

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Füüsika Instituut

Materjaliteaduse eriala

Liis Nurmis

**ÕHUNIISKUSE MÕJU SOOL-GEEL-FAASIERALDUSE
MEETODIGA VALMISTATUD PINNETE
MORFOLOOGIALE**

Magistritöö (30 EAP)

Juhendajad: MSc Triin Kangur

TÜ FI teadur PhD Martin Järvekülg

Tartu 2016

Õhuniiskuse mõju sool-geel-faasieralduse meetodiga valmistatud pinnete morfoloogiale

Magistritöö

Liis Nurmis

Lühikokkuvõte. Käesolevas magistritöös uuritakse suhtelise õhuniiskuse mõju sool-geel-faasieralduse meetodiga valmistatud pinnete struktuurile erinevate lahustite, lahusti kontsentratsioonide ning vee ja alkoksiidi moolsuhete korral. Töö esimeses osas antakse ülevaade sool-geel-meetodist, faasieralduse meetodist ning artiklitest, milles on käsitletud õhuniiskuse mõju sool-geel-materjalide omadustele. Eksperimentaalses osas kirjeldatakse ja selgitatakse faasieralduse meetodiga valmistatud ümarate mikroskoopiliste pinnastruktuuride suuruse, kuju ja pindtiheduse muutusi sõltuvalt suhtelisest õhuniiskusest.

Märksõnad. Sool-geel-meetod, faasieraldus, suhteline õhuniiskus, pinnakatted

CERCS kood. T150 - materjalitehnoloogia

Influence of humidity on morphology of coatings prepared by sol-gel phase separation method

Master's Thesis

Liis Nurmis

Abstract. This master's thesis studies the influence of relative humidity on the surface coatings prepared by sol-gel phase separation method from various solvents, with different solvent concentrations and water-alkoxide molar ratios. In the first part, an overview of sol-gel method, phase separation method and previous studies of effects of humidity on sol-gel materials is given. The experimental part describes and explains changes in size, shape and surface density of round microscopic surface structures depending on the relative humidity.

Keywords. Sol-gel method, phase separation, relative humidity, coatings

CERCS. T150 – material technology

Sisukord

1. Sissejuhatus.....	4
2. Ülevaade kirjandusest	6
2.1 Sool-geel-meetod ja -materjalid	6
2.2 Faasieraldus sool-geel-süsteemides	7
2.3 Õhuniiskuse mõju sool-geel-materjalidele	9
3. Metoodika	12
3.1 Aluste ettevalmistamine ja puhastamine	12
3.2 Lahuste valmistamine	12
3.3 Pinnete valmistamine ja õhuniiskuse mõju uurimine kliimakambris	13
3.4 Uurimismeetodid ja -aparatuur	14
4. Tulemused.....	15
4.1 Lahusti kontsentratsiooni varieerimine konstantsel õhuniiskusel	16
4.2 Vee ja alkoksiidi moolsuhte varieerimine konstantsel õhuniiskusel	19
4.3 Õhuniiskuse mõju muutumatu lahusti kontsentratsiooni ja vee-alkoksiidi moolsuhte korral	22
4.4 Õhuniiskuse mõju erinevate lahustite korral	32
5. Kokkuvõte.....	34
6. Summary	36
7. Kasutatud kirjandus	38
8. Tänuavaldused	43

1. Sissejuhatus

Sool-geel-meetod on oma olemuselt lihtne keemiline sünteesimeetod, millega saab valmistada erinevaid räni- ja metalloksiidseid [1] klaas- ja keraamilisi materjale – mitmesuguseid pinnakatteid, membraane, monoliite, fiibreid ja pulbreid [2]. Nende materjalide rakendusvaldkondadeks võivad olla näiteks optika [3] ja sensorika [4]. Sool-geel-meetodi eelisteks on protsessi lihtsus, kiirus ja odavus, võimalus materjale valmistada otse lahusest ning madalamate temperatuuride kasutamine, võrreldes paljude teiste keraamiliste materjalide valmistamise meetoditega [2]. Madalamate temperatuuride kasutamine teeb võimalikuks materjali lisandamise erinevate orgaaniliste rühmade, biomolekulide või –polümeeridega [2], mis annab sool-geel-meetodile eeliseid ka meditsiini- [5] ja biomaterjalide [6, 7] valdkonnas rakendamiseks.

Sool-geel-faasialduse meetodi karakterne eripära on see, et protsessi käigus tekib kaks erinevat faasi, mis võivad mõlemad olla pidevad või millest üks võib olla fragmentidena teise pideva faasi sees [1, 8]. Esimesel juhul ehk kahe pideva faasi korral saadakse poorne materjal [9, 10]. Teisel juhul võivad tekkida tahke maatriksi sisse vedela aine tilgad [11] või moodustuda lahusti keskkonnas geelistuva aine tilgad. Pärast lahusti aurustumist võivad nendest tilkadest omakorda materjali pinnale tekkida mikro- ja nanoskaalas struktuurid [12].

Mitmete rakenduste puhul on oluline just pinna topograafia, näiteks võiksid mikro- ja nanostruktuurid käituda mikroläätsedena [13] ning valgust kas hajutada või koondada ja mõjutada seega materjali optilisi omadusi. Mikro- ja nanostruktuursete pinnete võimalikuks rakenduseks on ka peegeldumisvastased katted [14, 15]. Nii mikroläätsede kui peegeldumisvastaste katete puhul on oluline, et pinnastruktuurid oleksid ühtlase suurusega ning suurema kõrguse ja laiuse suhtega. Meditsiini- ja biomaterjalide valdkonnas on näiteks võimalik pinna topograafiaga mõjutada rakkude talitlust [12].

Kuigi sool-geel-meetod on lihtne ja kiire, siis mõjutavad saadud tulemust paljud parameetrid. Iga materjali valmistamisel ning selle edasisel uurimisel teiste rakenduste jaoks on oluline, et sama tulemust oleks võimalik korrata. Käesolev töö on jätkuks 2013. aasta bakalaureusetööle „Mikro- ja nanostruktuursed pinnad uudsel faasialdusel põhineval sool-geel-meetodil“ [16], milles alustati faasialduse meetodi esmast uurimist. Katseid tehes märgati, et korduskatsete tulemused võisid erineda sõltuvalt sellest, kas neid teostati talvel või kevadel. Arvati, et üheks põhjuseks võib olla välise, ja sellest tulenevalt ka labori, õhuniiskuse erinevus – talvel on

õhuniiskus madalam ja kevadel/suvel kõrgem. Suhteline õhuniiskus võib talvel ja suvel erineda mitu korda – talvel 10-20% ja suvel 30-40%.

Käesoleva töö eesmärgiks seati välja uurida, kuidas mõjutab õhuniiskus sool-geel-faasialduse meetodiga valmistatud mikro- ja nanostruktuuride suurust, kuju ja pindtihedust. Ümbritseva keskkonna temperatuuri mõju uurimisele ei keskendutud, kuna ruumide/laborite temperatuur on tavaliselt kliimaseadmetega oluliselt paremini kontrollitud ja ei erine talvel/suvel väga palju.

Õhuniiskuse mõju uurimiseks varieeriti kliimakambris õhuniiskust vahemikus 10-70%. Katsete käigus kasutati kahte lahustit, mis erinevad teineteisest lenduvuse ja polaarsuse poolest ning muudeti valmistamiseks kasutatavate lahuste koostist (varieeriti lahusti kontsentratsiooni ning vee ja alkoksiidi moolsuhet). Valmistatud pindeid iseloomustati optilise mikroskoobi ja skaneeriva elektronmikroskoobiga.

2. Ülevaade kirjandusest

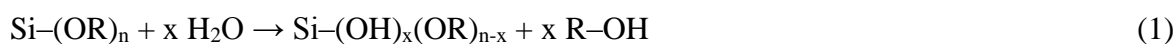
2.1 Sool-geel-meetod ja -materjalid

Sool-geel-meetod on keemiline sünteesimeetod, mille puhul sünteesi käigus toimub sool-geel-üleminek ehk struktureerimata lahusest (sool) tekib hüdrolüüsi- ja polükondensatsiooni-reaktsioonide tulemusena struktureerunud materjal (geel) [2].

Sool-geel-meetodi jaoks sobilikud lähteained peavad lahustuma orgaanilistes lahustites, olema lahuses stabiilsed, olema piisavalt puhtad ja muutuma hüdrolüüsi käigus keemiliselt aktiivseteks hüdreeritud oksiidideks. Enimkasutatavad lähteained – metallide ja räni alkoksiidid – on just sellised ning lisaks on need kergesti kättesaadavad, odavad ning nende jääke on termilise töötlemisega kerge eemaldada, nii et alles jääb puhas oksiid [2].

Käesolevas töös on lähteaineks räni alkoksiid tetraetüülortosilikaat ehk TEOS, mille keemiline valem on $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. TEOS lahustatakse alkoholis (etanool või propanool), sest üksinda see veega ei segune [17], ning lahusele vee lisamisel hakkavad toimuma järgnevad reaktsioonid:

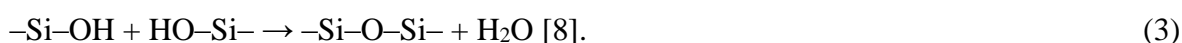
1) hüdrolüüs



2) Polükondensatsioon alkoholi eraldumisega



või vee eraldumisega



R tähistab valemities alküülrühma, TEOS-i puhul on selleks $-\text{C}_2\text{H}_5$. Hüdrolüüsi käigus tekivad hüdroksüülrühmad. Järgneva kondensatsiooni käigus tekivad $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ sidemed. Sool-geel-üleminekul tekivad polümeeride vahele ristsidemed ning viskoossuses toimub järsk muutus – materjal muutub viskoossest vedelikust elastseks tahkiseks. Ülaltoodud reaktsioonid (1-3) on esitatud lihtsustatud kujul, sest reaalses lahuses osaleb reaktsioonides palju erinevaid osakesi ja reaktsioonid toimuvad paralleelselt [1, 8]. Reaktsiooni tulemust mõjutavad alkoksiidi omadused ja kontsentratsioon, lahusti omadused ja kontsentratsioon, lisatud vee kogus, lisatud katalüsaatori omadused ja kontsentratsioon, reageerimisaeg, ümbritseva keskkonna (õhu)niiskus ja temperatuur [8, 17, 18].

Sool-geel-meetodiga on võimalik valmistada kilesid, fiibreid, pulbreid, membraane, monoliite [1, 2] ja aerogeele [19]. Valmistatud materjal võib olla puhas oksiidne [20], dopeeritud [21], koosneda mitmest oksiidist või olla hübriidne [11]. Klaas- ja keraamiliste materjalide valmistamine on võimalik vastavate oksiidide sulamistemperatuuridest tunduvalt madalamatel temperatuuridel, isegi toatemperatuuril, sest oksiidne koostis saadakse keemiliste reaktsioonide tulemusena [2]. Materjali on võimalik dopeerida orgaaniliste rühmadega, biomolekulide ja – polümeeridega, mis kõrgemat temperatuuri ei talu. Valides sobivad lähteained, lisandid ja protsessi tingimused, on võimalik muuta materjali struktuuri ning mehaanilisi, optilisi ja elektrilisi omadusi.

Tartu Ülikooli Füüsika Instituudis on samuti sool-geel-meetodit uuritud juba peaaegu 15 aastat. Valmistatud on oksiidseid teravikke [22], erinevatest oksiididest fiibreid, süsiniknanotorudega lisandatud läbipaistvaid oksiidseid elektroode, luminesceeruvaid kilesid ja pulbreid [23, 24], TiO_2 , ZrO_2 ja HfO_2 mikrorulle [25, 26], SiO_2 nanotorusid [27], muudetava läbipaistvusega elektro-optilisi kilematerjale [11] ning on uuritud nano- ja mikrostruktuursete pindade sobivust rakkude kasvuks [12].

Materjali pinnale kandmiseks või vormimiseks on levinumad meetodid aluspindade katmine sukelduspindamise, vurrkatmise või pihustamisega [17], fiibrite tõmbamine otse soolist või nende valmistamine elektroketruse teel [28].

Vormimisele järgneb kuivatamine ning vanandamine, mille käigus materjal tiheneb [8]. Järgneva termilise töötuse käigus vabanetakse veel materjali jäänud orgaanilistest lahustijääkidest ning saadaksegi puhas oksiidne materjal.

2.2 Faasialdus sool-geel-süsteemides

Alates 1991. aastast, kui sool-geel-faasialduse meetodit kasutati esmakordselt monoliitse makropoorse SiO_2 valmistamiseks, on selle meetodiga valmistatud peamiselt poorseid materjale, milles on kaks pidevat faasi või milles üks faas on fragmentidena teise mikro- või mesopoorse pideva faasi sees [8].

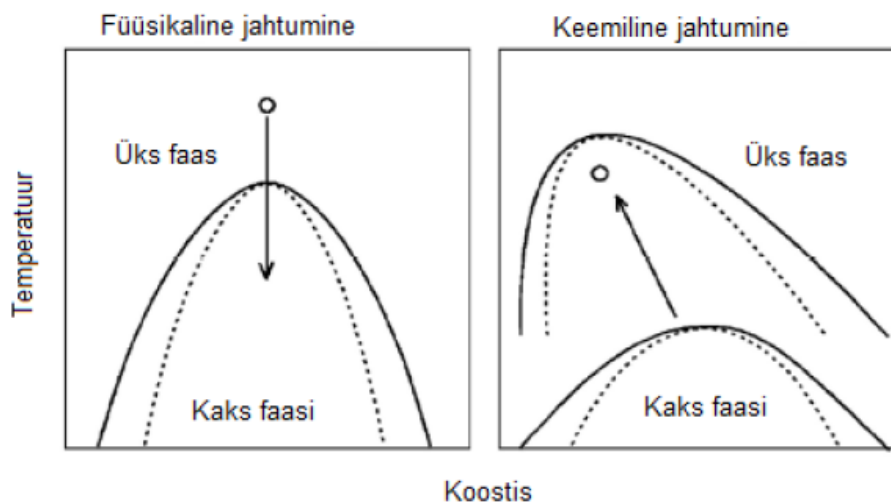
Faasialdus toimub vastavalt termodünaamika seadustele. Kui alkoksiidi hüdrolüüs ja polükondensatsioon toimuvad happelistes tingimustes, siis on tekkivate oligomeeride molekulmassi jaotus suhteliselt kitsas [29]. Kui keskmine molekulmass edasise

polümeriseerumise käigus kasvab, siis väheneb lahuses olevate komponentide vastastikune lahustuvus, mis vähendab segamise entroopiat ja kasvatab segamise Gibbsi vaba energiat ΔG vastavalt võrrandile:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (4)$$

kus ΔH on entalpia muutus, T on temperatuur ja ΔS on entroopia muutus [29].

Faasieraldus muutub termodünaamiliselt võimalikuks, kui vabaenergia väärtus on positiivne. Teisisõnu, algselt ühefaasiline lahus muutub ebastabiilsemaks, kui polümeriseeruva aine molekulmass kasvab. Molekulmassi kasv toob kaasa faaside eraldumise. Polümerisatsioonil kasvab soolis keemiliste sidemete arv ja väheneb võimalike konfiguratsioonide arv, mis omakorda vähendavad entroopia muutust ΔS . Seda protsessi saab võrrelda mitmekomponentsetes süsteemides (polümeeride segud ja metallide sulamid) toimuva faasieraldusega, mis leiab aset temperatuuri T alandamisel (füüsikalisel jahtumisel). Mõlemal juhul väheneb võrrandis (4) liikme $T\Delta S$ väärtus. Seega saab polümeriseerumist vaadelda kui keemilist jahutamist. Füüsikalise ja keemilise jahutamise erinevust on näha ka joonisel 1 [1, 9].



Joonis 1. Füüsikaline ja keemiline jahtumine. Pidev joon vastab faasipiirile, punktiir spinodaalsele joonele. Füüsikalisel jahtumisel tekib temperatuuri alanemisel ühest faasist kaks. Keemilisel jahutamisel saab ühest faasist kaks, kui keemiliste sidemete arv suureneb [1].

Joonisel 1 on faasipiiri (pidev joon) ja spinodaaljoone (punktiir) vahel metastabiilne ala, s.t ala, kus süsteem on stabiilne väikeste koostise- või tihedusemuutuste suhtes, aga suurte muutuste suhtes ebastabiilne. Ühe faasiga stabiilsest piirkonnast kahefaasilisse spinodaalsesse alasse üleminek toimub kas läbi metastabiilse ala või kriitilise punkti (punkt, kus faasijoon ja spinodaaljoon kattuvad).

Faasieraldus võib toimuda seega kahel viisil – nukleatsiooni ja järgneva kasvu või spinodaalse lagunemise (inglise keeles *spinodal decomposition*) teel, sõltuvalt sellest, kus süsteem joonisel asub. Nukleatsioonikasvu puhul toimub faasieraldus metastabiilses alas materjalis sisalduvate lisandite mõjul. Aatomid või molekulid liiguvad nukleatsioonitsentri poole ja domeenide suurus hakkab kasvama, tihti on kasv ebahomogeenne. Ka spinodaalses alas on süsteem ikkagi ebastabiilne ja seetõttu toimub seal spinodaalne lagunemine. Spinodaalse lagunemise jaoks on vajalik väga kiire keemiline jahutumine ehk kiire polümerisatsioon või üleminek kriitilise punkti kaudu, sest vastasel korral jõuab enne toimuda nukleatsioon. Spinodaalsel lagunemisel tekib esmalt käsnasarnane struktuur, mis hakkab faasidevahelise energia tõttu muutuma. Energia vähendamiseks reorganiseerub süsteem nii, et faaside vaheline piirpind ja lokaalne pinnaenergia oleksid minimaalsed. Kui selleks hetkeks ei ole veel sool-geel-üleminek toimunud, tekivad fragmenteerunud domeenid. Seega, ühelt poolt polümerisatsioon algatab ja juhib faasieraldust, kuid samas peatab selle, kui toimub sool-geel-üleminek, sest polükondensatsiooni reaktsioonid on pöördumatud [8, 9, 17, 29].

Käesolevas töös tekib struktuur pinnale nukleatsiooni ja järgneva kasvu mehhanismiga [12, 30]. Lähteainete kokku segamisel tekivad üksikutest alkoksiidi molekulidest oligomeerid. Polümerisatsiooni määra mõjutavad lisatud vee hulk ja reageerimisaeg, polümerisatsiooni määr mõjutab omakorda lahuse viskoossust. Käesolevas töös, kus vurrkatmisel kantakse alusele konstantne lahusekogus, määrab lahusti kontsentratsioon algse alusele jõudva ja oksiiidi moodustava aine koguse ning viskoossus mõjutab seda, kui suur hulk sellest aluse pöörlemise tulemusena pinnale alles jääb. Pinnale jäänud räniühendi hüdroolüüs ja polümerisatsiooni jätkuvad ning räniühendi lahustuvus lahustis väheneb – hakkab toimuma faasieraldus nukleatsiooni teel ja pideva lahustifaasi sisse tekivad räniühendi faasi tilgad. Edasisel polümerisatsioonil tilgad suurenevad, kuid enne lahusti aurustumist tilgad pidevat faasi ei moodusta. Kogu lahusti aurustumise järel jäävad pinnale mikro- ja nanomõõtmes eraldatud tilgad, millest geelistumise järel tekivad pinnastruktuurid.

2.3 Õhuniiskuse mõju sool-geel-materjalidele

Õhuniiskus näitab õhus oleva veeauru sisaldust. Õhuniiskust võib väljendada absoluutse või suhtelise niiskusena. Absoluutne niiskus (a) on veeauru mass grammides ühes kuupmeetrilises õhus. Suhteline õhuniiskus ($rh\%$) on veeauru osarõhu ja samal temperatuuril küllastunud

veeauuru osarõhu suhe protsentides. Järgnevates näidetes õhuniiskuse mõjust sool-geel-materjalidele ning eksperimentaalses osas on õhuniiskusest rääkides alati silmas peetud suhtelist õhuniiskust.

Ümbritseva keskkonna (õhu)niiskusel on sool-geel-meetodiga valmistatud materjalide tekkele otsene mõju. Näiteks on täheldatud kõrge õhuniiskusega päevadel sool-geel-materjalide mikropragunemist [2]. Õhuniiskuse ja pragunemise vahelise seose leidmiseks valmistati vurrkatturiga SiO₂ kiled ja seejärel kuumutati neid erinevatel suhtelise õhuniiskuse väärtustel ja erinevatel temperatuuridel. Nende katsete käigus leiti, et mida kõrgem on suhteline õhuniiskus materjali sadestamise ja järgneva kuumutamise ajal, seda tõenäolisem on pragude teke juba madalamatel kuumutamistemperatuuridel. Kile lõpliku paksuse ja tiheduse muutusi ei täheldatud. Kilede pragunemise täpset põhjust ei teata – selleks võib olla kile pinna hüdrolüüs veeauruga pärast valmistamist, mis võib tekitada kile sisse pingegradiendi, või vee adsorptsioon pinnale, mis võib suurendada poorides kapillaarrõhku.

Õhuniiskuse mõju faasieraldusele on varem uuritud peamiselt poorsete materjalide formeerumise puhul. Sukeldusmeetodiga valmistatud TEOS-i/MTES-i (MTES – metüültriklorosilaan) kilede korral mõjutab suhtelise õhuniiskuse varieerimine valmistamise ajal materjali struktuuri [31]. Kui õhuniiskus on alla 30%, siis on saadud kile sile, 40%-st suurematel õhuniiskustel saadakse aga poorsed kiled. Pooride mõõtmed algavad 20 nm-st (rh%=40) ja kasvavad üle 100 nm-i (rh%=75). Pooride suurenemine on tingitud kilede aeglasemast kuivamisest kõrgemal õhuniiskusel. Kui kuivamise kiirus on väiksem, jõuab faasieraldus kulgeda kaugemale, mistõttu kasvavad poorid suuremaks.

Poorsuse kasvamist õhuniiskuse suurenemisel on täheldatud ka ainult MTES-ist valmistatud kiledes, mille puhul peamine omaduste määraja ongi veeauru sisaldus valmistuskambris [32]. Nende kilede läbilõike uurimisel leiti, et poorsus esineb ainult pinnalähedastes kihtides, sest aurustumine toimub pinnalt. Makropoorid tekkisid faasieraldusel hüdrofoobse geeli ja hüdrofiilse veefaasi polaarsuse erinevuse tõttu.

Materjali poorsuse suurenemist kõrgema õhuniiskuse korral on täheldatud ka teistest materjalidest kilede ja pulbrite puhul. Tänu struktuuri muutustele võib õhuniiskus mõjutada ka teisi materjali omadusi, näiteks kristallilisust, fotokatalüütilisi või elektrilisi omadusi. Näiteks titaanoksiidi pulber valmistati õhuniiskustel 20% ja 80% [33]. Leiti, et kõrgemal õhuniiskusel tekkis suurema eripinnaga korrastatud mesopoorne struktuur. Titaanoksiidist kilesid valmistati

õhuniiskuste vahemikus 30-90% ja õhuniiskust muudeti sammuga 20% [34]. 90%-lise õhuniiskuse juures valmistatud kiledel oli kõige suurem poorsus. Struktuursete ja optiliste omaduste muutust ei täheldatud, kuid muutus kilede paksus. Volframoksiidi kiled valmistati õhuniiskustel 55% ja 75% [35]. Madalama õhuniiskuse korral on kiled amorfseid, kõrgema õhuniiskuse korral on nanokristallilised ja –poorsed.

3. Metoodika

3.1 Aluste ettevalmistamine ja puhastamine

Mikroskoobi klaasslaidid lõigati klaasinoaga 1.3 cm x 1 cm suurusteks tükkideks. Nende puhastamiseks katsetati erinevaid meetodeid – loputamist atsetooni, metanooli ja/või destilleeritud veega; ultrahelivannis puhastamist atsetooni, metanooli ja/või destilleeritud vee lahuses; suruõhuga või ahjus kuivatamist. Leiti, et kõige parem ja efektiivsem tulemus saadi, kui klaase puhastati 10 minutit ultrahelivannis atsetooni lahuses, 10 minutit ultrahelivannis metanooli lahuses, 10 minutit ultrahelivannis destilleeritud vees ning lõpuks kuivatati ahjus 120°C juures 15 minutit.

3.2 Lahuste valmistamine

Struktuursete pinnete valmistamise jaoks vajalike lahuste tegemiseks asetati kõik töövahendid kliimakambrisse, sulgeti see ja seati kontroller temperatuurile 20°C ning õhuniiskusele 10%. Kui need tingimused olid saavutatud, mõõdeti pipetiga vajalik kogus lahustit viaali, lisati pipetiga vajalik kogus osaliselt hüdrolüüsunud tetraetüülortosilikaati ehk TEOS-i, lasti neil omavahel mõni hetk seguneda ning lisati pipetiga vajalik kogus veelahust, mis sisaldas reaktsiooni kiirendamiseks happelise katalüsaatorina 5.12% lämmastikhapet (HNO₃). Saadud lahust segati enne pinnete valmistamist üks tund magnetsegajal.

Lahustina kasutati etanooli ja propanooli. Kõik kemikaalid on ostetud firmast Sigma-Aldrich. Lahuste valmistamisel varieeriti vee ja TEOS-i moolsuhet ($R = n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{TEOS}}$) ning lahusti ja TEOS-i koguste suhet ($S = V_{\text{lahusti}}/V_{\text{TEOS}}$). Katsetes kasutati lahusti kontsentratsioone $S=1$; 5; 9 ning vee ja alkoksiidi moolsuhteid $R=0.8$; 1.2; 1.6. Bakalaureusetöös lisaks kasutatud kõrgemad kontsentratsioonid $S=13$ ja $S=17$ jäeti kõrvale, sest varasemate katsete käigus leiti, et kõrgemate kontsentratsioonide korral muutub struktuuride pindtihedus liiga väikeseks (propanooli puhul) või ei mõjuta kontsentratsiooni suurendamine teatud maalt alates enam pindtihedust (etanooli puhul). Moolsuhetest valiti keskmised väärtused. Kasutati kõiki kontsentratsioonide ja moolsuhete omavahelisi kombinatsioone. Kontsentratsiooni S ja moolsuhte R väärtustele vastavad ainekogused on toodud tabelis 1. Koguste arvutamisel võeti aluseks TEOS-i konstantne kogus 200 µl ning lahusti ja veelahuse kogused arvutati selle järgi, vastavalt kontsentratsioonile ja moolsuhtele. Kontsentratsiooni $S=1$ korral võeti katseteks kolm korda

suuremad kogused (TEOS-i vastavalt 600 μ l), sest väiksematest kogustest ei jätkuks kõikide proovide valmistamiseks. Kokku valmistati 18 lahust.

Tabel 1. Lahuste valmistamiseks võetud ainekogused. Mõlema lahustiga (etanol, propanool) valmistati kõik toodud lahused. Ainete kogused on μ l-tes.

Kontsentratsioon S	Moolsuhe R	Lahusti	TEOS	H ₂ O
1	0.8	600	600	39
1	1.2	600	600	60
1	1.6	600	600	81
5	0.8	1000	200	13
5	1.2	1000	200	20
5	1.6	1000	200	27
9	0.8	1800	200	13
9	1.2	1800	200	20
9	1.6	1800	200	27

3.3 Pinnete valmistamine ja õhuniiskuse mõju uurimine kliimakambris



Joonis 2. Welltech kliimakamber.

Õhuniiskuse varieerimiseks kasutati Welltech kliimakambrit (joonis 2), millega saab töötada suhtelise õhuniiskuse vahemikus 10% kuni 98% ja temperatuuride vahemikus -20°C kuni 100°C. Struktuursete pinnete valmistamiseks kasutati vurrkatturit. Selleks võeti pipetiga 30 μ l lahust ja kanti see klaasalusele, mille pöörlemiskiirus oli 3000 pööret minutis ja pöörlemisaeg 30 sekundit. Õhuniiskuse väärtused katsete ajal olid rh%=10; 15; 20; 25; 30; 35; 50; 70. Mõlema lahustiga ja kõigi erinevate lahusti kontsentratsiooni ning vee ja alkoksiidi moolsuhte kombinatsioonidega valmistati kokku 144 erinevat proovi.

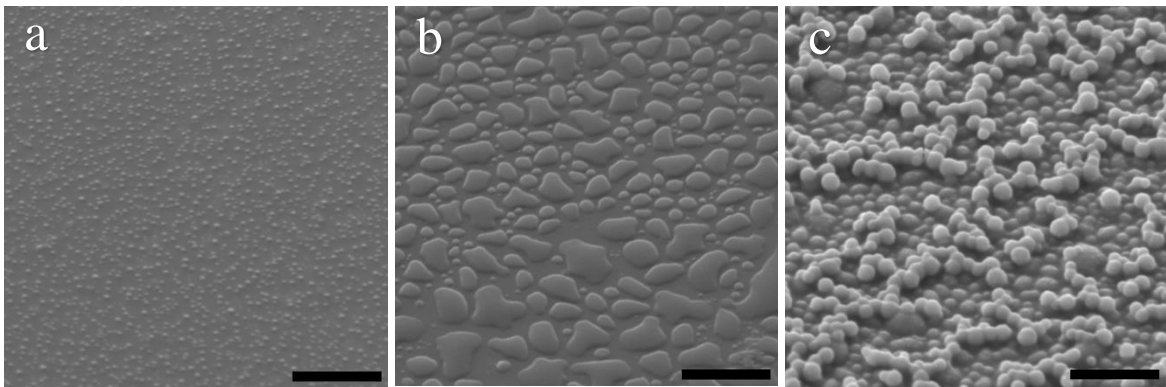
Pärast valmistamist lasti proovidel üleöö õhu käes kuivada. Seejärel kuumutati neid kuue tunni jooksul 200°C-ni, siis üks tund 200°C juures, lülitati ahi välja ja lasti neil jahtuda toatemperatuurini.

3.4 Uurimismeetodid ja -aparatuur

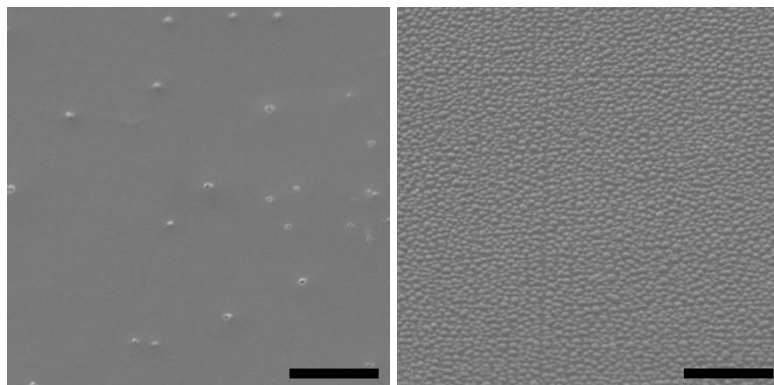
Pindade iseloomustamiseks kasutati optilist mikroskoopi Nikon Eclipse E200 ja skaneerivat elektronmikroskoopi (SEM) Tescan VEGA II SBU sekundaarsete elektronide detektoriga ning kiirendava pingega 10 kV. SEM-i mõõtmisteks kinnitati struktuursete pinnetega klaasalused objektiividele ning kaeti pinnale juhtivuse tekitamiseks eelnevalt 4 nm paksuse kulla/pallaadiumikihiga, kasutades masinat SC7640 Auto/Manual High Resolution Sputter Coater. Illustreerivad näited SEM-i piltidest on toodud järgnevas peatükis.

4. Tulemused

Valmistatud pinnete morfoloogiast ülevaate saamiseks kasutati esialgseteks vaatlusteks optilist mikroskoopi ning täpsemateks uuringuteks skaneerivat elektronmikroskoopi. SEM-i pilte analüüsid leiti, et parameetrite varieerimisel saadi erineva suuruse, kuju, kõrguse ja sfäärilisusega pinnastruktuurid (joonis 3). Struktuuride diameeter on vahemikus 200 nm kuni 2.5 μm . Enamik struktuure on jäänud pinnal sfääriliseks ja kujult ümmarguseks, kuid mõned suuremad struktuurid on omandanud asümmeetrilise kuju. Suurem osa sfäärilistest struktuuridest on väiksema kõrguse ja läbimõõdu suhtega poolsfäärid, kuid mõnel üksikul pinnal on ka struktuure, mis on kõrgemad ja täielikult sfäärilised. Struktuuride arv pinnaühiku kohta ehk pindtihedus muutub vahemikus 7-600 struktuuri 100 μm^2 kohta (joonis 4).



Joonis 3. Näiteid erineva suuruse, kuju ja sfäärilisusega pinnastruktuuridest. a) Lahustiks on propanool, $R=0.8$, $S=5$, suhteline õhuniiskus 35%, ümmarguste struktuuride diameeter on ligikaudu 200 nm. b) Lahustiks on etanool, $R=0.8$, $S=5$, suhteline õhuniiskus 70%, asümmeetriliste struktuuride diameeter on ligikaudu 2.5 μm . c) Lahustiks on etanool, $R=1.2$, $S=1$, suhteline õhuniiskus 70%, sfääriliste struktuuride diameeter on ligikaudu 750 nm. Skaala vastab 5 μm -le.



Joonis 4. Näide pindtiheduse erinevusest. Vasakul on pindtihedus 7 struktuuri 100 μm^2 kohta ja paremal 600 struktuuri 100 μm^2 kohta. Vasakul on suhteline õhuniiskus 10% ja paremal 50%. Mõlemal juhul on lahustiks etanool, $R=1.2$, $S=9$. Skaala vastab 5 μm -le.

Muutused pinnastruktuuride suuruses, kujus ja pindtiheduses ei ole lineaarsed. Kõige üldisem tendents, mida täheldati, on pindtiheduse suurenemine õhuniiskuse kasvades kuni õhuniiskuse väärtuseni $rh\%=35$. Struktuuride arvu kasvu põhjuseks õhuniiskuse suurenemisel on lahusti aurustumiskiiruse vähenemine ja veemolekulide suurem hulk ümbritsevas keskkonnas. Kui ümbritsevas keskkonnas on rohkem veemolekule, siis toimuvad TEOS-i hüdrolyüsi- ja kondensatsioonireaktsioonid kiiremini. Kui lahusti täieliku aurustumise aeg on pikem, siis jõuab faasialdus enne geelistumist kaugemale kulgeda. Faasidiagrammil on süsteem madalamatel õhuniiskustel tasakaaluolekule lähemal ning eelistatud on tilgakeste kasv, kõrgematel õhuniiskustel on süsteem tasakaaluolekust kaugemal ning eelistatud on uute tilgakeste nukleatsioon. Kui suhteline õhuniiskus on $rh\%=50-70$, siis tekivad alusele mõõtmel suuremad struktuurid, mis on arvatavasti moodustunud väiksemate tilgake ühinemisel ja mille pindtihedus on väiksem. Täpsemad seosed lahusti kontsentratsiooni, veealkoksiidi moolsuhte, lahusti omaduste ning õhuniiskuse vahel on toodud järgnevates alapeatükkides. Täpsustuseks veel nii palju, et kui on räägitud konstantsest õhuniiskusest või muutustest sama õhuniiskuse piires ja sellele järgneb õhuniiskuste vahemik (näiteks $rh\%=10-20$), siis on silmas peetud seda, et toodud tendents ilmneb kõigil antud vahemiku õhuniiskustel (s.t nii õhuniiskusel 10%, 15% kui ka 20%).

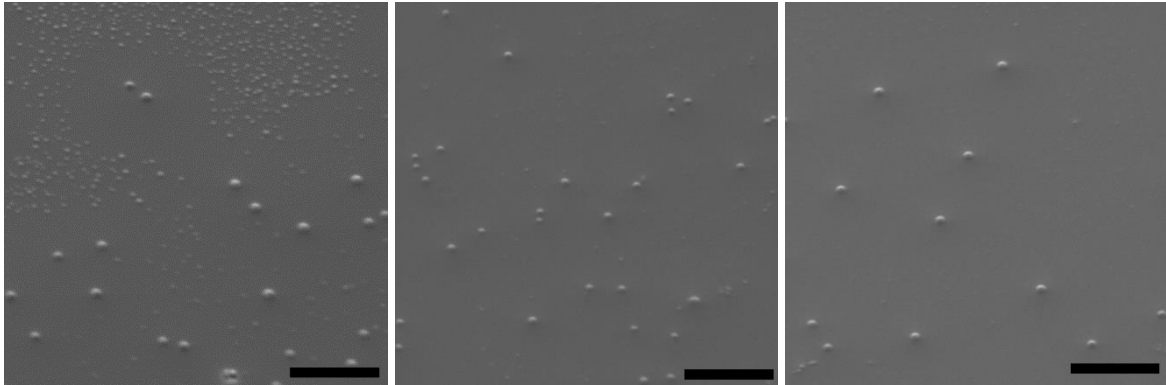
Ka palja silmaga on näha õhuniiskuse mõju valmistatud pindadele ja erinevatele struktuuridele – kaetud klaasid olid 10%-lise suhtelise õhuniiskuse juures läbipaistvad, hakkasid $rh\%=30$ juures veidi läbipaistmatuks muutuma ning 70%-lise õhuniiskuse juures valmistatud klaasid olid juba peaaegu läbipaistmatud.

4.1 Lahusti kontsentratsiooni varieerimine konstantsel õhuniiskusel

Lahusti kontsentratsiooni S ja õhuniiskuse omavaheliste seoste hindamiseks valmistati nii propanooli kui ka etanooliga kolm erineva kontsentratsiooniga ($S=1; 5; 9$) lahust, kasutades ka kõiki vee ja alkoksiidi moolsuhte R väärtusi ($R=0.8; 1.2; 1.6$), ning valmistati nendest lahustest struktuursed pinnad õhuniiskuste vahemikus 10-70%.

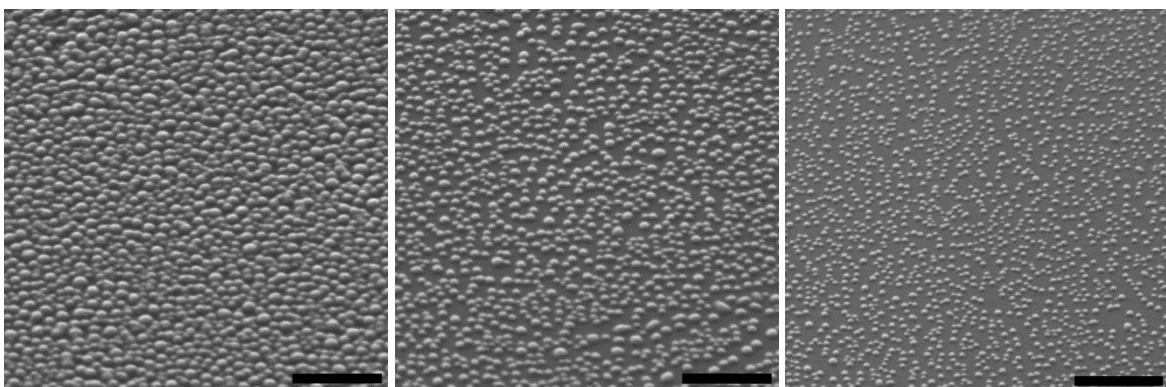
Propanooli kontsentratsiooni muutmisel ilmnevad erinevates õhuniiskuse vahemikes erinevad tendentsid (tabel 2). Kontsentratsiooni S muutmine sama õhuniiskuse piires kõige madalamatel õhuniiskuste korral ($rh\%=10-15$) muudab kõikide vee ja alkoksiidi moolsuhete korral pindtihedust (joonis 5). Pindtihedus väheneb lahusti kontsentratsiooni S kasvades, sest S -i

väärtus näitab, mitu korda on pinnalekantavas ainekoguses lahustit rohkem kui struktuuride moodustumiseks vajalikku TEOS-i. Seejuures on kõigil pindadel kahes suuruses struktuure, millest suuremate diameeter on 500 nm ja väiksemate diameeter ligikaudu 200 nm. Pindtiheduse vähenemisel väheneb mõlema suurusega struktuuride arv, kuid nende mõõtmed ei muutu.



Joonis 5. Pindtiheduse vähenemine lahusti kontsentratsiooni S kasvades samal suhtelisel õhuniiskusel. Kontsentratsioon S kasvab vasakult paremale. Lahustiks on propanool, $R=1.2$, suhteline õhuniiskus 10%. Skaala vastab 5 μm -le.

Kõige kõrgematel õhuniiskustel ($\text{rh}\%=50; 70$) muutuvad struktuurid lahusti kontsentratsiooni S suurendamisel ning konstantse õhuniiskuse ja vee-alkoksiidi moolsuhte korral mõõtmelalt väiksemaks (joonis 6). Struktuuride mõõtmed vähenevad, sest lahusti kontsentratsioon pinnalekantavas ainekoguses suureneb ning TEOS-i kontsentratsioon väheneb – struktuuride moodustumiseks vajalikku alkoksiidi jääb vähemaks.



Joonis 6. Struktuuride mõõtmete vähenemine lahusti kontsentratsiooni S kasvades samal suhtelisel õhuniiskusel. Kontsentratsioon S kasvab vasakult paremale. Lahustiks on propanool, $R=1.2$, suhteline õhuniiskus 70%. Skaala vastab 5 μm -le.

Õhuniiskuste väärtustel $\text{rh}\%=20-35$ ei ole lahusti kontsentratsiooni muutmisel seosed nii lineaarsed kui madalamatel ja kõrgematel õhuniiskustel. Kõige kõrgem on pindtihedus, kui $S=5$. $S=1$ korral on pindtihedus väiksem, sest väiksemad struktuurid on jõudnud enne

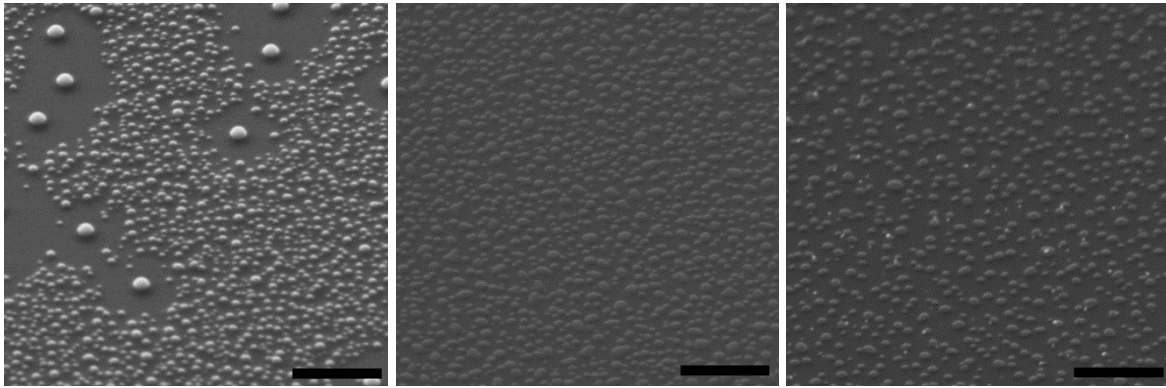
geelistumist liituda suuremateks. $S=9$ korral on pindtihedus väiksem, kui $S=5$ korral, sest pinnale on jõudnud vähem geelistuvat ainet.

Tabel 2. Pindtiheduse ja mõõtmete muutused lahusti kontsentratsiooni S suurendamisel. Muutusi on vaadeldud sama suhtelise õhuniiskuse piires. Moolsuhe R ei muutu. Erinevates õhuniiskuste vahemikes ilmnevad erinevad tendentsid.

Lahusti	Õhuniiskus	Pindtiheduse muutus	Mõõtmete muutus
Propanool	rh%=10-15	Pindtihedus väheneb	Kahes suuruses struktuurid (500 nm ja 200 nm); Mõõtmed ei muutu
	rh%=20-35	Maksimaalne kui $S=5$	-
	rh%=50-70	-	Mõõtmed vähenevad
Etanool	rh%=10-20	Pindtihedus väheneb	-
	rh%=25-30	Maksimaalne kui $S=5$	-
	rh%=35-70	Pindtihedus väheneb	Sfäärilisus väheneb; Kuju muutub asümmeetriliseks

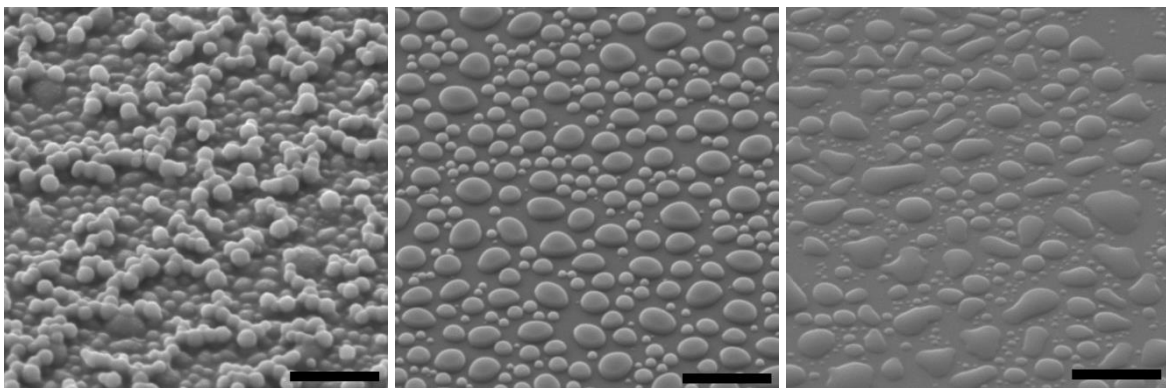
Etanooli kontsentratsiooni S muutmisel erinevates õhuniiskuse vahemikes ilmnevad propanoolile sarnased tendentsid, kuid õhuniiskuse vahemikud on teistsugused (tabel 2). Lahusti kontsentratsiooni suurendamine sama õhuniiskuse piires kõige madalamate õhuniiskuste korral (rh%=10-20) vähendab kõikide vee ja alkoksiidi moolsuhete korral pindtihedust. Pindtiheduse vähenemine on tingitud väiksemast pinnale jõudvast alkoksiidikogusest.

Õhuniiskuste vahemikus rh%=25-30 ei ole pindtiheduse muutus sama õhuniiskuse piires enam lineaarne, vaid maksimaalne pindtihedus saadakse, kui $S=5$ (joonis 7). Kui kontsentratsioon on madalam ehk $S=1$, siis on pinnal lisaks väikestele ka suuremaid struktuure, mis on eeldatavasti tekkinud väiksemate liitumisel. Kui kontsentratsioon on kõrgem ehk $S=9$, siis on pinnal vähem struktuure, sest struktuuride moodustumise jaoks vajalikku alkoksiidi on sinna jõudnud vähem.



Joonis 7. Pindtiheduse muutus lahusti kontsentratsiooni S kasvades samal suhtelisel õhuniiskusel. Kontsentratsioon S kasvab vasakult paremale. Pindtihedus on maksimaalne $S=5$ korral (keskel). Lahustiks on etanool, $R=0.8$, suhteline õhuniiskus 30%. Skaala vastab $5\ \mu\text{m}$ -le.

Õhuniiskustel $\text{rh}\%=35-70$ vähenevad lahusti kontsentratsiooni suurendamisel struktuuride pindtihedus ning sfäärilisus ja kuju muutub asümmeetrilisemaks (joonis 8). Pindtihedus väheneb väiksema struktuure moodustava aine hulga tõttu lahusti kontsentratsiooni S suurendamisel. Kuju muutuse põhjuseks võib-olla aine väiksem viskoossus pärast pinnale sadenemist, mistõttu struktuurid vajuvad laiali ja ühinevad vähemal või suuremal määral üksteisega.



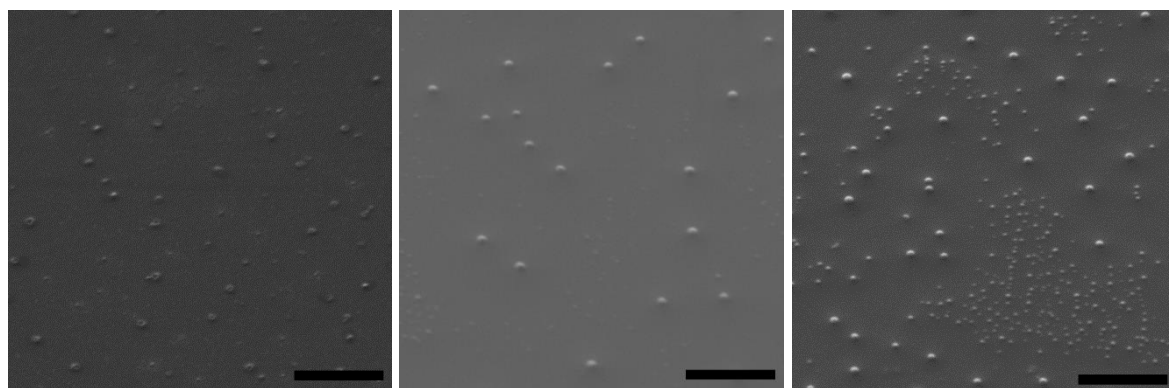
Joonis 8. Pindtiheduse, sfäärilisuse ja kuju muutused lahusti kontsentratsiooni S suurendamisel samal suhtelisel õhuniiskusel. Kontsentratsioon S kasvab vasakult paremale. Lahustiks on etanool, $R=1.2$, suhteline õhuniiskus 70%. Skaala vastab $5\ \mu\text{m}$ -le.

4.2 Vee ja alkoksiidi moolsuhte varieerimine konstantsel õhuniiskusel

Vee ja alkoksiidi moolsuhte ja õhuniiskuse omavaheliste seoste hindamiseks valmistati nii propanooli kui ka etanooliga kolm erineva moolsuhtega ($R=0.8$; 1.2 ; 1.6) lahust, kasutades ka

kõiki lahusti kontsentratsiooni S väärtusi (S=1; 5; 9), ning valmistati nendest lahustest struktuursed pinnad õhuniiskuste vahemikus 10-70%.

Propanooli kasutamisel lahustina ja moolsuhte varieerimisel muutub kõikide lahusti kontsentratsioonide ja kõikide õhuniiskuste (rh%=10-70) korral pindtihedus (joonis 9 ja tabel 3). Pindtihedus suureneb veidi, sest kõrgem R-i väärtus tingib veidi kõrgema viskoossuse, mistõttu jääb pinnale mõnevõrra rohkem ainet. Struktuuride suurus jääb seejuures peaaegu muutumatuks, kõrgemate vee ja alkoksiidi moolsuhete korral tekib juurde väiksemaid struktuure.



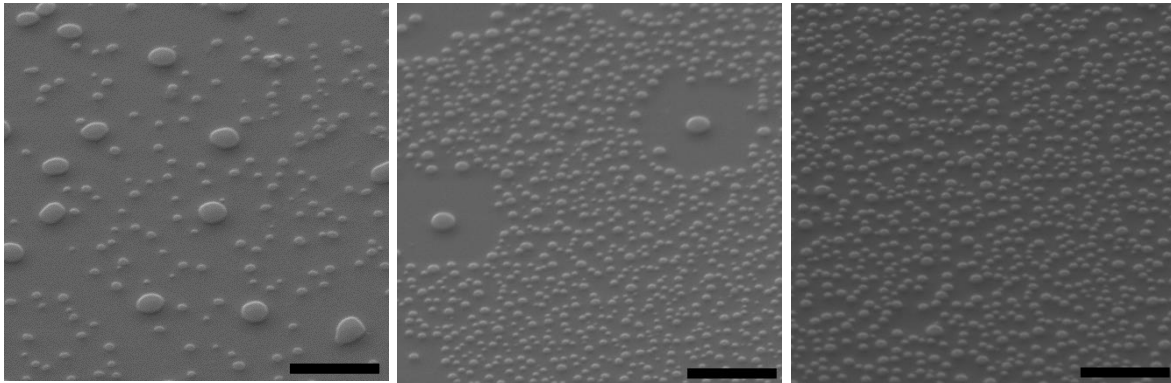
Joonis 9. Pindtiheduse suurenemine vee ja alkoksiidi moolsuhte kasvades samal suhtelisel õhuniiskusel. Moolsuhte R väärtused on vasakult paremale 0.8; 1.2; 1.6. Lahustiks on propanool, S=9, suhteline õhuniiskus 15%. Skaala vastab 5 µm-le.

Tabel 3. Pindtiheduse ja mõõtmete muutused vee ja alkoksiidi moolsuhte R suurendamisel. Muutusi on vaadeldud sama suhtelise õhuniiskuse piires. Lahusti kontsentratsioon S ei muutu. Erinevates õhuniiskuste vahemikes ilmnevad erinevad tendentsid.

Lahusti	Õhuniiskus	Pindtiheduse muutus	Mõõtmete muutus
Propanool	rh%=10-70	Pindtihedus suureneb	Suurus ei muutu; Kõrgemate R-i väärtuste korral rohkem väiksemaid struktuure
Etanool	rh%=10-50	Pindtihedus suureneb	Suurusjaotus ühtlustub
	rh%=70	-	Sfäärilisus suureneb

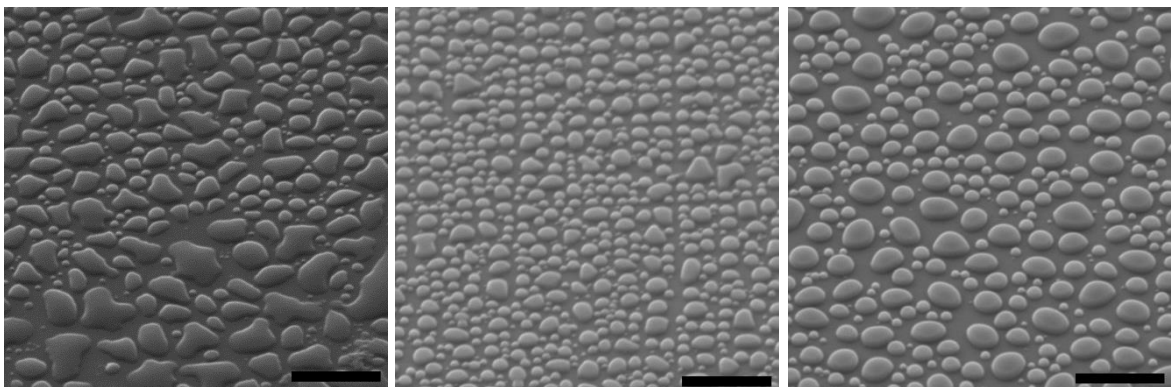
Kui lahustina kasutatakse etanooli ning õhuniiskus on konstantne, aga suurendatakse vee-alkoksiidi moolsuhet, siis kuni õhuniiskuseni rh%=50 suureneb kõikide lahusti kontsentratsioonide korral pindtihedus ning ühtlustub struktuuride suurusjaotus (joonis 10 ja tabel 3). Kõrgema vee-alkoksiidi moolsuhtega lahuses on toimunud rohkem polümeerisatsiooni-

reaktsioone, seetõttu on see viskoossem ning pinnale sadenenud tilkade edasine liitumine on vähem tõenäoline kui madalama moolsuhtega lahuse korral.

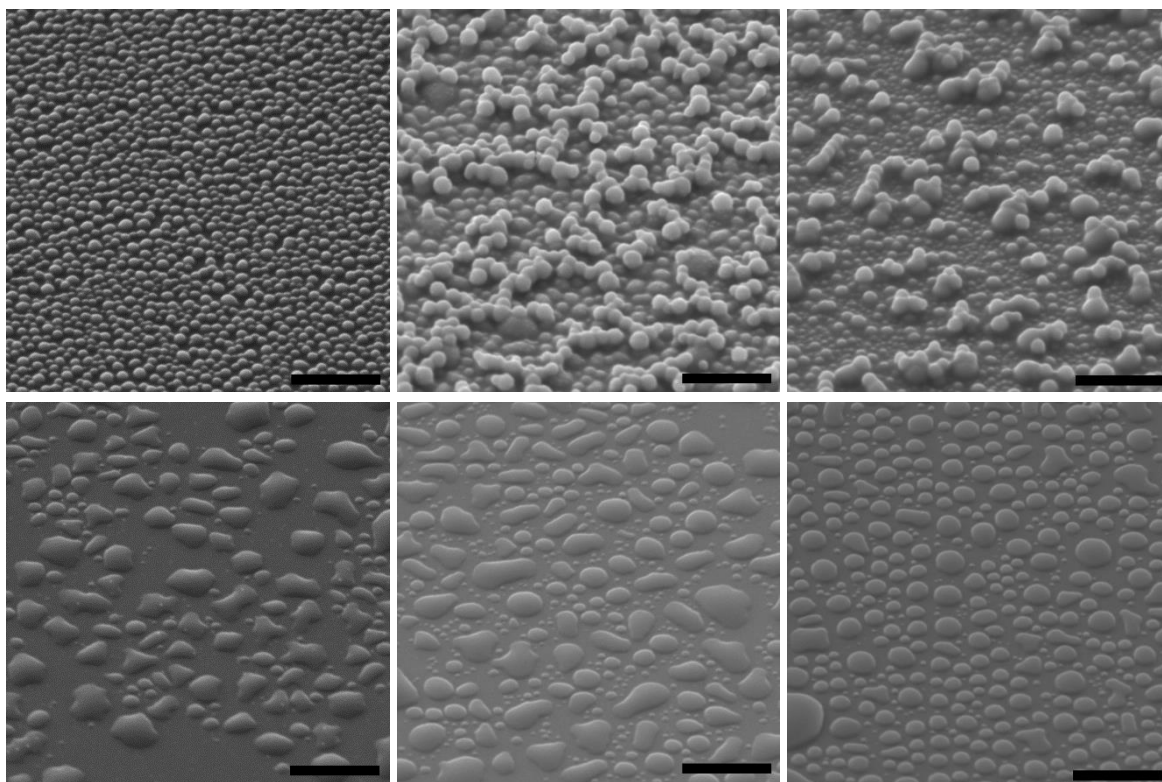


Joonis 10. Pindtiheduse suurenemine ja struktuuride mõõtmete muutumine vee ja alkoksiidi moolsuhte kasvades samal suhtelisel õhuniiskusel. Moolsuhte R väärtused on vasakult paremale 0.8; 1.2; 1.6. Lahustiks on etanool, $S=5$, suhteline õhuniiskus 20%. Skaala vastab $5\ \mu\text{m}$ -le.

Kui õhuniiskus on 70%, siis muudab vee ja alkoksiidi moolsuhte suurendamine struktuuride sfäärilisust (joonis 11). Mida suurem on TEOS-i kontsentratsioon ja väiksem lahusti kontsentratsioon, seda suurem on sfäärilisuse säilimine (joonis 12). Kui lahusti kontsentratsioon $S=1$, siis on struktuurid kõigi vee ja alkoksiidi moolsuhte korral sfäärilised (joonis 12 esimene rida). Kui $S=9$, siis on struktuurid sfäärilised ainult vee-alkoksiidi moolsuhtel $R=1.6$, madalamatel moolsuhtel on struktuurid asümmeetrilise kujuga ja madalamad (joonis 12 teine rida). Sfäärilisuse säilimist saab selgitada TEOS-i koguse suurenemise ning pinnale sadenenud aine viskoossuse suurenemisega – kõrgema moolsuhtega lahuse puhul on sadenevates tilkades TEOS-i polümerisatsiooniasete kõrgem ja tilgad säilitavad oma sfäärilist kuju kuni geelistumiseni.



Joonis 11. Sfäärilisuse ehk kõrguse ja läbimõõdu suhte suurenemine vee ja alkoksiidi moolsuhte kasvades kui suhteline õhuniiskus on 70%. Moolsuhte R väärtused on vasakult paremale 0.8; 1.2; 1.6. Lahustiks on etanool, $S=5$. Skaala vastab $5\ \mu\text{m}$ -le.



Joonis 12. Sfäärilisuse muutused vee ja alkoksiidi moolsuhte R ning lahusti kontsentratsiooni S kasvades. Moolsuhte R väärtused on vasakult paremale 0.8; 1.2; 1.6. Ülemises reas on lahusti kontsentratsioon $S=1$ ning alumises reas $S=9$. Kontsentratsiooni $S=1$ korral on struktuurid kõikide moolsuhte korral sfäärilised, kuid kontsentratsiooni $S=9$ korral on struktuurid sfäärilised ainult vee-alkoksiidi moolsuhtel $R=1.6$, madalamatel moolsuhtel on struktuurid asümmeetrilise kujuga ja madalamad. Lahustiks on etanool, suhteline õhuniiskus 70%. Skaala vastab 5 μm -le.

4.3 Õhuniiskuse mõju muutumatu lahusti kontsentratsiooni ja vee-alkoksiidi moolsuhte korral

Õhuniiskuse mõju uurimiseks, muutumatu lahusti kontsentratsiooni ning vee ja alkoksiidi moolsuhte korral, valmistati kõigist 18-st erineva kontsentratsiooni ja moolsuhte kombinatsiooniga lahusest struktuursed pinnad kaheksal õhuniiskusel vahemikus 10-70%.

Kui lahustina kasutatakse propanooli ning lahusti kontsentratsiooni S ja vee-alkoksiidi moolsuhte R hoitakse muutumatuna, aga suurendatakse õhuniiskust, siis kasvab pindtihedus kuni õhuniiskuse väärtuseni $rh\%=50$ (tabel 4). Mida kõrgem on õhuniiskus, seda kiiremad on hüdrolüüs ja polükondensatsioon ning vurrkatmisel jääb pinnale rohkem TEOS-i. Õhuniiskusel $rh\%=70$ on pindtihedus väiksem ja see on tingitud struktuuride mõõtmete märgatavast

suurenemisest. Kuna lahusti aurustub aeglasemalt, siis on väiksemad struktuurid jõudnud liituda suuremateks.

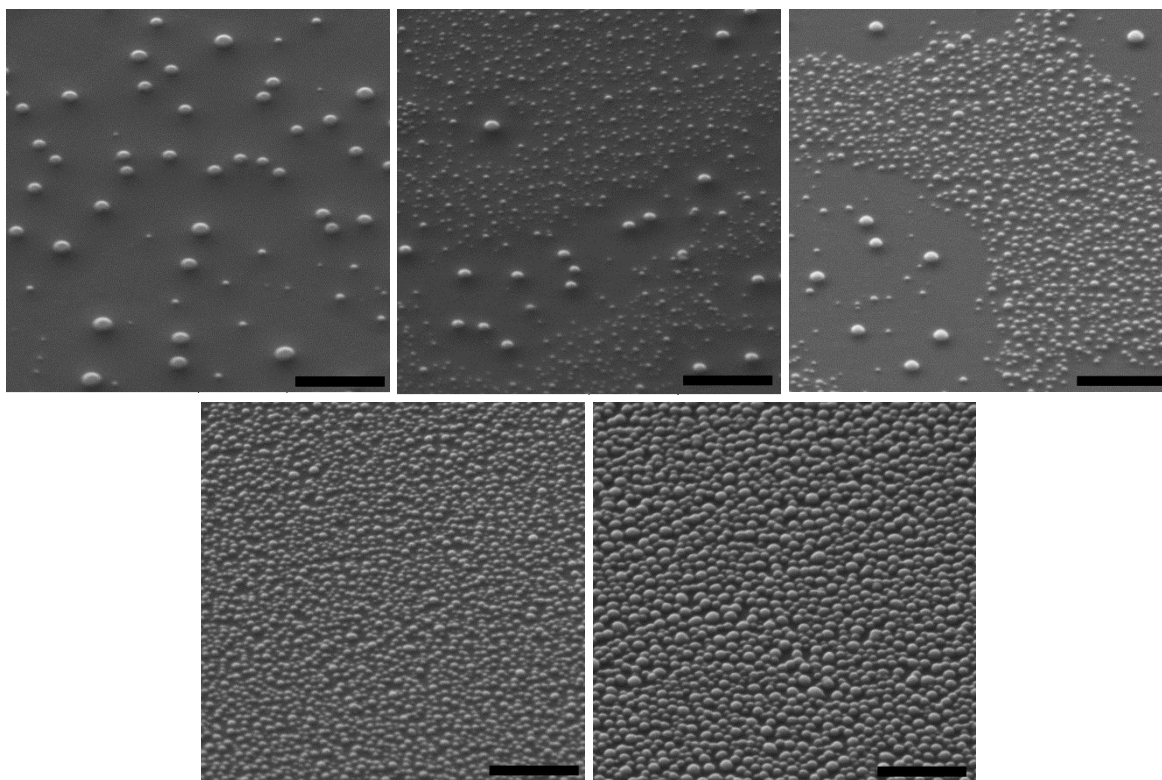
Kui madalamatel õhuniiskustel ($rh\%=10-35$) on pindtihedus kõige suurem lahusti kontsentratsiooni $S=1$ korral, siis õhuniiskusel $rh\%=50$ on pindtihedus kõige suurem kontsentratsiooni $S=5$ korral (tabel 4). Õhuniiskusel $rh\%=50$ on $S=1$ korral pindtihedus väiksem, sest veel geelistumata tilgad on jõudnud liituda suuremateks, ja $S=9$ korral pindtihedus väiksem, sest alusele on jõudnud vähem TEOS-i.

Tabel 4. Pindtiheduse ja mõõtmete muutused õhuniiskuse suurendamisel, kui lahustiks on propanool ja vee-alkoksiidi moolsuhe R ning lahusti kontsentratsioon S ei muutu.

Õhuniiskus	Pindtiheduse muutus	Mõõtmete muutus
$rh\%=10-50$	Pindtihedus kasvab; Maksimaalne kui $S=1$	-
$rh\%=50$	Maksimaalne kui $S=5$	-
$rh\%=70$	Pindtihedus kahaneb	Mõõtmed kasvavad

Kui lahustina kasutatakse etanooli, siis käituvad kõik erineva R -i ja S -i kombinatsiooniga lahused õhuniiskuse muutmisel erinevalt. Iga kombinatsiooni puhul võib välja tuua kaks või kolm erineva tendentsiga õhuniiskuse piirkonda. Kõik järgnevalt kirjeldatud tendentsid on lühidalt kokku võetud peatüki lõpus tabelites 11 ja 12.

Kui $R=0.8$ ja $S=1$ (tabel 5), siis õhuniiskustel $rh\%=10-30$ on pindadel kahes suurusel struktuure, mille mõõtmed on $1\ \mu\text{m}$ ja $200\ \text{nm}$ (joonis 13 esimene rida). Õhuniiskuse suurendamisel samas vahemikus vähenevad $1\ \mu\text{m}$ struktuuride mõõtmed veidi. Kui $rh\%=10$, siis on pinnal peamiselt $1\ \mu\text{m}$ suurusel struktuurid ja mõned üksikud $200\ \text{nm}$ suurusel struktuurid. Õhuniiskusel $rh\%=15$ on pindtihedus suurem, kui $rh\%=10$ korral, sest väiksemaid struktuure tekib juurde. Ka edasisel õhuniiskuse suurendamisel pindtihedus kasvab, sest kuigi suuremate struktuuride ümber tekib rohkem selliseid piirkondi, kus struktuure pole, siis väikeste struktuuride endi pindtihedus kasvab. Maksimaalne pindtihedus saavutatakse moolsuhte $R=0.8$ ja kontsentratsiooni $S=1$ korral õhuniiskusel 35%. Alates õhuniiskusest 35% on pinnal ühesuguse suurusega väiksemad struktuurid, mille mõõtmed hakkavad kasvama ning pindtihedus vähenema kui õhuniiskus kasvab 70%-ni (joonis 13 teine rida). Seejuures kasvavad veidi ka struktuuride kõrgus ja sfäärilisus.

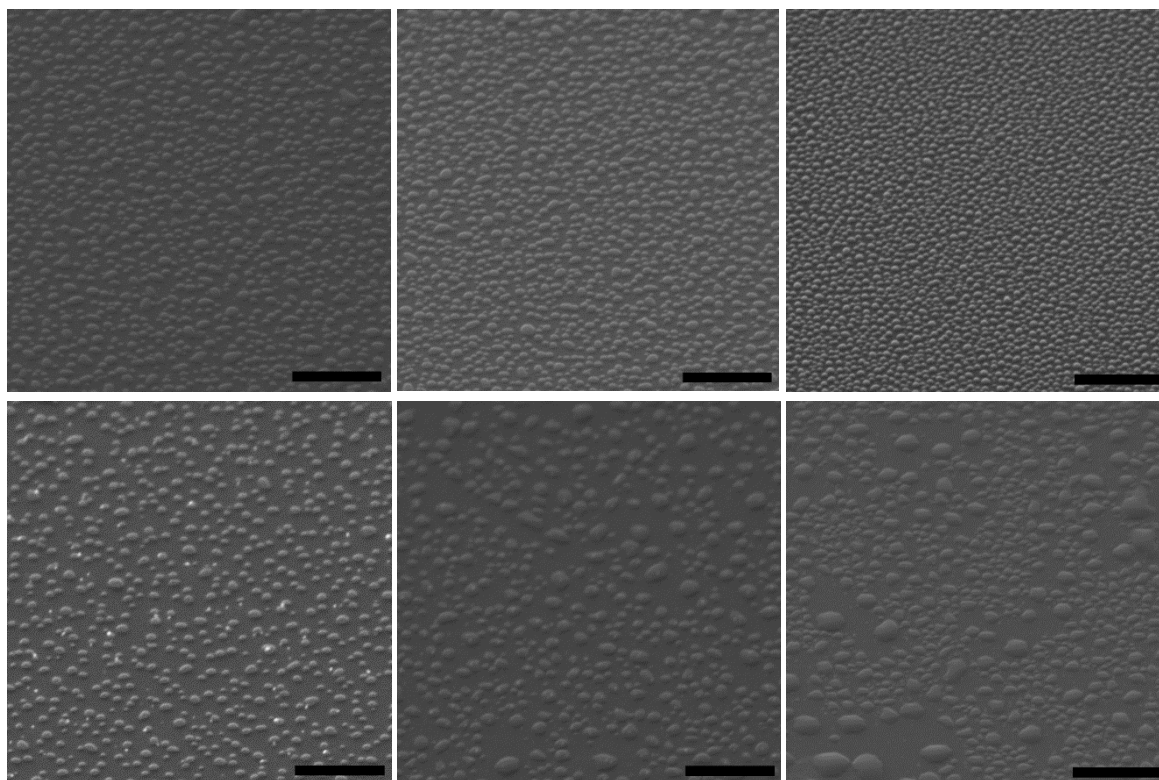


Joonis 13. Struktuuride mõõtmete ja pindtiheduse muutused õhuniiskuse suurenedes kui vee-alkoksiidi moolsuhe R ja lahusti kontsentratsioon S ei muutu. Õhuniiskused vasakult paremale esimeses reas 10%; 15% ja 25% ning teises reas 35% ja 70%. Näha on algne pindtiheduse kasv tänu väiksemate struktuuride hulga suurenemisele ($rh\%=10-15$) ja järgnev pindtiheduse kasv tänu väiksemate struktuuride pindtiheduse suurenemisele ($rh\%=15-30$). Maksimaalne pindtihedus saavutatakse õhuniiskusel 35%. Kõrgematel õhuniiskustel ($rh\%=35-70$) kasvavad struktuuride mõõtmed ja nende pindtihedus väheneb. Lahustiks on propanool, $R=0.8$, $S=1$. Skaala vastab $5\ \mu\text{m}$ -le.

Tabel 5. Pindtiheduse ja mõõtmete muutused õhuniiskuse suurendamisel, kui lahustiks on etanool ja vee-alkoksiidi moolsuhe $R=0.8$ ning lahusti kontsentratsioon $S=1$.

Õhuniiskus	Pindtiheduse muutus	Mõõtmete muutus
$rh\%=10$	-	Diameeter $1\ \mu\text{m}$, üksikud $200\ \text{nm}$ suurused struktuurid
$rh\%=15-30$	Pindtihedus kasvab	Kahes suuruses struktuurid ($1\ \mu\text{m}$ ja $200\ \text{nm}$); Suuremate struktuuride mõõtmed vähenevad
$rh\%=35$	Maksimaalne pindtihedus	Ühtlase suurusega struktuurid
$rh\%=35-70$	Pindtihedus väheneb	Igal pinnal ühtlase suurusega struktuurid: Mõõtmed kasvavad; Kõrgus ja sfäärilisus kasvavad

Vee ja alkoksiidi moolsuhte $R=0.8$ ning lahusti kontsentratsioonide $S=5$ ja $S=9$ korral (tabel 6) on sarnaselt kontsentratsioonile $S=1$ madalamatel õhuniiskustel vahemikus $rh%=10-25$ pinnal kahes suuruses struktuure, mille mõõtmed on $1.5\ \mu\text{m}$ ja $500\ \text{nm}$. Mõlema suurusega struktuuride arv kasvab õhuniiskuse suurendamisel ning veidi kasvavad ka diameetrid (vastavalt $2\ \mu\text{m}$ -ni ja $750\ \text{nm}$ -ni). Kontsentratsiooni $S=5$ korral on õhuniiskuste vahemikus $rh%=30-50$ struktuurid ühtlase suurusega ning nende pindtihedus kasvab, kuid kontsentratsiooni $S=9$ korral kasvavad samas õhuniiskuste vahemikus pigem struktuuride mõõtmed (joonis 14). Kui õhuniiskus on 70%, siis tekivad mõlema lahusti kontsentratsiooni korral ebaühtlase asümmeetrilise kujuga struktuurid, mille keskmine diameeter on ligikaudu $2.5\ \mu\text{m}$ (joonis 3b).



Joonis 14. Õhuniiskuse suurendamise mõju erineva lahusti kontsentratsiooniga lahustest valmistatud pinnetele. Ülemises reas on lahusti kontsentratsioon $S=5$ ning alumises reas $S=9$, suhteline õhuniiskus kasvab vasakult paremale vahemikus 30-50%. Kontsentratsiooni $S=5$ korral kasvab pindtihedus, kuid kontsentratsiooni $S=9$ korral kasvavad struktuuride mõõtmed. Lahustiks on etanool, $R=0.8$. Skaala vastab $5\ \mu\text{m}$ -le.

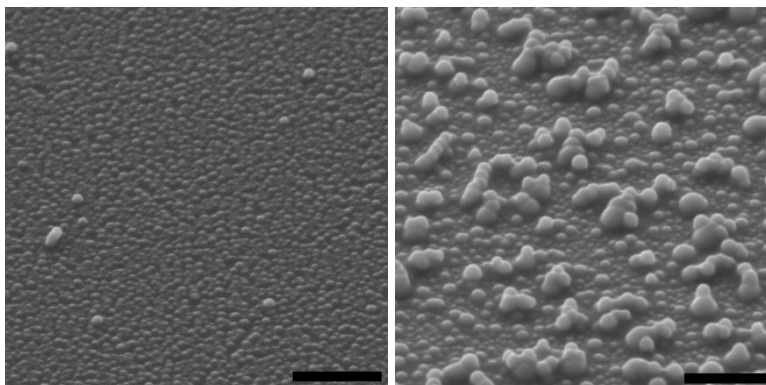
Tabel 6. Pindtiheduse ja mõõtmete muutused õhuniiskuse suurendamisel, kui lahustiks on etanool ja vee-alkoksiidi moolsuhe $R=0.8$ ning lahusti kontsentratsioonid on $S=5$ ja $S=9$.

Kontsentratsioon	Õhuniiskus	Pindtiheduse muutus	Mõõtmete muutus
$S=5$ $S=9$	$rh\%=10-25$	Pindtihedus kasvab	Kahes suuruses struktuurid ($1.5 \mu\text{m}$ ja 500 nm); Mõõtmed kasvavad ($2 \mu\text{m}$ -ni ja 750 nm -ni)
$S=5$	$rh\%=30-50$	Pindtihedus kasvab	Ühtlase suurusega struktuurid
$S=9$	$rh\%=30-50$	-	Mõõtmed kasvavad
$S=5$ $S=9$	$rh\%=70$	-	Asümmeetrilised struktuurid diameeteriga $2.5 \mu\text{m}$

Kui $R=1.6$ ja $S=1$ (tabel 7), siis on tendentsid mõneti sarnased lahusele, mille $R=0.8$ ja $S=1$. Õhuniiskuste vahemikus $rh\%=10-20$ on pinnal suuremad struktuurid, diameetriga $1 \mu\text{m}$, ja väiksemad, diameetriga 200 nm . Pindtihedus kasvab, sest mõlema suurusega struktuuride arv kasvab. Õhuniiskuste vahemikus $rh\%=25-50$ on pinnal ühtlase suurusega 500 nm struktuurid ja pindtihedus kasvab õhuniiskuse tõstmisel. Õhuniiskustel 50% ja 70% hakkab tekkima mitmekihiline sfääriliste struktuuridega pind (joonis 15).

Tabel 7. Pindtiheduse ja mõõtmete muutused õhuniiskuse suurendamisel, kui lahustiks on etanool ja vee-alkoksiidi moolsuhe $R=1.6$ ning lahusti kontsentratsioon $S=1$.

Õhuniiskus	Pindtiheduse muutus	Mõõtmete muutus
$rh\%=10-20$	Pindtihedus kasvab	Kahes suuruses struktuurid ($1 \mu\text{m}$ ja 200 nm)
$rh\%=25-50$	Pindtihedus kasvab	Struktuurid diameetriga 500 nm
$rh\%=50-70$	-	Hakkab tekkima mitmekihiliste struktuuridega pind

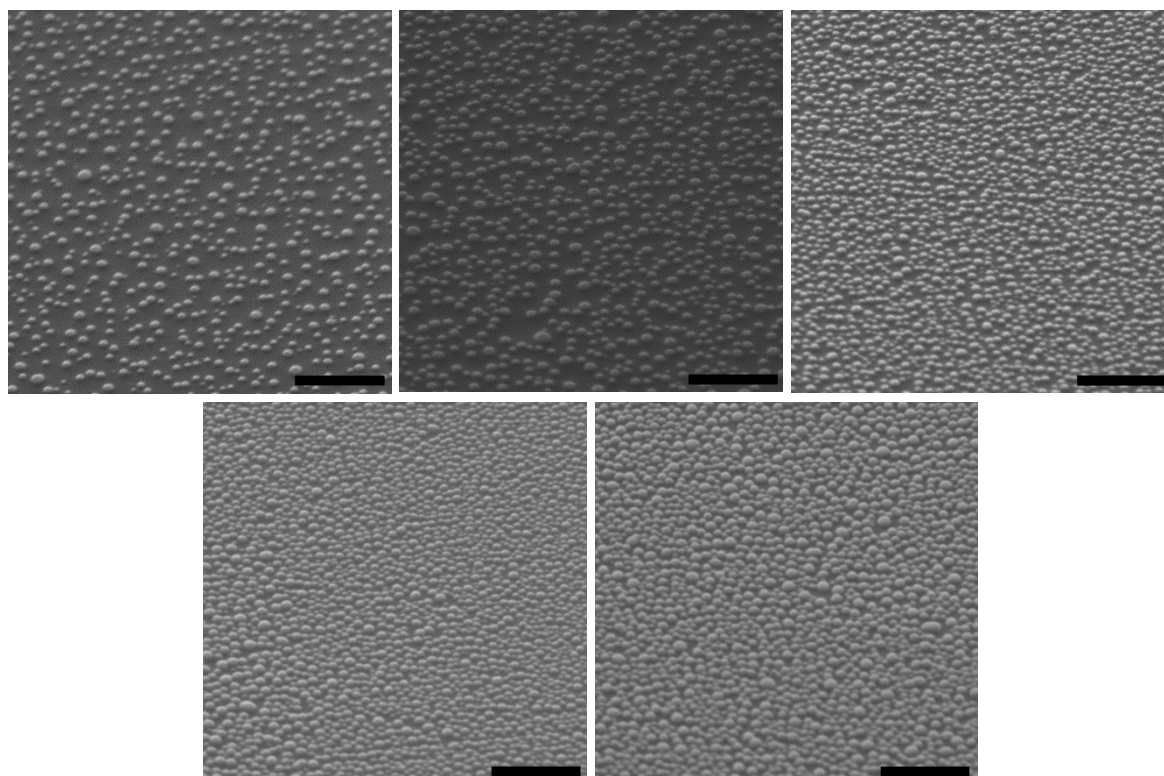


Joonis 15. Mitmekihilise sfääriliste struktuuridega pinna tekkimine õhuniiskuse kasvades vahemikus $rh\%=50-70$. Õhuniiskus kasvab vasakult paremale. Lahustiks on etanool, $R=1.6$, $S=1$. Skaala vastab $5 \mu\text{m}$ -le.

Kui $R=1.6$ ja $S=5$ (tabel 8), siis õhuniiskuste vahemikus $rh\%=10-30$ kasvab struktuuride pindtihedus. Õhuniiskuste vahemikus $rh\%=35-70\%$ kasvavad struktuuride sfäärilisus ja suurus ning suuruse arvelt väheneb veidi nende pindtihedus (joonis 16). Samasugused muutused toimuvad ka $R=1.6$ ja $S=9$ korral, kuid pindtiheduse kasv toimub õhuniiskuseni 35% ning sfäärilisuse ja suuruse kasv ning pindtiheduse vähenemine toimuvad vahemikus $rh\%=50-70$.

Tabel 8. Pindtiheduse ja mõõtmete muutused õhuniiskuse suurendamisel, kui lahustiks on etanool ja vee-alkoksiidi moolsuhe $R=1.6$ ning lahusti kontsentratsioonid on $S=5$ ja $S=9$.

Kontsentratsioon	Õhuniiskus	Pindtiheduse muutus	Mõõtmete muutus
S=5	$rh\%=10-30$	Pindtihedus kasvab	-
	$rh\%=35-70$	Pindtihedus väheneb veidi	Mõõtmed ja sfäärilisus kasvavad
S=9	$rh\%=10-35$	Pindtihedus kasvab	-
	$rh\%=50-70$	Pindtihedus väheneb	Mõõtmed ja sfäärilisus kasvavad



Joonis 16. Struktuuride mõõtmete ja pindtiheduse muutused suhtelise õhuniiskuse kasvades kui vee-alkoksiidi moolsuhe R ja lahusti kontsentratsioon S ei muutu. Õhuniiskused vasakult paremale esimeses reas 10%; 20% ja 25% ning teises reas 35% ja 50%. Näha on algne pindtiheduse kasv ($rh\%=10-30$) ja järgnev struktuuride mõõtmete kasv ($rh\%=35-70$). Lahustiks on etanool, $R=1.6$, $S=5$. Skaala vastab $5 \mu\text{m}$ -le.

Kui $R=1.2$, siis on kõrgematel lahusti kontsentratsioonidel ($S=5$ ja $S=9$) tendentsid moolsuhtele $R=1.6$ väga sarnased (tabel 9). Kui $R=1.2$ ja $S=5$, siis pindtihedus kasvab õhuniiskuste vahemikus 10-35%, seejuures on pindtihedus maksimaalne õhuniiskusel $rh%=35$. Edasi hakkab pindtihedus õhuniiskustel $rh%=35-70$ vähenema, kuid struktuuride mõõtmed ja sfäärilisus kasvavad. $R=1.2$ ja $S=9$ korral kasvab pindtihedus õhuniiskuseni 50%. Õhuniiskusel 70% on struktuurid mõõtmelt suuremad, kuid pole enam sfäärilised, vaid asümmeetrilise kujuga ja muutunud selliseks arvatavasti väiksemate struktuuride laialivajumisel ja ühinemisel.

Tabel 9. Pindtiheduse ja mõõtmete muutused õhuniiskuse suurendamisel, kui lahustiks on etanool ja vee-alkoksiidi moolsuhe $R=1.2$ ning lahusti kontsentratsioonid on $S=5$ ja $S=9$.

Kontsentratsioon	Õhuniiskus	Pindtiheduse muutus	Mõõtmete muutus
S=5	rh%=10-35	Pindtihedus kasvab	-
	rh%=35	Maksimaalne pindtihedus	-
	rh%=35-70	Pindtihedus väheneb	Mõõtmed ja sfäärilisus kasvavad
S=9	rh%=10-50	Pindtihedus kasvab	-
	rh%=70	-	Asümmeetriline kuju

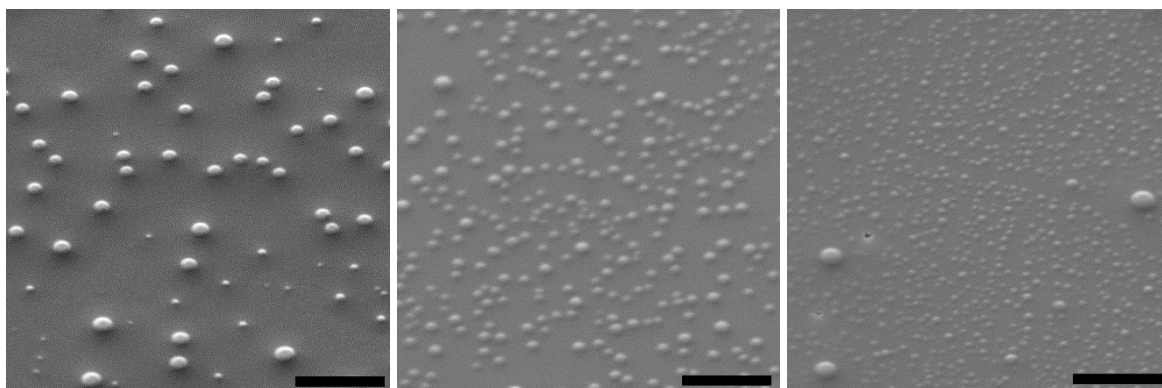
Kui $R=1.2$ ja $S=1$ (tabel 10), siis õhuniiskuste vahemikus $rh%=10-30$ kahanevad struktuuride mõõtmed 750 nanomeetrilt 500 nanomeetrini ja samal ajal pindtihedus kasvab. Kõrgematel õhuniiskustel $rh%=35-70$ hakkab tekkima mitmekihiline sfääriliste struktuuridega pind sarnaselt vee ja alkoksiidi moolsuhtele $R=1.6$.

Tabel 10. Pindtiheduse ja mõõtmete muutused õhuniiskuse suurendamisel, kui lahustiks on etanool ja vee-alkoksiidi moolsuhe $R=1.6$ ning lahusti kontsentratsioon $S=1$.

Õhuniiskus	Pindtiheduse muutus	Mõõtmete muutus
rh%=10-30	Pindtihedus kasvab	Mõõtmed vähenevad 750 nm-lt 500 nm-ni
rh%=35-70	-	Hakkab tekkima mitmekihiliste struktuuridega pind

Eelneva kokkuvõtteks võib öelda, et kui lahustina kasutatakse etanooli, on kontsentratsiooni $S=1$ korral teatud sarnasused vee-alkoksiidi moolsuhtel $R=0.8$ ja $R=1.6$, sest mõlemal pinnal on madalamatel õhuniiskustel kahes suuruses struktuure. $R=1.2$ erineb neist, sest pinnal on

ainult ühes suuruses struktuurid (joonis 17). Selle põhjuseks võib olla see, et moolsuhtel $R=1.2$ on TEOS-i ja vee koguste suhe ühtlase suurusega struktuuride tekkimiseks kõige sobilikum ehk faasidiagrammil ollakse tasakaaluoleku lähedal. Kui vett on vähem ($R=0.8$), siis on lahus vähem polümeriseerunud, faasidiagrammi alusel on eelistatud struktuuride kasv ja pinnal on peaaegu ainult suured struktuurid. Moolsuhte $R=1.6$ korral on lahus polümeriseerunud ja seetõttu viskoossem. Vurrkatmisel jääb pinnale rohkem ainet ja tekib ka rohkem struktuure. Suuremad struktuurid moolsuhte $R=1.6$ korral on tekkinud arvatavasti väiksemate struktuuride liitumisel.



Joonis 17. Struktuuride mõõtmete ja pindtiheduse muutus vee ja alkoksiidi moolsuhte kasvades konstantse lahusti kontsentratsiooni ja suhtelise õhuniiskuse korral. Moolsuhe R kasvab vasakult paremale. Lahustiks on etanool, $S=1$, suhteline õhuniiskus on 10%. Skaala vastab $5\ \mu\text{m}$ -le.

Kui etanooli kontsentratsioon $S=1$, siis on madalamatel õhuniiskustel kõigi moolsuhte korral sarnane pindtiheduse kasv õhuniiskuse suurenemisel (tabel 11). Pindtihedus kasvas ka siis, kui lahustina kasutati propanooli. Kui õhuniiskus kasvab, siis on pinnalekantud lahusel võimalik siduda endaga veel veemolekule. Veemolekulide lisandumisel võivad hüdrolüüsi- ja kondensatsioonireaktsioonid soolis jätkuda enne lahusti täielikku aurustumist ning tekkida võivad lisastruktuurid.

Kõrgematel õhuniiskustel hakkavad etanooli kontsentratsiooni $S=1$ korral kõigi vee-alkoksiidi moolsuhte puhul kasvama pinnastruktuuride kõrgus ja sfäärilisus ning lõpuks hakkab tekkima ka mitmekihiline sfääriliste struktuuridega pind (tabel 11). Lisanduv vesi ja uued reaktsioonid kasvatavad pinnalekantud materjali viskoossust ning struktuurid suudavad sfäärilist kuju säilitada kuni geelistumiseni.

Tabel 11. Pindtiheduse ja mõõtmete muutused õhuniiskuse suurendamisel erinevate lahustite ja vee-alkoksiidi moolsuhete korral, kui lahusti kontsentratsioon $S=1$. Paksema joonega on eraldatud kõrgemad ja madalamad õhuniiskused.

Lahusti	Kontsentratsioon	Moolsuhe	Õhuniiskus	Pindtiheduse muutus	Mõõtmete muutus
Etanool	$S=1$	R=0.8	rh%=10-30	Pindtihedus kasvab	Kahes suuruses struktuurid; Suuremate struktuuride mõõtmed vähenevad
		R=1.2	rh%=10-30		Ühes suuruses struktuurid; Mõõtmed vähenevad
		R=1.6	rh%=10-20		Kahes suuruses struktuurid
			rh%=25-50		Ühtlase suurusega struktuurid
		R=0.8	rh%=50-70	Pindtihedus väheneb	Mõõtmed, kõrgus ja sfäärilisus kasvavad
		R=1.2	rh%=35-70	-	Hakkab tekkima mitmekihiliste struktuuridega pind
		R=1.6	rh%=50-70	-	
		Propanool	$S=1$	R=0.8	rh%=10-50
R=1.2 R=1.6	rh%=50-70			Maksimaalne kui $S=5$	Mõõtmed kasvavad

Väga sarnased on ka vee-alkoksiidi moolsuhetega $R=1.2$ ja $R=1.6$ ning etanooli kontsentratsioonidega $S=5$ ja $S=9$ valmistatud pinnad (tabel 12). Nende puhul kasvab madalamatel õhuniiskustel pindtihedus ning kõrgematel õhuniiskustel kasvavad struktuuride mõõtmed ja sfäärilisus, sest kiirem hüdroolüüs ja kondensatsioon tingivad kiire lahuse viskoossuse kasvu. Erinevad veidi ainult õhuniiskused, kus pindtiheduse kasv lõppeb ning suuruse ja sfäärilisuse kasv algab. Kõrgema kontsentratsiooni $S=9$ korral, kui TEOS-i on vähem, kestab pindtiheduse kasv kõrgema õhuniiskuseni ja struktuuride mõõtmed hakkavad kasvama selle võrra hiljem. Kui lahustina kasutati propanooli, siis kasvas samuti madalamatel õhuniiskustel pindtihedus. Vee ja alkoksiidi moolsuhetega $R=0.8$ ning lahusti kontsentratsioonidega $S=5$ ja $S=9$ pindadel kasvab samuti madalamatel õhuniiskustel pindtihedus, kuid pinnal on kahes suuruses struktuure.

Tabel 12. Pindtiheduse ja mõõtmete muutused õhuniiskuse suurendamisel erinevate lahustite ja vee-alkoksiidi moolsuhete korral, kui lahusti kontsentratsioon $S=1$. Paksema joonega on eraldatud kõrgemad ja madalamad õhuniiskused.

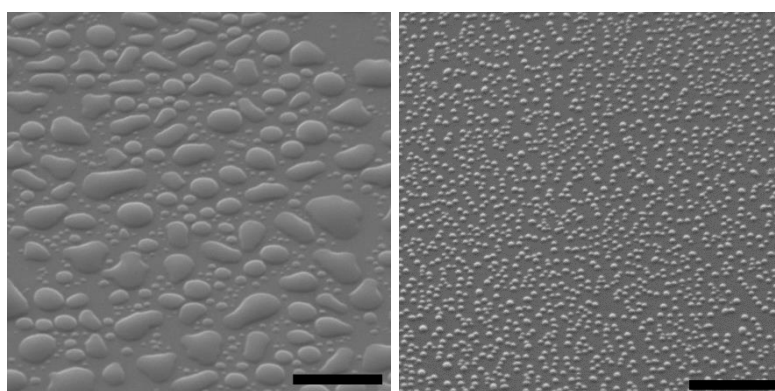
Lahusti	Moolsuhe	Kontsentratsioon	Õhuniiskus	Pindtiheduse muutus	Mõõtmete muutus
Etanool	R=0.8	S=5	rh%=10-25	Pindtihedus kasvab	Kahes suuruses struktuurid
			rh%=30-50		Ühtlane suurus
	R=1.2	S=9	rh%=10-25		-
			S=5		rh%=10-35
	R=1.6	S=9	rh%=10-50		-
			S=5		rh%=10-30
	R=0.8	S=9	rh%=10-35	-	Mõõtmed kasvavad
			S=5	rh%=30-50	-
	R=1.2	S=9	rh%=70	-	Mõõtmed ja sfäärilisuus kasvavad
			S=5	rh%=35-70	Pindtihedus väheneb
	R=1.6	S=9	rh%=70	-	Mõõtmed ja sfäärilisuus kasvavad
			S=5	rh%=50-70	Pindtihedus väheneb
Propanool	R=0.8	S=5	rh%=10-50	Pindtihedus kasvab	-
	R=1.2		rh%=50-70	Maksimaalne kui S=5	Mõõtmed kasvavad
	R=1.6	S=9			

Ka kõrgematel õhuniiskustel võib välja tuua mõned sarnasused (tabel 12). Etanooli kontsentratsiooni $S=5$ ja moolsuhete $R=1.2$ ja $R=1.6$ puhul kasvavad kõrgematel õhuniiskustel struktuuride mõõtmed ja sfäärilisuus. Õhuniiskusel 70% ja lahusti kontsentratsioonil $S=9$ tekivad moolsuhete $R=0.8$ ja $R=1.2$ korral asümmeetrilise ja ebäühtlase kujuga struktuurid.

4.4 Õhuniiskuse mõju erinevate lahustite korral

Lahusti omaduste ja õhuniiskuse vaheliste seoste uurimiseks kasutati lahustina etanooli ja propanooli. Kokkuvõtvalt on lahusti omaduste võrdlus toodud tabelis 13.

Etanool on polaarsem ja lendavam kui propanool ning seetõttu saadi etanooliga suuremad struktuurid kui propanooliga (joonis 18). Polaarsus mõjutab seda, kui kaugele faasieraldus kulgeb. Mida polaarsem on lahusti, seda kiirem ja täielikum faasieraldus on. Mida kõrgem on lahusti lenduvus, seda tõenäolisem on, et lahusti jõuab enne tilkade geelistumist pinnalt aurustuda ning seda suurem on ka võimalus, et vedelad tilgad jõuavad pinnal suuremateks ühineda.



Joonis 18. Lahusti mõju struktuuride suurusele ja kujule. Vasakul on lahustiks etanool, paremal propanool. $R=1.2$, $S=9$ ja suhteline õhuniiskus 70%. Skaala vastab 5 μm -le.

Kui kasutada lahustina etanooli, on struktuuride suurust võimalik rohkem muuta. Kõige väiksemad etanooliga valmistatud pinnastruktuurid on mõõtmetega paarsada nanomeetrit ja kõige suuremad paar mikromeetrit (joonis 3b). Propanooliga on kõikide struktuuride mõõtmed alla mikromeetri, 200-500 nm suurusjärgus.

Etanool on lahusti kontsentratsiooni, vee ja alkoksiidi moolsuhte ning õhuniiskuse muutustele vastuvõtlikum, samas ei ole muutused lineaarsed. Propanooli kasutamisel lahustina on lahusti kontsentratsiooni, vee-alkoksiidi moolsuhte ning õhuniiskuse omavahelised seosed selgema seaduspärasusega. Etanooli kasutamisel on võimalik kõrgematel õhuniiskustel sobivaid parameetreid valides valmistada ka suhteliselt suuri, umbes 750 nm suuruseid sfäärilisi struktuure (joonis 3c). Propanooli kasutamisel nii sfäärilisi struktuure ei saadud, kuid kuju oli kõigil struktuuridel ümmargune.

Tabel 13. Propanooli ja etanooli omaduste ning nendest valmistatud struktuuride mõõtmete ja kuju võrdlus.

	Lahusti omadused	Struktuuride mõõtmed	Struktuuride kuju	Seaduspärasused
Propanool		Väiksemad (200 kuni 500 nm)	Ümmargune	Linearsemad
Etanool	Polaarsem, lenduvam	Suuremad (500 nm kuni 2.5 μm)	Ümmargune või asümmeetriline; Võimalik valmistada sfäärilisi struktuure	Muutustele vastuvõtlikum; Seaduspärasused on vähem lineaarsed

5. Kokkuvõte

Käesoleva töö eesmärgiks oli uurida, kuidas mõjutab õhuniiskus sool-geel-faasieralduse meetodiga valmistatud pinnete struktuuri erinevate lahustite, lahusti kontsentratsioonide ning vee ja alkoksiidi moolsuhete korral. Lahustitena kasutati etanooli ja propanooli, lahusti ja TEOS-i kontsentratsioonide suhte väärtusteks valiti $S=1; 5; 9$ ning vee ja alkoksiidi moolsuhte väärtusteks $R=0.8; 1.2; 1.6$. Suhtelist õhuniiskust varieeriti vahemikus 10-35% sammuga 5% ning lisaks õhuniiskustel 50% ja 70%. Valmistatud pinnete struktuuri hindamiseks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopi.

Põhilised tulemused ja järeldused on järgnevad:

- Õhuniiskus mõjutab sool-geel-faasieralduse meetodiga valmistatud pinnastruktuuride mõõtmeid, kuju ja pindtihedust. Struktuuride mõõtmed varieerusid 200 nm-st kuni 2.5 μm -ni. Pindtihedus varieerus vahemikus 7-600 struktuuri 100 μm^2 kohta.
- Erinevate lahustite korral on lahusti kontsentratsiooni, vee-alkoksiidi moolsuhte ja õhuniiskuse mõju erinev. Polaarsema ja lenduvama lahustiga on võimalik valmistada suuremaid ja sfäärilisemaid struktuure.
- Õhuniiskuse suurendamine toob üldiselt kaasa struktuuride pindtiheduse kasvu sõltuvalt lahuse koostisest õhuniiskuseni 35-50%, edasisel õhuniiskuse suurendamisel toimub pinnastruktuuride mõõtmete kasv ja sellest tulenev pindtiheduse vähenemine.
- Lahusti kontsentratsiooni suurendamisel sama õhuniiskuse piires ilmsid erinevate tendentsidega õhuniiskuste vahemikud. Kontsentratsiooni suurendamine kõige madalamatel õhuniiskustel (10%, 15%) vähendab struktuuride pindtihedust, keskmistel õhuniiskustel (25%, 30%) on maksimaalne pindtihedus keskmise kontsentratsiooni ($S=5$) korral ning kõige kõrgematel õhuniiskustel (50%, 70%) muutuvad struktuuride mõõtmed ja kuju.
- Katseseerias, milles kasutati lahustina propanooli ning muudeti vee ja alkoksiidi moolsuhet, märgati konstantsel õhuniiskusel selget tendentsi moolsuhte suurendamise ja pindtiheduse vahel. Mida kõrgem on vee ja alkoksiidi moolsuhe, seda suurem on struktuuride pindtihedus. Sama tendents esineb ka etanooli katseseerias kuni õhuniiskuseni 50%.
- Kui soovitakse valmistada ühtlase suuruse ja pindtihedusega struktuurseid pindu, tuleks lahustiks valida propanool.

- Kui soovitakse valmistada sfäärilisi struktuure, tuleks lahustiks valida polaarsem lahusti (antud juhul etanool) ning suurem TEOS-i kontsentratsioon ja valmistada pind 70%-lisel õhuniiskusel.

Tulemuste põhjal võib väita, et õhuniiskusel on suur mõju sool-geel-faasieralduse meetodile. Õhuniiskuse ja sobivalt valitud lahusti kontsentratsiooni, vee ja alkoksiidi moolsuhte ning lahustiga on võimalik muuta pinnastruktuuride suurust, kuju ja pindtihedust vastavalt vajadusele.

6. Summary

Influence of humidity on morphology of coatings prepared by sol-gel phase separation method

The aim of this research was to study the influence of relative humidity on the structure of micro- and nanopatterned coatings prepared by sol-gel phase separation method from various solvents, with different solvent concentrations and water-alkoxide molar ratios. Propanol and ethanol were used as solvents, solvent concentration values were $S=1; 5; 9$ and water-alkoxide molar ratio values were $R=0.8; 1.2; 1.6$. Relative humidity values were $rh\%=10; 15; 20; 25; 30; 35; 50; 70$. Morphology of surfaces was characterized by scanning electron microscope.

The main experimental results and conclusions are as follows:

- Relative humidity influences size, shape and surface density of surface structures prepared by sol-gel phase separation method. Diameter of structures ranged from 200 nm to 2.5 μm and surface density from 7 to 600 structures per 100 μm^2 .
- Different solvents behaved differently in response to varying solvent concentration, water-alkoxide molar ratio and relative humidity. Increase in solvent polarity and volatility led to increase in size and height of structures.
- Increase in relative humidity led to increase in surface density until humidity values 35-50% depending on solution composition. Further increase in relative humidity led to increase in size of surface structures and consequent decrease in surface density.
- Increase in the solvent concentration in case of constant relative humidity different ranges of humidity with various tendencies emerged. Increase in the solvent concentration in the lowest range of humidity (10%, 15%) led to decrease in surface density, in middle range of humidity (25%, 30%) maximum surface density was obtained with medium concentration ($S=5$) and in the highest range of humidity (50%, 70%) increase in concentration led to changes in size and shape.
- When propanol was used as solvent and water-alkoxide molar ratio was varied, there was a direct correlation between molar ratio and surface density. The higher was the water-alkoxide molar ratio, the greater was the density of surface structures. The same trend applies to ethanol until relative humidity 50%.
- When uniform size and surface density is objective, propanol should be used as solvent.
- When spherical shape is objective, solvent should be more polar (in this case ethanol), concentration of TEOS should be higher and coating should be done on humidity 70%.

Based on the results, it can be concluded that humidity influences greatly formation of surface structures in sol-gel phase separation method. By appropriately chosen relative humidity, solvent type, solvent concentration and water-alkoxide molar ratio, it is possible to change size, shape and surface density of surface structures as required.

7. Kasutatud kirjandus

- [1] K. Nakanishi, „Pore Structure Control of Silica Gels Based on Phase Separation,“ *Journal of Porous Materials*, kd. 4, nr 2, pp. 67-112, 1997.
- [2] S. Sakka (editor) ja H. Kozuka (volume editor), *Handbook of Sol-Gel Science and Technology. Processing, Characterization and Applications. Volume I: Sol-Gel Processing*, Kluwer Academic Publishers.
- [3] Y.-W. Song, K. H. Fong, S. Y. Set, K. Kikuchi ja S. Yamashita, „Carbon Nanotube-Incorporated Sol-Gel Glass for High-Speed Modulation of Intracavity Absorption of Fiber Lasers,“ *Optics Communications*, kd. 283, nr 19, pp. 3740-3742, 2010.
- [4] Y. Tang, Z. Li, J. Ma, L. Wang, J. Yang, B. Du, Q. Yu ja X. Zu, „Highly sensitive surface acoustic wave (SAW) humidity sensors based on sol-gel SiO₂ films: Investigations on the sensing property and mechanism,“ *Sensors and Actuators B: Chemical*, kd. 215, pp. 283-291, 2015.
- [5] U. Bindig, A. Ulatowska-Jarza, M. Kopaczynska, G. Müller ja H. Podbielska, „Investigations on Photolon- and Porphyrin-Doped Sol-Gel Fiberoptic Coatings for Laser-Assisted Applications in Medicine,“ *Laser Physics*, kd. 18, nr 1, pp. 63-72, 2008.
- [6] P. C. A. Jeronimo, A. N. Araujo ja M. C. B. S. M. Montenegro, „Optical Sensors and Biosensors Based on Sol-Gel Films,“ *Talanta*, kd. 72, nr 1, pp. 13-27, 2007.
- [7] M. R. N. Monton, E. M. Forsberg ja J. D. Brennan, „Tailoring Sol-Gel-Derived Silica Materials for Optical Biosensing,“ *Chemistry of Materials*, kd. 24, nr 5, pp. 796-811, 2012.
- [8] M. Timusk, „Development and Characterization of Hybrid Electro-Optical Materials,“ *dokoritöö*, 2012.

- [9] K. Nakanishi ja N. Tanaka, „Sol-Gel with Phase Separation. Hierarchically Porous Materials Optimized for High-Performance Liquid Chromatography Separations,“ *Accounts of Chemical Research*, kd. 40, nr 9, pp. 863-873, 2007.
- [10] K. Kajihara, S. Kuwatani, R. Maehana ja K. Kanamura, „Macroscopic Phase Separation in a Tetraethoxysilane-Water Binary Sol-Gel System,“ *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, kd. 82, nr 12, pp. 1470-1476, 2009.
- [11] M. Timusk, M. Järvekülg, A. Salundi, R. Lõhmus, S. Leinberg, I. Kink ja K. Saal, „Optical Properties of High-Performance Liquid Crystal–Xerogel Microcomposite Electro-Optical Film,“ *Journal of Materials Research*, kd. 27, nr 9, pp. 1257-1264, 2012.
- [12] P. Reemann, T. Kangur, M. Pook, M. Paalo, L. Nurmis, I. Kink, O. Porosaar, K. Kingo, E. Vasar, S. Kõks, V. Jaks ja M. Järvekülg, „Fibroblast Growth on Micro- and Nanopatterned Surfaces Prepared by a Novel Sol-Gel Phase Separation Method,“ *Journal of Materials Science - Materials in Medicine*, kd. 24, nr 3, pp. 783-792, 2013.
- [13] D. Nieto, A. I. Gomez-Varela, Y. Castro Martin, G. M. O'Connor ja M. T. Flores-Arias, „Improvement of the Optical and Morphological Properties of Microlens Arrays Fabricated by Laser Using a Sol-Gel Coating,“ *Applied Surface Science*, kd. 351, pp. 697-703, 2015.
- [14] M. Manca, A. Cannavale, L. De Marco, A. S. Arico, R. Cingolani ja G. Gigli, „Durable Superhydrophobic and Antireflective Surfaces by Trimethylsilanized Silica Nanoparticles-Based Sol-Gel Processing,“ *Langmuir*, kd. 25, nr 11, pp. 6357-6362, 2009.
- [15] S. Ji, K. Song, T. B. Nguyen, N. Kim ja H. Lim, „Optimal Moth Eye Nanostructure Array on Transparent Glass Towards Broadband Antireflection,“ *ACS Applied Materials and Interfaces*, kd. 5, nr 21, pp. 10731-10737, 2013.
- [16] L. Nurmis, „Mikro- ja nanostruktuursed pinnad uudsel faasialdusel põhineval sool-geel-meetodil,“ *bakalaureusetöö*, 2013.
- [17] J. Livage ja D. Ganguli, „Sol-Gel Electrochromic Coatings and Devices: A Review,“ *Solar Energy Materials and Solar Cells*, kd. 68, nr 3-4, pp. 365-381, 2001.

- [18] L. L. Hench ja J. K. West, „The Sol-Gel Process,“ *Chemical Reviews*, kd. 90, nr 1, pp. 33-72, 1990.
- [19] A. Soleimani Dorcheh ja M. H. Abbasi, „Silica Aerogel; Synthesis, Properties and Characterization,“ *Journal of Materials Processing Technology*, kd. 199, pp. 10-26, 2008.
- [20] D. Zhang, L. Tao, Z. Deng, J. Zhang ja L. Chen, „Surface Morphologies and Properties of Pure and Antimony-Doped Tin Oxide Films Derived by Sol-Gel Dip-Coating Processing,“ *Materials Chemistry and Physics*, kd. 100, nr 2-3, pp. 275-280, 2006.
- [21] V. Kisand, U. Joost, V. Reedo, R. Pärna, T. Tätte, J. Shulga, A. Saar, L. Matisen, A. Kikas ja I. Kink, „Influence of the Heating Temperature on the Properties of Nickel Doped TiO₂ Films Prepared by Sol-Gel Method,“ *Applied Surface Science*, kd. 256, nr 14, pp. 4538-4542, 2010.
- [22] T. Tätte, T. Avarmaa, R. Lõhmus, U. Mäeorg, M.-E. Pistol, R. Raid, I. Sildos ja A. Lõhmus, „Transparent and Conductive Sb-Doped Tin Oxide SPM Tips Prepared by Sol-Gel Method,“ *Materials Science and Engineering C*, kd. 19, nr 1-2, pp. 101-104, 2002.
- [23] V. Kiisk, I. Sildos, S. Lange, V. Reedo, T. Tätte, M. Kirm ja J. Aarik, „Photoluminescence Characterization of Pure and Sm³⁺-Doped Thin Metaloxide Films,“ *Applied Surface Science*, kd. 247, nr 1-4, pp. 412-417, 2005.
- [24] V. Kiisk, V. Reedo, O. Sild ja I. Sildos, „Luminescence Properties of Sol-Gel-Derived TiO₂:Sm Powder,“ *Optical Materials*, kd. 31, nr 9, pp. 1376-1379, 2009.
- [25] M. Järvekülg, R. Välbe, J. Jõgi, A. Salundi, T. Kangur, V. Reedo, J. Kalda, U. Mäeorg, A. Lõhmus ja A. E. Romanov, „A Sol-Gel Approach to Self-Formation of Microtubular Structures from Metal Alkoxide Gel Films,“ *Physica Status Solidi A - Applications and Materials Science*, kd. 209, nr 12, pp. 2481-2486, 2012.
- [26] M. Part, K. Hanschmidt, J. Jõgi, E. Rauwel, G. A. Seisenbaeva, V. G. Kessler ja T. Tätte, „Study of the Curing Mechanism of Metal Alkoxide Liquid Threads for the Synthesis of Metal Oxide Fibers or Microtubes,“ *RSC Advances*, kd. 4, nr 24, pp. 12545-12554, 2014.

- [27] B. Polyakov, M. Antsov, S. Vlassov, L. M. Dorogin, M. Vahtrus, R. Zabels, S. Lange ja R. Lõhmus, „Mechanical properties of sol-gel derived SiO₂ nanotubes,“ *Beilstein Journal of Nanotechnology*, kd. 5, pp. 1808-1814, 2014.
- [28] Z. Ma, H. Ji, Y. Teng, G. Dong, J. Zhou, D. Tan ja J. Qiu, „Engineering and Optimization of Nano- and Mesoporous Silica Fibers Using Sol-Gel and Electrospinning Techniques for Sorption of Heavy Metal Ions,“ *Journal of Colloid and Interface Science*, kd. 358, nr 2, pp. 547-553, 2011.
- [29] K. Nakanishi, „Sol-Gel Process of Oxides Accompanied by Phase Separation,“ *Bulletin Of Chemical Society of Japan*, kd. 79, nr 5, pp. 673-691, 2006.
- [30] T. Kangur, L. Nurmis ja M. Järvekülg, „Influence of Some System Parameters on Silica Surface Patterns by Sol-Gel Phase Separation Method,“ *International Conference on Functional Materials and Nanotechnologies 2013 (FM&NT2-13)*, Tartu, 2013.
- [31] S. Sakka (editor), *Handbook of Sol-Gel Science and Technology. Processing, Characterization and Applications. Volume III: Applications of Sol-Gel Technology*, Kluwer Academic Publishers.
- [32] K. Wongcharee, M. Brungs, R. Chaplin, Y. J. Hong ja E. Sizgek, „Influence of Surfactant and Humidity on Sol-Gel Macroporous Organosilicate Coatings,“ *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, kd. 29, nr 2, pp. 115-124, 2004.
- [33] L. Samie, A. Beitollahi, N. Faal-Nazari, M. M. Akbar Nejad ja A. Vinu, „Effect of Humidity Treatment on the Structure and Photocatalytic Properties of Titania Mesoporous Powder,“ *Journal of Materials Science - Materials in Electronics*, kd. 22, nr 3, pp. 273-280, 2011.
- [34] M. E. de Anda Reyes, G. Torres Delgado, R. Castanedo Pérez, J. Marquez Marin ja O. Zelaya Angel, „How Room-Humidity During the Coating Affects the Structural, Optical and Photocatalytic Properties of TiO₂ Films,“ *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, kd. 61, nr 2, pp. 310-315, 2012.

[35] M. Deepa, P. Singh, S. N. Sharma ja S. A. Agnihotry, „Effect of Humidity on Structure and Electrochromic Properties of Sol-Gel-Derived Tungsten Oxide Films,“ *Solar Energy Materials & Solar Cells*, kd. 90, pp. 2665-2682, 2006.

8. Tänuavaldused

Suur tänu kõigile, kes aitasid kaasa minu magistritöö valmimisele. Tänan juhendajaid Triin Kangurit ja Martin Järvekülge, kes olid igati abiks soovitude ning nõuannetega. Tänuavaldused edastan ka Fredrik Pungale, kes ehitas valmis vurrkatturi ja hoolitses kliimakambri korrasoleku eest, ning Martin Timuskile faasialduse meetodi väljatöötamise eest.

Töö teostamist on toetatud allikast IUT 2-25 „Struktuuritundlikud interaktsioonimehhanismid funktsionaalsetes materjalides nanoskaalas“.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Liis Nurmis,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Õhuniiskuse mõju sool-geel-faasieralduse meetodiga valmistatud pinnete morfoloogiale“,

mille juhendajad on Triin Kangur ja Martin Järvekülg,

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

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

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

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

Tartus, 31.05.2016