Superparamagneettisten huokoisten nanopartikkelien valmistus

Tuomo Nissinen

Pro gradu -tutkielma

Teknisluonnontieteellinen koulutusohjelma

Itä-Suomen yliopisto, Sovelletun fysiikan laitos

3. kesäkuuta 2012

Itä-Suomen yliopisto, Luonnontieteiden ja ympäristötieteiden tiedekunta
Teknisluonnontieteellinen koulutusohjelma, Teknillinen fysiikka
Tuomo Nissinen: Magneettisten huokoisten nanopartikkelien valmistus
Luonnontieteiden Pro gradu -tutkielma, 52 sivua
Tutkielman ohjaaja: Professori Vesa-Pekka Lehto ja tutkija Joakim Riikonen

---

Avainsanat: nanotekniikka, rautaoksidi, huokoinen pii, superparamagneettisuus

Tiivistelmä

Tutkimuksessa kehitettiin menetelmä magneettisten huokoisen piin nanopartikkelien valmistukselle. Rautaoksidia saostettiin emäksellä piinanopartikkelien huokosten sisään niin sanotulla kahden liuottimen menetelmällä. Näytteitä valmistettiin saostamalla rautaoksidia kerran sekä toistamalla saostus uudelleen yhdelle partikkelierälle.

Valmistettuja komposiittimateriaalinäytteitä verrattiin referenssinäytteenä toimineeseen oksidoituun huokoiseen piinäytteeseen seuraavin menetelmin: Dynaamisella valosinnolla havattiin partikkelien oleva keskimäärin noin 130 nm kokoisia ja ζ-potentiaalin olevan siinä määrin negatiivinen, jotta partikkelien suspensio oli stabiili vedessä. Atomiabsorptiospektroskopialla saatiin raudan määräksi yhdellä saostus kerralla 31 mg/g ja kahdella kerralla 71 mg/g. Kaasuadsorptiolla havaittiin partikkelien olevan huokoisia vielä saostusten jälkeenkin, mutta huokostilavuuden arvot viittavat siihen, että toisella saostuskerralla rautaoksidikiteitä muodostuu enenevässä määrin partikkeleiden ulkopinnalle. Läpäisyelektronimikroskopialla sekä energiadispersiivisellä spektroskopialla huomattiin partikkeleiden muodon olevan erittäin satunnainen, mutta rautaa havaittiin olevan melko tasaisesti partikkeleissa, vaikkei rautaoksidikiteitä voitukaan lokalisoida. Röntgenfotoelektronispektroskopialla havaittiin ainoastaan Fe(III) hapetusasteen rauta-atomeja ja tämän perusteella oksidin päätellään olevan muotoa Fe_2O_3. Suprajohtavalla magnetometrilla mitattujen tulosten perusteella partikkelit olivat superparamagneettisia, mutta magnetoituminen jäi odotettua matalammaksi.

Menetelmä havaittiin tutkimusten perusteella kehityskelpoiseksi. Materiaalin ominaisuuksia, kuten rautaoksidin muotoa ja magnetoitumista täytyy kuitenkin vielä jatkokehittää, jotta materiaali olisi käyttökelpoinen erilaisia biologisia sovelluksia varten. Myöskin rautaoksidikiteiden tarkan paikantamisen ja materiaalin pidempiaikaisen stabiliuden suhteen on tehtävä jatkotutkimusta.

Sisältö

Lyhenneluettelo **5**

1 Johdanto **7**

2 Huokoinen pii ja magneettisuus **9**

2.1 Huokoinen pii 9

2.1.1 Pii materiaalina 9

2.1.2 PSI:n valmistusmenetelmät 9

2.1.3 Nanopartikkelien valmistus PSi:stä 13

2.1.4 PSi:n pintarakenteet 14

2.1.5 PSi:n bioyhteensopivuus 15

2.1.6 Rautaoksidin saostus PSi:n huokosiin 16

2.2 Superparamagneettisuus 17

3 Karakterisointi **19**

3.1 Atomiabsorptiospektroskopia 19

3.2 Dynaaminen valosironta ja zeta-potentiaali 20

3.3 Kaasuadsorptio 22

3.4 Läpäisyelektronimikroskopia ja energiadispersiivinen röntgenspektroskopia 24

3.5 Röntgenfotoelektronispektroskopia 28

3.6 Suprajohtava magnetometri 29

4 Materiaalit ja menetelmät **31**

4.1 Magneettisten PSi nanopartikkelien valmistus 31

4.2 Mittaukset 32

5 Tulokset ja pohdinta **34**

5.1 AAS 34

5.2 ζ-potentiaali ja DLS 34

5.3 Kaasuadsorptio 36

5.4 TEM ja EDS 40

5.5 XPS 43

5.6 SQUID 45

6 Yhteenveto ja jatkotutkimuksen suunta **47**

Viitteet **48**

Lyhenneluettelo

Lyhenne	Selitys
SPION	Superparamagneettinen rautaoksidinanopartikkeli
Fe_3O_4	Magnetiitti
γ-Fe_2O_3	Maghemittii
PSi	Huokoinen Pii
MaPSi	Rautaoksidi huokoinen pii komposiitti
HF	Vetyfluoridi
J	Virrantiheys
V	Jännite
H_2SiF_6	Heksafluorihappo
h^+	Elektronivarausta kuvaava aukko
e^-	Elektroni
SiH_x	Eri piivety hydridejä, x = 1,2 tai 3
SiO_2	Piidioksidi
TO	Terminen oksidointi
CHCH	Asetyleeni
THC	Terminen hydrokarbidointi
TC	Terminen karbidointi
$Si(OH)_4$	Monomeerinen piihappo
SiH_4	Silaani
SiO_4^{-4}	Ortosilikaatti-ioni
OH^{-1}	Hydroksyyli-ioni
NaOH	Natriumhydroksidi
NH_4OH	Ammoniumhydroksidi
AAS	Atomiabsorptiospektroskopia
DLS	Dynaaminen valosironta
$C(t)$	Aikaautokorrelattio
$g^{(1)}(t)$	Ensimmäisen asteen normalisoitu aika-autokorrelaatio
γ	DLS mittausasetelman mukaan määräytyvä kerroin
D	Translaatiodiffusiokerroin
q	Sirontavektori
λ	Aallonpituus
θ	Sirontakulma
k_B	Boltzmannin vakio
T	Lämpötila

Lyhenne	Selitys
η	Viskositeetti
R	Partikkelin halkaisija
ζ	ζ-potentiaali
μ_e	Elektroforeettinen mobiliteetti
v	Partikkelin nopeus
E	Sähkökenttä
ϵ_0	Tyhjiön permittiivisyys
ϵ_r	Aineen suhteellinen permittiivisyys
V	Adsopoituneen aineen tilavuus
V_m	Yhden adsoptio kerroksen tilavuus
p	Höyrynpaine
p_0	Höyryn saturaatiopaine
E_1	Ensimmäisen adsorptokerroksen lämpöenergia
E_L	Muiden adsorptokerrosten lämpöenergia
R	Kaasuvakio
σ	Adsorpoituvan nesteen pintajännitys
V	Adsorpoituvan nesteen moolitilavuus
r_k	Huokosten sisätalavuuden säde
r	huokosten varsinainen säde
t	Adsorpoituneen kerroksen paksuus
TEM	Läpäisyelektronimikroskopia
EDS	Energiadispersiivinen röntgenspekroskopia
STEM	Pyyhkäisyläpäisyelektronimikroskopia
ADF	Rengasmainenpimeäkenttä
HAADF	Suurikulma rengasmainenpimeäkenttä
C_A/C_B	Aineen A ja B konsentraatioiden suhde
I_A/I_B	Aineen A ja B intensitettien suhde
k_{AB}	Cliff-Lorimer kerroin
XPS	Röntgen fotoelektronispektroskopia
E_{sidos}	Elektronin sidosenergia
E_{fotoni}	Säteilykvantin energia
E_{liike}	Elektronin liikeenergia
ϕ	XPS-laiteen aiheuttama häviö elektronin liike-energiassa
SQUID	Suprajohtava magnetometri
I_s	Virta Josephsonin liitoksessa
I_s	Kriittinen virta Josephsonin liitoksessa
ϕ_j	Vaihe-ero Josephsonin liitoksessa
$2e/\hbar$	Josephsonivakio
F_s	Vaihtojänniteen taajuus

1 Johdanto

Nanoteknologialla tarkoitetaan nanometrimittasuhteisen materian muokkaamista ja manipulointia [1]. Nanolääketieteessä käytetään nanotekniikan keinoja [2], kuten esimerkiksi nanomateriaalien ominaisuuksia, nanoelektroniikkaa tai molekulaarista nanotekniikkaa, lääketieteellisiin tarkoituksiin. Myös nanopartikkeliteknologialla on paljon mahdollisia sovelluksia lääketieteellisessä käytössä. Esimerkiksi superparamagneettisia rautaoksidinanopartikkeleiden (SPION) käyttöä sekä huokoisia nanopartikkeleita on tukittu runsaasti.

Superparamagneettiset rautaoksidinanopartikkelit ovat synteettisesti valmistettuja magnetiitti- (Fe_3O_4) tai maghemiitti (γ-Fe_2O_3) -partikkeleita. Kooltaan nämä partikkelit voivat olla jopa alle 10 nm. Superparamagneettisuudella kuvataan ominaisuutta, jolloin materiaali käyttäytyy ulkoisen magneettikentän vaikutuksesta kuin paramagneettinen aine kuitenkin magnetoitumisen ollessa maksimissaan lähes ferromagneettisten aineiden tasoa. Superparamagneettisuus on kriittisen tärkeä ominaisuus useiden lääketieteellisten sovellusten kannalta. Erilaisin partikkeleiden pinnanmuokkauskeinoin saadaan partikkelit stabiloitua biologisissa olosuhteissa sekä funktionalisoitua pinta jatkokäsittelyä varten.

SPION:eita voidaan käyttää kohdennetussa lääkeainekuljetuksessa siten, että funktionalisoitu pinta saadaan reagoimaan lääkeainemolekyylin kanssa, jolloin lääkeainemolekyylejä takertuu partikkelin pintaan. Näin magneettiset ytimet, joiden liikkumista voidaan ohjata magneettikentillä, saadaan päällystettyä lääkeaineella. Esimerkiksi kasvainten hoidossa lääkeaineiden kohdentaminen oikeisiin kohteisiin on erittäin tärkeää, vaikuttavien aineiden ollessa usein erittäin myrkyllisiä myös terveille kudoksille. SPION:ien käytöstä kohdennetussa lääkeainekuljetuksessa on edetty jo kliinisten kokeiden asteelle [3, 4]. *In vivo* tutkimuksia on tehty myös SPION:ien käytöstä geenien siirtämisessä [5] sekä tutkittu niiden käyttöä MRI kuvauksessa kontrastin vahvistamiseen [6, 7].

Myös huokoisia nanopartikkeleita on tutkittu paljon. Huokoiset materiaalit jaetaan huokosten koon mukaan siten, että yli 50 nm läpimitaltaan olevat huokoset ovat makrohuokosia, 2-50 nm mesohuokosia ja alle 2 nm ovat mikrohuokosia. Esimerkiksi piihin saadaan yksinkertaisella prosessilla syntymään huokosia ja niiden ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa helposti prosessin parametreilla. Kyseinen huokoinen pii (PSi) on herättänyt materiaalina suurta kiinnostusta varsinkin sen bioaktiivisuuden ja biohajoavuuden johdosta [8] ja näistä syistä se soveltuu hyvin lääketieteelliseen käyttöön.

Nanokokoluokan huokoset muuttavat niiden sisässä olevan materiaalin ominaisuuksia ja tätä voidaan hyödyntää myös lääketieteessä. Esimerkiksi monet lääkeaineet eivät pääse kiteytymään ahtaiden huokosten sisällä ja jäävät ainakin osittain amorfiseen olomuotoon. Tällä tekniikalla on mahdollista saada käyttöön suuria määriä tehokkaita lääkeaineita, joiden käyttöä heikko liukenevuus rajoittaa, sillä amorfisessa olomuodossa liukenevuus on kiteiseen olomuotoon nähden huomattavasti suurempi. 1990 luvulla jo 40% uusien löydettyjen lääkeainekanditaattien käyttöönottossa oli hankaluuksia juuri liukenevuusongelmien takia [9] ja tulevaisuudessa löydettävien yhä monimutkaisempien lääkeainemolekyylien hyödyntäminen hankaloituu entisestään. Huokoisten materiaalien lääkeaine kuljetuksella on siis mahdollista laajentaa käytettävien lääkkeiden valikoimaa huomattavasti. Toisaalta lääkeaineiden, jotka saadaan kiteytymään huokosiin, liukenevuutta voidaan vähentää. Tällöin liukeneminen tapahtuu vain pieneltä pinta-alalta kiteestä huokosen suulta ja lääkeaineen vaikutusaikaa pidentyy. PSi:n huokosiin ladatuille mallilääkeaineille on havaittu molempia edellä esitettyjä käyttäytymismuotoja [10].

Tämän tutkimuksen tarkoituksena on yhdistää SPION:ien ja PSi nanopartikkeleiden hyvät ominaisuudet, eli huokoisuus ja magneettisuus, tekemällä näistä komposiittinanopartikkeleita. Tuloksena syntyisi siis huokoinen, superparamagneettinen ja biohajoava nanomateriaali.

2 Huokoinen pii ja magneettisuus

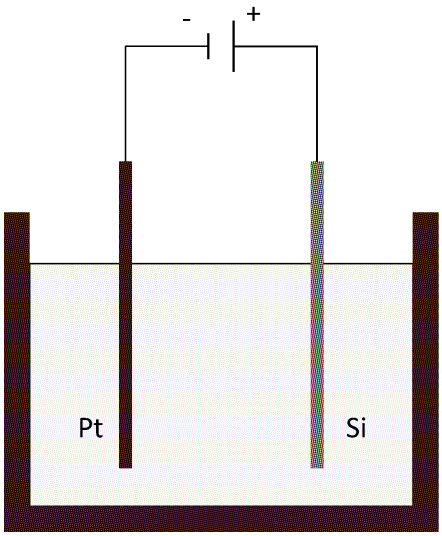
2.1 Huokoinen pii

2.1.1 Pii materiaalina

Pii on puolijohdemateriaali, josta saadaan valmistettua Czochralski-menetelmällä yksikiteisiä kiekkoja [11]. Valmistusmenetelmät ovat niin korkeatasoisia, että piikiekoissa on tuskin lainkaan kidevirheitä tai epäpuhtauksia, ja kiekon pinnasta saadaan lisäksi tasainen lähes atomitason tarkkuudella. Valmistuksen yhteydessä piihin seostetaan usein pieniä määriä epäpuhtausatomeja parantamaan sen sähköisiä ominaisuuksia. Myös seostuksen määrää voidaan kontrolloida tarkasti. Seostettujen atomien ominaisuudet vaikuttavat piihin siten, että sähkövirtaa kuljettavat joko elektronit, jolloin kyseessä on n-tyypin puolijohde, tai elektronivajausta kuvaavat positiiviset aukot, jolloin kyseessä on p-tyypin puolijohde. Myös valaistuksen avulla voidaan parantaa piin johtavuutta, sillä riittävän suurienergisen fotonin osuessa piihin se voi virittää valenssielektronin johtavuusvyölle, jolloin syntyy elektroni-aukko -pari. Tätä ilmiötä kutsutaan generaatioksi ja vastaavasti elektronin tippumista johtavuusvyöltä valenssivyölle kutsutaan rekombinaatioksi.

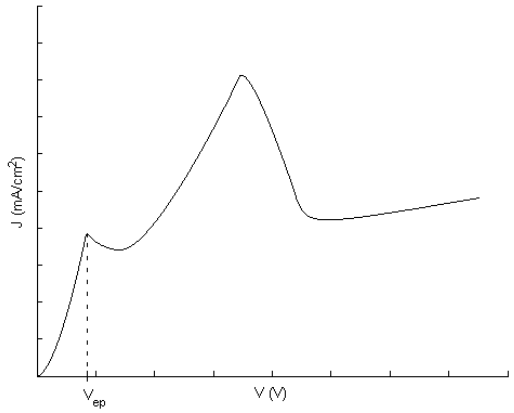
2.1.2 PSI:n valmistusmenetelmät

Korkean homogeenisuuden ansiosta piihin saadaan valmistettua erilaisin menetelmin selkeästi orientoituneita ja hyvin määriteltäviä huokosia. Eräs tekniikka, jolla PSi:tä voidaan valmistaa, on sähkökemiallinen anodisaatio p-tyypin piistä vetyfluoridiliuoksen (HF) avulla. Yksinkertaisimmillaan anodisaatiossa piikiekko, joka on systeemin anodi, ja platina-katodi upotetaan HF-liuokseen ja niiden väliin kytketään jännite. Tällöin piitä alkaa liueta kiekon pinnasta HF-liuokseen. Edellä kuvatun systeemin poikkileikkaus on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1: Yksinkertainen anodisaatiosysteemi PSi:n valmistukseen.

Systemille tyypillistä virrantiheyden (J) ja jännitteen (V) välistä riippuvuutta on kuvattu kuvassa 2. Huokosten muodostuminen tapahtuu käyrän alun nousukohdassa välillä $0<V<V_{ep}$. Jännitteen V_{ep} kohdalla olevaa piikkiä kutsutaan elektrokemiallisek-si kiillotuspiikiksi, sillä tätä suuremmilla jännitteen arvoilla tapahtuu elektrokemiallinen kiillotus, jossa pinta oksidoituu voimakkaasti ja liukenee sitten HF-liuokseen.



Kuva 2: P-tyypin piin elektrokemiallisen anodisaation tyypillinen virrantiheyden ja jännitteen välinen käytä. Houkoista piitä syntyy kun$V < V_{ep}$.

Piin HF-liuokseen liukenemisen teoria on vielä epäselvä. Monien tutkimusten perusteella liukenemisen oletetaan tapahtuvan siten, että liuokseen muodostuu heksafluoripiihappoa (H_2SiF_6). Esimerkiksi D.R. Turner esitti [13] jo 1950-luvulla H_2SiF_6:n muodostumisen ja piin liukenemisen kiekon pinnasta tapahtuvan seuraavasti:

$$\mathrm{Si} + 2\mathrm{HF} + \lambda h^+ \rightarrow \mathrm{SiF_2} + 2\mathrm{H}^+ + (2 - \lambda) \tag{1}$$

$$\mathrm{SiF_2} + 2\mathrm{HF} \rightarrow \mathrm{SiF_4} + \mathrm{H_2} \tag{2}$$

$$\mathrm{SiF_4} + 2\mathrm{HF} \rightarrow \mathrm{H_2SiF_6} \tag{3}$$

Kaavoissa h^+ ovat puolijohteen positiivisia aukkoja, e^- ovat elektroneja ja λ on varausten vaihtumisen määrä. Kuten esitetyistä kaavoista havaitaan, positiiviset aukot ovat liukenemisen kannalta välttämättömiä. N-tyypin piissä näitä aukkoja ei ole, mutta valaisemalla piitä saadaan generoitua elektroni-/aukkopareja, jotka mahdollistavat piin liukenemisen [14].

Liukenemisen ansiosta huokosia alkaa muodostua piin ja HF liuoksen rajapintaan. Virta pyrkii kulkemaan rajapinnan epäsäännöllisyyksien kautta, joten liukenemista tapahtuu helpommin jo muodostuneiden huokosten pohjalta [12]. Tämä voidaan selittää teoreettisemmin esimerkiksi siten, että elekrolyytin ja piin rajapintaan syntyy Schottky-diodin kaltainen rajapinta. Tällöin jo huokosten pohjalla Schottkyn-rajajännite on matalampi, sillä siellä on voimakkampi sähkökenttä [15]. Näin ollen prosessin alussa kiekon pintaan muodostuu pieniä huokosia, jotka tämän jälkeen alkavat kasvaa syvyyssuunnassa putkimaisiksi ja ideaalisessa tilanteessa niiden muoto on

sylinterimäinen. Prosessin lopussa piikiekon pinnalle on muodostunut huokoinen kalvo, jonka paksuus on putkimaisten huokosten syvyys.

Anodisaatiolla tuotetun PSi -kalvon ominaisuuksiin kuten huokoisuuteen, kalvon paksuuteen, huokosten kokoon ja mikrorakenteeseen vaikuttavat monet prosessin olosuhteet. Näitä ovat esimerkiksi virrantiheys, HF-liuoksen koostumus ja konsentraatio, piin seostus ja resistiivisyys, kiderakenteen orientaatio, lämpötila sekä aika. Lisäksi n-tyypin tapauksessa myös valaistuksen ominaisuudet vaikuttavat [16]. Muuttujien suuri määrä prosessissa tekee sen kontrolloinnista hankalaa, mutta antaa myös monia vaikutusmahdollisuuksia. Seuraavaksi esitelään pintapuolisesti L.T. Canhamin tutkimusten [14] pohjalta muutamien parametrien vaikutusta huokosten muodostumisprosessiin. P-tyypin piille korkeampi virrantiheys vaikuttaa kasvattavasti PSi:n huokoisuuteen ja muodostuneiden huokosten halkaisijoihin. Tasavirralla saavutetaan tasaisia sylinterimäisiä huokosia. Myös pulssitettua virtaa voidaan käyttää, jolloin saadaan aikaan nanorakenne, jossa huokosten halkaisijat vaihtelevat kerroksittain. N-tyypin piille virrantiheyden vaikutus on monimutkaisempi, sillä huokoisuus pienenee voimakkaasti virrantiheyden kasvaessa 20 mA/cm^2:iin asti, jonka jälkeen huokoisuus alkaa kasvaa hitaasti.

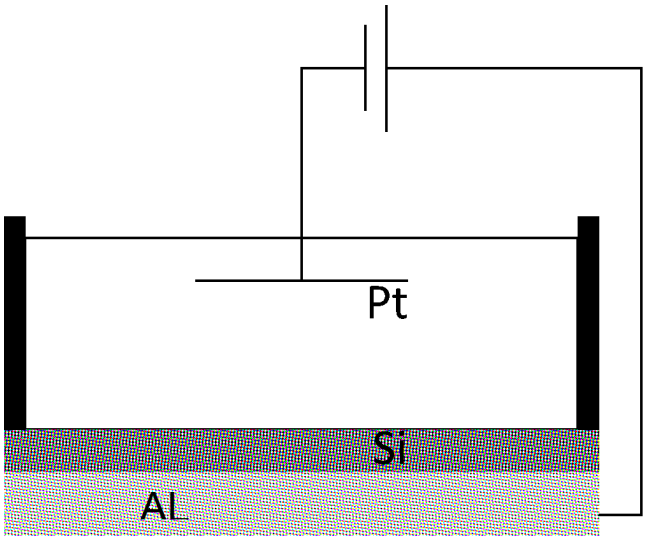
HF-liuoksen konsentraatio vaikuttaa huokoisuuteen. Matalammassa konsentraatiossa tuotetun materiaalin huokoisuus kasvaa [14]. Käytettäessä puhdasta HF-vesiliuosta anodisaatiossa vetykuplat aiheuttavat syntyneeseen PSi:hin epähomogeenisuuksia. Kuplat voidaan eliminoida lisäämällä liuokseen pinta-aktiivista ainetta eli surfaktanttia [14]. Käytetyin surfaktantti tähän tarkoitukseen on etanoli.

Anodiasaatiolla syntyneen kalvon paksuus on suoraan verrannollinen prosessin kestoon. Helpoin tapa kontrolloida prosessilla tuotetun PSi:n huokosten kokoa ja huokoisuutta on pitää kaikki muut parametrit mahdollisimman vakioina ja vaihdella virrantiheyttä.

Kuvassa 1 esitellyssä anodisaatiosysteemissä virrantiheys ei kuitenkaan ole vakio kaikkialla eri kohdissa piikiekkoa. Tämä on seurausta siitä, että systeemissä virran täytyy kulkea myös pystysuoraan piikiekossa, ja tällöin tässä suunnassa on myös potentiaalieroa. Epätasainen virrantiheys aiheuttaa epähomogeenisuuksia syntyneen PSi -kalvon huokoisuuteen ja paksuuteen.

Tasaisempi virrantiheys saavutetaan kuvassa 3 esitellyllä niin sanotulla single-tank cell -systeemillä, jossa jännitelähteen positiivinen napa on kytketty piikiekon takana olevaan alumiinilevyyn. Tämän laitteiston etuja ovat PS -kalvon lähes homogeeninen

huokoisuus ja paksuus. Tämä vaatii kuitenkin sen, että piikiekon täytyy olla tasainen, jotta alumiinisen takalevyn ja piikiekon välinen sähköinen kontakti olisi mahdollisimman hyvä.



Kuva 3: Niin sanottu single-tank cell -laitteisto PSi:n valmistukseen.

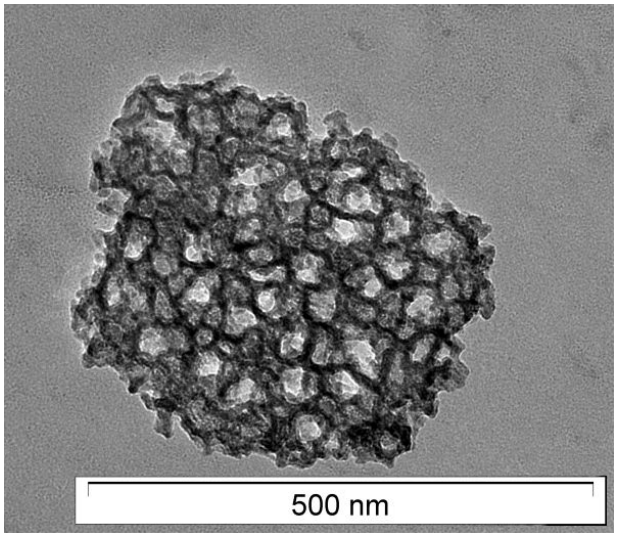
Prosessin lopuksi laitteistolla on helppo irrottaa huokoinen kalvo piin pinnasta lähettämällä systeemiin korkea virtapulssi eli niin sanottu irrotuspulssi, jonka virrantiheys on lähellä elekrokemiallisen kiillotuspiikin arvoa. Tämä korkea pulssi liuottaa piitä putkimaisten huokosten pohjilta niin paljon, että PSi-kalvon ja piikiekon välille syntyy täysin piitön kerros. Tällöin PSi -kalvo voidaan kaapia piikiekon pinnasta vaikeuksitta.

2.1.3 Nanopartikkelien valmistus PSi:stä

Valmistetut ja kuivatut PSi -kalvot täytyy seuraavaksi muuttaa partikkelimuotoon. Tämä onnistuu esimerkiksi jauhamalla ne mekaanisesti kuulamyllyllä. Kalvot rikotaan ja asetetaan myllyyn jonkin nesteen kanssa. Neste toimii jauhamisessa voitelu- ja hajotusaineena ja estää partikkelien takertumisen myllyn osiin tai toisiinsa [17]. Näin saadaan jauhettua partikkelit pienemmiksi, kuin mitä kuivana on mahdollista. Nesteenä voidaan käyttää esimerkiksi etanolia tai muuta inerttiä nestettä. Kuulamyllyn sijaan jauhamisessa on myös testattu ultraäänen käyttöä. Jauhamisen tuloksena saadaan siis PSi jauhetta, joka on sekoittunut etanoliin. Seoksessa on hyvin erikokoisia PSi -partikkeleita ja nanopartikkeleita valmistettaessa täytyy saada eroteltua näistä partikkeleista pienimmät.

Erottelu voidaan toteuttaa sentrifugilla pyörittämällä seosta suurella kierrosnopeudella. Laitteen aiheuttaman keskipakoisvoiman ansiosta seoksen suurimmat partikkelit pakkautuvat pyöritettävien astioiden pohjalle, ja pinnalle jää pienten partikkeleiden ja etanolin seos eli supernatantti, joka on helppo kerätä astioista. Pohjalle on myös pakkautunut jonkin verran pieniä partikkeleita. Nämä partikkelit voidaan dispergoida uudelleen etanoliin ja seoksille voidaan toistaa sama sentrifuugaus ja pienten partikkeleiden keräys, kunnes supernatantin partikkelikonsentraatio on matala.

Erään keskivertoa suuremman edellä esitellyllä menetelmällä valmistetun PSi nanopartikkelin läpäisyelektronimikroskooppikuva (TEM) on esitetty kuvassa 4. Tässä kuvassa huokosten orientaatio sattuu olemaan juuri sopiva elektronisäteen suuntaan nähden, joten kuvassa näkyvät myös huokoset selvästi.



Kuva 4: TEM kuva PSi nanopartikkelin huokosista.

Nanopartikkeleita säilytetään suspensioina nesteessä. Stabiilissa suspensiossa Browninliikkeen aikaan saavat voimat kumoavat sekä painovoiman, että partikkeleiden väliset vetovoimat, jolloin partikkelit eivät keräänny toisiinsa tai astian pohjalle. Stabiiliuden parantamiseksi partikkeleiden pintoja voidaan muokata toisiaan hylkiviksi erilaisilla keinoilla.

2.1.4 PSi:n pintarakenteet

Vastavalmistetun PSi:n pintaa peittää hydrofobinen ja kohtuullisen reaktiivinen SiH_x (x = 1,2 tai 3) -hydridien kerros. Tämä kerros oksidoituu spontaanisti piidioksidiksi (SiO_2) sekä ilman että veden vaikutuksesta. Ennen PSi:n jatkokäsittely on tärkeää

saada stabiloitua pinta. Oksidoituminen voidaan esimerkiksi termisesti saattaa hyvin pitkälle tai jota täydelliseksi. Termisessä oksidoinnissa (TO) PSi:tä lämmitetään huoneilmassa, jolloin oksidoituminen kiihtyy. Lämpötilasta ja lämmitysajasta riippuen saadaan eri täydellisyysasteelle edenneitä oksidoitumisia. Täydellinen oksidoituminen saavutetaan vasta nostettaessa lämpötila 900-1000 °C:een. Saavutettu SiO_2 pinta on polaarinen ja hydrofiilinen. Oksidoituminen voidaan saada myös aikaan kemiallisesti voimakkailla hapettimilla, kuten typpihapolla [32], piraijaliuoksella [33], joka on rikkihapon ja vetyperoksidin (H_2O_2) seosta. Myös muita H_2O_2:n sekä otsonin (O_3) seoksia voidaan käyttää.

Toinen tärkeä stabilointikeino on liittää pintaa Si-C ryhmiä, joka onnistuu termisellä karbidoinnilla. Tällöin PSi -partikkelit laitetaan asetyleenikaasuun (CHCH), joka adsorboituu eli takertuu PSi:n pintaan voimakkaasti. Lämpötilaa nostettaessa yli 400 °C:een asetyleenin kolmoissidokset alkavat hajota ja hiiliatomit sitoituvat piiatomeihin. Tällöin PSi:n pintaan muodostuu hiilivetykerros ja prosessia kutsutaan termiseksi hydrokarbidoinniksi (THC). Tarpeeksi pitkäkestoisella THC:llä on mahdollista saavuttaa täydellinen pinnan hydrokarbidointi. TCH-käsitellyt partikkelit ovat hydrofobisia. [18]

THC-käsittelyä voidaan jatkaa varsinaiseksi termiseksi karbidoinniksi (TC). Tällöin partikkeleiden pintaan adsorboidaan CHCH-kerros ja nostettaessa lämpötila yli 700 °C:seen vetyatomit irtaantuvat partikkeleiden pinnasta ja pinta on tämän jälkeen muotoa Si-C. TC-käsitellyt partikkelit ovat hydrofiilisia [18].

2.1.5 PSi:n bioyhteensopivuus

PSi:n bioyhteensopivuus on sen lääketieteellisten sovellusten kannalta erittäin olennainen kysymys ja sitä käsitelläänkin seuraavassa. Tavallisen piin on havaittu olevan suhteellisen reagoimaton ja bioyhteensopiva [19], vaikkakin jotkin tutkimukset osoittavat sen aiheuttavan verisuonten tukkeutumista [20]. PSi:llä on tavalliseen piihin nähden huomattavasti suurempi pinta-ala ja näin ollen se on paljon reaktiivisempaa. Tämän seurauksena huokoisen piin onkin havaittu olevan nopeasti biohajoavaa [8]. Biologisissa olosuhteissa PSi hapettuu erittäin helposti SiO_2:ksi ja muuttuu monomeeriseksi piihapoksi ($Si(OH)_4$), joka on luonnollisin piin olomuoto biologisessa ympäristössä [18]. Edellä mainitut reaktiot on esitetty yhtälöissä (4) ja (5).

$$Si + 2O \rightarrow SiO_2 \tag{4}$$

$$SiO_2 + 2H_2O \rightarrow Si(OH)_4. \tag{5}$$

Munuaiset pystyvät poistamaan tehokkaasti $Si(OH)_4$:a ihmiskehosta. PSi:n mahdolliset myrkylliset vaikutukset liittyvät silaanien (SiH_4) muodostumiseen. PSi:n pinnalla olevat SiH_x hydridit voivat muuntua SiH_4:ksi, joka on reaktiivista ja myrkyllistä. Pintarakenteen muutoksilla voidaan kuitenkin estää tehokkaasti silaanien muodostumista. Piin liuetessa SiO_2:n ja eri piihappojen lisäksi muodostuu ortosilikaatti-ioneita (SiO_4^{-4}), jotka suuressa määrin ovat suuressa määrin myrkyllisiä [21].

PSi:n liukeneminen biologisessa ympäristössä on voimakkaasti riippuvainen materiaalin huokoisuudesta seuraavasti [18]: Huokoisuudeltaan korkea (>70%) materiaali liukenee helposti lähes kaikkialle, mutta matalammat huokoisuudet (<70%) ovat bioaktiivisia ja hitaasti biohajoavia. Vain vähän huokoinen PSi käyttäytyy kuten tavallinen pii. Näin ollen piistä liukenemisnopeuteen ja $Si(OH)_4$:n sekä SiO_4^{-4} muodostumiseen voidaan vaikuttaa materiaalin huokoisuudella.

2.1.6 Rautaoksidin saostus PSi:n huokosiin

Pii itsessään ei ole magneettista, joten valmistettaessa magneettisia PSI-nanopartikkeleita täytyy PSi:n rakenteeseen lisätä jotain magneettista materiaalia. Näistä materiaaleista rauta on kaikkein helpoiten saatavilla sekä magneettisesti voimakkainta. Kirjallisuudesta löytyi ainakin kolme erilaista tapaa saada rautaa kiinnitettyä PSi:hin. Vaihtoehtoja ovat elektrodepositio [22], Fe_3O_4-nanopartikkelien vangitseminen huokosiin [23] sekä rautaoksidin saostus huokoiseen piihin [24]. Näistä menetelmistä valittiin jälkimmäinen sen helppouden vuoksi, ja sitä jatkokehiteltiin seuraavalla tavalla.

Saostuksessa lähdetään liikkeelle hyvin tunnetusta magnetiitti nanopartikkelien saostuksesta, jossa saostetaan Fe^{3+} ja Fe^{2+} ioneja emäksen avulla. Seuraavassa reaktioyhtälössä on esitetty magnetiitin saostus emäksen avulla.

$$2\ Fe^{3+} + Fe^{2+} + 8OH^{-1} \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O \tag{6}$$

Emäksenä voidaan käyttää esimerkiksi natriumhydroksidia (NaOH) tai ammoniumhydroksidia (NH_4OH). Rautaionit reagoivat siis emäksen luovuttamien hydroksyyli-ionien (OH^-) kanssa muodostaen magnetiittia. Mahdollisimman samankokoisten ja rakenteeltaan yhdenmukaisten Fe_3O_4-partikkelien syntetisoinnissa on tärkeää, että eri hapetusasteella olevien rautaionien konsentraatioiden suhde $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ on 2 [25]. Saostuksessa pH näyttelee merkittävää osaa ja tutkimuk-

set osoittavat, että saostuksessa syntyy magnetiittia vasta, kun pH nuosee yli 9:än [26]. Syntyneiden partikkelien kokoon voidaan myös vaikuttaa käyttämällä saostuksen yhteydessä surfaktanttia [26] tai sekoittamalla liuosta eri tavion [27]. Korkeissa lämpötiloissa ja hapelle altistuessa Fe_3O_4 hapettuu helposti γ-Fe_2O_3:ksi ja pitkällä aikavälillä tämä voi tapahtua huoneenlämmössäkin[28].

Fe_3O_4:n saostamiseen PSi:n huokosiin käytetään niin sanottua kahden liuottimen menetelmää. Samantyylistä menetelmää on käytetty erilaisten aineiden kiteyttämiseen esimerkiksi huokoisen piidioksidin eli silikan huokosiin [29, 30]. Menetelmä perustuu kahden liuottimen, veden ja heksaanin, erilaiseen poolisuuteen. Heksaani täysin poolittomana yhdisteenä on erittäin hydrofobinen, kun taas PSi:n pinnasta saadaan helposti tehtyä hydrofiilinen oksidoimalla se. Oksidoitu PSi:n pinta sisältää vaihtelevan määrän OH^- -ryhmiä, jotka muuttavat pinnan myös negatiivisesti varautuneeksi. Tällöin lisättäessä vesipohjaista rautaioniliuosta systeemiin, jossa on heksaania ja PSi:tä, vesi hakeutuu ioniensa kanssa suoraan PSi:n huokosiin ja positiivisesti varautuneet Fe^{3+}- ja Fe^{2+}- ionit adsorpoituvat negatiiviseen PSi:n pintaan. Samalla tavoin myös veteen liuotettu emäs ajautuu huokosiin sitä lisättäessä systeemiin ja rautaoksidin saostuminen tapahtuu huokosissa. Kun systeemiin lisättävien vesiliuosten tilavuus ei ylitä PSi:n huokostilavuutta pitäisi rautaoksidin saostua kokonaan vain huokosten sisälle eikä ulkopinnalle.

2.2 Superparamagneettisuus

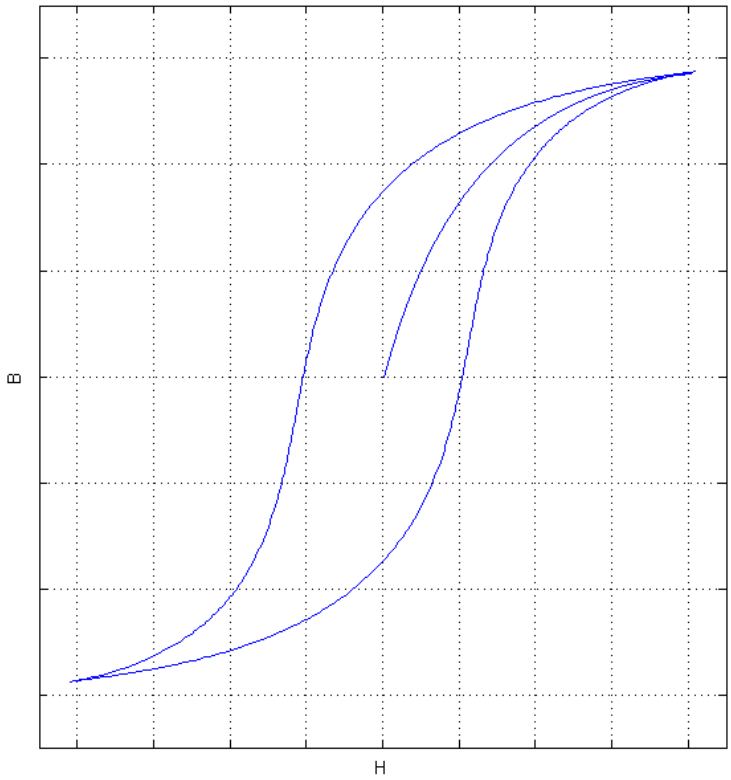
Magneettisuuden voidaan ajatella syntyvän elektronien spineistä. Elektroniparin spinit ovat Paulin kieltosäännön mukaan vastakkaissuuntaisia ja näin ollen niiden magneettikentät kumoavat toisensa. Magneettisesti aktiivisilla aineilla esiintyy parittomia elektroneja orbitaaleillaan. Parittomien elektronien spinien aiheuttamaa magneettikenttää ei ole kumoamassa vastakkaisesti suuntautunut kenttä ja lisäksi spinien kentät pyrkivät vahvistamaan ulkoista magneettikenttää. Näin ollen myös spinit kääntyvät ulkoisen magneettikentän suuntaisesti. Paramagnetismissa on kyse juuri edellä esitetystä tilanteesta.

Ferromagneettisilla aineilla on myös samankaltaisia parittomia elektroneja, joiden spinit reagoivat vahvistavasti ulkoiseen kenttään. Näillä spineillä on myös taipumus orientoitua yhdensuuntaisesti toistensa kanssa ja säilyttää tämä järjestys. Näin ferromagneettiseen aineeseen syntyy niin sanottuja alkeismagneettialueita, joissa parittomien elektronien spinit ovat yhdensuuntaisia kuitenkin niin että kaikkien satun-

naisesti orientoituneiden alkeisalueiden yhteenlaskettu magneettikenttä on olematon. Alkeisalueet voivat kasvaa niihin liittyessä lisää atomeita, mutta tällöin alueet tulevat epävakaaksi ja voivat hajota kahdeksi erilliseksi alueeksi. Näin alueet pysyvät tietyssä kokoluokassa. Ulkoisen magneettikentän vaikutuksesta nämä alkeismagneettiset alueet järjestäytyvät sitä vahvistavaksi ja ulkoisen kentän poistuttua jonkin asteinen orientaatio säilyy. Näin kappale jää magneettiseksi ja ilmiötä kutsutaan jäännösmagnetismiksi.

Superparamagnetismi ilmenee silloin kuin ferromagneettisen aineen kidekoko on samaa kokoluokkaa kuin magneettinen alkeisalue. Tällöin kappale käyttäytyy ulkoisen magneettikentän vaikutuksesta kuten ferromagneettinen aine, mutta kentän hävittyä alkeisalueiden yhdensuuntainen orientaatio ei säily, sillä kiderajat estävät alkeisalueita vaikuttamasta toisiinsa. Superparamagneettiset aineet muistuttavat näin paramagneettisia aineita, mutta niiden magnetoituminen on ferromagneettisten aineiden luokkaa. Superparamagneettisuuden kannalta kriittinen ominaisuus on kidekoko. Yleisesti ottaen rajana voidaan pitää noin 20 nm ja esimerkiksi magnetiitin superparamagneettiselle kriittinen kidekoko on teoreettisten laskelmien mukaan n. 25 nm [34]. Superparamagneettisuus on tärkeä ominaisuus SPION -suspensioden stabiliudelle, sillä jäännösmagnetismista johtuen partikkelit vetäisivät toisiaan puoleensa tehokkaasti ja partikkelit kertyisivät lopulta yhteen.

Materiaalin magnetoitumista voidaan kuvata hysteresis-silmukalla, jossa kuvataan sisäistä magneettivuon tiheyttä ulkoisen magneettikentän voimakkuden funktiona. Kuvassa (5) on tyypillinen hysteresis-käyrä ferromageettiselle aineella. Kuvassa näkyy aluksi kappaleen magnetoituminen ja sen jälkeen magnetoitumisen säilyminen ulkoisen magneettikentän poistamisesta huolimatta.



Kuva 5: Tyypillinen Hysteresis-käyrä ferromagneettiselle aineelle. Kuvassa H on ulkoinen magneettikenttä ja B on aineeseen muodostunut magneettivontiheys.

3 Karakterisointi

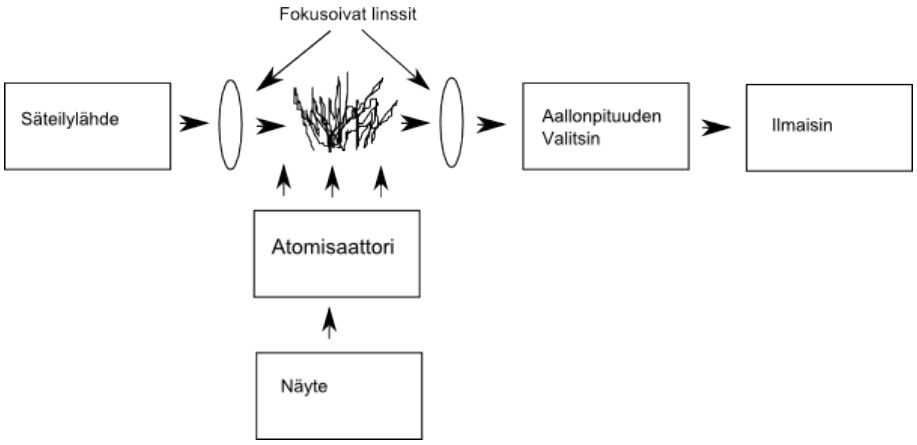
Materiaalitekniikkaan liittyy monia karakterisointimenetelmiä, joista seuraavaksi esitellään lyhyesti tässä työssä käytettyjä.

3.1 Atomiabsorptiospektroskopia

Atomiabsorptiospektroskopiassa (AAS) tutkitaan atomisoituun näytteeseen absorboituneen säteilyn määrää. Absorptio on suoraan verrannollinen näytteen atomien konsentraatioon tietyllä konsentraationalueella. Absorptio tapahtuu atomeissa alkuaineelle ominaisena elektronien energiatilojen siirtyminä, jolloin jokaiselle alkuaineelle täytyy olla käytössä oma aallonpituutensa. Määrityksiä varten täytyy valmistaa joukko eri konsentraatioisia standardinäytteitä, joista mitattujen tulosten perusteella saadaan määritettyä kalibraatiosuora. Tämän suoran avulla saadaan

määritettyä varsinaisen näytteen pitoisuus.

Näyte täytyy olla menetelmää varten liuosmuodossa, joten ennen määrityksiä täytyy näyte liuottaa. Liuotukseen on olemassa erilaisia märkäpoltto- ja mikroaaltohajotus -menetelmiä. Nämä menetelmät täytyy myös toistaa standardinäytteille, jolloin saadaan eliminoitua käytetyistä reagensseistä johtuvat virheet. Liuoksessa mahdollisesti olevat kompleksi-ionit täytyy atomisoida ennen detektointia. Tämä voidaan suorittaa esimerkiksi liekkiatomisaattorilla, jossa aerosolimuodossa olevaa näyteliuosta suihkutetaan kuumaan liekkiin, jolloin molekyyliset yhdisteet hajoavat atomeiksi ja liekin läpi näytettä valaistaan halutulla aallonpituudella mitattaessa absorbanssi. Liekki AAS:n kaaviokuva on esitetty kuvassa 6. Myös muita menetelmiä atomisointiin on olemassa, mutta tässä työssä käytettiin vain liekkiatomisaattoria.



Kuva 6: Atomiabsorptiospektrometrin ja sen liekkiatomisaattorin rakenne.

3.2 Dynaaminen valosironta ja zeta-potentiaali

Dynaamista valosirontaa (DLS) kutsutaan myös usein fotonikorrelaatiospetroskopiaksi. Menetelmä perustuu partikkeleiden Brownin liikkeeseen nesteessä. Laserista lähtevä valonsäde siroutuu näytteen partikkeleista ja osa siitä osuu laitteen ilmaisimelle. Brownin liikkeen ansiosta ilmaisimelle osuvan valon intensiteetti on vaihteleva.

R. Pecoran artikkelissa [35] yksinkertaistettu laskenta on esitetty seuraavasti. Ensiksi vaihtelevalle intensiteetille (C(t)) lasketaan digitaalinen aika-autokorrelaatio, joka on muotoa

$$C(t) = [1 + \gamma[g^{(1)}(t)]^2], \tag{7}$$

missä g on ensimmäisen asteen normalisoitu aika-autokorrelaatiofunktio ja γ mittausasetelman mukaan määräytyvä kerroin. Monodispersiivisille nanopartikkeleille ensimmäisen asteen normalisoitu aika-autokorrelaatiofunktio on

$$g^{(1)}(t) = \exp(-q^2 Dt), \tag{8}$$

missä D translaatiodiffuusiokerroin ja q sirontavektori, jolle taas pätee yhtälö

$$q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2), \tag{9}$$

missä λ on käytettävän valon aallonpituus ja θ sirontakulma. Pallonmuotoisille partikkeleille translaatiodiffuusiokerroin saadaan Stokes-Einstein -relaatiosta

$$D = k_B T/6\pi\eta R, \tag{10}$$

missä k_B on Boltzmannin vakio, T on absoluuttinen lämpötila ja η nesteen viskositeetti sekä R partikkelin säde. Sovittamalla mittaamalla saatuun autokorrelaatiofunktioon yhtälön (8) mukainen funktio saadaan partikkelikoolle siis määrättyä keskimääräinen arvo, jota kutsutaan myös z-keskiarvoksi. Monimutkaisempia regularisoituja sovituksia käyttäen saadaan ratkaistua partikkelikokojakauma.

ζ-potentiaali (ζ) saadaan usein määritetty samantyylisellä valosironnalla. ζ määritellään yleisesti seuraavalla tavalla: Partikkelin pintavaraus sitoo itseensä nesteen molekyylejä siten, että lähellä olevat molekyylit ovat niin voimakkaasti takertuneet partikkeliin, että ne kulkevat partikkelin mukana. Tämän niin sanotun Sternin kerroksen ulkopuolella on toinen kerros löyhästi partikkelin pintavarauksen vaikutuspiirissä olevia nestemolekyylejä ja tätä kerrosta kutsutaan diffuusiokerrokseksi. Diffuusiokerroksessa on rajapinta, jonka sisäpuolella olevat ionit liikkuvat partikkelin mukana muodostaen yhtenäisen kokonaisuuden ja ulkopuolella olevat eivät liiku partikkelin mukana. Tällä rajapinnalla olevaa potentiaali kutsutaan ζ:ksi ja se on tärkeä suure nanopartikkelisuspension stabiiliuden kannalta, sillä itseisarvoltaan tarpeeksi suurella ζ:n arvolla olevat partikkelit hylkivät toisiaan niin paljon, että se kumoaa partikkelien väliset vetovoimat ja partikkelit eivät takerru toisiinsa.

ζ:n mittaus perustuu usein elektroforeesiin, jossa ulkoinen sähkökenttä vaikuttaa varautuneisiin partikkeleihin siten, että ne alkavat liikkua sähkökentän suuntaan ja nesteen viskositeetti vastustaa liikettä. Partikkelit päätyvät lopulta liikkumaan tasaisella

nopeudella sähkökentän suuntaan ja tällöin pätee yhtälö

$$\mu_e = \frac{v}{E}, \tag{11}$$

missä μ_e on elektroforeettinen mobiliteetti, v on partikkelien nopeus ja E on sähkökenttä. Mariam Smoluchowskin teorian [36] mukaan elektroforeettista mobiliteetia kuvaa yhtälö

$$\mu_e = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \zeta}{\eta}, \tag{12}$$

missä ϵ_0 on tyhjiön permittiivisyys ja ϵ_r suhteellinen permittiivisyys. Smoluchowskin teoria pätee vain silloin kun Sternin ja diffuusion -kerroksien muodostama kaksoiskerros ei ole kovin paksu. Erich Hückel ennusti paksujen kerrosten käyttäytyvän seuraavasti [37]:

$$\mu_e = \frac{2\epsilon_0 \epsilon_r \zeta}{3\eta}. \tag{13}$$

Edellisten kaavojen perustella ζ:n selvittämiseksi täytyy määrittää vain partikkeleiden nopeus ulkoisen sähkökentän vaikutuksen alaisena. Yhdistettäessä partikkeleista sironnut valo alkuperäisen valon signaalin kanssa, signaalin intensiteetti vaihtelee suhteessa sähkökentän aiheuttamaan partikkeleiden nopeuteen ja tämän vaihtelun perusteella saadaan nopeus määritettyä.

ζ mitataan yleensä vesiliuoksessa ja liuoksen pH vaikuttaa suuresti potentiaalin arvoon. Esimerkiksi negatiivisesti pintavarautuneen partikkelin ζ kasvaa lisättäessä happoa, sillä hapon positiiviset protonit kumoavat negatiivista pintavarausta. Näin ollen pH:n ilmoittaminen on erittäin tärkeää ζ mittauksissa.

3.3 Kaasuadsorptio

Menetelmässä mitataan kiinteään materiaaliin adsorboituneen aineen määrää suhteellisen paineen funktiona vakiolämpötilassa. Lämpötila on yleensä lähellä käytettävän kaasun tiivistymispistettä ja suhteellinen paine on adsorboituvan aineen höyrynpaine suhteessa höyryn saturaatiopaineeseen. Mitattua kuvaajaa kutsutaan adsorptioisotermiksi.

Näytteen pinta-alan selvittämiseksi voidaan käyttää BET-teoriaa [39], jossa on johdettu seuraava yhtälö

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{c-1}{V_m c}\frac{p}{p_0} + \frac{1}{V_m c}, \tag{14}$$

missä V on adsorboituneen aineen tilavuus, V_m on ensimmäisen adsorptiokerroksen tilavuus, p adsorboituvan aineen höyrynpaine ja p_0 on höyryn saturaatiopaine. Vakio c on määritelty seuraavasti

$$c = \exp \frac{E_1 - E_L}{RT}, \tag{15}$$

missä E_1 on ensimmäisen adsorptiokerroksen adsorptioentalpia, E_L seuraavien kerrosten adsorptioentalpia eli nesteytymislämpö, R on kaasuvakio ja T on lämpötila. Yhtälöä (14) esittää suora, jonka kulmakertoimena on $(c-1)/V_m c$ ja vakioterminä $1/V_m c$. Adsorptioisotermistä saadaan kyseisen kaavan avulla määritettyä vakiot c ja V_m. Näytteen pinta-ala saadaan laskettua helposti V_m:stä, kun tiedetään adsorptiossa käytettävän kaasuun atomin halkaisija.

Huokosten koon määritykseen käytetään BJH-teoriaa [40]. Tällöin oletetaan huokosten olevan sylinterimäisiä ja adsorption tapahtuvan joko fysikaalisesti huokosten seinämiin tai kapillaarisen tiivistymisen muodossa huokosten sisätilavuuteen. Tällöin klassisella Kelvin yhtälöllä saadaan

$$\log \frac{p}{p_0} = \frac{-2\sigma V}{RTr_k}, \tag{16}$$

missä σ ja V ovat adsorpoituvan nesteen pintajännitys sekä molaarinen tilavuus ja r_k on huokosen sisätilavuuden säde. Huokosten varsinainen säde on

$$r = r_k + t, \tag{17}$$

missä t on huokosten pintaan adsorboituneen kerroksen paksuus. Tälle on taas määritetty kokeellinen Harkins & Jura yhtälö [41]

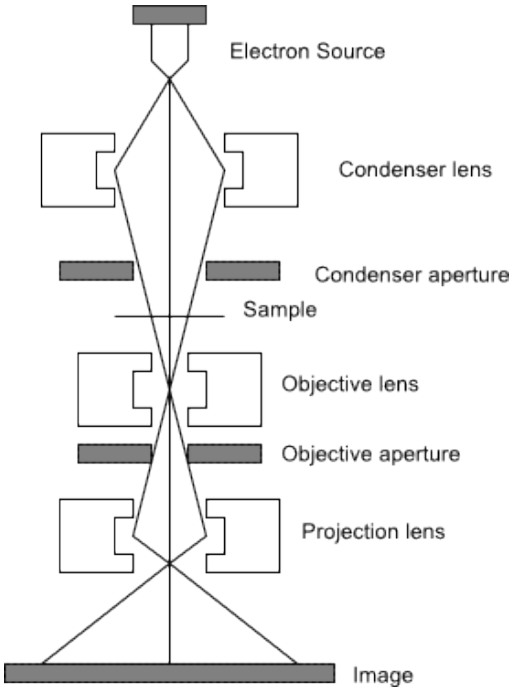
$$t = \left(\frac{0.1399}{0.034 - \log p/p_0} \right)^{1/2}. \tag{18}$$

Näin saadaan määritettyä huokoskoko jokaiselle adsorptioisotermin pisteelle. Siirtymästä saadaan myös huokosten tilavuus, jolloin voidaan määrittä huokoskokojakauma.

3.4 Läpäisyelektronimikroskopia ja energiadispersiivinen röntgenspektroskopia

Läpäisy-elektronimikroskopia (TEM) on periaatteellisesti samankaltaista kuin valomikroskopiakin. Valonsäteen sijaan käytetäänkin näytteen läpivalaisussa elektronisuihkua. Käytettävän säteilyn aallonpituus rajoittaa muodostuneen kuvan resoluutiota. Elektronisuihkulle De Broglien aallonpituus riippuu elektronien nopeudesta ja on hyvin paljon pienempi kuin näkyvän valon aallonpituus. TEM:lla voidaankin saavuttaa huomattavasti suurempi resoluutio kuin valomikroskoopeilla. Valomikroskoopeilla suurin mahdollinen erottelukyky on noin 200 nm, kun TEM:lla päästään jopa noin 0,1 nm luokkaan.

TEM:ssä elektronit kiihdytetään ensin elektronitykissä sopivalla kiihdytysjännitteellä nopeaan liikkeeseen. Elektronisuihkua suunnataan tämän jälkeen kulkemaan näytteen läpi. Näytteen läpäissyt elektronisuihku ohjataan edelleen fluoresoivalle levylle tai digitaaliselle kameralle, jonne muodostuu kuva sen mukaan kuinka elektroneja on absorboitunut näytteeseen. Näin siis näytteessä paljon elektroneja absorboineet kohteet näyttävät kuvassa tummilta ja päinvastoin. Elektronisuihkua ohjataan apertuureilla ja elektromagneettisilla linsseillä. Linssit toimivat samalla periaatteella kuin valomikroskopiassakin ja peräkkäisillä linsseillä saadaan kuva suurennettua jopa miljoona kertaa suuremmaksi. Kuvassa 7 on esitetty TEM:n rakenne.

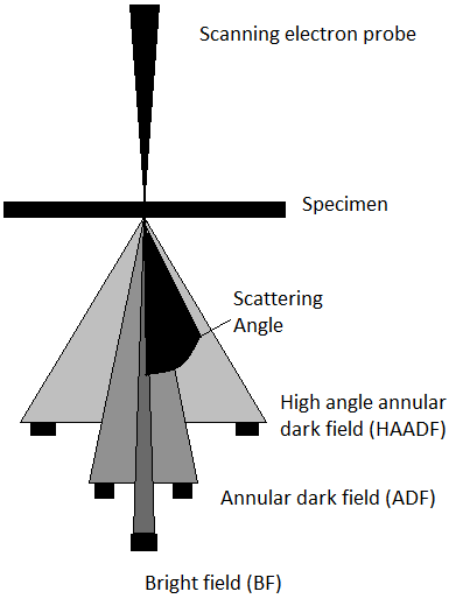


Kuva 7: Läpäisyelektronimikroskoopin rakenne.

Elektronisuihkun elektronit vuorovaikuttavat näytteen atomeiden kanssa läpäistessään näytteen. Suihkun suurienergiset elektronit voivat törmätessään näytteen elektroneihin poistaa ne kokonaan kyseisen atomin orbitaaleilta. Poistunut elektroni jättää tyhjän paikan energiatasolleen, joka täyttyy energiaminimi periaatteen perusteella korkeamman energiatason elektronilla. Tällöin atomi emittoi elektronin siirtymästä riippuvan röntgensäteilykvantin, joka on kyseisen alkuaineen karakteristista säteilyä. TEM -kuvauksessa syntyy siis sivutuotteena näytteen alkuaineiden karakteristista röntgensäteilyä, jota tutkimalla voidaan saada tietoa näytteen alkuainekoostumuksesta.

TEM:ssa on mahdollista ohjailla elektronisuihkua erittäin tarkasti ja se voidaan keskittää tarkasti yhteen pisteeseen. Kuva voidaan muodostaa myös pyyhkäisemällä näytteen haluttu osa piste pisteeltä elektronisuihkulla. Tätä menetelmää kutsutaan pyyhkäisyläpäisyelektronimikroskopiaksi (STEM) ja tällöin suurennus riippuu valitusta pikselikoosta, johon vaikuttaa suuresti pyyhkivän elektronisuihkun kärjän läpimitta. STEM menetelmällä voidaan havaita myös näytteestä sironneita sekundaarielektroneja siten, että sijoitetaan detektori läpimenevän säteen ympärille, jolloin vain havaitaan vain sironneita elektroneja. Tällöin havaitaan elektroneja sirottaneet kohdat vaaleina ja tausta tummana. Siroaminen on verrannollinen aineen massaluvun neliöön, joten tällä menetelmällä saadaan eri materiaaliein erottuvuut-

ta parannettua. Menetelmää kutsutaan rengasmaiseksi pimeäkenttä kuvantamiseksi ja se jaetaan kahteen eri luokkaan, tavalliseen (ADF) ja suurikulma rengasmaiseksi pimeäkenttä kuvantamiseen (HAADF), riippuen elektronien sirontakulmasta. Kuvassa 8 on esitetty läpileikkauskuva selittämään sironneiden elektronien havainnoimista. Näytteen läpäisseiden elektronien havainnoinnilla saatuja kuvia kutsutaan vastaavasti kirkaskenttäkuviksi (BF).



Kuva 8: STEM menetelmän läpileikkauskuva, jossa kaksi eri pimeäkenttä ilmaisinta sekä tavallinen kirkaskenttä ilmaisin.

TEM kuvausta rajoittaa näytteen paksuus. Näytteen on oltava niin ohut, että elektronit läpäisevät sen. Tämä tekijä on luonnollisesti riippuvainen näytteen materiaalista. Tätä varten on suunniteltu erilaisia tekniikoita näytteen valmistamiseen esimerkiksi ohutleikkeiksi.

Energiadispersiivinen röntgenspektroskopia (EDS) on eräs menetelmä, jolla edellä mainittua elektronimikroskopiassa sivutuotteena syntyvää karakteristista röntgenspektriä voidaan tutkia. Energiadispersiivinen detektori havaitsee siihen tulleiden kvanttien lukumäärän energian funktiona. Spektrissä havaitut piikit vastaavat elektronien siirtymistä korkeammalta energiatasolta matalammalle näytteessä ja siirtymien perusteella voidaan päätellä, mistä alkuaineista näyte koostuu.

STEM:ia käytettäessä myös EDS -spektri peräisin vain ainoastaan pisteistä, joihin elektronisuihku osuu. EDS -spektri saadaan näin ollen selville kuvan jokaisesta pik-

selistä ja tulokseksi voidaan muodostaa alkuainekartta. Elektronisuihkun tarkka ohjailu mahdollistaa myös spektrin saamisen varsinaisesta kohteesta sekä taustaspektrin mittaamisen, jolloin erotuksena saadaan kohteen spektri ilman taustasäteily.

Kvalitatiivinen analyysi voidaan suorittaa helposti EDS:lla. Epätarkkuutta aiheuttaa lähinnä elektronien siroaminen näytteestä ja apertuureista muualle laitteistoon, jossa myös syntyy hieman röntgensäteily. Näin esimerkiksi kuparihiloilla olevilla näytteillä havaitaan voimakkaita kuparin elektronitilojen siirtymiä vastaavia energioita. Analyysivaiheessa taustasta johtuvat piikit voidaan jättää kuitenkin huomiotta. Ongelmia aiheutuu lähinnä silloin, kun sekä näytteessä että laitteestossa esiintyy samoja alkuaineita.

Kvantitatiivista analyysiä sen sijaan rajoittavat runsaasti muutamat tekijät. Perinteisellä Cliff-Lorimer -metodilla [42] oletetaan, että näytteeseen takaisin absorboituva säteily on mitätöntä. Tällöin kahden aineen seoksen atomien konsentraation suhde saadaan yhtälöstä

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB}\frac{I_A}{I_B}, \tag{19}$$

missä I_A/I_B on EDS -spektrin intensiteettien suhde ja k_{AB} Cliff-Lorimer -kerroin. Hankaluudeksi yksinkertaisen kaavan käytössä muodostuu k_{AB}:n määritys. Kerroin voidaan määrittää sekä teoreettisesti että standardinäytteillä, mutta TEM:n suuri paikallinen tarkkuus aiheuttaa kertoimeen virheen [43]. Reaalisessa kappaleessa mikroskooppisella tarkkuudella materiaalin alkuainerakenne voi olla eri paikoissa hyvin erilainen vaikkakin makroskooppisesti katsottuna kappale olisikin homogeeninen. Näin ollen teoreettisesti on hankala määrittää kerrointa ja tarkkojen standardien valmistus TEM:n vaatimassa mittakaavassa on erittäin vaikeaa.

Lisäksi näyte itsessään absorboi syntyneen röntgensäteilyn eri aallonpituuksia erilailla riippuen koostumuksesta aiheuttaen virhettä tulkintoihin. Absorptio on myös sitä suurempaa mitä paksumpi näyte, joten vain hyvin ohuilla, noin 10 nm [44], näytteillä voidaan jättää absorptio huomiotta. Myös saadut intensiteettipiikit ovat usein melko leveitä ja saattavat peittää toisensa ja piikkien intensiteettien arvoilla voi olla suuri hajonta. Tämä lisättynä laitteesta itsestään ja näytteenpitimestä tulevaan taustasäteilyyn aiheuttaa huomattavaa epätarkkuutta kvantitatiiviseen analyysiin.

3.5 Röntgenfotoelektronispektroskopia

Röntgenfotoelektronispektroskoipia (XPS) perustuu valosähköiseen ilmiöön ja siinä näytettä säteilytetään röntgensäteillä samalla näytteen pinnasta irtoavien elektronien määrää ja energiaa mitaten. Tällä tavoin saadaan selville irronneiden elektronien määrä suhteessa sidosenergiaan. Näinollen piikit XPS spektrissä vastaavat näytteen elektronikonfiguraatiota, jotka ovat karakteristisia eri alkuaineille sekä molekyyleille. XPS:lla saadaan siis tietoa sekä alkuainerakenteesta että sidostiloista, joista voidaan päätellä näytteen molekulaarinenrakenne. Irronneiden elektroneiden määrä on suoraan verrannollinen vastaavien atomien määrään röntgensäteen kohdistamalla alueella, joten myös kvantitatiivinen analyysi on helppo suorittaa näytteestä.

Laite rakentuu säteilylähteestä, jonka säteily monokromatisoidaan diffraktoimalla se jonkin kiteen kautta näytteeseen. Laitteessa täytyy olla sisällä erittäin hyvä tyhjiö, jotta näytteen pinnasta säteilyn vaikutuksesta irronneet elektronit pääsevät etenemään. Ilmaisin havaitsee sille tulevien elektronien lukumäärän sekä niiden liike-energian, josta saadaan irronneiden elektronien sidosenergiat laskettua seuraavalla yhtälöllä.

$$E_{sidos} = E_{fotoni} - E_{liike} - \phi, \tag{20}$$

missä E_{sidos} elektronin sidosenergia, E_{fotoni} on näytteeseen tulevan säteilykvantin ener-
gia ja E_{liike} on havaittu elektronin liike-energia. ϕ on laitteesta johtuva häviö elektronin liike-energiassa.

Menetelmä on erittäin pintaherkkä, sillä elektroneja pääsee irtoamaan vain näytteen pinnasta, maksimissaan noin 10 nm syvyydeltä. Näinollen se on myös herkkä havaitsemaan pinnan kontaminaatiota, jotka saattavat myös sotkea varsinaisen analyysin. Elektronien liike-energiaa havaitseva ilmaisimen osa rajoittaa huomattavasti menetelmän resoluutiota, sillä tämän tarkkuus ei ole kovin suuri. Näin ollen saadut piikit ovat usein leveitä ja menevät helposti päällekkäin. Piikkien muodot kuitenkin noudattavat melko tarkasti eräitä matemaattisia funktioita ja monien piikkien muodostamiin resultanttipiikkeihin voidaan sovittamalla laskea yksitäisten piikkien vaikutukset.

3.6 Suprajohtava magnetometri

Suprajohtava magnetometri (SQUID) perustuu Josephsonin liitokseksi kutsuttuun komponenttiin. Tässä komponentissa on kahden suprajohteen välissä eriste, johon syntyy tasavirta ilman sähkökentän olemassaoloa. Tätä ilmiötä sanotaan tasavirta (DC) Josephsonin ilmiöksi ja syntynyttä virtaa, I_s , voidaan kuvata kaavalla

$$I_s = I_c \sin \phi_j, \tag{21}$$

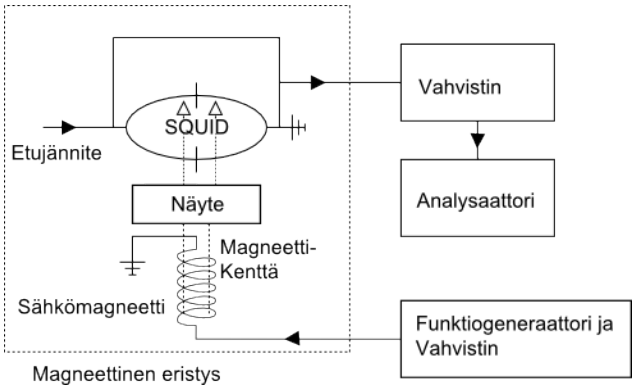
jossa I_c on liitoksen kriittinen virta ja ϕ_j liitoksen aiheuttama vaihe-ero. Kun systeemiin kytketään tasajännite, syntyy liitoksen eristeeseen vaihtojännite ja tätä kutsutaan vaihtovirta (AC) Josephsonin ilmiöksi. Vaihtojännitteen taajuus määräytyy yhtälön

$$f_s = \frac{2e}{\hbar} V \tag{22}$$

mukaan, jossa $2e/\hbar$ on Josephsonin vakio eli magneettivuokvantin käänteisluku ja V kytketty tasajännite.

SQUID:ssa ilmaisimena toimii kaksi rinnankytkettyä Josephsonin liitosta muodosten silmukan, jota kutsutaan myös vuomuuntajaksi. Silmukkaan asetetaan etujännite jolloin liitoksiin syntyy vaihtovirta, jonka taajuus on yhtälön (22) mukainen. Silmukan läpäisevä muuttuva magneettivuo indusoi silmukkaan virran Lenzin lain mukaisesti. Tämä virta muuttaa alkuperäistä taajuutta siten, että yhden jakson lisääntyminen tarkoittaa yhden magneettivuokvantin lisääntymistä ulkoisessa kentässä. Näin ollen SQUID:lla voidaan mitata jopa yhden magneettivuokvantin muutoksia magneettikentissä, joka tarkoittaa noin $2 \cdot 10^{-15}$ Tm^2 muutosta.

SQUID:in ilmaisinosaa säilytetään ympäristöstä eristetyssä kammiossa nestämäisessä heliumissa lämpötilassa 2.4 K, jossa suprajohtavuus on mahdollista eräille materiaaleille. Näytekammion vieressä on sähkömagneetti, joka magnetisoi näytteen. Näytteen magnetisoituminen aiheuttaa muutoksen sähkömagneetin luomassa magneettikentässä ja se näkyy muutoksena ilmaisimen silmukassa kulkevan virran taajuudessa. Taajuutta analysoimalla saadaan selville näytteen magnetisoituminen. Koko systeemi on suljettu magneettikentiltä eristettyyn kammioon, jotteivät muut kentät pääse häiritsemään mittausta. Rakennetta havainnollistetaan tarkemmin kuvassa 9.



Kuva 9: Suprajohtavan magnetometrin toimintaperiaate.

Sähkömagneetin luomaa magneettikenttää voidaan muuttaa helposti. Tällöin saadaan selville näytteen magnetoituminen useiden eri ulkoisen magneettikentän arvojen tapauksessa. Havainnoista voidaan piirtää magnetoitumisen hysteresiskäyrä. Näytekammion lämpötilaa voidaan myös muuttaa ja tutkia magnetoitumista eri lämpötiloissa.

4 Materiaalit ja menetelmät

4.1 Magneettisten PSi nanopartikkelien valmistus

PSi valmistettiin kappaleessa 2 esitellyllä Single tank cell -systeemillä. Sähkökemiallisessa anodiasaatiossa käytettiin pulssitettua virtaa. Syklissä ensimmäinen pulssi oli kestoltaan 2200 ms virrantiheydellä 50 mA/cm^2. Sitten käytettiin lyhyempää 350 ms kestoltaan olevaa pulssia, jonka virrantiheys oli 200 mA/cm^2. Lopuksi systeemistä katkaistiin virta 1000 ms ajaksi. Sykliä toistettiin yhteensä 20 minuutin ajan, jonka jälkeen käytettiin vielä kahta irrotuspulssia, joista ensimmäisen kestoaika oli 4 s ja virrantiheys 150 mA/cm^2 sekä toisen kesto 3 s ja virrantiheys 250 mA/cm^2. Tämän jälkeen irrotettuja kalvonpaloja kuivattiin uunissa 65 °C:ssä tunnin ajan sekä jauhettiin ne kuulamyllyssä etanolissa. Jauhetusta PSi-etanoli seoksesta eroteltiin nanopartikkelit sentrifugilla. Tällöin keskimääräiseksi partikkelikooksi saatiin Malvern Zeta Sizerilla n. 250 nm.

Noin 500 mg partikkeleita etanolisuspensiossa otettiin jatkokäsittelyyn. Näytteen etanoli vaihdettiin liuokseen, jossa oli sekoitettu H_2O_2, HCl ja H_2O tilavuussuhteessa 1:1:6. Partikkeleiden annettiin reagoida seoksen kanssa 10 minuuttia 80 °C:ssa, jolloin partikkeleiden pinta oksidoitui ja siihen muodostui OH-ryhmiä. Käsittelyn jälkeen partikkelit pestiin kolme kertaa vedellä ja 1/3 partikkeleista otettiin talteen.

2/3 partikkeleista kuivattiin ja punnittiin, jonka jälkeen ne upotettiin noin 10 ml heksaania. Partikkeleiden huokostilavuudeksi oli aikaisemmin arviotu noin 70 μl / 100 mg. Systeemiin lisättiin arviodun huokostilavuuden verran 1 M Fe^{3+} ja 0,5 M Fe^{2+} rautaioniliuosta, jonka hydrofobinen heksaani kuljettaa nopeasti hydrofiilisten partikkeleiden huokosiin. Partikkelit eroteltiin degantoimalla heksaanista ja niitä kuivattiin n. 30 min 65 °C uunissa, jotta osa huokosiin ajautuneesta vedestä haihtuisi lisäten tilaa huokosiin. Tämän jälkeen partikkelit upotettiin uudelleen heksaaniin ja lisättiin 24% NH_4OH-liuosta ylenmäärin rautaioneihin nähden. NH_4OH-vesiliuos ajautuu huokosiin samoin kuin rautaioniliuos aiemmin ja rautaoksidin saostuminen tapahtuu huokosissa. NH_4OH-liuoksen penetraatiota huokosiin edistetään pitämällä näytettä ultraäänipesurissa noin 3 min ajan. Partikkelit pestiin lopuksi huolellisesti vedellä.

Puolelle saadusta näytteestä toistettiin edellä mainittu saostus identtisenä. Tuloksena saatiin siten kolme eri näytettä, jotka kuivausten seurauksena olivat kuitenkin takertuneet toisiinsa. Sonikoimalla ja sentrifugin avulla näytteistä saatiin kuitenkin eroteltua nanopartikkeleita. Sentrifugissa käytettiin 2 ml muoviampulleja sekä 1500

g:n sentrifugaalivoimaa 15 minuutin ajan, jonka jälkeen supernatantin nanopartikkelit kerättiin talteen. Lisäksi saostus toistettiin samanlaisena myös pienelle määrälle anodisaatiosta talteen otetuille kalvon palasille.

4.2 Mittaukset

Näytteitä merkitään tästedes nimillä MaPSi 1, MaPSi 2 ja ToPSi, joista MaPSi 1:n on kerran saostettu rautaoksidia ja MaPSi 2 kahdesti ja ToPSi on oksidoitu referenssinäyte. PSi kalvoista tehtyihin näytteisiin viitataan jälkiliitteellä -film ja jauhenäytteistä kerättyjä nanopartikkelieriä kutsutaan etuliitteellä n-.

Atomiabsortiospektroskopialla (AAS) tutkittiin raudan määrät näytteissä. Mittauksia varten näytteet liuotettiin mikroaaltohajotuksella seuraaviin happoihin: Typpihappo, suolahappo, fluorivetyhappo ja boorihappo. Lopulta näytteiden tilavuudet olivat 20 ml ja alkuperäiset massat olivat ToPSi 26,08 mg, MaPSi 1 28,72 mg ja MaPSi 2 72,25 mg. Mittauksia varten valmisteltiin stantardinäytteet ja mittauksissa käytettiin liekkiatomisaattoria. Laitteina käytettiin Analytik Jena AAS ZEEnit 700 aallonpituudella 248,3 nm.

ζ-potentiaali mittaukset suoritettiin sentrifugilla erotelluille nanopartikkeli näytteille laimeassa suspensiossa siten, että zetapotentiaali mitattiin näytteestä ionivaihdetussa vedessä Malvernin Zetasizer laitteella käyttäen Huckeln -mallia. Mittaus toistettiin kolme kertaa ja tuloksista laskettiin keskiarvo sekä keskihajonta. Samaisella laitteella suoritettiin dynaamisella valosironnalla (DLS) saadut kokojakaumamittaukset ja estimoitiin z-keskiarvo.

Läpäisyelektronimikroskooppi (TEM) kuvat otettiin SIB-labsissa Kuopiossa JEOL JEM2100F mallisella laitteella käyttäen 200 keV kiihdytysjännitettä. Näytteenvalmistelu tapahtui siten, että tippa eroteltuja nanopartikkeli-vesisuspensiota kuivatettiin 0,3% formvar kalvotetulle kuparihilalle. Alkuaineanalyysissä (EDS) käytettiin JEOL JEM2100F:n liitettyä Thermo Scientific NORAN system 7 laitetta.

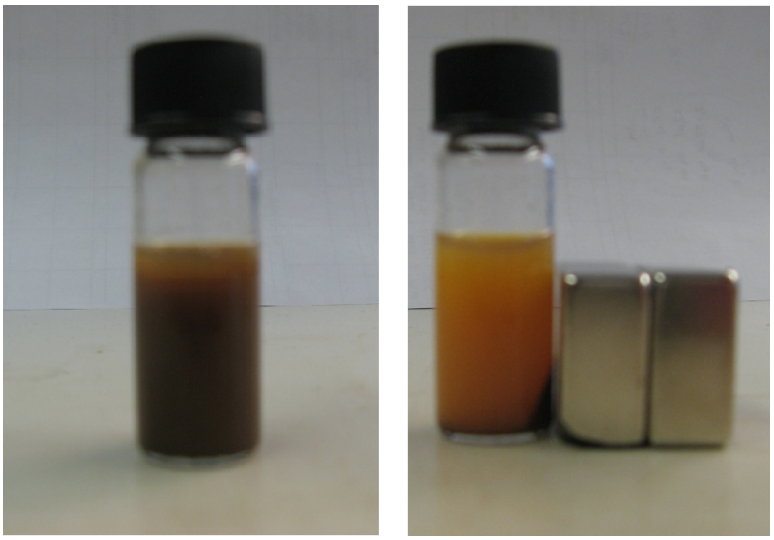
Kaasuadsorptiossa käytettiin typpeä lämpötilassa 77 K ja mittaukset suoritettiin sekä kuivatuille jauhenäytteille että myös kalvonäytteille. Laitteena käytettiin Tristar II -laitetta ja näytteitä kuivattiin tunnin ajan tyhjiössä 65 °C:ssa ennen mittauksien aloittamista. Röntgen fotoelektronispektroskopia (XPS) -mittaukset suoritettiin Turun yliopistossa. Näytteiden vähäisyyden vuoksi mittaukset suoritettiin vain MaPSi2 näytteelle, josta liuotettiin pii pois NaOH:lla ja pestiin vedellä kolme kertaa, jon-

ka jälkeen näyteet kuivattiin. Mittaukset suoritti Turun yliopiston Markku Heinonen laitteella Perkin-Elmer PHI 5400 ja säteilynä käytettiin Al K -säteilyä. Näytteen varautumisesta aiheutuva virhe korjattiin vertaamalla O 1s piikin sovituksesta saatua arvoa kirjallisuuden kyseisen piikin arvoon.

Suprajohtavalla magnetometrilla (SQUID) mittaukset suoritti Mika Latikka Helsingin Aalto Yliopistossa. Laitteena käytettiin Quantum Design MPMS-XL 7 Tesla ja mittauksissa käytettiin Reciprocating Sample Option -asetetusta seuraavin paramaetrein: Amplitudi 0,8 cm ja taajuus 20 Hz 20 syklin ajan. Mittaukset suoritettiin ulkoisen magneettikentän arvoilla -7 T - 7 T huoneenlämmässä.

5 Tulokset ja pohdinta

Näytteiden reagoimista kestomagneettiin tutkittiin ja kestomagneetin havaittiin vetävän partikkeleita puoleensa tehokkaasti. Kuvassa 10 näytetään MaPSi 1 näytteen suspensio ennen ulkoisen magneetikentän vaikutusta sekä muutamaa minuutia myöhemmin magneettikentän lisäyksen jälkeen.



Kuva 10: Kestomagneetin vaikutus MaPSi 1 näytteen vesisuspensioon.

5.1 AAS

Raudan määritystä varten tehtiin standardiliuokset seuraavin konsentraatioin: 0 mg/l, 0.5 mg/l, 1 mg/l ja 2 mg/l. MaPSi1 näytettä laimennettiin alkuperaisestä suhteessa 1:100 ja MaPSi2 suhteessa 1:500, jotta absorbanssi saatiin standardikäyrän alueelle. ToPSi näytettä ei tarvittu laimentaa. Standardisuoran avulla määritettiin sitten näytteiden rautapitoisuudet ja alkuperäisen massan perusteella raudan suhteellinen osuus kokonaismassasta. Tuloksiksi näytteille saatiin ToPSi 0 mg/g, MaPSi 1 31 mg/g ja MapSi 2 71 mg/g.

5.2 ζ-potentiaali ja DLS

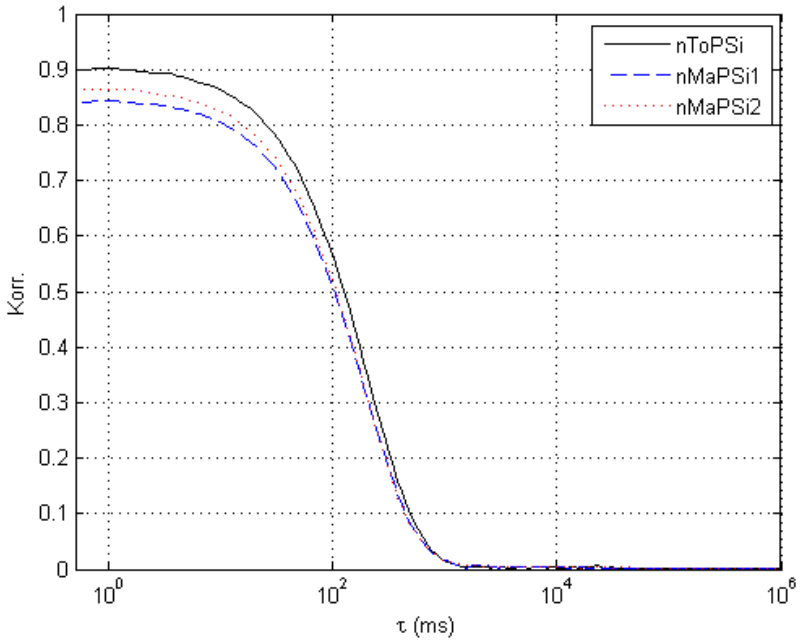
ζ-potentiaali ja partikkelien keskimääräinen z-average halkaisija, D_{z-ave}, on ilmoitettu taulukossa 1. Kaikkien näytteiden ζ-potentiaalien itseisarvot ovat niin suuria, että niiden laimeita vesisuspensioita voidaan pitää stabiileina neutraalissa ympäristössä.

Puhtaan magnetiitin ζ-potentiaali on vähän negatiivisen puolella [45], joten on järkeenkäypää, että MaPSi1 ja MaPSi2 näytteiden ζ-potentiaali on myös hieman pienempi kuin ToPSi näytteen. Rautaoksidia sisältävien näytteiden ζ-potentiaalin, hajonta on kuitenkin melko suurta ja näiden välillä ei ole tilastollisesti merkittävää eroa.

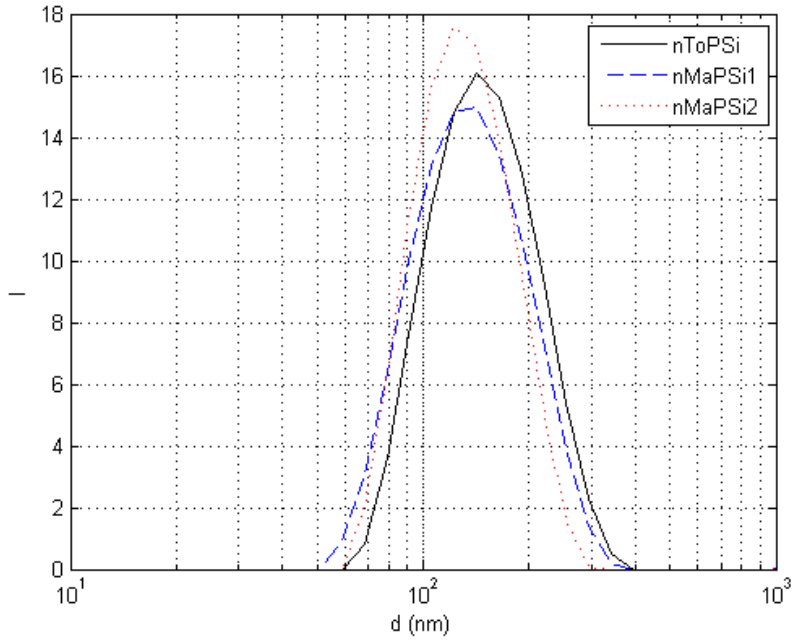
Partikkelikoon pieneneminen rautaoksidinäytteissä selittyy niiden tiheyden kasvulla, jolloin sentrifugilla erottaessa saadaan pienempiä, mutta massaltaan samansuuruisia partikkeleita. Kuvassa 11 on esitetty eroteltujen nanopartikkelinäytteiden DLS:lla saadut korrelaatiot sekä kuvassa 12 näytteiden partikkelikoon intensiteettijakaumat. DLS signaalissa ei esiinny korrelaatiota enää tietyn ajan kuluttua ja tämä kertoo sen, ettei näytteissä ole kovin suuria partikkeleja mukana ja että partikkelikoon intensiteettijakaumat ovat luotettavia.

Taulukko 1: Mitatut zeta-potentiaalin arvot sekä keskimääräiset halkaisijat, D_{z-ave}, näytteille.

Näyte	Zeta-potentiaali (mV)	D_{z-ave} (nm)
ToPSi	-48,7 ± 2,89	141
MaPSi 1	-62,5 ± 6,84	130
MaPSi 2	-78.3 ± 13,90	127



Kuva 11: Eroteltujen nanopartikkelinäytteiden DLS:lla saadut korrelaatiot.

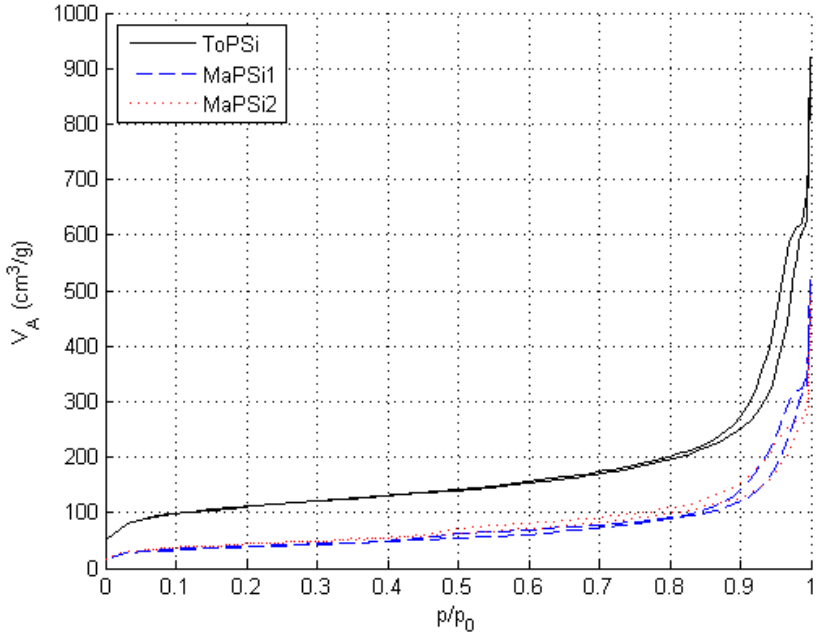


Kuva 12: Eroteltujen nanopartikkelinäytteiden DLS:lla saadut partikkelikoon intensiteettijakaumat.

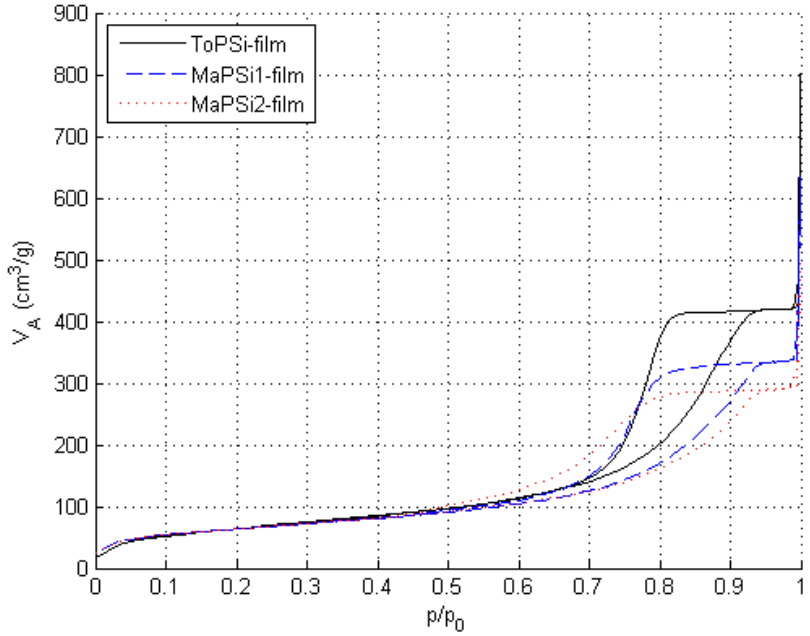
5.3 Kaasuadsorptio

Kuvassa on 13 on esitetty jauhenäytteille saadut adsorptio-desorptio -isotermit ja kuvassa 14 ovat vastaavat kuvaajat kalvonäytteille. Kaikissa isotermeissä havaitaan selvästi hysteresis-ilmiö, joten huokoisuutta on jäljellä vielä rautaoksidin saostuksen jälkeenkin näytteissä eivätkä kaikki huokoset ole tukkeutuneet. Isotermin desorptio osasta BHJ -teorian mukaan lasketut huokoskokojakaumat on esitetty kuvassa 15 jauhenäytteille ja 16 kalvonäytteille.

Jauhenäytteille ei saada kovin selkeää kuvaajaa, sillä näytettä kuivattaessa parikkelit takertuvat toisiinsa ja partikkelirykelmien väliin muodostuu eräänlaisia valehuokosia, jotka näkyvät kuvan 15 kaarena 10 nm:n ja 100 nm:n välillä. Terävät piikit samassa kuvassa 3,5 nm:n kohdalla kertovat osittain tukkeutuneista huokosista. ToPSi näytteessä kiinni takertuneet partikkelit tukkivat osittain toistensa huokosia, mutta MaPSi 1 ja MaPSi 2 näytteissä rautaoksidi on tukkinut huokosia osittain selvästi enemmän ja MaPSi 2 näytteessä osittain tukkeutuneita huokosia on eniten.

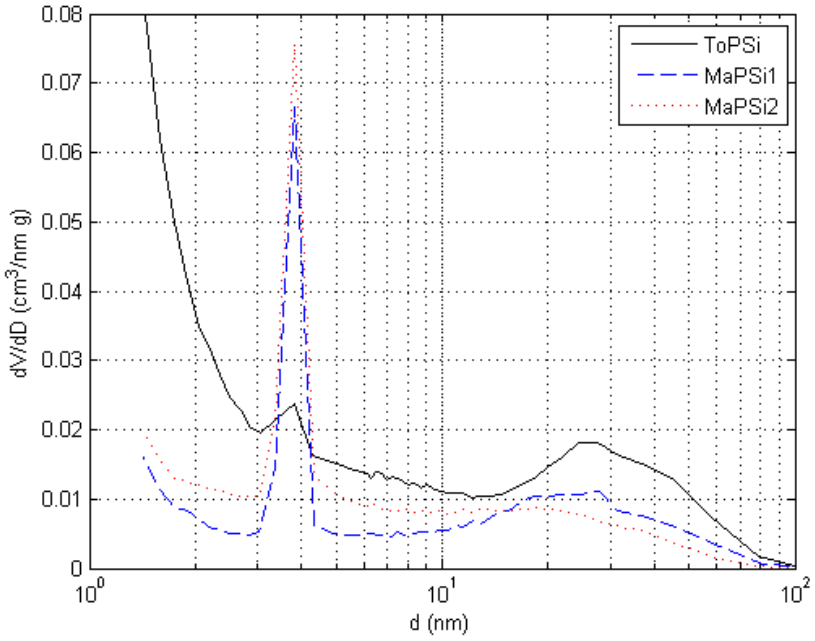


Kuva 13: Adsorptio-desorption -isotermit jauhenäytteille.

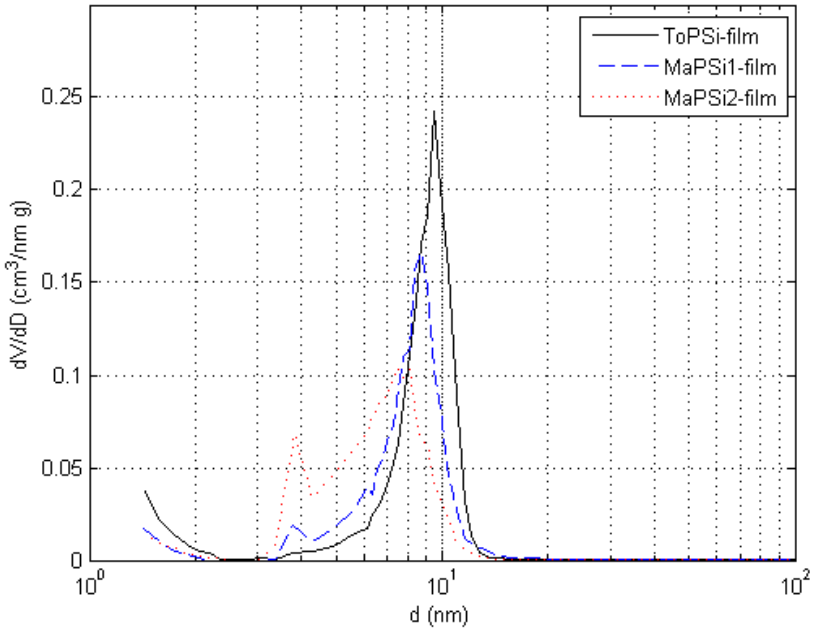


Kuva 14: Adsorptio-desorptio -isotermit kalvonäytteille.

Johtuen jauhenäytteiden edellä mainituista valehuokosista raudansaostus suoritettiin PSi kalvoille, jotta saataisiin tieto vain varsinaisista huokosista. Kuvasta 16 havaitaan selvästi huokoskoon pienenevän rautaoksidin lisääntyessä näytteessä. Lisäksi havaitaan huokosten osittaista tukkeutumiseen viittaavat piikit matalilla huokoskoon arvoilla MaPSi näytteillä ja tätä piikkiä ei ToPSi näytteellä ole kuten oletetaankin.



Kuva 15: Isotermin desorptio osasta lasketut huokoskokojakaumat jauhenäytteille.



Kuva 16: Isotemin desorptio osasta lasketut huokoskokojakaumat kalvonäytteille.

Kaasuadsorptioisotermeistä laskettiin näytteille myös pinta-ala BET-menetelmällä sekä isotermin desorptio-osasta huokostilavuus ja keskimääräinen huokoskoko. Nämä arvot on esitetty yhteenvetona jauhenäytteille taulukossa 2 ja kalvonäytteille 3. Tarkasteltaessa huokostilavuutta, $BJH - PV$, havaitaan sen pienenevän molemmissa näytesarjoissa ensimmäisellä saostuskerralla huomattavasti enemmän kuin toisella. Ottaen huomioon AAS tulokset, joiden perusteella molemmissa saostuksissa rautaa on lisätty suhteellisesti yhtä paljon voidaan päätellä, että ensimmäisellä saostuksella rautaoksidi muodostuu enemmän huokosten sisään ja toisella saostuskerralla enenevässä määrin myös huokosten ulkopuolelle. Myös huokosten keskimääräinen halkaisija pienenee rautaoksidia saostettaessa, mutta tähän vaikuttavat paljon osittain tukkeutuneet huokoset joten pidemmälle vietyjä johtopäätöksiä ei kannata tehdä.

Taulukko 2: Kaasuadsorption isotermeistä laskettuja suureita jauhenäytteille: BET pinta-ala ($BET - SA$), BJH teorian mukaan desorptiosta laskettu huokostilavuus ($BJH - PV$) sekä BJH teorian mukaan desorptiosta laskettu keskimääräinen huokoskoko ($BJH - d_{ave}$)

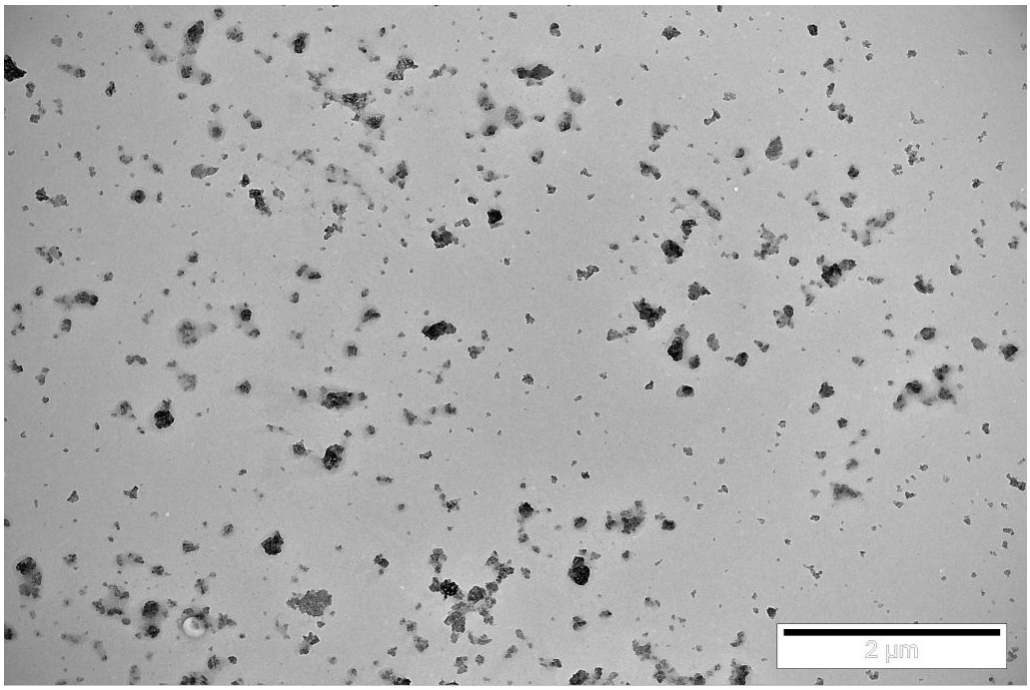
Näyte	$BET - SA$ (m^2/g)	$BJH - PV$ (cm^3/g)	$BJH - d_{ave}$ (nm)
ToPSi	368,5	0,88	17,0
MaPSi 1	133,9	0,51	15,0
MaPSi 2	153,0	0,42	10,8

Taulukko 3: Kaasuadsorption isotermeistä laskettuja suureita kalvonäytteille: BET pinta-ala ($BET - SA$), BJH teorian mukaan desorptiosta laskettu huokostilavuus ($BJH - PV$) sekä BJH teorian mukaan desorptiosta laskettu keskimääräinen huokoskoko ($BJH - d_{ave}$)

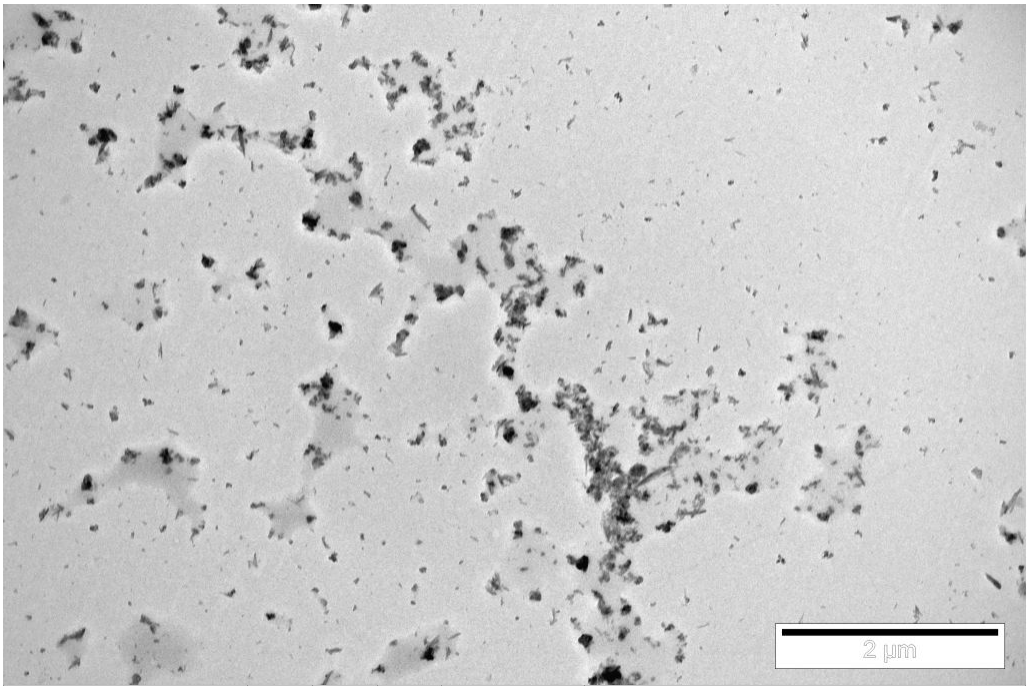
Näyte	$BET - SA$ (m^2/g)	$BJH - PV$ (cm^3/g)	BJH-d_{ave} (nm)
ToPSi-film	238,0	0,66	8,2
MaPSi 1-film	224,8	0,53	7,7
MaPSi 2-film	228,0	0,46	6,3

5.4 TEM ja EDS

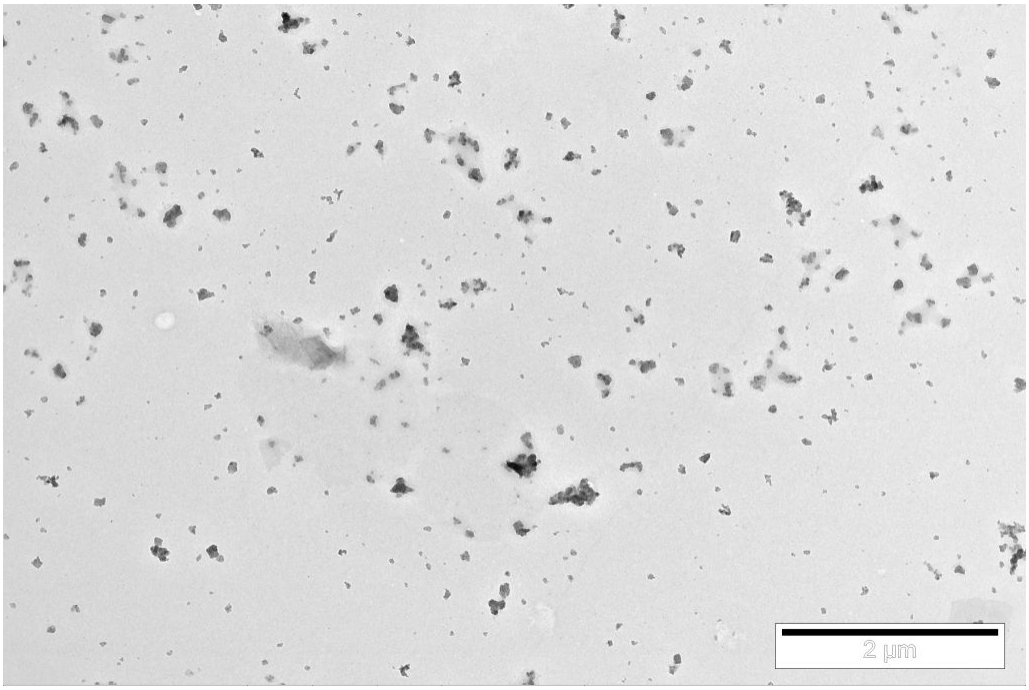
Partikklien muotoa ja kokoa tarkasteltiin TEM kirkaskenttäkuvista. Esimerkkikuvat eri näytteistä on esitetty kuvissa 17, 18 ja 19. Kuvista havaitaan, ettei näytteiden välillä ole suuria ero ja partikkelien koon ja muodon suhteen. Partikkelien kokojakauma vaikuttaa kuvien perusteella melko leveältä eikä muodossa ole säännöllisyyttä. Partikkelien sisärakenteesta ei saatu tietoa kirkaskenttäkuvista.



Kuva 17: TEM -kuva ToPSi -nanopartikkeleista

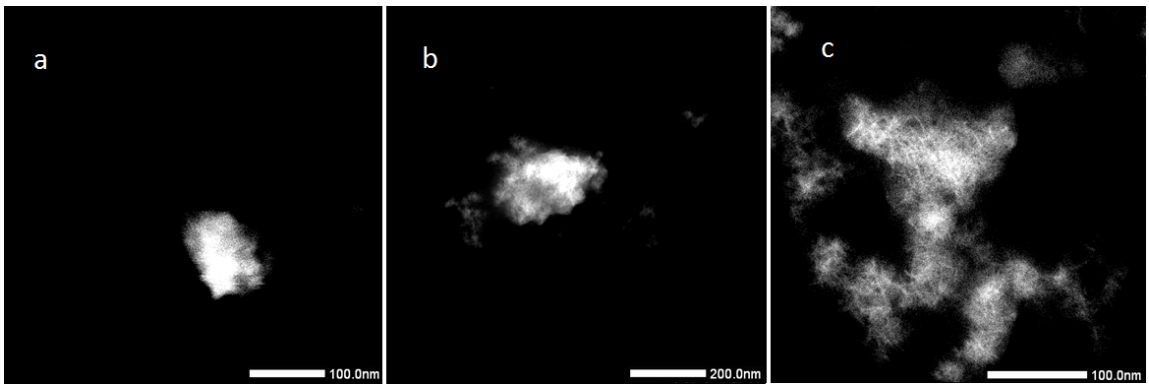


Kuva 18: TEM -kuva MaPSi 1 -nanopartikkeleista



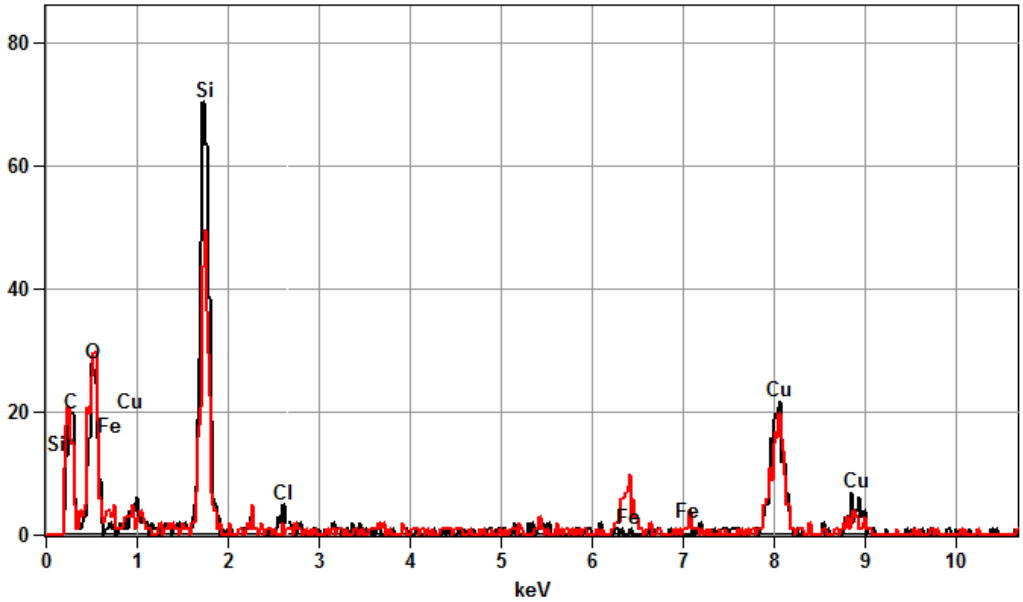
Kuva 19: TEM -kuva MaPSi 2- nanopartikkeleista

HAADF-STEM ja EDS -menetelmiä käytettiin partikkelien hienorakenteen selvittämiseksi. Kuvassa 20 on HAADF-STEM kuvat yksittäisistä partikkeleista eri näytteille. Kuvassa b ja varsinkin kuvassa c havaitaan partikkelin sisällä hienorakennetta. Näitä kirkkaampia rakenteita ei kuitenkaan voitu varmentaa rautaoksidiksi vaan kyseessä voi olla myös paksumpia piikerroksia tai artefaktoja.



Kuva 20: HAADF-STEM kuvat yksittäisistä partikkeleista: a) ToPSi, b) MaPSi 1 ja c) MaPSi.

Kaikissa näytteiden EDS -spektreissä havaittiin voimakasta hiilen ja kuparin röntgensäteilyä, joka johtuu käytetyistä kuparihiloista ja formvar -tukikalvosta. Lisäksi havaittiin selkeästi piitä ja happea sekä rautaa näytteiden MaPSI 1 ja MaPSi 2 tapauksessa. Näytteiden määrän vähäisyyden vuoksi röntgensäteilyä havaittiin vain melko vähän ja pyyhkivä elektronisuihku rikkoi formvar -tukikalvon helposti. Tästä syystä spektreihin ei saatu kerättyä kovin suurta otosta röntgensäteilystä ja vaihtelu eri mittausten välillä oli runsasta, joten tarkempaa kvantitatiivista analyysia alkuainekoostumuksista ei voida tehdä. Kaikissa MaPSi 1 ja MaPSi 2 erotelluissa nanopartikkeleissa havaittiin kuitenkin selkeää raudan röntgensäteilyä, kun taas ToPSi partikkeleissa tätä ei löytynyt. Kuvassa 21 esitetään eräät esimerkkispektrit näytteistä ToPSi ja MaPSi 2 ja havaitaan muutos raudan röntgensäteilyn kohdalla. Lisäksi tässä kuvassa havaitaan kloorijäämiä, jotka ovat peräisin kemiallisesta oksidoinnista.

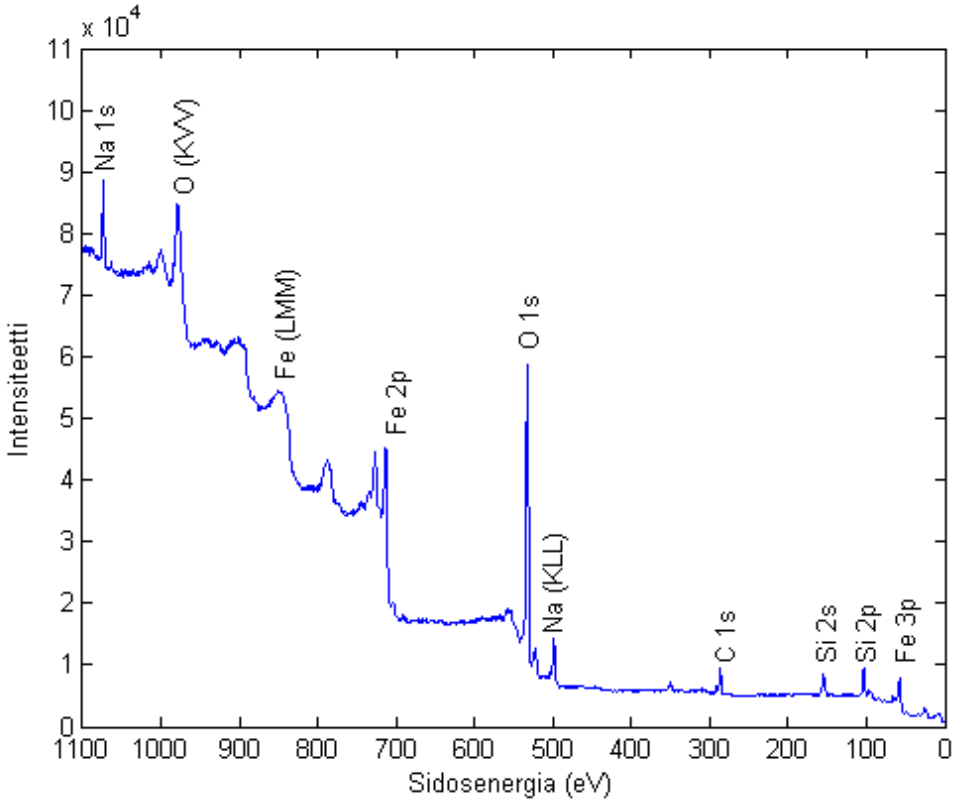


Kuva 21: Eräät EDS -spektrit näytteille ToPSi (musta) ja MaPSi 2 (punainen).

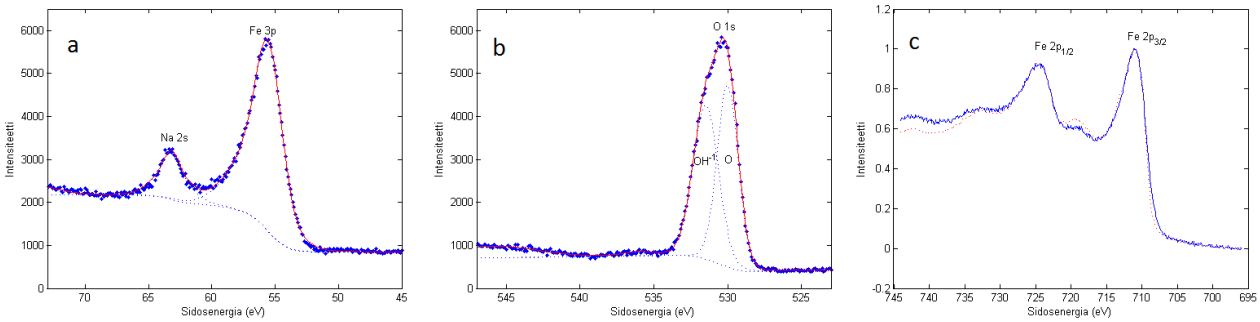
5.5 XPS

XPS spektri NaOH liuotetulle MaPSi 2 näytteelle on esitetty kuvassa 22. Spektristä havaitaan, että näytteen peseminen ei ole ollut riittävää, sillä mukana on niin piitä kuin natriumiakin. Jotain päätelmiä pystytään kuitenkin tekemään spektristä. KVV, LMM ja KLL lyhenteille merkityt piikit ovat peräisin auger-elektroneista eikä niitä huomioda tässä tarkastelussa. Spektrien analysoinnissa käytetään hyväksi aiempien tutkimusten [46, 47] tuloksia.

Fe 3p piikin, kuvassa 23 a, keskimäräinen sidosenergia on noin 55,6 eV ja tämä vastaa hyvin kirjallisuudesta saatuja arvoja Fe^{3+} hapetusasteella olevan raudan sidosenergiaa. Fe 3p spektriin sovitettiin yksi Fe^{3+} sidosenergiaa vastaava piikki sekä Na 2s piikki ja taustaksi valittiin Shirleyn tausta [48]. Sovitetuilla käyrillä saatiin kuvattua mittaustulokset erittäin hyvin. O 1s piikin suurennoksesta, kuvassa 23 b, havaitaan piikin leveneminen verrattuna aikaisempiin tutkimustuloksiin. Kokonaispiikkiin sovitettiin kaksi käyrää vastaamaan tavallisen oksidin ja OH^- -ryhmän hapen vaikutusta. Myös nämä sovitetut käyrät näkyvät kuvassa kuvassa 23 b. Fe 2p piikit, kuvassa 23 c, vastaavat Fe^{3+}:lla saatuja arvoja ja lisäksi noin 719 eV kohdalta löytyvä satelliitti tukee tätä tulkintaa. Fe 2p piikejä verrattiin myös aiemmin mitattuun Fe_2O_3:n spektrin osaan ja vastaavuus on huomattava.



Kuva 22: NaOH:ssa liuotetun MaPSi 2 näytteen XPS spektri sekätunnistettuja piikejä.

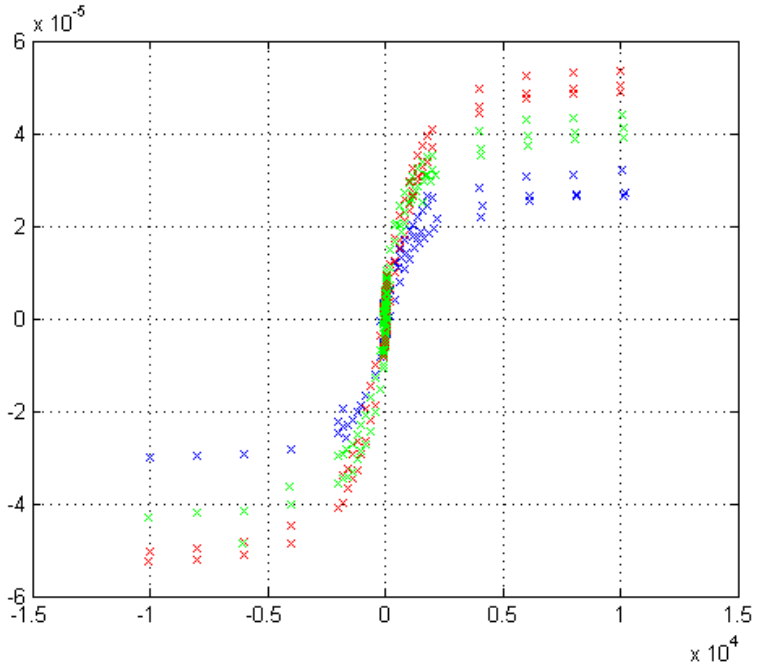


Kuva 23: NaOH:ssa liuotetun MaPSi 2 näytteen XPS spektrin suurennoksia: a) O 1s piikkin spektrin mitatut pisteet sekä tehdyt sovitukset merkittynä katkoviivalla ja sovitusten yhteenlaskettu resultantti yhtenäisellä viivalla. b) Fe 3p piikin spektrin mitatut pisteet sekä tehdyt sovitukset merkittynä katkoviivalla ja sovitusten yhteenlaskettu resultantti yhtenäisellä viivalla. c) Fe 2p piikin spektri sekä katkoviivalla aiemmin mitattu Fe_2O_3:n spektri.

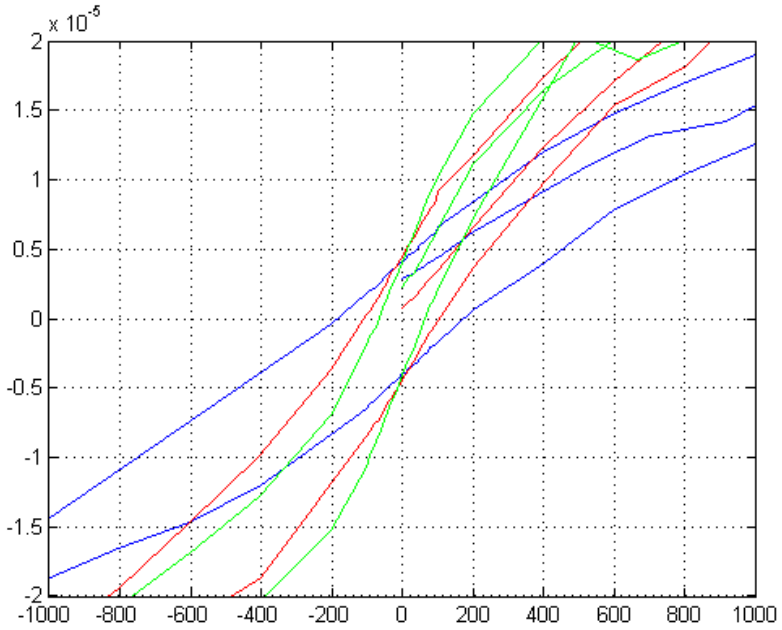
Tulosten perusteella rautaoksidi ei ole Fe_3O_4:a, sillä spektrissä ei ole havaittavissa Fe^{2+} hapetusasteen aiheuttamia muutoksia. Rautaoksidi on hyvin todennäköisesti muotoa Fe_2O_3, vaikkakin OH-ryhmien esiintyminen voi viitata myös rautaoksidihydroksidiin (FeO(OH)), mutta ainakin osa OH-ryhmistä on peräisin näytteen NaOH kontaminaatiosta. Lisäksi kirjallisuuden mukaan[46, 47] (FeO(OH):n tapauksessa XPS spektrin piikien pitäisi siirtyä noin 1 eV korkeammille sidosenergioille joh- tuen OH-ryhmien elektronegattivisemmasta luonteesta. Mahdollista on myöskin se, että rautaoksidin on oksidoitunut jälkeenpäin Fe_3O_4:ksi, sillä näytettä käsiteltiin NaOH:lla sekä säilytettiin joitain viikkoja sekä vedessä että huoneilmassa ennen mittauksia.

5.6 SQUID

SQUID mittauksissa oli hankaluuksia taustakohinan poistossa näytteistä tehdyissä mittauksissa, sillä käytetyt suspensiot olivat liian laimeita antamaan detektorille kunnon signaalia. Mittauksista poistettiin laitteen itsensä ja näytteenpitimen aiheuttama lineaarinen diamagneettinen komponetti. Taustaksi jäi kuitenkin vielä laitteen itsensä aiheuttamat muut magnetisoitumisen komponentit, joiden kokonaan poistaminen osoittautui hankalaksi. Diamagneettisen komponentin poiston jälkeen näytteestä saatuja mittaustuloksia verrattiin jäljelle jääneeseen taustaan. Vertailu on esitetty kuvissa 24 ja 25. Kuvassa 25 havaitaan näytteiden jäännösmagnetismin olevan hyvin lähellä samaa arvoa kuin taustamittauksenkin, joten tulosten ja mittaustarkkuuden perusteella näytteet käyttäytyvät superparamagneettisesti.



Kuva 24: SQUID mittauksen tulokset. Näytteenpitimen aiheuttama mittaustausta on merkitty sinisellä, MaPSi 1 näytteen tulokset punaisella ja MaPSi 2 näytteen tulokset vihreällä



Kuva 25: SQUID mittausten tulokset lähikuva remanesessi alueesta. Näytteenpitimen aiheuttama taustakohina on merkitty sinisellä, MaPSi 1 näytteen tulokset punaisella ja MaPSi 2 näytteen tulokset vihreällä

Magnetisoitumisen saturaatiopisteet jäivät erittäin mataliksi näytteillä MaPSi 1 ja MaPSi 2 verrattuna taustamittaukseen. Lisäksi hajonta mittaustuloksissa kasvoi runsaasti suuremmilla magneettikentän arvoilla. Suuren kohinan ja liian laimeiden suspensioden takia magnetoitumisen saturaatiosta on vaikea vetää tarkkoja johtopäätöksiä. Näytteiden magnetisoituminen oli kuitenkin odotettua huomattavasti heikompaa. Suurempien rautaionikonsentraatioden käytöllä saostuksessa on kuitenkin mahdollista lisätä magnetoitumista merkittävästi.

6 Yhteenveto ja jatkotutkimuksen suunta

Rautaoksidin saostuksessa huokoiseen piihin onnistuttiin. Kaasuadsorptiomittaukset osoittavat rautaoksidin sijaitsevan ainakin osittain huokosten sisällä niitä kuitenkaan kokonaan tukkimatta. Materiaalista saatiin valmistettua stabiili nanopartikkelisuspensio veteen ja rautaa havaittiin selvästi myös nanopartikkeleista, joten sonikointi ja sentrifugaus ei ole onnistunut irroittamaan rautakiteitä PSi partikkeleista. Muodostunut rautaoksidi näyttäisi olevan Fe_2O_3:a. Lisäksi partikkelit ovat SQUID mittausten perusteella superparamagneettisia, mutta magnetoituminen ei ollut kovin voimakasta.

Menetelmä osoittautui kuitenkin kehityskelpoiseksi, mutta vaatii lisätutkimusta ja jatkokehittelyä. Rautaoksidin määrä huokosissa suhteessa partikkeleiden pinnalla olevaan määrään on edelleen epäselvä huolimatta TEM ja EDS -tutkimuksista. Elektronitomografialla tai TEM:ian ohutleikemenetelmillä voisi olla mahdollista saada lisätietoa liittyen tähän ongelmaan. Myös rautaoksidin muoto ei näissä näyte-erissä ollut paras mahdollinen, mutta muutamilla pienillä saostusprosessin muutoksilla pitäisi olla mahdollista saavuttaa puhtaan Fe_3O_4 saostus. Myöskin magnetoitumista on mahdollista tehostaa saostamalla enemmän rautakiteitä huokosiin, käyttämällä suurempia rautaionikonsentraatioita. Mahdollisia sovelluksia varten myös suspension ja kemiallisen stabiliuden suhteen on tehtävä jatkotutkimuksia.

Viitteet

[1] T. Pradeep, Introduction, *NANO: The Essentials*, 3-12, McGraw-Hill Professional, 2008

[2] R.A Freitas Jr., Nanomedical Perspective, *Nanomedicine, Volume I: Basic Capabilities*, 25-37, Landes Bioscience, 1999.

[3] B. Chertok, B.A. Moffat, A.E. David, F. Yu, C. Bergemann, B.D. Ross, V.C. Yang, Iron oxide nanoparticles as a drug delivery vehicle for MRI monitored magnetic targeting of brain tumors *Biomaterials* 29:487–496, 2008

[4] A.S. Lübbe, C. Alexiou and C. Bergemann, Clinical Applications of Magnetic Drug Targeting, *Journal of Surgical Research*, 95:200–206, 2001.

[5] B. Pan, D. Cui, Y. Sheng, C. Ozkan, F. Gao, R. He, Q. Li, P. Xu, T. Huang, Dendrimer-Modified Magnetic Nanoparticles Enhance Efficiency of Gene Delivery System, *Cancer Research* ,67:8156-8163, 2007.

[6] M. Corti, A. Lascialfari, M. Marinone, A. Masotti, E. Micotti, F. Orsini, G. Ortaggi, G. Poletti, C. Innocenti, C. Sangregorio, Magnetic and relaxometric properties of polyethylenimine-coated superparamagnetic MRI contrast agents, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320:316–319, 2008.

[7] C.Y. Haw, F. Mohamed , C.H. Chia , S. Radiman, S. Zakaria, N.M. Huang, H.N. Lim, Hydrothermal synthesis of magnetite nanoparticles as MRI contrast agents, *Ceramics International* 36:1417–1422, 2010.

[8] L.T. Canham, Bioactive silicon structure fabrication through nanoetching techniques, *Advanced Materials*, 7:1033-1037, 1995.

[9] J.R. Robinson, Introduction: Semi-solid formulations for oral drug delivery. ıtBulletin Technique Gattefosse 89:11–13, 1996.

[10] J. Salonen, L. Laitinen, A.M. Kaukonen, J. Tuura, M. Björkqvist, T. Heikkilä, K. Vähä-Heikkila, J. Hirvonen, V-P. Lehto, Mesoporous silicon microparticles for oral drug delivery: Loading and release of five model drugs, *Journal of Controlled Release* 108:362– 374, 2005.

[11] S.O. Kasap, P. Capper, Part B Growth and characterization,*Springer Handbook of Electronic And Photonic Material* 255-268, Springer, 2007.

[12] L.T. Canham, Porous silicon formation mechanisms, *Properties of Porous Silicon*, 3-11, Institution of Engineering and Technology, 1997.

[13] D.R. Turner, Electropolishing Silicon in Hydrofluoric Acid Solutions, *Journal of Elecrochemical Society*, 105:402-408, 1958.

[14] L.T. Canham, Porous silicon formation by anodisation, *Properties of Porous Silicon*, 12-22, Institution of Engineering and Technology, 1997.

[15] M.I J. Beale, J.D. Benjamin, M.J. Uren, N.G. Chew, A.G. Cullis, An experimental and theoretical study of the formation and microstructure of porous silicon, *Journal of Crystal Growth*, 73:622-636, 1985.

[16] V-P. Lehto, J. Salonen, Fabrication and chemical surface modification of mesoporous silicon for biomedical applications, *Chemical Engineering journal*, 137:162-172, 2008.

[17] G. Janot, D. Guerard, Ball-milling in liquid media: Applications to the preparation of anodic materials for lithium-ion batteries, *Progress in Materials Science*, 50:1-92, 2005.

[18] J. Salonen, A.M Kaukonen, J. Hirvonen, V-P. Lehto, Mesoporous silicon in drug delivery applications, *Journal Of Pharmaceuticals Sciences*, 97:632-653, 2008.

[19] L.T. Canham, Porous Silicon as a Therapeutic Biomaterial, *Microtechnologies in Medicine and Biology, 1st Annual International Conference*, Lyon France, October 12-14, 2000, s. 109-112.

[20] Y. Kanda, R. Aoshima, A. Takada, Blood compatibility of components and materials in silicon integrated circuits, *Electronics Letter*, 17: 558-559, 1981.

[21] E.J. Anglin, C. Lingyan, W.R Freeman, M.J. Sailor, Porous silicon in drug delivery devices and materials, *Advaced Drug Delivery Reviews*, 60:1266-1277, 2008.

[22] C. Renaux, V. Scheuren, D. Flandre. New experiments on the electrodeposition of iron in poroussilicon, *Microelectronics Reliability*, 40:877-879, 2000.

[23] J. C. Thomas , C. Pacholski and M. J. Sailor. Delivery of nanogram payloads using magnetic porous silicon microcarriers *Lab on a Chip*, 6:782-787, 2006.

[24] S. Balakrishnan, Y. K. Gun'ko,T. S. Perova, R. A. Moore, M. Venkatesan, A. P. Douvalis, P. Bourke. Dendrite-Like Self-Assembly of Magnetite Nanoparticles on Porous Silicon 6*Small* 2:864 – 869, 2006.

[25] Yihua Zhu and Qiufang Wu Synthesis of magnetite nanoparticles by precipitation with forced mixing, *Journal of Nanoparticle Research*, 1: 393–396, 1999.

[26] A.P.A Faiyas, E.M. Vinod E.M, J. Josep, R. Ganesan , P.D Pandey, Dependence of pH and surfactant effect in the synthesis of magnetite (Fe3O4) nanoparticles and its properties, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322:400–404, 2010.

[27] Roberto Valenzuela, María Cecilia Fuentes Influence of stirring velocity on the synthesis of magnetite nanoparticles (Fe3O4)by the co-precipitation method, *Journal of Alloys and Compounds*, 488:227–231, 2009.

[28] Y-k. Sun, M. Ma, Y. Zhang, N. Gu, Synthesis of nanometer-size maghemite particles from magnetite, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 245:15–19, 2004.

[29] I. Lopes, N. El Hassan, H. Guerba, G. Wallez, A. Davidson, Size-Induced Structural Modifications Affecting Co3O4 Nanoparticles Patterned in SBA-15 Silicas *Chemical Materials* 18:5826-5828, 2006.

[30] M. Imperor-Clerc, D. Bazin, M.-D. Appay, P. Beaunier, A. Davidson, Crystallization of â-MnO2 Nanowires in the Pores of SBA-15 Silicas: In Situ Investigation Using Synchrotron Radiation, *Chemical Materials* 16:1813-1821, 2004.

[31] S. Balakrishnan, Y.K. Gun'ko, T.S. Perova, R.A. Moore. M. Venkatesan, A.P. Douvalis, P. Brouke, Dendrite-Like Self-Assembly of magnetite nanoparticles on Porous Silicon, *Small*, 2:7:864-869, 2006.

[32] X. Li, Y. He, M.T. Swihart, Surface Functionalization of Silicon Nanoparticles Produced by Laser-Driven Pyrolysis of Silane followed by HF-HNO3 Etching, *Langmuir*, 20:4720-4727, 2004.

[33] L. Vellutini, N. Errien, G. Froyer, N. Lacoudre, S. Boileau, F. Tran-Van, C. Chevrot, Polymerization of Supramolecular Diacetylenic Monomer Embedded in Porous Silicon Matrix *Chemistry of Matereils*, 19: 497-502, 2007.

[34] J. Lee, T. Isobe, M. Senna, Preparation of Ultrafine Fe3O4 Particles by Precipitation in the Presence of PVA at High pH, *Juornal of Colloid and Interface Science*, 177:490–494, 1996.

[35] Pecora R. Dynamic light scattering measurement of nanometer particles in liquids.*Journal of Nanoparticle Research*, 2:123-131, 2000.

[36] M. von Smoluchowski. Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen. *Annalen der Physik* 326:756-780, 1906.

[37] E. Hückel. The cataphoresis of the sphere. *Physikalische Zeitschrift* 25: 204-210, 1924.

[38] U: Nobbmann, M. Connah, B. Fish, P. Varrley, C. Gee, S. Mulot, J. Chen, L. Zhou, Y. Lu, Fe Sheng, J. Yi, S.E. Hardings, Dynamic light scattering as a relative tool for assessing the molecular integrity and stability of monoclonal antibodies, *Biotechnology and Genetic Engineering Reviews*, 24:117-128, 2007.

[39] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller. Adsorption of Gases in multimolecular Layers, *Journal of American Chemical Society*, 60:309-319, 1938.

[40] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P Halenda. The Determination of Pore Volume and Area Distribution in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *Journal of American Chemical Society*, 73:3155-3158, 1951.

[41] W.D. Harkins, G. Jura. Surfaces of Solids. XIII. A Vapor Adsorption Method for the Determination of the Area of a Solid without the Assumption of a Molecular Area, and the Areas Occupied by Nitrogen and Other Molecules on the Surface of a Solid. *Journal of American Chemical Society*, 66:1366-1373, 1944.

[42] G. Cliff, G. W. Lorimer. The quantitative analysis of thin spec imens *Journal of Microscopy*, 103:203, 1975.

[43] M Nacucchi, M Alvis, D Altamura, V Pfister, M Re, M A Signore and M Vittori Antisari Quantitative EDS analysis in transmission electron microscopy using unconventional reference materials *Conf. Series: Materials Science and Engineering* 7, 2010

[44] W. Barker and J. Fournelle X-ray Compositional MicroAnalysis: EDS and WDS *Electron Microscopy: Theory and Practice*, UV Madison, Anatomy Department, 1996.

[45] Z-X Sun, F-W Su, W. Forsling, P.-O. Samskog, Surface Characteristics of Magnetite in Aqueous Suspension, *Journal of Colloid and Interface Science*, 197:151-159, 1998.

[46] T. Yamashita, P. Hayes. Analysis of XPS spectra of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in oxide materials. ıtApplied Surface Science 254:2441-2449, 2008

[47] N.S. McIntyre, G. Zetaruk. X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Iron Oxides. *Analytical Chemistry* 49:1521-1529, 1977.

[48] J. Végh. The Shirley background revised. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 151:159-164, 2006.