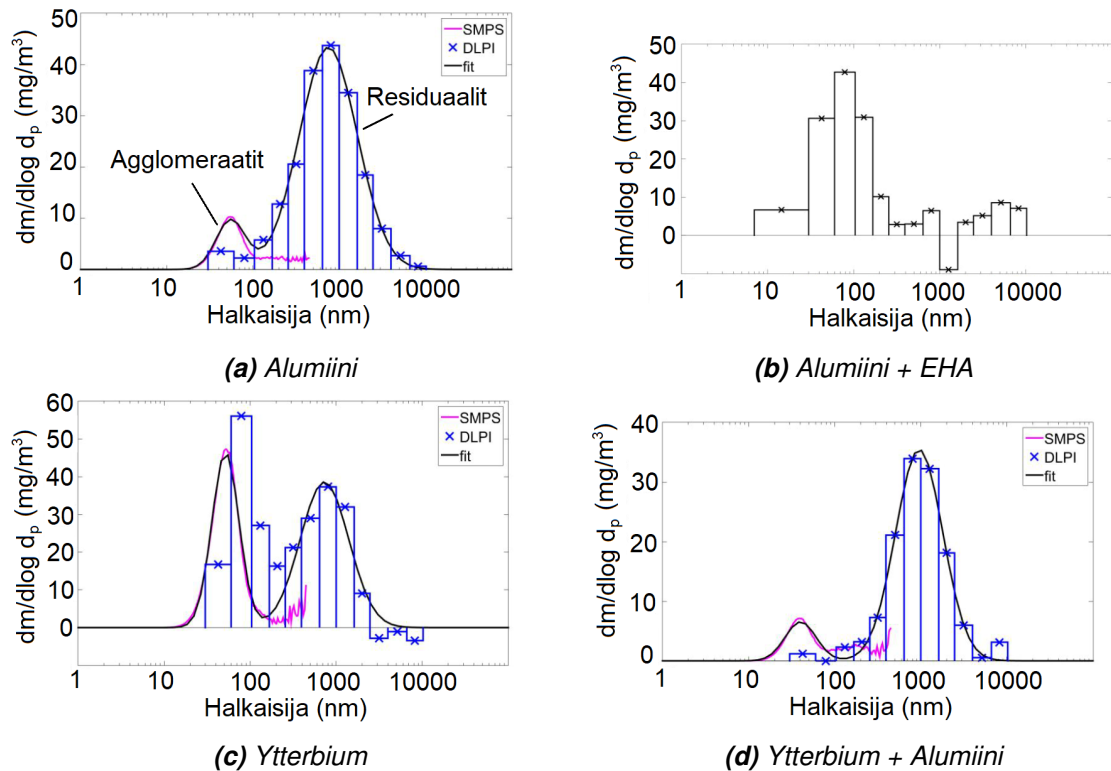
kasten kokoon.

2.2 Hiukkaset

Käytetyt prosessiparametrit määrittävät minkä kokoisia hiukkasia LFS-prosessissa syntyy. Johtuen aerosoliprosessien luonteesta, usein muodostuu eri kokoisia hiukkasia, eli hiukkasjakauma on polydispersiivinen. Aerosolien hiukkaskokojakaumat ajatellaan yleensä log-normaalijakautuneiksi, eli hiukkaskoon logaritmi $\log(d_p)$ on normaalisti jakautunut. Jakaumat voidaan esittää joko lukumäärätiheyden tai massan avulla, eli y-akseliksi valitaan tällöin lukumäärä- tai massaelementti dN tai dM . Se, minkä suhteen jakaumat on esitetty, vaikuttaa jakauman muotoon. Suuret hiukkaset voivat sisältää huomattavan osuuden jakauman massasta, vaikka niitä olisi lukumäärällisesti hyvin vähän. Tämä korostuu logaritmisessa asteikossa, jossa hiukkaskoko kasvaa jyrkemmin kuin lineaarisessa. Logaritmisesta asteikosta johtuen y-akseli usein skaalataan suureella $d \log d_p$, jotta jakauman y-akselin arvo ei ole riippuvainen käytetyn histogrammiesityksen palkkien tiheydestä ja arvot ovat näin helpommin vertailtavissa. On mahdollista, että jakaumassa on useita eri moodeja [5]. Höyrystymättömän lähtöaineen seurauksena voi syntyä residuaalihiukkasia, jotka ovat kooltaan jopa satoja nanometrejä, eli ne ovat huomattavasti syntyviä primäärihiukkasia suurempia [12]. Näin syntyvät hiukkaset voivat muodostaa oman moodinsa jakaumaan.

Hiukkaskokojakaumat

Tässä työssä käytetään piitä, booria, alumiinia ja ytterbiumia sisältäviä lähtöaineita, sillä ne ovat tärkeitä valokuidun valmistuksessa. Happivetyliekille on aiempien diplomitöiden yhteydessä tehty useita eri mittauksia. Boori ja pii tuodaan prosessiin kaasumaisessa muodossa, kun taas alumiini ja ytterbium nestemäisessä. Lehtisen [16] diplomityössä ei havaittu boorin muodostavan hiukkasia ja boorin oletetaan kulkevan kuituaihiolle kaasufaasissa. Piin on havaittu muodostavan agglomeraatteja. Tämä on odotettavissa, sillä pii tuodaan prosessiin kaasumaisessa muodossa, joten on turvallista olettaa prosessin tapahtuvan kaasu-hiukkasmuuntuman avulla. Primäärihiukkasten on havaittu olevan noin 10 nm luokkaa. [17] [16][18] Alumiinin ja ytterbiumin hiukkaskokojakaumissa ja TEM-kuvissa on havaittavissa suurikokoisia, yli 200 nm kokoisia residuaalihiukkasia, jotka viittaavat lähtöaineen vaillinaiseen höyrystymiseen. Molemmissa tapauksissa on käytetty tätä työtä vastaavia huonosti höyrystyviä alumiini- ja ytterbiumlähtöaineita. Tämän perusteella vaikuttaa, että alumiini- ja ytterbiumhiukkaset muodostuvat pääsääntöisesti neste-hiukkasmuuntuman avulla. Hiukkasjakaumia on esitelty kuvassa 2.2.



Kuva 2.2. Hiukkasjakaumat eri lähtöaineiden tapauksessa. Hiukkasjakaumissa on nähtävissä vaillinaisen lähtöaineen hajoamisen seurauksena syntynyt suurempi residuaalimoodi sekä kaasu-hiukkasmuuntumalla syntynyt, agglomeraateista koostuva moodi. Tämä on esimerkin vuoksi merkattu kuvaan a. Kuvassa b nähdään alumiinin jakauman siirtyvän agglomeraattimoodiin kun EHA:aa lisätään. Kuvat on muokattu lähteestä [19].

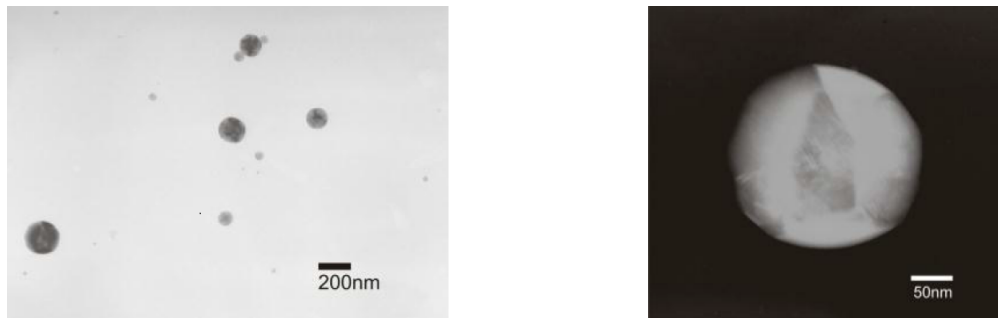
Esitellyissä kuvissa on havaittavissa selvästi suurille hiukkaskoille painottunut residuaalimoodi ja pienemmille hiukkasille kaasu-hiukkasmuuntumalla syntynyt agglomeraattimoodi.

Hiukkasten morfologia

Edellä esitellyjä jakaumia tarkasteltaessa on syytä pitää mielessä, että kaasu-hiukkasmuuntumalla ja neste-hiukkasmuodostumalla syntyneiden hiukkasten morfologia on erilaista. Näistä ensimmäinen tuottaa agglomeroituneita hiukkasia, kun taas jälkimmäisessä syntyy pyöreitä residuaalihiukkasia. Tämä vaikeuttaa jakaumien tulkintaa. Tämän lisäksi eri menetelmin määritellyt hiukkasjakaumat voivat poiketa toisistaan, sillä ne mitataan eri tavoin määritettyä kokoa. Voidaan mitata esimerkiksi liikkuvuus- tai aerodynaamista kokoa, jotka eivät yleisesti ole sama asia. Näiden yhteys agglomeraattien primärihiukkasten kokoon ei ole triviaali ja kattavassa tarkastelussa tulee huomioida agglomeraattien fraktaalidimensio, joka kuvaa agglomeraattien itsesimilaarisuutta.

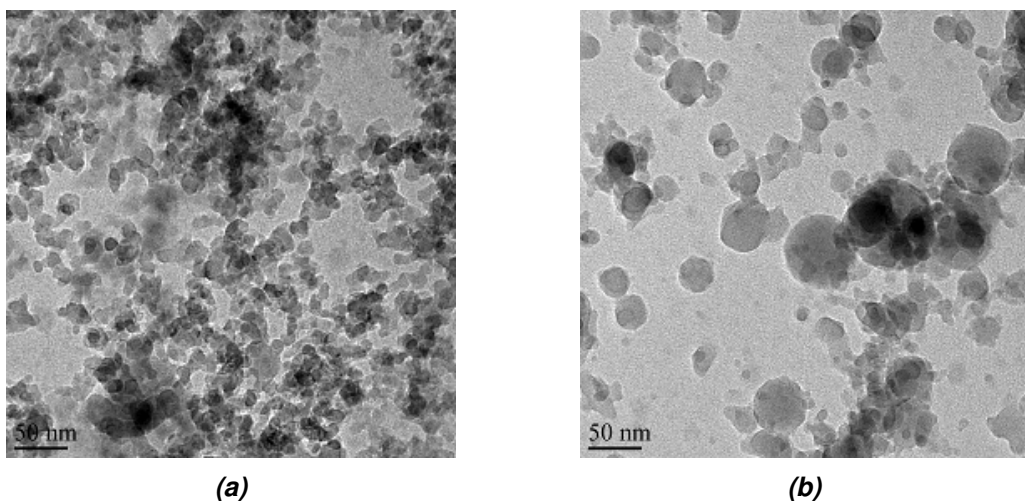
Edellä esitellyt hiukkasjakaumat tunnistettiin aiempien töiden yhteydessä tehdyllä EDS-analyysillä kyseisten aineiden oksideiksi. Alumiinin lähtöaineesta syntyvät hiukkaset ovat alumiinin oksideja ja näin edelleen. Mainittavaa on, että piin tapauksessa analyysi paljasti mahdollisen happivajeen, eli muodostuvat hiukkaset voivat sisältää muitakin piin okside-

ja kuin dioksidia. Usean komponentin läsnäollessa on myös mahdollista, että muodostuu komposiittioksiedeja. Lehtinen havaitsikin alumiinin ja ytterbiumin muodostavan komposiittioksidishiukkasia. Mikroskopiakuvat hiukkasista on esitetty kuvassa 2.3.



Kuva 2.3. Ytterbiumin ja alumiinin komposiittishiukkasia. Ne on todettu EDS-analyysillä alumiinin ja ytterbiumin oksidien yhdistelmäksi. [16]

Edelliset hiukkasjakaumat ja kuvat on otettu liekin poistokanavan kautta kerätyistä näytteistä. On myös mahdollista pohtia millaisia hiukkaset ovat liekin sisässä. Liekissä muodostuvien hiukkasten morfologia riippuu niiden viipymisajasta eli siitä mistä kohtaa liekkiä tarkastellaan. Myöhemmässä vaiheessa liekkiä havaitaan suurempia, kondensaatiolla ja koagulaatiolla kasvaneita hiukkasia. Tuominen [17] on diplomityössään esitellyt piidioksidishiukkasia läpäisyelektronimikroskoopilla (TEM) otettuja mikroskopiakuvia. Näytteet on kerätty suoraan liekistä. Näytteet on kerätty erilaisella poltinjärjestelmällä tehdystä järjestelystä, mutta kuvia voidaan tästä huolimatta pitää kohtalaisena approksimaationa sille, mitä tämän työn tapaukselle voidaan olettaa, sillä lähtöaine syötetään liekkiin monissa tapauksissa kaasumaisessa muodossa. Kuvat on esitetty kuvassa 2.4



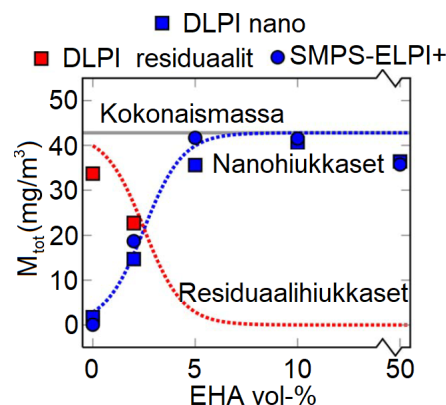
Kuva 2.4. Tuomisen [17] ottamat TEM-kuvat piidioksidishiukkasia eri kohdista liekkiä. a) TEM-kuva hiukkasista liekissä 5 cm etäisyydellä polttimesta. b) Vastaava kuva 10 cm etäisyydellä. Liekin alkupäässä havaittavat hiukkaset koaguloituvat muodostaen myöhemmässä osassa havaittavia suurempia, pyöreitä hiukkasia.

Noin 10 cm etäisyydellä liekissä on havaittavissa 30-60 nm kokoisia pyöreitä hiukkasia.

Hiukkaset ovat muodostuneet 5 cm etäisyydellä otetusta kuvasta havaittavista pienistä hiukkasista edellä kuvatuilla aerosoliprosesseilla. Vastaavasti 5 cm etäisyydellä nähdään, että primäärihiukkasten koko on liekin alkupäässä noin 10-20 nanometrin luokkaa. Kun hiukkasia kerättiin läheltä liekkiä, niiden tiheys on suuri ja ne pakkautuvat näytteenottimeen. Tästä syystä liekin alkupäässä havaitaan yhteenliittyneitä agglomeraatteja. On vaikea sanoa ovatko hiukkaset agglomeroituneita jo liekissä vai onko keräyksen jälkeistä yhteenliittymistä tapahtunut. Sintrautuminen on agglomeraatiota tehokkaampaa liekin kuumissa lämpötiloissa, joten tämän työn kannalta oletetaan, että syntyvät hiukkaset ovat pääsääntöisesti pyöreitä ja että suurin osa yhteenliittymisestä on tapahtunut keräyksen yhteydessä. Myöhemmässä osassa liekkiä havaittavat hiukkaset ovat yhteensintrautuneita, selvästi pyöreitä hiukkasia.

EHA

Kujanpää [19] tutki myös EHA:n vaikutusta hiukkasten kokoon. EHA, eli 2-etyyliheksaanihappo (2-ethylhexanoic acid), on lisäaine jota usein käytetään hajottamaan residuaalihiukkasia liekkiruiskutusmenetelmässä. Hiukkaskokojen havaittiin siirtyvän pienempiin kokoihin EHA:aa lisättäessä ja sen ajatellaankin hajottavan residuaalihiukkasia. Tämä nähdään vertaamalla jakaumia 2.2 a ja b. Nähdään, että 1000 nm alueelle painottunut residuaalimoodi hajoaa ja jakauma painottuu EHA:n kanssa nyt noin 100 nm alueelle. EHA:n vaikutusta on tutkittu myös esimerkiksi Harran artikkelissa [20], jossa on määritetty residuaalien hajoamista EHA:n funktiona. Tämä on esitetty kuvassa 2.5.



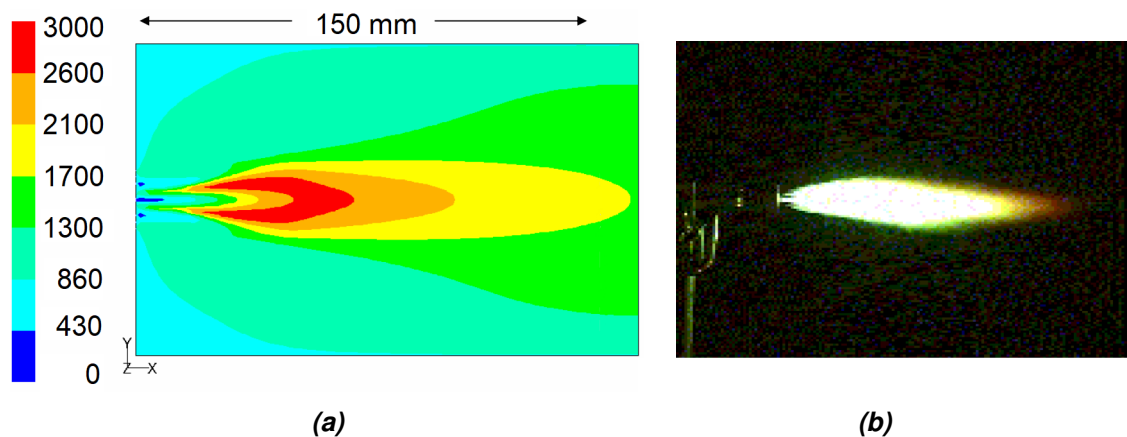
Kuva 2.5. EHA:n vaikutus residuaalihiukkasten määrään happivetyliekissä. EHA:n lisääminen aiheuttaa residuaalihiukkasten hajoamisen ja vastaavasti nanohiukkasmoodin kasvamisen. Kuva on muokattu lähteestä [20].

EHA:n on havaittu kasvattavan liekin lämpötilaa EHA:n suuren palamisentalpian takia [21]. Vaikutus on kuitenkin suhteellisen pieni, alle 100 astetta. Artikkelissa [22] havaitaan, että EHA reagoi huonosti höyrystyvien lähtöaineiden kanssa koko liekin matkalla räjäyttäen suuret hiukkaset pienemmiksi. Koska residuaalihiukkaset pitävät sisällään suuren määrän syötetystä massasta, oletettavasti näin vapautuu suuri määrä hiukkasia kaasufaasiin. Teollisessa mittakaavassa residuaalihiukkasten syntymistä halutaan välttää, sillä

ne voivat olla epäsuotuisia prosessille.

2.3 Liekki

Tässä työssä käytetty liekki on happivetyliekki, johon ruiskutetaan nestemäistä lähtöainetta. Kuva liekistä on nähtävissä kuvassa 2.6 b. Vedyn ja hapen reaktio ylläpitää liekkiä ja vapauttava energia mahdollistaa muuten huonosti reagoivan lähtöaineen palamisen. Lämpötila vaihtelee liekin eri osissa. Lämpötila on tärkeä prosessiparametri niin hiukkasmuodostuksen kun kemiallisten prosessienkin kannalta. Liekin lämpötilan odotetaan olevan karkeasti 2000 K-3000 K asteen lämpötilassa [12]. Tätä tukee myös liekin adiabaattinen lämpötila, joka toimii teoreettisena yläarvona liekissä ideaalioloissa vapautuvasta energiasta. Lämpötila riippuu lisäksi hapen ja vedyn suhteesta. Adiabaattinen lämpötila on laskettu käyttäen lähteestä [23] löytyvää ohjelmistoa. Se käyttää CANTERA-mallinnusohjelmistoa ja pohjautuu GRI-MECH 3.0-mekanismiin. Vedyn palamiselle saadaan lämpötilaksi 300 K alkulämpötilalla, ekvivalenssisuhteella 1 ja puhtaassa hapessa 3077 K lämpötila. Pitkänen [24] on esitellyt happivetyliekin laskennallisen lämpötilajakau-
man. Se on esitetty kuvassa 2.6 a. Kuumin osa liekkiä on liekin alkupäässä ja maksimilämpötila on noin 3000 K. Liekki jäähtyy liekin loppuosassa alle 2000 K.



Kuva 2.6. a) Laskennallinen malli happivetyliekin lämpötilalle. Kuumin, noin 3000 K lämpötila saavutetaan liekin alkupäässä ja se laskee alle 2000 K asteeseen liekin loppuosassa. b) Piidioksidia sisältävä happivetyliekki. Liekki hohtaa valkeana kun siihen lisätään piitä sisältävää lähtöainetta. [24]

Liekin ominaisuudet riippuvat käytetyistä kaasu- ja nestevirtauksista. Liekit voidaan yleisesti jaotella laminaariseen ja turbulentiin liekkiin, riippuen virtauksen tasaisuudesta. Laminaari liekki liikkuu tasaisesti ja sen aikakehitys on täten ennalta arvattava. Turbulentissa liekissä virtaus on nopeaa, epätasaista ja vaikeasti ennakoitavaa. Liekki ei ole yksittäinen kokonaisuus vaan koostuu kaasufaasista sekä kiinteistä tai nestemäisistä hiukkasista. Näiden lämpötilat voivat poiketa toisistaan [25],[26].

Pelkiltään, ilman lisäaineita, vetyhappuliekki hohtaa paljaalla silmällä himmeää, sinertävää valoa. Artikkelin [27] mukaan sinertävä sävy johtuu hydroksidi-ionien ja vedyn keski-

näisistä reaktioista, jotka aiheuttavat spektriin jatkuvan, pieni-intensiteettisen spektrimuodon, joka painottuu sinertävän valon alueelle. Kun liekkiin lisätään hiukkasia, se alkaa hohkamaan tuttua punertavaa tai valkeaa valoa, kuten kuvan 2.6 b piidioksidiliekki. Tämä havaitaan arkipäivässä esimerkiksi kynttilöissä. Liekin alkupään sinertävä väri johtuu kemiluminenssista, eli liekin palamisen yhteydessä tapahtuvista kemiallisista reaktioista. Palamisen seurauksena syntyy nokihiukkasia, jotka hohtavat oranssihtavalla tai kellertävällä sävyllä samaan tapaan kuin kuuma hella. Liekeille tuttu väri johtuu siis hiukkasten läsnäolosta liekissä tai tarkemmin sanottuna niiden emittoimasta lämpösäteilystä. Liekissä voi myös tapahtua kemiallisia reaktioita ja sen aiheuttamaa virittymistä. Esimerkiksi boori saa liekin hohtamaan vihreänä, johtuen kaasufaasissa olevien boorimolekyylien emissiosta. Edellä esitellyistä syistä onkin perusteltua tutkia liekin emittoimaa valoa spektrometrin avulla ja tämä on seuraavan luvun tarkoitus.

3 SPEKTRIPIIIRTEET

Liekissä tapahtuvan prosessikulun tutkimiseksi tässä diplomityössä on valittu optinen emissiospektroskopia. Tämä menetelmä hyödyntää liekin luonnollista emissiota, eli liekin valon taajuusjakamaa analysoidaan spektrometrin avulla ja sen odotetaan tarjoavan informaatiota liekin eri komponenteista. Tässä luvussa perehdytäänkin spektroskopiaan ja spektreissä havaittaviin yleisiin piirteisiin. Edellisen luvun perusteella tiedetään, että liekki koostuu kaasufaasista ja kiinteistä hiukkasista. Spektrissä odotetaan tästä syystä havaittavan karkeasti kahdenlaisia ilmiöitä, jatkuva säteilyspektri ja yksittäiset, diskreetit piikit. Työn tarkoituksena on ensin ymmärtää näitä spektrin piirteitä ja tutkia prosessiparametrien vaikutusta näihin. Jatkuva spektri johtuu pienten, kiinteiden kappaleiden lämpösäteilystä, **mustan kappaleen säteilystä**. Diskreetit **emissiopiikit** taas ovat kullekin aineelle ominaiset ja ne syntyvät lähes yksinomaan kaasufaasissa. Myöhemmin mittausten yhteydessä työssä esitellään mitattuja yksittäisspektrejä, joista nämä molemmat piirteet ovat havaittavissa. Esimerkkinä kuva 6.11.

Emissiospektroskopian soveltamista liekkien tutkimiseen on käsitelty laajasti. Kuten aiemmin mainittiin, tässä työssä käytetään lähtöaineena piitä, alumiinia, ytterbiumia ja booria. Lee on artikkeleissa [28] ja [29] tutkinut piidioksidihukkasten muodostumista happivetykäyttöisessä vastavirtauspolttimessa (counterflow burner). Vastaavassa järjestelyssä Lalanne [30] on tutkinut rautahiukkasten muodostumista alipaineessa. Parigger et al. [31] ja Bocanegra et al. [32] ovat tutkineet alumiinin emissiospektriä ja alumiinihiukkasten palamista liekissä, vaikkakaan eivät aerosolisynteesin käyttötarkoituksiin. Ytterbiumin palamista liekissä on tutkittu spektroskopian keinoin varsin vähän, lähinnä [33] ja [34]. Boorin palamista on tutkittu artikkeleissa [35],[36],[37]. Usein tutkimuksissa käytetään laminaareja liekkejä, sillä se tuo liekin tutkimiseen ennalta-arvaavuutta ja mahdollistaa liekkien tarkemman mallinnuksen. Liekin turbulenssi voidaan kuitenkin katsoa käytännössä myös hyödylliseksi, mikäli sen emittoimaa valoa halutaan tutkia. Mikäli liekki olisi yksittäinen, tiheä objekti, ei sen ytimestä emittoiva valo välttämättä pääsisi liekin tiheästä osasta ulos. Liekki ei siis välttämättä olisi optisesti ohut. Koska liekki lepattaa nopealla aikaskaalalla, pääsee liekin eri pisteistä emittoitu valo ulos liekistä. Tästä syystä liekki mielletään tässä työssä optisesti ohueksi riittävällä tarkkuudella. Spektreissä ei ole havaittu viitteitä merkittävästi aallonpituusriippuvaisesta itseisabsorptiosta ja täten itseabsorptio vaikuttaa lähinnä havaittuun kokonaisintensiteettiin.

Emissiopiikkien tutkimusmenetelmä muistuttaa kemiasta tuttua atomiemissiospektroskopiaa (atomic emission spectroscopy, AES). Tässä menetelmässä tutkitaan näytettä käyt-

tämällä liekkiä, tai mahdollisesti toista energialähdettä, hajottamaan ja virittämään näytteessä olevat atomit. Menetelmää käytetään tunnistamaan tuntemattomia alkuaineita ja tarjoamaan kvantitatiivista informaatiota tästä. Aineita voidaan tunnistaa referenssispektrien avulla ja ne ovat sovellettavissa myös tähän työhön. Jotta kvantitatiivista informaatiota voidaan saada AES:llä, tulee mitattua spektriä verrata tunnetun pitoisuuden omaaviin kalibrointikäyriin. [38, s.231, 244] Haasteeksi tulee se, että liekkimenetelmät ovat viritysmenetelmistä epätarkimpia ja yleensä niitä sovelletaan käytännössä lähinnä alkalimetalleille [38, s.247]. Tässä työssä käytetty liekki on lisäksi huomattavasti epäideaalimpi sen turbulenssin takia, verrattuna kvalitatiiviseen analyysiin tarkoitettuihin liekkeihin. Tämän lisäksi työssä käytetään varsin suuria pitoisuuksia ja useita samanaikaisia aineita, mitkä voivat vaikuttaa havaittuihin intensiteetteihin. [39] AES-menetelmää voidaan kuitenkin käyttää lähtökohtana analyysin teoriaan. Tähän perehdytään seuraavaksi.

3.1 Emissiopiikit

Spektrissä merkittävä piirre on siinä havaittavat piikit. Ne johtuvat termisesti virittyneiden atomien tai molekyylien relaxoitua emittoimista fotoneista. Näiden fotonien energia riippuu viritystilojen energiasta ja se saadaan yhtälöstä

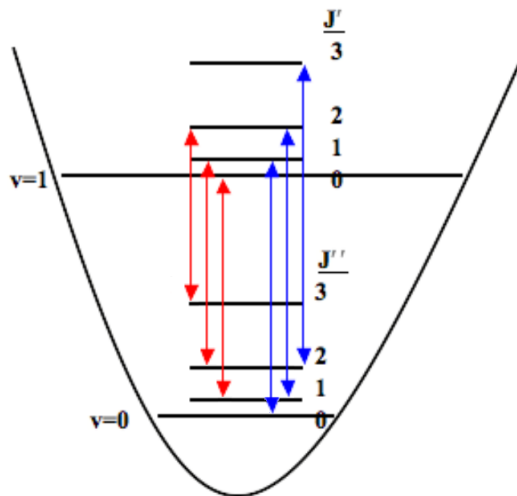
$$\Delta E = E_{ph} = hf. \quad (3.1)$$

Viritystilojen energiat ovat kullekin aineelle ominaisia ja näin emissiopiikkejä voidaan käyttää tunnistamaan aineita. Mikäli aine on atomaarinen, nämä viritystilat ovat aina elektronisia, kun taas molekyylien tapauksessa ne ovat näkyvän valon alueella usein vibraatio- ja rotaatiotilojen yhdistelmiä. Atomaariset piikit ovat hyvin ohuita, yksittäisiä piikkejä, kun taas molekyylien piikkejä on usein useita vierekkäin ja ne ovat leveämpiä. Todellisuudessa spektrissä havaitut diatomisen molekyylin leveät piikit koostuvat useista, energialtaan samankaltaisista transitoista. Nämä nähdään yhtenä leveänä piikkinä vaillinaisen spektraaliresoluution vuoksi. Mikäli spektrometrin resoluutio on tarpeeksi hyvä, voidaan nämä piikit erottaa toisistaan.

Molekyylien energiatilat saadaan yleisesti ratkaistua Schrödingerin yhtälöstä. Diatomisten molekyylien vibraatiotiloille hyvä approksimaatio on kvanttimekaaninen harmoninen oskillaattori. Sen energiatilat ovat $(\frac{1}{2} + v)h\omega$, jossa kvanttiluku v vastaa eri viritystiloja. Schrödingerin yhtälö voidaan ratkaista myös jäykäksi kappaleeksi oletetulle molekyylille. Näin saadaan ratkaistua rotaationaaliseksi energiaksi $\frac{h^2}{8\pi^2I}j(j+1)$, jossa I on molekyylin hitausmomentti ja j rotaatiota vastaava kvanttiluku. Diskreetit kvanttiluvut v ja j määrittävät tilan yksikäsitteisesti ja kuvaavat näin molekyylin viritystilaa. Näiden tilojen energiat eivät ole täysin toisistaan riippumattomia, sillä esimerkiksi rotaatio vaikuttaa sentrifugaalisten voimien osalta harmonisen värähtelijän tasapainotilaan ja täten sen energiatiloihin.

Lisäksi, etenkin ylempien viritystilojen tapauksessa, atomien välinen potentiaalifunktio ei ole ideaalinen harmoninen värähtelijä, vaan se pitää sisällään anharmonisuutta. [40]. Koska näkyvän valon alueella useimmat transitiot ovat samojen vibraatiotilojen aiheut-

tamia, voidaan transitiota vastaavista rotaatiotiloista pitää kirjaa notaatiolla (j_1, j_2) . Nyt siis j_1 on rotaatiotila ennen purkautumista ja j_2 rotaatiotila virityksen jälkeen. Vibraatiotilan muutos on $\Delta v = 1$, jota ei ole merkitty notaatiossa eksplisiitisti. Tila $(0,0)$ vastaa siis transitiota, jossa vibraatiotila purkautuu ja lähtö- ja lopputilanteen rotaatiotilat ovat perustilassa. Jos rotaatiotila on virittynyt ennen purkautumista ja purkautuu perustilaan, vastaa tämä muutosta $(1,0)$. Tätä siirtymää vastaavan fotonin energia on suurempi kuin tilan $(0,0)$, sillä siihen sisältyy myös rotaatioon sitoutunut energia. Vastaavasti transitiota $(0,1)$ vastaava fotonin energia on pienempi. Transitiot $(0,0)$, $(1,1)$ ja $(2,2)$ vastaavat potentiaalifunktion anharmonisuutta lukuunottamatta samaa energiaa, sillä näissä vibraatio- ja rotaatiotilojen muutos on sama. Energiatilojen jakautumista useampaan rotaatiotilaan on esitelty kuvassa 3.1.



Kuva 3.1. Transitioiden energiadiagrammi. Kukin vibraatiotila v on jakautunut useampaan rotaatiotilaan r . Transitiot voivat tapahtua kunkin energiatiilan välillä johtaen eri energian omaavan fotonin emissioon. Kuva on muokattu lähteestä [41].

Havaitun spektriviivan intensiteetti on verrannollinen emittoivien molekyylien lukumäärään. Tarkkaa verrannollisuutta on hankala määrittää johtuen mittausteknisistä syistä. Kaksitilasysteemin tapauksessa se voidaan kuitenkin ilmaista muodossa [42, s. 370-371]

$$I \propto h f_{21} A_{21} N_2, \quad (3.2)$$

jossa f_i on transitiota vastaava taajuus. A_{21} on kyseisen transition Einsteinin kerroin. Tämä suure vastaa teoreettisesti kahden eri kvanttitiilan limittäisintegraalia (overlap integral), eli se kuvaa todennäköisyyttä siirtyä näiden välillä. Käytännössä niitä on määritetty kokeellisesti ja useille transitoille se voidaan olettaa tämän työn kannalta tunnetuksi. N_2 on viritystilän populaatio. Systeemin ollessa termisessä tasapainossa, viritystodennäköisyyttä kuvaa Boltzmannin jakauma

$$p_i = \frac{N_i}{N} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_i}{k_B T}}, \quad (3.3)$$

jossa N on tilojen lukumäärä, k_B on Boltzmannin vakio, T systeemin lämpötila ja E_i vi-

ritystä vastaava energia ja Z on systeemin partitiofunktio $Z = \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$. Tämä kuvaa todennäköisyyttä, että molekyyli on virittynyt kyseiselle tilalle. Näin ollen yhtälö 3.2 voidaan kirjoittaa muodossa

$$I \propto h f_{21} A_{21} N_1 \frac{g_2}{g_1} \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right). \quad (3.4)$$

Nyt g_i on tilan degeneraatio. Viivan intensiteetti riippuu siis perustilan populaation lisäksi lämpötilasta. Havaittävien piikkien suhteellisesta intensiteetistä on täten mahdollista määrittää emittoivien molekyylien lämpötila. Tätä käsitellään myöhemmin työssä. Todellisuudessa havaitut viivat ovat levenneet täysin deltafunktioimisesta, äärettömän ohuesta luonteesta poiketen. Tähän vaikuttaa Doppler-ilmiö. Molekyylit liikkuvat lämpöliikkeen seurauksena sattumanvaraisiin suuntiin. Paikallaan oleva havaitsija havaitsee eri suuntiin liikkuvien molekyylien emittoivan säteilyn eri taajuudella. Tämä johtaa viivan levenemiseen. Viivan leveneminen voi johtua myös paineesta, eli ympäröivät molekyylit muuttavat törmätessään energiatilojen suuruutta hieman.

3.2 Mustan kappaleen säteily

Emissiopiikkien lisäksi spektrissä havaitaan myös jatkuvaa taustasäteilyä. Kappaleen ollessa lämpötilassa T se emittoi lämpösäteilyä ympäristöönsä. Tämän säteily noudattaa Planckin lakia, joka voidaan kirjoittaa muodossa

$$B(T, \lambda) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1},$$

jossa B on spektraalinen radianssi (spectral radiance). Sen yksikkö on $W \cdot sr^{-1} \cdot m^{-2}$, eli se kuvaa tietyltä pinta-alalta, tietyllä aallonpituudella emittoitua energiamäärää avaruus-kulmaa kohti. Planckin lakia noudattavaa säteilyä sanotaan mustan kappaleen säteilyksi. Tämä johtuu siitä, että sen johto pohjaa kappaleeseen, joka absorboi kaiken kappaleen pintaan saapuvan säteilyn. Tätä voidaan silti soveltaa reaalille, ei-mustille kappaleille, sillä kappaleet ovat termisessä tasapainossa ympäristönsä kanssa. Vaikka todelliset kappaleet eivät olekaan täysin ideaalisia mustia kappaleita, toimii Planckin laki maksimiarvona sen emittoimalle lämpösäteilylle. Tarkemman arvion saamiseksi tätä voidaan joutua korjaamaan aallonpituusriippuvaisella emissiivisyyskertoimella.

Reaalinen säteilijä

Todellisen, ei-ideaalisen kappaleen emissio-ominaisuuksia voidaan joutua modifioimaan. Fysikaalisesti emissiivisyydelle on erilaisia perusteita. Vaikka aine emittoisi täydellisen mustan kappaleen säteilijän tavoin, voi olla, ettei kaikki tästä säteilystä saavu esimerkiksi väliaineen vaimentavan vaikutuksen takia mittalaitteelle. Tällöin voidaan määritellä emissiivisyyskerroin havaitulle intensiteetille. Asiaa voidaan lähestyä määrittelemällä

spektraaliemissiivisyys e yhtälöllä

$$e(T, \lambda) = \frac{B_{mitattu}}{B_{Planck}(\lambda, T)}, \quad (3.5)$$

jossa $B_{mitattu}$ on todellinen, mitattu radianssi ja $B_{Planck}(\lambda, T)$ mustan kappaleen säteilyn teoreettinen radianssi. Emissiivisyys on siis korjauskerroin mitatun ja teoreettisen radianssin eli hiukkasen emittoiman säteilyn välillä. Se on yleisessä tapauksessa riippuvainen aallonpituudesta. Kappaleen emissio-ominaisuuksien määrittäminen ei ole yksinkertaista, mutta asiaa voidaan lähestyä tarkastelemalla kappaleen absorptio-ominaisuuksia. **Kirchhoffin lain** mukaan termisessä tasapainossa oleva kappale absorboi ja emittoi aikayksikössä yhtä suuren määrän valoa. Tämä voidaan kirjoittaa bulkkimateriaalille muodossa

$$e(\lambda) = K_{abs}(\lambda), \quad (3.6)$$

jossa K_{abs} on bulkkimateriaalin absorptiokerroin. Aine siis absorptioi ja emittoi yhtä paljon jokaisella aallonpituudella erikseen. Näin ollen materiaalin emissio-ominaisuuksia voidaan lähestyä sen absorptiokyvyn avulla.

Nanohiukkasten tapauksessa on mahdollista, että niiden pieni koko vaikuttaa niiden absorptioon ja siksi myös emissio-ominaisuuksiin. Johtaessaan Planckin lakia Planck oletti kaikkien pintojen ja kaarevuuksien dimensioiden olevan huomattavasti aallonpituutta suurempia [43, s. 2]. Mikäli näin ei ole, on mahdollista, että vaaditaan kokoriippuvainen emissio-ominaisuus havaitun ja teoreettisen säteilyn välille. Koska Planckin jakauman spektraalinen muoto riippuu käytännössä ainoastaan lämpötilasta, tämä emissiivisyys näkyy usein teoreettisesta poikkeavana, epäfysikaalisena lämpötilana. Tämä on havaittu kokeellisesti nanohiukkasia sisältävillä liekeillä. Esimerkiksi Altman [44] on huomannut pii-dioksidin nanohiukkasia sisältävän liekin hohtavan noin 4000 K asteen lämpötilassa, joka on yli pii-dioksidin sulamispisteen. Alumiinille artikkelissa Bocanegra et al. [32] huomautettiin emissiivisyyden huomioimisen tärkeydestä ja Pariggerin et al. [31] artikkelissa vaadittiin lähes tuhat astetta korkeampi lämpötila, kun emissiivisyyttä ei huomioitu. Tämän on huomauttanut myös Gaydon [45, s. 129] hiiltä sisältävien liekkien tapauksessa. Hän selitti asian johtuvan siitä, että valon aallonpituuksia pienempien hiukkasten emissiivisyys on suurempi lyhyiden aallonpituuksien kohdalla ja täten jakauma siirtyy kohti korkeampia värilämpötiloja. Kun katsotaan kuvan 2.6 b liekkiä, havaitaan, että piitä lisättäessä liekki hohkaa valkoisena johtuen piihiukkasten lämpösäteilystä. Tämä on merkittävää, sillä jopa kuumimmissa odotetuissa lämpötiloissa, eli noin 3000 K lämpötilassa oleva kappale hohtaa hieman oranssihtavalla värillä. Liekissä havaittun, kirkkaan valkoisen värin saamiseksi vaaditaisiin Planckin lain mukaisesti karkeasti noin 5000 K asteen lämpötila, eli vaikuttaisi, että liekin värilämpötila on korkeampi kuin sen todellinen lämpötila. Tähän ilmiöön perehdytään seuraavassa luvussa.

4 HIUKKASTEN OPTISET OMINAISUUDET

Tässä luvussa perehdytään hiukkasten optisiin ominaisuuksiin, jotta voidaan ymmärtää spektrissä havaittavaa mustan kappaleen säteilyä. Tämän työn kannalta oleellinen optinen ominaisuus on yksittäisen hiukkasen kyky emittoida valoa tietyssä lämpötilassa. Hiukkasen emissio-ominaisuuksia ei kuitenkaan ole helppo määrittellä yleisessä tapauksessa. Tässä osiossa käydään läpi optisia ominaisuuksia yleisesti ja hiukkasten morfologian vaikutusta niihin.

4.1 Optiset ominaisuudet

Taitekerroin

Taitekerroin on yksi perustavanlaatuisista optisista ominaisuuksista. Se on dimensioton luku, joka kuvaa valon etenemistä materiaalissa. Se voidaan määrittellä yhtälöstä

$$n = \frac{v}{c}, \quad (4.1)$$

jossa v on valon nopeus materiaalissa ja c valonnopeus tyhjiössä. Esimerkiksi valon taituminen materiaalissa määräytyy materiaalin taitekertoimesta. Taitekerroin voidaan laajentaa kompleksisuureeksi, eli muotoon

$$m = n + ik. \quad (4.2)$$

Nyt reaaliosa n vastaa edellä kuvattua valon etenemisnopeutta väliaineessa ja imaginaariosa k kuvaa valon vaimenemista eli valon absorptiota väliaineessa. Yleisesti taitekerroin on riippuvainen valon aallonpituudesta, eli eri taajuudet kulkevat väliaineessa eri nopeuksilla. Tätä kutsutaan **dispersioksi**. Tämä on oleellinen tekijä tämän työn kannalta.

Permittiivisyys

Permittiivisyys ϵ kuvaa aineen vastetta ulkoiseen sähkökenttään ja se liittyy läheisesti aineen vuorovaikutukseen valon kanssa. Varauksen ja sähkökentän suhde tulee Gaussin laista. Todellisuudessa permittiivisyys koostuu materiaalin ja tyhjiön permittiivisyydestä, eli $\epsilon = \epsilon_0 + \epsilon_m$. Nyt ϵ_0 on tyhjiön vaste varaukseen, kun taas ϵ_m on materiaalin vaste, eli eri materiaalit reagoivat ulkoiseen sähkökenttään eri tavoin. Permittiivisyys liittyy läheisesti taitekertoimeen. Samoin kuin taitekerroin voidaan sekin laajentaa kompleksisuureeksi

yhtälön 4.2 tavoin. Näin ollen imaginaariosa kuvaa sähkökentän heikkenemistä aineessa. Näiden välille voidaankin muodostaa relaatiot

$$\epsilon_r = n^2 - k^2 \quad (4.3)$$

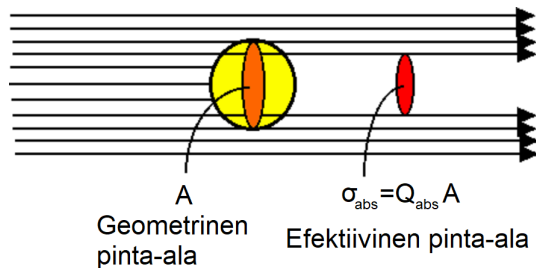
ja

$$\epsilon_i = 2nk. \quad (4.4)$$

Arvatenkin myös permittivisyys on riippuvainen valon aallonpituudesta, eli sähkökentän taajuudesta. Taitekertoimen ja permittivisyyden reaali- ja imaginaariosat eivät ole toisistaan riippumattomia [46, s. 266]. Ne on mahdollista liittää toisiinsa kompleksianalyysiin perustuvien **Kramers-Kronig relaatioiden** avulla. Näitä on käsitelty liitteessä A.

4.2 Absorptiotehokkuus

Materiaalin absorptio-ominaisuuksien kuvaamiseksi sille voidaan yleisesti määrittellä absorptiopinta-ala σ_{abs} . Se kuvaa kappaleen todennäköisyyttä vuorovaikuttaa valon kanssa. Tätä on havainnollistettu kuvassa 4.1.



Kuva 4.1. Skemaattinen kuva hiukkasen valon absorptiosta. Hiukkasen geometrisen poikkipinta-ala ja efektiivinen absorptiopinta-ala voivat poiketa toisistaan. Tätä kautta määritellään yksikötön absorptiotehokkuus. Kuva on muokattu lähteestä [47].

Pienten hiukkasten tapauksessa tämä vuorovaikutuspinta-ala voi poiketa hiukkasen todellisesta pinta-alasta. Näin ollen voidaan määrittellä dimensioton absorptiotehokkuus

$$Q_{abs} = \frac{\sigma_{abs}}{A_{geom}}, \quad (4.5)$$

jossa A_{geom} on hiukkasten todellinen, geometrisen poikki-pinta-ala [48, s.389]. Merkittävää absorptiotehokkuudessa on se, että pienillä hiukkasilla se voi ylittää arvon 1. Hiukkanen siis absorboi ympäristöönsä enemmän valoa kuin mitä hiukkasen pinnalle saapuu. Tämä vaikuttaa ensisilmäyksellä paradoksaaliselta ja epäfysikaaliselta, mutta ratkaisu tähän ristiriitaan piilee hiukkasen koossa. Jos valon aallonpituus on merkittävästi suurempi kuin hiukkasen koko, ei geometrisen optiikka enää päde ja hiukkanen efektiivisesti absorboi valoa merkittävästi suuremmalta alueelta kuin sen geometrisen poikkipinta-ala antaisi olettaa. Näin ollen on fysikaalisesti perusteltua, että hiukkanen absorboi enemmän valoa kuin sen poikkipinta-alaan saapuu ja ristiriita ratkeaa.

Pienille hiukkasille edellisessä kappaleessa esitelty Kirchhoffin laki voidaan kirjoittaa muodossa

$$e(\lambda) = Q_{abs}(\lambda), \quad (4.6)$$

jossa e on emissiivisyys ja Q_{abs} absorptiotehokkuus [46, s. 125].

Tässä työssä tutkitaan liekissä olevia nanohiukkasia. Näiden voidaan katsoa olevan termisessä tasapainossa ympäristönsä kanssa, eli molempien lämpötilat ovat samat eikä lämpöä vaihdu hiukkasen ja sen ympäristön välillä. Vaikka täydellinen termodynaaminen tasapaino ei vallitsisikaan, on lähteessä [46] argumentoitu, että Kirchhoffin lämpösäteilylain käyttö on silti monissa tapauksissa validia.

Absorptiotehokkuuden laskeminen ei yleisesti ole triviaalia, mutta asiaa voidaan lähestyä Mie-sironnan avulla pyöreille hiukkasille. Tämä katsotaan hyväksi approksimaatioksi primäärihiukkasille ja suuremmille residuaalihiukkasille.

Mie-sironta

Mie-teorian tarkoituksena on selittää pienten, pyöreiden hiukkasten vuorovaikutusta valon kanssa. Vaikka Mie-sironta nimensä mukaisesti painottuu sirontaan, myös absorptio-ominaisuuksien määrittäminen onnistuu teorian avulla. Teoria pohjaa Helmholtzin yhtälön ratkaisemiseen sekä sähkö- että magneettikentälle, eli tulee määrittää yhtälöiden

$$\nabla^2 \vec{E} + k^2 \vec{E} = 0, \quad (4.7)$$

ja

$$\nabla^2 \vec{H} + k^2 \vec{H} = 0, \quad (4.8)$$

samanaikainen ratkaisu. Nyt \vec{E} on sähkökenttä, \vec{H} on magneettikenttä ja $k^2 = \omega^2 \epsilon \mu$. Yhtälöt riippuvat toisistaan Maxwellin yhtälöiden avulla ja ne voidaan kirjoittaa vektorifunktion \vec{M} ja skalaarifunktion ψ avulla muodossa

$$\vec{M} = \nabla \times (c\psi) \quad (4.9)$$

Vektorimatematiikan avulla edellisen yhtälön ratkaisun fysikaalisesti merkittävä osa voidaan kirjoittaa pallokoordinaatistossa muodossa

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \psi^2} + k^2 \psi = 0. \quad (4.10)$$

Yhtälön ratkaisu sivuutetaan, mutta se tarjoaa pohjan lähestyä pienten hiukkasten vuorovaikutusta valon kanssa ja mahdollistaa niiden absorptio-ominaisuuksien määrittämisen. Ratkaisuksi saadaan summa Bessel-funktioita, jotka ovat tyypillisiä edellisenkaltaisille differentiaaliyhtälöille. Niiden analysoiminen mahdollistaa myös likimääräisten ratkaisujen määrittämisen. [46] Mikäli hiukkaset ovat huomattavasti aallonpituutta pienempiä, voidaan niille soveltaa Rayleigh-approksimaatiota. Matemaattisesti tämä vastaa Mie-sironnassa käytettyjen Bessel-funktioiden approksimointia ainoastaan muutaman ensimmäisen

mäisen termin avulla. Tästä saadaan tulokseksi

$$Q_{abs} = 4x_p \operatorname{Im} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) = 4x_p E(m), \quad (4.11)$$

jossa $x_p = \frac{\pi d_p}{\lambda}$ on kokoparametri, joka liittyy hiukkasen kokoon ja aallonpituuteen.

Pohditaan seuraavaksi yhtälön 4.11 fysikaalista merkitystä. Tätä voidaan verrata Lorentz-Lorenz yhtälöön

$$\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha_m, \quad (4.12)$$

jossa α_m on polarisabiliteetin keskiarvo ja N on molekyylien lukumäärä tilavuusyksikössä. Polarisabiliteetti kuvaa fysikaalisesti dipolimomentin muodostumista vastauksena sähkökenttään. Nähdään, että Rayleigh-parametri $E(m) = \operatorname{Im} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)$ on verrannollinen polarisabiliteetin kompleksiosaan, eli sen vaimenemiseen. Absorptiofunktio $E(m)$ kuvaa siis materiaaliriippuvaista absorptiota aineessa. Tällöin Rayleigh-approksimaatio mahdollistaa absorptiotehokkuuden separoimisen materiaalin absorptioon ja kokoon liittyvään tekijään kokoparametrin x_p kautta.

Yhtälö 4.11 on mahdollista kirjoittaa myös permittivisyyden avulla ja näin saadaan

$$Q_{abs} = 12x_p \frac{\epsilon_i}{(\epsilon_r + 2)^2 + \epsilon_i^2}, \quad (4.13)$$

jossa $\epsilon = \epsilon_r + i\epsilon_i$ on hiukkasen kompleksinen permittiivisyys. Hiukkasten optisia ominaisuuksia tutkittaessa merkittävää on selvittää hiukkasen koko ja taitekertoimen tai permittivisyyden aallonpituusriippuvuus kyseisissä lämpötiloissa. Primäärihiukkaset oletetaan pyöreiksi, minkä katsotaan olevan varsin hyvä approksimaatio. Tätä käytetään perustana *Spektridatan analysointi*-osiossa tapahtuvalle käsittelylle.

Edellinen käsittely on mahdollista toistaa hiukkasen sironta-ominaisuuksille. Tällöin saadaan sironnalle Rayleigh sironnasta tuttu $\frac{1}{\lambda^4}$ -riippuvuus yhdistettynä taitekertoimesta riippuvaan termiin. Niissäkin tapauksissa, joissa taitekertoimessa on dispersiota, on termi $\frac{1}{\lambda^4}$ usein dominoiva, eikä merkittävää poikkeamaa $\frac{1}{\lambda^4}$ -riippuvuudesta tästä havaita. Absorptiolle saadaan yhtälön 4.11 mukaisesti $\frac{1}{\lambda}$ -riippuvuus, joka tulee suoraan kokoparametrin x_p kautta. Tällöin taitekertoimen dispersiosta tulee suhteessa merkittävämpi tekijä [48, s. 399]. Näin ollen hiukkasen sironta-ominaisuuksia tarkasteltaessa on usein perusteltua sivuuttaa aallonpituuden tarkastelu, mutta absorptio-ominaisuuksia tarkasteltaessa tämä ei ole usein perusteltua.

Agglomeraation ja polydispersiivisyyden vaikutus

Edellinen käsittely tehtiin pyöreille hiukkasille, joka katsottiin approksimaatioksi primäärihiukkasille. Toinen syy on se, että absorptio-ominaisuuksien määrittäminen mielivaltaisen muotoiselle hiukkaselle on hankalaa, jollei jopa mahdotonta. [46, s.158] On kuitenkin syytä kysyä, onko tämä approksimaatio validi agglomeraattien tapauksessa. Mikäli hiukkaset ovat riittävän pieniä, niihin voidaan soveltaa Rayleigh-Debye-Gans- teoriaa. Agglomeraat-

tien tapauksessa tähän viitataan usein nimellä Rayleigh-Debye-Gans approksimaatio polydispersiivisille fraktaaliagglomeraateille (RDG-PFA) ja sen paikkaansapitävyyttä on tutkittu esimerkiksi lähteissä [49] ja [50]. Teoria pohjaa oletukseen, että yksittäiset primäärihiukkaset sirottavat ja absorboivat valoa itsenäisesti. Hiukkasten ei siis oleteta peittävän toisiaan. Näin saadaan yhtälö

$$\sigma_{abs,agg}(\lambda) = N\sigma_{abs}(\lambda), \quad (4.14)$$

missä $\sigma_{abs,agg}(\lambda)$ on koko agglomeraatin absorptiopinta-ala, $\sigma_{abs}(\lambda)$ yksittäisen primäärihiukkasen absorptiopinta-ala ja N primäärihiukkasten lukumäärä agglomeraatissa [51],[52]. Näin ollen agglomeraattien tapauksessa niiden absorptiopinta-ala, ja vastaavasti absorptiotehokkuus, voidaan määrittää summaamalla yksittäisten primäärihiukkasten absorptiopinta-alat ja absorptiotehokkuudet yhteen.

4.3 Emissiivisyyden fysikaalinen perusta

Yhtälöt 4.11 ja 4.13 kuvaavat siis yksittäisen hiukkasen absorptio-ominaisuuksia. Kirchhoffin lain nojalla nämä vastaavat siis yksittäisen hiukkasen emissiivisyyttä. Planckin laki on fundamentaali fysikaalinen lainalaisuus ja sen näennäistä rikkoutumista on syytä käsitellä seuraavaksi. Kuten edellisessä luvussa mainittiin, Planckin lain taustalla on oletus siitä, että hiukkasten dimensiot ovat suuria verrattuna valon aallonpituuteen, eli geometrinen optiikka pätee. Tämä ei pidä paikkaansa nanohiukkasten tapauksessa ja näin Planckin laki sellaisenaan ei ole validi pienille hiukkasille [46, s.125-126],[53]. Hiukkasten koko ja muoto muokkaavat hiukkasten absorptio-ominaisuuksia ja näin ollen kappale, joka bulkkimateriaalina toimii mustan kappaleen säteilijänä ei yleisesti tee näin pieninä hiukkasina [54]. Merkittävää on kuitenkin huomioida erilaiset määritelmät emissiolle ja absorptiolle, joiden yksityiskohdat ratkaisevat määritelmien näennäiset ristiriidat [46, s.125]. Mikäli hiukkaseen voidaan liittää yksittäinen aallonpituudesta riippumaton absorptiopinta-ala, voidaan sen katsoa säteilevän mustan kappaleen säteilijän tavoin samoin kun makroskooppinen kappale. Jos kappaleen absorptiotehokkuus on riippuvainen aallonpituudesta, kuten nanohiukkasten tapauksessa, ei siihen voida enää liittää yksittäistä absorptiopinta-alaa. Yhtälön 3.2 yhteydessä kerrottiin spektraalisen radianssin B olevan riippuvainen tietyltä pinta-alalta emittoituneeseen säteilyyn. Mikäli absorptiotehokkuus riippuu aallonpituudesta, voidaan ajatella, että eri aallonpituuksilla efektiivinen pinta-ala, jolta valoa emittoituu, on eri. Tällöin Planckin lakia ei kannata ajatella konkreettisenä spektraalimuotona, vaan on hyödyllisempää ajatella sen kertovan kullakin aallonpituudella tietyn vakio-pinta-alan emittoiman säteilyn määrän. Tällöin, mikäli tämä efektiivinen pinta-ala on eri suuri eri aallonpituuksilla, saadaan näillä aallonpituuksilla eri määrä valoa. Näin ollen Planckin lakia moduloidaan valon ja aineen vuorovaikutuksesta riippuvaisella efektiivisellä pinta-alalla. Tottakai on syytä pitää mielessä, ettei absorptiopinta-ala kuvaa konkreettista, fysikaalista pinta-alaa, eikä tätä selitystä voida pitää fysikaalisena perusteluna. Absorptiopinta-ala kuitenkin pyrkii kuvaamaan deterministisesti valon ja aineen monimutkaista, kvanttimekaanista vuorovaikutusta, joka todellisuudessa on in-

deterministinen. Se kuvaa aineen ja valon vuorovaikutuksen todennäköisyyttä. Täten on perusteltua, että mikäli vuorovaikutuksen todennäköisyys on suurempi, emittoi hiukkanen myös enemmän valoa verrattuna tilanteeseen jossa vuorovaikutuksen todennäköisyys on pienempi. Tällöin ratkaistaan säteilyyn liittyvät ristiriidat.

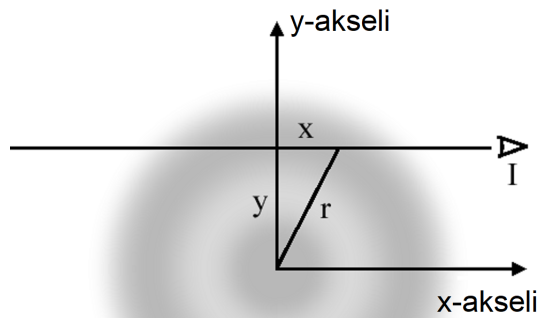
Nyt kun yksittäisten hiukkasten säteilyä ymmärretään, tulee spektrin ymmärtämiseksi ottaa vielä huomioon mittaukseen liittyvä geometria ja koot aiemmissa luvuissa esitellyt asiat yhteen. Tämä on seuraavan luvun tarkoitus.

5 MITATUN SPEKTRIN TEORIA

Tässä luvussa pyritään ymmärtämään mitä nähdään, kun spektrometrillä osoitetaan liekkiä. Pyrkimyksenä on selittää spektrissä havaittavat ilmiöt laadullisesti ja esitellä mitatun spektrin taustalla olevaa teoriaa.

5.1 Spektrometrin näkölinja

Jotta mitattua spektriä voidaan täysin ymmärtää, on hahmotettava erinäisiä mittaukseen liittyviä tekijöitä. Kun spektrometri mittaa liekkiä, se ei mittaa ainoastaan liekin ulointa osaa, vaan myös liekin syvemmältä osalta lähtevä säteily saapuu spektrometrin sensorille. Tätä on havainnollistettu kuvassa 5.1.



Kuva 5.1. Hahmotelma spektrometrin näkölinjasta liekissä. Liekki on osittain läpinäkyvä. Tästä johtuen liekin syvemmistä osista emittoitu valo päätyy spektrometrille. Kuva on muokattu lähteestä [55].

Koska liekki ei ole homogeeninen, sen lämpötila ja koostumus vaihtelee riippuen mistä kohtaa liekkiä mitataan. Emittoitu intensiteetti on siis paikan funktio, eli $I_{lokaali} = I_{lokaali}(x, y)$. Tästä syystä yksittäinen mittaus koostuu hieman eri lämpötiloista ja sisältää hieman eri kokoisia hiukkasia. Mitattu intensiteetti lokaalilla tasolla määräytyy yhtälöstä

$$I_{mitattu} = \int_{-\sqrt{r^2-y^2}}^{\sqrt{r^2-y^2}} I_{lokaali}(x, y) dx, \quad (5.1)$$

jossa lokaali intensiteetti integroidaan pitkin näkölinjaa. Integrointirajat määräytyvät siis yhtälöstä $x^2 + y^2 = r^2$ ja vastaavat koko näkölinjan läpi integroimista. Todellisuudessa tämä yhtälö on approksimaatio, sillä on mahdollista, että tapahtuu **itseisabsorptiota**, joka heikentää mitattua intensiteettiä. Kauempaa tuleva valo joutuu kulkemaan pidemmän matkan liekin läpi ja on mahdollista, että valoa absorboituu tai siroaa liekin läpi kulkiesaan. Tämä kuitenkin sivuutetaan, sillä liekki oletetaan ohueksi riittävällä tarkkuudella. Edellä kuvattuja yhtälöitä on yleisesti mahdollista ratkaista **Abel-inversion** avulla. Tarkempi käsittely sivuutetaan, mutta ratkaisuksi saadaan

$$I_{lokaali}(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^\infty \frac{dI_{mitattu}}{dy} \frac{dy}{\sqrt{y^2 - r^2}}. \quad (5.2)$$

Tässä $I_{lokaali}$ on lokaali suure, kun taas $I_{mitattu}$ on mittauksella saatava suure, tässä tapauksessa intensiteetti. Tässä työssä Abel-inversion laskemiseksi käytetään valmista koodia [56].

5.2 Mitattu intensiteetti

Intensiteetin määrittämiseksi voidaan hyödyntää säteilyn kulkeutumisen yhtälöä eli (equation of line transfer tai radiative transport equation)

$$\frac{dI_\lambda}{dx} = j_\lambda - K_\lambda I_\lambda, \quad (5.3)$$

joka kuvaa viivan pituudelta dx lähtevää säteilyä. j_λ on emissiolähde, joka riippuu aallonpituudesta ja voi yleisesti olla paikan funktio. $K_\lambda I_\lambda$ kuvaa absorptiota ja sirontaa eli ekstinktiota. Se kuvaa intensiteetin heikkenemistä itseisabsorption seurauksena. Tämä nähdään kun asetetaan emissiotermi $j_\lambda = 0$. Näin päästään tuttuun Beer-Lambertin lakiin

$$\frac{I}{I_0} = e^{-Ks}, \quad (5.4)$$

jossa s on valon läpikulkema matka.

Materiaalin emissio-ominaisuudet ovat Kirchhoffin säteilylain nojalla samat kuin sen absorptio-ominaisuudet. Makroskooppisella materiaalilla tämä vastaa lokaalia, Beer-Lambertinkin laissa esiintyvää termiä K_a , eli nyt $\epsilon(\lambda) = K_a(\lambda)$. Moduloidulle lämpösäteilylle emissiotermiksi saadaan

$$j_\lambda = K_{a,\lambda}(x, y) B_\lambda(T(x, y)), \quad (5.5)$$

jossa $B_\lambda(T(x, y))$ on Planckin säteilyn spektraali-intensiteetti yhtälöstä 3.2. Edellisessä osiossa mainittu itseisabsorptio vastaa siis termiä $K_\lambda I_\lambda$ yhtälössä 5.3. Mikäli itseisabsorptio jätetään huomiotta, intensiteetti saadaan 5.1 mukaan integraalista [57]. Tämä voidaan nyt kirjoittaa muodossa

$$I = \int_{-\sqrt{r^2-y^2}}^{\sqrt{r^2-y^2}} K_{a,\lambda}(x, y) B_\lambda(T(x, y)) dx \quad (5.6)$$

Todellisuudessa liekki koostuu aerosolista, eli hiukkasten ja kaasun sekoituksesta. Tällaisen polydispersiivisen aerosolin absorptiokertoimelle Hinds [58, s. 354] antaa yhtälön

$$K_a = \sum_i \frac{\pi N_i d_{p,i}^2 Q_{a,i}}{4}, \quad (5.7)$$

jossa $Q_{a,i}$ on tietyn koon omaavan hiukkasen absorptiotehokkuus, $d_{p,i}$ koko ja N_i lukumääräpitoisuus $\frac{\#}{m^3}$. $Q_{a,i}$ on riippuvainen taitekertoimesta ja tätä kautta aallonpituudesta, mutta tätä ei ole merkitty notaation yksinkertaistamiseksi. Agglomeraattien tapauksessa koko aerosolin voidaan ajatella koostuvan yksittäisistä primäärihiukkasista RDG-PFA-approksimaation nojalla. Yhtälö 5.7 on mahdollista kirjoittaa edellisessä luvussa esitellyllä Rayleigh-approksimaatiolla yhtälön 4.11 mukaisesti muodossa

$$K_a = \sum_i \frac{\pi N_i d_{p,i}^2 4x_p E(m)}{4} = \frac{\pi E(m)}{\lambda} \sum_i \pi N_i d_{p,i}^3, \quad (5.8)$$

jossa hyödynnettiin määritelmää $x_p = \frac{\pi d_p}{\lambda}$. Sitä, pätee tämä suurille residuaalihiukkasille käsitellään syvemmin myöhemmässä *Spektridatan Analysointi*-luvussa. Kun huomataan, että

$$\sum_i \frac{\pi N_i d_{p,i}^3}{6} = f_V, \quad (5.9)$$

jossa f_V aerosolin tilavuusosuus, saadaan yhteys

$$K_a = \frac{6\pi E(m)}{\lambda} \sum_i \frac{N_i d_{p,i}^3}{6} = \frac{6\pi E(m) f_V}{\lambda}. \quad (5.10)$$

Yhtälö 5.6 voidaan nyt kirjoittaa muodossa

$$I \approx \int_{-\sqrt{R^2-y^2}}^{\sqrt{R^2-y^2}} \frac{6\pi E(m) f_V}{\lambda} B_\lambda(T(x, y)) \quad (5.11)$$

Integraali voidaan ratkaista mittausdatasta Abel-inversiolla [57]. Tämä mahdollistaa radiaalijakauman määrittämisen. Näin päästään käsiksi lokaaliin intensiteettiin. Todellisuudessa spektrometri ei laske kaikkia fotoneja, vaan todellisen intensiteetin ja mittausarvon välillä on jokin korjauskertoimen. Tätä ei voida helposti määrittää. Lisäksi intensiteettiin liittyy erinäisiä geometriatekijöitä, jotka liittyvät spektrometrin ja liekin etäisyyteen ja spektrometrin sisääntuloaukkoon. Kaikki näistä pysyvät vakioina eri mittausten välillä ja näin kaksi erillistä mittausta ovat vertailukelpoisia. Intensiteetti voidaankin lopulta ilmaista muodossa

$$I(T, \lambda) \propto f_V \frac{E(m)}{\lambda} B_\lambda(T), \quad (5.12)$$

jossa käytettiin yhtälöä 4.13. Edellinen yhtälö pätee lokaalisti. Sitä voidaan käyttää suorittamalla ensin Abel-inversiolla radiaalijakauma mittausdatalle. On myös mahdollista olettaa, ettei radiaalijakauma merkittävästi poikkea mitatusta ja tämän oletuksen nojalla yhtälöä voidaan käyttää suoraan ilman Abel-inversiota. Lämpötilan paikkariippuvuus tipu-

tettiin, sillä yhtälö pätee lokaalisti ja kaikki lämpötilat ovat samoja.

Yhtälö 5.12 on näiden teoriaosioiden lopullinen tulos ja sitä käytetään analysoimaan mitattua, mustan kappaleen säteilystä johtuvaa spektriä. Edellisessä luvussa käsitellyt emissiopiikkien intensiteetit voidaan summata tässä luvussa esiteltyyn jatkuvan säteilyn spektriin. Näin kaikki spektrissä havaittavat ilmiöt on selitetty ja voidaan edetä mittausten suorittamiseen.

6 MITTAUSJÄRJESTELYT

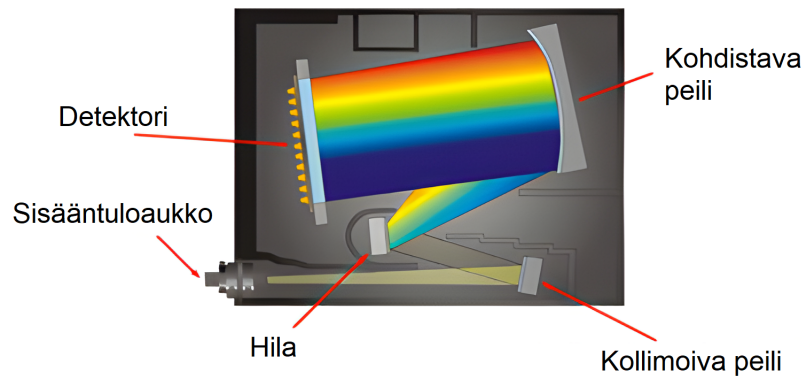
Tässä työssä DND-prosessia tutkitaan liekkiemissiospektroskopian keinoin. Menetelmä on valittu siksi, että sen katsotaan tarjoavan informaatiota liekistä ja se soveltuu erinomaisesti tehdasympäristöön. Tässä luvussa esitellään suoritettuja mittauksia ja se jaetaan neljään osaan: alkujärjestelyihin, kameradatan analysointiin, spektrometrimittauksiin sekä läpäisyelektronimikroskopia-analyysiin.

6.1 Mittauksiin liittyvät alkujärjestelyt

Tässä osiossa perehdytään mittajärjestelyn esittelyyn, kalibrointiin sekä muihin mittauksiin liittyviin tekijöihin.

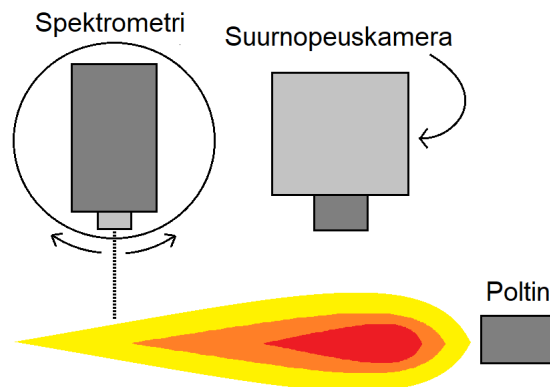
Mittalaitteisto ja -järjestely

Mittaukset suoritettiin nLIGHT:in tehtaassa. Mittauksissa käytettiin Avantesin AvaSpec-Mini2048CL -spektrometriä. Sensorina toimii Hamamatsun S11639-01 CMOS lineaarinen kuvasensori, joka sisältää 2048 pikseliä. Spektrometrin aallonpituusalue on 175-1100 nm, eli käytetty aallonpituusalue pitää sisällään näkyvän valon alueen, mutta ääripääät menevät myös ultravioletin ja infrapunan puolelle. [59] Kuvassa 6.1 on esitelty spektrometrin toimintaperiaate. Sisään tuleva valo hajotetaan prisman kaltaisesti toimivalla, tasisen hilarakenteen omaavalla ristikolla (grating). Valo ohjataan elektroniselle sensorille, joka havaitsee kunkin aallonpituuden intensiteetin. Näin saapuvan valon spektriä voidaan tutkia. Prosessin tutkimiseksi spektrometri voidaan kohdistaa siten, että ainoastaan tietyistä osasta liekkiä tuleva valo päätyy anturille. Näin voidaan tutkia emissiota liekin eri osista ja tutkia liekin kehitystä. Liekki sijaitsee omassa vetokaapissaan, joka estää polttoaasujen leviämisen ympäristöön. Liekkiä ja sen syöttövirtoja ohjattiin tietokoneelta, mikä mahdollistaa tarkkojen massavirtojen määrittämisen. Liekkiä tarkastellaan spektrometrin avulla, joka katsoo läpinäkyvän ikkunan läpi karkeasti noin metrin etäisyydeltä liekkiin nähden. Ikkunan läpinäkyvyyttä testattiin mittausten yhteydessä loistamalla kalibrointilampun valoa lasin molemmiin puolin kohti spektrometriä. Spektrometriä voidaan ohjata tietokoneelta samanaikaisesti, jolloin tarkka mittauksen spatiaalinen kohdentaminen on mahdollista. Liikuttaminen tehdään kääntämällä spektrometriä kiinteään pisteeseen ympäri, eli spektrometriä ei siirretä xy-suunnassa mittauksia tehdessä. Tämän tuottaa hieman poikkeamaa etäisyyteen, mutta tämä katsotaan mitättömäksi mitattavalla, noin 20 cm matkalla. Johtuen tehdasympäristön tuomista rajoitteista, spektrometri ei katso järjestelyä kohti-



Kuva 6.1. Havainnollistava kuva spektrometrin toimintaperiaatteesta. Valo tulee sisään sisääntuloaukosta ja ohjataan erilaisten peilien kautta ensin hilalle ja sitten detektorille. Hilassa valo jakautuu eri aallonpituuksiin refraktion seurauksena. Kuva on muokattu lähteestä [60].

suoraan, vaan noin 30–40 asteen kulmassa alaspäin. Liekki oletetaan sylinterisymmetriseksi, joten tällä ei oleteta olevan suurta merkitystä. Spektrometri ei ole myöskään täysin radiaalisesti kohtisuorassa, vaan spektrometri on aksiaalisesti hieman edempänä liekkiin nähden. Spektrometri siis katsoo liekin virtaus suunnassa hieman taaksepäin, mutta kulman oletetaan olevan niin pieni, ettei sillä ole merkitystä mittaustarkkuuden rajoissa. Spektrometrin lisäksi mittausjärjestelyssä on suurnopeuskamera, joka mahdollistaa tilanekuvien ottamisen liekistä. Sen linssin eteen voidaan laittaa erilaisia suodattimia, jotka mahdollistavat kuvaamisen eri aallonpituusalueilla. Havainnekuva mittausjärjestelystä on esitetty kuvassa 6.2

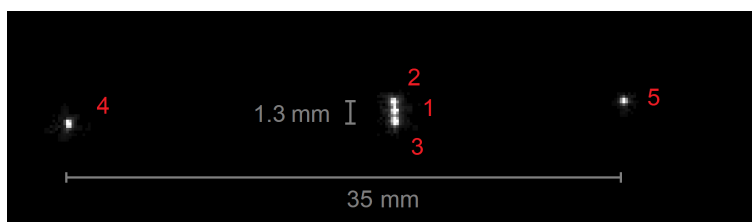


Kuva 6.2. Havainnekuva mittausjärjestelystä. Liekki sijaitsee vetokaapissa (ei kuvassa) ja mittalaitteet ovat sen ulkopuolella. Spektrometriä liikutetaan pyörittämällä sitä akselinsa ympäri. Spektrometri on hieman edellä liekkiin nähden, eli se katsoo liekkiä taaksepäin. Molemmat mittalaitteet ovat lisäksi korkeammalla liekin tasoon nähden ja katsovat hieman alaspäin.

Spektrometrin näköikkunan määrittäminen

Mittaukset aloitettiin selvittämällä alue, jolta valoa saapuu spektrometriin. Koska laite oli asennettu kiinteästi mittausjärjestelmään, jouduttiin turvautumaan mittaukseen lase-

rin avulla. Laserpisteen koko määritettiin osoittamalla se suoraan Thorlabsin DCC1545M - USB 2.0 CMOS kameraan. Kameran sensorin ohjekirjan [61] mukaan yksi pikseli kamerassa vastaa $5,2 \mu\text{m} \times 5,2 \mu\text{m}$ kokoista aluetta, joten pikseli kuvassa vastaa tätä fyysistä kokoa. Näin saatiin laserpisteen kooksi noin $120 \mu\text{m} \times 255 \mu\text{m}$. Laserpiste osoitetaan millimetripaperille, jolta se siroaa kohti spektrometriä. Ensin laser kohdistetaan siten, että se saavuttaa maksimiarvonsa. Tämän jälkeen laseria liikutetaan spektrometrin näköikkunan läheisyydessä x- ja y- suuntiin kunnes spektrometrin intensiteetti saavuttaa noin 10 % maksimiarvostaan. Laserpisteen paikat määritetään millimetripaperilta. Laserpisteiden paikat on koottu yhteen kuvassa 6.3. Pisteiden fyysiset etäisyydet on merkitty kuvaan. Kuvien valotusaika on hyvin lyhyt laserpisteen kirkkauden vuoksi eikä taustana käytetty millimetripaperi siksi näy.



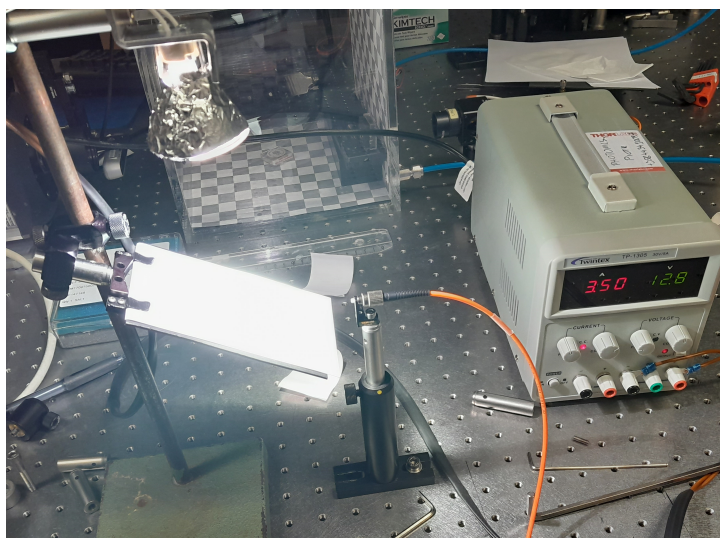
Kuva 6.3. Laserpisteiden sijainnit koottuna yhteen kuvaan. Pisteessä 1 saavutetaan intensiteettimaksimi, muissa kohdissa saavutetaan noin 10 % maksimi-intensiteetistä. Tästä voidaan määrittää spektrometrin näköikkuna.

Pisteessä 1 saavutetaan intensiteettimaksimi I_0 ja kohdissa 2, 3, 4 ja 5 arvot ovat järjestyksessä $0,10 I_0$, $0,11 I_0$, $0,26 I_0$ ja $0,48 I_0$. Intensiteetin arvo pysyi likimain samana aksiaalisuunnassa, eli siirryttäessä pisteiden 4 ja 5 välillä. Tämä johtuu spektrometrin rakenteesta. Jotta spektrometri voi hajottaa valon spektriksi hilan avulla, tulee sen olla yhdessä suunnassa kapea. Toisessa suunnassa tätä rajoitetta ei ole ja tämä suunta valmistetaan usein leveämmäksi, jotta spektrometriin pääsee enemmän valoa. Jo mittauksista kohdistettaessa huomattiin, että radiaalisuunnasta spektrometrin alue oli erittäin pieni, noin millimetrin luokkaa, mutta aksiaalisuunnasta alue on huomattavasti suurempi, jopa muutamia senttimetrejä. Tämä tuottaa haasteita, sillä mitta-alueen laajuus rajoittaa spatiaalista resoluutiota. Kuvasta 6.3 voidaan määrittää spektrometrin spatiaaliresoluutiolle lukuarvo. Pisteiden 4 ja 5 välinen etäisyys on 3,5 cm, kun taas pisteiden 2 ja 3 etäisyys on noin 1,3 mm. Tämä katsotaan spektrometrin näköikkunan kooksi, sillä mitattu intensiteetti pysyy pisteiden välillä pitkälti vakiona, kunnes se äkillisesti tippuu kyseisten pisteiden läheisyydessä. Radiaalisuunnassa resoluutio on erinomainen. Spektrometrijärjestelmää ei valitettavasti voi muuttaa, sillä se on asennettua kiinteästi. Mittausaluetta olisi mahdollista pienentää asentamalla spektrometriin optisia rajoitteita, joka pienentäisi kulmaa josta valo voi saapua spektrometriin.

Kalibrointi

Spektrometrin kalibrointi tehtiin kahdella tavalla: valokuituun ohjatun kalibrointilampun avulla ja sirottamalla valoa laajakaistaisesta valonlähteestä. Kalibrointilamppuna käytet-

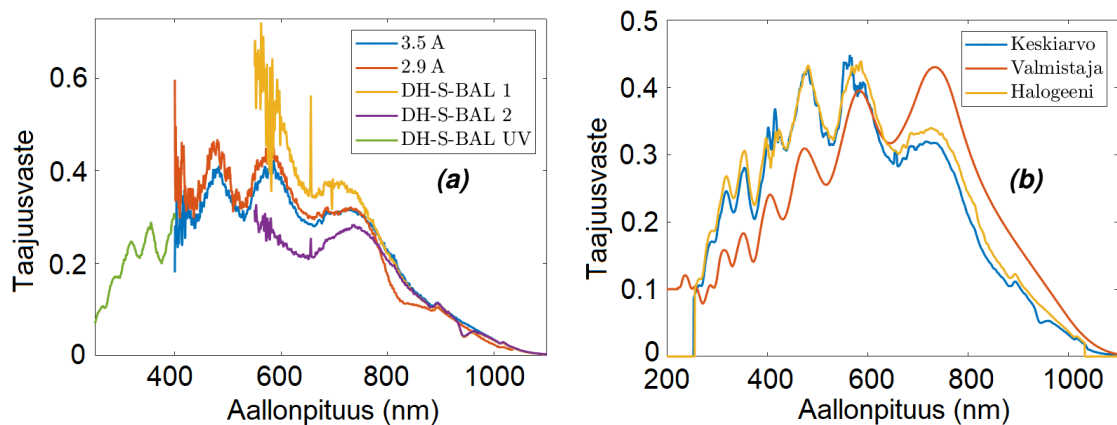
tiin Avantesin AvaLight-DH-S-BAL -valonlähdettä, joka koostuu deuterium- ja halogeenilampusta, jotka ohjataan valokuituun. Deuteriumlamppu kattaa ultraviolettialueen, kun taas halogeenilamppu painottuu lähemmäs näkyvää valoa ja infrapuna. Kalibrointi osoittautui hankalaksi, sillä valon ohjaaminen kuidusta spektrometriin oli haastavaa. Lamppujen valo tuli kuidusta hieman eri suhteissa riippuen mistä kulmasta kuitua tarkasteltiin ja näin mitattu spektri riippui siitä, missä kulmassa kuitua pidettiin. Tästä syystä valmistettiin myös toinen valonlähde, jossa valonlähteenä käytettiin kaupallista halogeenilamppua. Kuvan 6.4 vasemmassa yläreunassa on nähtävissä statiiviin kytketty, alumiinifoliolla peitetty lamppu. Folio myöhemmin poistettiin ja mittaukset toistettiin, kun sen todettiin vaikuttavan spektrin infrapuna-alueeseen. Valo sirotetaan statiiviin kiinnitetystä pidikkeestä, jossa on alustaan kiinnitettynä tulostuspaperyä. Tämä todettiin mittauksilla hyväksi sirottajaksi. Sironnut valo ohjataan kuvan keskellä olevaan kuituun. Jännitelähteenä käytettiin sekä kalibroitaessa että mittauksia tehdessä samaa jännitelähdettä, joka pidettiin virtarojoitettuna 3,5 A virrassa. Myös toista, eri teholla olevaa lampua käytettiin, jossa virtana pidettiin 2,9 A.



Kuva 6.4. Kalibrointilamppu, sirotusalusta, kuitu sekä jännitelähde. Sironnut valo ohjataan kuituun ja tästä mitataan kalibrointispektri.

Referenssispektri määritettiin Yokogawa AQ6374 Optical Spectrum Analyzer -laitteella, eli OSA:lla, johon valo ohjattiin kuvassa näkyvän kuidun avulla. Mainittakoon, että skannausta tehdessä OSA käyttää eri detektoria eri aallonpituusalueille. Tästä aiheutui epäjatkuvuuskohta referenssispektriin, joka korjattiin jälkikäsitteilyssä skaalaamalla. Tämä tapahtui 570 nm ja 1000 nm alueella. Taajuusvaste saadaan ottamalla referenssispektrin ja mitatun spektrin suhde. Kuvassa 6.5 on esitelty taajuusvasteita, jotka on skaalattu samaan asteikkoon. Kuvassa 6.5 a on halogeenilampun sekä DH-S-BAL:n avulla mitattuja spektrejä. Mittaukset DH-S-BAL:llä tehtiin vetokaapin sisäpuolelta läheltä ikkunaa sekä kaukana ikkunasta liekin kohdalta. Läheltä tehtyjen mittauksien ultravioletti-spektri heitteli voimakkaasti, mutta kuten kuvassa näkyy, infrapuna-alue on hyvin sopusoinnussa keskenään. Kaukaa tehdyssä mittauksessa intensiteetti on infrapuna-alueella hyvin sopusoin-

nussa keskenään, mutta lähtee pienenemään noin 800 nm kohdalla. Tämä voi johtua hankaluudesta ohjata kuitu spektrometrille noin kaukaa. Läheltä otettiin 3 mittausta, joista yhdessä UV-alueella ei näkynyt, yksi, jossa se täysin dominoi spektriä, ja yksi jossa UV ja IR olivat karkeasti tasapainossa. Näistä viimeinen valittiin kalibrointiin UV-alueella. Tämän alueen kalibrointi on hyvin epävarmaa ja tuloksiin tulee suhtautua varauksella. Nähdään kuitenkin, että se sopii muiden tulosten kanssa. Kaupallisen halogeenilampun spektrit ovat hyvässä sopuinnassa keskenään lukuun ottamatta 820 nm alueella olevaa kuoppaa 2,9 A lampulle. Tämän oletetaan virheeksi, sillä muut spektrit eivät näytä mitään vastaan tällä alueella.



Kuva 6.5. a) Kaikki taajuusvasteet. Käytetyt lamput ovat järjestyksessä halogeenilamppu (3,5 A), halogeenilamppu (2,9 A), DH-S-BAL (läheltä), DH-S-BAL (kaukaa) ja DH-S-BAL (ultravioletti). b) Lopulliset taajuusvasteet. Kuvassa on esiteltyä keskiarvo kaikista kuvan a vasteista, valmistajan antama taajuusvaste ja halogeeni (3,5 A)/DH-S-BAL (UV). Halogeenilampun tapauksessa on välillä 250-400 nm käytetty DH-S-BAL:ia ja välillä 400-1100 nm halogeenilamppua.

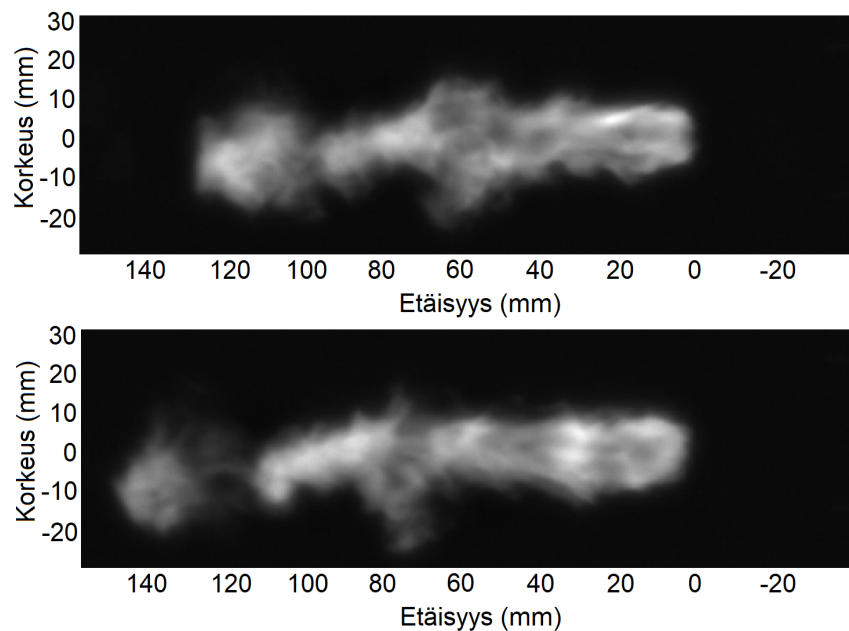
Dataa on silotettu keskiarvoistamalla 10 viereisimmän datapisteen avulla. Kalibrointiin käytetty referenssispektri alkaa 250 nm kohdalta. Halogeenilamput katsottiin jo mittauksia tehdessä potentiaalisimmaksi kalibrointiin, sillä siinä mahdolliset virhelähteet ovat pienimpiä. Sironna mahdollistaa valon ohjaamisen tasaisesti spektrometriin ja kalibrointi on näin mahdollista. Tästä syystä 3,5 A lampulla tehtyä kalibrointia käytetään tulevaan laskentaan. Mikäli UV-alueella tarvitaan, käytetään DH-S-BAL UV-alueella. Mainittavaa kuitenkin on, että halogeenilamput ovat himmeitä IR-alueella, mikä johtaa pieneen poikkeamaan mittauksissa. Kalibrointiin käytetty OSA aiheuttaa merkittävää poikkeamaa lähellä 400 nm aluetta, joka havaitaan kuvassa 6.5 nähtävänä kohinana. Tästä syystä taajuusvasteet ovat tarkempia lähellä IR-alueella. Tämä on myös alue, jolla spektrit ovat parhaimmassa sopuinnassa keskenään. Taajuusvasteet keskiarvoistettiin ja niitä verrataan kuvassa 6.5 b valmistajan antamaan taajuusvasteeseen. Nähdään, että uusi kalibrointi painottaa jakaumaa lähemmäs UV-alueella.

6.2 Kameradata

Tässä osiossa perehdytään ajosta otettujen valokuvien analysointiin. Liekistä otettiin kuvia eri optisten suodattimien läpi. Näin pyrittiin saamaan käsitys siitä jakautuvatko taajuusalueet spatiaalisesti eri tavoin. Kuvat otettiin samanaikaisesti spektrimittausten kanssa ja mittausten tarkempiin yksityiskohtiin perehdytään myöhemmin spektrimittausten yhteydessä. Jokaisella suodattimella otettiin 100 kuvaa, joista kustakin otettiin keskiarvo. Ajossa käytettiin piidioksidia ja käytetyt suodattimet sekä valotusajat on esitelty taulukossa 6.1.

Taulukko 6.1. Suodattimien aallonpituusalueet ja valotusajat. Suodatin 6 viittaa kuvaan, jotka otettiin ilman suodatinta.

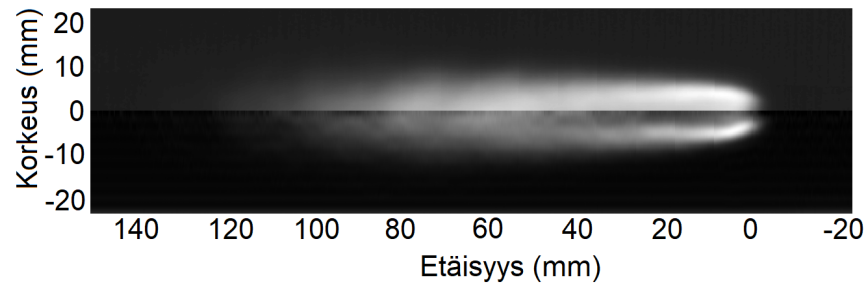
Suodatin	1	2	3	4	5	6
Aallonpituus (nm)	400-800	289-315	421-445	577-596	>715	-
Valotusaika μs	50	100	2000	500	50	5



Kuva 6.6. Kaksi peräkkäistä valokuvaa liekistä ilman suodatinta. Valotusaika $50 \mu s$ ja kuvien välinen aikaero on noin $0,44 ms$. Liekin piirteiden aikakehitystä voidaan seurata tarkkailemalla peräkkäisiä kuvia.

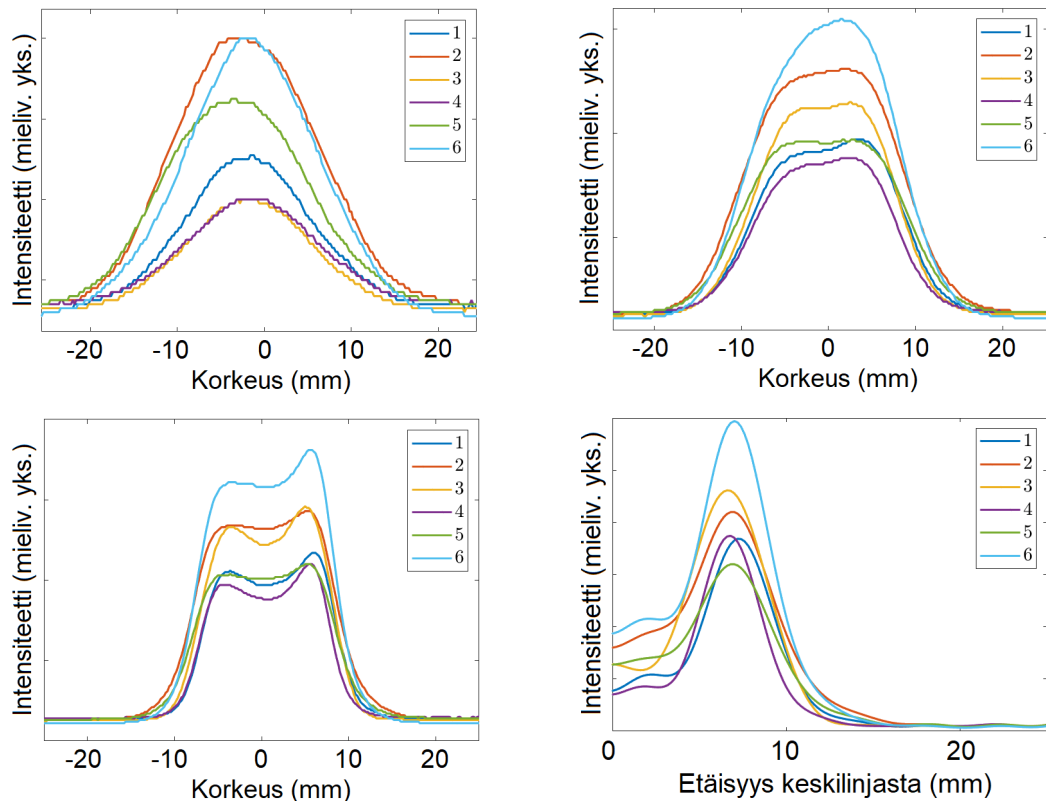
Kaksi peräkkäistä kuvaa piidioksidista ilman suodatinta on esitelty kuvassa 6.6. Kuvien aikaväli on ohjelmiston antaman aikaleiman mukaan $0,44 ms$. Liekin suuren nopeuden ja turbulenssin takia muutos tällä aikavälillä otettujen kuvien välillä ei ole jatkuva. Peräkkäisiä kuvia seurattaessa voidaan kuitenkin karkeasti arvioida, että liekki liikkuu $0,44 ms$ aikavälillä noin $20 mm$. Esimerkiksi kuvassa a noin $60 mm$ kohdalla havaittava pyörre on liikkunut seuraavassa kuvassa kohtaan $x = 80 mm$ ja kuvan a kohdassa $x = 120 mm$ kohdalla oleva pyörre myöhemmin kohtaan $x = 140 mm$. Useita peräkkäisiä kuvia seurattaessa

voidaan todeta, että yksittäinen piirre liikkuu liekin läpi noin 6-8 kuvassa. Etäisyys on karkeasti 150 mm ja aikaväli noin 2,5–3,5 ms. Tällöin liekin nopeudeksi saadaan karkeasti noin 40–60 m/s. Kuvassa 6.7 on piidioksidin keskiarvostettu kuva ilman suodatinta, jonka alaosaan on tehty Abel-inversio. Abel-inversio tehtiin käyttäen valmista MATLAB-koodia [56]. Koodissa käytetään asetuksina 15 iteraatiota.



Kuva 6.7. Keskiarvo sadasta piidioksidiajon liekistä otetusta kuvasta ilman suodatinta. Keskiarvoistus tasoittaa liekin rakennetta. Alaosaan kuvaa on tehty Abel-inversio, joka kertoo intensiteetin radiaalietäisyyden suhteen. Abel-inversiosta havaitaan liekin alkupään olevan ontto.

Liekin alkupäässä on havaittavissa onttoutta. Liekin rakennetta voidaan tutkia myös eri suodattimien läpi. Kuvat ovat mustavalkoisia, eli niistä voidaan suoraan lukea intensiteetin arvot. Kuvassa 6.8 on esitetty intensiteetin arvoja eri kohdissa.

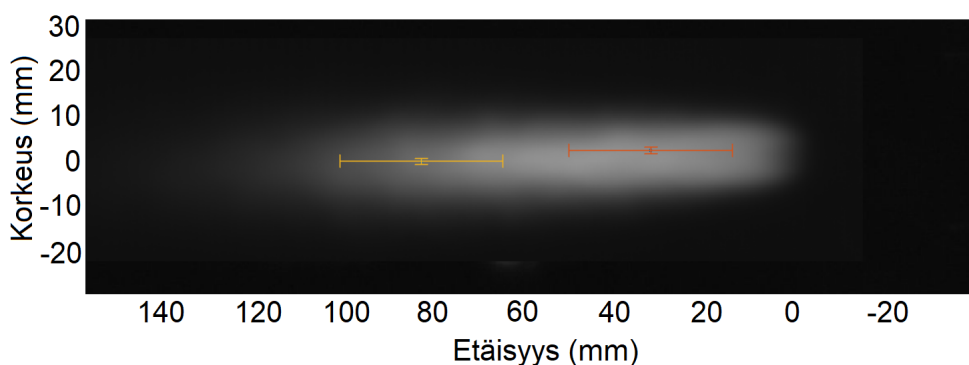


Kuva 6.8. Keskiarvoistettu kirkkaus eri etäisyyksillä sekä Abel-korjattu radiaalijakauma. Etäisyydet järjestyksessä: 112 mm, 45 mm, 15 mm, 15 mm. Liekin rakenne on liekin loppupäässä kaikilla aallonpituusalueilla likimain gaussinen, mutta alkupäässä enemmän kantiaaltomainen. Alkupäähän tehty Abel-inversio paljastaa liekin ontouden.

On huomioitava, että koska kuvien parametrejä muokattiin eri suodattimien välillä, eivät kuvat ole intensiteetiltään verrannollisia keskenään. Niiden laadullisia muutoksia voidaan kuitenkin vertailla. Eri suodattimien läpi otetuissa kuvissa ei nähdä selkeitä eroja. Kuvan 6.8 d kohdassa on määritetty Abel-inversiolla kirkkaus radiaalietäisyyden suhteen. Nähdään, että liekin alkupäässä on havaittavissa onttoutta. Suurin kirkkaus on noin 7-8 cm etäisyydellä keskipisteestä. Siirryttäessä etäämmälle liekissä nähdään, ettei vastaavaa onttoutta enää ole, tai ainakin se on vähentynyt. Tämä voi johtunee liekin turbulenssista. Eri osat sekoittuvat keskenään voimakkaan turbulenssin takia ja näin muodostuu homogeenisempi jakauma.

6.3 Spektrometrimittauksen suorittaminen

Yhtenä työn tavoitteista on auttaa reaaliaikaisen mittausjärjestelmän kehittämisessä. Tarkoituksena on määrittää mitä informaatiota spektrometrin reaaliaikaisesta tarkastelusta voidaan saada. Asiaa lähestytään tutkimalla massavirtojen vaikutusta mitattuun spektriin sekä yhdellä että useammalla komponentilla. Mittapisteiksi valittiin 35 mm ja 82 mm etäisyydet liekin alusta mitattuna. Pisteet on merkitty kuvaan 6.9



Kuva 6.9. Monikomponenttijaajojen mittapisteet. Kyseessä on sadan kuvan keskiarvo alumiinilähtöaineella tehdystä ajosta ilman suodatinta. Mittapiste 1 tarkoittaa etäisyyttä $x = 35$ mm ja mittapiste 2 vastaavasti $x = 82$ mm.

Mitattavat lähtöaineet ovat alumiini, ytterbium, boori, pii sekä näiden kombinaatiot. Lisäksi 2-etyyliheksaanihapon eli EHA:n vaikutusta spektriin tarkastellaan. Myös liuottimena käytetyn metanolin sekä pelkän happivetyliekin spektrit mitattiin. Spektrometrin integraatioaika, eli yksittäisen mittauksen kesto, muuteltiin riippuen liekin intensiteetistä. Himmeän lähteen mittaamiseksi vaaditaan pitkää integraatioaika, kun taas pitkällä integraatioajalla kirkkaat valonlähteet kyllästävät spektrin. Suuruusluokka näille on joitain kymmeniä millisekunteja. Kussakin mittauksessa käytetty integraatioaika voidaan huomioida datan jälkikäsitelystä. Integraatioajan seurauksena lyhyillä integraatioajoilla on havaittavissa enemmän spektrin intensiteetin hyppelyä. Jokaisessa mittapisteestä mitattiin 10 spektriä ja nämä keskiarvoistettiin. Näin voidaan minimoida liekin lepatuksesta johtuvia intensiteettivaihteluja ja keskiarvostamalla saadut spektrit todettiin hyvin toistettaviksi. Valotusaikaa muuttaessa tulee määrittää spektrometrille uusi pimeäarvo peittämällä

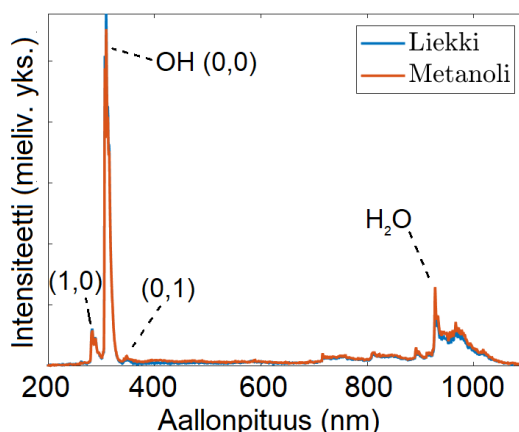
spektrometrin sisääntuloaukko ja tallentamalla sen antamat arvot. Tämä arvo on esimerkiksi sähköisestä ja termisestä ilmiöistä johtuvaa mittauskohinaa, joka tulee vähentää mitatusta spektristä tulosten käsittelystä.

Virtausparametrejä ohjataan tietokoneelta ja syötön kokonaisvirtaus pidetään aina samana. Mittausparametrit on esitetty taulukossa 6.2. Eri virtausparametrit vaikuttavat ainoastaan suhteelliseen virtaukseen ja ylijäämä virtauksesta on metanolia.

Taulukko 6.2. *Mittauksissa käytetyt virtausparametrit. Kokonaisvirtaus pidettiin vakiona ja suhteellisia määriä muuteltiin. Aineet ovat verrannollisia saman alkuaineen kanssa eri rivien kesken mutta eivät välttämättä eri aineiden kesken. Esimerkiksi alumiinin ja ytterbiumin massavirrat eivät välttämättä ole samat, vaikka niiden virtausparametrin kerroin riveillä Al ja Yb onkin molemmissa tapauksissa 1.*

Lähtöaine	Virtausparametri 1	Virtausparametri 2	Virtausparametri 3
Al	1	2	4
Yb	1	2	4
B	1	2	10
Si	1	-	-
EHA	1	3	-
Al/Yb	1/1	2/1	-
Yb/B	1/1	1/2	-
Al/B	4/1	4/2	4/10
Si/Al	1/1	1/2	1/2
Si/Yb	1/1	1/2	-
Si/B	1/1	1/1	-
Si/B/Al/Yb	1/1/1/1	1/2/1/1	1/10/1/1
Al/EHA	1/5 %	1/15 %	1/50 %
Al/EHA	4/5 %	4/15 %	4/20 %
Yb/EHA	4/5 %	4/15 %	4/50 %

Kuvassa 6.10 on nähtävissä paljaan liekin sekä metanolia sisältävän liekin spektrit. Nähdään, ettei metanoli aiheuta merkittävää poikkeamaa pelkän happivetyliekin spektriin. Molemmissa on havaittavissa noin 300 nm alueella korkea piikki, joka johtuu OH-molekyylistä ja on tunnusomainen liekkiemissiospektrometrille vetyliekeissä. Lisäksi noin 950 nm alueella oleva piikki johtuu palamisessa syntyvästä vesihöyrystä. [45]

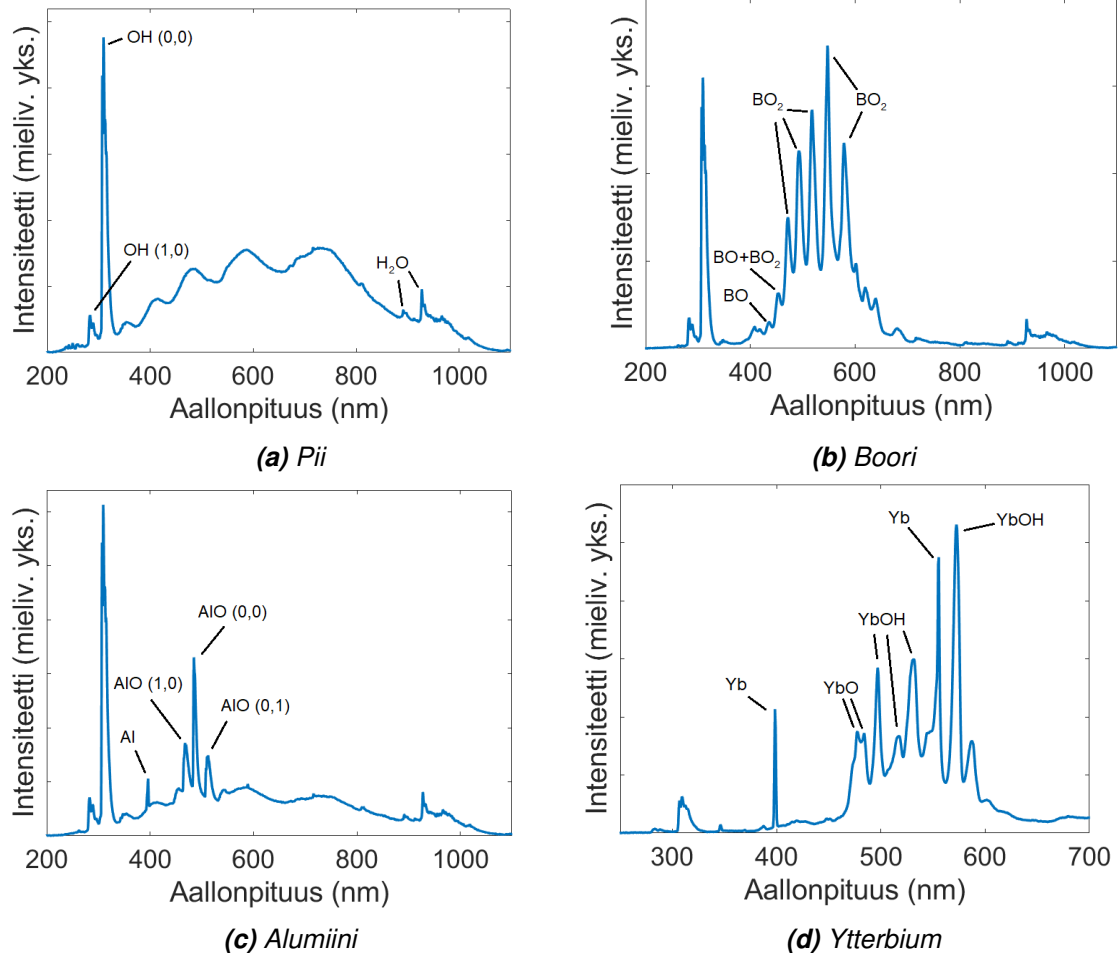


Kuva 6.10. Liekin ja metanolin spektri mittapisteessä 2. Spektrissä on havaittavissa OH-molekyylin ja H_2O -molekyylin spektri-ominaisuuksia. Nämä havaitaan kaikissa spektreissä ja voidaan vähentää niistä. Todellisuudessa näiden piirteiden vaikutus on hyvin minimaalinen. Nähdään, ettei metanoli merkittävästi vaikuta spektrin muotoon.

Mittausta tehdessä ympäristöstä saapui valoa systeemiin, sillä tehdasympäristö oli valaistu perinteisin loisteputkin. Pitkillä valotusajoilla näiden valo oli havaittavissa spektrissä selvästi. Tästä syystä mitattiin myös loisteputkien spektri, jotta tämän taustasäteilyn vaikutus voidaan poistaa mittauksista. Näin estetään pitkiä valotusaikoja käyttäessä spektrin vääristyminen.

Yksittäiskomponenttijaon spektrit

Yksittäisten komponenttien spektrit on esitelty kuvassa 6.11. Kaikissa liekeissä on luonnollisesti havaittavissa happivetyliekille ominaiset piirteet. Nähdään, että piin spektri koostuu kokonaan mustan/harmaan kappaleen säteilystä. Boorilla ei ole merkittävästi jatkuvaa spektriä, vaan yksittäisiä leveitä piikkejä. Tämä on yhteensopivaa Kujanpään [19] löydösten kanssa, jossa boorin ei havaittu muodostavan hiukkasia. Alumiinin spektri sisältää sekä jatkuvaa säteilyä että emissio- ja absorptio-ominaisuuksia. Ytterbiumin spektrissä on havaittavissa monimutkainen emissio- ja absorptio-ominaisuuksien metsä sekä vaikeasti erotettavissa oleva jatkuva tausta. Aineet ovat lähinnä oksideja, eikä muita yhdisteitä havaita. Boorin piikit on tunnistettu booridioksidiksi ja -monoksidiksi [35],[36],[37], alumiinin alumiinimonoksidiksi [31] ja ytterbiummonoksidiksi ja -hydroksidiksi [33],[34]. Piidioksidia ei voida sen spektrin avulla tunnistaa, sillä siinä ei ole havaittavissa emissio- ja absorptio-ominaisuuksia kyseisellä alueella. Piidioksidin syntyminen DND-prosessissa oletetaan tunnetuksi useiden aiempien töiden pohjalta, esimerkiksi Nurmisen diplomityön [18]. Mainittavaa on, että piille ja sen oksideillakin on olemassa emissio- ja absorptio-ominaisuuksia, jotka sijaitsevat nykyisen aallonpituusalueen ulkopuolella [62]. Teknisesti osa piikeistä osuu käytetylle aallonpituusalueelle, mutta niiden näkyvyyttä rajoittaa spektrometrin herkkyys, resoluutio ja muut spektri-ominaisuudet, jotka peittävät ne alleen.



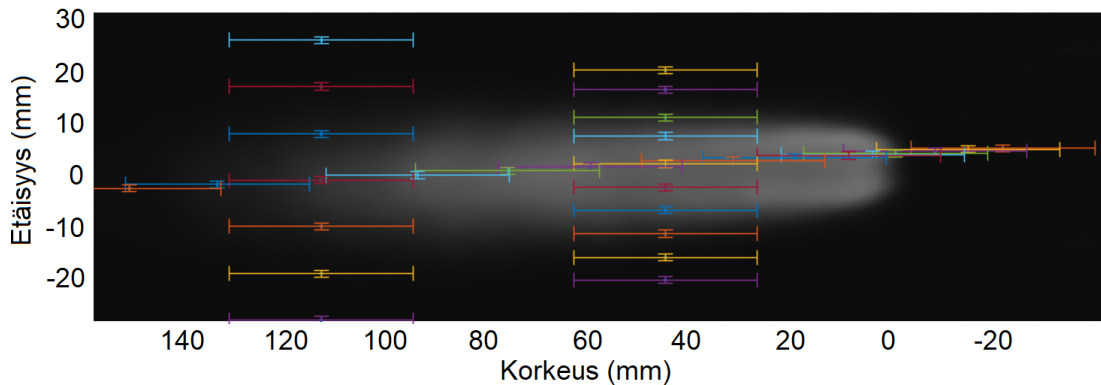
Kuva 6.11. Yksittäistä lähtöainetta sisältävien ajojen spektri. Kuvissa ei ole huomioitu spektrometrin taajuusvastetta selkeyden vuoksi. Ytterbium-lähtöaineen spektri on rajattu 250-700 nm alueelle selkeyden vuoksi. Piitä lukuunottamatta kuviin ei ole merkitty OH [45, s.8] tai H_2O [45, s. 76-79] piikkejä, vaikka nämä havaitaan kaikissa spektreissä.

Spektrien suhteellisia voimakkuuksia voidaan vertailla tarkastelemalla 300 nm alueella sijaitsevia OH-piikkejä. Havaitaan, että merkittävä osa ytterbiumista on kaasufaasissa. Ytterbiumin spektri on huomattavasti herkempi massavirran muutoksille kuin esimerkiksi alumiini, mikä näyttäisi kertovan näiden poikkeavasta prosessikulusta liekissä. Tämä on yllättävää, sillä molempien tiedetään muodostavan liekissä suuria residuaalihiukkasia, mikä antaisi kuvaa heikosta siirtymisestä kaasufaasiin. Voisi täten olettaa aineiden prosessikulun olevan jokseenkin samanlainen. Voi olla, että ytterbiumin reaktio hydroksidi-ionien kanssa vaikuttaa sen prosessikuluun.

Piidioksidimittaukset

Piitä sisältävällä lähtöaineella tehtiin ajo, jossa tuotettiin nanokokoisia piidioksidihiuksia. Piidioksidimittaukset ovat muista yksittäiskomponentt ajoista poikkeavia, sillä mittauksia tehtiin huomattavasti suurempi määrä kokonaiskuvan saamiseksi. Työn tarkoituksena on saada informaatiota kuidunvalmistusprosessista ja kaikki ajot koostuvatkin lähinnä pii-

dioksidista yhdistettynä muihin lisäaineisiin. Tästä syystä sitä pidetään prototyypinä kuituprosessille ja sen lämpötilajakaumaa ja muita ominaisuuksia pidetään kuvaavina todellisille monikomponenttijaajoille. Kuvassa 6.12 on sadan kuvan keskiarvoistettu kuva, johon on merkitty spektrimittausten mittauskohdat. Spatiaalista resoluutiota rajoittaa edellisessä osiossa tarkastellut järjestelyn ominaisuudet ja virherajat mittauskohdissa on merkitty kuvaan. Näköikkuna on siis 3,5 cm x-suunnassa ja 1,3 mm y-suunnassa. Merkattujen pisteiden lisäksi y-suunnassa otettiin vielä yksittäiset pisteet kauempana liekistä, jotka eivät ole nähtävissä kuvissa. Näiden tarkempaa analysoimista ei katsota oleelliseksi, sillä taustakohina on niissä merkittävä.

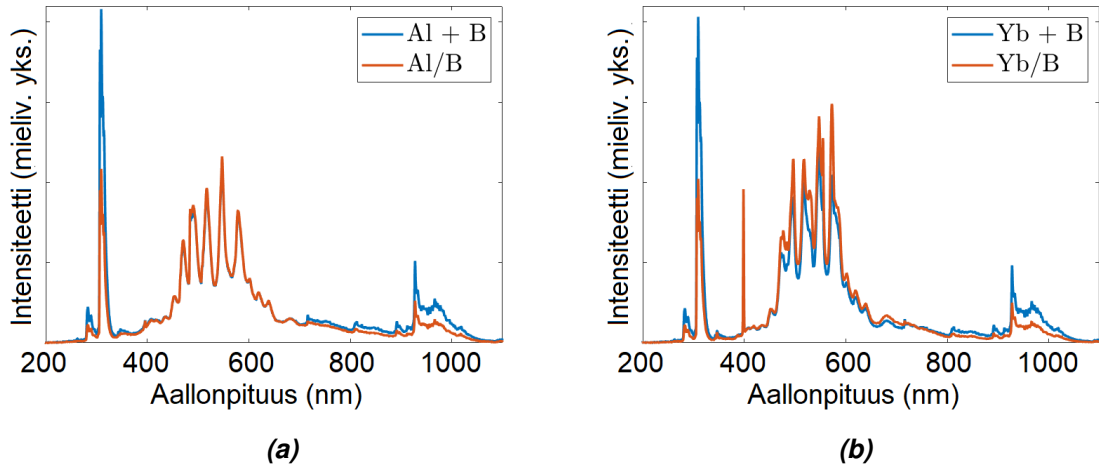


Kuva 6.12. Piilähtöaineella tehtyjen ajojen mittapisteet. Sadan kuvan keskiarvo käyttäen suodatinta 1.

Tyypillinen piidioksidin spektri jo on esitetty kuvassa 6.11 a. Intensiteetit vaihtelivat varsin paljon eri mittauskohdissa, kuten on odotettua. Havaitun jakauman muoto kuitenkin vaihteli varsin vähän. Syvempi analyysi piidioksidimittauksista on esitelty seuraavassa luvussa.

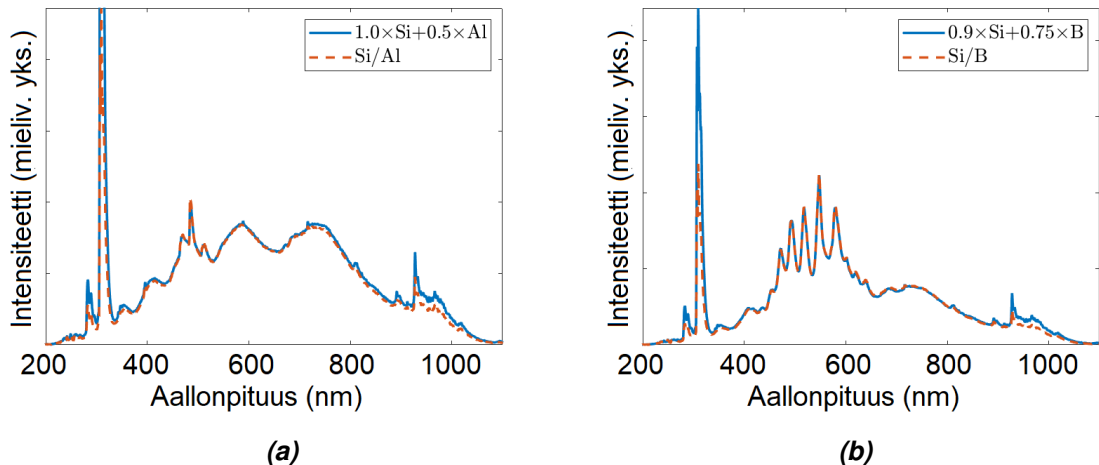
Usean komponentin ajot

Usean komponentin ajoja voidaan analysoida komponenttien keskinäisen vaikutuksen selvittämiseksi. Oleellisena kysymyksenä on se, voiko usean komponentin spektrin muodostaa yksittäisten spektrien summasta. Spektrejä vertailtaessa havaittiin, että pienillä pitoisuuksille joitain spektrejä voidaan summata. Tästä esimerkkinä alumiini ja boori kuvassa 6.13 a. Huomaa, että OH - ja H_2O -piikkien sekä muiden liekin piirteiden intensiteetti on summatuissa spektreissä kaksinkertainen, sillä ne löytyvät molemmista yksittäisistä spektreistä. Ytterbiumin ja boorin tapauksessa niiden monikomponenttijaon spektri on intensiteetiltään suurempi kuin yksittäisten spektrien summa. Boorin lisääminen siirtää kiinteän ja kaasufaasin tasapainoa siten, että kaasufaasiin siirtyy enemmän ainetta. Tämä nähdään kuvassa 6.13 b.



Kuva 6.13. a) Alumiini/boori-ajo ja vastaava yksittäiskomponenttien summa. Nähdään, että monikomponenttiajon spektri vastaa hyvin yksittäisten komponenttien summaa. b) Ytterbium/boori-ajo ja vastaava summaspektri. Monikomponenttiajon intensiteetti on summaspektriä suurempi. Molemmissa tapauksissa käytetty virtauparametriä 1 ja mitta-pistettä 2.

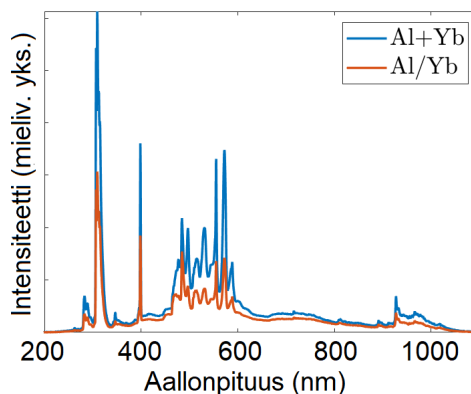
Suuremmilla pitoisuuksilla, etenkin piidioksidia sisältävissä ajoissa, tapahtuu pieniä muutoksia. Tämä johtunee piidioksidin suuresta määrästä, mikä aiheuttaa intensiteetin vaimenemista. Näin komponenttien suhteelliset voimakkuudet voivat hieman poiketa siitä, mitä spektrien yksinkertaisesta summasta voisi olettaa. Tämä on nähtävissä kuvassa 6.14 a ja b, joissa alumiinin ja boorin suhteellisia kertoimia on muutettu, jotta monikomponenttiajon spektri voidaan rekonstruoida.



Kuva 6.14. a) Piidioksidi/alumiini-ajo ja vastaava, skaalattu summaspektri. b) Piidioksidi/boori-ajo ja vastaava, skaalattu summaspektri. Molemmissa tapauksissa käytetty virtauparametriä 1 ja mitta-pistettä 1. Spektrit voidaan rekonstruoida sopivilla kertoimilla. Nähdään, ettei uusia piikkejä synny.

Kertoimia muutettiin, jotta nähdään, ettei uusia piikkejä synny. Lehtisen diplomityöstä [16] otetuista TEM-kuvista havaitaan alumiinioksidin ja piidioksidin olevan liekissä yksittäisinä aineina. Piidioksidin ja boorin ei tiedetä muodostavan yhdessä hiukkasia. On mahdollis-

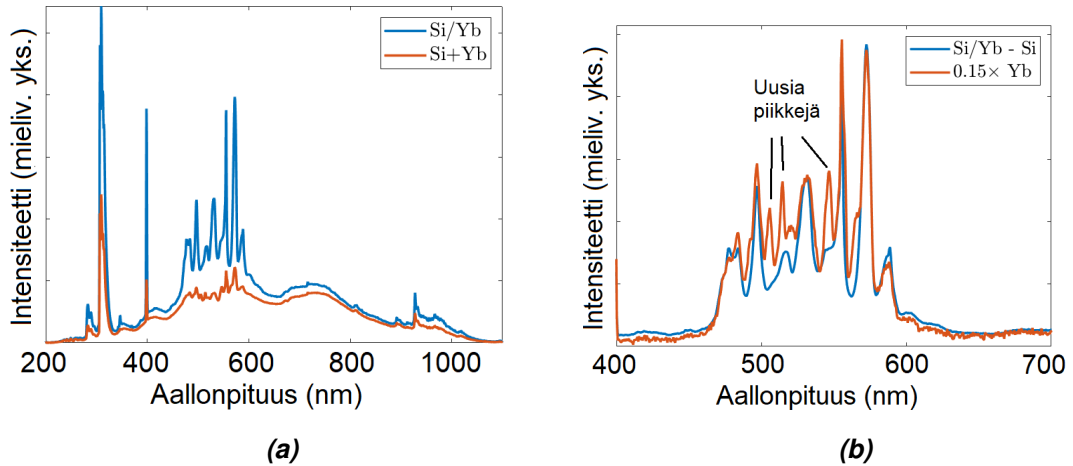
ta, että hieman alumiinin ja boorin kaasufaasista tiivistyy piidioksidhiukkasten pinnalle pienentäen niiden suhteellista intensiteettiä. Samassa diplomityössä todettiin alumiinin ja ytterbiumin muodostavan komponenttihiukkasia, jotka tunnistettiin EDS-analyysillä alumiinin ja ytterbiumin oksidien yhdistelmäksi. Alumiinin ja ytterbiumin monikomponenttispektri on esiteltyä kuvassa 6.15.



Kuva 6.15. Ytterbium/alumiini-ajo ja vastaava summaspektri mittapisteessä 1. Jatkuvan säteilyn intensiteetti on pienempi monikomponenttiaspektin verrattuna summatuun spektriin. Tämä on yllättävää, sillä massavirta molemmissa tapauksissa on sama. Kuvassa on käytetty virtausparametriä 2.

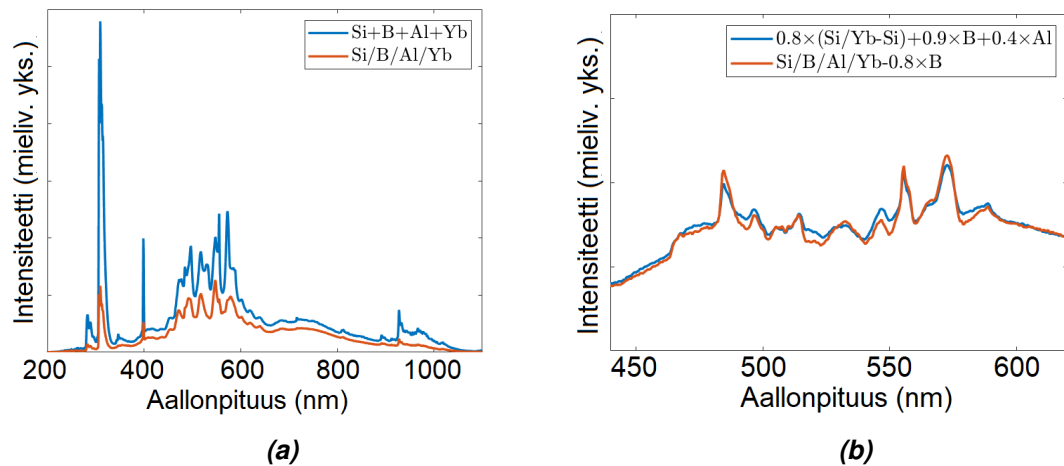
Nähdään, että summaspekttrin jatkuva säteily on intensiteetiltään suurempi kuin aineiden monikomponenttiaspektin. Tämä on yllättävää, sillä massavirta molemmissa on sama. Tämän perusteella olisi odotettavissa, että jatkuvan säteilyn intensiteetit olisivat yhtä suuret. Voisi olla, että intensiteetin pieneminen johtuu massan kasvusta johtuvasta lisääntyneestä ekstinktiosta. Tiedetään kuitenkin, että alumiini ja ytterbium muodostavat komposiittihiukkasia. On mahdollista, että näiden komponenttihiukkasten jakauma ja optiset ominaisuudet muuttuvat siten, että koko jakauman efektiivinen absorptiotehokkuus muuttuu. Tähän perehdytään lisää seuraavassa luvussa.

Edellä esiteltyissä spektreissä ei kyseisellä aallonpituusalueella havaita uusia piikkejä, mikä viittaa siihen, etteivät aineet reagoi kemiallisesti. Mikäli usean komponentin ajossa havaitaan piikkejä, joita ei havaita summatuissa spektreissä, on niiden täytynyt syntyä kemiallisten reaktioiden seurauksena. Tätä voidaan käyttää analysoimaan liekissä tapahtuvia prosessikulkua. Piidioksidin ja ytterbiumin spektriä ei voida muodostaa yksittäisten spektrien summana, vaan ne sen sijaan muodostavat uusia piikkejä. Tämä nähdään kuvasta 6.16 a-b. Näiden välillä voidaan siis päätellä tapahtuvan kemiallinen reaktio kaasufaasissa.



Kuva 6.16. a) Piidioksidi/ytterbium-ajo ja vastaava summaspektri. Kuvassa nähdään huomattavaa ytterbiumin piikkien vaimenemista. b) Monikomponenttispektrin ja pii-ajon spektrin erotus sekä ytterbium-ajon spektri. Nähdään, että uusia piikkejä syntyy, mikä viittaa uusien kemiallisten yhdisteiden syntyyn.

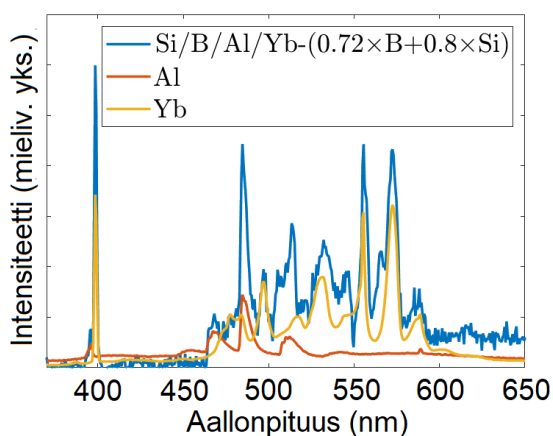
Kuvasta 6.17 a) nähdään, että kaikkia komponentteja sisältävän monikomponenttiajon intensiteetti on pienempi kuin yksittäisten komponenttien summa. Tämä viittaisi siihen, että komponentit vuorovaikuttavat toistensa prosessikulkuihin. Kaikkia komponentteja sisältävä ajo voidaan kuitenkin muodostaa likimääräisesti yksittäisistä spektreistä, mikäli piidioksidin ja ytterbium reaktio huomioidaan. Tämä nähdään kuvassa b. Spektressä ei ole havaittavissa uusia tuntemattomia piikkejä, vaan kaikki havaitut piirteet voidaan selittää, vaikkakin summattu spektri on karkeanlaatuinen.



Kuva 6.17. a) Kaikkia komponentteja sisältävä spektri ja kaikkien komponenttien summaspektri mittapisteessä 1. Nähdään, että monikomponenttiajon intensiteetti on pienempi. Erityisesti ytterbiumin piikit ovat vaimenneet huomattavasti. b) Monikomponenttiajon rekonstruktio. Kuvassa on etsitty sopivat kertoimet summaspektrille. Rekonstruktiota varten on huomioitu piin ja ytterbiumin muodostava yhdiste, eli summaspektrissä on käytetty pii/ytterbium-ajon ja pii-ajon erotusspektriä. Molemmissa kuvissa käytetty virtausparametriä 1.

Koska spektri voidaan rekonstruoida, saadaan tästä informaatiota prosessikulusta. Ytterbium ja pii reagoivat keskenään kaasufaasissa, kun taas boori ja alumiini eivät reagoi muiden komponenttien kanssa. Alumiini ja ytterbium todennäköisesti muodostavat edelleen komposiittihiukkasia. Tätä tukee tässä, kuten myös muissa ytterbiumin monikomponenttispektreissä havaittu kaasufaasin pieneneminen summaspektreihin verrattuna. Boorilla ei näytä olevan vaikutusta ytterbiumin spektrin intensiteettiin. Koska ytterbiumoksidin sulamispiste on korkea (2628 K), sen on todennäköisesti hankala nukleoitua ilman tiivistymisytimiä. Tämä johtuu siitä, ettei liekki riitä pitämään ytterbiumia nestemäisenä ja siirtymä kaasufaasista tulisi tapahtua härmistymällä suoraan kaasusta kiinteäksi. Tätä tukee myöhemmin esiteltävät TEM-kuvat, joissa ytterbium-residuaalit eivät ole pyöreitä vaan hieman kulmikkaan mallisia, mikä viittaisi vaillinaiseen sintrautumiseen. Muita aineita liittäessä ne voivat toimia tiivistymispintana ytterbiumille ja sen kaasufaasi pienenee tästä syystä. Tämä selittäisi ytterbiumin prosessikulkua lähtöaineesta lopulliseen kuituun. Piin ja ytterbiumin ajossa syntyville hiukkasille ei ole tehty tässä tai aiemmissa töissä kemiallista analyysiä, joten ytterbiumin nukleaatiota piistä syntyneiden hiukkasten pinnalle ei voida varmistaa. Koska boori ei muodosta liekissä hiukkasia, ei se voi siksi toimia ytterbiumille tiivistymisytimenä, eikä näin pienennä ytterbiumin intensiteettiä spektrissä. Tämä tukee edellisiä havaintoja siitä, että boori kulkisi kuitupreformille kaasumaisessa muodossa.

Monikomponenttispektreistä on myös mahdollista vähentää yksittäisen komponentin spektri. Kuvassa 6.17 a boorin havaitaan olevan kaikkia komponentteja sisältävässä spektrissä hyvin dominoiva. Mikäli tämän spektri vähennetään, voidaan muiden komponenttien spektrit paljastaa sen alta. Tämä kuitenkin luo spektriin huomattavaa kohinaa, mikä vaikeuttaa tarkan kvantitatiivisen analyysin suorittamista. Tämä on nähtävissä kuvasta 6.18.



Kuva 6.18. Kaikkien komponenttien monikomponenttiajo, josta vähennetty boorin ja piin spektri. Spektristä on havaittavissa yksittäisiä piikkejä, mutta erotuksen aiheuttama kohina vaikeuttaa kvantitatiivista analyysiä. Kuvassa käytetty mittapistettä 1 ja virtausparametriä 3.

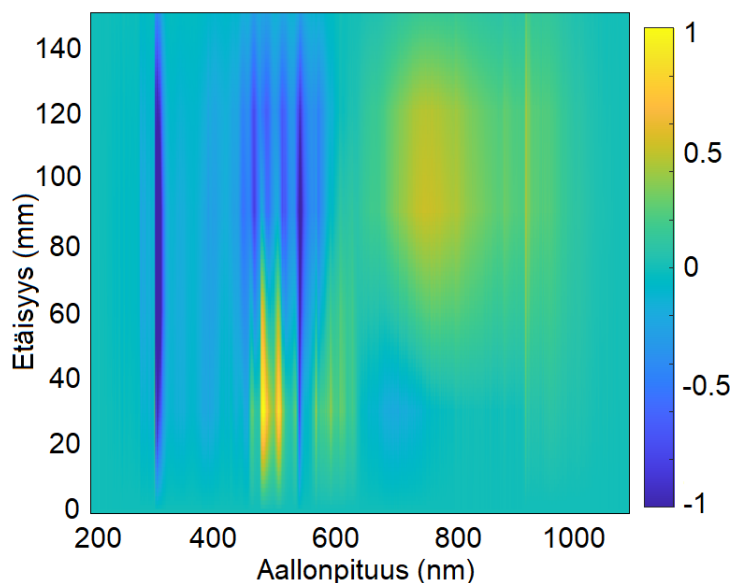
Koska pii ja ytterbium reagoivat muodostaen uusia piikkejä, ovat nämä havaittavissa kuvassa. Tämän lisäksi spektrejä ei voida vähentää täysin odotetulla tavalla ekstinktion ja

muun vaimenemisen takia, jolloin tulee etsiä sopivat kertoimet spektriirteiden paljastamiseksi. Tämä vaikeuttaa entisestään kvantitatiivista analyysiä realistisen ajon tapauksessa.

Yleiskuva spektrin kehityksestä liekin matkalla

Koska mittauksia on paljon ja koska niiden laadullista kehitystä on vaikea selittää, katsottiin seuraava käsittely hyödylliseksi.

Monikomponenttiajosta tehtiin lisäksi ajo, josta otettiin kuusi mittausta eri kohdista. Liekissä on booria, piitä, alumiinia sekä ytterbiumia. Eri kohdista liekkiä mitatun spektrin intensiteetit ovat eri suuria, sillä liekin kirkkaus vaihtelee. Spektriirteiden kehityksen ymmärtämiseksi jokaista mittapistettä verrattiin alkupisteeseen. Ensin alkupiste skaalattiin vastaamaan verrattavan mittapisteen intensiteettiä ja sitten laskettiin näiden erotus. Näin pyritään visualisoimaan spektrin kehitystä verrattuna alkupisteeseen. Skaalaus tehtiin siten, että molempien taajuuskorjaamattomien spektrien alle jäävä pinta-ala on sama. Tämän lisäksi kaikkien mittapisteen välit interpoloitiin lineaarisesti. Muutokset skaalattiin välille $[-1, 1]$. Näin syntynyt kuva on esitetty kuvassa 6.19.



Kuva 6.19. Muutokset spektrissä liekin keskilinjalla. Nähdään, että jatkuvan säteilyn intensiteetti noin 800 nm alueella kasvaa. 500 nm alueen piikit ensin kasvavat ja sitten pienenevät. Tällä alueella liekin loppupäässä havaittavat siniset alueet johtunevat piikkien häviämisestä. OH-piikit pienenevät kun taas H_2O -piikit kasvavat. Muutokset on skaalattu välille ± 1 .

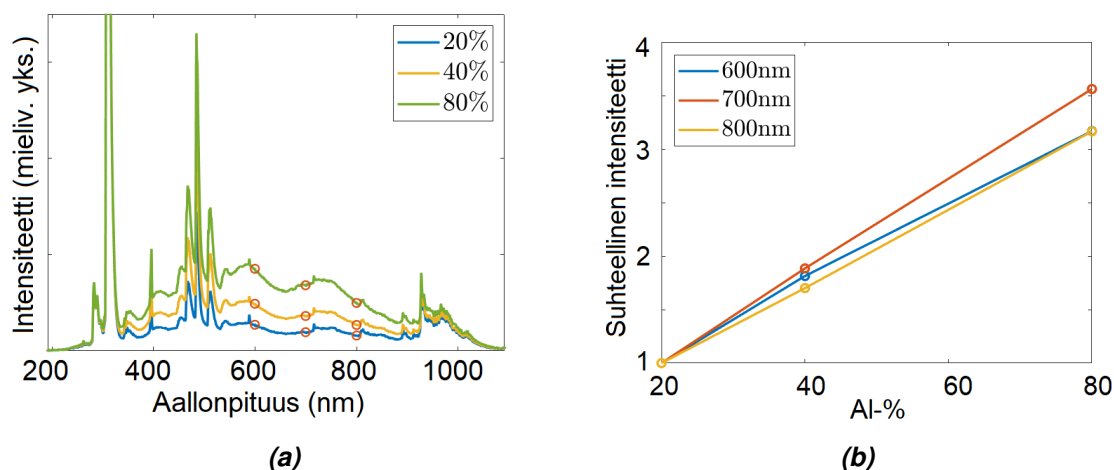
Tarkasteltaessa aallonpituusaluetta 700-900 nm havaitaan, että jatkuvan säteilyn intensiteetti kasvaa ja se alkaa jäähtymisen aiheuttaman punasiirtymän takia painottua enemmän pitkille aallonpituuksille. OH-viiva 300 nm alueella pienenee merkittävästi suhteessa muihin piirteisiin, mutta sen katoaminen on sen suuren intensiteetin vuoksi ylikorostunut. Todellisuudessa OH:ta on havaittavissa koko liekin matkalta. H_2O :ta syntyy lisää

ja tämä on havaittavissa n. 930 nm alueella. Kaasufaasin piikit 500 nm alueella ensin kasvavat ja sitten pienenevät. Piikkien intensiteetti on lämpötilariippuvainen ja siksi intensiteetti kasvaa liekin kuumimmista osista. Kaasufaasi voi lisäksi siirtyä kiinteään faasiin jolloin piikkien intensiteetti luonnollisesti pienenee loppua kohden. Taustan painottuminen pidemmille aallonpituuksille voi myös korostaa tätä efektiä, sillä tausta on tällöin pienempi 500 nm alueella. 555 nm alueella oleva ytterbiumin piikki pienenee merkittävästi alkuvaiheesta.

On huomionarvoista, että merkittävien uusien piikkien syntymistä ei havaita liekin matkalla, ainoastaan piikkien keskinäiset suhteet hieman muuttuvat. Tämä kertoo siitä, että kemialliset reaktiot tapahtuvat hyvin nopeasti, eikä niitä pystytä havaitsemaan rajallisen spatiaaliresoluution vuoksi. Gaydon [45, s. 6, 202] on laskenut tyypillisten reaktioiden tapahtuvan liekeissä noin 0,02 mm pitkällä matkalla, joka on huomattavasti pienempi kuin mitä spektrometrin spatiaaliresoluutio on.

Massavirran vaikutus

Massavirran vaikutusta alumiinilähtöaineen spektriin on esitelty kuvassa 6.20. Nähdään, että suuremmilla massavirroilla havaitun spektrin intensiteetti kasvaa. Kyseiset spektrit on mitattu mittapisteessä 1, mutta vastaava trendi on havaittavissa myös mittapisteessä 2. Olettaen, että massavirta ei oleellisesti muuta säteilevien hiukkasten lämpötilaa, ovat samasta mittapisteestä mitattujen spektrien yksittäiset pisteet verrannollisia. Nähdään, että tämä intensiteetin kasvu on likimain lineaarista. Tämä käy järkeen, sillä kiinteään faasiin tulee suuremman massavirran myötä enemmän hiukkasia.



Kuva 6.20. a,b) Massavirran vaikutus alumiinilähtöaineen spektriin mittapisteessä 2. Nähdään, että intensiteetti kasvaa likimain lineaarisesti. Pientä poikkeamaa on havaittavissa eri aallonpituuksien kohdalla, mikä voi johtua muutoksista lämpötilassa ja muutoksista hiukkasjakaumissa. Intensiteetti ei myöskään kasva täysin odotetulla tavalla massavirran funktiona. Massavirran tuplaaminen ei tuplaa havaittua intensiteettiä, mikä voi viitata muutokseen hiukkasjakaumassa.

Vaikka virtausparametri tuplataan, ei intensiteetti muutu täysin kaksinkertaiseksi. Tämä

voi johtua muutoksesta hiukkasjakaumassa. Mikäli hiukkasjakauma pysyy samanlaisena, voidaan yhtälön 5.12 mukaan sanoa, että intensiteetin tulisi olla suoraan verrannollinen massaan. Tällöin suhteutettu kulmakerroin tulisi olla 1 ja näin massavirran tuplaaminen kaksinkertaistaisi myös intensiteetin. Koska näin ei ole, voidaan havaita, että hiukkasjakaumassa on muutosta. Tämä havaitaan myöhemmin TEM-kuvia analysoitaessa.

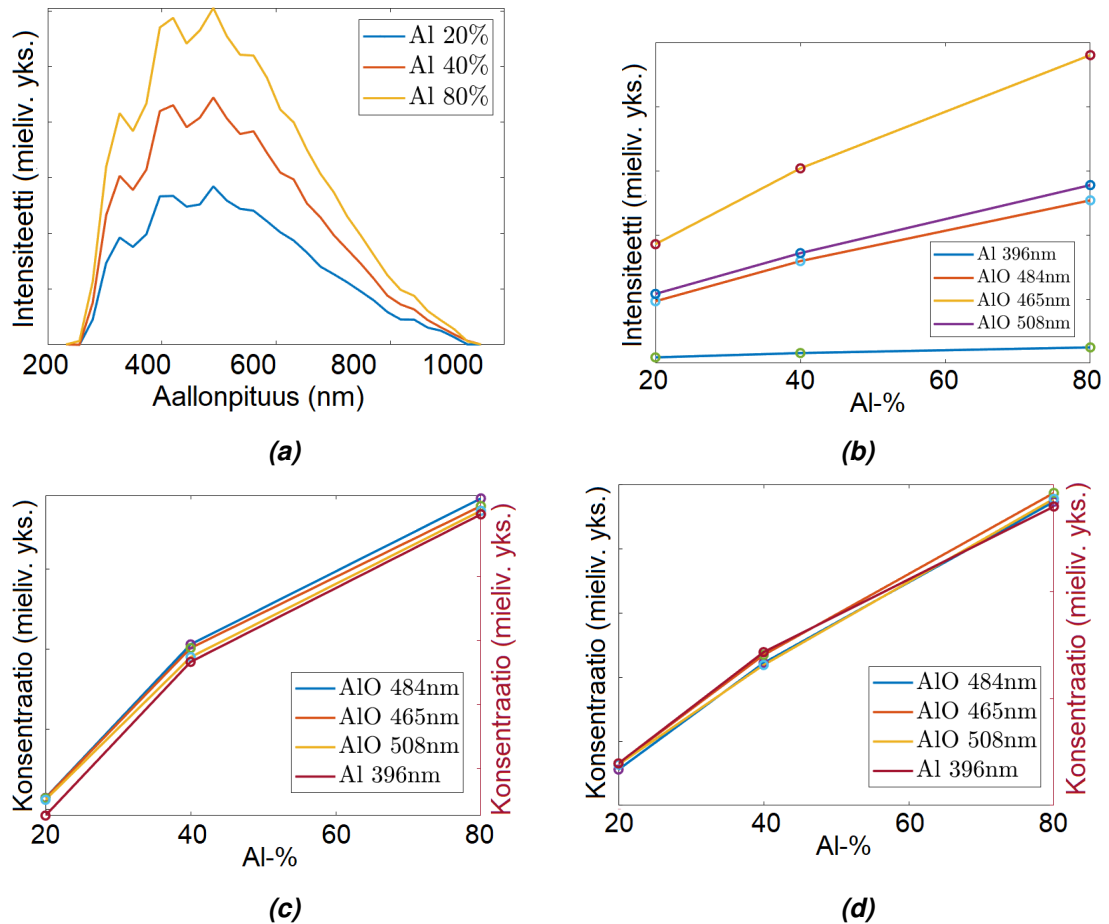
Alumiiniyhdisteiden kaasufaasin pitoisuus

Tutkitaan seuraavaksi kaasufaasin pitoisuutta massavirran funktiona. Kuvassa 6.11 c on nähtävissä atomaarisen alumiinin sekä alumiinimonoksidin emissiopiikkejä. Nämä osuvat 396 nm, 465 nm, 484 nm ja 508 nm kohdille. Todellisuudessa piikit koostuvat useista eri rotaatiotilojen muutoksista johtuvista piikeistä. Spektrometrin resoluutio ei riitä erottamaan yksittäisiä piikkejä ja siksi nämä nähdään spektrissä yksittäisinä leveinä piikkeinä. Jokaiselle näistä piikeistä on määritetty kirjallisuudessa rotaatiottomat Einsteinin kertoimet. Nämä on esitelty taulukossa 6.3.

Taulukko 6.3. Alumiinin ja alumiinimonoksidin Einsteinin kertoimet ja transitioiden energiat. Alumiinimonoksidille lähteenä on artikkeli [63] ja alumiinille [64].

	E_1 (eV)	E_2 (eV)	E_3 (eV)	A_1	A_2	A_3
Al	3,133433	3,128802	3,142695	$1,48 \cdot 10^8$	$9,85 \cdot 10^7$	$4,99 \cdot 10^7$
AIO	2,559760	2,547095	2,536295	$5,299 \cdot 10^6$	$7,031 \cdot 10^6$	$7,050 \cdot 10^6$
AIO	2,666620	2,653035	2,640299	$15,950 \cdot 10^6$	$7,748 \cdot 10^6$	$3,486 \cdot 10^6$
AIO	2,440288	2,429396	2,419328	$4,735 \cdot 10^6$	$6,762 \cdot 10^6$	$7,397 \cdot 10^6$

Nämä voidaan syöttää yhtälöön 3.4, jotta yksittäisen piikin intensiteetti voidaan määrittää. Yhtälössä käytetyt energiat on esitelty myös taulukossa 6.3 ja näistä on laskettu energiamuutokset ΔE Boltzmannin termiä varten. Tätä termiä varten tarvitaan efektiivinen lämpötila, jonka valintaa käsitellään hieman myöhemmin. Koska spektrimittaukset on tehty samassa kohtaa liekkiä, voidaan olettaa, että niiden lämpötilat ovat likimain samat. Oletuksena siis on, ettei suurempi massavirta merkittävästi muuta liekin kaasufaasin lämpötilaa. Energiamuutokset lasketaan suhteessa energian perustilaan, eli energiat vastaavat muutoksia (0,0), (1,0), (2,0) ja (3,0), riippuen mikä on lähtötila kunkin piikin tapauksessa. Tätä teoreettista intensiteettiä voidaan verrata piikkien kokeellisesti määritettyyn intensiteettiin pitoisuuden määrittämiseksi. Koska piikit ovat levenneitä, tulee piikeistä määrittää pinta-ala. Spektristä on vähennetty tausta yksinkertaisella lineaarisella sovitteella. Kuvassa 6.21 a on esitetty piikit taustan vähennyksen jälkeen. Koska pinta-ala riippuu integraatioalueesta, kaikkien piikkien integrointiväli on sama. Saadaan kuvassa b esitellyt kuvaajat virtausparametrin funktiona. Kun nämä jaetaan lasketulla teoreettisella intensiteetillä, saadaan perustilan populaatio. Tämä on verrannollinen kaasufaasin pitoisuuteen, joka on esitelty kuvassa c ja d.



Kuva 6.21. a) Esimerkki alumiinimonoksidin piikin intensiteetistä eri massavirroilla. Spektreistä on vähennetty tausta lineaarisella sovitteella. b) Eri piikkien integroitu pinta-ala massavirran funktiona. Nähdään, että piikkien trendit ovat samankaltaisia, mutta eri piikkien piikkien intensiteetit poikkeavat toisistaan. c,d) Intensiteeteistä lasketut pitoisuudet massavirran funktiona. Käytetyt mittapisteet ovat järjestyksessä 1 ja 2.

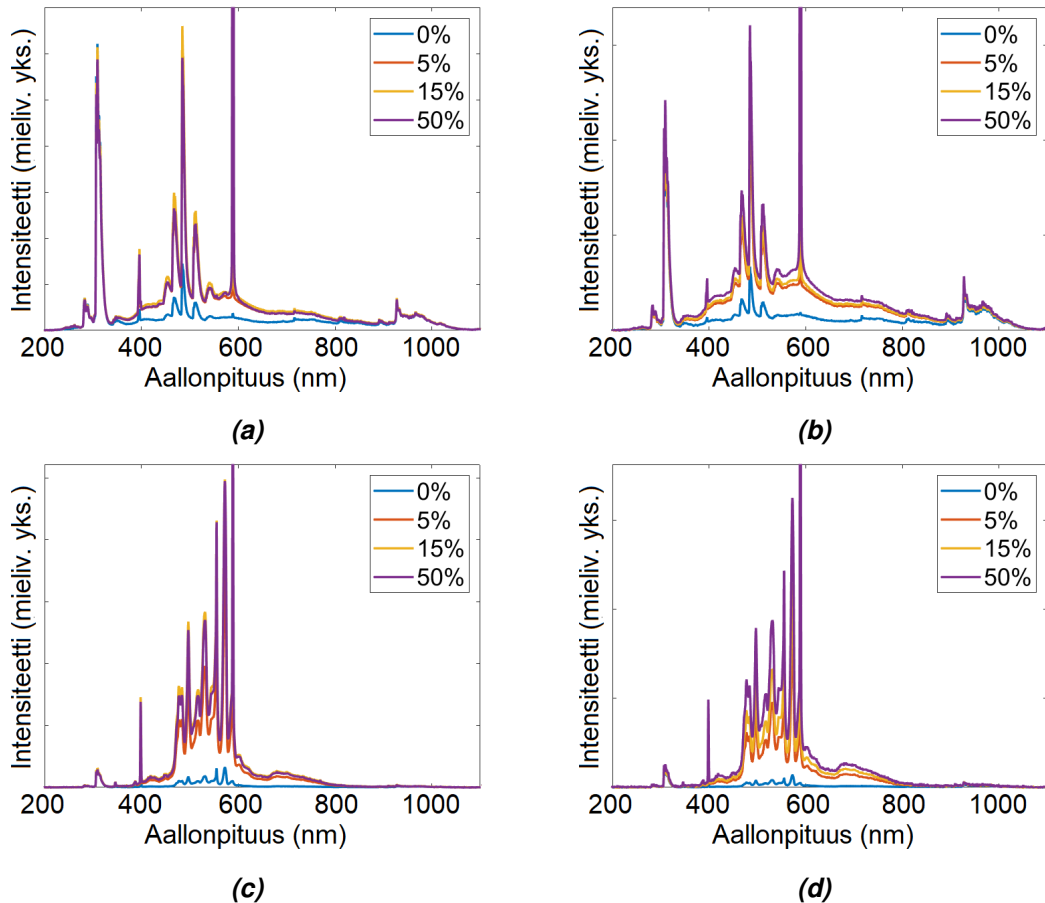
Nähdään, että lasketut alumiinioksidin pitoisuudet ovat hyvässä sopusoinnussa pitoisuuden osalta ja omaavat näin samanlaisen riippuvuuden virtausparametristä. Mainittavaa on, että efektiivinen lämpötila on tässä 6000 K. Tällä lämpötilalla pitoisuudet saadaan vastaamaan, eli tämä on lämpötila, joka vastaa piikkien suhteellisista intensiteeteistä laskettua arvoa. Tarkastellaan seuraavaksi tätä efektiivistä lämpötilaa. Tiedetään, että piikkien intensiteetti liittyy virittyneiden tilojen populaatioon, eli tätä kautta lämpötilaan. Käytämällä yhtälöä 3.4 kuitenkin oletetaan, ettei transiitodennäköisyydellä ole muuta riippuvuutta esimerkiksi paineesta. Todellisuudessa liekissä tapahtuu törmäyksiä jotka voivat aiheuttaa vaikuttaa transiitodennäköisyyteen ja näin ollen Einsteinin kertoimet itsessään voivat muuttua. Tämän vaikutusta voidaan arvioida tarkastelemalla kyseisten viritystilojen elinikää. Koska Einsteinin kerroin A_{ij} kuvaa transition todennäköisyyttä, liittyy sen käänteisluku $1/A_{ij}$ kyseisen viritystilan elinikään. Gaydonin mukaan molekyylien tyypillinen törmäystaajuus liekissä on suuruusluokkaa 10^9 1/s, eli yksittäinen törmäys tapahtuu 10^{-9} sekunnin välein [45, s.76]. Taulukossa 6.3 annetuista Einsteinin kertoimista voidaan laskea kyseisten viritystilojen eliniät ja saadaan, että ne ovat luokkaa 10^{-9} - 10^{-7} sekuntia.

Näin ollen viritystila voi kokea jopa 100 törmäystä ennen transition tapahtumista ja viritystila voi purkautua törmäyksiä seurauksena eri reittejä. Tämä voi vääristää kaasufaasin emissiointensiteettiä vaadittavaa efektiivistä lämpötilaa. Vastaavasti atomaariselle oksidille tulee valita lämpötila. Tätä ei voida määrittää mitatusta spektridatasta ja siksi sille on käytetty myös arvoa 6000 K. Nähdään, että myös alumiinin riippuvuus virtausparametristä on hyvin samankaltainen kuin alumiinioksidin. Laskettu pitoisuus on riippuvainen laskentaan käytetystä lämpötilasta eikä näiden suhteellista pitoisuutta voida määrittää. Mainittavaa on, että alumiinin käyttäytyminen virtausparametrin funktiona ei merkittävästi muutu lämpötilaa muuttaessa. Sitä voidaan siis pitää laadullisesti oikeana. Nähdään, että mittapisteessä 2 virtausparametria kasvattaessa kaasufaasin pitoisuus kasvaa likimain lineaarisesti. Mittapisteessä 1 riippuvuus pitoisuudesta ei ole täysin lineaarinen. Tämä tarkoittaa, että lähtöaineen höyrystyminen suurilla pitoisuuksilla vaatii aikaa eikä se liekin alkupäässä ole vielä kerennyt tapahtua täysin.

EHA

Kuten toisessa luvussa käsiteltiin, LFS-prosessissa voi syntyä suuria residuaalihiukkasia. Näitä havaitaan alumiinille ja ytterbiumille. EHA:n, eli 2-etyyliheksaanihapon avulla nämä residuaalihiukkaset voidaan hajottaa pienemmiksi ja näin kaasu-hiukkasmuuntumaa voidaan priorisoida hiukkasmuodostusprosessina. Alumiini ja ytterbiumin spektrejä eri EHA-pitoisuuksilla on esitelty kuvassa 6.22.

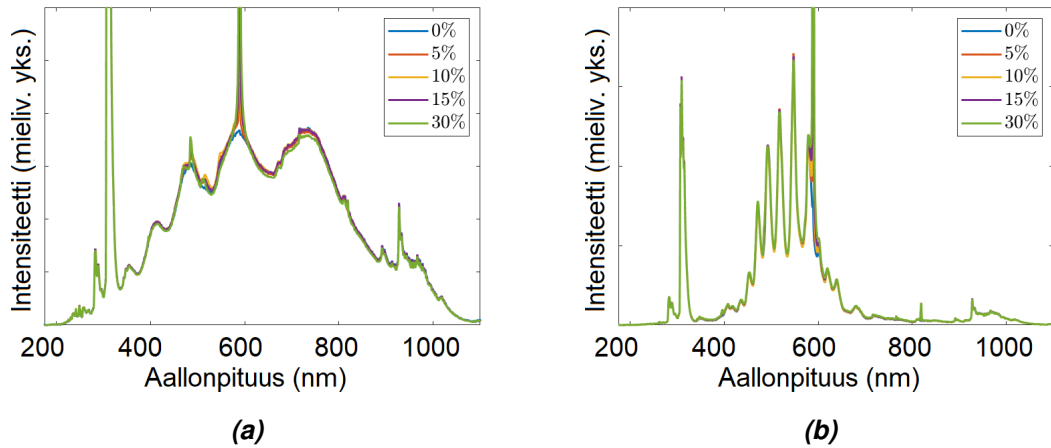
Nähdään, että EHA nostaa taustasäteilyn intensiteettiä jo pienellä määrällä EHA:aa. Saturaatiopiste saavutetaan jo alhaisella viiden prosentin pitoisuudella. Käyttäytyminen liekin eri osissa on hieman poikkeava. Suurin intensiteetti alkupisteessä saavutetaan 15 % pitoisuudella, kun taas myöhemmässä 50 %:lla. Tämä implikoi, että EHA:n prosessi ei ole välitön, vaan reaktio EHA:n kanssa kestää hetken. Tämän voi johtua EHA:n aiheuttamista mikroräjähdyksistä residuaalihiukkasissa, joita on käsitelty esimerkiksi artikkelissa [65]. Artikkelissa on tutkittu EHA:n reaktiota liekissä ja havaittiin, että sen reaktiot tapahtuvat hitaasti liekin edetessä poiketen kemiallisista reaktioista, jotka tapahtuvat hyvin nopeasti. Suuremmilla pitoisuuksilla tämä reaktio on hitaampi ja siksi suurin intensiteetti alkupisteessä tapahtuu pienemmällä pitoisuudella. Saturaatiopisteen jälkeen tapahtuva intensiteetin kasvu mittapisteessä 2 voi johtua pienestä lämpötilan kasvusta, joka tiedetään tapahtuvan.



Kuva 6.22. a,b) Alumiiniajon spektri eri EHA:n pitoisuuksilla. c,d) EHA:n vaikutus vastaavasti ytterbiumille. Nähdään, että molemmissa tapauksissa EHA nostaa spektrin intensiteettiä. Molemmissa tapauksissa mittapiste 1 on esiteltyä vasemmalla ja mittapiste 2 oikealla. Alumiinille on käytetty pienempää virtausta.

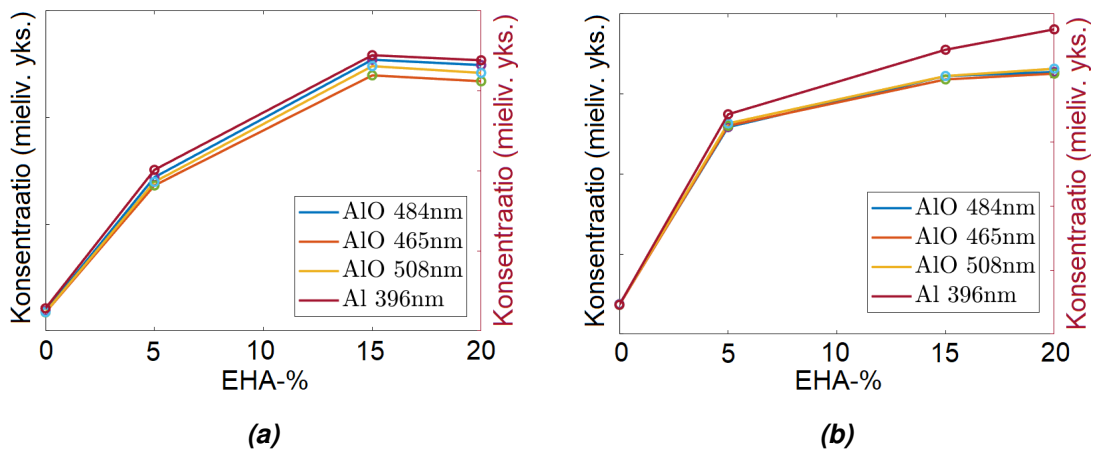
Taustasäteilyn intensiteetin kasvulle voi ylipäättään olla useita syitä. Tiedetään, että EHA lämmittää liekkiä. Jotta tämän vaikutus voidaan ottaa huomioon, mitattiin EHA:n vaikutusta sekä piin että boorin spektriin. Nämä on esitelty kuvassa 6.23.

Nähdään, ettei EHA:lla ole vaikutusta näiden spektriin millään EHA:n pitoisuudella mittapisteessä 1. Näin ollen lämpötilan vaikutus voidaan poissulkea syynä intensiteetin kasvuun. Spektrejä ole esitelty tässä, mutta mainittakoon, että mittapisteessä 2 on havaittavissa hyvin pientä intensiteetin kasvua, samoin kun alumiinin ja ytterbiumin tapauksessa. Tämä ei kuitenkaan ole merkittävää, sillä on selvää, ettei alumiinille ja ytterbiumille havaittu intensiteetin kasvu johdu tästä. Piiajo sisältää lähinnä pieniä hiukkasia, eikä EHA vaikuta sen hiukkaskokojakaumaan. Boorin odotetaan liekissä lähestulkoon täysin kaasufaasissa. Tämä viittaisi siihen, että EHA:n spektrin intensiteettiä nostattava vaikutus johtuisi muutoksista hiukkasissa tai niiden kokojakaumassa. Intensiteettimuutos jatkuvassa säteilyssä ei siis johdu kaasufaasin muutoksista, vaikkakin suurempi määrä materiaalia saattaakin EHA:n vaikutuksesta päätyä kaasufaasiin. Tähän perehdytään lisää seuraavassa luvussa.



Kuva 6.23. a) Piiajon spektrit eri EHA:n pitoisuuksilla. b) Booriajon spektrit eri EHA:n pitoisuuksilla. Kummassakaan tapauksessa ei ole havaittavissa vaikutusta spektrin intensiteettiin. Molemmissa kuvissa käytetty mittapistettä 1.

Kaasufaasin pitoisuutta voidaan tutkia toistamalla alumiinioksidille tehdyt laskelmat eri EHA:n pitoisuuksilla. Nämä on esitetty kuvassa 6.24.



Kuva 6.24. a,b) Suurimassavirtaisen alumiiniajon piikkeistä lasketut pitoisuudet eri EHA-pitoisuuksilla. Kuvassa a on käytetty mittapistettä 1 ja kuvassa b mittapistettä 2. Nähdään, että kaasufaasin pitoisuus kasvaa EHA:n funktiona likimain samankaltaisesti atomaariselle alumiinille ja alumiinimonoksidille. 5 ja 15 % välillä saavutetaan saturaatiopiste, jossa kaasufaasin pitoisuus ei enää kasva EHA:aa lisättäessä.

Nähdään, että kaasufaasin pitoisuus kasvaa EHA:aa lisättäessä, mutta jossain 5-15 % välillä saavutetaan saturaatiopiste. Tässä pisteessä suurin osa residuaaleista on hajonnut, eikä EHA:n lisääminen enää vaikuta kaasufaasiin. Efektivisenä lämpötilana käytettiin $T = 5000 \text{ K}$ kaikille laskuille. Atomaarisen alumiinin pitoisuus verrattuna alumiinimonoksiidiin on jälleen joitain kertaluokkia pienempi, riippuen käytetystä lämpötilasta.

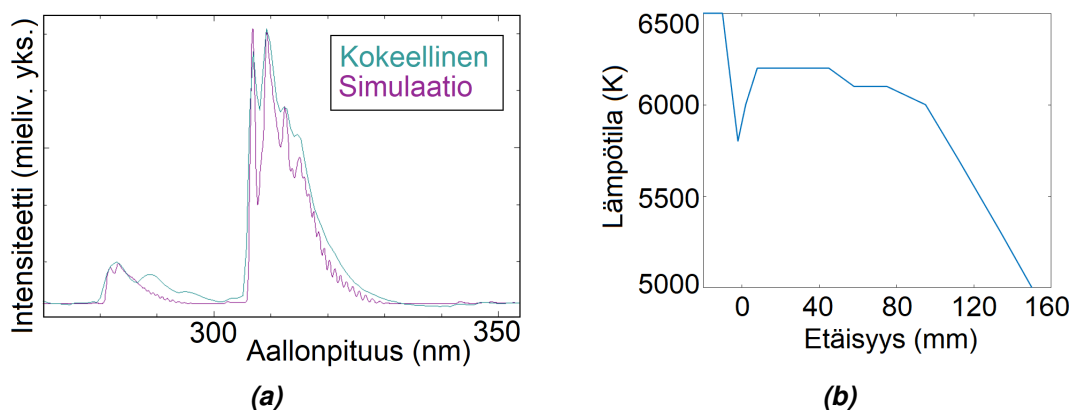
6.4 Piikkien analysointi

Seuraavassa osiossa tarkastellaan yksittäisissä spektreissä havaittavia piikkejä. Kuten aiemmassa teoriaosiossa esiteltiin, piikkien intensiteetit ovat riippuvaisia virittyneiden atomien ja molekyylien pitoisuuksista ja täten lämpötilasta. Tätä käytetään hyväksi pyrkimyksessä määrittää kaasufaasin lämpötilaa spektridatan pohjalta.

Kaasufaasin lämpötila OH-piikkeistä

Voisi olettaa, että emissiopiikkien analysointi niiden teoriaa koskevan käsittelyn pohjalta olisi yksinkertaista. Yhdeksi haasteeksi tulee spektrometrin spektraaliresoluutio. Yksittäiset piikit noudattavat lähtötilojen populaatioiden vuoksi yksinkertaista lämpötilariippuvuutta. Spektrometri ei kuitenkaan pysty erottamaan lähekkäin olevia piikkejä, vaan nähdään niiden keskinäinen konvoluutio. Tulee siis ensin mallintaa siirtymiä vastaavien piikkien intensiteettejä ja laskea jälkikäteen niiden konvoluutio. Tämä on mahdollista LIFBASE2-ohjelmiston avulla. Ohjelmistossa on joukko kokeellisiin mittauksiin perustuvia simulaatioita diatomisille molekyyille ja sen avulla on mahdollista tarkastella näiden molekyylien emissiopiikkien suhteellisia intensiteettejä.

Simulaatio tehdään muuttamalla mallinnusparametrejä, kunnes simuloitut piikit vastaavat mitattuja piikkejä. Mittatutana käytetään sekä paljasta happivetyliekkiä, että piidioksidimittauksia. Piidioksidimittaukset ovat tähän tarkoitukseen käteviä, sillä spektrejä mitattiin monta. OH-piikkien alueella on jonkin verran taustasäteilyä, mikä haittaa vertailua. Tämä vähennettiin sovittamalla taustaan kolmannen asteen polynomisovite, joka vähennettiin datasta. Kuvassa 6.25 a on dataan simulaatiolla tehty sovite. Lämpötilan arvioiminen tehtiin vertailemalla eri piikkien tai piikkijoukkojen suhteellisia korkeuksia.



Kuva 6.25. a) LIFBASE2-ohjelmistolla simuloitut piikit ja näiden lämpötilat. Simuloinnissa oletettiin terminen tasapaino. Tällä on mahdollista vaikuttaa spektrin muotoon muuttamalla molekyylin vibraationaalisten ja rotationaalisten tilojen lämpötiloja itsenäisesti. Lämpötila $T = 6000$ K vaaditaan karkeasti saamaan aikaan mitattu spektri. Lämpötilojen käytäytyminen on laadullisesti oikeanlaisia, mutta vaaditut lämpötilat epäfysikaalisia.

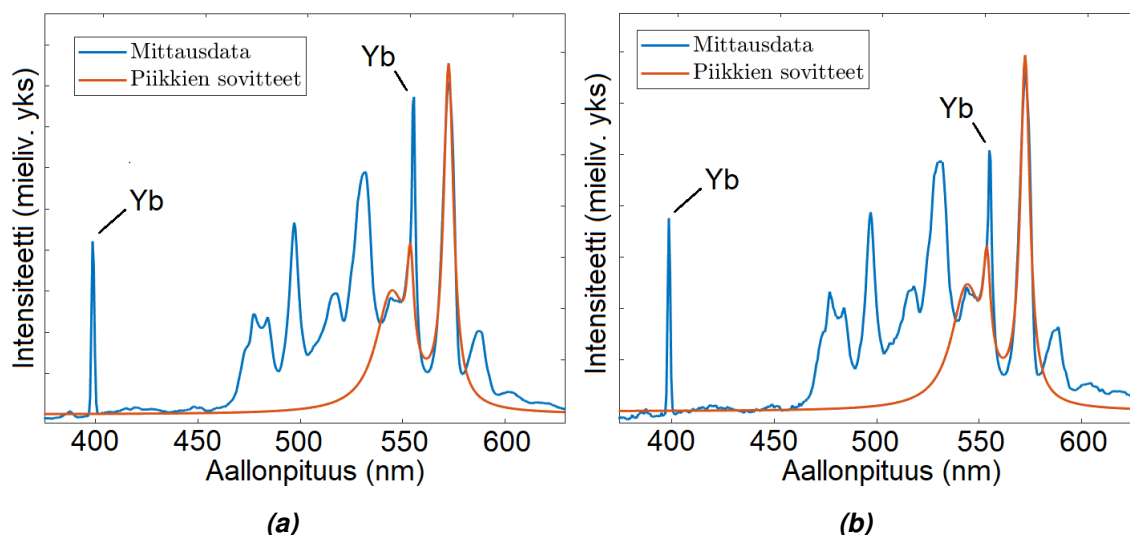
Vertaillaan seuraavaksi vibraatiovöitä (1,0), (0,0) ja (0,1). Jotta piikkejä (1,0) ja (0,0) vas-

taava suhteellinen piikkien intensiteetti saavutetaan, vaaditaan noin 6000 K lämpötila. Jos taas vertaillaan piikkejä (1,0) ja (0,1), saadaan lämpötilaksi noin 2700 ± 200 K, joka on hyvässä sopusoinnussa odotetun lämpötilan kanssa. Haasteena on se, että (0,1) piikkien intensiteetti on hyvin pieni. Esimerkiksi piidioksidin jatkuva säteily peittää sen lähes täysin alleen, eikä lämpötilan määrittäminen ole mahdollista. Tästä syystä lämpötilan määrittäminen (1,0) ja (0,1) piikkien suhteellisen intensiteetin avulla onnistuu ainoastaan paljaan liekin spektristä. Jopa metanolin läsnäolo tuo OH-piikkien alle taustaa, joka sekoittaa lämpötilojen tarkkaa määrittämistä. Piikeille (1,0) ja (0,0) vaaditut lämpötilat on esitetty kuvassa 6.25 b. Huomataan, että vaaditut lämpötilat riippuvat mittauspisteen sijainnista ja että laadullisesti lämpötilojen käyttäytyminen on järkevä. Nämä arviot lämpötilasta eivät kuitenkaan ole fysikaalisesti perusteltuja. Ne ovat yli tuplasti odotetun arvon happiveytyliekin lasketulle adiabaattiselle lämpötilalle. Yhtenä syynä voi olla liekin itseisabsorptio. Liekin radiaalisesti uloimmat osat ovat kylmempien OH-molekyylien miehittämiä. Tällöin liekin keskiosilta tulevien kuumien OH-molekyylien emittoima säteily absorboituu kylmiin OH-molekyyleihin vääristäen suhteellisia intensiteettejä. Liekin turbulenssi voi lisätä tätä efektiä. Turbulenssin takia liekin lämpötila on jakautunut epätasaisesti, mikä johtaa siihen, että perustilassa olevia molekyylejä voi löytyä merkittävästi myös liekin sisältä yksittäisinä saarekkeina.

Gaydon [45, s. 9, 144] on huomauttanut, että OH-molekyylien muoto ja täten niistä laskettu lämpötila voi poiketa huomattavasti itseisabsorption vaikutuksesta. Spektrometrin näköikkunan vaikutusta yritettiin korjata laskemalla mittausdatasta Abel-inversio, mutta korjauksen jälkeenkään saadut lämpötilat eivät olleet fysikaalisia. Huomioitavaa on, ettei Abel-inversio huomioi itseisabsorptiota, vaan ainoastaan tilanteen geometrian vaikutuksen. On siis mahdollista, että poikkeama johtuu itseisabsorptiosta. Merkittävää on myös, että vastaavanlaisia korkeita lämpötiloja on havaittu propaaniliekille artikkeleissa Burkert et al. [62] ja Broida et al. [66]. Lämpötilat ovat vastaavassa järjestyksessä 6700 K ja 9000 K. Jälkimmäisessä artikkelissa suhtaudutaan lämpötilaan hyvin joustavasti ja sen ajatellaan kuvaavan rotaatio-/vibraatiotilojen lämpötilaa, ei niinkään liekin kaasufaasin termodynaamista lämpötilaa. Fysikaalista selitystä tälle ei tarjota.

Lämpötila ytterbiumin piikeistä

Kaasufaasin lämpötilaa voidaan pyrkiä määrittämään myös ytterbiumin avulla. Kaksi atomaarisen ytterbiumin piikkiä osuu mitta-alueelle. Näiden suhteellista intensiteettiä yritetään käyttää eräänlaisena lämpömittarina. NIST:n LIBS-databasen mukaan [67] ytterbiumin 398 nm ja 555 nm kohdalla olevien piikkien suhteellinen korkeus on lämpötilariippuvainen. Korkeissa lämpötiloissa 398 nm piikki on huomattavasti korkeampi kuin 555 nm, kun taas matalissa lämpötiloissa piikit ovat noin saman korkuisia, tai riittävän matalassa lämpötilassa 555 nm piikki voi olla jopa korkeampi kuin 398 nm. Kuvassa 6.26 on esiteltynä piikkeihin tehdyt sovitteet.



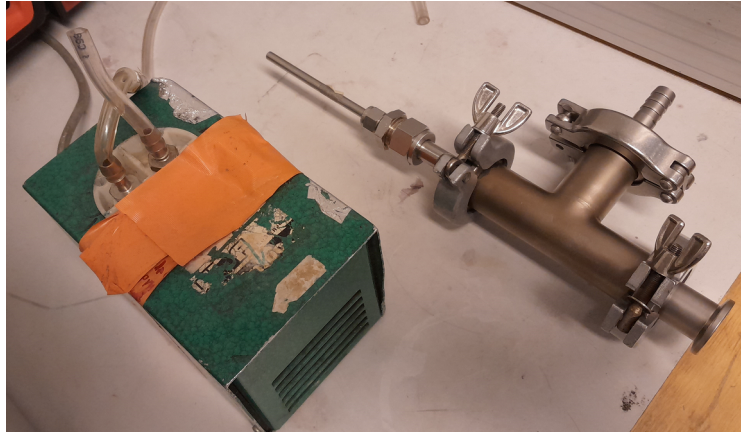
Kuva 6.26. a,b) Ytterbiumin dataan tehdyt karkeat sovitteet piikeille. Molemmissa kuvissa on käytetty virtausparametria 3 ja mittapisteet ovat järjestyksessä 1 ja 2. Atomaarisen ytterbiumin kyljessä on toinen atomaarisen ytterbiumin piikki, johon on tehty myös sovitte. Lämpötilamääritys tehtiin sekä tämän piikin kanssa, että ilman sitä. Nähdään, että sovitteen yli jäävä atomaarisen oksidin piikki on pienempi mittapisteessä 2.

Mittadatasta on poistettu taustakohina mielivaltaisella Planckin lain mukaisella soviteella ja molekyylien piikkeihin on tehty karkeat, gaussiset sovitteet MATLABilla. Vaikka piikkeihin tehdyt sovitteet ovat hyvin karkeita, on niistä mahdollista päätellä atomaaristen piikkien laadullista käyttäytymistä. Atomaarinen piikki on täten tämän soviteen ylitse jäävä korkea, sininen piikki. Nähdään, että 398 nm ja 555 nm piikit ovat likimain yhtä suuria, kun taas jälkimmäisessä mittapisteessä 398 nm piikki on huomattavasti pienempi. Mittapisteessä 1 vaaditaan noin 0,155 eV lämpöenergia selittämään piikkien ero, kun taas mittapisteessä 2 vaaditaan 0,18 eV. Nämä vastaavat noin 1800 K ja 2100 K lämpötiloja. Mittapisteiden lokaatiot ovat nyt siis $x = 35$ mm ja $x = 82$ mm. Mielenkiintoista on, että kuvan 2.6 malli ennustaa lämpötilan olevan noin 2200 K liekin puolivälillä. Tämä vastaa likimain tässä lasketuja arvoja. Spektridata kuitenkin ennustaa, että lämpötila pisteessä 2 on korkeampi kuin pisteessä 1, mikä on ristiriidassa mallin kanssa. Vastaava trendi näkyi kaikilla muillakin parametrien arvoilla. Tämä voi johtua siitä, että atomaarisen piikin kyljessä on havaittavissa toinen piikki, jolla on mahdollisesti oma lämpötilariippuvuutensa. Spektrometrin resoluutio ei pysty erottamaan näitä ja datassa havaitaan kahden piikin monimutkainen konvoluutio, joka sekoittaa havaitun piikin lämpötilariippuvuutta. Toisaalta on mahdollista, että ytterbiumin eri tasojen virittyminen termisesti ei noudata odotettua lämpötilariippuvuutta johtuen muun muassa liekin turbulenssista.

6.5 Lämpäysyalektronimikroskopiamittaukset

Spektrimittauksen lisäksi kerättiin näytteitä lämpäysyalektronimikroskopiamittauksia varten. Nämä ovat havainnollistavia EHA:n vaikutuksen havainnoimiseksi. Näytteet kerättiin vetokaapin poistokanavaan poratun reiän kautta. Reikään kiinnitettiin TEM-laitteisto eli alusta, johon

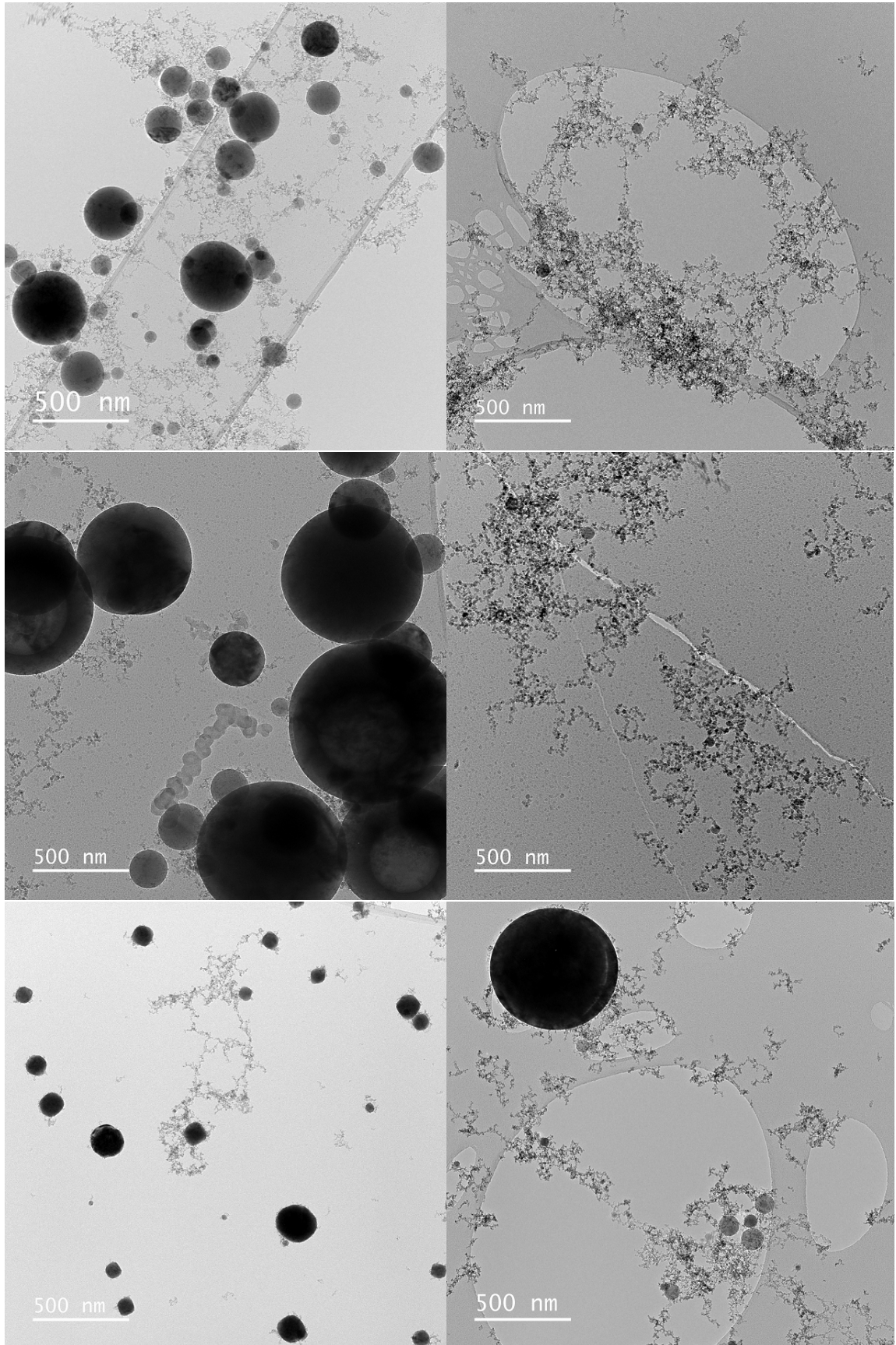
kiinnitetään TEM-grid ja pumppu, jolla tämän läpi imetään ilmaa. Pumpussa on kriittinen aukko, joka rajoittaa ilmavirran tiettyyn vakiovirtaukseen. Tässä tapauksessa teoreettinen virtaus oli 0,7 l/minuutissa ja tämä todettiin riittävän tarkaksi virtausmittarin avulla. Hiukkasia sisältävän ilman tulee virrata TEM-gridin läpi riittävän pitkään, jotta hiukkas tarttuvat siihen. Poistokanavasta tullut, hiukkasia sisältävä ilma laimennettiin Dekatin ejektorilaimentimella. Laitteisto on esitelty kuvassa 6.27.



Kuva 6.27. TEM-keräykseen käytetty laitteisto. Vasemmalla on pumppu ja oikealla TEM-keräyksen läpivirtauslaitteisto. Näytettä sisältävä ilma imetään sisään laitteiston yläosasta, eli T-mallisen laitteen "jalasta". Pumppu kytketään siis laitteiston vasemmalla puolella olevaan, ohuempaan putkeen.

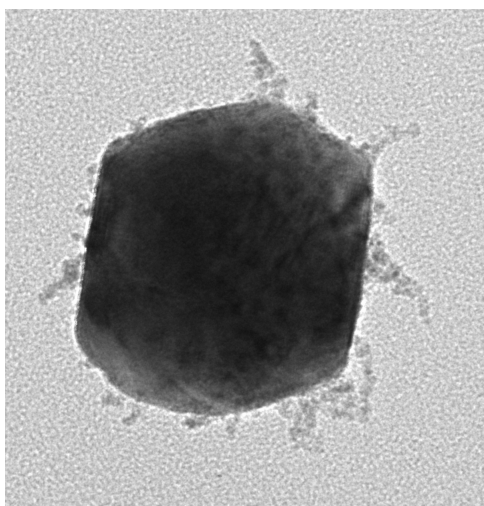
Keräysajoiksi valittiin 5 sekuntia ja 50 sekuntia. Eri mittausaikoja käytettiin, jotta voitiin varmistaa keräyksen onnistuminen. Mikroskopiaa tehtäessä todettiin 5 sekunnin keräysaika riittäväksi ja tällä keräysajalla keräytyjä näytteitä tutkittiin. Kuvat on esitetty kuvassa 6.28.

Esitellyt kuvat katsotaan edustaviksi otoksiksi kaikista kuvista. Kaikissa TEM-kuvissa oli myös kohtia, joista löytyi ainoastaan agglomeraatteja, mutta ainoastaan ilman EHA:aa tehdyissä ajoissa oli havaittavissa suuria residuaalihiukkasia. Tästä voidaan päätellä EHA:n hajottavan residuaaleja ja täten vaikuttavan hiukkaskokojakaumiin kuten on todettu Harran [20] artikkelissa ja muussa kirjallisuudessa EHA:aan liittyen.



Kuva 6.28. TEM-kuvat eri lähtöaineilla ja parametreilla tehdyistä ajoista. Vasemmalla esiteltynä ajot ilman EHA:aa ja oikealla ajot joissa 30 % EHA:aa. Lähtöaineet järjestyksessä ylhäältä alas ovat alumiini (parametri 1), alumiini (parametri 3) ja ytterbium (parametri 3). Kuvista on selvästi nähtävissä EHA:n residuaaleja hajottava vaikutus. Oikealla alhaalla on havaittavissa alumiinioksidin kontaminaatiota ytterbiumnäytteessä.

Mainittavaa on, että ytterbiumilla tehdystä ajosta löytyi suuria residuaalihiukkasia jopa EHA:aa sisältäville ajoille. TEM-analyysin ohessa on mahdollista tehdä energiadispersiivinen röntgenspektroskopia-analyysi (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS), jolla voidaan tunnistaa näytteen tietyssä kohdassa olevia alkuaineita. Analyysi voidaan tehdä joko yksittäiselle pisteelle, tai valitun viivan alkuainejakauma voidaan määrittää. Ytterbiumin näytteissä olevat suurikokoiset residuaalihiukkaset tunnistettiin EDS-analyysillä alumiiniksi. Pienemmät residuaalit tunnistettiin ytterbiumiksi, eli näyte sisälsi siis ytterbium-residuaaleja ja näiden lisäksi suuria alumiiniresiduaaleja. Ytterbiumilla tehty näyte oli ensimmäinen näyte, joka kerättiin alumiiniajosten jälkeen ja alumiiniresiduaalit ovat todennäköisesti päätyneet näytteeseen kontaminaationa. EDS-tunnisti alumiininäytteistä alumiinin ja hapen niin agglomeraateista kuin residuaalihiukkasistakin. Ytterbiumajon agglomeraateista tunnistettiin EDS-analyysillä ytterbium ja happi sekä jotain jäämiä alumiinista. Viiva-analyysillä tehty EDS-analyysi ytterbiumille paljasti alumiiniepäpuhtauden. Suurilla suurennoksilla sekä alumiinilla että ytterbiumilla on havaittavissa atomipaikoista johtuvaa diffraktiokuviota, mikä kertoo näin syntyneiden hiukkasten olevan kiteisiä rakenteita. Tarkennus yksittäisestä ytterbiumhiukkasesta on esitetty kuvassa 6.29.



Kuva 6.29. TEM-kuva ytterbiumoksidin residuaalihiukkasesta. Nähdään, etteivät ytterbiumlähtöaineen residuaalihiukkaset ole pyöreitä vaillinaisen sintrautumisen johdosta.

Havaitaan, etteivät ytterbiumhiukkaset ole täysin pyöreitä, vaan niissä on havaittavissa hieman neliskulmaisuutta. Vaikuttaisi siltä, ettei liekin lämpötila riitä sintraamaan ytterbiumoksidia. Tämä voi johtua siitä, että niiden sulamis- ja höyrystymispisteet (2628 K ja 4343 K) ovat hyvin korkeita, mikä heikentää niiden sintrautumista. Tällä voi olla myös vaikutusta ytterbiumin nukleoitumiseen, sillä liekin lämpötila ei riitä pitämään ytterbiumia nestemäisenä. Tällöin nukleaatio täytyy tapahtua härmistymisen kautta, suoraan kaasufaasista kiinteäksi. Tällöin toisten, nestemäisessä muodossa olevien aineiden lisääminen liekkiin voisi lisätä ytterbiumin nukleaatiota, mikä selittäisi ytterbiumia sisältävissä monikomponenttispektreissä havaittavat intensiteetti muutokset.

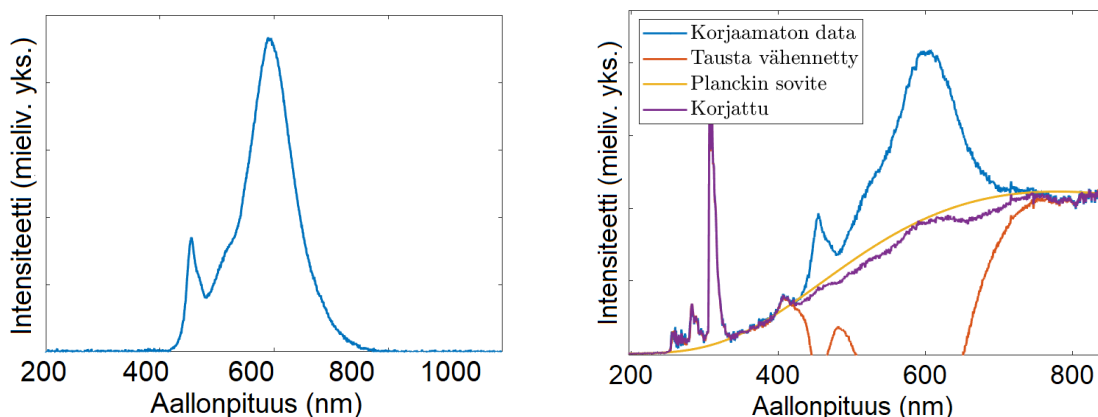
Näin on pystytty analysoimaan mitattuja spektrejä. Spektreistä on kuitenkin mahdollista saada lisää informaatiota syvemmällä analyysillä. Se on seuraavan luvun tarkoitus

7 SPEKTRIDATAN ANALYSOINTI

Osa mittaustuloksista vaatii syvempää analyysiä ennen kuin niistä on mahdollista saada ulos hyödyllistä informaatiota. Tähän analyysiin perehtyminen on tämän luvun tarkoitus. Luvussa perehdytään mittausdatan käsittelyyn, absorptiotehokkuuden laskemiseen sekä lämpötilan ja tilavuusosuuden määrittämiseen. Lisäksi tutkitaan hiukkaskokojakouman vaikutusta emissioon. Kaikki datan käsittely on tehty MATLAB-ohjelmistolla.

7.1 Mittausdatan alkukäsittely

Jotta mitatuista spektreistä voidaan saada irti enemmän informaatiota, tulee suorittaa tietyt alkukäsittelyt. Kuten aiemmassa luvussa esitettiin, spektrejä mitattiin jokaisessa mittapisteessä kymmenen kappaletta. Spektreistä vähennettiin pimeäarvo, nämä keskiarvoistettiin ja saatu keskiarvo jaettiin mittauksen integraatioajalla. Tämän jälkeen spektrin taajuusvaste tulee huomioida spektrin todellisen muodon saamiseksi. Kaikissa tämän luvun analyyseissä käytetään kuvassa 6.5 b esiteltyä keltaisella piirrettyä, halogeeni/DH-S-BAL-lamppulla määritetty taajuusvastetta. Taustahälyä syntyy myös tehdasympäristön valaistuksesta. Liekin reuna-alueilla mitattu emissiointensiteetti on pienempi. Tällöin mittauksen valotusaikaa pidennettiin. Tämä lisäsi taustahälyn määrää merkittävästi. Tämä taustahälyn arvo otettiin ylös, jotta se voidaan jälkikäteen vähentää mittausdatasta. Tämä toimi osalle mittapisteistä. Osalle pisteistä tätä taustahälyä ei saatu helposti poistettua. Tämä saattaa johtua esimerkiksi valojen heijastumisesta eri tavoin mittalaitteistosta. Taustahälyn vaikutus liekin kirkkaimmista osista otetuissa, lyhyen valotusajan mittauksissa on pieni. Taustasäteilystä johtuva taajuuskorjaamaton spektri on nähtävissä kuvassa 7.1 a.



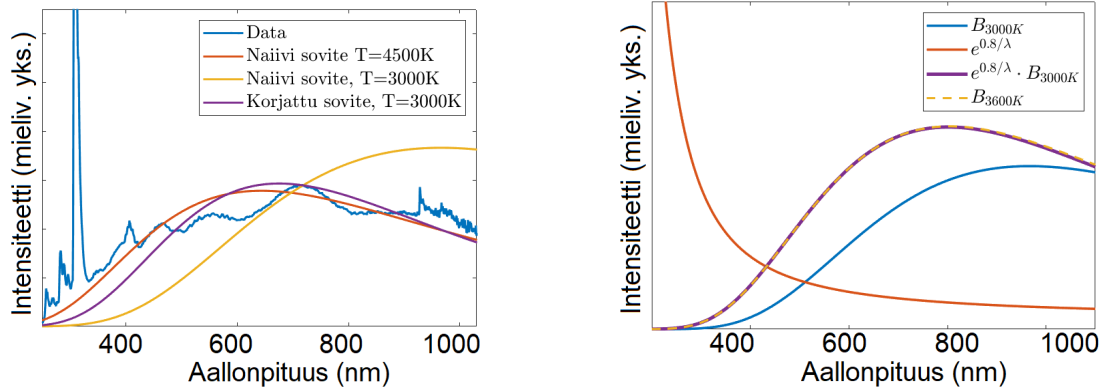
Kuva 7.1. a) Valaistuksesta johtuva taustasäteily. Tämä havaitaan pitkillä valotusajoilla ja joudutaan vähentämään datasta. Taajuusvastetta ei ole huomioitu. b) Taustasäteilyn vaikutus. Mittadataan syntyy kuoppa mikäli taustasäteilyn spektri vähennetään suoraan. Korjaus on tehty sovittamalla dataan Planckin sovite ja vähentämällä tausta siten, että mittadata leikkaa soviteen n. 600 nm kohdalla. Tämä korjaus ei ole optimaalinen, sillä se muokkaa jatkuvan säteilyn spektrimuotoa. Tällä on vaikutusta myöhemmässä analyysissä, mutta korjaaminen on silti välttämätöntä, mikäli pitkillä integraatioajoilla mitattuja spektrejä halutaan analysoida. Taustan vähentämisen lisäksi liekin oma spektri vähennettiin datasta, mutta tällä ei ole analyysin kannalta suurta merkitystä. Tarkempi analyysi infrapuna-alueella vaatisi tämän syvällistä käsittelyä.

Jotta taustahäly voitiin poistaa, taustasäteilyn spektri skaalattiin integraatioajalla, korjattiin spektrometrin vasteella ja yritettiin vähentää datasta. Tämä aiheutti useaan spektriin liioiteltua korjausta, jossa spektriin muodostui kuoppa. Tämä on nähtävissä kuvassa 7.1 b. Osa spektreistä meni jopa negatiivisten intensiteettien puolelle. Tämän oletetaan johtuvan erilaisista heijastuksista ja muusta valon epätasaisesta jakautumisesta spektrometrin eri asennoissa. Jotta tämä voitiin korjata, tehtiin dataan Planckin lain mukainen sovite niille alueille, joissa taustahäly ei vaikuttanut. Sitten taustasäteilyä vähennettiin kunnes mittausdatan intensiteetti oli yhtä suuri kuin tämän Planckin soviteen arvo taustasäteilyn korkeimman piikin kohdalla. Tämäkin on esitetty kuvassa 7.1 b, jossa korjattu mittadata leikkaa soviteen n. 600 nm kohdalla. Tämä korjaus ei ole optimaalinen, sillä se muokkaa jatkuvan säteilyn spektrimuotoa. Tällä on vaikutusta myöhemmässä analyysissä, mutta korjaaminen on silti välttämätöntä, mikäli pitkillä integraatioajoilla mitattuja spektrejä halutaan analysoida. Taustan vähentämisen lisäksi liekin oma spektri vähennettiin datasta, mutta tällä ei ole analyysin kannalta suurta merkitystä. Tarkempi analyysi infrapuna-alueella vaatisi tämän syvällistä käsittelyä.

7.2 Piidioksidin jatkuvan spektrin analysoiminen

Tässä osiossa pyritään selittämään spektrin tarkka muoto. Tämä mahdollistaa liekin hiukasten analysoimisen. Tätä lähestytään sovittamalla Planckin lain mukainen jakauma dataan. Lähtökohtana käytetään arviota 3000 K lämpötilasta, joka saadaan adiabaattisesta laskennasta. Tämä sovite on esitetty kuvassa 7.2. Nähdään, ettei se kuvaa alkuunkaan mitattua spektriä. Kuten aiemmissa teoriaosioissa esiteltiin, nanokokoiset piidioksidishiukkaset eivät käyttäydy ideaalin mustan kappaleen säteilijän tavoin. Huomioitavaa on, että korkeammat lämpötilat siirtävät jakaumaa vasemmalle, kun taas matalammat oikealle. Tällöin alle 3000 K lämpötilan mukaiset jakaumat kuvaavat tilannetta vielä huonommin,

sillä ne painottuvat osittain spektrialueen ulkopuolelle. Nähdään, että jakauma on painotunut karkeasti noin 600-700 nm alueelle. Wienin laista nähdään, että tämä vaatii noin 4500 K lämpötilan. Myös tämä sovite on tehty kuvaan 7.2. Sovite on tehty karkeasti havainnollistamaan tilannetta. Taajuusvasteella on siis suuri merkitys lämpötilan määrittämiseen ja juuri tästä syystä sen tarkka arvo haluttiin määrittää.



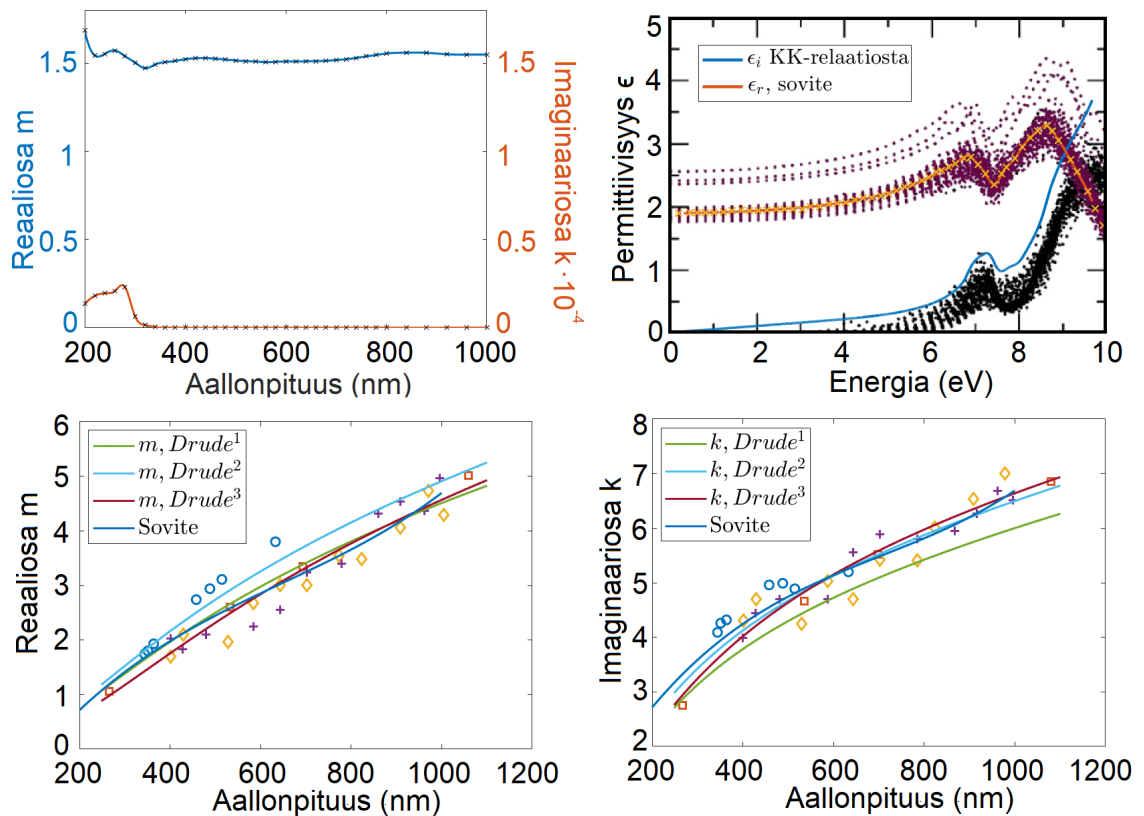
Kuva 7.2. a) Eri lämpötilojen sovitteet. Nähdään, ettei naiivi $T = 3000$ K Planckin sovite kuvaa dataa, vaan vaaditaan korkeampi, noin $T = 4500$ K lämpötila. b) Absorptiotehokkuuden vaikutus. Kun Planckin jakauma kerrotaan sopivalla laskevalla funktiolla nähdään, että sen lämpötila efektiivisesti siirtyy. Kuvaajat on skaalattu.

Kuvassa on esiteltynä myös korjattu sovite, johon perehdytään tässä luvussa lisää. Mainittakoon, että valmistajan antamalla taajuusvasteella lämpötilat ovat 5500 K naiiville soviteelle ja 3600 K korjatulle soviteelle. Korjauksen vaikutusta on hahmotettu laadullisesti kuvassa 7.2 b. Tiedetään, että liekin väriämpötila on kuumempi kuin liekin todellinen lämpötila. Tällöin jatkuvan säteilyn tulee painottua kohti lyhyempiä aallonpituuksia, eli hiukkasten emissiivisyyden tulee olla suurempi pienillä aallonpituuksilla. Jotta Planckin laki säilyttää muotonsa tämän siirron jälkeen, tulee absorptiotehokkuuden muistuttaa aallonpituuden käänteisluvun funktiona laskevaa eksponentiaalista käyrää. Tämä johtuu siitä, että kahden eri lämpötilassa olevan Planckin jakauman suhde on erittäin hyvällä approksimaatiolla eksponenttikäyrä. Wienin rajalla tämä pätee eksaktisti. Tämä korjaus-termi vastaa teoriaosiossa määriteltyä absorptiotehokkuutta ja tarkan analyysin suorittamiseksi tuleekin määrittää arvo piidioksidin absorptiotehokkuudelle.

Piidioksidin absorptiotehokkuus

Tässä osiossa perehdytään piidioksidin emissiivisyyden määrittämiseen. Se on osoittautunut haastavaksi tehtäväksi. Yhtenä haasteena on se, että piidioksidia käytetään nimenomaan sen optisten ominaisuuksien takia. Se on näkyvän valon aallonpituudella läpinäkyvää, eli sen absorptio on hyvin vähäistä. Läpinäkyvyys johtuu siitä, ettei näkyvän valon alueella olevilla fotoneilla ole tarpeeksi energiaa hypätä valenssivyölle hyppäämiseen vaadittavan energiakuilun yli, eivätkä ne tällöin absorboitu vaan kulkevat materiaalin läpi. Tiedetään, että kun lasia lämmitetään, se ei enää ole läpinäkyvää. Tästä toimii esimerkiksi lasinpuhallus, jossa kuumennettu lasi hohtaa oranssin sävyisenä. Tällöin terminen

energia yhdistettynä fotonin energiaan voi olla riittävä ylittämään kuilu ja absorptiota voi alkaa tapahtua. Kirchhoffin lain mukaan tällöin kappale voi myös emittoida. Haasteena on, ettei piidioksidille ole kirjallisuudessa arvoja suurissa lämpötiloissa. Lisäksi olomuodonmuutoksella kiinteästä sulaksi on suuri merkitys kappaleen optisiin ominaisuuksiin. Dataa on hyvin vähän edes huoneenlämpötilassa. Haasteena on myös, että vähäinen absorptio tarkoittaa merkittävää epäpuhtauksista johtuvaa mittausvirhettä. Yksi lähde on kirja Handbook of Optical Constants of Solids [68, s.719]. Kirjassa kehoitetaan varovaisuuteen arvoihin luottamisen suhteen. Näin saadut arvot taitekertoimelle on kuitenkin esitelty kuvassa 7.3 a.



Kuva 7.3. a) Piidioksidin taitekerroin huoneenlämpötilassa [68]. Huomioi imaginaariosan suuruusluokka. b) Piidioksidille simulaatiolla määritetty permittiivisyys. Imaginaariosa on saatu Kramers-Kronig relaatioista. Kuvaaja on muokattu lähteestä [69]. c,d) Nestemäisen piin kompleksinen taitekerroin kirjallisuusarvoista. Mittapisteisiin on tehty sovite ja piirretty Drude-mallin ennustamat arvot.

Taulukkoarvoja piidioksidille tai muille ei ole kohotetuissa lämpötiloissa. Näiden arvojen määrittämiseksi joudutaan turvautumaan epäkonventionaalisempiin menetelmiin. Artikkelissa [69] on määritetty laskennallisesti amorfisen piidioksidin permittiivisyys kohotetussa lämpötilassa. Simulaatio on tehty useilla erilaisilla, toisistaan riippumattomilla konfiguraatioilla kohotetuissa lämpötiloissa. Simulaatiossa on määritetty sekä reaaliosa ϵ_r että imaginaariosa ϵ_i . Kuvasta on vaikea lukea haluttuja arvoja pienillä energian arvoilla. Näkyvän valon aallonpituusalue vastaa noin 1-3 eV energiaa. Kuvassa tällä alueella imaginaariosa on efektiivisesti 0. Tämä ei voi kuitenkaan pitää paikkaansa, sillä tällöin

hiukkasen emissiivisyys tällä alueella olisi 0. Mittauksessa, kuten myös lähteessä [29] on kuitenkin havaittavissa piidioksidihukkasten säteilevän korkeissa lämpötiloissa näkyvän valon aallonpituusalueella. Olettaen, että laskennallisesti määritetty reaaliosa pitää paikkaansa, voidaan imaginaariosa määrittää Kramers-Kronig relaatioilla. Tämä on nähtävissä kuvassa 7.3 b. Kuvaan on tässä työssä sijoitettu sovite. Alueella 0-6.8 eV sovite on eksponentiaalifunktio ja tästä eteenpäin välillä 6.8-10 eV sovite on kuutiointerpolatio. Näin saadaan määritettyä KK-relaatioiden kanssa yhteensopiva imaginaariosa. Sen arvo on laadullisesti samankaltainen, mutta arvoltaan korkeampi artikkelin esittelemään arvoon. Tätä laskettua arvoa käytetään imaginaariosana tulevassa laskennassa. Edellä kuvatun käsittelyn tarkkuus katsotaan olevan halutulla tarkkuudella riittävä.

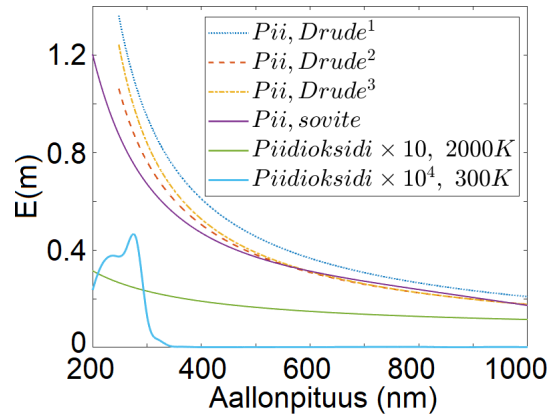
Toinen lähestymistapa on tarkastella piin absorptiotehokkuutta. Todellisuudessa piidioksidin ja piin optiset ominaisuudet ovat varmastikin erilaisia ja saadun absorptiotehokkuuden paikkaansa pitävyyttä tarkastellaankin myöhemmin. Artikkelissa [70] on esitetty, että nestemäisen piin optiset ominaisuudet vastaisivat piin oksidien ominaisuuksia johtuen pinnan hapettumisesta. Optisten ominaisuuksien määrittäminen tehdäänkin usein pinnasta esimerkiksi ellipsometrialla ja on täten mahdollista, että hapettumisella on merkittävä vaikutus, etenkin korkeissa lämpötiloissa. Tästä syystä katsotaan, että nestemäinen pii toimii jonkinlaisena approksimaationa nestemäiselle piidioksidille. Lähteessä [71] on käsitelty syvällisesti nestemäisen piin kirjallisuusarvoja. Nämä on esitetty kuvassa 7.3 b ja c. Mittaustuloksiin tehtiin pienimmän neliösumman menetelmällä kolmannen asteen polynomisovite, josta absorptiotehokkuus myös laskettiin.

Piille on korkeissa lämpötiloissa mahdollista myös soveltaa Drude-mallia sen permittiivisyyden laskemiseksi [72]. Tämä on jokseenkin yllättävää, sillä huoneenlämmössä pii on puolijohde ja Drude-malli soveltuu nimenomaan johteille. Korkeissa lämpötiloissa elektronit pystyvät lämpöenergian avulla ylittämään energiavyövälin ja näin pii käyttäytyy johteen tavoin. Drude-mallia on käsitelty Liitteessä B. Drude-mallin soveltamiseen tarvitaan aineen resistiivisyys, elektronien lukumäärä ja efektiivinen massa, plasmataajuus sekä relaksaatioaika. Näille voidaan etsiä kirjallisuusarvoja, mikä mahdollistaa aallonpituusriippuvaisen permittiivisyyden määrittämisen. Tämän mallin etu on se, että mikäli aineelle ei löydy halutussa lämpötilassa haluttuja optisia ominaisuuksia, voidaan ne mahdollisesti laskea edellä lueteltujen arvojen avulla. Nämä voi olla helpompi löytää halutulle aineelle, etenkin koska nämä eivät ole kytköksissä aallonpituuteen. Rajoitteena on toki se, ettei malli sovellu kaikille aineille.

Kuvassa 7.3 c ja d on esitetty myös Drude-mallien ennustamat arvot nestemäisen piin taitekertoimelle. Siniset ympyrät on viitattu lähteestä [73], keltaiset timantit ($T = 1450 \text{ K}$) sekä violetit ristit ($T = 1600 \text{ K}$) [74] viitattu lähteestä [71] ja punaiset neliöt viitattu lähteistä [75],[71]. *Drude*¹ laskemiseen on seurattu artikkelin [76] johtoa. Tiheys on otettu artikkelista [77]. Aikavakio on määritetty yhtälön B.4 mukaan. Resistanssi on määritetty lähteestä [78]. Massana on käytetty elektronin massaa ja oletettu, että jokainen piiatomi vapauttaa neljä elektronia johtavuusvyölle. *Drude*² sovite on viitattu lähteestä [71], jossa arvot on laskettu teoreettisesti Greenin funktio -menetelmällä. Lähteessä [71] lasketaan

myös $Drude^3$ vastaavasti, mutta kyseiset arvot on viitattu lähteestä [79]. Mainittakoon, että plasmataajuuden kertaluokka on merkitty väärin artikkelissa [71]. Sen tulisi olla $10^{16} rad s^{-1}$, mutta artikkelissa merkittynä toistuvasti $10^6 rad s^{-1}$. Mittausdata ja Drude-mallit ovat hyvässä sovussa keskenään. Tulokset on esitetty kuvassa 7.3 c ja d.

Yhtälön 4.13 avulla kaikille kuvassa 7.3 esitellyistä taitekertoimista ja permittivisyyksistä voidaan laskea taitekertoimet. Absorptiotehokkuudet on esitelty kuvassa 7.4.



Kuva 7.4. Piidioksidin absorptiotehokkuudet. Nestemäiselle piille saadaan odotetun kaltaisia, aallonpituuden funktiona laskevia tuloksia. Samoin myös korkeassa lämpötilassa olevalle piidioksidille, vaikkakin intensiteetti on tällöin huomattavasti pienempi. Nähdään, että huoneenlämpöiselle piidioksidille laskettu absorptio tehokkuus ei noudata odotettua käyttäytymistä.

Nähdään, että huoneenlämpötilassa olevalle piidioksidille laskettu absorptiotehokkuus ei omaa oikeanlaista, laskevaa eksponenttikäyrää muistuttavaa muotoa. Itseasiassa, saatu absorptiotehokkuus ennustaa, ettei piidioksidi emittoi ollenkaan valoa näkyvällä alueella. Piille ja piidioksidille lasketut absorptiotehokkuudet antavat laadullisesti oikeankaltaisia tuloksia. Yhtälössä 5.12 $E(m)$ jaetaan vielä aallonpituudella kokonaisabsorptiotehokkuuden saamiseksi, joka lisää käyrän jyrkkyyttä. Piidioksidille ja nestemäiselle piille saadut absorptiotehokkuudet ovat muodoltaan samankaltaisia. Piidioksidin absorptiotehokkuus on kuitenkin absoluuttiselta arvoltaan useita kertaluokkia pienempi nestemäiseen piihin verrattuna. Tällä absoluuttisella arvolla ei kuitenkaan ole analyysin kannalta merkitystä. Ainoastaan kuvaajan muodolla on vaikutusta tässä työssä tehtävään analyysiin.

7.3 Lämpötila

Lämpötilan määrittäminen vaatii tietämystä hiukkasten emissiivisyydestä ja täten absorptiotehokkuudesta. Nyt kun sen arvoja on määritetty, sitä voidaan soveltaa yhtälön 5.12 mukaisesti, eli yhtälön $I \propto \frac{E(m)}{\lambda} B(\lambda, T)$. Wienin approksimaatiolla, joka pätee varsi hyvin vielä käytetyllä lämpötila-alueella, voidaan Planckin laki kirjoittaa muodossa

$$B(\lambda, T) \approx \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right)}.$$

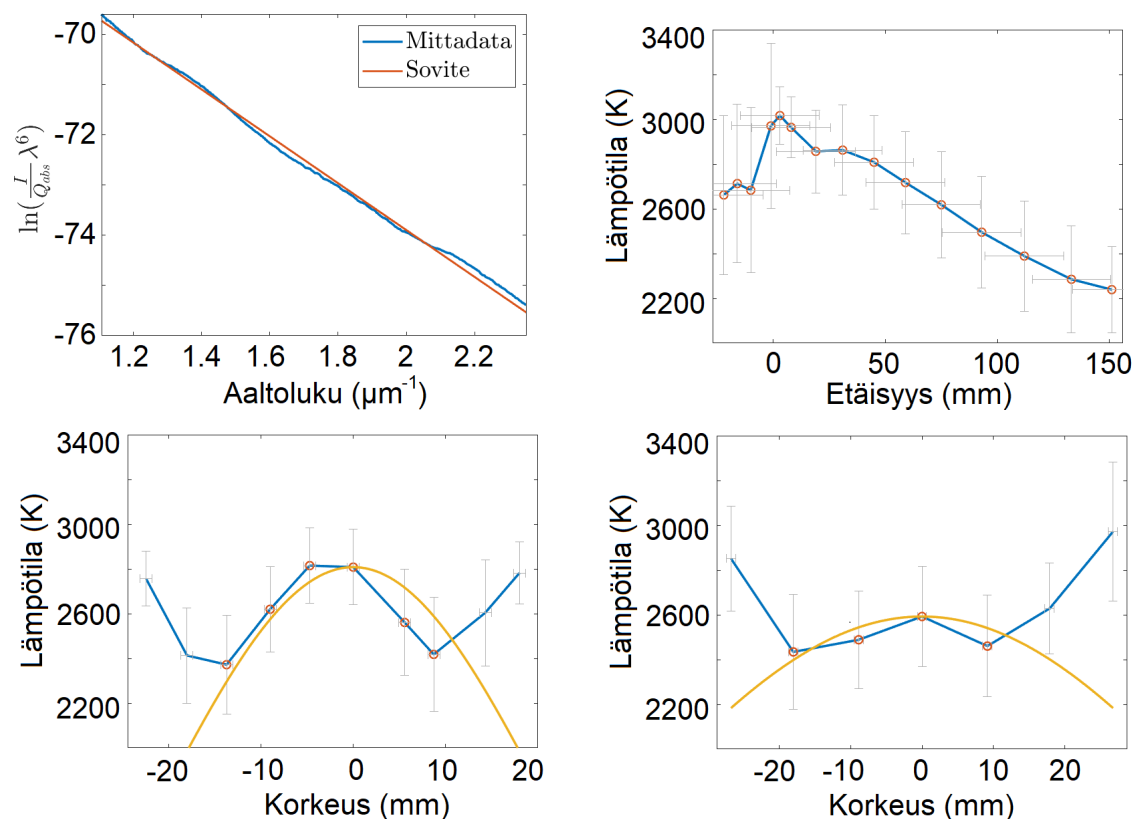
Tämä helpottaa lämpötilan määrittämistä. Nyt data jaetaan absorptiotehokkuudella, jolloin saadaan

$$\frac{I_{data}(\lambda)}{E(m)(\lambda)} = \frac{2hc^2}{\lambda^6} \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T}\right).$$

Huomaa, että nyt aallonpituuden potenssi on 6, eikä tavallinen 5. Kerrotaan molemmat puolet λ^6 :lla, otetaan luonnollinen logaritmi ja derivoidaan aaltoluvun k suhteen. Saadaan

$$\frac{d}{dk} \ln\left(\frac{I_{data}(\lambda)}{E(m)(\lambda)} \lambda^6\right) = -\frac{hc}{k_B T}.$$

Nähdään, että funktion $\ln\left(\frac{I_{data}(\lambda)}{E(m)(\lambda)} \lambda^6\right)$ kulmakerroin k suhteen on vakio. Kuvaajan pitäisi siis olla suora ja suoran kulmakerroin kääntäen verrannollinen lämpötilaan. Kuvaaja on esitetty kuvassa 7.5 a.



Kuva 7.5. a) Funktion $\ln\left(\frac{I_{data}(\lambda)}{E(m)(\lambda)} \lambda^6\right)$ kuvaaja aaltoluvun funktiona ja tähän tehty sovite. Nähdään, että kuvaaja on likimain suora. Aaltolukuväli vastaa väliä 425-900 nm. Sovitteen kulmakertoimesta voidaan määrittää lämpötila. b) Liekin keskiliinjalla edellä kuvatulla menetelmällä laskettuna. Maksimilämpötila on karkeasti adiabaattisen lämpötilan suuruisen. c,d) Lämpötilat y -suunnassa liekin keskiliinjaan nähden.

Kaikkien mittapisteiden lämpötilat on määritetty vastaavasti ja ne on esitetty kuvissa b-d. Nähdään, että maksimilämpötila liekin alussa on noin 3000 K. Tätä voidaan verrata pii-dioksidin höyrystymislämpötilaan. Usein käytetty arvo tälle on 2503 K, kun taas lähteissä [80] 3220 K ja [44] 3125 K. Näistä ensimmäinen on usein käytetty arvo, mutta tälle on hankala löytää luotettavaa lähdettä. Kahden jälkimmäisen arvon mukaan vaikuttaisi

3000 K asteen lämpötilan olevan fysikaalisesti mahdollinen. Kuvien c ja d reunoilla on havaittavissa korkeita lämpötiloja. Tälle voi olla useita syitä. Näillä alueilla valotusajat ovat pitkiä ja taustakorjauksesta aiheutuva säteily voi aiheuttaa merkittävää virhettä. On myös mahdollista, että yksittäiset kuumat hiukkaset sinkoavat liekistä, jolloin nämä yksittäiset hiukkaset havaitaan pitkillä valotusajoille. Ei ole kuitenkaan fysikaalista perustetta olettaa liekin keskilämpötilan nousevan liekin reuna-alueilla. Tästä syystä mittapisteisiin on sovitettu gaussinen jakauma, jonka keskipiste on liekin keskipisteen kohdalla. Syy tähän selviää myöhemmin. On pidettävä mielessä, että spektrometrin näköalue on kovin suuri, minkä takia mitatut spektrit koostuvat usein eri lämpötilan konvoluutiosta. Kuvaajan virherajat on määritetty tekemällä sovitteet eri aaltolukualueille. Virherajoja on yliarvioitu ja ne kvantisoivat konvoluution ja taajuuskorjauksen vaikutusta. Virherajoissa huomioidaan aiemmin määritetyt eri absorptiotehokkuudet, mutta ne eivät todista absorptiotehokkuuden paikkansapitävyyttä. Kyseisellä menetelmällä saadaan lämpötilalle jonkinlainen yläarvo. Hiukkasten lämpötila pysyy kuitenkin pituussuunnassa liekin loppupäässä reilusti yli 2000 asteen. Tätä voidaan verrata laskennallisen mallin kaasufaasille ennustamiin arvoihin, esimerkiksi kuvaan 2.6. Malli ennustaa kaasufaasille noin 1500 K lämpötilan vastaavalle etäisyydelle ja vastaavia tuloksia on saatu muillakin malleilla. Tämän työn pohjalta näyttäisi, että hiukkasfaasin lämpötila pysyy korkeampana kaasufaasiin verrattuna. Tämä selittyisi hiukkasten lämpökapasiteetilla, joka mahdollistaa hitaan lämmönsiirtymisen hiukkasista kaasufaasiin verrattuna. On myös mahdollista, että spektrometrin suuri näköikkuna vaikuttaa mitattuun lämpötilajakaumaan.

Absorptiotehokkuuden arviointi

Kyseisten lämpötilojen ja absorptiotehokkuuksien paikkansapitävyyttä voidaan arvioida seuraavasti. Lähtökohdaksi otetaan nyt yhtälön 5.12 ja sovelletaan jälleen Wienin approksimaatiota. Jos otetaan kahden eri lämpötilassa olevan jakauman suhde, saadaan eksponenttifunktio

$$\frac{B(\lambda, T_1)}{B(\lambda, T_2)} = \exp\left(\frac{hc}{k_B} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \frac{1}{\lambda}\right).$$

Otetaan tämän logaritmi ja merkitään $k = \frac{1}{\lambda}$ ja $D = \frac{hc}{k_B} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$. Nähdään, että saadaan suora

$$\ln\left(\frac{B(\lambda, T_1)}{B(\lambda, T_2)}\right) = Dk. \quad (7.1)$$

Käytetyt lämpötilat T_1, T_2 vain muuttavat kulmakerrointa D . Kun yhtälöön 5.12 sijoitetaan yhtälö 7.1, saadaan yhtälö

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \ln\left(\frac{f_V}{f_{V_0}}\right) + \frac{hc}{k_B \lambda} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) + \ln\left(\frac{Q_{abs}(\lambda, T)}{Q_{abs}(\lambda, T_0)}\right). \quad (7.2)$$

Tämä voidaan derivoida aaltoluvun $k = \frac{1}{\lambda}$ suhteen. Oletetaan, ettei $E(m)$ merkittävästi riipu mittauspisteestä, eli ettei hiukkasten morfologia merkittävästi muutu ja ettei taiteker-

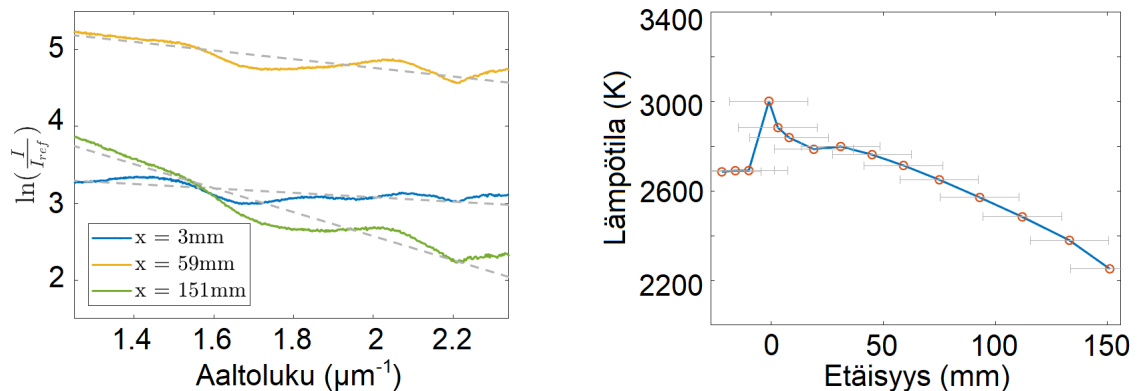
toimen lämpötilariippuvuus ole merkittävä. Tällöin saadaan

$$\frac{d}{dk} \ln \left(\frac{I}{I_0} \right) = \frac{hc}{k_B} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right). \quad (7.3)$$

Tästä voidaan ratkaista lämpötila muodossa

$$T_i = \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{k_B}{hc} \ln \frac{d \ln(I/I_0)}{dk} \right)^{-1}, \quad (7.4)$$

Huomionarvoista on, että analyysiin käytetään taajuuskorjaamatonta dataa. Saadut lämpötilat ovat siis näiden vaikutuksesta riippumattomia. Referenssipisteeksi valitaan liekin kuumin kohta ja sen lämpötilaksi arvioidaan liekin adiabaattinen lämpötila. Saadaan kuva 7.6. Nähdään, että data käyttäytyy lineaarisesti kohtalaisen hyvin.



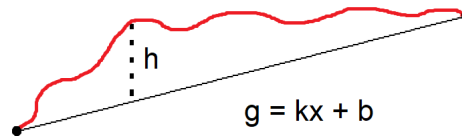
Kuva 7.6. a) Funktion $\ln \left(\frac{I}{I_{ref}} \right)$ kuvaaja ja tähän tehdyt sovitteet. Sovitteiden kulmakertoimista saadaan määritettyä lämpötila. Referenssipisteinä on käytetty kuuminta mittapistettä juuri liekin alusta, eli kohtaa $x = 0$ mm. b) Kulmakertoimista lasketut lämpötilat liekin keskilinjalle. Referenssilämpötilan arvona käytetään adiabaattista lämpötilaa, eli pyörisehtynä $T = 3000$ K. Arvot vastaavat hyvin edellä laskettuja lämpötiloja.

Nyt siis kulmakerroin on riippuvainen lämpötilasta. Kulmakerroin 0 vastaa samaa lämpötilaa kuin referenssipiste. Nähdään, että $x = 3$ mm lämpötilat ovat suhteellisen lähellä toisiaan, kun taas kohdassa $x = 151$ mm lämpötila on alhaisempi, joten kulmakerroin laskee jyrkemmin. Nähdään, että referenssipisteen ja absorptiotehokkuuden avulla lasketut lämpötilat ovat hyvin samankaltaisia. Tämä kertoo siitä, että määritetty piidioksidin absorptiotehokkuus on aallonpituusriippuvuudeltaan oikeanlainen.

Lämpötilakartta

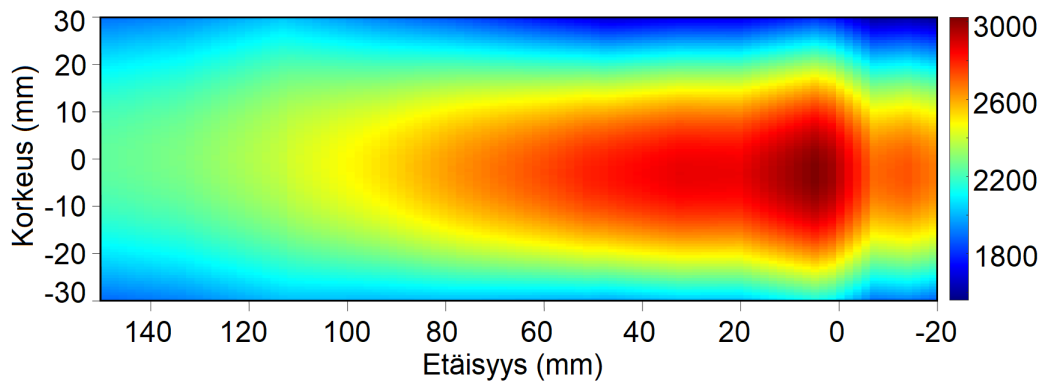
Lämpötilaa voidaan visualisoida ekstrapoloimalla kuvassa 7.5 esitellyt lämpötilat koko liekin alueelle. y-suuntaiselle kehitykselle käytetään gaussilaisen sovitteen ennustamia arvoja. Ekstrapolointiin valittiin sekä x:n että y:n mittapisteen lukumääräksi 100. Keskilinjalta mitatut spektrit siis interpoloiitiin sellaisenaan ja y-suunnassa käytettiin gaussisen sovitteen arvoja. Halutaan siis y-suuntaisten pisteiden noudattavan keskiakselin suun-

taista kehitystä. y-suuntaiset mittapisteet otettiin kohdista $x = 45$ mm ja $x = 112$ mm. Tällöin kaikki y-suuntaiset pisteet, joiden etäisyys on alle 45 mm tai yli 112 mm noudattavat keskilinjaa kehitystä sellaisenaan. Välillä 45–112 mm käytettiin erilaista menetelmää tarkemman ekstrapoloinnin saavuttamiseksi. Ensin määritettiin etäisyyksillä 45–112 mm välillä olevien pisteiden välille lineaarinen sovite $g = kx + b$. Samoin tehtiin myös keskilinjalle. Sitten keskilinjalle määritettiin todellinen, lineaarisesta poikkeava sovite. Näin saadaan erotus h , eli $h = \text{todellinen} - \text{sovite}$. Tätä on selvennetty kuvassa 7.7.



Kuva 7.7. Ekstrapoloinnin geometria. Punainen käyrä on todellinen datan käyttäytyminen ja musta suora on kahden pisteen väliin tehty lineaarinen sovite. Tarkoituksena on määrittää todellisen arvon poikkeama lineaariseen sovitteeseen, eli määrittää arvo h . Tällöin todellinen arvo on $g+h$. Tätä käytetään hyväksi interpoloinnin tekemisessä.

Oletetaan, että tämä poikkeama h pysyy samana suhteessa y-pisteiden sovitteisiin, saadaan ehto $\frac{h(y)}{g(y,x)} = \frac{h(0)}{g(0,x)}$ mistä saadaan sovite $G(y,x) = (1 + \frac{h(0)}{g(0,x)})g(y,x)$ ja näin ollen interpolointia voidaan parantaa. Suorittamalla ekstrapolointi saadaan kuvan 7.8 mukainen lämpötilakartta.

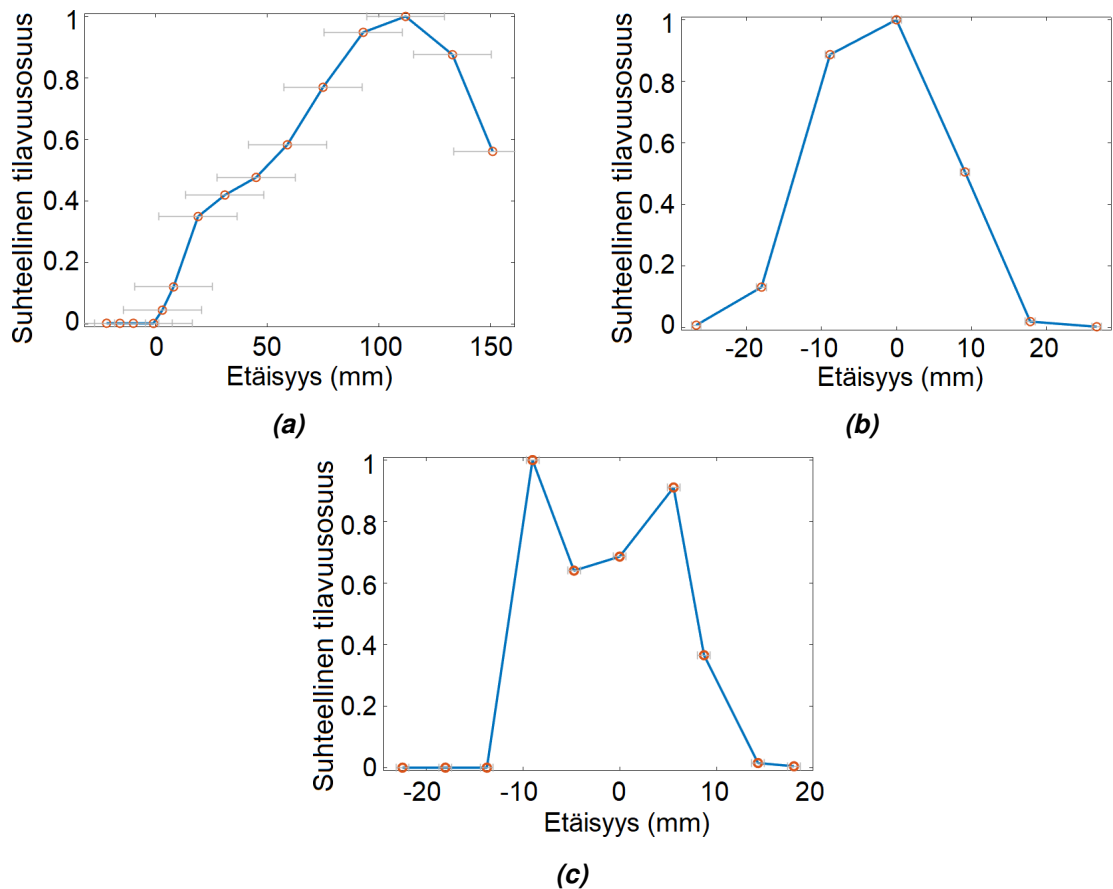


Kuva 7.8. Piidioksidihukkasten ekstrapoloitu lämpötilakartta. Kaukana mittapisteistä, eli keskilinjalla $y = 0$ sekä kohdissa $x = 45$ mm ja $x = 112$ mm tarkimmat arvot. Mitä kauemmas näistä liikutaan, sitä suuremmaksi ekstrapoloinnin vaikutus kasvaa.

Tästä voidaan karkeasti hahmottaa hiukkasten lämpötilaa liekissä. Nähdään, että liekin lämpötila on korkeampi alussa ja laskee loppua kohden. Samoin reunoille siirryttäessä liekin lämpötila pienenee. Todellisuudessa lämpötila on hiukkasten lämpötila, joka voi poiketa kaasufaasin lämpötilasta.

7.4 Hiukkasten muodostuminen

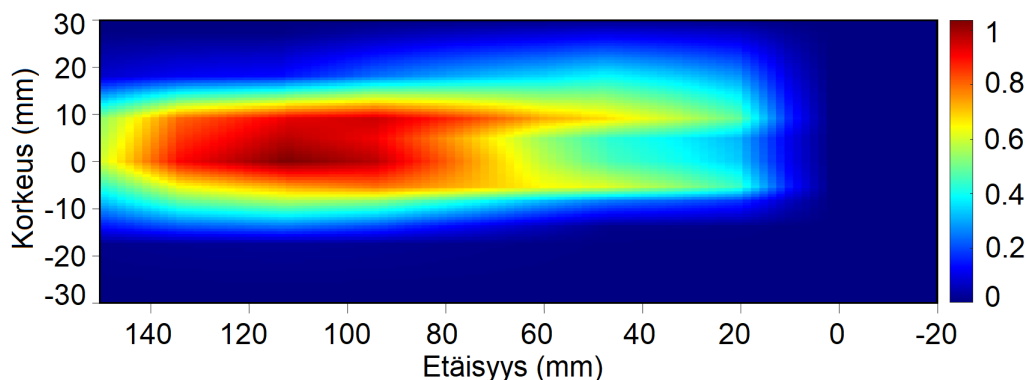
Mitatuista piidioksidin spektreistä on myös mahdollista saada muuta informaatiota yhtälön 5.12 avulla. Mittausdataan voidaan tehdä yhtälön 5.12 mukainen sovite, jonka skaalausparametri on verrannollinen tilavuusosuuteen eli suureeseen $\frac{V_{hiukkaset}}{V_{tilavuus}}$. Olettaen, että kaikki muut termit ovat samat, saadaan näistä suhteellinen tilavuusosuus. Olettaen hiukkasten tiheyden pysyvän likimain samana voidaan suhteellista tilavuusosuutta pitää myös suhteellisenä massaosuutena kiinteässä faasissa. Näin ollen tämä katsotaan hiukkasmuodostuksen indikaattoriksi. Kuvassa 7.9 on esitetty suhteellinen tilavuusosuus pituus- ja korkeussuunnassa. Kuvaajat on suhteutettu kyseisen kuvan maksimiin nähden.



Kuva 7.9. Piidioksidihiukkasten tilavuusosuudet eri kohdissa liekkiä. Määritetty yhtälön 5.12 mukaisen sovituksen skaalausparametrilla ja skaalattu suurimmalla intensiteetillä. Virherajat spektrometrin spatiaaliresoluutiosta. Kuva a keskilinjalla, kuva b y-suunnassa kohdasta $x = 45$ mm ja vastaavasti kuva c kohdasta $x = 112$ mm.

Verrattaessa näitä laskelmiin lämpötilalle huomataan, ettei reunakohdilla ole vastaavaa, pitkistä valotusajasta aiheutunutta poikkeamaa. Tämä johtuu siitä, että pitkillä valotusajoilla valon intensiteetti on pieni, minkä vuoksi saatu skaalausparametri on pieni. Tämän seurauksena virheen vaikutus pienenee tilavuusosuutta laskettaessa. Virhettä kuitenkin syntyy jossain määrin, sillä Planckin säteilyn intensiteetti riippuu lämpötilasta. Kuumemmat kappaleet emittoivat suuremmalla intensiteetillä kylmiin kappaleisiin verrattuna.

Edellä esiteltyjen laskelmien pohjalta on tehty visualisointi myös tilavuusosuudelle, joka on esitetty kuvassa 7.10. Ekstrapolointi on tehty vastaavalla tavalla kuin lämpötilallekin.



Kuva 7.10. Piidioksidhiukkasten suhteellinen massaosuus. Tämä katsotaan kuvaavan hiukkasten muodostumista. Arvo on määritetty yhtälön 5.12 mukaisen sovituksen skalausparametrilla, joka kuvaa hiukkasten tilavuusosuutta. Olettaen, että hiukkasten tiheys pysyy vakiona suhteellinen tilavuusosuus kertoo myös samalla suhteellisen massaosuuden.

Kuvasta on havaittavissa suurimman osan hiukkasmuodostuksesta tapahtuvan liekin puolivälin paikkeilla. Lämpötilan pudotessa kaasufaasin saturaatiosuhde kasvaa ja enemmän primäärihiukkasia muodostuu nukleaation avulla. Johtuen liekin turbulenssista liekissä on mahdollista olla kylmiä saarekkeitä, jotka edesauttavat nukleaatiota entisestään. Tämä selittää jatkuvan säteilyn löytymisen liekin kuumimmistakin kohdista. Primäärihiukkaset kasvavat nukleaatiolla ja näin kaasufaasista sitoutuu massaa kiinteään faasiin kasvattaen tilavuusosuutta. Korkein tilavuusosuus näyttäisi painottuvan erityisesti noin 100 mm etäisyydelle, jonka jälkeen se lähtee laskuun. Tämä johtunee liekin ilmanotosta ja hiukkasten ympäristöönleviämisestä johtuvasta laimenemista. On selvää, ettei laimenemisestä voida ekstrapoloinnin takia päätellä mitään katsomalla intensiteetti-arvoja y-suunnassa, sillä mittapisteitä ei ole riittävästi. Suuremmalla määrällä mittapisteitä liekin loppupäässä voitaisiin tätä tutkia paremmin. Olisi mahdollista ottaa myös geometrian vaikutusta huomioon. Kuvassa 7.10 on havaittavissa onttoutta liekin keskiosilla. Tämä on odotettavissa, sillä lämpötila laskee liekin reunoille siirryttäessä, mahdollistaen nukleaation reuna-alueilla. Artikkelissa [24] malli ennustaa piidioksidhiukkasmuodostuksen tapahtuvan happivetyliekille juuri tällä tavalla. Mittapisteitä on y-suunnassa varsin harvalti, joten ekstrapoloinnin vaikutukset on syytä pitää mielessä.

7.5 Hiukkasjakauman vaikutus emissioon

Aiemmin työssä käytetyn yhtälön 5.12 johdossa on oletettu, että Rayleigh-approksimaatio pätee. Tämä mahdollisti intensiteetin ilmaisemisen tilavuusosuuden avulla polydispersiivisen aerosolijakauman tapauksessa olettaen, että kaikki hiukkaset ovat alle Rayleigh-ajan. Jotta Rayleigh-approksimaatio pätee, tulee aallonpituuden olla huomattavasti hiukkasten dimensioita suurempi. Tarkastellaan seuraavaksi tilannetta, jossa tämä ei enää

päde. Tiedetään, että yhtälön 5.7 mukaan

$$K_a = \sum_i \frac{\pi N_i d_{p,i}^2 Q_{a,i}}{4}$$

Aiemmin vedottiin Rayleigh-approksimaatioon ja separoitiin taitekertoimeen ja kokoon liittyviin termeihin, eli muotoon $Q_{abs}(d_p, \lambda) = 4x_p E(m) = 4\pi \frac{d_p}{\lambda} E(m)$ yhtälön 4.11 mukaisesti. Tämä ei enää päde Rayleigh-rajän ulkopuolella. Jotta kappaleessa 5.2 tehty johto olisi pätevä tapaukseen, tulisi olla

$$K_a = \sum_i \frac{\pi N_i d_{p,i}^2 Q_{a,i}}{4} \stackrel{?}{=} \frac{\pi E^*(m)}{\lambda} \sum_i \pi N_i d_{p,i}^3. \quad (7.5)$$

Tässä vaiheessa ei tiedetä voiko kyseinen relaatio pitää paikkaansa. Huomaa, että nyt jälkimmäinen summa on kirjoitettu hiukkaskoon kuution d_p^3 mukaan. $E^*(m)$ on jokin haluttu termi. Se voidaan ratkaista edellisestä yhtälöstä ja saadaan

$$E^*(m) = \frac{\lambda}{4\pi} \frac{\sum_i N_i d_{p,i}^2 Q_{a,i}}{\sum_i N_i d_{p,i}^3}. \quad (7.6)$$

Olettaen hiukkaset pallomaisiksi, tiedetään että

$$M_i = \frac{\rho \pi d_p^3}{6} N_i. \quad (7.7)$$

Näin ollen saadaan

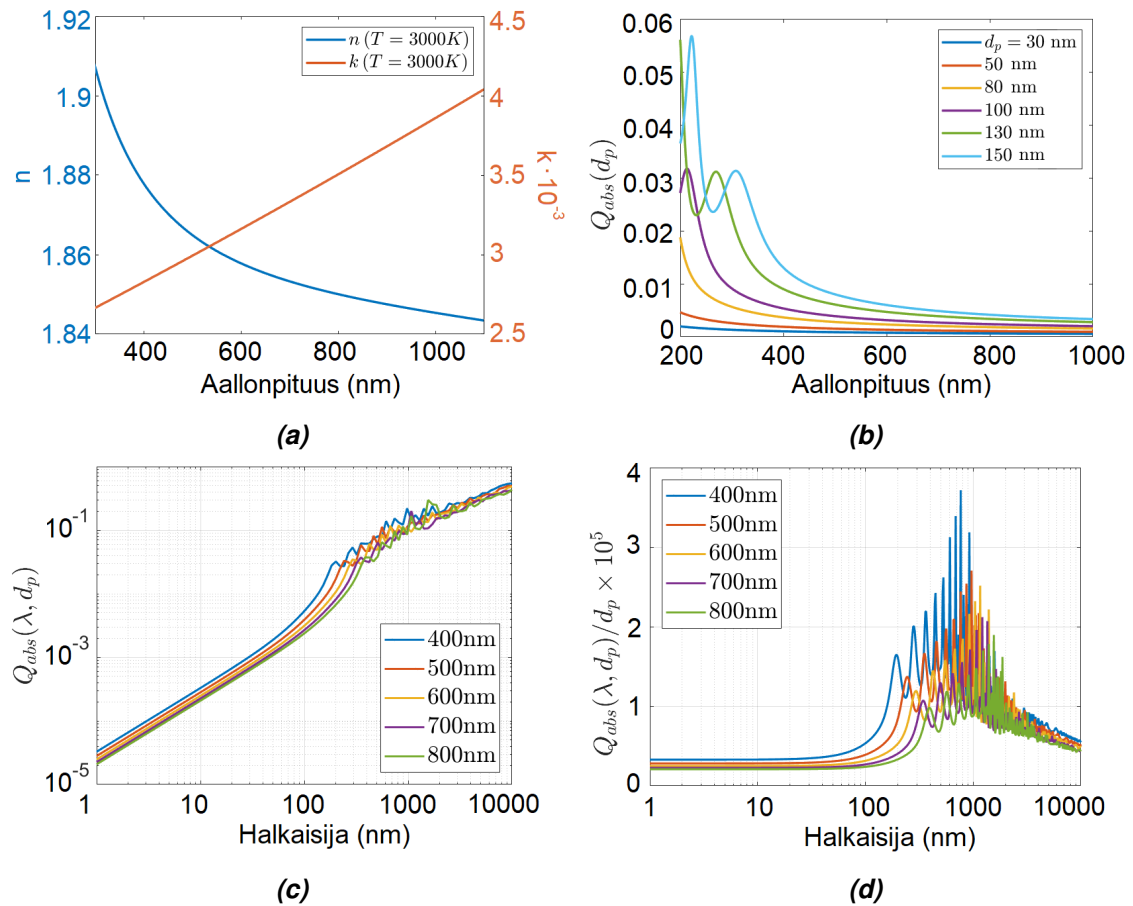
$$E^*(m) = \frac{\lambda}{4\pi} \frac{\sum_i \frac{6}{\rho \pi d_p^3} M_i d_{p,i}^2 Q_{a,i}}{\sum_i N_i d_{p,i}^3} = \frac{\lambda}{4\pi} \frac{\sum_i \frac{M_i}{d_p} Q_{a,i}}{\pi \frac{\rho}{6} \sum_i N_i d_{p,i}^3} = \frac{\lambda}{4\pi} \sum_i w_i \frac{Q_{a,i}}{d_p}, \quad (7.8)$$

jossa viimeinen yhtäläisyys pätee, sillä $M_{tot} = \pi \frac{\rho}{6} \sum_i N_i d_{p,i}^3$ on jakauman kokonaismassa. Täten massajakauma normalisoidaan ja saadaan tietyn hiukkaskoon massaosuus $w_i = M_i/M_{tot}$. Huomaa, että nyt massaosuus viittaa tietyn hiukkaskoon prosentiosuuteen kokonaismassasta, ei tietyn tilavuuden sisältävään massaosuuteen kuten aiemmin. Tämä on selvästi normalisoitu yhteen ja täten $E^*(m)$ kuvaa koko aerosolin efektiivistä absorptiofunktiota. Lopulliseksi intensiteetiksi saadaan siis

$$I(T, \lambda) \propto f_V \frac{E^*(m)}{\lambda} B_\lambda(T). \quad (7.9)$$

Tarkastellaan seuraavaksi termin $E^*(m)$ vaikutusta.

Otetaan esimerkiksi alumiinioksidi. Rayleigh-approksimaatio ei selvästi pidä paikkaansa, kuten nähtiin aiemmassa luvussa esitellyistä TEM-kuvista. Alumiinioksidi on siitä kätevä tarkasteluun, että sen taitekerroin korkeissa lämpötiloissa on tiedossa ja se on esitelty kuvassa 7.11 a [81]. Tästä on laskettu MatScat-koodilla [82] eri kokoisten hiukkasten absorptiotehokkuuksia, jotka on esitetty kuvassa 7.11 b.



Kuva 7.11. a) Alumiinioksidin taitekerroin lämpötilassa $T = 3000\text{ K}$ [81]. b) Erikokoisten alumiinioksidihukkasten Mie-teorialla laskettu absorptiotehokkuus. c) Alumiinioksidin absorptiotehokkuus eri aallonpituuksilla hiukkasen halkaisijan funktiona. Oletuksena on, että hiukkaset ovat pyöreitä. d) Vastaava, tilavuudella normalisoitu absorptiotehokkuus. 100 nm alueella on havaittavissa merkittäviä Mie-resonansseja.

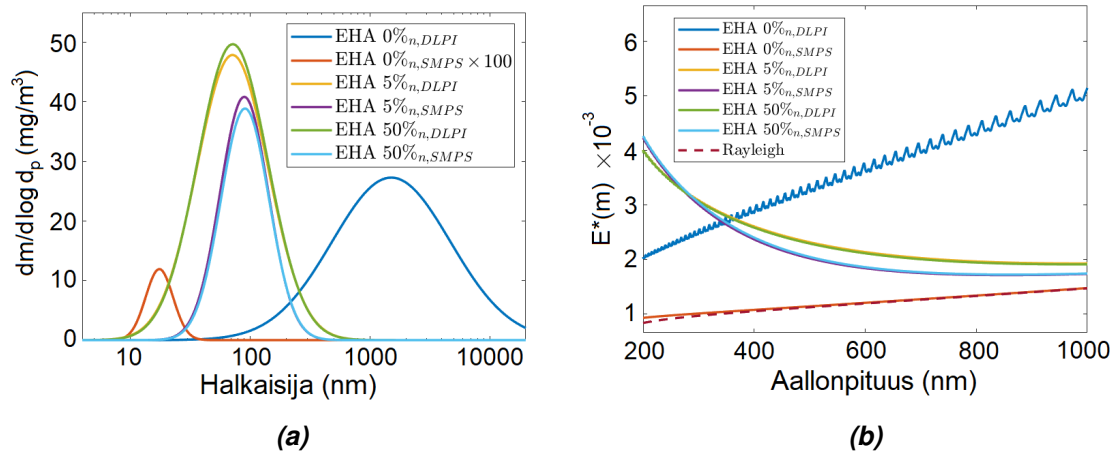
Vastaavasti absorptiotehokkuutta on esitetty kuvassa 7.11 c hiukkasen halkaisijan funktiona eri aallonpituuksilla. Nähdään, että hiukkaskoon kasvaessa hiukkasen absorptiotehokkuus kasvaa. Tämä käy järkeen, sillä hiukkasen pinta-ala kasvaa. Yhtälöstä 4.5 nähdään, että hiukkasen absorptiopinta-ala on $\sigma_{abs} = Q_{abs}\pi d_p^2/4$. Mikäli tämä jaetaan hiukkasen tilavuudella, saadaan tilavuusnormalisoitu absorptiotehokkuus, joka on verrannollinen suureeseen $\frac{Q_{abs}}{d_p}$. Tämän kuvaaja on esitetty kuvassa 7.11 d. Nähdään, että pienillä hiukkasilla Rayleigh-approksimaatio pätee ja hiukkasten absorptiotehokkuus käyttäytyy yksinkertaisesti halkaisijan funktiona. Suuremmilla koilla nähdään monimutkaisia Mie-resonansseja, jotka tulee laskea numeerisesti. Nyt siis yhtälössä 7.8 ilmenevä termi $\frac{Q_{abs}}{d_p}$ on verrannollinen tilavuudella skaalattuun absorptiotehokkuuteen, eli se kuvaa Kirchhoffin lain nojalla yksittäisen hiukkasen tilavuusnormalisoitua emissiotehokkuutta. Suuret, Mie-rajalla olevat hiukkaset ovat tehokkaampia emittoimaan tilavuutta kohden kuin pienet hiukkaset. Tämän perusteella näyttäisi, että suuria hiukkasia sisältävä aerosoli emittoisi pienikokoisia hiukkasia sisältävää aerosolia tehokkaammin. Poikkeuksia eri aallonpituusalueilla voi tosin olla. Aerosolin kokonaisemission määrittämiseksi yhtälön 7.8 mukaisesti tulee ottaa huomioon aerosolin massaosuusjakauma w_i . Tämä vaatii

numeerista laskentaa.

EHA:n vaikutus emissiivisyyteen

Tarkastellaan kuvassa 6.22 esiteltyä EHA:n vaikutusta spektriin. Nähdään, että EHA nostaa emissiivisyyttä. TEM-kuvien ja muun kirjallisuuden mukaan EHA hajottaa residuaalihiukkaset pienemmiksi hiukkasiksi. Niitä käsitellään tässä pyöreinä hiukkasina laadullisen käyttäytymisen ymmärtämiseksi. Mikäli haluttaisiin suorittaa tarkempi analyysi, voitaisiin agglomeraatteihin soveltaa RDG-PFA teoriaa. Alumiinin massavirta molemmissa spektreissä on sama, mikä tarkoittaa, että myös tilavuusosuus on jakaumissa likimain sama. Tästä voidaan päätellä yhtälön 7.9 avulla, että poikkeama intensiteeteissä täytyy selittyä termin $E^*(m)$ avulla.

Kuvassa 7.12 a on esitelty alumiinin hiukkasten massajakaumat eri EHA:n pitoisuuksille lähteestä [20]. Jakaumat on määritetty eri laitteita käyttäen. Laitteet ovat SMPS eli Scanning Mobility Particle Sizer ja DLPI eli Dekati Low Pressure Impactor. DLPI:llä määritetyt jakaumat mittaavat massajakaumaa, kun taas SMPS:llä määritetyt lukumääräjakaumaa. Nämä muutetaan massajakaumaksi yhtälöllä 7.7. Efektivisenä tiheyden arvolla ei analyysissä ole väliä, sillä jakaumat normalisoidaan yhteen. Kuvassa b nähdään, että ilman EHA:aa hiukkaset ovat jakautuneet suurille, yli 1000 nm alueelle lokalisoituneille hiukkaskoille. SMPS:llä mitattaessa hyvin pieni moodi on havaittavissa muutaman kymmenen nanometrin kohdalla. EHA:n kanssa hiukkasten koko pienenee ja jakauma painottuu nyt noin 100 nm alueelle. Eri EHA:n pitoisuuksilla voidaan saavuttaa myös välipiste, jossa jakauma on bimodaalisesti jakautunut näihin kahteen eri moodiin.



Kuva 7.12. a) Alumiinioksidin eri menetelmillä määritetyt massajakaumat eri EHA:n pitoisuuksilla [20],[19]. Nähdään, että EHA:n lisääminen aiheuttaa jakauman painottumisen pienemmille hiukkaskoille. EHA 0%_{SMPS} kerrottu sadalla visuaalisen selkeyden vuoksi. b) Eri EHA-pitoisuuksilla määritetyt arvot alumiinioksidin $E^*(m)$:lle. Arvot on laskettu numeerisesti massajakaumista. Nähdään, että hiukkaskokojakaumat vaikuttavat kokonaisuutensa. Kuvaan on myös merkitty Rayleigh-approksimaatiolla määritetty $E(m)$.

Nämä jakaumat on normalisoitu massaosuuden w_i saamiseksi ja tästä on laskettu yh-

tälön 7.8 avulla $E^*(m)$. Arvot on esitelty kuvassa 7.12 b. Nähdään, että hiukkaskoolla on vaikutusta spektrin intensiteettiin eri aallonpituuksilla. Suuret hiukkaset emittoivat tehokkaammin pitkillä aallonpituuksilla, kun taas pienemmät lyhyemmällä. Kokonaisintensiteetti näyttäisi olevan suurempi suurilla hiukkasilla. Ultravioletialueen intensiteetti kuitenkin kasvaa suuremmaksi kun hiukkaskoko pienenee. Lasketut arvot $E^*(m) : l_{le}$ ovat riippuvaisia käytetystä taitekertoimesta ja eri arvoilla saadaan laadullisesti erilaista käyttäytymistä. Taitekertoimen imaginaariosan kasvattaminen nostaa kokonaisemissiota, kun taas reaali-osan kasvattaminen korottaa Mie-resonansseja siten, että emission riippuvuus hiukkaskoosta kasvaa. Edellinen tarkastelu myös sivuuttaa hiukkasten morfologian, sillä hiukkaset oletettiin palloiksi. Tämä ei selvästi pidä paikkaansa primäärihiukkasten kohdalla. On myös mahdollista, että pienten hiukkasten kohdalla hiukkasten pinnan poikkeamat ja muut pienen koon vaikutukset muuttavat taitekerrointa bulkkimateriaaliin nähden. Tällöin vaikutukset hiukkasten emissiivisyydessä voivat merkittävästi poiketa lasketusta. Esimerkiksi Altman [83] on todennut hiukkasten koon vaikuttavan niiden optisiin ominaisuuksiin bulkkimateriaaliin nähden piidioksidihukkasten tapauksessa. Kyseisellä tarkastelulla ei voida aukottomasti selittää havaittua intensiteetin kasvua spektrissä. Voidaan kuitenkin todeta hiukkaskokojakaumalla olevan vaikutusta spektrimuotoon ja tätä kautta muun muassa mitattuun lämpötilaan.

Koska hiukkaskokojakauma vaikuttaa emissio-ominaisuuksiin, havaittujen intensiteetti-muutosten avulla on mahdollista arvioida muutoksia näissä jakaumissa. EHA:n tapauksessa syntyvän bimodaalisen jakauman eri moodit emittoivat eri tavoin. Kun näiden kahden ääripään emissiospektri on mitattu, voidaan tätä käyttää apuna määrittämään millä pitoisuuksilla dekompositio tapahtuu. Näin pystytään myös arvioimaan dekomposition astetta. Edellisessä luvussa havaittiin alumiinin ja ytterbiumin monikomponenttiajon vaikuttavan mitattuun spektrin intensiteettiin. On mahdollista, että muutokset jakaumissa johtuvat juurikin muutoksista hiukkaskokojakaumissa ja taitekertoimessa.

Tämän luvun analyysin perusteella on pystytty määrittämään hiukkasten lämpötilaa ja hiukkasmuodostusta sekä tekijöitä, jotka vaikuttavat näihin. Lisäksi pystytään hahmottamaan hiukkasten kokojakaumissa tapahtuvien muutosten vaikutusta mitattuun spektriin. Seuraavassa luvussa työn tulokset kootaan yhteen.

8 YHTEENVETO

Tässä työssä tutkittiin liekkiemissiospektroskopian soveltamista DND-prosessin tutkimiseen. Tarkoituksena oli selvittää mitä informaatiota emissiospektristä on mahdollista saada irti. Tämän toivotaan auttavan prosessin reaaliaikaisen seurantajärjestelmän kehittämisessä. Mittaukset suoritettiin talvella 2022 ja keväällä 2023 nLIGHT:n tehtaassa.

Työ koostui kattavasta teoriaosiosta, jonka tuloksia hyödynnettiin myöhemmässä analyysissä. Näissä osioissa keskityttiin erityisesti hiukkasten optisiin ominaisuuksiin ja tätä kautta pyrittiin saamaan informaatiota hiukkasjakaumista. Työn kokeellinen osa koostui ensisijaisesti spektrometrimittauksen suorittamisesta. Mittausaineisto koostuu laajasta matriisista eri aineita eri pitoisuuksilla useasta eri kohdasta liekkiä. Eri parametrien mitattuja spektrejä on kaiken kaikkiaan pitkälle toista sataa. Tämän lisäksi kerättiin näytteitä TEM-analyysiä varten poltinjärjestelmän poistokanavan kautta. Lisäksi liekestä otettiin kuvia suurnopeuskameralla, joista saatiin tietoa liekin rakenteesta ja turbulenssista. Spektrejä mitattiin yksittäisistä komponenteista sekä useamman komponentin ajoista. Lähtöaineet sisälsivät piitä, alumiinia, ytterbiumia ja booria. Aineet pystyttiin tunnistamaan spektristä niiden emissiopeikkien avulla. Spektreissä havaittiin hyvin vähän muutosta liekin eri kohdissa. Havaittiin, että spektrometrin näköikkuna on hyvin suuri. Tämä voi olla hyödyllinen asia reaaliaikaisen mittauksen toteuttamiseen, koska tällöin spektri ei ole herkkää pienille muutoksille sijainnin suhteen. Spektrometrin taajuusvaste määritettiin kokeellisesti. Työssä teoreettisesti määritettyä emissiivisyyttä hyödynnettiin spektrimittauksen analysoinnissa. Käyttäen piidioksidia prototyyppinä, työssä pyritään ymmärtämään hiukkasten muodostusprosessia LFS-menetelmässä ja määrittää liekin dynamiikkaa ja muita ominaisuuksia. Hiukkaset näyttävät muodostuvan liekin keskilinjan puolivälin kohdilla. Monikomponenttivaikutusta tutkittiin vertailemalla yksittäisten spektrien summia ja komposiittispektrejä. Havaittiin, että mikäli tapahtuu kemiallisia tai fysikaalisia reaktioita komponenttien välillä, ei spektrejä voida rekonstruoida. Näin voitiin havaita ytterbiumin ja piidioksidin muodostavan liekissä jonkinlainen yhdiste. Lisäksi voitiin havaita alumiinin ja ytterbiumin mahdollisesti vaikuttavan toistensa hiukkaskokojakaumiin. Tämä puoltaa aiemmissa töissä tehtyjä havaintoja alumiinin ja ytterbiumin komposiittihiukkasista. Ytterbiumin kaasufaasin intensiteetti myös pieneni muita aineita lisättäessä, booria lukuun ottamatta, mikä viittaa muiden aineiden toimivan tiivistymisytimenä ytterbiumille. Koska boorin kanssa tätä ei havaittu, voidaan päätellä, ettei boori muodosta hiukkasia. Tämä tukee aiemmissa diplomitöissä tehtyjä havaintoja.

Lisäksi tutkittiin, miten EHA:n aiheuttamat muutokset hiukkaskokojakamassa vaikuttavat

spektriin. Työssä hyödynnettiin aiempia mittauksia hiukkaskokojakaumista. Tämän diplomityön perusteella voidaan hahmottaa miten muutokset hiukkaskokojakaumassa vaikuttavat kokonaisemissioon. Tätä voidaan hyödyntää kun halutaan tutkia EHA:n vaikutusta hiukkaskokojakaumaan, jossa residuaalien hajotessa muodostuu bimodaalinen jakauma. Jakauman eri moodit emittoivat eri tavoin ja dekomposition aste voidaan päätellä seuraamalla muutosta mitatussa intensiteetissä.

TEM-mittauksilla voitiin varmistaa aiempia havaintoja EHA:n vaikutuksesta hiukkaskokojakaumiin. Havaittiin, että jo pienet EHA:n pitoisuudet riittävät hajottamaan suuret alumiini- ja ytterbiumresiduaalit pieniksi agglomeraateiksi. Nämä residuaalit tunnistettiin alumiinin ja ytterbiumin oksideiksi EDS-analyysin avulla. Tulevaisuuden tutkimuskohteita voi olla alumiinimittaukset, sillä alumiinin taitekertoimelle löytyy arvoja kirjallisuudesta useille eri lämpötiloille. Tämä mahdollistaa tarkemman mustan kappaleen säteilyn analyysin. Lisäksi alumiinin spektrissä on havaittavissa atomaarisen alumiinin sekä alumiinioksidin piikkejä, joiden voimakkuudet tunnetaan. Syvemmällä analyysillä tästä voitaisiin määrittellä kaasufaasin ja kiinteän faasin lämpötila samanaikaisesti sekä tutkia näiden keskinäisiä massasuhteita. Toinen tutkimuskohde olisi tutkia miten geometria vaikuttaa hiukkasmuodostukseen sijoittamalla kuituaihio paikoilleen ja tarkastelemalla spektrien muutosta sen ympärillä. Tämä tarjoaisi suoran, kokeellisen menetelmän deposition tutkimiseksi. Lisäksi hiukkasjakauman määrittäminen suoraan liekistä TEM-keräimellä tarjoaisi tarkempaa informaatiota absorptiotehokkuuden määrittämiseksi, jotta kiinteiden hiukkasten emissiota voitaisiin paremmin ymmärtää ja tutkia. Erilaisen haihtuvuuden omaavia lähtöaineita voitaisiin myös käyttää hiukkasten emissio-ominaisuuksien tutkimiseen ja paremman monitorointimenetelmän kehittämiseksi. Olisi myös mahdollista tutkia hiukkasten emissiota ilman liekkiä, mikäli nämä voidaan saada korkeaan lämpötilaan toisella menetelmällä. Tämä on mahdollista esimerkiksi aerosolisynteesiin tarkoitettun uunin avulla.

LÄHTEET

- [1] Bhattacharyya, B. ja Doloi, B. Chapter Four - Machining processes utilizing thermal energy. *Modern Machining Technology*. Toim. B. D. Bijoy Bhattacharyya. Academic Press, 2020, 161–363. ISBN: 978-0-12-812894-7. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812894-7.00004-9>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128128947000049>.
- [2] Sonja Unger Anka Schwuchow, J. D. ja Kirchhof, J. Optical properties of ytterbium/aluminium doped silica glasses. *Opt. Mater. Express* 10.4 (huhtikuu 2020), 907–925. DOI: 10.1364/OME.388350. URL: <https://opg.optica.org/ome/abstract.cfm?URI=ome-10-4-907>.
- [3] Saha, M., Pal, A., Pal, M. ja Sen, R. Influence of aluminum on doping of ytterbium in optical fiber synthesized by vapor phase technique. *Optics Communications* 334 (2015), 90–93. ISSN: 0030-4018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2014.07.070>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030401814006968>.
- [4] Koponen, J., Petit, L., Kokki, T., Aallos, V., Paul, J. ja Ihalainen, H. Progress in direct nanoparticle deposition for the development of the next generation fiber lasers. *Optical Engineering* 50 (marraskuu 2011), 1605–. DOI: 10.1117/1.3613944.
- [5] Rajala, M., Janka, K. ja Kykkänen, P. An Industrial Method for Nanoparticle Synthesis with a Wide Range of Compositions. *Rev. Adv. Mater. Sci* 5 (joulukuu 2003), 493–497.
- [6] Tammela, S., Söderlund, M., Koponen, J., Philippov, V. ja Stenius, P. The potential of direct nanoparticle deposition for the next generation of optical fibers. *Proc. SPIE 6116, Optical Components and Materials III, 61160G* (2006). DOI: <https://doi.org/10.1117/12.660405>.
- [7] Meierhofer, F. ja Fritsching, U. Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Flame Sprays: Review on Process Technology, Modeling, and Diagnostics. *Energy & Fuels* 35 (maaliskuu 2021). DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c04054.
- [8] Keskinen, H. Synthesis of nanoparticles and preparation of deposits by liquid flame spray. Tohtorinväitöskirja. Tampere University of Technology, 2007.
- [9] *ETH Zürich: Flame Spray Pyrolysis*. <https://ptl.ethz.ch/research/previous-research-topics/fsp.html>. Viitattu 01.06.2023.
- [10] Li, S., Ren, Y., Biswas, P. ja Tse, S. D. Flame aerosol synthesis of nanostructured materials and functional devices: Processing, modeling, and diagnostics. *Progress in Energy and Combustion Science* 55 (2016), 1–59. ISSN: 0360-1285. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.04.002>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128515300393>.

- [11] Kilian, D., Engel, S., Borsdorf, B., Gao, Y., Kögler, A., Kobler, S., Seeger, T., Will, S., Leipertz, A. ja Peukert, W. Spatially resolved flame zone classification of a flame spray nanoparticle synthesis process by combining different optical techniques. *Journal of Aerosol Science* 69 (2014), 82–97. ISSN: 0021-8502. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2013.12.002>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850213002401>.
- [12] Mäkelä, J. M., Haapanen, J., Harra, J., Juuti, P. ja Kujanpää, S. Liquid Flame Spray—A Hydrogen-Oxygen Flame Based Method for Nanoparticle Synthesis and Functional Nanocoatings. *KONA Powder and Particle Journal* 34 (2017), 141–154. DOI: <https://doi.org/10.14356/kona.2017020>.
- [13] Haapanen, J., Aromaa, M., Teisala, H., Tuominen, M., Stepien, M., Saarinen, J., Heikkilä, M., Toivakka, M., Kuusipalo, J. ja Mäkelä, J. Binary TiO₂/SiO₂ nanoparticle coating for controlling the wetting properties of paperboard. *Materials Chemistry and Physics* 149-150 (2015), 230–237. ISSN: 0254-0584. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.10.011>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058414006610>.
- [14] Cho, K., Chang, H., Kil, D. S., Park, J., Jang, H. D. ja Sohn, H. Y. Mechanisms of the Formation of Silica Particles from Precursors with Different Volatilities by Flame Spray Pyrolysis. *Aerosol Science and Technology* 43.9 (2009), 911–920. DOI: 10.1080/02786820903025986.
- [15] Mueller, R., Mädler, L. ja Pratsinis, S. E. Nanoparticle synthesis at high production rates by flame spray pyrolysis. *Chemical Engineering Science* 58.10 (2003), 1969–1976. ISSN: 0009-2509. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(03\)00022-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(03)00022-8). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250903000228>.
- [16] Lehtinen, S. *Hiukkaskokojakaumat vahvistinkuidun valmistuksessa. Tampereen teknillinen korkeakoulu. Diplomityö.* 2010.
- [17] Tuominen, J. *Oktametyylisyklotetrasiloksaanin käyttö lähtöaineena optisen kuidun valmistuksessa. Tampereen teknillinen yliopisto. Diplomityö.* 2017.
- [18] Nurminen, M. *Piidioksidihukkasten tuottaminen nesteliikkiruiskutuksella. Tampereen teknillinen korkeakoulu. Diplomityö.* 2002.
- [19] Kujanpää, S. *Teolliseen nanohiukkassovellutukseen tuotetun aerosolin massakojakauman määrittäminen. Tampereen teknillinen yliopisto. Diplomityö.* 2016.
- [20] Harra, J., Kujanpää, S., Haapanen, J., Juuti, P., Hyvärinen, L., Honkanen, M. ja Mäkelä, J. Aerosol analysis of residual and nanoparticle fractions from spray pyrolysis of poorly volatile precursors. *AIChE Journal* 63 (maaliskuu 2017), 881–892. DOI: 10.1002/aic.15449.
- [21] Stodt, M. F., Liu, C., Li, S., Mädler, L., Fritsching, U. ja Kiefer, J. Phase-selective laser-induced breakdown spectroscopy in flame spray pyrolysis for iron oxide nanoparticle synthesis. *Proceedings of the Combustion Institute* 38.1 (2021), 1711–1718. ISSN: 1540-7489. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.06.092>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1540748920301474>.

- [22] Stodt, M., Groeneveld, J. D., Mädler, L., Kiefer, J. ja Fritsching, U. Microexplosions of multicomponent drops in spray flames. *Combustion and Flame* 240 (2022), 112043. ISSN: 0010-2180. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2022.112043>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218022000621>.
- [23] *CERFACS Tool library*. <https://www.cerfacs.fr/elearning/index.php?id=tools>. Accessed: 2023-06-16.
- [24] Pitkänen, A., Mäkelä, J. M., Nurminen, M., Oksanen, A., Janka, K., Keskinen, J., Keskinen, H., Liimatainen, J. K., Hellstén, S. ja Määttä, T. Numerical Study of Silica Particle Formation in Turbulent H₂/O₂ Flame. *IFRF Combustion Journal* 200509 (2005). DOI: ISSN: 1562-479X.
- [25] Altman, I. S. Determination of Particle Temperature from Emission Spectra. *Combustion, Explosion and Shock Waves volume* 40.1 (2004), 67–69. DOI: DOI : 10.1023/B:CESW.0000013668.18664.ed.
- [26] Altman, I. S. On Condensation Growth of Oxide Particles During Gas-Phase Combustion of Metals. *Combustion Science and Technology* 160.1 (2000), 221–229. DOI: <https://doi.org/10.1080/00102200008935803>.
- [27] Schefer, R., Kulatilaka, W., Patterson, B. ja Settersten, T. Visible emission of hydrogen flames. *Combustion and Flame* 156.6 (2009), 1234–1241. ISSN: 0010-2180. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.01.011>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218009000170>.
- [28] Lee, J., Olfert, J., Altman, I. ja Choi, M. Determination of particle temperatures in a silica-generating counterflow flame via flame emission measurements. *International Journal of Heat and Mass Transfer - INT J HEAT MASS TRANSFER* 53 (tammikuu 2010), 564–567. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.09.036.
- [29] Lee, J. Estimation of emission properties for silica particles using thermal radiation spectroscopy. *Applied optics* 50 (elokuu 2011), 4262–7. DOI: 10.1364/AO.50.004262.
- [30] Lalanne, M. R., Wollny, P., Nanjiah, M., Menser, J., Schulz, C., Wiggers, H., Cheskis, S., Wlokas, I. ja Rahinov, I. Early particle formation and evolution in iron-doped flames. *Combustion and Flame* 244 (2022), 112251. ISSN: 0010-2180. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2022.112251>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218022002668>.
- [31] Parigger, C., Surmick, D. M., Woods, A. C., Donaldson, A. ja Height, J. L. Measurement and Analysis of Aluminum Monoxide Flame Emission Spectra. *Conference: 8th US National Combustion Meeting* 0308 (2013).
- [32] Bocanegra, P., Sarou-Kanian, V., Chauveau, C. ja Gökalp, I. Studies on the burning of micro- and nano-aluminum particle clouds. Huhtikuu 2007.
- [33] Koch, E., Weiser, V., Roth, E., Knapp, S. ja Kelzenberg, S. Combustion of Ytterbium Metal. *Propellants Explosives Pyrotechnics* 37.1 (2012), 9–11. DOI: DOI: 10.1002/prop.201100141.

- [34] Oguro, H. Flame Emission Spectrophotometry of Ytterbium by Using Ammonium-Perchlorate as an Enhancing Agent. *NIPPON KAGAKU KAISHI* 1977.2 (1977), 225–231.
- [35] Hashim, S. A., Karmakar, S. ja Roy, A. Combustion Characteristics of Boron-HTPB-Based Solid Fuels for Hybrid Gas Generator in Ducted Rocket Applications. *Combustion Science and Technology* 191.11 (2019), 2082–2100. DOI: 10.1080/00102202.2018.1544973.
- [36] Maligne, D., Cessou, A. ja Stepowski, D. Chemiluminescence of BO₂ to map the creation of thermal NO in flames. *Combustion and Flame* 156.2 (2009), 348–361. ISSN: 0010-2180. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.10.005>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218008002940>.
- [37] Ao, W., Zhou, J., Yang, W., Liu, J., Wang, Y. ja Cen, K. Ignition, combustion, and oxidation of mixtures of amorphous and crystalline boron powders. *Combustion, Explosion, and Shock Waves* 50 (marraskuu 2014), 664–669. DOI: 10.1134/S0010508214060070
- [38] Skoog D Holler J, S. C. *Principles of Instrumental Analysis, Seventh Edition*. Cengage Learning, 2018.
- [39] Fernández-Sánchez, M., Fernández-Arguelles, M. ja Costa-Fernandez, J. Optical Atomic Emission Spectrometry/Flame Photometry. Tammikuu 2018. ISBN: 9780124095472. DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.14533-0.
- [40] Hollas, J. M. *MODERN SPECTROSCOPY*. John Wiley & Sons Inc., Ltd, 2004.
- [41] *LibreTexts Chemistry*. <https://chem.libretexts.org/>. Accessed: 2023-08-30.
- [42] Brites, C., Millán, A. ja Carlos, L. Chapter 281 - Lanthanides in Luminescent Thermometry. *Including Actinides*. Toim. B. Jean-Claude ja P. Vitalij K. Vol. 49. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Elsevier, 2016, 339–427. DOI: <https://doi.org/10.1016/bs.hpcr.2016.03.005>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168127316000064>.
- [43] Planck, M. ja Masius, M. *The Theory of Heat Radiation. 1914. - Max Planck. Google Books*.
- [44] Altman, I. On Optical Diagnostics for Oxide Particles and Temperature Measurement in Metal Containing Flame. ICDERS 147 (2001).
- [45] Gaydon, A. G. *The Spectroscopy of Flames*. Springer Dordrecht, 1974.
- [46] Graig F Bohren, D. R. H. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley & Sons Inc., 1983.
- [47] *ECE532 Biomedical Optics*. <https://omlc.org/classroom/ece532/class3/muadefinition.html>. Accessed: 2023-06-22.
- [48] Modest, M. F. *Radiative Heat Transfer*. ISBN: 978-0-12-386944-9. DOI: <https://doi.org/10.1016/C2010-0-65874-3>.
- [49] Köylü, Ü. Ö. ja Faeth, G. M. Optical Properties of Overfire Soot in Buoyant Turbulent Diffusion Flames at Long Residence Times. *Journal of Heat Transfer* 116.1 (helmikuu 1994), 152–159. ISSN: 0022-1481. DOI: 10.1115/1.2910849. eprint: https://asmedigitalcollection.asme.org/heattransfer/article-pdf/116/1/152/5789353/152_1.pdf. URL: <https://doi.org/10.1115/1.2910849>.

- [50] Köylü, Ü. ja Faeth, G. Structure of overfire soot in buoyant turbulent diffusion flames at long residence times. *Combustion and Flame* 89.2 (1992), 140–156. ISSN: 0010-2180. DOI: [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(92\)90024-J](https://doi.org/10.1016/0010-2180(92)90024-J). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/001021809290024J>.
- [51] Coderre, A. Spectrally-Resolved Light Absorption Properties of Cooled Soot From a Methane Flame. Tutkielma. Ottawa-Carleton Institute for Mechanical ja Aerospace Engineering, 2009.
- [52] Sorensen, C. M. *Light Scattering and Absorption by Particles*. 2053-2563. IOP Publishing, 2022. ISBN: 978-0-7503-5157-7. DOI: 10.1088/978-0-7503-5157-7. URL: <https://dx.doi.org/10.1088/978-0-7503-5157-7>.
- [53] Baltes, H. Planck's radiation law for finite cavities and related problems. *Infrared Physics* 16.1 (1976), 1–8. DOI: 10.1016/0022-4073(81)90040-6.
- [54] H.P. Baltes, J. G. Kirchhoff's and Planck's radiation laws for small particles in scattering atmospheres or flames. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 26.6 (1981), 535–536. DOI: 10.1016/0022-4073(81)90040-6.
- [55] Commons, W. *Geometry of the Abel transform in two dimensions*. 13 February 2005. URL: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:AbelTransform.png>.
- [56] C. Killer. *Abel Inversion Algorithm* <https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/43639-abel-inversion-algorithm>. <https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/43639-abel-inversion-algorithm>. 2023.
- [57] Liu, F., Thomson, K. A. ja Smallwood, G. J. Soot temperature and volume fraction retrieval from spectrally resolved flame emission measurement in laminar axisymmetric coflow diffusion flames: Effect of self-absorption. *Combustion and Flame* 160.9 (2013), 1693–1705. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.02.007>.
- [58] Hinds, W. *Aerosol Technology. Properties, Behaviour, and Measurement of Airborne Particles*. John Wiley & Sons Inc., New York, 1999.
- [59] *Avantes AvaSpec-Mini2048CL*. <https://www.avantes.com/products/spectrometers/compactline/avantes-spectrometer-mini-2048cl/>. Accessed: 2023-06-19.
- [60] *Avantes*. <https://www.avantes.ru/en/spectrometer/opticbanch/>. Accessed: 2023-06-19.
- [61] Micron. *1/2-Inch Megapixel CMOS Digital Image Sensor*. English. Micron. 35 s. Published.
- [62] Burkert, A., Müller, D. ja Paa, W. Si and SiO detection in a HMDSO/propane/air flame using spatially resolved optical emission spectroscopy (OES). *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 114 (2013), 101–108. ISSN: 0022-4073. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2012.08.020>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022407312003950>.
- [63] Sri, P., Viswanathan, B. ja Shanmugavel, R. Occurrence of AIO Molecular Lines in Sunspot Umbral Spectra. *Solar Physics* 286 (syyskuu 2013). DOI: 10.1007/s11207-013-0264-1.

- [64] Kelleher, D. ja Podobedova, L. Atomic Transition Probabilities of Aluminum. A Critical Compilation. *Journal of Physical and Chemical Reference Data - J PHYS CHEM REF DATA* 37 (kesäkuu 2008), 709–911. DOI: 10.1063/1.2734564.
- [65] Jüngst, N., Smallwood, G. ja Kaiser, S. Visualization and image analysis of droplet puffing and micro-explosion in spray-flame synthesis of iron oxide nanoparticles. *Experiments in Fluids* 63 (maaliskuu 2022). DOI: 10.1007/s00348-022-03411-y.
- [66] Broida, H. P. ja Heath, D. F. Spectroscopic Survey of Energy Distributions of OH, C2, and CH Radicals in Low Pressure Acetylene-Oxygen Flames. *The Journal of Chemical Physics* 26.2 (lokakuu 2004), 223–229.
- [67] *NIST LIBS database*. <https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/LIBS/lib-form.html>. Accessed: 2023-06-17.
- [68] Palik, E. D. *Handbook of Optical Constants of Solids*. Orlando: Academic Press, 1985.
- [69] Avdoshenko, S. M. ja Strachan, A. High-temperature emissivity of silica, zirconia and samaria from ab initio simulations: role of defects and disorder. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 22 (2014).
- [70] Pikhitsa, P. ja Altman, I. Anomalies in light absorption coefficient of silica nanoparticles generated within flame. *Journal of Nanoparticle Research* 3 (2001), 303–308. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1017991902292>.
- [71] Fuchs, M. S. K. Optical properties of liquid silicon: the integral equation approach. *J. Phys.: Condens. Matter* 12.4341 (2000). DOI: DOI10.1088/0953-8984/12/19/305.
- [72] Kobatake1, H., Khosroabadi, H. ja Fukuyama, H. Normal spectral emissivity of stable and undercooled liquid silicon using electromagnetic levitation in a dc magnetic field. *Measurement Science and Technology* 22.015102 (2011). DOI: 10.1088/0957-0233/22/1/015102.
- [73] G. E. Jellison Jr., D. H. L. Measurements of the optical properties of liquid silicon and germanium using nanosecond time-resolved ellipsometry. *Appl. Phys. Lett.* 51.352 (1987). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.98438>.
- [74] Shvarev K M Baum B A, G. P. V. OPTICAL PROPERTIES AND ELECTRONIC CHARACTERISTICS OF LIQUID SOLUTIONS OF NICKEL IN SILICON. *Sov. Phys. Solid State* 16.2111 (1975). DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01093245>.
- [75] M, L. J. Thermal model of picosecond laser interactions with silicon. Tohtorinväitös-kirja. Havard University Cambridge, 1982.
- [76] H. Kobatake, e. a. Measurement Science and Technology Normal spectral emissivity of stable and undercooled liquid silicon using electromagnetic levitation in a dc magnetic field. *Meas. Sci. Technol.* 22.015102 (2010). DOI: DOI10.1088/0957-0233/22/1/015102.
- [77] Higuchi, K., Kimura, K., Mizuno, A., Watanabe, M., Katayama, Y. ja Kuribayashi, K. Density and structure of undercooled molten silicon using synchrotron radiation combined with an electromagnetic levitation technique. *Journal of Non-Crystalline Solids* 353.32 (2007). Liquid and Amorphous Metals XII, 2997–2999. ISSN: 0022-

3093. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.05.029>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309307005091>.
- [78] Schnyders, H. S. ja Zytveld, J. B. V. Electrical resistivity and thermopower of liquid Ge and Si. *J. Phys.: Condens. Matter* 8 10875 (1996). DOI: 10.1088/0953-8984/8/50/013.
- [79] Li, K. D. ja Fauchet, P. M. Drude parameters of liquid silicon at the melting temperature. *Applied Physics Letters* 51.21 (marraskuu 1987), 1747–1749.
- [80] *Handbook of Chemistry and Physics Online*. <https://hbcpc.chemnetbase.com/faces/contents/ContentsSearch.xhtml;jsessionid=8860CE72119A37DD4A03816C481E0304>. Accessed: 2023-06-19.
- [81] L. Dombrovsky. *Near-infrared properties of droplets of aluminum oxide melt*. <https://www.thermopedia.com/content/149/>. 07.09.2010. DOI: 10.1615/thermopedia.000149.
- [82] J. Schäfer. *MatScat* <https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/36831-matscat>. <https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/36831-matscat>. 2023.
- [83] Altman, I., Lee, D., Chung, J., Song, J. ja Choi, M. G. Light absorption of silica nanoparticles. *Physical Review B* 6320 (huhtikuu 2001). DOI: 10.1103/PhysRevB.63.161402.
- [84] Toll, J. S. Causality and the Dispersion Relation: Logical Foundations. *Phys. Rev.* 104 (1956), 1760. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.104.1760>.

A

A.1 Kramers-Kronig relaatiot

Yleisesti analyyttisiä funktioita yhdistää Kramers-Kronig relaatiot. Niiden tarkempi, kompleksianalyysiin pohjautuva käsittely sivuutetaan. Koska taitekerroin ja permittiivisyys ovat niiden fysikaalisen perustan mukaan kausaalisia, ovat niitä kuvaavat relaatiot analyyttisiä [84]. Tällöin kompleksianalyysin tulokset voidaan laajentaa optiikkaan ja relaatiot voidaan kirjoittaa muodossa

$$\epsilon_r(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\Omega \epsilon_i(\Omega)}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega. \quad (\text{A.1})$$

Nyt ω on kulmataajuus $2\pi f = \frac{2\pi c}{\lambda}$ ja P on kompleksianalyysiin liittyvä, integraalikohtainen Cauchyn pääarvo. Tämän käsittely ei liity sinänsä fysiikkaan, vaan puhtaasti KK-relaatioiden matemaattiseen ratkaisuun. [46, s. 267]

Vastaava yhtälö löytyy myös imaginaariosan ratkaisemiselle reaali-osasta ja vastineet taitekertoimen osille. KK-relaatioiden avulla on mahdollista ratkaista taitekertoimen tai permittiivisyyden reaali- tai kompleksiosa, mikäli toinen näistä uupuu.

B

B.1 Drude-malli

Varhainen ja varsin hyödyllinen malli aineen rakenteesta on Lorentzin malli, joka mallintaa elektroneja ja ioneita vaimennettuna harmonisena oskillaattorina

$$m\ddot{\mathbf{x}} + b\dot{\mathbf{x}} + k\mathbf{x} = e\vec{E}. \quad (\text{B.1})$$

Nyt \vec{E} on lokaali sähkökenttä ja \mathbf{x} värähtelijän sijainti. Derivaattoja merkitään pistemerkinällä. Tämä mahdollistaa permittiivisyyden laskemisen joillekin aineille. Haasteena on kuitenkin sopivien vakioiden b ja k löytäminen. Mikäli kyseinen aine on johde, käyttäytyvät sen uloimmat elektronit vapaan elektronin tavoin. Tämä vaikuttaa merkittävästi aineen vuorovaikutukseen valon kanssa. Tämä asettaa jousivakion k yhtälössä B.1 nolllaksi ja tämä oletus johtaa Drude-malliin. [46, s. 252-257] Sen avulla saadaan yhtälöt

$$\epsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (\text{B.2})$$

ja

$$\epsilon_i = \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)}, \quad (\text{B.3})$$

jossa τ on systeemin relaksaatioaika ja ω_p plasmataajuus. [72]. Plasmataajuus saadaan yhtälöstä $\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m\epsilon_0}$, jossa ϵ_0 tyhjiön permittiivisyys, e elektronin varaus, m elektronien efektiivinen massa ja N vapaiden elektronien lukumäärä yksikkötilavuudessa. τ kuvaa elektronin keskimääräistä aikaa törmäysten välillä ja se saadaan yhtälöstä

$$\tau = \frac{m_e}{\rho_e N e^2}, \quad (\text{B.4})$$

jossa ρ_e on aineen sähköinen resistiivisyys ja m_e elektronin varaus. Mikäli arvot edellisten yhtälöiden termeille ovat tiedossa, voidaan permittiivisyydelle laskea taajuusriippuvaiset arvot.