

Uudet aerogeelipohjaiset tutkahäivemateriaalit

Aalto-yliopisto, Elektroniikan ja nanotekniikan laitos, Micronova

Petri Mustonen, Oskari Kuittinen, Linfan Cui (Aalto CHEM),
Prof. Harri Lipsanen



Aalto-yliopisto
Aalto-universitetet
Aalto University

1.2 – 31.3.2023, Matine-rahoitus 73 327 €

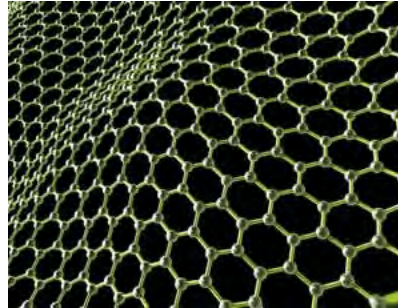
2023.11.16

Sisältö

- Tavoite
- Taustaa
- Aerogeelit
- Tutkimusmenetelmät
- Tulokset
 - Grafeeni
 - MXene
 - ALD-materiaalit
- Yhteenveto



aerogeeli
(piidioksidi)



grafeeni
(atomikerroksen
paksuinen hiilikide)

Tavoite

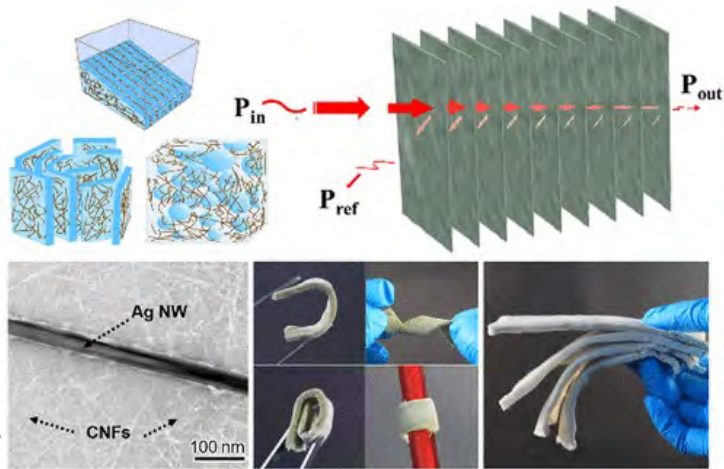
- Kehitetään ja tutkitaan kevyitä, tutkasäteilyä absorboivia materiaaleja (RAM) taajuusalueelle 8-18 GHz (X- ja Ku-alue)
- Kaupallinen aerogeelimatto toimii alustana
- Tämän päälle/sisälle lisätään absorboiva kerros, esimerkiksi:
 - Kaasufaasikasvatettu (CVD) grafeeni
 - Nestemäisesti kasvatettu MXene (Ti_3C_2)
 - Atomikerroskasvatettu (ALD) materiaali (rautaoksidi, TiN...)
- Mitataan materiaalien fysikaalisia ja RAM-ominaisuuksia

Taustaa 1

“**State-of-the art**”: Ultralight, Flexible, and Biomimetic Nanocellulose/Silver Nanowire Aerogels for Electromagnetic Interference Shielding,

ACS Nano 2020, 14, 3, 2927–2938, Z. Zheng et al. from EMPA (CH)

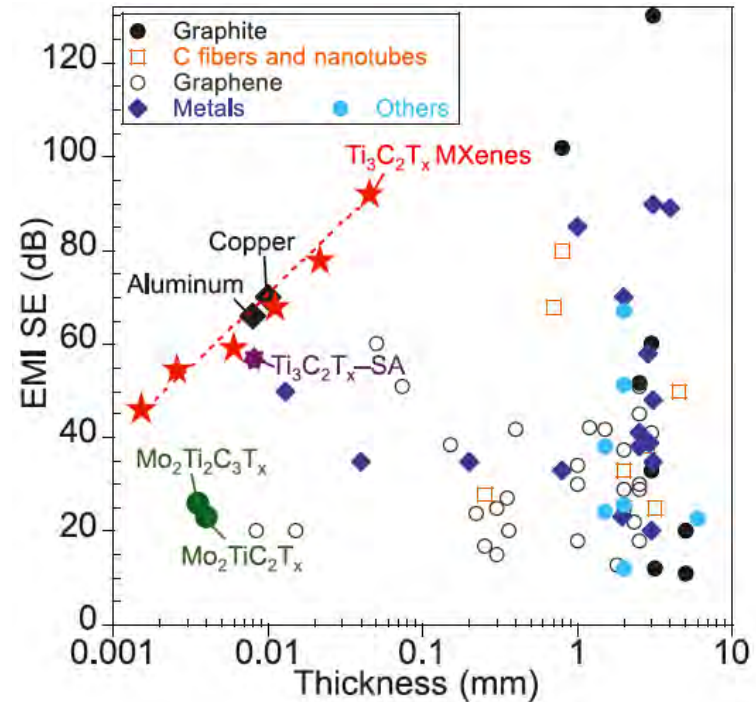
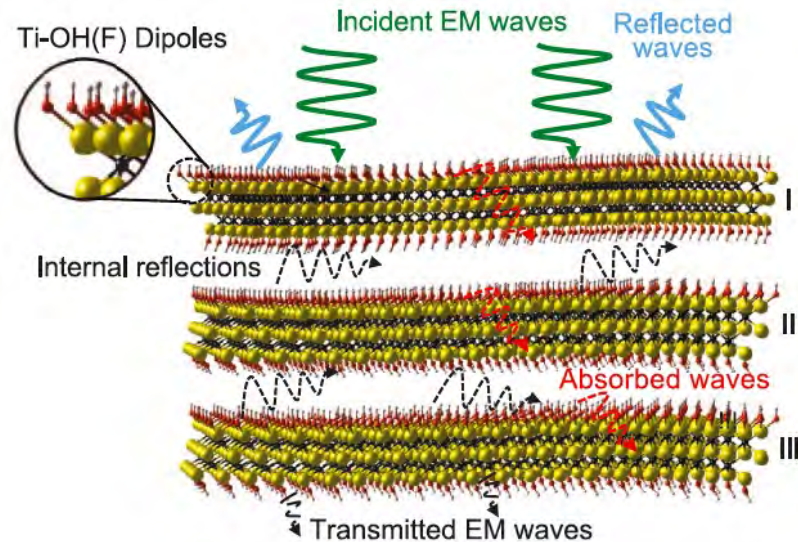
- Ultralight and highly flexible biopolymer aerogels, composed of biomimetic cellular microstructures formed from cellulose nanofibers and silver nanowires, are assembled via a convenient and facile freeze-casting method.



Very high EMI shielding effectiveness (SE), which exceeds 70 or 40 dB in the X-band while the density is merely 6.2 or 1.7 mg/cm³, respectively.

Taustaa 2

Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes), Faisal Shahzad et al., Science 2016, 353, 6304 (from Korea & USA).

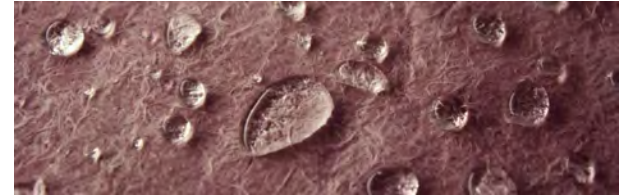


Aerogeeleistä

aerogeelein
erinomainen
eristävyys



- Vaaditaan mekaaninen lujuus ja lämmönkestävyys
- Korkea prosessilämpötila grafeenille ($>600^{\circ}\text{C}$), ALD ($<300^{\circ}\text{C}$)
- Aspen Aerogels Pyrogel® XTE
 - Max 650°C
 - Hyvin hydrofobinen
 - Pölynmuodostus
- Cabot Thermal Wrap™ TW600
 - Max 125°C
 - Hyvin hydrofobinen
 - “Käytännössä pölytön”



Tutkimusmenetelmät 1

Grafeenin CVD-kasvatus, Aixtron Black Magic BM6 (6", 150mm)

- Soveltuu grafeenin lisäksi hiilinanoputkimetsälle



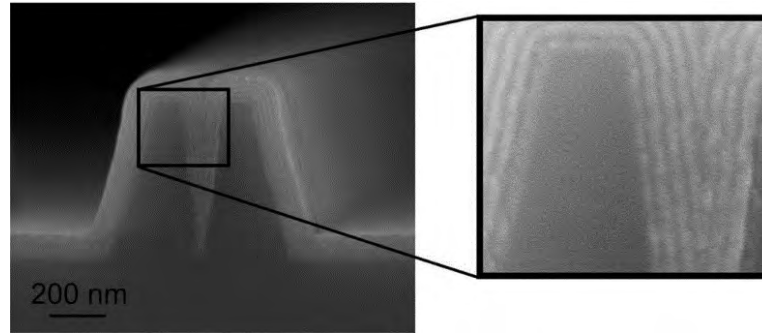
**Cold-wall RTP
Plasma**



Tutkimusmenetelmät 2

ALD (atomic layer deposition)

- Kaasufaasista, kerros kasvaa tasaisesti kaikille pinnoille (huokoinen aereogeeli)
- Micronovan puhdastilassa 3 laitetta (Beneq ja Picosun)
- Mutta, koska korkean lämpötilan aereogeeli ei ole sallittu puhdastilassa, ALD-päällystystä ei tehty



ALD-kerroksia valokanavassa



Beneq TFS 500 ALD-laite

Tutkimusmenetelmät 3

MXene-materiaalin ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) valmistus

- Aerogeelin käsittely happiplasmalla 20 min / 0.3 mbar hydrofobisen aerogeelin pintojen muuttamiseksi hydrofiiliseksi.
- Aerogeeli upotetaan valmistettuun MXene-vesiliuokseen (20 ml, pitoisuus 0.7 mg/ml tai 1.8 mg/ml). Sen jälkeen kuivaus (noin vrk ilmassa ja yön yli tyhjiöunissa).

MXenes are a unique family of two-dimensional (2D) transition metal carbides and/or nitrides with the formula $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$, where M is an early transition metal (e.g., Ti, Zr, V, Nb, Ta, or Mo) and X is carbon and/or nitrogen. Owing to the aqueous medium used during synthesis, MXene flakes are terminated with surface moieties (T_x), such as a mixture of $-\text{OH}$, $=\text{O}$, and $-\text{F}$.



Tutkimusmenetelmät 3

Mittauksista

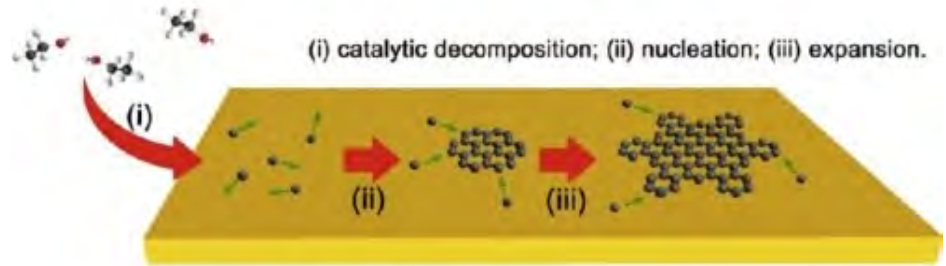
- Materiaalin ominaisuudet:
 - SEM
 - Optinen mikroskopia
 - Raman-mikroskopia
- RAM-ominaisuudet:
 - Laitoksen oma infra ja VTT
 - Heijastus ja läpäisy (8-18 GHz)



Tulokset: grafeeni

Kasvatuksen ongelma

- Aerogeelien lämpötilakestävyys on alle 650C.
- Perinteisesti tehdään katalyyttisen metallin päälle ~1000C lämpötiloissa.
 - Kupari, nikkeli, platina...
- Voidaan käyttää plasmaa tai mahdollisesti eri prekursoria (metaani -> asetyleeni).



Kasvatukset

- Noin 25 kasvatusta tehty.
 - 2/3 plasmalla, 1/3 termisesti asetyleenillä.
- Näytteiden koko ~ 5x5cm – 10x10cm.
 - Plasmalla 5x5cm, termisesti molempia.

Tulokset: kasvatus

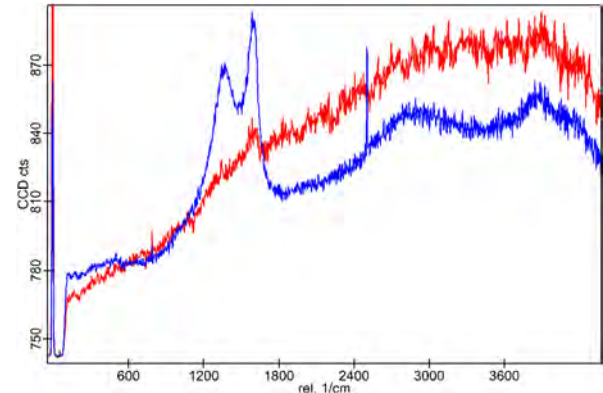
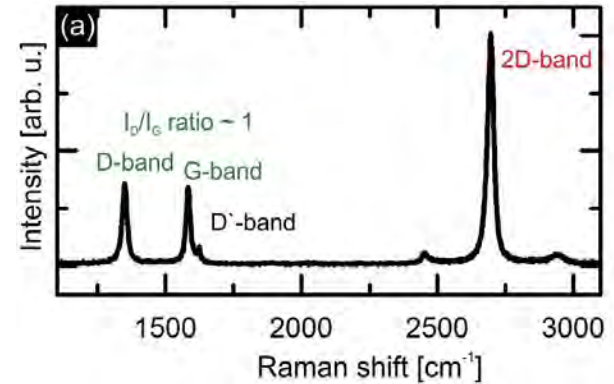
- Paikoittain kasvanut epämääräinen amorfisen grafeenin / hiilen kasvaminen.
- Plasmalla kasvu tapahtunut vain materiaalin aerogeelikappaleen pinnalle.
- Termisesti läpi lähes koko kappaleen.



Termisesti (vas.) ja plasmalla (oik.) kasvatettu tulos

Tulokset: kasvatus

- Paikoittain kasvanut epämääräinen amorfisen grafeenin / hiilen kasvaminen.
- Plasmalla kasvu tapahtunut vain materiaalin aerogeelikappaleen pinnalle.
- Termisesti läpi lähes koko kappaleen.
- Erittäin huonolaatuista.



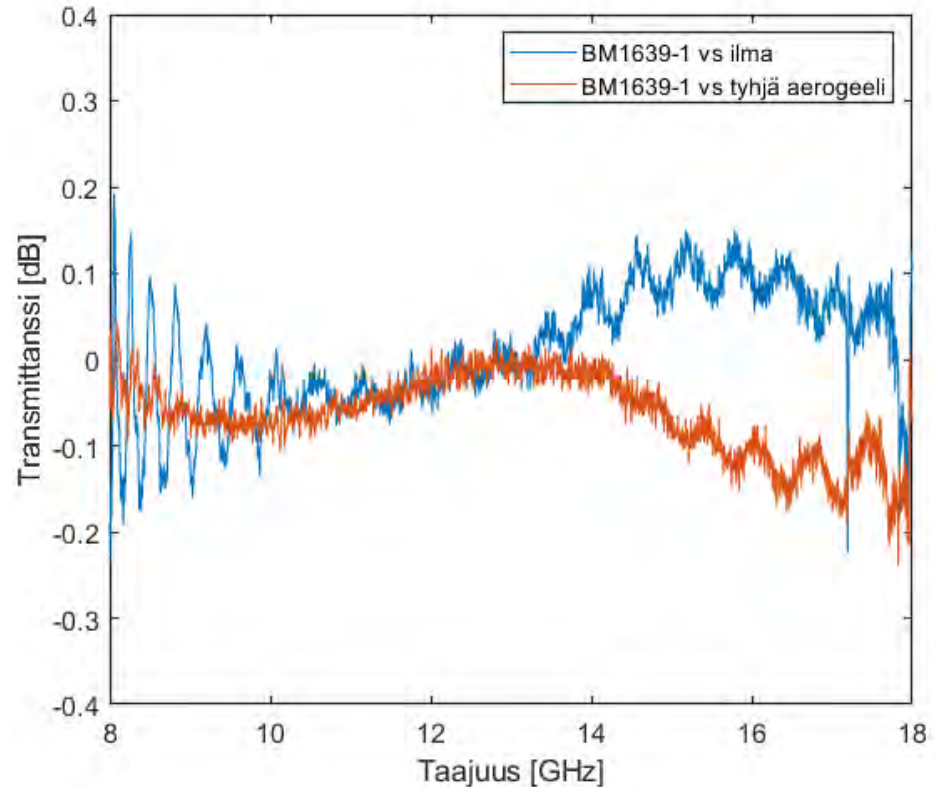
Tulokset: kasvatus

- Paikoittain kasvanut epämääräinen amorfisen grafeenin / hiilen kasvaminen.
- Plasmalla kasvu tapahtunut vain materiaalin aerogeelikappaleen pinnalle.
- Termisesti läpi lähes koko kappaleen.
- Erittäin huonolaatuista.



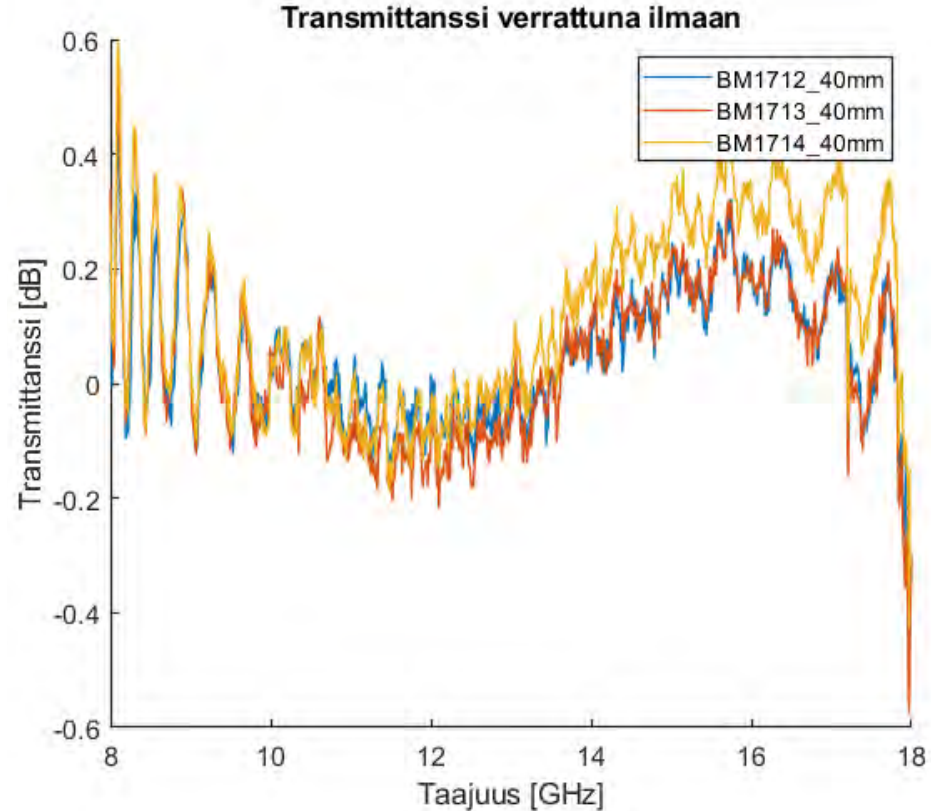
Tulokset: Transmittanssi, plasmakasvatus

- Ei käytännön vaikutusta läpäisyyn (absorptioon) kummallakaan kasvatustekniikalla.
- Kuvassa ero pelkkään aerogeeliin ilman kasvatusta ja ero ilmaan.
- Huom skaala.



Tulokset: Transmittanssi, terminen kasvatus

- Ei käytännön vaikutusta läpäisyyn (absorptioon) kummallakaan kasvatustekniikalla.
- Kuvassa kolmen eri näytteen ero pelkkään ilmaan.
- Huom skaala.



Tulokset: MXene

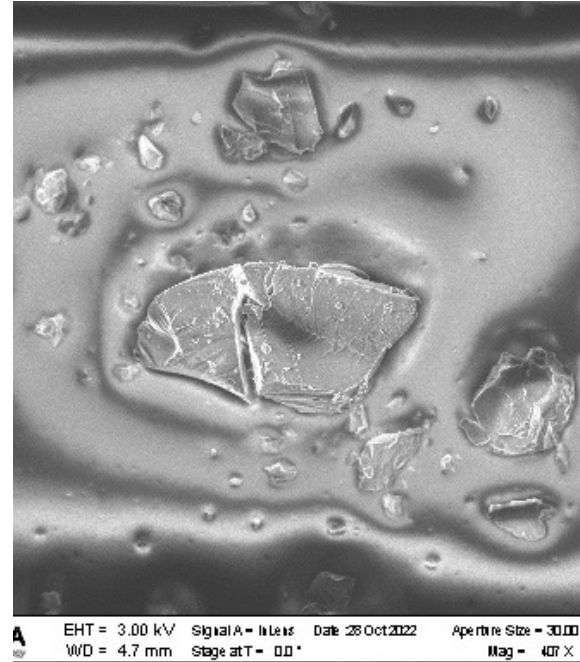
Tulokset: MXene

- MXene-peittävyys kohtuullista.
- Prosessissa käytetään plasmaa joten materiaali ei sisältä täysin peittynyt.



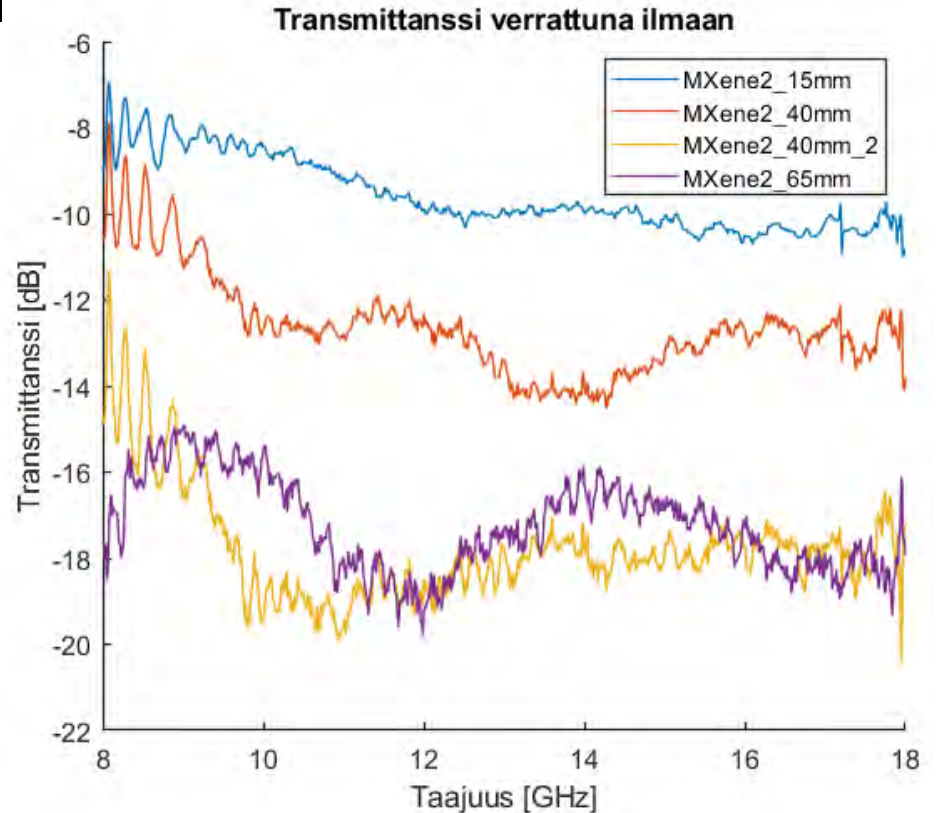
Tulokset: MXene

- MXene-peittävyys kohtuullista.
- Prosessissa käytetään plasmaa joten materiaali ei sisältä täysin peittynyt.



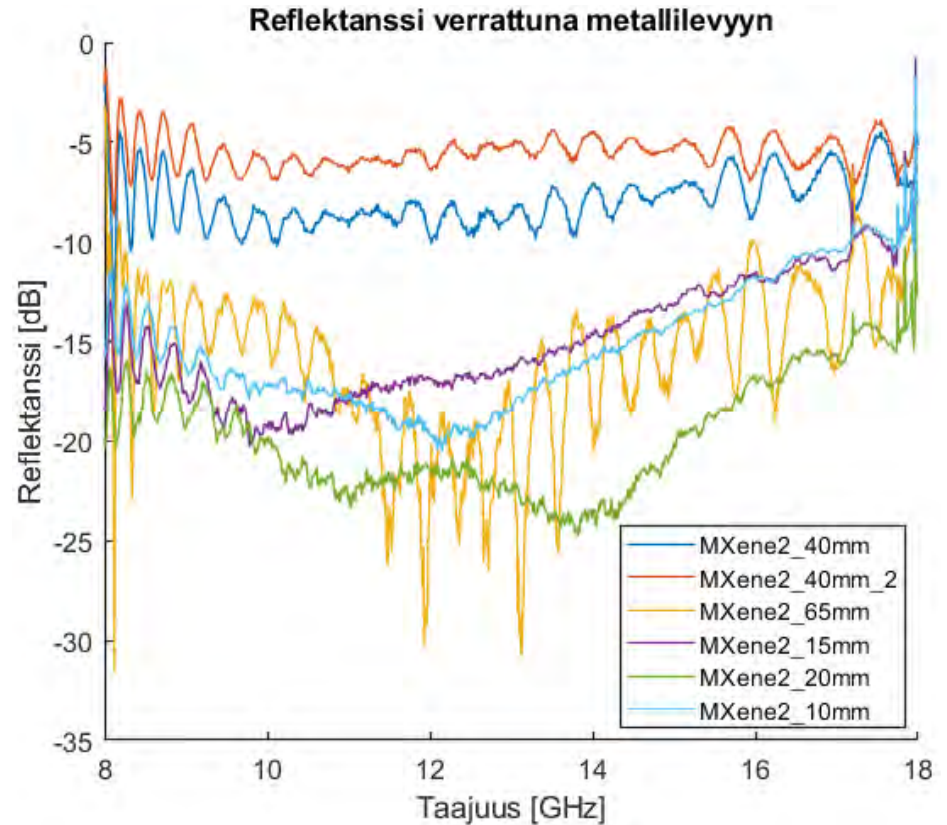
Tulokset: Transmittanssi

- Selvästi vähentää läpäisyä verrattuna ilmaan.
- Läpäisy riippuu hyvin paljon mittauskohdasta ja etäisyydestä.
- - 8 – 20 dB vaimentunut transmittanssi.



Tulokset: Reflektanssi

- Selvästi vähentää myös heijastusta verrattuna metallilevyyn.
- Heijastus riippuu hyvin paljon mittauskohdasta ja etäisyydestä.
- - 5 – 20 dB vaimentunut reflektanssi.
- Eli voidaan päätellä että materiaali toimii absorbaattorina.



Uusimmat tulokset: Mxene, peittyvyys

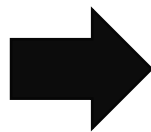
- MXene-peittävyys parempi.
- Prosessointia muutettu, plasma-ajot on tehty kaksi kertaa ja molemmat puolet erikseen.
- MXene määrää nostettu (1.8 -> 2.8 mg/ml).
- Kemiallisia käsittelyitä kokeiltu fluorivetyhapolla hydrofiilisyyden parantamiseksi. Ei toiminut, Piranha ehkä toimisi paremmin.



Näyte 1



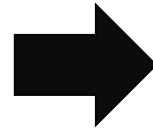
Tulokset: Uusi MXene, peittyvyysvertailu, S1



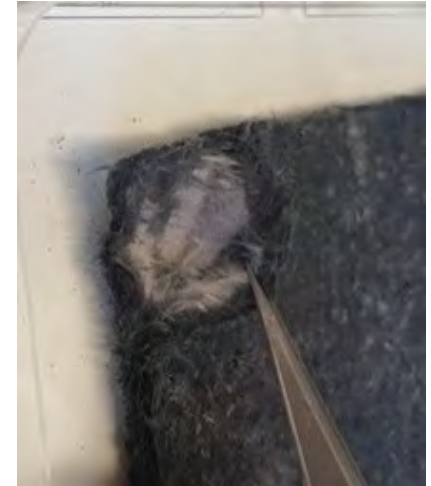
Näyte 1



Tulokset: Uusi MXene, peittyvyysvertailu, S2



Näyte 2



Tulokset: Mxene, materiaalin määrä

- Näyte 1: ~0.6g Ti_3C_2
- Näyte 2: ~0.15g Ti_3C_2
 - Toinen näyte yhdellä plasmaprosessilla ~0.12g

Näyte 1

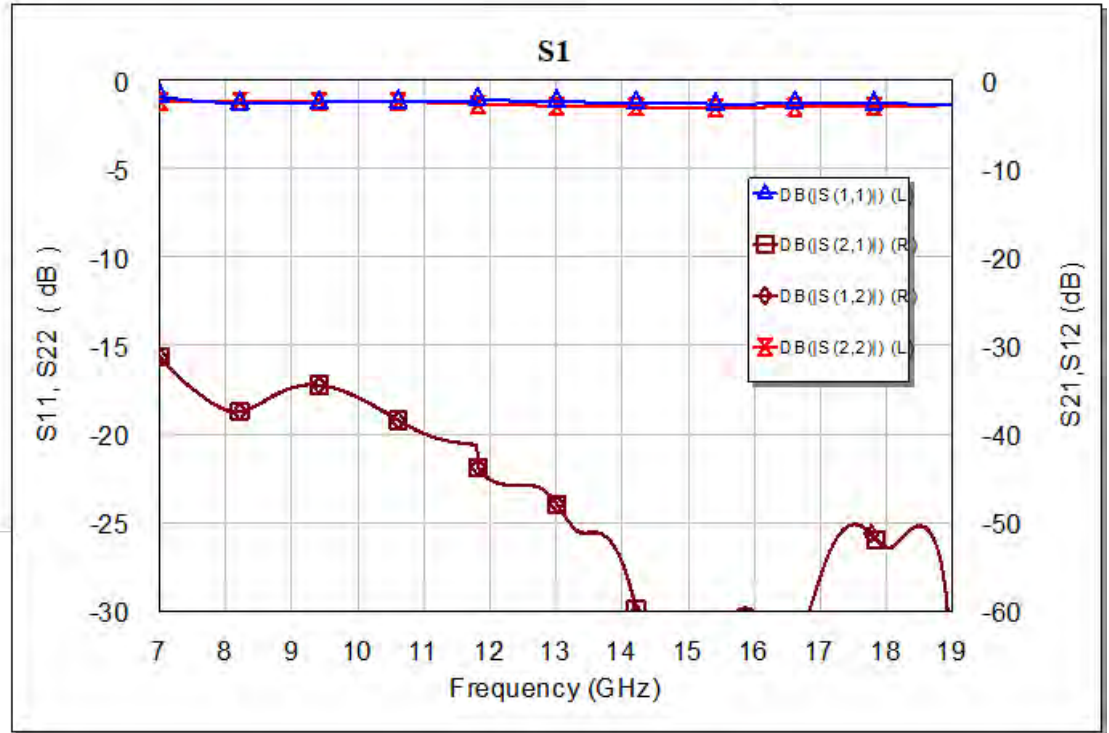


Näyte 2

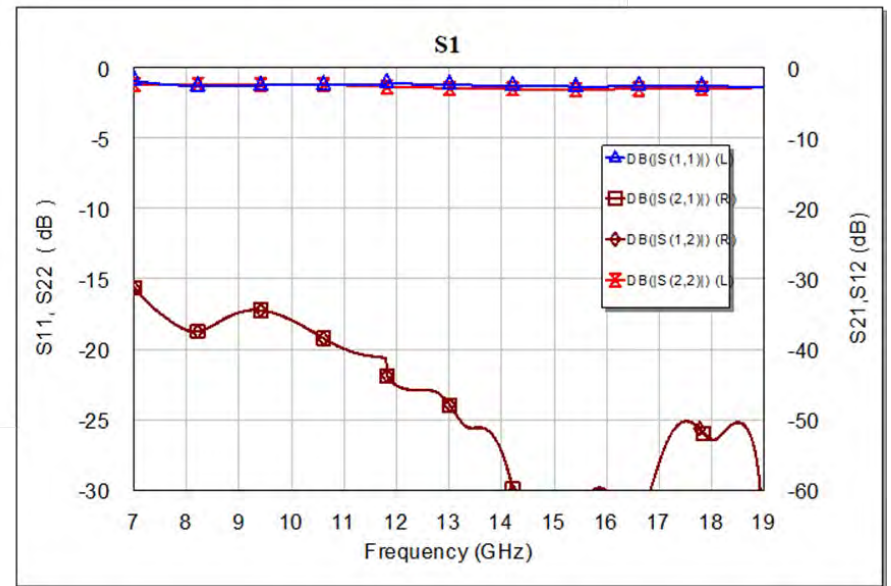
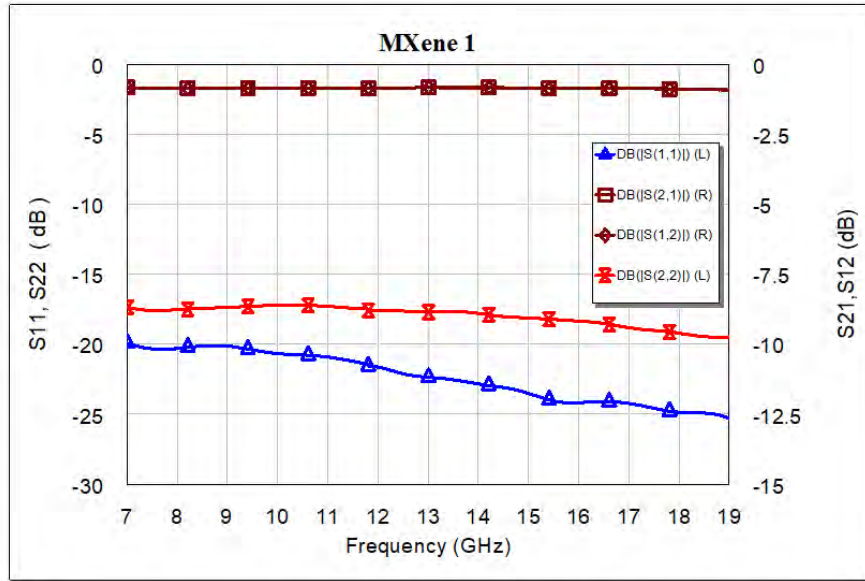


Tulokset: Uusi MXene, VTT-mittaukset

- Näyte 1: ohuempi, hyvä peittyvyys, paljon materiaalia (0.6g)
- Lähes kaikki teho heijastuu takaisin näytteestä.

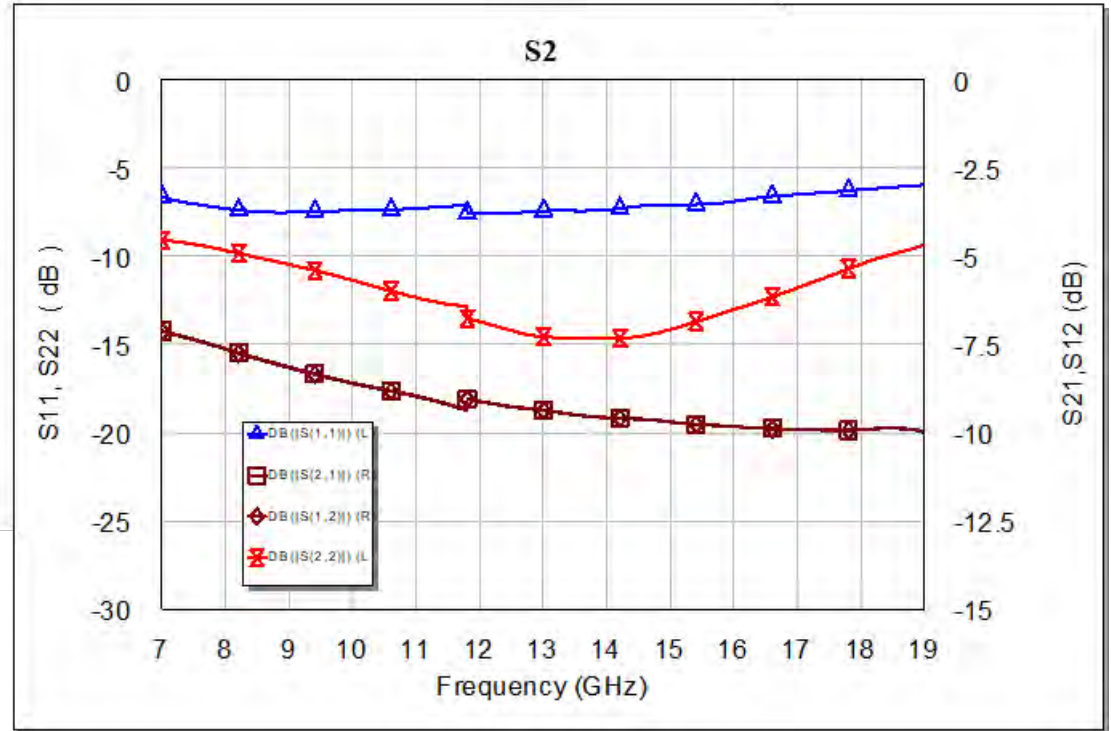


Tulokset: Vertailu vanhaan.

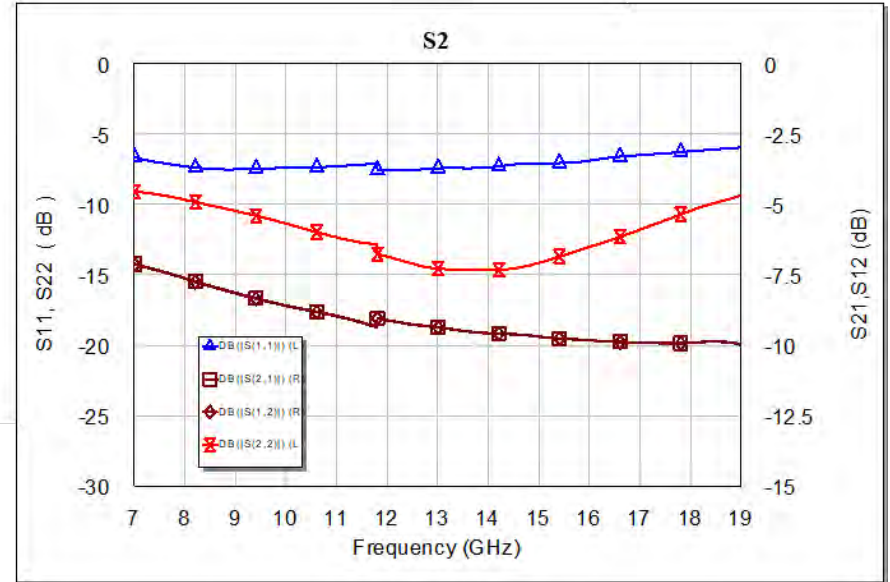
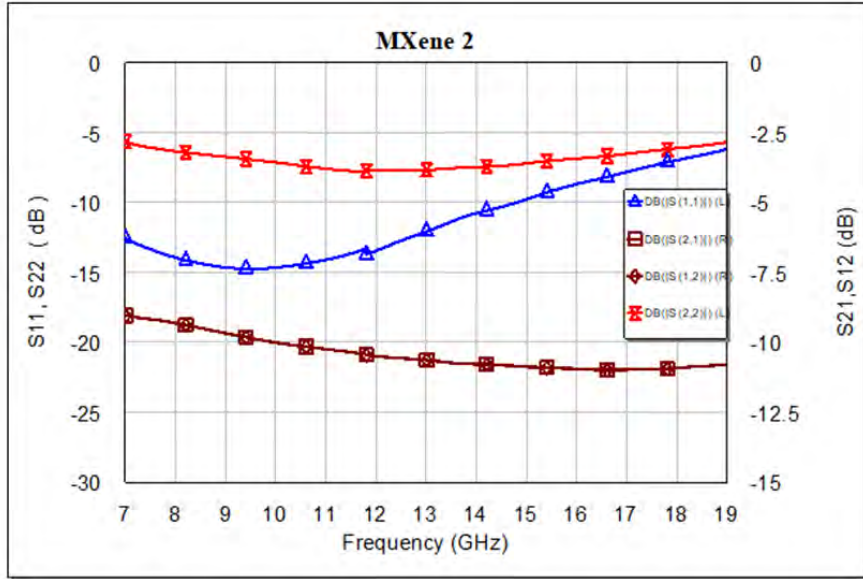


Tulokset: Uusi MXene, VTT-mittaukset

- Näyte 2: paksumpi, huonompi peittyvyys, ~0.12g materiaalia.
- Lämpäisyssä ja heijastuvuudessa selvä heikkeneminen.



Tulokset: Vertailu vanhaan.



Yhteenveto

- Perinteinen CVD grafeenikasvatus ei toimi tälle aerogeelimateriaalille.
 - Materiaalien lämpötilakestävyys ongelmana.
- MXene materiaali toimii absorbaattorina.
 - MXene materiaalin määrässä / peittyvyudessa jokin raja jonka jälkeen muuttuu erittäin heijastavaksi.
 - Peittyvyys saattaa olla ongelma plasmalla.
 - Kahdella eri konsentraatiolla saatu lähes samat tulokset.
 - Helppo skaalata, ei ongelmia lämpötilojen kanssa.
 - Heijastuvuuden väheneminen: 5 – 15db.
 - Läpäisyn väheneminen: 9 – 11db.

Kiitos