

Piin sähkötön syövytys

LuK-tutkielma
Turun yliopisto
Fysiikka
2025
Emilia Kääminen
Tarkastaja:
FT Ermei Mäkilä

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck-järjestelmällä

TURUN YLIOPISTO

Fysiikan laitos

Kääminen, Emilia Piin sähkötön syövytys

Kandidaatin tutkielma, 27 s.

Fysiikka

Toukokuu 2025

Sähköttömällä syövytyksellä tarkoitetaan spontaania reaktiota, joka tapahtuu ilman ulkoista virtalähdettä. Piitä voidaan syövyttää elektrokemiallisesti useammalla eri menetelmällä, kuten kemiallisella syövytyksellä, metalliavusteisella kemiallisella syövytyksellä sekä höyrösyövytyksellä. Näitä menetelmiä käyttäen voidaan muodostaa erilaisia piin nanorakenteita, kuten huokoista piitä sekä piin nanolankoja. Piin nanorakenteita voidaan käyttää esimerkiksi elektroniikkateollisuudessa sekä lääketieteessä.

Asiasanat: Kemiallinen syövytys, MACE, höyrösyövytys, piinanorakenteet, huokoinen pii

Sisällys

Johdanto	1
1 Huokoinen pii	1
2 Sähköttömät valmistusmenetelmät	4
2.1 Kemiallinen syövytys - Stain etching	5
2.2 Metalliväestöinen kemiallinen syövytys	8
2.3 Höyrösyövytys	12
3 Piin nanorakenteet	16
3.1 Nanolangat	16
3.2 Nanopilarit	18
3.3 Nanoneulat	20
4 Käyttökohteet	21
5 Yhteenveto	25

Johdanto

Pii on puolijohdemateriaalina laajasti käytetty etenkin elektroniikkateollisuudessa. Jotta saataisiin haluttuja ominaisuuksia, kuten suurempi pinta-ala voidaan piitä syövyttää sähköttömästi näiden ominaisuuksien saavuttamiseksi. Sähköttömällä syövytyksellä tarkoitetaan tässä tapauksessa sähkökemiallista syövytystä, joka tapahtuu spontaanisti ilman ulkoista virtalähdettä. Tutkielmassa keskitytään tarkemmin kolmeen eri menetelmään, joilla voidaan muodostaa erilaisia piin nanorakenteita. Nämä menetelmät ovat kemiallinen syövytys (engl. *stain etching*), metalliavusteinen kemiallinen syövytys (MACE, engl. *metal assisted chemical etching*) sekä höyrysyövytys. Näiden menetelmien avulla voidaan muodostaa erilaisia rakenteita, kuten huokoista piitä, nanolankoja, nanopilareita sekä nanoneuloja. Piin nanorakenteiksi kutsutaan piin rakenteita, joiden mittakaava on 1–100 nm. Sähköttömällä syövytyksellä muodostettuja piin nanorakenteita voidaan käyttää monipuolisesti erilaisissa sovelluksissa, kuten aurinkokennoissa, litiumakuissa sekä sensoreissa. Näitä syövytetyn piin käyttökohteita esitellään tarkemmin tutkielman loppupuolella.

1 Huokoinen pii

Huokoinen pii (engl. *porous silicon*) on kiinteän piin muoto, jonka rakenteeseen on muodostettu reikiä. Huokoinen pii havaittiin vahingossa, mutta siitä on tullut yksi tutkituimmista piin rakenteista ja yli 30 eri menetelmää on kehitetty sen valmistamiseksi. Huokoisen piin käyttöä eri sovelluksiin tutkitaan laajasti, aina polttokennoista ja akuista lääkeannosteluun sekä diagnostiikkaan. [1]

Huokoinen pii havaittiin vuonna 1956, tehtäessä elektrolyyttisen kiillotuksen kohteita piikiekoille käyttäen elektrolyyttinä vetyfluoridia sisältävää liuosta. Tuolloin huomattiin, että tietyissä olosuhteissa pii ei liennut tasaisesti, vaan piikiekon pintaan muodostui hienojakoisia rakenteita. Näiden rakenteiden huokoista luonnetta

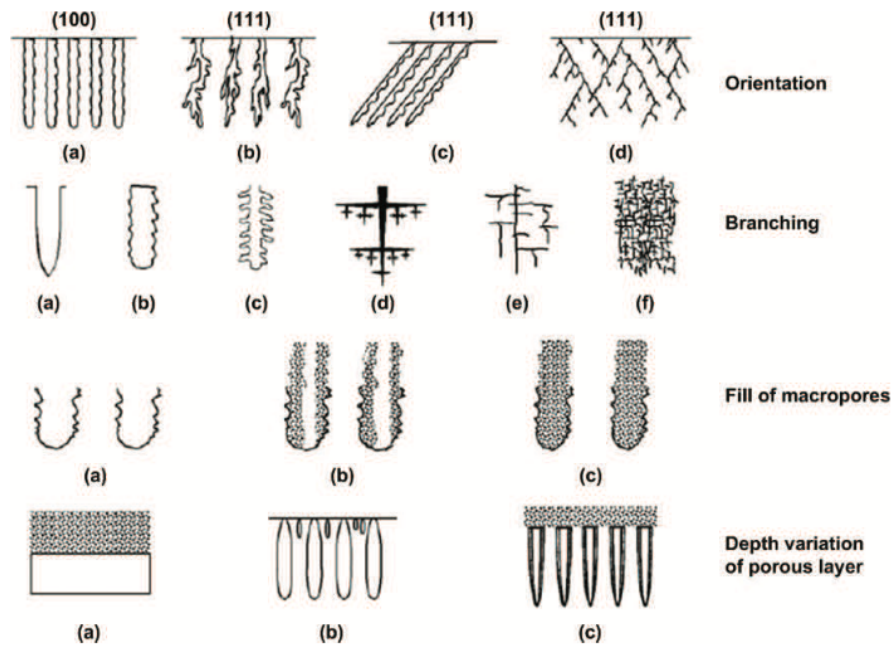
ei kuitenkaan vielä ymmärretty, vaan huokoisen piin olemus ja muodostumismekanismi selkiytyivät vasta myöhemmissä tutkimuksissa. Sittemmin on osoitettu, että huokoista piitä voidaan valmistaa sähkökemiallisella liuotuksella käyttämällä vesipohjaista tai etanolipohjaista vetyfluoridiliuosta. 1970- ja 1980-luvuilla kiinnostus huokoista piitä kohtaan kasvoi, kun sen suuri ominaispinta-ala havaittiin hyödylliseksi muun muassa kiteisen piin mallintamiseen spektroskooppisissa tutkimuksissa sekä paksujen oksidikerrosten muodostamiseen piille. [2] Huokoisen piin ominaispinta-ala on useita satoja m^2/cm^3 , eli noin tuhat kertaa suurempi kuin tavallisen piikiekon pinta-ala [3].

Huokoinen pii on kiteistä piitä, jota lävistävät nanometrikokoluokkaa halkaisijaltaan olevat huokokset. Huokoisen piin valmistusmenetelmät mahdollistavat tarkan kontrollin materiaalin fyysiseen rakenteeseen, kuten huokosten kokoon, muotoon, suuntaan ja huokoisuuteen. Huokosrakenne riippuu valmistusolosuhteista. Esimerkiksi galvaanisessa syövytyksessä piin seostyyppi, virtatiheys sekä elektrolyytin HF-pitoisuus vaikuttavat huokosten muotoon ja kokoon [4]. Erilaiset huokoskoot antavat huokoiselle piille erilaisia rakenteellisia, optisia, sähköisiä, fysikokemiallisia ja biokemiallisia ominaisuuksia [1]. Yli 50 nm leveitä huokosia kutsutaan makrohuokoisiksi, 2–50 nm leveitä huokosia mesohuokoisiksi ja enintään 2 nm leveitä huokosia mikrohuokoisiksi [5].

Kun puhutaan morfologiasta, viitataan ominaisuuksiin kuten muoto, suuntaus, huokosten välinen yhteys ja muut rakenteelliset piirteet. Huokoisen piin morfologia on vaikeimmin kvantifioitava ominaisuus, sillä huokosten koko, muoto ja spatiaalinen jakautuminen vaihtelevat, mikä tekee karakterisoinnista haastavaa. Huokosmorfologian näkökulmasta voidaan todeta, että mikro- ja mesohuokoinen pii muodostavat tyypillisesti sienimäisen rakenteen, jossa ovat tiheät ja satunnaiset haarautuvat huokokset. Haarautumistaipumus kasvaa, kun huokosten halkisija pienenee. Makrohuokoisessa piissä sen sijaan voi olla erillisiä huokosia, joissa on sileät tai mikrohuokosten

peittämät seinämät, lyhyitä haaroja tai yksihaarainen rakenne. [2]

Kuvassa 1 on esitetty erilaisia huokoisen piin morfologioita neljässä kategoriassa: huokosten suuntautuminen, haarautuminen, makrohuokosten täyttäminen ja huokoisen kerroksen syvyysvaihtelu. Ylärivissä havainnollistetaan, kuinka erilaiset kiteiset suuntaukset vaikuttavat huokosrakenteiden kasvuun ja orientaatioon. Esimerkiksi (100)- ja (111)-suunnissa muodostuu joko suoria tai vinosti kulkevia rakenteita, joista osa myös haarautuu. Toisessa rivissä on esimerkkejä huokosten haarautumisesta, joka voi tapahtua useilla eri tavoilla – yksittäisinä, ristikkäisinä tai tiheästi verkottuneina rakenteina. Kolmannessa rivissä havainnollistetaan makrohuokosten täyttymistä mikrohuokoisella materiaalilla, ja alimmassa rivissä nähdään huokoisen kerroksen syvyyden vaihtelua eri rakenteissa.



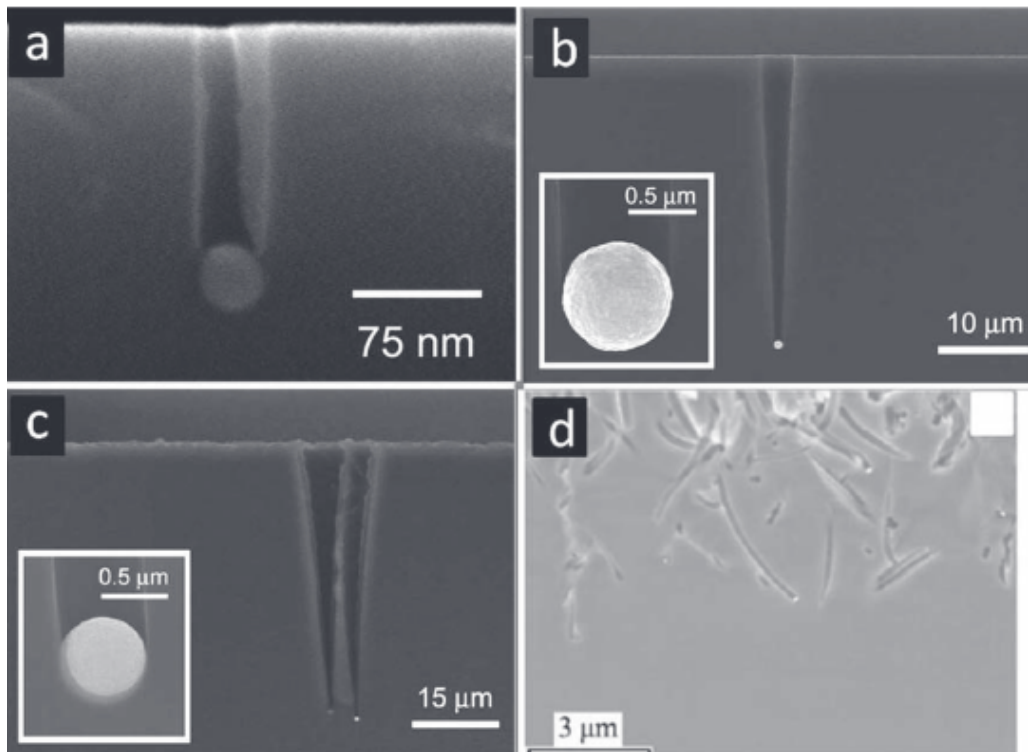
Kuva 1. Erilaisia huokoisen piin morfologioita [6].

2 Sähköttömät valmistusmenetelmät

Sähkötön syövytys tapahtuu spontaanisti ilman virtalähdettä tai valonlähdettä. Esi-merkkejä sähköttömästä syövytyksestä ovat kemiallinen syövytys (*stain etching*), metalli-avusteinen kemiallinen syövytys (MACE) sekä höyrösyövytys. Kemiallinen syövytys on menetelmä, jossa käytetään tyypillisesti fluoridiliuosta. 1960-luvun alussa ensimmäiset tulokset osoittivat menetelmän aiheuttavan piikiekkojen pinnalle värikkäitä tahroja [7], joka antoi menetelmälle tämän englanninkielisen nimen. Myöhemmin huomattiin, että myös kemiallinen syövytys muodostaa huokoisia piirakenteita [8].

MACE on syövytysmenetelmä, jossa syövytyksen katalyyttinä käytetään metalleja. Tyypillisesti MACE:ssa osittain jalometallilla päällystetty piisubstraatti altistetaan syövytys elektrolyytille, joka koostuu fluorivetyhaposta (HF) ja jostakin happavasta aineesta. Syöpyminen tapahtuu jalometallin alla huomattavasti nopeammin kuin alueilla, joilla ei ole metalleja. Tämän seurauksena jalometallei uppoaa piialustaan, muodostaen tähän huokosia rakenteita. MACE:ssa syntyvien rakenteiden geometria riippuu pääasiallisesti jalometallipinnoitteen alkuperäisestä morfologiasta [9]. Kuvassa 2 on esitetty MACE-menetelmällä muodostuneita tyypillisiä piin morfologioita, joissa nähdään erikokoisten jalometallihiukkasten vaikutus huokosten rakenteeseen ja syvyyteen.

Höyrösyövytyksessä piisubstraatti altistetaan HF–HNO₃ -liuoksen muodostamalle höyrölle. Piinäyte sijoitetaan liuoksen yläpuolelle, ja syövytysliuosta kuumennetaan höyrömuodostamiseksi. Mikäli pinnalle alkaa tiivistyä pisaroita, syövytysprosessi muuttuu hallitsemattomaksi ja voi johtaa muodostuneen kalvon nopeaan vaurioitumiseen tai tuhoutumiseen. Höyrösyövytys ei ole yleisesti käytetty eikä laajasti tunnettu menetelmä piin sähköttömän syövytyksen yhteydessä. [10]



Kuva 2. MACE-menetelmällä syövytettyjen rakenteiden morfologioita, joissa on a) Ag-hiukkanen, b) Au-hiukkanen ja c,d) Pt-hiukkanen [9].

2.1 Kemiallinen syövytys - Stain etching

Piitä voidaan syövyttää kemiallisesti vesiliuoksessa, joka sisältää hapettavaa ainetta, tyypillisesti typpihappoa HNO_3 sekä anionia, kuten fluoridi-iona (F^-). Prosessi on sähkökemiallinen, eli puolijohdeena toimivan piin pinnalla on anodisia ja katodisia kohtia, joiden välille muodostuu virtapiirejä. Pii liukenee anodisilla alueilla ja hapettava aine pelkistyy katodisilla alueilla. [7]

Jos piin pintaa poistetaan tasaisesti, jokaisen pinnan alueen täytyy vuorotella anodisen ja katodisen tilan välillä. Tämä tarkoittaa, että kukin kohta pinnalla luovuttaa (anodina) ja vastaanottaa (katodina) elektroneja vuorotellen. Mikäli jokin kohta on anodisena huomattavasti pidempään kuin katodisena, eli luovuttaa elektroneja useammin kuin vastaanottaa, siihen muodostuu syövytyskuoppa, piin atomien liuetessa elektrolyyttiin. Jos taas kohta vastaanottaa elektroneja useammin kuin luovuttaa, se toimii useammin katodina eikä syövy samalla tavalla. Tällöin siihen voi

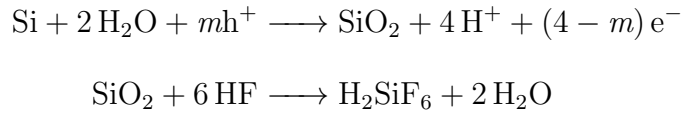
muodostua kumpare (engl. *hillock*). Syövytyksen nopeus määräytyy korroosiovirran suuruuden mukaan. [7]

Keskimääräinen virtatiheys anodisen ja katodisen alueen välillä kemiallisessa syövytyksessä voidaan arvioida syövytysnopeuden perusteella. Keskimääräinen korroosiovirrantiheys i voidaan laskea kaavalla

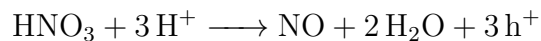
$$i = 2\Delta\epsilon d$$

missä Δ on syövytysnopeus (cm/s), ϵ on sähkökemiallinen ekvivalentti (C/g) ja d on puolijohteen tiheys (g/cm³). Syövytysnopeus on suurin, kun liuoksen HNO₃ / HF suhde on 1:4,5. Pelkästään HNO₃ ei syövytä piitä merkittävästi. Syövytysnopeudet kasvavat huomattavasti vetyfluoridia lisättäessä. [7]

Piin pinnalla tapahtuva kemiallinen puolireaktio anodisella puolella voidaan esittää yhtälöllä



jolloin puolestaan katodisella puolella



Nämä antavat kemiallisen syövytyksen kokonaisreaktioksi



Anodinen reaktio osoittaa, että aukkojen muodostuminen valenssivyöhykkeellä on ratkaiseva vaihe koko syövytysreaktion käynnistymisessä [10]. Kemiallinen syövytys ei myöskään vaadi erityistä laitteistoa, ja se mahdollistaa hyvin ohuiden (~ 100 nm) huokoisen piin kerrosten valmistuksen.

Piin sähköttömällä syövytyksellä on paljon potentiaalia teollisuudessa, mutta ongelmakohtina ovat esimerkiksi sen puhtaus, korkeat kustannukset sekä hallittavuus.

Syövytys, jossa käytetään typpihappoa ei tyypillisesti tuota suurempaa pinta-alaa kuin $\sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$. Typpihappoa käytettäessä syövytys ei ole myöskään täydellistä, ja saanto on myös vain $\sim 5\%$ luokkaa. Jos typpihappo vaihdetaan Fe^{3+} -ioniin, pinta-ala sekä saanto kasvavat, mutta kustannukset pysyvät yhä korkeina. [11]

Kemiallista syövytystä voidaan käyttää muodostamaan fotoluminoivaa huokoista piitä, jolla on suuri ominaispinta-ala. Prosessissa korvataan tyypillisesti käytetty typpihappo tai rautaionit vanadiinipentoksidilla (V_2O_5) joka liuotetaan HF:ään. Tämä tuottaa VO_2^+ -ioneja joka toimii reaktiossa ensisijaisena hapettimena. Näin tuotettu huokoinen pii fotoluminoi näkyvän valon spektrin vihreä-keltaisella alueella. Luminesenssin intensiteetti kuitenkin laskee muutamien päivien aikana lopulta tasaantuen. Ominaispinta-alaksi menetelmällä tuotetulle materiaalille saatiin $225 \text{ m}^2/\text{g}$, joka oli suurempi kuin typpihappoa käytettäessä, mutta kuitenkin pienempi kuin Fe^{3+} käytettäessä. Pyyhkäisyelektronimikroskooppia (SEM) sekä transmissioelektronimikroskooppia (TEM) käytettäessä havaittiin syy maltilliseen pinta-alaan ja fotoluminenssin haalistumiseen ajan kuluessa. Piin kiinteää ydintä ympäröi ohut ja hauras huokoisen piin kerros, aiheuttaen fotoluminenssin epävakautta. Tutkimuksessa havaittiin myös, että korkea syövytysnopeus aiheutti osan huokoisen piin kerroksesta kiillottumaan pois. [11]

Oksidikerroksen muodostuminen piin pinnalle on ratkaiseva tekijä huokoisen piin muodostumiselle. Piioksidi (SiO_2) liukenee happamiin fluoridiliuoksiin helposti. Jos piin pinnalle syntyy tasainen piioksidikerros hapettavan aineen vuorovaikutuksesta, fluoridikerros poistaa piin pintaa tasaisesti. Tämän seurauksena ei muodostu huokoista piitä, vaan se johtaa elektrolyyttiseen kiillotukseen. Jos piioksidia muodostuu huokoisen piin syntyessä, tulee sen muodostua piin pinnalle epätasaisesti. Käytännössä sen tulisi syntyä vain kuoppien pohjalle, jotta kuopat kehittyisivät huokoisiksi. Jos piioksidia muodostuu myös sivuseinille ja kohoumiin, fluoridiliuos liuottaa huokoiset kohdat tasaisesti, mikä johtaa niiden häviämiseen ja materiaalin tasaiseen

kulumiseen. [10]

Joskus piioksidia kuitenkin käytetään kemiallisessa syövytyksessä, jotta voidaan estää epähomogeenisen oksidikerroksen muodostuminen. Jotta tällainen kerros voisi syntyä, oksidaationopeus ei saa ylittää fluoridiliuoksen kykyä liuottaa oksidia. Jos näin tapahtuu, oksidipeite kattaa koko piin pinnan, mikä johtaa jälleen tasaiseen pintaan huokoisen pinnan sijaan. [10]

Syövytysreaktioissa hapetinta tulee seurata puhtaasti sähkökemiallisena hapettimena eikä piioksidin muodostajana. Voidaan siis todeta, että hapettimen tärkein tehtävä on siirtää aukkoja piin valenssivyöhykkeelle. Hapettimen sähkökemiallinen potentiaali toimii siis samalla tavalla kuin jännite galvaanisessa sähkökemiallisessa syövytyksessä ja fotonien energia laseravusteisessa syövytyksessä [10]. Jotta hapetin voi siirtää aukkoja valenssivyöhykkeelle, tulee elektronien vastaanottotason sijaita valenssivyöhykkeen yläreunan tasolla tai sen alapuolella. Toisin sanoen hapettimen sähkökemiallinen potentiaali tulee olla riittävän positiivinen jotta se voi vaikuttaa huokoisen piin muodostumiseen [10].

Kemiallinen syövytys on menetelmä huokoisten piikerrosten valmistamiseen. Yksinkertaisuuden lisäksi menetelmä ei vaadi erikoislaitteita ja sen avulla voidaan valmistaa ohuita \sim (100 nm) huokoisia piikerroksia. Kemiallisen syövytyksen avulla muodostetut huokoiset piikerrokset ovat fotoluminoivia. [12]

2.2 Metallivusteinen kemiallinen syövytys

Metallivusteinen kemiallinen syövytys (MACE, engl. *metal assisted chemical etching*) on menetelmä, jota käytetään nanorakenteiden muodostamisessa puolijohdeille, kuten piille sekä germaniumille. Prosessina MACE on taloudellisesti tehokas ja käytännöllinen, sillä tätä voidaan suorittaa yksinkertaisissa olosuhteissa, ilman kalliita laitteita. MACE on menetelmänä erinomainen, kun halutaan säätää erilaisia parametreja, kuten nanorakenteiden halkaisijaa, muotoa ja pituutta, sillä se

mahdollistaa niiden tarkan hallinnan [13]. Menetelmällä voidaan muodostaa erilaisia piirakenteita, mukaan lukien nanolangat, nanopilarit sekä nanoneulat [8].

Metalliavusteista syövytystä käytettiin ensimmäisen kerran piille vuonna 1997, kun huokoista piitä valmistettiin syövyttämällä alumiinilla päällystettyä piisubstraattia HF/HNO₃-liuoksessa. Tuolloin havaittiin, että alumiinikalvo nopeutti syövytysprosessia merkittävästi. Tämän jälkeen MACE-menetelmästä on kehitetty erilaisia lähestymistapoja piipohjaisten nanorakenteiden valmistamiseksi. [9]

MACE on galvaaninen eli sähkökemiallinen prosessi, joka perustuu hapettumiseen sekä liukenemiseen puolijohdesubstraatin pinnalla. Reaktio vaatii vetyfluoridia (HF) sekä hapettimen, kuten typpihappoa (HNO₃), kaliumpermanganaattia (KMnO₄) tai rautanitraattia (Fe(NO₃)₃). MACE:ssa hapettimena käytetään tyypillisesti vetyperoksidia H₂O₂. Syövytysnopeus pelkkää vetyperoksidia käytettäessä on kuitenkin erittäin hidas, joten reaktiossa on käytettävä metallikatalyyttiä, joka nopeuttaa syövytysprosessia huomattavasti, tehden tästä käytännöllisen. [14]

Metallikatalyytteinä käytetään tyypillisesti jalometalleja, kuten kultaa, hopeaa, kuparia sekä platinaa. Jalometallilla päällystetty piisubstraatti altistetaan syövytysliuokselle, ja tämän seurauksena jalometalli uppoaa piisubstraattiin, muodostaen erilaisia rakenteita. Tuloksena olevien piirakenteiden yksityiskohtaiset geometriat riippuvat jalometallin alkuperäisestä morfologiasta. [9]

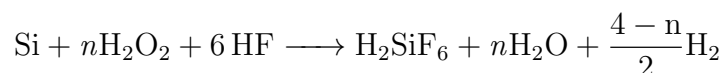
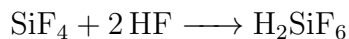
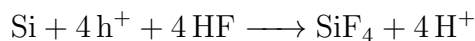
MACE tapahtuu vain alueilla, joissa metallikatalyyttiä sijaitsee. Tämä johtuu siitä, että piin valenssivyön ja hapettimen potentiaalin välinen energiaero on liian suuri, joka estää aukkojen liikkumisen. Kun metallikatalyytti on läsnä reaktiossa, se laskee hapettimen sekä piin välistä energia-eroa, helpottaen aukkojen siirtymistä katalyytin läpi puolijohteeseen. Alueilla, joissa ei ole katalyyttiä, suuri energiaero estää aukkojen liikkumisen, ja täten myös hapetusreaktiot sekä itse syövytyksen. Syövytys tapahtuu vain niillä alueilla, joissa hapetusreaktio ja liukeneminen tapahtuvat metallikatalyytin vaikutuksesta. MACE:ssa metallikatalyytti on siten välttämätön

tekijä varsinkin syövytysnopeudessa sekä prosessin ohjaamisessa. [13]

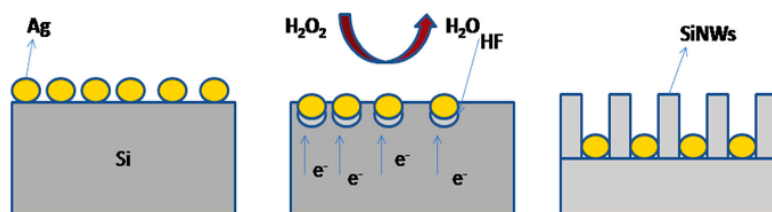
Jalometallin tyyppi vaikuttaa syövytysnopeuteen. Esimerkiksi platinan avustaman syövytyksen nopeus on nopeampi kuin kullan. Jalometalli voidaan kerrostaa piin päälle useilla eri menetelmillä, kuten lämpöhaihduksella, sputteroinnilla tai elektrodipinnoituksella [9]. Laajat, useiden kymmenien mikrometrien kokoiset yhtenäiset metallikalvot eivät yleensä uppoa piihin eikä niiden avulla voida muodostaa MACE-rakenteita. Pahimmillaan ne voivat estää syövytyksen kokonaan, koska ne estävät piin kontaktin syövytysliuoksen kanssa. Oikeissa olosuhteissa piin huokostuminen voi kuitenkin tapahtua myös metallikalvon alla tai sen läheisyydessä [8].

Metalliavusteiden kemiallisen syövytyksen etenemismekanismi voidaan esittää tyypillisesti viiden vaiheen kautta: 1) Hapetin pelkistyy ensisijaisesti jalometallin pinnalla jalometallin katalyyttisen aktiivisuuden seurauksena. 2) Pelkistymisen seurauksena syntyvät aukot (positiiviset varauksenkuljettajat) diffundoituvat jalometallin läpi ja siirtyvät piihin, joka on kosketuksissa jalometallin kanssa 3) Pii hapetuu aukkojen vaikutuksesta, ja se liukenee vetyfluoridihapon vaikutuksesta jalometallin ja piin rajapinnassa. Reagenssit (HF) ja reaktiotuotteet diffundoituvat pitkin piin ja metallin välistä rajapintaa. 4) Aukkojen pitoisuus on suurimmillaan piin ja metallin rajapinnalla. Tämän takia metallin kanssa kosketuksissa oleva pii syöpyy vetyfluoridin vaikutuksesta huomattavasti nopeammin kuin pelkkä pii ilman jalometallipintaa. 5) Aukot voivat myös diffundoitua piin läpi alueille, jotka eivät ole metallin alla, tai huokosten seinämiin, jos aukkojen kulutus piin ja metallin rajapinnassa on hitaampaa kuin niiden siirtyminen. [9]

Syövytyksessä tapahtuvat reaktiot voidaan ilmaista reaktioyhtälöiden avulla seuraavasti



Syövytyksessä metallikatalyytti toimii katodina ja pii anodina. Katodina toimiva metallikatalyytti siirtää jatkuvasti aukkoja piihin, mikä aiheuttaa anisotrooppisen syöpmisen, eli piihin muodostuu rakenteita, joiden ominaisuudet ovat erilaiset eri suunnissa. [13] Kuvassa 3 esimerkki MACE-menetelmän toimintaperiaatteesta. Lopputuloksena on nanopilareita, käytettäessä katalyyttinä hopeaa ja syövytysliuoksena $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ -liuosta.



Kuva 3. Esimerkkikuva MACE:n toimintaperiaatteesta [15].

Metalliavusteisessa kemiallisessa syövytyksessä lämpötilalla on vaikutus syövytyksen nopeuteen, sillä energian kasvaessa reaktionopeus kiihtyy. Lämpötilan kasvattaminen vaikuttaa myös piirakenteiden pinta-alaan sekä huokosten kokoon [8]. Esimerkiksi piinanolankojen pituuden on huomattu kasvavan lineaarisesti $0^\circ\text{C} - 50^\circ\text{C}$ lämpötiloissa. Syövytysliuoksen konsentraatio vaikuttavat syövytysnopeuteen sekä syövytettyjen rakenteiden morfologioihin [9].

MACE-menetelmällä muodostettuja nanorakenteita voidaan käyttää biolääketieteessä, aurinkokennoissa, sensoriteknikassa sekä energian varastoinnissa. Esimerkiksi nanopilarit sekä nanoneulat voivat välittää biomolekyylien ja nanopartikkelien tehokasta solunsisäistä kuljetusta. MACE-menetelmällä valmistetut huokoiset nanolangat ovat tehokkaita heijastuksenestopinnoitteita, joita voidaan käyttää aurinkokennoissa valon absorptio parantamisessa. Huokoisten nanolankojen suuri pinta-ala, helposti saavutettava tilavuus sekä tiheys tarjoavat merkittäviä etuja litiumakujen anodimateriaalina. [8]

2.3 Höyrösyövytys

Vetyfluoridi-liuoksiin perustuvia sähkökemiallisia syövytysmenetelmiä on käytetty monien huokoisten piirakenteiden valmistukseen. Perinteisillä menetelmillä on kuitenkin rajoituksia laajoissa piipohjaisten laitteiden sovelluksissa, ja sen seurauksena on kehitetty muita yksinkertaisempia menetelmiä, jotka ovat mahdollisia vaihtoehtoja näille perinteisille syövytysmenetelmille. Eräs yksinkertainen sekä edullinen vaihtoehto piin sähköttömälle syövytykselle on höyrösyövytys. [16]

Höyrösyövytystä (CVE, engl. *chemical vapour etching*) on tutkittu toistaiseksi suhteellisen vähän, mutta se on varteenotettava vaihtoehto piin sähköttömälle syövytykselle [10]. Menetelmä mahdollistaa vaihtelevat syövytysnopeudet ja johtaa tasaisten ja paksujen makrohuokoisten kerrosten muodostumiseen, kun piisubstraatti altistetaan fluoria sisältävälle höyrylle [17].

Höyrösyövytyksessä piikiekkoon altistetaan HNO_3 / HF-liuoksen höyrylle ilman ulkoista sähkövirtaa. Höyrösyövytyksessä muodostuneen huokoisen piin muodostusmekanismi on samanlainen kuin kemiallisen syövytyksen. Erona on, että höyrösyövytyksessä liuoksen HNO_3 -pitoisuus on huomattavasti suurempi, joten sitä ei voida käyttää suoraan liuoksessa tehtävään kemialliseen syövytykseen ilman että tämä aiheuttaisi koko piikiekkon liukenemisen. [18]

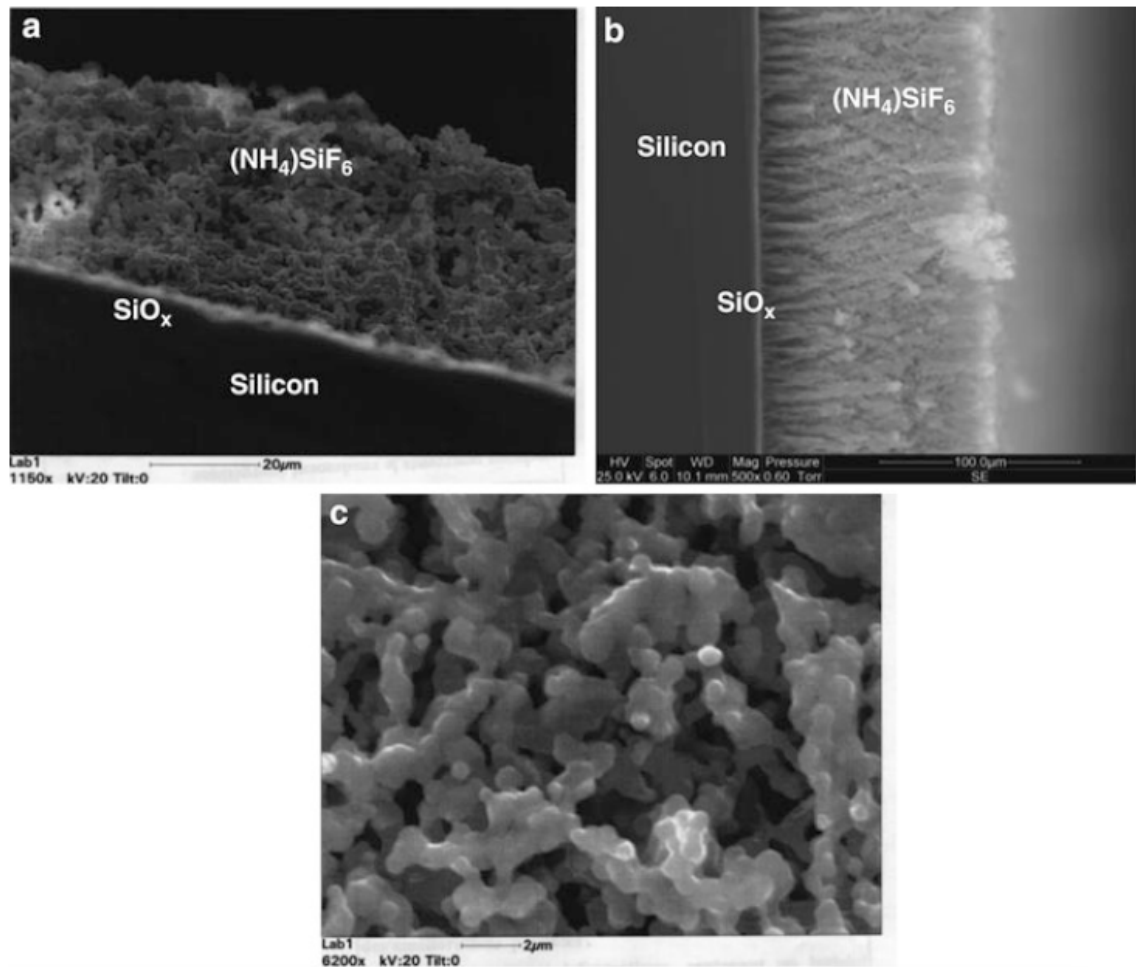
CVE-prosessissa käytetään tyypillisesti vetyfluoridia ja typpihappoa. Piisubstraatti asetetaan liuoksen yläpuolelle, ja prosessin onnistuminen riippuu liuoksen lämpötilasta, piin ominaisuuksista sekä altistusajasta. Höyröstyvän liuoksen vaikutuksesta muodostuu joko huokoinen piikerros tai kerros, joka koostuu valkoisesta jauheesta, jonka on todettu olevan ammoniumfluorosilikaattia, $((\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6)$ ja sen pinnalla olevasta ohuesta huokoisen piin kerroksesta [10]. Pyyhkäisyelektronimikroskoopilla otettu kuva 4(c) osoittaa, että ammoniumfluorosilikaatilla on korallimainen rakenne [16].

Valkoinen $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ -jauhe voidaan helposti poistaa piisubstraatista puhalta-

malla ilmaa syvälle piisubstraattiin tai kastamalla se veteen. Tämä mahdollistaa puolipallon muotoisten urien muodostumisen piisubstraattiin eri syvyyksillä. Jauheen poistamisen jälkeen uritettuun alueeseen jää ohut huokoinen kerros. Näitä puolipallon muotoisia uria on mahdollista käyttää esimerkiksi mikroelektronika-tekniikassa sekä aurinkokennoissa. [16]

Höyräsyövytyksellä valmistettu huokoinen pii on havaittu luminoivaksi. Sen morfologia ja luminesenssin spektri eroavat merkittävästi kemiallisella syövytyksellä valmistetusta huokoisesta piistä. CVE-menetelmällä syntyy mesohuokoinen rakenne, joka koostuu toisiinsa liittyneistä ryhmistä. Mikroskooppitutkimukset ovat osoittaneet, että nämä ryhmät koostuvat pistemäisistä, luminoivista pihiukkasista, joista luminesenssi on peräisin [19]. Syövytyolosuhteet antavat suunnilleen samanlaiset pyöreät aukot, mutta niiden halkaisija riippuu syövytysliuoksen koostumuksesta eli HNO_3/HF suhteesta sekä syövytysajasta. Kuvassa 4 on esitettyä SEM-kuvia $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$:sta, jota ovat valmistettu eri HNO_3/HF höyräsyövytystekijöillä.

Huokoisten piikerrosten muodostaminen vaatii tarkkaa parametrien hallintaa, kuten lämpötilan, altistusajan ja HNO_3/HF -suhteen säätelyä. Tietyissä lämpötilassa liuoksen pinnan ja piisubstraatin välinen tila kyllästyy höyryillä. Mikäli lämpötila nousee liikaa, höyryn määrä voi ylittää kylläisyysrajan, mikä johtaa sumun ja pisaroiden tiivistymiseen säiliön seinille ja piin pinnalle. Pisaroiden koko riippuu piin pinnan karheudesta sekä höyryn kylläisyysasteesta. Lämpötilan hallinta on kriittistä, sillä se vaikuttaa suoraan höyryn virtaavuuteen ja siten syövytysnopeuteen. Kun liuoksen lämpötila on 20–30 °C, syövytysreaktio etenee hitaasti, ja piin altistus höyrylle voi kestää jopa 30 minuuttia ilman pisaroiden tiivistymistä. Noin 40 °C:n lämpötilassa saadaan tasaisia huokoisia kerroksia 2–20 minuutin altistusajalla. Yli 20 minuutin altistus voi johtaa pisaroiden tiivistymiseen ja kerroksen vaurioitumiseen. Yli 60 °C:n lämpötilassa altistusaika täytyy rajoittaa kahteen minuuttiin, sillä tiivistyvät pisarat voivat nopeasti tuhota muodostuneen huokoisen kerroksen [19].

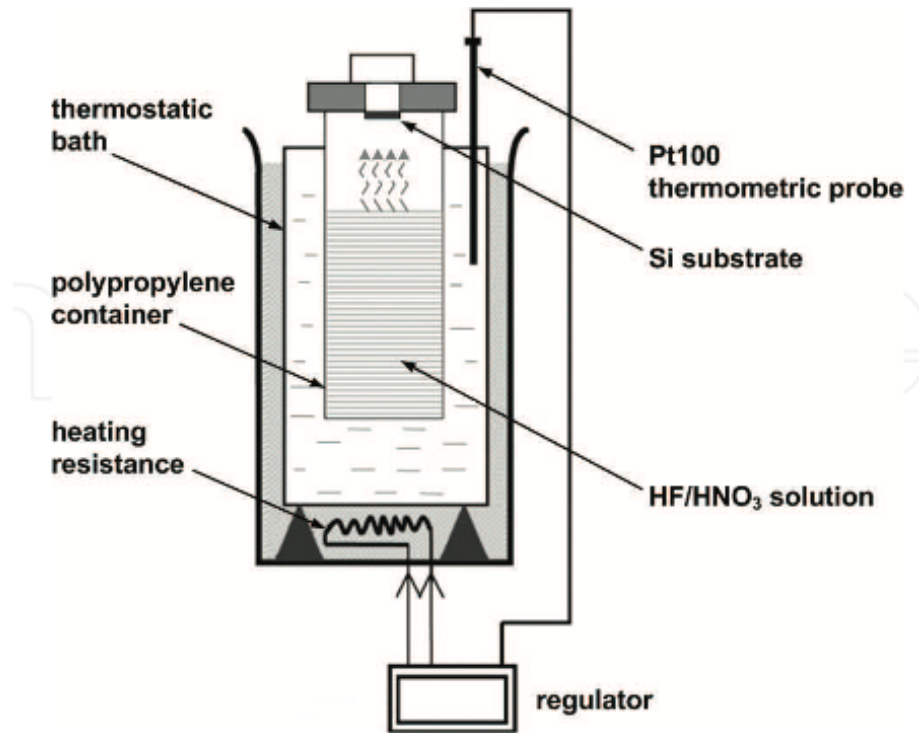


Kuva 4. SEM-kuvat kahdella HNO_3 / HF - tilavuussuhteella ja eri lämpötiloissa. a) 1:2, huoneenlämpötilassa, b) 1:8, 40°C . c) $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$:n rakenne kuvattuna ylhäältä päin [8]

Liuenneen piin määrä riippuu HNO_3 / HF -suhteesta, ja syövytyksessä voidaan erottaa kolme eri vaihetta. Alkuvaiheessa piin liukenemisnopeus kasvaa jyrkästi HF-pitoisuuden kasvaessa. Tietyn syövytysajan jälkeen muodostuu tiivis kalvo, jonka liukeneminen laimeisiin HF-liuoksiin on hidasta. Kun HNO_3 / HF -suhde ylittää 1:4,5 huokoisen piin muodostuminen siirtyy kohti luminesenssia omaavan fluorosilikaattikerroksen syntyä [8].

Kuvassa 5 on esitettyä eräs höyrösyövytyksessä käytetty koelaitteisto. Laitteisto koostuu polypropeenisäiliöstä, joka on asetettuna termostaattiseen hauteeseen,

jonka lämpötilaa ohjataan Pt100 -lämpöanturilla. Itse pii sijaitsee 2.5 cm:n korkeudella HNO_3/HF liuksesta. Liuoksen kyllästyessä muodostuu sumu, joka johtaa pisaroiden ilmaantumisen piin pinnalle, jotka aiheuttavat piin syövytyksen. [19]



Kuva 5. Höyrösyövytyksessä käytetty laitteisto. [19]

Menetelmänä höyrösyövytys on edullinen ja mahdollistaa paksujen huokoisten piikerrosten valmistamisen [19]. CVE-tekniikkaa voidaan käyttää muun muassa välivaiheena piinanopilareiden ohentamisessa ja pintojen tasoittamisen hallintamisessa sekä pinnan heijastavuuden tehokkaassa vähentämisessä ja pienemmän vähemmistökantajien diffuusiopituuden parantamisessa pihin perustuvissa aurinkokennoissa [8].

3 Piin nanorakenteet

Yksi lupaavimmista nanokiteisistä materiaaleista on nanorakenteinen pii, jonka ominaisuudet riippuvat vahvasti valmistusmenetelmästä ja -olosuhteista. Nanorakenteinen pii erottuu muista nanomateriaaleista yksinkertaisen valmistusprosessinsa sekä monipuolisten sähköisten ja optisten ominaisuuksiensa ansiosta. [20]

Piipohjaisia nanorakenteita voidaan hyödyntää laajasti muun muassa elektronikkateollisuudessa sekä biologian ja biolääketieteen sovelluksissa, kuten biosensoreissa ja lääkeannostelujärjestelmissä [14]. Esimerkkejä nanorakenteisesta piistä ovat muun muassa nanolangat, nanopilarit ja nanoneulat. Tässä osiossa tarkastelemme näitä rakenteita tarkemmin.

3.1 Nanolangat

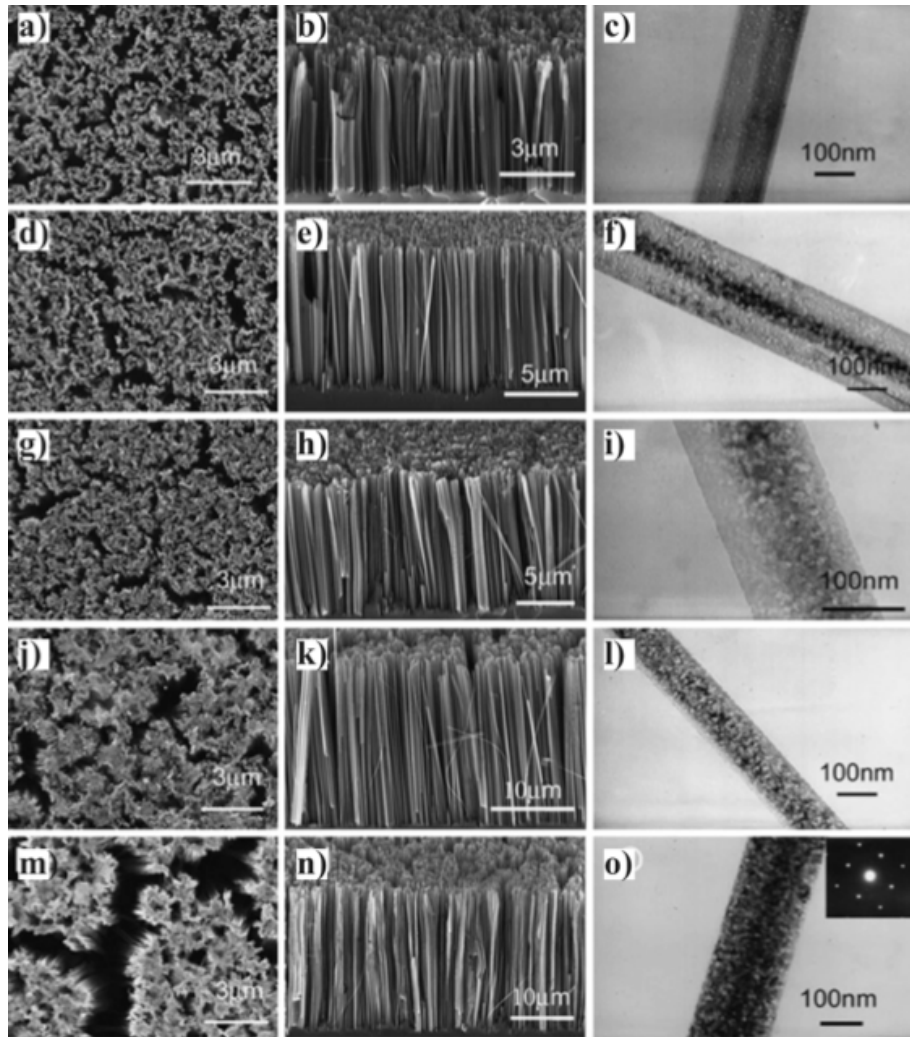
Piinanolangat ovat rakenteita, joiden halkaisija vaihtelee noin 2–200 nanometrin välillä. Tutkimuksissa on havaittu, että nanolangat voivat esiintyä useissa eri muodoissa, kuten pyöreinä, suorakulmaisina tai kolmionmuotoisina rakenteina. Piinanolankoja voidaan valmistaa esimerkiksi metalliavusteisen kemiallisen syövytyksen (MACE) avulla HNO_3/HF -liuoksessa. Nanolankojen valmistus MACE:n avulla on yksinkertainen sekä edullinen prosessi, joka ei vaadi monimutkaisia laitteita tai menetelmiä. [21]

MACE-menetelmällä muodostettujen piinanolankojen morfologiaan sekä ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa käytetyn syövytysaineen tyypillä ja konsentraatiolla. Kasvattamalla syövytysaineen konsentraatiota voidaan lisätä piinanolankojen muotosuhdetta ja vaihtamalla syövytysainetta voidaan vaikuttaa piinanolankojen pintakemiaan. Myös syövytyksen kestolla on vaikutusta piinanolankojen ominaisuuksiin, kuten pituuteen ja muotosuhteeseen. Mitä pidempi syövytysaika on, sitä korkeampia piinanolankoja on huomattu muodostuvan. Syövytysnopeuteen sekä morfologiaan vaikuttaa lämpötila. Matalampi lämpötila aiheuttaa hitaamman ja korkeam-

pi lämpötila nopeamman syövytysnopeuden. Piinanolankojen halkaisijat pienenevät lämpötilan laskiessa ja kasvavat lämpötilan noustessa. [22].

Metallikatalyytin on huomattu vaikuttavan piinanolankojen morfologiaan sekä ominaisuuksiin. Halkaisija, pituus sekä muotosuhde voivat vaihdella käytetyn metallikatalyytin mukaan. Myös metallikatalyyttikerroksen paksuus vaikuttaa piinanolankojen ominaisuuksiin. Kasvattamalla kerroksen paksuutta voidaan muodostaa piinanolankoja, joilla on suurempi halkaisija ja korkeampi muotosuhde. [22]

Piinanolankojen valmistuksen yksi tavoitteista on minimoida saapuvan valon heijastuminen ja maksimoida absorptio. Hyvä heijastuksenestokyky on kiinnittänyt suurta huomiota, sillä aurinkokennojen merkittävin energiahäviötä aiheuttava mekanismi on optinen heijastus. Havainnot ovat osoittaneet, että piialustalle muodostuneet nanolangan rakenteet näyttävät mustilta verrattaessa pelkkään piikiekkoon, vähentäen heijastusta [21]. Kuvassa 6 on esitettyä huokoisen piin eri morfologioita, kun näitä on syövytetty eri H_2O_2 -pitoisuuksilla.



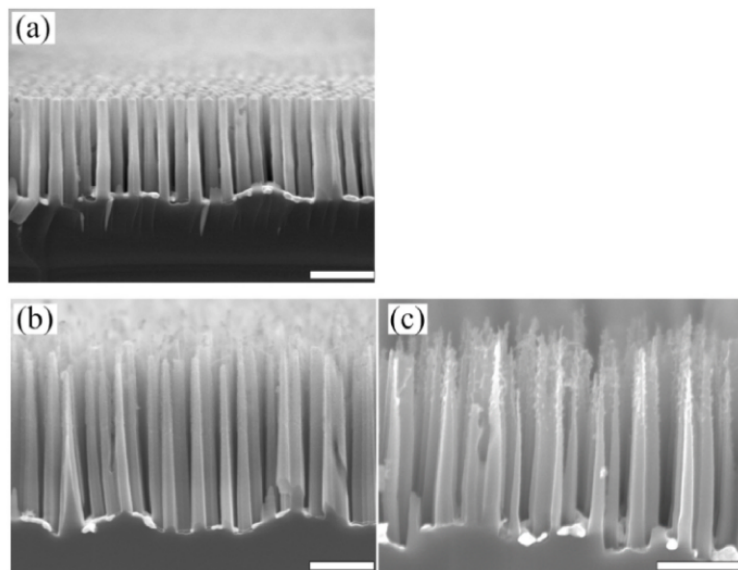
Kuva 6. SEM- ja TEM- kuvia huokoisen piin eri morfologioista, joita on syövytetty eri H_2O_2 -pitoisuuksilla. a–c) 0.1 M H_2O_2 , d–f) 0.2 M H_2O_2 , g–i) 0.3 H_2O_2 , j–l) 0.4 M H_2O_2 , m–o) 0.5 M H_2O_2 [23].

3.2 Nanopilarit

Piin nanopilarit ovat huokoisia nanorakenteita, joiden koko on satojen nanometrien luokkaa ja huokoisuus yhden nanometrin luokkaa [24]. Nanopilarit tarjoavat monipuolisia käyttömahdollisuuksia monissa sovelluksissa, kuten aurinkokennoissa, litiumakuissa sekä toiminnallisten mikro- ja nanolaitteiden valmistuksessa. Piinonopilareiden valmistuksessa voidaan käyttää useita litografiatekniikoita, kuten elektronisädelitografiaa, laserinterferenssilitografiaa sekä näiden yhdistelmää reaktiiviseen ionisyövytykseen (RIE, *reactive ion etching*). Nämä tekniikat ovat suhteellisen kal-

liita ja teknisesti monimutkaisia. Kehityksen alla on ollut uusia edullisempia valmistusmenetelmiä. Esimerkiksi metalliavusteisen kemiallisen syövytyksen sekä litografisen menetelmän avulla on onnistuttu valmistamaan piipilareita, jotka ovat muita menetelmiä halvempia. Piinanopilareiden eri pituiset halkaijat saadaan aikaan säätelämällä syövytysaikaa. Kun syövytysaikaa kasvatetaan 15 minuutista 60 minuuttiin, piinanopilarit muuttuvat epätasaisiksi. Sovelluksissa, joissa tarvitaan homogeenisia piinanopilareita, tulee käyttää alle 15 minuutin syövytysaikaa. Kuvassa 7 on esitettyä piinanopilareita eri syövytysajoilla. [25]

Huokoiset piinanopilarirakenteet vähentävät heijastavuutta noin kaksikertaisesti 30 minuutin syövytyksellä ja lähes viisinkertaisesti 60–90 minuutin syövytyksellä verrattaessa ehjään, kiteiseen piihin. Pidempien pilareiden heijastavuus on alle 10 % näkyvällä/lähi-infrapuna-alueella. Nanopilareilla on huomattu olevan myös superhydrofobisia ominaisuuksia. Nanorakenteiden korkeuden kasvattaminen kasvattaa veden kontaktikulmaa eli korkeuden nostaminen lisää nesteen alle jäävän ilman määrää, ja vain pienet osat nanopilareiden yläosassa altistuvat nesteelle. Hydrofobisuus on hyödyllinen ominaisuus esimerkiksi erilaisissa biosensoreissa sekä *lab-on-chip* laitteissa. Heijastavuuden vähentämisen sekä hydrofobisten ominaisuuksien lisäksi huokoiset piinanopilarit ovat fotoluminoivia rakenteita. [24]



Kuva 7. SEM-kuvia piinanopilareista eri syövytysajoilla: a) 15 min, b) 30 min ja c) 60 min [25].

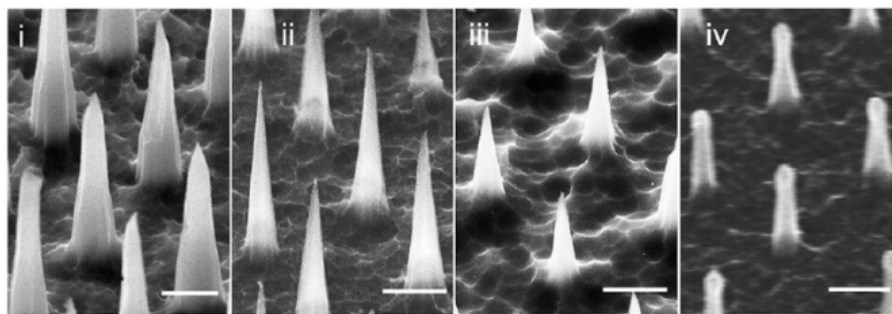
3.3 Nanoneulat

Nanoneulat ovat korkean kuvasuhteen ja nanoskaalan materiaaleja, jotka voidaan luokitella kiinteisiin, huokoisiin ja onttoihin neuloihin [26]. Nanoneuloja käytetään laajasti esimerkiksi lääkeaineiden annostelussa sekä biosensoreissa. Piinanoneulujen, kuten kuvassa 8 esitettyjen, etuja verrattuna muihin puolijohdeneuloihin ovat huokoisen rakenteen suuri kapasiteetti, joka mahdollistaa suurten aineannosten toimituksen ja keräämisen [8].

Nanoneulujen valmistukseen on kehitetty useita eri menetelmiä, kuten kemiallinen kaasufaasipinnoitus (CVD), reaktiivinen ionisyövytys (RIE) sekä metalliavusteinen kemiallinen syövytys (MACE). [26] Metallivusteinen kemiallinen syövytys mahdollistaa nanoneulujen muodostamisen nanolangoista tai suoraan piisubstraa-tista. Hapettimen pitoisuuden sekä syövytyslämpötilan avulla voidaan tarkasti säätää neulujen huokoisuutta, huokoskokoa sekä kiteistä suuntautumista. Muuttamalla hapettimen pitoisuutta ajan kuluessa, piineulan huokoisuutta voidaan säädellä sen korkeussuunnassa, jolloin saadaan aikaan neuloja, jotka koostuvat osista joilla on

erilainen huokoisuus. Huokoisen piin suuren ominaispinta-alan sekä biohajoavuuden takia huokoiset piinanoneulat ovat hyödyllisiä esimerkiksi biolääketieteellisissä soveluksissa, joissa tarvitaan pitkäkestoista vapautumista, suurten kuormien kuljetusta sekä biosopivuutta. [27]

Lääkkeen latausmekanismit riippuvat pääasiassa nanoneulan rakenteesta. Huokoiset, ontot ja kiinteät neulat soveltuvat erilaisiin latausmekanismeihin, mikä johtaa erilaisiin lääkeaineiden vapautumismalleihin. Huokoiset piinanoneulat soveltuvat lääkkeiden lataamiseen, sillä niillä on suuri pinta-ala sekä huokostilavuus. Suurempi pinta-ala parantaa hyötykuorman tiheyttä useita kertaluokkia kiinteisiin rakenteisiin verrattuna. MACE:n parametrien kuten lämpötilan ja konsentraation hallinta mahdollistaa neulojen huokoisuuden ja huokoskoon hallinnan laajalla alueella, mikä vaikuttaa niiden biohajoamiskinetiikkaan sekä molekyylien ja nanopartikkelien lataus- ja vapautumiskinetiikkaan. Biohajoaminen on nopeampaa huokoisemmilla materiaaleilla, mikä johtaa lääkeaineiden nopeampaan vapautumiseen. Huokoinen rakenne myös mahdollistaa useiden lääkkeiden lataamisen samanaikaisesti [27].



Kuva 8. Pyyhkäisyelektronimikroskooppilla otettuja kuvia nanoneuloista [28].

4 Käyttökohteet

Yksi nykyajan ongelmista on luotettavan ja edullisen energian puute. Viime vuosikymmeninä fossiilisten polttoaineiden käyttö on lisääntynyt runsaasti, mikä on johtanut energiatarpeen nousuun. Tämän seurauksena uusiutuvat energialähteet,

kuten aurinko sekä tuulivoima, ovat tulleet tavallisemmiksi keinoiksi vähentää fossiilisten polttoaineiden aiheuttamia saasteita sekä kasvavaa energiantarvetta [22]. Pii on vallitseva puolijohdemateriaali nykyisissä energia- ja elektroniikkalaitteissa runsaan saatavuuden, korkean stabiilisuuden, säädettävien sähköisten ominaisuuksien sekä erinomaisen valosähköisen käyttäytymisen ansiosta. Piin ainutlaatuisilla sekä laajoilla ominaisuuksilla on paljon mahdollisuuksia eri alojen sovelluksissa. Litiumakut, superkondensaattorit, fotodetektorit sekä aurinkokennot kuuluvat näihin sovelluksiin, joihin piitä voidaan potentiaalisesti käyttää [29]. Esimerkiksi piinanolangat ovat herättäneet kiinnostusta energian varastointisovelluksissa niiden korkean ominaispinta-alan, suuren kapasiteetin ja hyvän sähkökemiallisen suorituskyvyn ansiosta [22].

Piipohjaiset aurinkokennot ovat olleet jo pitkään käytössä aurinkoenergian muuntamisessa, sillä pii soveltuu hyvin ultraviolettisäteilyn absorptioon. Verrattuna tavallisesti aurinkokennoissa käytettyyn bulkipiihin, piinanolangat tarjoavat useita etuja, joita voidaan soveltaa aurinkokennoissa aurinkoenergian muuntamiseen. Piinanolangat vuorovaikuttavat valon kanssa erityisellä tavalla, koska niiden halkaisija on samassa kokoluokassa kuin valon aallonpituus. Tämä aiheuttaa valon resonanssia, eli tiettyjen aallonpituuksien vahvistumista, jolloin eri kokoiset nanolangat voivat heijastaa eri värejä valkoisessa valossa. Teoreettisissa tutkimuksissa on havaittu, että yksittäiset nanolangat voivat sirottaa ja absorboida valoa huomattavasti suuremmalta alueelta kuin niiden oma fyysinen koko antaisi olettaa. Esimerkiksi sirontatehokkuus voi ylittää jopa 900 % ja absorptio 400 %, mikä kertoo niiden poikkeuksellisesta kyvystä vangita valoa. Tämä tekee nanolangoista lupaavia materiaaleja aurinkokennoihin, sillä ne mahdollistavat tehokkaan valon keruun pienellä materiaalimäärällä. [29]

Litiumioniakut ovat laajasti käytössä energiavarastoina niiden korkean energiatiheyden, erinomaisen nopeuden sekä parantuneen turvallisuuden ja vakaan toiminnan

ansiosta. Litiumioniakut ovat monipuolisesti käytössä autoteollisuudessa ja elektro- niikkateollisuudessa, ja niillä on kasvava rooli myös sähköverkon energiavarastoinnis- sa Grafiitti on yleisesti käytetty anodi litiumakuissa, mutta alhaisen ominaiskapasi- teetin vuoksi grafiittipohjaiset litiumakut eivät riitä vastaamaan jatkuvasti kasvavan sähkönkulutuksen tarpeeseen [22]. Litiumakuissa piin on huomattu olevan lupaavam- pi anodimateriaali kuin grafiitti, sillä sen litiumkapasiteetti on yli kymmenen kertaa suurempi kuin grafiitin [13]. Piinanolankoja voidaan käyttää litiumakuissa anodina, sillä piinanolangoilla on suuri pinta-ala, joka mahdollistaa nopean akun latauksen ja purkauksen, mikä parantaa syklinkestoa. Litiumakkujen sähkönjohtavuutta voidaan puolestaan parantaa käyttämällä seostettua piitä [22].

Nanoteknologian nopea kehitys ja uusien bionanomateriaalien kehittäminen ovat avanneet merkittäviä mahdollisuuksia muun muassa kohdennettuun lääkeannoste- luun, kehittyneisiin kemiallisiin ja biologisiin sensoreihin sekä uusiin biohavainnoi- tiin soveltuviin varjoaineisiin. Alkuainemuotoisen piin hyvä biologinen yhteensopi- vuus sekä kehittyneet piin nanokoneistustekniikat ovat mahdollistaneet piipohjaisten bionanomateriaalien ja -laitteiden hyödyntämisen näissä sovelluksissa. Esimerkiksi huokoiset piinanopartikkelit ovat osoittautuneet vahvoiksi kilpailijoiksi liposomaa- lisille, polymeerisille ja metallisille nanohiukkasille elimistön sisäisessä lääkeannos- telussa. Niiden suuri lääkeainelastin kantokyky ja biohajoavuus tekevät niistä erin- omaisia kuljettimia sekä fotoluminesoivia varjoaineita biohavainnointiin. [14]

MACE:n avulla voidaan valmistaa huokoisia terapeuttisia lääkeannosteluvälinei- tä, joiden koko ja muoto ovat tarkasti hallittavissa. Tämä on tärkeää, sillä nanopar- tikkeliä koko ja muoto vaikuttavat suoraan niiden kulkeutumiseen verenkierrassa, kertymiseen elimistön eri osiin sekä solunsisäisten mekanismien aktivoitumiseen, jot- ka perustuvat solujen ja nanopartikkeliä väliseen vuorovaikutukseen. Sähkökemial- liset sensorit ovat laajassa käytössä lääketieteessä niiden korkean herkkyyden, kan- nettavuuden ja suhteellisen edullisen valmistuksen ansiosta. Piin nanolangat, joil-

la on suuri ominaispinta-ala ja hyvä sähköinen johtavuus, soveltuvat erinomaisesti sähkökemiallisten sensorien perusmateriaaliksi. [14]

Pienten molekyylien varmentava sekä kvantitatiivinen analyysi on farmakologiassa sekä oikeuslääketieteessä suurena kiinnostuksen kohteena, koska useimpien synteettisten huumeiden molekyylipaino on alle 500 Da. Metadoni on synteettinen opioidi, jota käytetään opioidiriippuvuuden hoitoon, esimerkiksi heroiiniriippuvaisilla. Opioidiriippuvaisilla on lisääntynyt kipuherkkyys sekä voimakkaita vieroitusoireita, mikä johtaa siihen, että moni riippuvaisista keskeyttää vieroitushoidot. Metadoni-ylläpitohoito vähentää narkoottisten aineiden himoa ja estää opioideihin liittyvät euforiset vaikutukset sekä vähentää riippuvaisten epämukavuutta. Metadonipitoisuuden veressä tulee olla 150–600 ng/ml, jotta hoito olisi tehokas. Tämän terapeuttiläpitoisuuden tarkka seuraaminen edellyttää herkkää ja luotettavaa analyysimenetelmää metadonipitoisuuksien määrittämiseksi biologisista näytteistä [30].

Laserdesorptio-ionisaatiomassaspektrometriaa (SALDI-MS, *surface-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry*) voidaan käyttää analyyttien, kuten peptidien, proteiinien, polymeerien sekä pienten lääkemolekyylien, kuten metadonin analysoimiseen. SALDI-MS:ää varten on tutkittu useita eri pintoja, kuten grafiittia, hiilinanoputkia sekä nanorakenteista piitä. Huokoista piitä on käytetty onnistuneesti SALDI-MS-substraattina. Huokoinen pii sopii substraatiksi sen erityisten ominaisuuksien vuoksi, kuten korkean ominaispinta-alan, joka mahdollistaa suurten analyttimäärien sitoutumisen huokoiseen kerrokseen sekä suuren absorptio-vaikutusalan, mikä helpottaa lasernenergian siirtymistä tutkittavaan yhdisteeseen. Huokoisen piin ohella myös muita piipohjaisia rakenteita, kuten MACE-menetelmällä valmistettuja piinanolankoja ja piinanopilareita, on hyödynnetty SALDI-MS-substraatteina. Esimerkiksi piinanopilarien avulla on onnistuttu havaitsemaan metadonia syljestä, veri-plasmasta ja virtsasta. [30]

5 Yhteenveto

Piitä voidaan syövyttää sähköttömästi eli ilman ulkoista virtalähdettä usealla eri menetelmällä. Näitä menetelmiä ovat esimerkiksi kemiallinen syövytys, metalliavusteinen kemiallinen syövytys sekä höyrösyövytys. Näiden menetelmien avulla voidaan valmistaa erilaisia piin nanorakenteita, kuten huokoista piitä, nanolankoja, nanopilareita sekä nanoneuloja. Nämä rakenteet tarjoavat parempia ominaisuuksia, kuten suuremman pinta-alan, säädettävät sähköiset ja optiset ominaisuudet, verrattaessa bulkkipiihin. Nanorakenteita muodostettaessa erilaiset parametrit, kuten lämpötila, altistus aika sekä syövytysliuoksen konsentraatio vaikuttavat nanorakenteiden lopullisiin ominaisuuksiin. Piin sähköttömän syövytyksen menetelmillä on useita etuja verrattuna muihin piin nanorakenteiden valmistusmenetelmiin. Sähköttömän syövytyksen menetelmät ovat suhteellisen yksinkertaisia, kustannustehokkaita eivätkä ne vaadi monimutkaista laitteistoa tai ulkoista virtalähdettä.

Piin sähköttömällä syövytyksellä voidaan tehokkaasti valmistaa erilaisia nanorakenteita, joilla on laajoja mahdollisuuksia elektroniikkateollisuudessa, lääketieteessä sekä uusiutuvan energian ratkaisuihin. Esimerkiksi aurinkokennoissa nanorakenteinen pii parantaa valon absorptiota ja vähentää heijastusta, kun taas litiumionikuissa se voi lisätä energiatiheyttä ja pidentää akun käyttöikää. Lääketieteellisissä sovelluksissa piinanorakenteet soveltuvat muun muassa kohdennettuun lääkeannosteluun ja biologisten molekyylien tunnistamiseen niiden bioyhteensopivuuden ja laajan ominaispinta-alan ansiosta. Sähköttömän syövytyksen tarjoamat mahdollisuudet tukevat kehitystä useilla teknologian ja lääketieteen aloilla sekä edistävät kestävien ja tehokkaiden materiaalien käyttöä tulevaisuuden sovelluksissa.

Viitteet

- [1] F. Karbassian, kirjassa *Porosity - Process, Technologies and Applications*, toimittanut T. H. Ghrib (InTech, 2018).
- [2] E. Xifré Pérez, *Design, fabrication and characterization of porous silicon multilayer optical devices* (Universitat Rovira i VirgiliTarragona, 2007), oCLC: 804301942.
- [3] D. Jung, S. G. Cho, T. Moon ja H. Sohn, *Electronic Materials Letters* **12**, 17 (2016).
- [4] H. A. Santos, E. Mäkilä, A. Airaksinen, L. Bimbo ja J. Hirvonen, *Nanomedicine* **9**, 535 (2014).
- [5] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol ja K. S. Sing, *Pure and Applied Chemistry* **87**, 1051 (2015).
- [6] X. G. Zhang, *Journal of The Electrochemical Society* **151**, C69 (2004).
- [7] D. R. Turner, *Journal of The Electrochemical Society* **107**, 810 (1960).
- [8] *Handbook of Porous Silicon*, toimittanut L. Canham (Springer International PublishingCham, 2018).
- [9] Z. Huang, N. Geyer, P. Werner, J. De Boor ja U. Gösele, *Advanced Materials* **23**, 285 (2011).
- [10] K. W. Kolasinski, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **9**, 73 (2005).
- [11] K. W. Kolasinski, N. J. Gimbar, H. Yu, M. Aindow, E. Mäkilä ja J. Salonen, *Angewandte Chemie International Edition* **56**, 624 (2017).
- [12] D. Dimova-Malinovska, M. Sendova-Vassileva, N. Tzenov ja M. Kamenova, *Thin Solid Films* **297**, 9 (1997).
- [13] K. Jung ja J. Lee, *Micro and Nano Systems Letters* **12**, 27 (2024).
- [14] H. Alhmod, D. Brodoceanu, R. Elnathan, T. Kraus ja N. H. Voelcker, *Progress in Materials Science* **116**, 100636 (2021).
- [15] R. Bhujel, U. Rizal, A. Agarwal, B. S. Swain ja B. P. Swain, *Journal of Materials Engineering and Performance* **27**, 2655 (2018).
- [16] M. Saadoun, *Applied Surface Science* **210**, 240 (2003).
- [17] A. Jaballah, M. Saadoun, M. Hajji, H. Ezzaouia ja B. Bessaïs, *Applied Surface Science* **238**, 199 (2004).

- [18] A. Ben Jaballah, M. Hassen, M. Hajji, M. Saadoun, B. Bessais ja H. Ezzaouia, *physica status solidi (a)* **202**, 1606 (2005).
- [19] M. Saadoun, N. Mliki, H. Kaabi, K. Daoudi, B. Bessais, H. Ezzaouia ja R. Bennaceur, *Thin Solid Films* **405**, 29 (2002).
- [20] M. Melnichenko ja K. Svezhentsova, kirjassa *2020 IEEE 10th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)* (IEEE Sumy, Ukraine, 2020), pp. 01TFC01–1–01TFC01–4.
- [21] S. D. Hutagalung, M. M. Fadhali, R. A. Areshi ja F. D. Tan, *Nanoscale Research Letters* **12**, 425 (2017).
- [22] A. Mateen, A. J. Khan, Z. Zhou, A. Mujear, G. Farid, W. Yan, H. Li, J. Li ja Z. Bao, *ChemSusChem* **18**, e202400777 (2025).
- [23] L. Lin, S. Guo, X. Sun, J. Feng ja Y. Wang, *Nanoscale Research Letters* **5**, 1822 (2010).
- [24] B. Kiraly, S. Yang ja T. J. Huang, *Nanotechnology* **24**, 245704 (2013).
- [25] N. Van Minh, D. Van Hieu, P. Van Tuan, N. D. Dung ja C. Manh Hoang, *Materials Science in Semiconductor Processing* **142**, 106483 (2022).
- [26] C. Chiappini, Y. Chen, S. Aslanoglou, A. Mariano, V. Mollo, H. Mu, E. De Rosa, G. He, E. Tasciotti, X. Xie, F. Santoro, W. Zhao, N. H. Voelcker ja R. Elnathan, *Nature Protocols* **16**, 4539 (2021).
- [27] C. Chiappini ja C. Almeida, *Semiconducting Silicon Nanowires for Biomedical Applications* (Elsevier, 2014), pp. 144–167.
- [28] C. Wang, C. Gu, C. Popp, P. Vashisth, S. A. Mustfa, D. A. Martella, C. Spiteri, S. McLennan, N. Sun, M. Riddle, C. R. Eide, M. Parsons, J. Tolar, J. A. McGrath ja C. Chiappini, *ACS Nano* **18**, 14938 (2024).
- [29] B. Zhang, J. Jie, X. Zhang, X. Ou ja X. Zhang, *ACS Applied Materials & Interfaces* **9**, 34527 (2017).
- [30] H. Z. Alhmoud, T. M. Guinan, R. Elnathan, H. Kobus ja N. H. Voelcker, *The Analyst* **139**, 5999 (2014).