

1 Bevezetés

A bevonatképzés az egyik legősibb és legfontosabb technológiai eljárás. A bevonat elfed, véd, ill. új és előnyös tulajdonsággal ruhazza fel a bevont tárgyat. Teszi ezt úgy, hogy a szubsztrátum ugyancsak előnyös tömbfázis tulajdonságai (pl. elaszticitás) megmaradnak.

A nanoszerkezetű, vékony bevonatok egyre nagyobb jelentőségre tesznek szert napjainkban. Potenciális felhasználási lehetőségüket (pl. az energia konverzió, a katalitikus vagy az orvosbiológiai alkalmazások területén) kémiai összetételük és szerkezetük határozza meg.

Nanostrukturált bevonatokat nanofizikai és/vagy nedves kémiai eljárásokkal lehet előállítani. Utóbbiak viszonylag olcsók, és a nanoméretek alsó tartományában is alkalmazhatók. A kémiai eljárások egy integráló folyamatban „alulról” (atomi molekuláris szintről) építkezve hozzák létre a nanoszerkezetű anyagokat („bottom up” technika). A fizikai módszerek (pl. a különböző vákuumpárolgató eljárások) előbb lebontanak (dezintegrálnak), és ezt követően építik fel a nanoszerkezetű fázisokat: „felülről építkeznek” („top down” technika) [1].

A nedves kolloidkémiai eljárásokon alapuló Langmuir-Blodgett (LB) technika unikális lehetőséget kínál szabályozott összetételű és szerkezetű, nanorészecskékből felépülő bevonatok előállítására. Először szintetizálják a piciny, megfelelő tulajdonságú szilárd részecskéket, majd kialakítják folyadékfelszíni, ún. Langmuir-filmjeiket. A monorétegű Langmuir-filmek szilárd hordozóra történő „áttapasztásával” létesülnek a Langmuir-Blodgett (LB)-típusú filmek. Az eljárás ismételhető, és a többrétegű bevonat vastagsága az építőkövek (részecskék) mérete révén jól tervezhető, szabályozható.

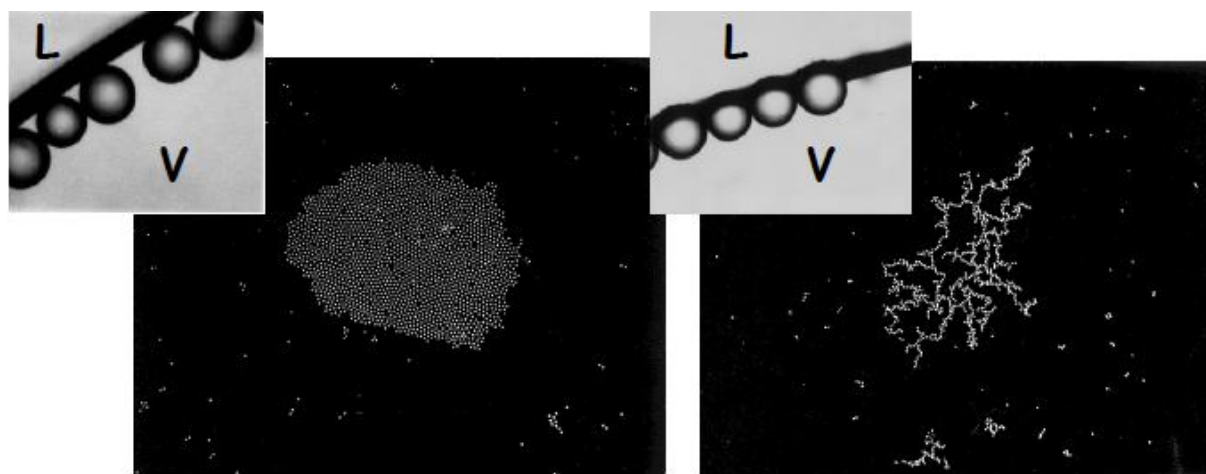
A Langmuir-filmek szerkezete nagymértékben meghatározza a mono-, ill. többrétegű, részecskés LB-bevonatok szerkezetét. Így előbbieik kialakulásának tudományos, elemi szintű tanulmányozása megalapozza a létrehozandó bevonatok szerkezetének tervezését, szabályozott kialakítását. Bizonyos esetekben a részecskés filmek (2D) szerkezetének kialakulása analógiát mutat a térbeli (3D) aggregátumok szerkezetképzésével, így lehetőség kínálkozik a határfelületi filmekben nyert eredmények szélesebb körben való általánosítására. A folyadék-fluidum határrétegben felhalmozódó kvázi amfipatikus [2-3] szilárd mikrofázisoknak különös jelentősége van a habok és emulziók stabilizálásában [4-8]. A szilárd részecskék Langmuir-filmjeiben fellépő kölcsönhatások, valamint a részecskés filmek szerkezetének tanulmányozása releváns ismereteket adhat ezen a területen is.

A doktori értekezés, amelynek jelentős részét a szóban forgó (Langmuir- és LB-) filmek és bevonatok szerkezetének modern anyagtudományi szempontok szerinti tanulmányozása képezi, mintegy 14 év munkáját foglalja össze, és beszámol az alapkutatások eredményein túlmenően új, funkcionális bevonatok előállításáról és a későbbi felhasználás szempontjából fontos (optikai és fotokatalitikus) tulajdonságok vizsgálatáról is.

*

A munka kezdete azonban még messzebbre nyúlik vissza. Szerző kalandozása a nanostrukturált bevonatokhoz meglepően egyszerű kísérleti körülmények között nyert megfigyelésekből indult (1. ábra a és b). Az 1. ábrán hidrofíl (30-40°-os víz peremszög) és

hidrofób (90° -os víz peremszög jellemzi) üveggyöngyök vízfelszíni aggregátumainak sötétlátóterű megvilágítás mellett készített fényképfelvételeit látjuk. A részecskék átmérője 60-70 mikrométer. Nagy különbség mutatkozik az aggregátumok szerkezetében: a hidrofil szemcsék tömör, míg a hidrofób részecskék laza szerkezetben egyesülnek a nagy hatótávú kapilláris erőknek köszönhetően [9-11]. A tapasztaltak háttérének felderítési vágya vezette szerzőt szilárd részecskék filmmérleges vizsgálatához, majd a Langmuir-Blodgett-típusú bevonatok előállításához, igaz, már nanoléptékben. A mikroszkopikus rendszerekből nyert ismeretek 1995-ben megvédett kandidátusi értekezésében és kapcsolódó közleményeiben találhatók [12].



a)

b)

1. ábra: Hidrofil (a) és hidrofób (b) kb. 60-70 mikrométer átmérőjű üveggyöngyök víz felületén kialakuló tömör, ill. laza szerkezetű aggregátumainak fényképe [12]. A képek bal felső sarkaiban látható képek a víz-levegő határfelületen csapdázódott részecskéket mutatják. A hidrofil szemcsék vízfázisba való merülésének mértéke jelentősebb.

A jelenségterület azért is volt szerző számára olyan érdekesítő, mert ebben látta összekapcsolódni – a hazai kolloidika két fontos területét – az adhéziós és nedvesedési jelenségeket [13-16] a kolloidstabilitással [17-18].

*

A következőkben az értekezések felépítésének hagyományai szerint irodalmi áttekintést adok, majd részletezem a célkitűzéseimet. Beszámolok a kísérleti és számítógépes eljárások háttéréről, majd ismertetem – és még ugyanabban a fejezetben értelmezem – az eredményeket. Munkámat összefoglalom, majd megadom a hivatkozott forrásmunkák paramétereit.

2 Irodalmi áttekintés

2.1 Nanorészecskék Langmuir-filmjeinek kialakulása

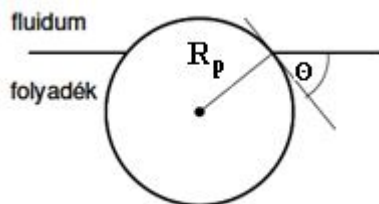
Nanorészecskés Langmuir-filmeket a részecskék organikus közegű szoljainak folyadék (általában víz) felszínén történő terítésével lehet előállítani [19]. A közeggel szemben támasztott legfontosabb követelmények:

- a diszperziós közegben a részecskék megőrzik aggregatív állandóságukat,
- a szubfázissal számottevően nem elegyedik,
- a szubfázisra vonatkozó szétterülési együtthatója pozitív,
- területet követően gyorsan elpárolog, azaz illékony.

Fenti feltételeknek általában eleget tesznek: kloroform, kis szénatom számú szénhidrogének, valamint ezek kisebb szénatom számú alkoholokkal képezett elegyei. A terítőfolyadék elpárolgását követően a részecskék, részleges nedvesíthetőségük esetén, a határfelületen maradnak, csapdázódnak. A terítés, a terítőfolyadék elpárolgása, valamint részleges oldódása során olyan intenzív, folyadékfelszíni áramlások alakulnak ki, amelyek számottevő hatást gyakorolnak az előzetes filmképzésre, a szerkezet kialakulására. Hatása, a részecskék között fellépő kölcsönhatásoktól függően konzerválódhat, amit a későbbi komprimálás már nem tud számottevően befolyásolni. Habár részecskés Langmuir-filmek első vizsgálatairól a múlt század hatvanas éveiben számoltak be először [20], a terítés szerepéről, valamint a Langmuir-filmek szerkezet képzéséről ma is keveset tudunk. A legtöbb esetben csak amfipatikus molekulákkal együtt („*capping agent*”) teríthetők a szol részecskék, amelyek jelenléte számottevően megnehezítheti a modellvizsgálatok értékelését, az eredmények értelmezését. A következőkben felsorolom a részecskék határfelületi elhelyezkedését megszabó legfontosabb tényezőket, szerepükről pedig rövid összefoglalást adok.

2.2 A szilárd mikrofázisok határrétegbeli elhelyezkedését megszabó alapvető tényezők (folyadék-fluidum határrétegek, L/G, L1/L2)

A szilárd mikrofázisok részleges nedvesíthetőségük esetén csapdázódnak folyadék-fluidum határrétegekben. Elhelyezkedésüket (merülési mélységüket, 2. ábra) a határfelületi és gravitációs erők szabják meg. Nanorészecskék esetén a gravitációs erők elhanyagolhatóak [21], így a merülési mérték csak a nedvesíthetőségtől függ. A folyadék-fluidum határrétegben levő részecskék helyzetét és energiáját (felületi sokaságuk esetén) egymással való (kolloid és kapilláris) kölcsönhatásaik is befolyásolják [22-31]. Először a részleges nedvesíthetőség következményeit taglalom (részecske – beágyazó közeg kölcsönhatás), majd áttekintést adok a részecske – részecske kölcsönhatásokról, melyekről az utóbbi 10 évben is számos új ismeret látott napvilágot.



2. ábra: Gömb alakú, részlegesen nedvesedő nanorészecske elhelyezkedése folyadék-fluidum határfelületen, ha a gravitáció következtében fellépő, részecske körül kialakuló vízfelszín torzulása elhanyagolható. (R_p a részecske sugara, θ a peremszög)

2.2.1 Részecske – beágyazó közeg kölcsönhatás (merülési mélység)

Gömb alakú szilárd nanorészecskék határfelületbe kerülése esetén a rendszer szabadenergiájának csökkenése az adhéziós munkával (W_{adh}) egyenértékű [pl. 30-31], mely a következő összefüggéssel (1) írható le:

$$W_{adh} = \gamma * R_p^2 \pi [1 \pm \cos(\Theta)]^2, \quad (1)$$

ahol γ a folyadék-fluidum (határ)felületi feszültség, R_p a részecske sugara, Θ a peremszög és π a geometriai konstans (3,14). A peremszöget mindig a nagyobb sűrűségű fázisban definiáljuk. A zárójelben levő (-) előjel esetén a részecske ebből a fázisból került a határfelületre, azaz víz-levegő határfelület esetén vízből. Megjegyzendő, hogy a részecskék víz-levegő határfelületre történő kerülése esetén a szabadenergia csökkenése szobahőmérsékleten általában több nagyságrenddel meghaladja a részecskék Brown-mozgásából származó átlagos translációs kinetikus energiáját ($3/2 kT$; k a Boltzmann állandó és T az abszolút hőmérséklet) azaz a részecskék határrétegbeli helyzete stabil, mozgásuk két dimenzióra korlátozódik [32-33]. Az (1)-es összefüggés által megadott csapdázási energia csak 1 nm-es részecskék esetén válik összevethetővé a translációs kinetikus energiával [34], amely méretekben azonban már kétséggé válik a felületi feszültség jelentése, így a fenti (1) összefüggés fizikai tartalma is. Ennél nagyobb részecskék esetén azonban ez a mély energia kút teszi lehetővé stabil, komprimálható részecskés Langmuir-filmek kialakítását, valamint a részecskék emulziókat és habokat stabilizáló hatását. A gömb alakú részecskék merülése mélységét elhanyagolható gravitációs hatás esetén egyértelműen a peremszög szabja meg [21].

2.2.2 Részecske – részecske kölcsönhatások (szerkezet)

A részecskék közötti kölcsönhatásoknak (továbbiakban: r-r kölcsönhatások) a szubfázis felületén történő elrendeződésben, a Langmuir-filmekkel kapcsolatban pedig annak komprimálhatóságában van jelentős szerepük, végső soron tehát a kétdimenziós filmek szerkezetét határozzák meg. A határrétegbeli részecskék közötti kölcsönhatások első közelítésben két fő csoportba sorolhatók. Először is azokat az erőket kell számba venni, amelyek speciálisan a határfelületi elhelyezkedés miatt lépnek fel, és leegyszerűsítve a részecskék körüli molekuláris kölcsönhatási szféra aszimmetriájával hozhatók kapcsolatba. Ezek közül is a legfontosabbak a kapilláris kölcsönhatások. A második csoportba a tömbfázis kolloidokban is ható jól ismert kölcsönhatásokat sorolhatjuk, mint a DLVO- és a strukturális kölcsönhatásokat, nevezetesen az elektromos kettősréteg taszítást, a diszperziós vonzást (DLVO), valamint a részecskék körüli lioszféra szerkezetével kapcsolatos solvatációs taszítást és hidrofób vonzást (strukturális).

2.2.2.1 A részecskék határfelületi elhelyezkedéséből származó kölcsönhatások

Mint már említettem a határfelületi kölcsönhatások közül a kapilláris r-r kölcsönhatások a legjelentősebbek és legösszetettebbek. A kapilláris kölcsönhatásokat folyadék felszíne közvetíti [9, 21, 35]. A részecskék közötti kapilláris kölcsönhatások (erők) fellépésének feltétele a részecskék közvetlen környezetében kialakuló folyadékfelszín görbületség. Ennek alakját és mértékét általában a gravitáció és a részecske nedvesíthetősége szabja meg. Azért csak általában, mert – mint majd látni fogjuk – a részecskék körül kialakuló elektromos erőter aszimmetria is folyadékfelszín görbületséghez és kapilláris erők fellépéséhez vezethet.

Részecskék között laterális kapilláris erők abban az esetben ébrednek, amennyiben a körülöttük kialakuló folyadékfelszín görbülségek „átlapolódnak”. Azonos alakú (konvex-konvex vagy konkáv-konkáv) görbülséget indukáló részecskék vonzzák egymást, egyébként taszítás lép fel közöttük. A vonzó kölcsönhatás sokszor a részecskék felületi aggregációjához vezethet [10-11, 36-38], és a tapasztalatok szerint a kialakuló aggregátumok szerkezete alapvetően a r-r kölcsönhatásoktól függ [pl. 12, 39].

A következőkben áttekintem a részecskék határrétegbeli elhelyezkedéséből származó legfontosabb kölcsönhatásokat.

2.2.2.1.1 Immerziós kapilláris erők

Kralchevsky és Nagayama [35] kétfolyadékos (higany-víz) határfelületen levő gömb alakú fehérje molekulák aggregációját tapasztalták a vízfázis fokozatos elpárolgása során. A molekulák aggregációját az egyre vékonyodó vízfilmben ébredő immerziós típusú kapilláris vonzóerőkkel magyarázták. Elképzelésük szerint, ha a vízfilm vastagsága (h_L) kisebb lesz részecskék átmérőjénél (d), akkor konkáv görbületű vízfelszín alakul ki a hidofil molekulák környezetében, mely erős részecske-részecske vonzást idéz elő (3. ábra).



3. ábra: Ha a részecskék átmérője (d) nagyobb, mint a vízfilm vastagsága távol a részecskéktől (h_L), a vízfelszín torzul, ami a részecskék közti kapilláris vonzóerők ébredését eredményezi [35].

Az így kialakult rendszer szabadenergiája alacsonyabb, ha a konkáv folyadékfelszínek nagysága csökken, azaz ha a részecskék közelebb kerülnek egymáshoz. Két részecske között ébredő kapilláris erők távolság- és paraméterfüggésére adott összefüggés:

$$F(r_{cc}) = 2\pi\gamma_{AB} \cdot Q_1 Q_2 \cdot q \cdot K_1(qr_{cc}), \quad (2)$$

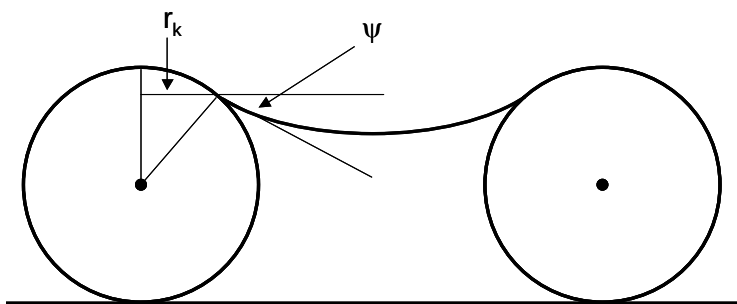
ahol γ_{AB} a torzult folyadék-fluidum határfelület felületi feszültsége, K_1 a módosított másodfajú elsőrendű Bessel-függvény, Q_i a részecskék „kapilláris töltései” (3), q a rendszerre jellemző kapilláris hossz reciproka (4), r_{cc} pedig a részecskék középpontjainak távolsága.

$$Q_i = r_{k,i} \cdot \sin(\psi_i) \quad (3)$$

$$q = \sqrt{\frac{(\rho_A - \rho_B)g_N}{\gamma_{AB}}} \quad (4)$$

A kapilláris hossz reciprokának számításánál ρ_A a folyadék, ρ_B a fölötte elhelyezkedő fluidum sűrűsége, g_N pedig a gravitációs gyorsulás. A kapilláris töltés meghatározásához szükséges

menntiségeket a 4. ábrán tñntettem fel: r_k a háromfázisú kontaktvonal sugara, ψ a részecskével érintkező vízfelszín és a vízszintes által bezárt szög.



4. ábra: A kapilláris töltések számításánál r_k a háromfázisú kontaktvonal sugara, ψ a részecskével érintkező vízfelszín és a vízszintes által bezárt szög.

Vékony filmek esetén figyelembe kell venni, hogy a szétválasztó nyomás miatt a kapilláris hossz (q') csökken. A kölcsönhatás nanotechnológiai jelentőségét az adja meg, hogy még igen piciny objektumok rendezett szerkezetű rétegeinek előállítását is lehetővé teszi.

2.2.2.1.2 Flotációs kapilláris erők

A kolloid kölcsönhatásokhoz képest általában igen nagy hatótávú r-r kölcsönhatás [9]. A részlegesen nedvesedő részecskék csapdázódnak folyadék-fluidum határfelületen. Súlyerejük következtében a folyadékfelszín torzul (a peremszög értéke állandó), és emiatt ún. flotációs típusú kapilláris vonzóerők lépnek fel közöttük [9]. A folyadékfelszín torzulása néhány (3-5) mikrométernél kisebb részecskék esetén elhanyagolható, így közöttük gravitációs eredetű flotációs kapilláris vonzás sem érvényesül. Víz-levegő határfelületen a kölcsönhatás hatótávját jellemző karakterisztikus hossz $\sim 2,7 \text{ mm}$. Ezeknek az erőknek a szerepét mikrorészecskék határfelületi aggregátumainak kialakulásában, különös tekintettel a szerkezetképzésre, már részletesen vizsgáltuk és elemeztük [36-37, 40-42].

2.2.2.1.3 Elektrokapilláris erők

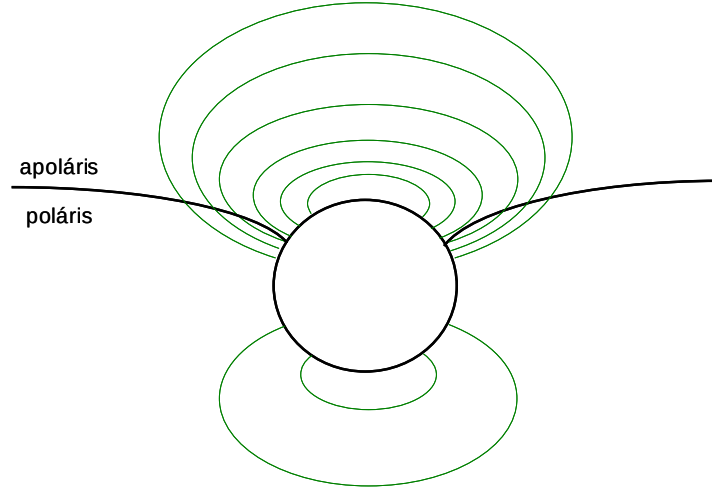
Az újonnan felfedezett elektrokapilláris erők [43-44] a folyadékfelszínen úszó részecskék környezetében kialakuló folyadékfelszín görbűlségéből származnak. A görbűlet kialakulásának oka azonban ebben az esetben nem a súlyerő, és nanoméretű részecskék között is fellép.

Polaritásukban jelentősen különböző fázisok határrétegében csapdázódó részecskék felületi funkciós csoportjai eltérő mértékben disszociálnak. Így inhomogén felületi töltéssűrűség alakulhat ki rajtuk, mely dipól-, ill. magasabb rendű multipól momentum [44] kialakulásához vezet [45-46].

Ennek magyarázata az, hogy az érintkezésbe kerülő poláris és apoláris fázisok elektromos permittivitásainak különbsége általában jelentős (a poláris fázisok permittivitása általában nagyobb), így a részecske dipólus momentuma által létrehozott elektromos tér energiasűrűsége nagyobb az apoláris fázisban (7):

$$\frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{\text{apoláris}} E_{\text{apoláris}}^2 > \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{\text{poláris}} E_{\text{poláris}}^2, \quad (5)$$

ahol ε_0 a vákuum dielektromos állandója, ε_i a relatív permittivitás, E_i pedig az elektromos térerősség (5. ábra).



5. ábra: Kolloid részecske felületi töltéssűrűség aszimmetriája miatt fellépő dipólus momentuma miatt apoláris és poláris fázisok határretegében torzíthatja a felszínt. Az ekvipotenciális felületek sűrűségét jelképező vonalak érzékelteik, hogy a dipólus indukálta elektromos térerősség – így az elektromos tér energiasűrűsége is – nagyobb az apoláris fázisban. [33]

A rendszer alacsonyabb energianívóra kerülhet abban az esetben, ha a részecske a polárisabb fázisba merül csökkentve ezzel az elektromos térnek az apoláris fázisba eső hányadát (a poláris fázisban a részecskék taszítását hatékonyabban leárnyékolják az ellenionok, így bemerülésük abba kedvezményezett). A peremszög azonban csak a felületi feszültségek által meghatározott értékű lehet, így a folyadékfelszínnek torzulnia kell, ami r-r vonzó kölcsönhatás kialakulását eredményezi. A kapilláris eredetű párkölcsönhatási energia (V_{ek}) a következő összefüggéssel írható le:

$$V_{ek}(r_{cc}) = \frac{1}{2\pi\gamma_{AB}} \left(\frac{P^2}{16\pi\varepsilon_0 r_k^4} \frac{\varepsilon_{\text{apoláris}}}{\varepsilon_{\text{poláris}}^2} \right)^2 \log\left(\frac{r_{cc}}{r_0}\right), \quad (6)$$

ahol, P a részecskék dipólmomentuma, r_0 pedig csak a logaritmus argumentumának dimenzióját helyesbíti, és a potenciál értékében csak egy additív konstans jelent. Megjegyzendő, hogy a részecske dipólmomentum kialakulása egy elektrosztatikus r-r taszítást is előidéző. Erről a következő fejezetben lesz szó.

2.2.2.1.4 Dipólus-dipólus taszítás

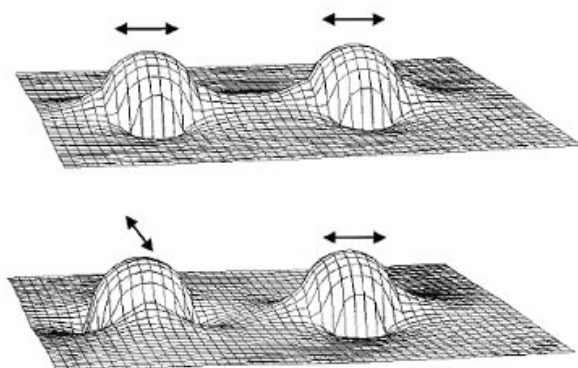
Az előző alfejezetben leírt részecske dipólmomentum kialakulása taszító elektrosztatikus kölcsönhatás kialakulását is eredményezi. A dipólus-dipólus taszítást multipól sorfejtéssel becsülik [32, 47-48]. A dipólus rendig végezve a sorfejtést a következő összefüggés nyerhető a kölcsönhatási energiára (V_{dd}):

$$V_{dd}(r_{cc}) = \frac{P^2}{4\pi\epsilon_0 r_{cc}^3} \frac{2\epsilon_{apolaris}}{\epsilon_{polaris}^2}, \quad (7)$$

ahol paraméterek jelentése az előző fejezetekből már ismert. Megjegyzendő, hogy a dipólus-dipólus taszítás még mikrométerű részecskék között is fellép [48].

2.2.2.1.5 A háromfázisú kontaktvonal irreguláris alakjából származó kapilláris kölcsönhatás

A háromfázisú kontaktvonal gyakran egyenetlen (nem sima), mely a peremszög jelentős helyfüggésére utal. Ez a szilárd felszín kémiai és/vagy geometria inhomogenitásának tulajdonítható. A háromfázisú kontaktvonal irreguláris alakja a folyadékfelszín torzulását eredményezheti a részecskék környezetében, így vonzó vagy taszító kapilláris r-r kölcsönhatás léphet fel. A kölcsönhatás nem centrális, mert nemcsak a részecskék közötti távolságtól, hanem egymáshoz viszonyított helyzetüktől is függ. A korábban már említett szabály most is érvényes: hasonló görbületű, (pl. konvex-konvex) folyadékfelszínek átlapolódása eredményez csak vonzást. Egyébként az egymás közelébe került részecskék úgy fordulnak el, hogy a vonzás megvalósulhasson, mert az tovább csökkenti a rendszer energiáját (6. ábra) [49].



6. ábra: Folyadék-fluidum határretegben csapdázódott részecskék irreguláris alakú háromfázisú kontaktvonallal. Ha az azonos kontaktszöggel jellemezhető felületük van legközelebb egymáshoz (hasonló görbületű folyadékfelszínek lapolódnak át), akkor vonzó, ellentétes esetben taszító kölcsönhatás lép fel a részecskék között [49].

A kölcsönhatás bizonyos modellfeltevések mellett ugyan számítható, de hatása inkább csak kvalitatíve vehető figyelembe, tekintve, hogy a peremvonal irreguláris alakja a valóságos rendszerekben gyakorlatilag meghatározhatatlan. A kölcsönhatás azonban nanométerű részecskék között is jelentős. Modellszámítások szerint hatásának alsó mérethatára, részecskesugárban kifejezve, mintegy 7 nm [33, 49].

2.2.2.2 Részecskék között fellépő tömbfázis (kolloid) kölcsönhatások

A DLVO-kölcsönhatások a hazai és külhoni tankönyvek alapvető ismeretanyagát képezik, így még csak vázlatos ismertetésük sem szükséges. A DLVO-energiákat határretegbeli r-r kölcsönhatások számításában gömb alakú részecskék esetén a merülési mélység (tehát a peremszög) ismeretében veszik figyelembe [25-26], azaz pl. elektromos kettősréteg taszítás

csak a gömbök vízbe merülő felületei között hat. Megjegyzendő, hogy a hidrofób kölcsönhatást is ezen az alapon vették figyelembe korábban [11].

A strukturális kölcsönhatásokról származó ismereteink azonban újabb keletűek, és vázlatos ismertetésüket szükségesnek tartom. Annál is inkább, mert gyökereik a régmúltba, az Ostwald-Buzágh-féle kontinuitási elv [18] megfogalmazásának idejére, a múlt század harmincas éveire nyúlnak vissza. A kontinuitási elv teljesen háttérbe szorult annak idején, mivel a DLVO-elmélet akkoriban bontakozott ki, és kvantitatíve igen jól leírta számos fáziskolloid viselkedését (Akkoriban ezeket liofób kolloidoknak hívták [50]. A műszerezettség fejlődésével azonban [51] kiderült, hogy számos rendszer kölcsönhatása nem írható le a DLVO-típusú kölcsönhatásokkal. Ez vezetett a strukturális erők (a hidrofób vonzás és a solvatációs tasztítás [52]) fogalmának bevezetéséhez, még ha empirikus módon is, hiszen elméleti leírásuk ma sem ismeretes. A következőkben ezeket a kölcsönhatásokat ismertetem.

2.2.2.2.1 Hidrofób vonzás

A hidrofób vonzás csak vizes közegben lép fel hidrofób felületű mikrofázisok (ill. felületek) között [51]. A hidrofobitásra vonatkozó feltétel: a felületet jellemző vízperemszögek értékei 64 foknál nagyobbak legyenek [48]. Modellkísérletekben hidrofobizált (molekulárisan sima) csillámfelületek kölcsönhatását tanulmányozták vizes fázisokban, és számottevő vonzást mutattak ki a felületek 60 nm-es távolságában is, azaz a hidrofób vonzás hatótávolsága a DLVO-kölcsönhatásokhoz képest nagy [53]. A hidrofób kölcsönhatást nemegyensúlyi kölcsönhatásként tartják számon, mivel a hidrofób felületek egy bizonyos távolságán belül a vékony vízfilm instabillá válik, és hirtelen elszakad [54], a felületek pedig közvetlen érintkezésbe kerülnek (aggregáció a primer minimumba). Éppen ezért a kölcsönhatás energiája is igen jelentős. Egyes kutatók a hidrofób vonzás kialakulását entropikus okokkal magyarázzák [51]. Eszerint a kölcsönható részecskék és a vízfázis entrópiája akkor maximális, ha a kényszerhidratációból felszabaduló vízmolekulák egymással léphetnek kölcsönhatásba. A kölcsönhatási energiát a következő – empirikus – összefüggéssel közelítik:

$$V_{hf}(r) = V_{hf}^0 e^{-\lambda r}, \quad (8)$$

ahol r a felületek távolsága, V_{hf}^0 -értékét a felületek nedvesíthetősége szabja meg, értéke -20 és -100 mJ/m² között van általában [51]. A kölcsönhatás karakterisztikus hosszának (λ^{-1}) értéke 1-2 nm, de egyes kutatók szerint ennél több is lehet [53].

2.2.2.2.2 Szolvatációs (hidratációs) tasztítás

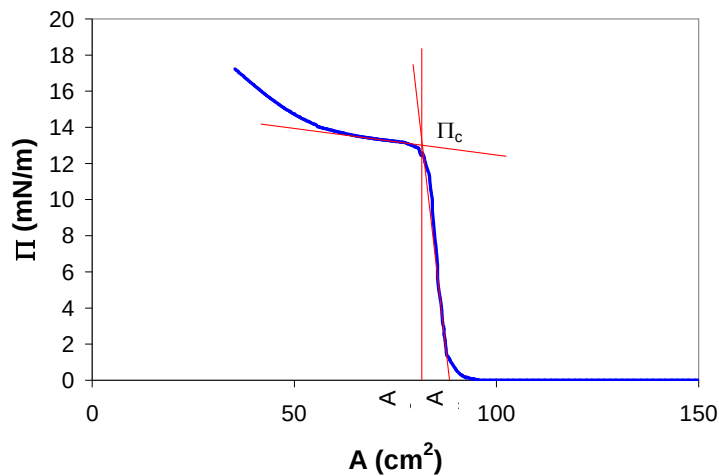
Fejlett lioszférával rendelkező részecskék diszperziójának stabilitása nem írható le a DLVO-elmélet alapján. A részecskék felületéhez erősen tapadó, solvátburokban levő molekulák nem szorulnak ki a részecskék ütközéseinél, szinte védőkolloidként hatnak. Beszélhetünk solvatációs, ill. vizes közegben hidratációs tasztításról. A hidratációs tasztítás 15 fokos vízperemszög értékek alatt válik jelentőssé [48]. Hidrofil szilika felületek közötti erőmérések során azt találták, hogy a részecskék között meghatározó szerepet játszik egy rövid hatótávú tasztító kölcsönhatás is. Eredetét a részecskék felületéhez H-kötések révén tapadó vízmolekulák akár többszörös rétegeinek kialakulásával hozták kapcsolatba. A kölcsönhatás távolsággal való lecsengésére exponenciális függvényt javasolnak. A pre-exponenciális

faktort a felületi tulajdonságok szabják meg, értéke általában 3-30 mJ/m²-es tartományban van. A kölcsönhatás karakterisztikus hossza pedig 0,6-1,1 nm [51].

2.3 A részecskés Langmuir-filmek komprimálása: oldalnyomás – terület izotermák

A részecskés Langmuir-filmek komprimálása legalább két okból fontos: az egyik preparatív természetű, ugyanis a Langmuir-Blodgett-típusú részecskés filmek előállítása szoros illeszkedésű, azaz komprimált részecskés Langmuir-filmekből lehetséges [55]. Másfelől a komprimálás során nyert oldalnyomás terület izotermák analíziséből következtetni lehet a Langmuir-filmek kohezitivására [56-57], azaz a r-r kölcsönhatások természetére, és bizonyos körülmények között a részecske-szubfázis kölcsönhatásra, azaz a részecskék nedvesíthetőségére is.

Jellemző, a részecskés filmek komprimálásával nyerhető oldalnyomás vs. terület izoterma látható a 7. ábrán.



7. ábra: Nanorészecskék komprimálásával nyert oldalnyomás (Π) vs. terület (A) izoterma. Analízisével meghatározható paraméterek: Π_c : kollapszusnyomás, A_c : kollapszusterület, A_k : az összes részecske kontakt keresztmetszeti területe.

Az oldalnyomást (Π), a részecskék által a réteg egységnyi határoló vonalára kifejtett erőként értelmezzük (éppen ezért kétdimenziós nyomásnak is hívják). Ez számszerűen a tiszta határfelület (γ_0) és a részecskékkel borított felszínen mért (γ_{eff}) felületi feszültség különbsége:

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma_{eff} \quad (9)$$

A részecskés Langmuir-filmek oldalnyomás vs. terület izotermáinak fizikai tartalma ma sem tisztázott egyértelműen. Nyilvánvalóan az oldalnyomás eredete a kérdéses, mely az oldhatatlan monomolekulás filmek analógiájára fokozatosan nő a részecskék filmjeinek komprimálásával, azaz a terület csökkentésével (7. ábra). A filmmérleges szakemberek közül senki nem beszél azonban a felületi feszültség csökkenéséről, egyszerűen arra hivatkoznak, hogy a kölcsönható részecskék taszítása összenyomásuk során fokozatosan nő, ezt közvetítik

a (Wilhelmy- vagy Langmuir-típusú) erőmérő lemezkének, amely azt felületi feszültség csökkenésként regisztrálja (effektív felületi feszültség). Megjegyzem, hogy egyes kutatók egyértelműen beszélnek a mikrofázisok felületi feszültséget befolyásoló szerepéről [58]. Végül is a molekulák közötti kölcsönhatásokból származó felületi feszültség mikrofázisok jelenlétében történő változása nem annyira meglepő, amennyiben a mikrofázisok jelentős mértékben perturbálni tudják a molekuláris kölcsönhatásokat és szerkezetképződést (l. a mágneses folyadékok kialakulását).

2.3.1 Az oldalnyomás – terület izotermák analízise

Korábbi vizsgálatok szerint megkülönböztethetünk nem-kohezív vagy gyengén kohezív, valamint kohezív részecskés Langmuir-filmeket [59]. A nem kohezív és gyengén kohezív filmekben az oldalnyomás teljes mértékben a részecskék közötti taszító kölcsönhatásoknak tulajdonítható, míg kohezív filmekben komprimálás során a szerkezet folyamatos letöréséhez többlet energiát kell biztosítani [56-57, 60], ami növeli a nyomást. Korábban mikrorészecskék kölcsönhatásának modellszámítása alapján és kísérleti vizsgálatai során megállapítottuk, hogy a gyengén hidrofób (ca. 40 fokos vízperemszöggel jellemezhető) részecskék spontán aggregációs folyamatában (csak a DLVO- és flotációs típusú kapilláris kölcsönhatásokat figyelembe véve) keletkező 2D aggregátumokban a részecskék a kölcsönhatási energia szekunder minimumába kerülnek [12]. A határrétegbeli diszperziók filmmérleges kutatásában nem jelennek meg kellő módon azok az ismeretek, amelyeket a kolloidikusok évtizedek óta felhalmoztak a kolloid részecskék kölcsönhatásainak vizsgálata során. Nagyon sok szakember a folyadékfelszíni részecskék között bármely r-r távolságnál taszító kölcsönhatással, azaz gázfilmek kialakulásával számol. A totális kölcsönhatás függvényen való extrémumok megjelenése, szekunder energiaminimum kialakulása, mely a vonzó és taszító kölcsönhatások eltérő távolságfüggésével magyarázható, és amely a kolloid diszperziók stabilitásával foglalkozó tankönyvek ismeretanyagának fontos részét képezi, ezen a területen gyakorlatilag ismeretlen. Ez annak dacára is így van, hogy a határrétegbeli részecskék kölcsönhatására vonatkozó tudásanyag az utóbbi évtizedben jelentősen bővült (l. a korábbi fejezeteket). Abban mindenki egyetért azonban, hogy a határfelületi részecskék taszítása (azaz gázfilm kialakulása) esetén, a r-r taszításnak komprimálással való növekedése az oldalnyomás emelkedésében nyilvánul meg. A részecskék potenciális energiájára fordított munka pedig számítható az izoterma integrálásával. Ebből pedig a részecskék háromszöges (hexagonális, az angol szakirodalomban gyakran: *hcp* = „hexagonally close packed”) elrendeződését feltételezve (ami jó közelítés az optikai mikroszkópos vizsgálatok eredményeit tekintve) a r-r kölcsönhatási energia, mint a r-r távolság függvénye becsülhető (l. a következő összefüggéseket).

A komprimáláskor végzett munka a részecskék rendelkezésére álló terület függvényében:

$$W(A) = - \int_{A_0}^A \Pi(A') dA', \quad (10)$$

A határrétegben csapdázódott részecskék száma (N), megkapható a vízfelszínre felvitt részecskék össztömegéből, m_{tot} ($N = m_{tot} / (\rho \bar{V})$), ahol $\rho = 2060 \text{ kg} / \text{m}^3$ a részecskék sűrűsége [61] és $\bar{V}$ a részecskék átlagos térfogata). A befektetett munka, $W(A)$, a részecskék

határfelületi elrendeződése (*hcp*) miatt $3N$ részecske-részecske kölcsönhatás potenciális energiájában tárolódik. Így a párkölcsönhatási energia a következőképpen adható meg:

$$V(A^I) = -\frac{1}{3} \int_{A_c/N}^{A^I} \Pi(A'^I) dA'^I, \quad (11)$$

ahol A^I az egyetlen részecskére jutó terület ($A^I = A / N$). A részecskék felülete közötti távolság (r) pedig:

$$r = 2 \cdot \left(\sqrt{\frac{A^I}{2\sqrt{3}}} - \sqrt{\frac{\bar{A}}{\pi}} \right), \quad (12)$$

ahol $\bar{A}$ a részecske átlagos keresztmetszeti területe. Ezáltal megadható a részecskék kölcsönhatási energiája a r - r távolság függvényében. Ismételten hangsúlyozom, hogy fenti gondolatmenettel csak a komprimálás közben folyamatosan taszításban levő részecskék kölcsönhatását tudjuk leírni.

2.3.2 Az oldalnyomás vs. terület izotermák jellemző paraméterei, a kollapszus mechanizmusa

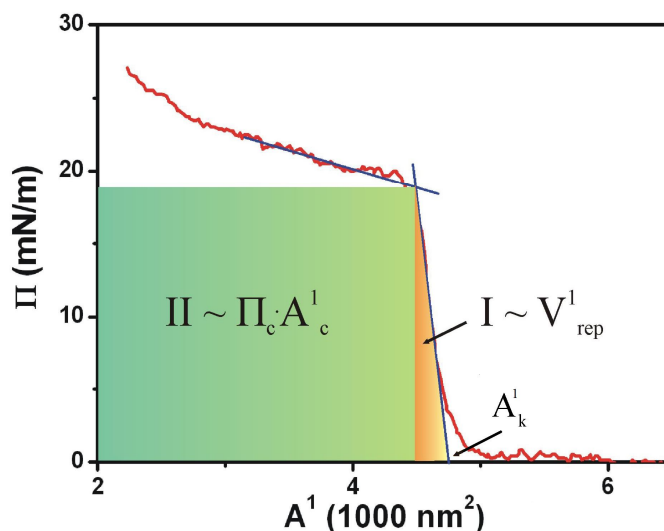
Az izotermákat jellemző paraméterek a kontakt keresztmetszeti területet (A_k), amely az izoterma legmeredekebben felfutó szakaszához illesztett egyenes területtengellyel való metszéspontja (7. ábra), valamint a kollapszus nyomás (Π_c), ill. a hozzá tartozó kollapszus terület (A_c). Elérve ezt a nyomást az izoterma meredeksége számottevően csökken, és a részecskék megfelelő körülmények között elhagyják a folyadék-fluidum határrejteget (kollapszus), és számos esetben a réteg gyűrődése is megfigyelhető. A szakterület kutatói között nincs teljes egyetértés a kollapszus mechanizmusát és annak paraméterfüggését illetően [62]. Vannak olyan nézetek is, amelyek szerint kollapszusban részecske kiszorulás egyáltalán nem történik, csak a részecskékkel borított vízfelszín gyűrődik, mivel az energetikailag kedvezőbb a rendszer számára [63-65]. Eszerint a részecskés filmek kollapszusának mechanizmusát kizárólagosan a részecskék kiszorulása nélküli gyűrődés jellemzi. A kollapszus utáni szakaszra illesztett egyenes és a kontakt keresztmetszeti terület meghatározásához vett egyenes metszéspontja jelöli ki a kollapszus nyomást.

2.3.3 Az oldalnyomás vs. terület izotermákból történő peremszög meghatározás

Az irodalomban elfogadott, hogy a részecskés filmek oldalnyomás vs. terület izotermáinak integrálásával számítható az a munka, amely a részecskés film tömörítéséhez szükséges. Egymást taszító részecskék (azaz nem kohezív, ill. gyengén kohezív filmek) esetén ez a munka jelentős mértékben a r - r potenciális energia növelésére fordítódik, és ennek következtében számíthatóvá válik a részecskék peremszöge, amennyiben a részecskék taszítási potenciálja az adhézíós munka (1-es összefüggés) eléréséig növekedhet. Ekkor ugyanis úgy következik be a film kollapszusa, hogy a részecskék – folyamatosan - elhagyják a határfelületet [30-31]. A peremszög ebben az esetben az adhézíós munka figyelembe vételével, a részecskék szubfázis felé történő kiszorulását feltételezve a következő egyenlet alapján számítható [31]:

$$\gamma^* R_p^2 \pi (1 - \cos(\Theta))^2 = V_{rep}^1 + \Pi_c A_c^1 \quad (13)$$

A (13)-as összefüggésben szereplő V_{rep}^1 az egyetlen részecskére jutó taszító kölcsönhatási energia, mely az egyetlen részecskére jutó kollapszusterület (A_c^1) eléréséig befektetett munkából számítható, nevezik kollapszusenergiának is (l. a 8. ábrát is).



8. ábra: Stöber-szilika nanorészecskék jellemző oldalnyomás (Π)-terület (A^1 : egy részecskére jutó terület) izotermája a (13)-as összefüggés jobboldalán szereplő energia tagok értelmezéséhez. A kollapszusenergia (V_{rep}^1) közelítő értékének megfelelő, görbe alatti területet (I) sárgával jelöltük. A_k^1 : egy részecskére jutó kontakt keresztmetszeti terület; A_c^1 : egy részecskére jutó kollapszusterület; Π_c : kollapszusnyomás.

A (13)-as kifejezés alkalmazhatóságával azonban már a 90-es évek közepétől gondok merültek fel, mert nem szolgáltatott kielégítő eredményeket mikroméretű részecskék peremszögeinek meghatározásakor [56]. A kollapszus mechanizmusának fentiekben vázolt elképzelése szerint azonban peremszög egyáltalán nem számítható, hiszen a részecskék egyáltalán nem szorulhatnak ki a határfelületből komprimálás során. Ez a feltételezés ma is vita tárgyát képezi, különösen nanoméretű részecskék esetén, mert független eljárással nem tudták a peremszögeket meghatározni, becsülni.

2.4 A részecskés Langmuir-filmek szerkezetének vizsgálata

A részecskés Langmuir-filmek részecske léptékű szerkezetét *in situ* módon tanulmányozni – pl. optikai mikroszkóppal – csak mikroméretű részecskék esetén lehetséges [19, 47, 56]. Ezek a vizsgálatok már korábban kimutatták, hogy monodiszperz, gömb alakú, mikrométeres részecskék bizonyos körülmények között háromszöges (hexagonális) szerkezetbe tömöríthetők [20, 47, 56]. Oldalnyomás vs. terület izotermák analízise azonban azt mutatta, hogy a film kohezitivitásának növelése (a részecskék hidrofobizálásával) gátolta a legtömörebb illeszkedés kialakulását. Ez az ún. kontakt keresztmetszeti terület (A_k) víz peremszög függésében mutatkozott meg. A részecskék gyengébb nedvesíthetőségét tükröző nagyobb víz peremszögek nagyobb A_k -értékek kialakulását eredményezték [56].

Nanorészecskés filmek esetén *in situ* módon csak a nagyléptékű szerkezet tanulmányozható pl. a reflexiós alapuló Brewster-szög mikroszkóppal. Látható fénnel történő megvilágításon alapuló vizsgálatok azonban csak abban az esetben végezhetők nanorészecskés filmekben, ha az egyedi részecskék mérete számottevően kisebb, mint a besugárzó fény hullámhossza. Ellenkező esetben intenzív fényszórás lép fel, és megnehezíti vagy lehetetlenné teszi az eredmények kvantitatív analízisét.

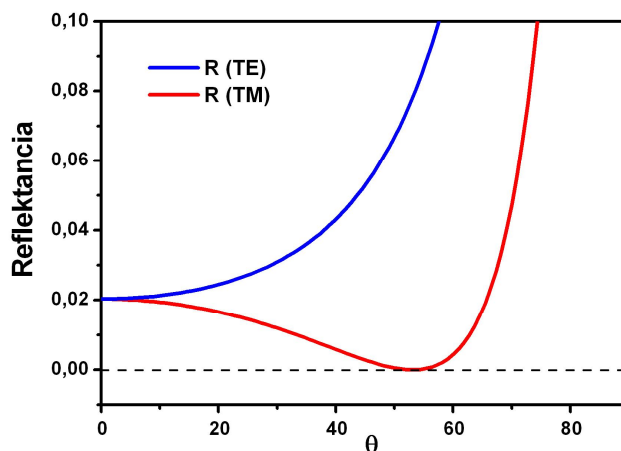
A Langmuir-filmek *ex situ* vizsgálatai általában csak valamilyen hordozón valósíthatók meg (transzmissziós vagy pásztázó elektronmikroszkópiai módszerekkel vagy atomi erők mikroszkópiájával), így azok tárgyalása a Langmuir-Boldgett-filmek szerkezetvizsgálatához tartozik. Természetesen az LB-filmek vizsgálatai információval szolgálnak a Langmuir-filmek szerkezetéről is, ha a filmhúzás nem módosítja számottevően a folyadékfelszíni filmek szerkezetét. Ennek kiküszöbölésére valósítják meg a filmhúzást állandó oldalnyomáson.

Habár a Langmuir-filmek felhasználása azok további átalakításával, Langmuir-Blodgett-filmek formájában lehetséges, megfelelő anyagú nanorészecskék Langmuir-filmjei önmagukban is érdekes felhasználást nyerhetnek. Jeon és munkatársai TiO_2 nanorészecskék fotokatalitikus tulajdonságait víztisztításra kívánták hasznosítani [66]. A TiO_2 sűrűsége nagyobb, mint a vízé, ezért a hidrofíl felületű részecskék a vízbe süllyednek, azaz ultraibolya sugárzás nem képes aktiválni a részecskék felületét. A részecskék kémiai hidrofobizálásával azonban elérték, hogy azok a víz-levegő határfelületen maradjanak, ahol az UV-fény hatása érvényre juthat, így a felületen úszó szerves szennyeződések (pl. nyersolajat) képesek lebontani. Langmuir-filmmérlegben az oldalnyomás-terület izotermák változásával igazolták, hogy a részlegesen nedvesedő TiO_2 részecskék a tengervízen úszó nyersolajat lebontják.

2.4.1 A részecskék Langmuir-filmek vizsgálatai Brewster-szög mikroszkópiai módszerrel

Habár a Brewster-szög fogalma már a 19. sz. elején ismert volt, a Brewster-szög mikroszkópot csak az 1980-as évek közepétől kezdték hasznosítani néhány nm vastag határfelületi (molekuláris) filmek vizuális megjelenítésére [55, 67-68]. Nanorészecskés filmekre először a Fendler-laboratóriumban alkalmazták a múlt század kilencvenes éveinek első felében [69-70].

A módszer vázlatos elve a következő: ha p-polarizált (TM módusú), monokromatikus fényt bocsátunk egy határfelületre a határfelületre jellemző Brewster beesési szögnél, akkor a reflektált fény intenzitása zérus. Ha megváltoznak a törésmutató viszonyok (pl. egy molekuláris vagy nanorészecskés film megjelenése folytán), ugyanazon beesési szög mellett az új határfelület törésmutató viszonyaitól, ill. a felületi film vastagságától függő reflektált intenzitást kapunk. Ez a reflektált fénynyaláb megfelelő módon (pl. videokamerával) megjeleníthető, leképezhető. A módszer felbontóképessége maximálisan is csak a hagyományos fénymikroszkópok felbontását érheti el, rendkívüli érzékenysége révén azonban ultravékony filmek nagyléptékű szerkezetének megjelenítését teszi lehetővé. Víz/levegő határfelületre a levegőből érkező TE- (s-polarizált), ill. TM-módusú fénysugarak számított reflektanciáit a 9. ábrán mutatom be.



9. ábra: Víz-levegő határfelület reflektanciája a beesési szög (θ) függvényében TE-, ill. TM-módusra; $n_{\text{levegő}} = 1$, $n_{\text{víz}} = 1,333$ [71]

A reflektancia TM-módusban zérus, ha a p-polarizált fény a fázishatárra jellemző Brewster- (beesési) szögben (θ_B) érkezik a felszínre. A Brewster-szög az érintkező fázisok törésmutatóinak hányadosával arányos (14), víz-levegő határfelületre kb. $53,1^\circ$.

$$\tan \theta_B = \frac{n_1}{n_0}, \quad (14)$$

Zérus reflektancia csak igen tiszta vízfelszínen érhető el, ezért a levegő-víz határfelületen a reflektancia ezen szög környezetében nagyon érzékeny bármely más, eltérő törésmutatójú anyag határfelületi jelenlétére, amely az ún. pásztázó szögű reflektometriai módszer alkalmazását teszi lehetővé.

2.4.2 A részecskék Langmuir-filmek vizsgálatai pásztázó szögű reflektometriai módszerrel

Monokromatikus, p-polarizált fény reflektanciájának tanulmányozásán alapul a pásztázó szögű reflektometria (angol nevének rövidítése: SAR). Ebben az esetben a reflektanciát kvantitatíve határozzuk meg általában az adott határfelület Brewster-szögének környezetében különböző beesési szögeknél, és fontos paraméterek (pl. rétegvastagság és törésmutató) határozhatók meg a vizsgált rétegekről [72-76]. A filmek abszorbanciájának figyelembevételére speciális optikai modelleket kell kidolgozni, így ez a módszer első közelítésben csak transzparens nanorészecskék filmjeire alkalmazható. A SAR első kísérleti alkalmazása nanorészecskés Langmuir filmekre gyakorlatilag a Fendler-laboratóriumban kezdődött a múlt század kilencvenes éveinek első felében. Kézenfekvő megfontolások alapján a nanorészecskés filmek törésmutatóit határozták meg. Ezt megelőzően leginkább molekuláris filmek kialakulását, szilárd-folyadék határfelületi adszorpcióját [72, 77-81], ill. polisztirol latex részecskék (szilárd-folyadék) határfelületi felhalmozódását, alacsony borítottságú filmjeinek optikai tulajdonságait tanulmányozták [73, 82-85]. A módszer nagy előnye, hogy nem kell számolni a törésmutató diszperziójával (monokromatikus fénnel dolgozik), és mivel a szubsztrátumnak gyakorlatilag nincs reflexiója a vizsgált szögtartományban, így nagyon érzékeny, valamint viszonylag egyszerűen alkalmazható in situ körülmények között [76].

2.4.3 A részecskék Langmuir-filmek vizsgálatai ellipszometriai módszerrel

Részecskés Langmuir-filmek *in situ* tanulmányozásának ellipszometriai módszerekkel történő tanulmányozásáról több alkalommal is beszámoltak az utóbbi időben. Binks et al. [86] a filmet alkotó 25 nm-es szilika részecskék toluol-víz határfelületi peremszögét *in situ* ellipszometriai módszerrel tanulmányozták. Szerzők nem tudták az adott kísérleti körülmények között a részecskék peremszögét meghatározni. Ennek oka elsősorban az lehetett, hogy kísérleteiket nem a kétfolyadékos határfelület nagyságának változtatását lehetővé tevő filmmérlegben, hanem állandó nagyságú felületeken végezték. Így nem tudták kellő pontossággal a felület borítottságát változtatni, ezért a részecskék bizonyos mennyiségeinél többretegű film keletkezett, mely megbízható az optikai vizsgálatok lehetőségét kizárta. Ezt követően Hunter et al. azonban sikeres eredményekről számoltak be [87-88]. Ellipszometriai módszerrel meghatározták a felszínen csapdázódó részecskék peremszögét. Optikai modelljükben a határfelületi fázisokba való bemerülés alapján két réteggént közelítették a folyadékfelszínen levő részecskés filmeket [87].

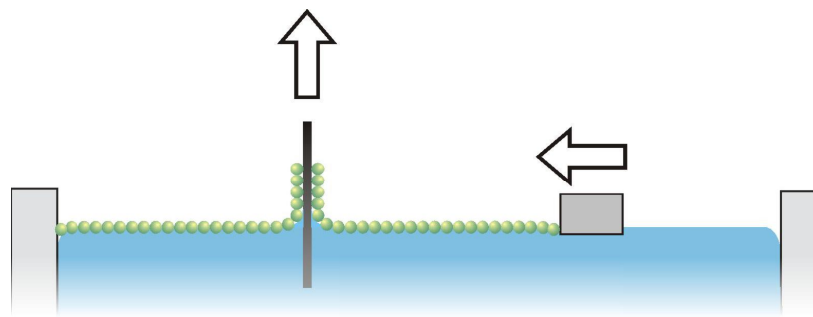
2.4.4 A részecskés Langmuir-filmek szerkezetének modellezése

Részecskés Langmuir-filmek számítógépes szimulációjáról csak a legutóbbi években jelent meg néhány közlemény [64, 89-91]. A molekuladinamikai szimulációkban különféle *r-r* taszítási kölcsönhatásokkal számolnak, bizonyos esetekben lehetővé teszik a részecskék függőleges irányú mozgását [64, 91]. Sok esetben a taszító kölcsönhatásokat a határrétegbeli diszperziókban megismert dipól-dipól kölcsönhatásokkal [89-90] vagy Lennard-Jones típusú potenciálokkal közelítik [64]. Egyes esetekben a valóság komplexitásához közelebb álló rövid hatótávú taszítást, ill. hosszabb távú vonzást tételeznek fel [91]. A komprimált filmben végbemenő szerkezeti változásokat, ill. utóbbi esetben a kollapszus mechanizmusát (kétrétegű filmek keletkezését [91], ill. gyűrődést [64]) is képesek tanulmányozni. Többen megállapították, hogy a filmek komprimálásával azonos méretű részecskékből domén-szerkezetű réteg alakul ki [89, 91], ill. hogy a hexagonális szerkezetű film nagy (és anizotróp) oldalnyomás értékeknél rombohedrális szerkezetűvé alakul [91]. Bidiszperz rendszerek szerkezetképződését tanulmányozva megállapították, hogy kétdimenziós kristályok az eltérő méretű részecskéknek csak bizonyos részecskeszám arányainál keletkezhetnek (pl. 2:1, 6:1), ezektől eltérő összetételű rendszerekben rendezetlen, üvegszerű struktúrák alakulnak ki. Figyelemre méltó Fenwick és munkatársainak szimulációja [64], amelyben nemcsak a nanorészecskék hanem a határréteget alkotó atomok, molekulák mozgását is követik. A modell azonban olyan nagy számítógépes kapacitásokat igényel, hogy csak 64 db nanorészecske mozgása volt ez idáig követhető.

2.5 Nanorészecskék Langmuir-Blodgett-filmjei

A molekuláris Langmuir-Blodgett-filmek a múlt század első harmada után váltak ismertté. 1937-ben számoltak be először szilárd hordozóra preparált, rendezett szerkezetű molekuláris filmekről [92]. A részecskés LB-filmek vizsgálatainak felgyorsulását a nanotechnológiai kutatások intenzifikálásának igénye váltotta ki. A múlt század kilencvenes éveinek elejétől a Fendler-laboratóriumban indultak el, ill. gyorsultak fel a részecskés hordozós filmek, így az LB-filmek kutatásai is [19, 55-57, 69-70, 93]. Ezzel a technikával különböző típusú nanorészecskékből állítottak elő LB-filmeket [93-94]. A réteggépzési eljárás a szilárd hordozó merőleges irányban történő kihúzása a folyadékfelszíni részecskés filmen keresztül (10. ábra) elvileg tetszés szerint megismételhető, így rétegenkénti építkezéssel, nagy

pontossággal tervezhető a részecskés filmek szerkezete. A preparált rétegek vastagságát elsődlegesen a kiindulási nanorészecskék mérete határozza meg.



10. ábra: Részecskés LB-film előállításának sematikus ábrája. A hordozót a Langmuir-film komprimálása előtt merítik a folyadékfázisba. A hordozó függőleges irányú kihúzása során a mozgó korlát lassú előrehaladása biztosítja az állandó oldalnyomást [71].

A tervezhető összetétel, szerkezet és filmvastagság kétségtelenül vezető szerepet biztosít az LB-technikának más, a szol-gél eljáráson ("dip-" és "spin-coating") alapuló, technikákkal szemben. Hátrány azonban, hogy a preparációs eljárás igen nagy tisztaságot és körütekintést igényel, valamint, hogy a részecskés filmek tapadása a hordozón nem elég erős nagy igénybevétellel járó felhasználásokhoz. Habár a múlt század végén számos kutatóműhelyben kezdődtek ígéretes vizsgálatok az LB-típusú részecskés filmek előállítására vonatkozóan, kevés olyan eredmény látott napvilágot, amely rámutatott az összetétel, szerkezet és értékes funkcionális tulajdonságok kapcsolatára [55, 69-70, 95-99]. Kiemelendő Szekeres et al. [95], valamint Ravaine et al. [97-98] fotonikus tulajdonságú LB-bevonatok előállításával és optikai jellemzésével foglalkozó munkái. Szekeres et al. viszonylag nagy, kb. három, ill. hatszáz nanométeres Stöber szilika részecskék üveglapra húzott LB-filmjeinek fotonikus tulajdonságát (fotonikus tiltott sáv) igazolták az elméletileg is várható, látható fényhullámhosszak tartományában (mesterséges opál). Ravaine és munkatársai elsőként számoltak be szilika részecskék LB-filmjeinek építési stratégiáiról. A rendezett, periodikus szerkezetű bevonatok plazmonikai és szenzorikai alkalmazást nyerhetnek.

2.6 A Langmuir- és Langmuir-Blodgett-filmeket felépítő nanorészecskék

A Langmuir-Blodgett-technikával előállított részecskés bevonatok előállításának első lépése a nanorészecskék szintézise. A részecskék tulajdonságai alapvetően megszabják a belőlük előállított bevonatok fizikai kémiai tulajdonságait. Az LB-filmek szerkezete akkor tervezhető, ha az építőkövek azonos méretűek (monodiszperz, ill. szűk méreteloszlású diszperziók) és azonos alakúak, lehetőleg izometrikusak. Kétségtelen, hogy a Langmuir-Blodgett-filmek szerkezeti tulajdonságainak tanulmányozására a Stöber-szilika az egyik legalkalmasabb modellanyag [100], még akkor is, ha a részecskék önmagukban nem rendelkeznek speciális tulajdonságokkal. A Stöber-szilika előnye a fentiekben említett tulajdonságokon kívül az, hogy a kiindulási reagensek molarányait alkalmasan megválasztva széles mérettartományban (10-2000 nm [101]) nyerhető nanorészecskés „építőanyag”. A nagyobb méretű szilika részecskék gömb alakúak, és mint már említettem, rendezett szerkezetű filmjeik fotonikus tulajdonságot mutatnak [95, 97-98]. Habár a legkisebb, még kompakt szemcsék 20 nm-es mérettartományban is előállíthatók, 100 nm-nél kisebb méretű szilika részecskéket nem

használtak eddig LB-filmek előállítására. Más típusú részecskék felhasználása szabályozott szerkezetű LB-filmek létrehozására pedig gyakorlatilag ismeretlen az irodalomban.

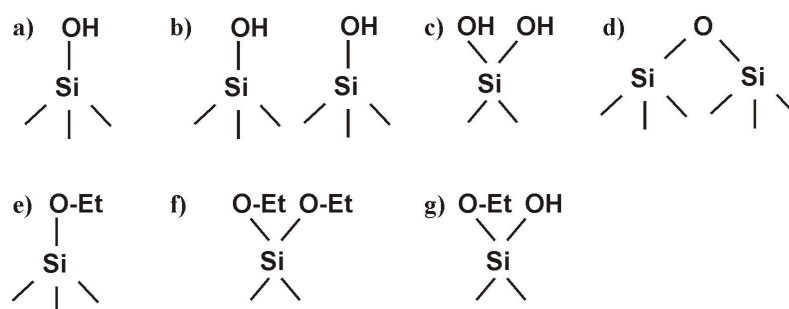
A következőkben a Stöber-szilikával kapcsolatos legfontosabb ismereteket tárgyalom, tekintve, hogy az értekezést megalapozó munka egyik legfontosabb modellanyaga volt.

2.6.1 A Stöber-szilika legfontosabb tulajdonságai

Izometrikus, közel gömb alakú és szűk méreteloszlású szilika nanorészecskék szintéziséről 1968-ban számoltak be Stöber és munkatársai [100]. Az eljárás etanolos közegben ammónia vizes oldatának jelenlétében tetraalkil-ortoszilikátok kontrollált hidrolízisén és azt követő kondenzációján alapul.

2.6.1.1 A Stöber-szilika részecskék szintézise

A gömb alakú Stöber-szilika részecskék a nanotechnológiai kutatások felgyorsulásával csak növelték népszerűségüket, így nem véletlen, hogy keletkezési mechanizmusuk kutatása csak intenzívebbé vált a századforduló környékén [101-103]. A tetraalkil-ortoszilikátok bázikus hidrolízisén alapuló alapreakción kívül az ammóniának más fontos szerepe is van. A hidrolízis mind savas, mind lúgos közegben végbemenne. Savas közegben a proton-katalizált hidrolízis gyors folyamat, a kondenzáció, ami deprotonizációval jár, lassú, és így a bruttó folyamatban sebesség meghatározó lesz. Ennek eredményeként savas közegben kis térhálósodási fokú, hosszú lineáris láncok képződnek. Ezzel szemben lúgos közegben a hidrolízis mérsékelt sebességű, és az OH⁻ által katalizált kondenzáció gyors. A hidrolízis termékek azonnal növekedni képes góccá tömörülnek, nagy térhálósodási fokú klaszterek, azaz kompakt mikrofázisok képződnek. Green és munkatársai mágneses mag rezonancia és kisszögű röntgenszórás módszerekkel tanulmányozták tetraetil-ortoszilikát (TEOS) hidrolízisét és kondenzációját [103]. Vizsgálataik szerint a kondenzáció 0,02 és 0,08 M körüli hidrolizált monomerkoncentrációnál indul meg, ekkor a rendszer a hidrolizált monomerekre nézve túltelítetté válik. A reakció eredményeképpen keletkező, amorf szilika részecskék felszíne kémiai szempontból inhomogén, felületükön különféle funkciós csoportok találhatók (11. ábra) [104].



11. ábra: A Stöber-szilika nanorészecskék felületén található funkciós csoportok [104].

A részecskék felülete a jelenlévő poláris (hidroxil-) és apoláris (etil-) csoportok jelenléte miatt vízzel csak részlegesen nedvesíthető, ezért, mint korábban kimutattuk [105], a végtermékként keletkező szilika alkoszol megfelelő oldószer elegyből amfipatikus molekulás adalék nélkül is teríthető vízfelszínen, azaz a részecskék Langmuir-filmet képeznek.

2.6.1.2 A Stöber-szilika részecskék szerkezete, felületi tulajdonságai

Costa és munkatársai különféle mikroszkópiás módszerekkel tanulmányozták a szilika részecskék szerkezetét. Úgy találták, hogy a részecskék szerkezete függ a részecskék méretétől, azaz a kiindulási reaktánsok töménységétől [106-107]. Nagyfelbontású pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok visszaszórt-, és másodlagos elektronképe alapján nagyobb részecskéken (~140 nm) mag-héj típusú szerkezet kialakulásáról számoltak be. A tömörebb szerkezetű mag összetétele közel áll a szilícium-dioxid összetételéhez, míg a lazább szerkezetű kéregben jelentős mennyiségű etoxi-csoportot mutattak ki energiaszűréses transzmissziós elektronmikroszkópia segítségével.

Mag-héj típusú felépítést nem észleltek kisebb (~40 nm-es) részecskék esetében, de szerkezetüket viszonylag lazának találták. Ezt azzal magyarázták, hogy a TEOS alacsonyabb fokú hidrolízise miatt viszonylag sok etoxi-csoport maradt meg a szilícium atomokon, ami gátolta a térhálósodást, azaz a tömör mikrofázisok kialakulását. Ennek ugyanakkor egyenes következménye, hogy a részecskék felületén található csoportok aránya is a részecskeméret függvénye. Ezt zéta-potenciál méréssel is igazolták, mintegy 50-150 nm-es mérettartományban a méret növekedésével majdnem kétszeresére (-27 mV-ról -49 mV-ra) nő a zéta-potenciál. A protikus tulajdonságú hidroxil-csoportok felületi koncentrációjának részecske mérettel való növekedését infravörös spektroszkópiai vizsgálatokkal alá is támasztották. Tőlük függetlenül, NMR-vizsgálatok alapján, Suratwala és munkatársai [104] is hasonló következtetésre jutottak.

A Stöber-szilika részecskék népszerűségüket annak is köszönhetik, hogy több szerves oldószerben (pl. alkoholban és acetonban), ill. vízben is nagyfokú aggregatív állandóságot mutatnak [108-110]. Bauer és munkatársai [108] vizes közegben pH = 5,8 mellett csak 0,1 M-os NaCl koncentrációnál tudták a részecskék flokkulációját kimutatni.

Vízben a részecskék nem elhanyagolható mértékű oldódását is tapasztalták [61].

2.6.1.3 A Stöber-szilika részecskék felületmódosítása

A szilika részecskék alkalmazását eltérő polaritású mátrix anyagokban felületmódosításuk teszi lehetővé. Ezek egy része makromolekulák [108] és felületaktív anyagok [111] adszorpcióján alapul, míg más – kémiai – eljárások a szilanol csoportok kémiai reaktivitását használják ki. A kémiai felületmódosítást különböző szililező ágensekkel, pl. hexametildiszilazánnal valósították meg [104]. Mivel egyes szililezőszerek reagálhatnak a részecskék eredeti diszperziós közegével, az etanolt aprotikus oldószerre kell cserélni, ami a kolloidstabilitás megőrzését, így a szolok későbbi felhasználását megnehezítheti.

2.6.1.4 A Stöber-szilika részecskék optikai vizsgálata

Többen vizsgálták a Stöber-szilika részecskék optikai tulajdonságait is. A részecskék törésmutatóját az ún. „index-matching” módszerrel Garcia-Santamaria et al. [112] tanulmányozták 590 nm hullámhosszúságú fénnel. Úgy találták, hogy a törésmutató 1,42-1,43 között ingadozott, de nem mutattak ki egyértelmű méretfüggést a részecskék 500-1000 nm-es tartományában. Szekeres [95], valamint Wyss et al. [113] az előbbtől valamivel eltérő értékeket (1,44-1,45, ill. 1,417) kaptak kb. 500 nm átmérőjű részecskékre ugyanezzel a módszerrel. Az irodalomban fellelhető legkisebb méretű Stöber-szilika szemcsékre van

Blaaderen munkájában [114] találtunk törésmutató adatot: 110 nm-es részecskékre 1,46-ot mértek 589 nm hullámhosszúságú fénnel.

2.6.1.5 A félvezetők, mint fotokatalitikus anyagok

A nanostrukturált ZnO korunk slágeranyaga. Speciális optikai, elektromos [115-123] és szorpciós tulajdonságai [124-134] széles körű alkalmazási lehetőségeket kínálnak számára a fotovoltaiikus, szenzorikai és katalitikus technológiákban. Félvezetők, mint a ZnO vagy TiO₂ (általában) UV-fény hatására oxigén és víz jelenlétében redox reakciókat katalizálnak. A bevilágításuk eredményeképpen keletkező elektron-lyuk párok képesek kémiai reakciókat elindítani, amelyek során a felületükön levő szerves szennyezők lebonthatók [135]. Az utóbbi időben a kutatók figyelme a fotodegradációs tulajdonságú hordozós filmek iránt növekedett. A különböző hordozókon kialakított filmek eredményesen alkalmazhatók öntisztító, antibakteriális bevonatként [136-138].

Számos közlemény foglalkozik textilfestékek lebontásával félvezető katalizátorok jelenlétében. Chakrabarti et al. [139] ZnO katalizátor jelenlétében tanulmányozták metilénkék és eozin Y vizes oldatban történő bomlását. Kísérleteik során a ZnO-ot nem bevonatként, hanem szilárd por formájában tették a festékkoldatba, és számos paraméter hatását vizsgálták a fotodegradációs folyamatra. Jang et al. [140] 20 nm-es ZnO-krisztallitok és részlegesen kristályos, 1 µm átmérőjű ZnO részecskék fotodegradációs hatását hasonlították össze metilénkék vizes oldatának bontásával. Azt tapasztalták, hogy ZnO nanorészecskék fotodegradációs hatása jobb, mint a részlegesen kristályos szemcséké. Sakthivel et al. [135] két félvezető katalizátor, a ZnO és a TiO₂ katalizáló hatásának összehasonítására végeztek kísérleteket. A modell festékanyagot („acid brown 14”) napfénnel világították be. Vizsgálták a modellanyag kezdeti koncentrációjának, a katalizátor mennyiségének, a bevilágítási időnek, a fényintenzitásnak, valamint a pH változtatásának a hatását. ZnO katalizátor mellett magasabb lebontási hányadot tapasztaltak. Ezt annak tulajdonították, hogy a ZnO több fényt nyel el a napfény spektrumából, mint a TiO₂. Öntisztító bevonatok előállítására viszonylag kevés példa található az irodalomban. Elsősorban TiO₂-ot alkalmaznak erre a célra. Zhang et al. [141] SiO₂ és TiO₂ részecskékből felépülő rétegek katalizáló hatását tanulmányozták. A rétegeket üveghordozón állították elő. A fotodegradáció vizsgálata során az elkészített bevonatok felületét oktadodecil-dimetil-klór-szilánnal módosították, aminek hatására a film felülete hidrofób lett. A szennyezőnek UV-fény hatására bekövetkező bomlását víz peremszögének mérésével detektálták. Langmuir-Blodgett-technikával készítettek öntisztító bevonatot Takahashi et al. [142]. Ennek során 1-3 rétegű TiO₂ és kétrétegű CdS/TiO₂ LB-filmeket állítottak elő. A többrétegű filmeket modell szennyezőanyaggal (sztearinsavval) borították, és a szerves anyagnak UV-fény hatására bekövetkező degradációját FT-IR spektroszkópiai vizsgálatok alapján értékelték. A legaktívabb katalizátornak a két-, ill. háromrétegű TiO₂ filmeket találták, és a monorétegű TiO₂ hatásosabbnak bizonyult a CdS/TiO₂ bevonatnál. Szabó et al. [143] ZnO-ból és Zn(OH)₂-ből önszerveződéses technikával üveghordozóra építettek filmeket. A pozitív elektromos töltésű ZnO, illetve Zn(OH)₂ rétegekből anionos segédanyaggal hoztak létre többrétegű filmeket. Vizsgálták, hogy a nanorészecskék megtartják-e fotodegradációs tulajdonságukat, ha vékony filmeket állítanak elő belőlük. A kísérletek eredményeként megállapították, hogy a szerves szennyező anyag lebomlása csak a nanofilmek jelenlétében volt szignifikáns.

A félvezetőkkel kapcsolatos, fotokatalitikus irodalom rendkívül gazdag. Értekezésemnek nem célja ennek kimerítő ismertetése. Csak arra kívántam rávilágítani, hogy a TiO₂ mellett a ZnO reális alternatívája a fotokatalitikus alkalmazásoknak.

3 Részletes célkitűzések

A doktori munka fő kérdései a nanorészecskék Langmuir- és Langmuir-Blodgett-filmjei köré csoportosíthatók. Mind az előállítás körülményeinek, mind a folyadékfelszínen levő részecskék kölcsönhatásainak, a filmszerkezet kialakulásának, valamint a Langmuir-Blodgett-filmek összetételével és szerkezetével kapcsolatos (főleg optikai és fotokatalitikus) vizsgálatok az értekezés témakörébe tartoznak. Habár a munka alap kutatás jellegű, a részecskés Langmuir-Blodgett-bevonatok a gyakorlati alkalmazások szempontjából is fontos modellanyagok. Ebben a témakörben olyan új vizsgálati módszerekre teszünk javaslatot, amelyek révén a részecskés Langmuir-Blodgett-filmek szerkezete jellemezhető, és funkcionális tulajdonságai értelmezhetőek. A módszerek alapját képező, és jelentős alap kutatási értékeket felmutató optikai modellfejlesztő munka azonban nem tartozik jelen értekezés témakörébe.

3.1 A nanorészecskék Langmuir-filmjeinek vizsgálatával kapcsolatos célkitűzések

A Langmuir-filmek előállításának modellezése mikrorészecskékkel, a terítéskor lejátszódó elemi folyamatok vizsgálata; A filmképzési eljárások nanorészecskés modelljeinek előállítása és jellemzése; A filmmérleges vizsgálatok hibaforrásainak számbavétele és lehetséges kiküszöbölése; A részecskés Langmuir-filmek oldalnyomás vs. terület izotermái fizikai tartalmának, valamint a kollapszus mechanizmusának tanulmányozása, a részecskék nedvesíthetőségének jellemzése; A Langmuir-filmek részecske-részecske (r-r) kölcsönhatásának és szerkezetképződésének tanulmányozása, a Langmuir-filmek komprimálásakor végbemenő szerkezetképződés számítógépes modellezése.

3.2 A nanorészecskék Langmuir-Blodgett-filmjeinek előállításával és vizsgálatával kapcsolatos célkitűzések

Célunk, hogy megmutassuk, az LB-technika alkalmas nanorészecskék különböző összetételű és szerkezetű bevonatainak különböző szilárd hordozókon történő előállítására. A monodiszperz, azonos anyagú részecskékből felépülő bevonatok előállításán túlmenően célunk, hogy bi-, ill. tridiszperz rendszerek, valamint anyagában különböző nanorészecskék szendvics szerkezetű, mono- és multifunkcionális bevonatait is előállítsuk. További feladatunk, hogy a részecskés LB-filmek mechanikai tulajdonságai javítsuk. Célkitűzéseink között szerepelt az előállított bevonatok optikai és fotokatalitikus tulajdonságainak jellemezése, valamint a szerkezetnek a bevonatok vizsgált tulajdonságaira gyakorolt hatásának megismerése.

A vizsgálatokhoz általunk előállított szilika és ZnO nanorészecskéket, valamint a kereskedelemben kapható mikroméretű részecskéket használtuk fel. A következőkben részletesen bemutatom, hogy milyen anyagokkal, eszközökkel és eljárásokkal kívántunk eleget tenni fenti célkitűzéseknek, majd rátérek az eredmények részletes ismertetésére.

4 Kísérleti anyagok, módszerek és eljárások

Ebben a fejezetben először a munka során felhasznált anyagokat és eszközöket ismertetem, majd bemutatom az alkalmazott preparációs eljárásokat, az előállított modellanyagokat, ill. a kísérleti eredmények analizésére szolgáló módszereket és alapvető összefüggéseket.

4. 1 Kísérleti anyagok

A nanorészecskék szintéziséhez

Etanol (>99,7%, a.r., Reanal);

Vizes ammónia oldat (25%, a.r., Reanal);

Tetraetil-ortoszilikát (TEOS) (>98%, GC-grade, Merck);

Cink-acetát dihidrát (>98%, A.C.S. reagent, Aldrich);

Lítium-hidroxid monohidrát (>99%, Sigmaultra, Aldrich);

n-heptán ($\geq 99\%$, GC, Merck);

Dietilén glikol (DEG, purum, Reanal);

Cellulóz alapú membrán (dialízisre) (MEDICELL Int. Ltd. Dialysis Tubing. Visking, size 7, D 23.8 mm, MWCO 12–14000 Da).

Nano- és mikrorészecskék felületmódosításához

Acetonitril (>99%, puriss, Reanal),

Trimetilszilil-N,N-dimetil-karbamát, TDC (>97%, GC-grade, Fluka);

n-hexán (99%, szintézis céljára, Merck);

HCl (37%, a.r., Reanal);

Etanol (>99,7%, a.r., Reanal).

A filmmérleges vizsgálatokhoz

Kloroform (>99,8%, ultra-resi analyzed, Baker);

Desztillált víz (18,2 M Ω cm, Millipore Simplicity 185);

Savval mosott üveggyöngyök (Supelco, átmérő: $75 \pm 5 \mu\text{m}$; piknométerrel meghatározott sűrűsége: $2,57 \text{ g/cm}^3$);

Pyrex üveggyöngyök (átmérőjük: $62\text{--}74 \mu\text{m}$);

Triton X-100 (Reanal);

KCl (a.r., Reanal); Felhasználás előtt 550 C-on hat órát kezeltük az esetleges felületaktív szennyezések eltávolítása céljából.

n-hexán (HPLC, Chemolab);

Aceton (a.r., Reanal);

Szilika részecskék, gömb alakúak (átmérőjük 3 ± 1 és $10 \pm 1 \mu\text{m}$, Spherisorb);

Szilika aerogél (Cab-O-Sil M5, Fluka) Az egyedi részecskék átmérője kb. 10 nm a kisszögű röntgenszórásos vizsgálatok szerint, de aggregálódnak, amelyet a részecskék közötti H-kötéseknek tulajdonítanak. Az aggregációs fok a közeg és a részecske felület polaritásától függ.

Arachinsav (AA) (99%, Aldrich).

Az LB-filmek hordozóinak előkészítéséhez, tisztításához és az LB-filmek utókezeléséhez

Mikroszkóp tárgylemez (Menzel-Gläser, Nr. 011101);

Szilícium szelet (n-típusú, 111 orientációjú);

Kénsav (96%, ISO-for analysis, Carlo-Erba);

Hidrogén-peroxid (30%, puriss, Reanal);
Hidrogén-fluorid (40%, a.r., Reanal);
Desztillált víz (18,2 MΩcm, Millipore Simplicity 185);
Hidrogén-fluorid (folsav) (40%, a.r., Reanal);
Etanol (>99,7%, a.r., Reanal);
Kvarcüveg;
Vezető (ITO) üveglap;
Nátrium-hidroxid (a.r., Reanal);
Aceton (a.r., Reanal);
3-metakriloxipropil (trimetoxi) szilán (MTS, >98%, Sigma));
n-hexán (96%, szintézis céljára, Merck).

A TEM-minták készítéséhez

Formvar hárttyával borított réz rács (Sigma Chemical Co.).

Nedvesedés vizsgálatokhoz

Desztillált víz (18,2 MΩcm, Millipore Simplicity 185);
n-oktán (99%, szintézis céljára, Merck).

Fotokatalitikus vizsgálatokhoz

Metilnarancs (Reanal), 5,5 mg/l töménységű vizes oldatát használtuk.

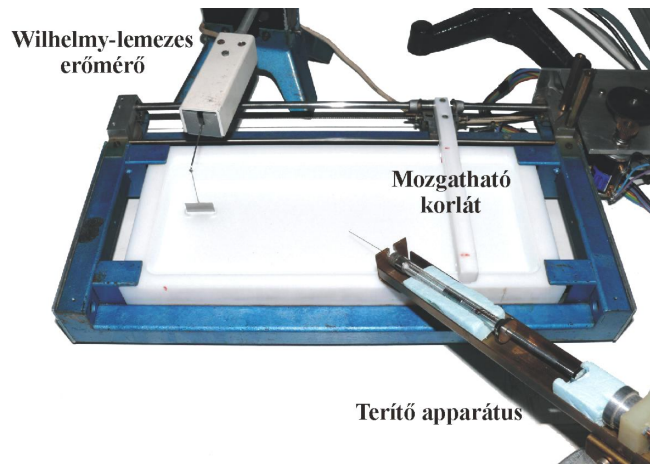
4.2 Kísérleti eszközök

A nanorészecskék előállításához, jellemzéséhez

Keverő (IKA Lab-Egg);
Analitikai mérleg (Ohaus, Explorer);
Ultrahang fürdő (Elmasonic, S15 H);
Rotációs bepárló (Büchi, Rotavapor R-200);
Kemence (Nabertherm B170);
Transzmissziós elektronmikroszkóp (JEOL JEM-100 CXII);
Dinamikus fényszóródás mérő berendezés, DLS (Malvern Zetasizer 4, Malvern Instruments, U.K.);
Kisszögű röntgenszórás berendezés (SAXS, házi készítésű, Seifert-típusú röntgensugárzás generátor, MBRAUN sokcsatornás detektor);
Röntgendiffrakciós készülék (XRD, Philips, X'pert és PanAlytical X'pert Pro, $\lambda(\text{Cu}_{K\alpha})$);
Gázadszorpciós mérőkészülék (nitrogén adszorpció-deszorpció, Micromeritics, ASAP 2010);
Vízgőzadszorpciós mérőkészülék (Quantachrome Instruments, Hydrosorb 1000 3.14);
Piknométer.

A vízfelszíni Langmuir-filmek előállításához, jellemzéséhez

Egyfolyadékos (12. ábra) és kétfolyadékos (miniatűr, a téglalap alakú kád mérete 4 x 9 cm; 13. ábra) Wilhelmy-filmmérlegek (saját építésű), NIMA PS4 erőmérő szenzor;
Mintaadagoló és filmhúzó apparátus (saját építésű);
Brewster-szög mikroszkóp (saját építésű);
Pásztázó szögű reflektométer (saját építésű), fényforrás: lineárisan polarizált He-Ne lézer (17 mW, Melles-Griot, $\lambda=632,8$ nm).



12. ábra: A filmmérleges vizsgálatokhoz használt egyfolyadékos Wilhelmy-filmmérleg, valamint a terítőapparátus fényképe.

Az LB-filmek előállításához, jellemzéséhez

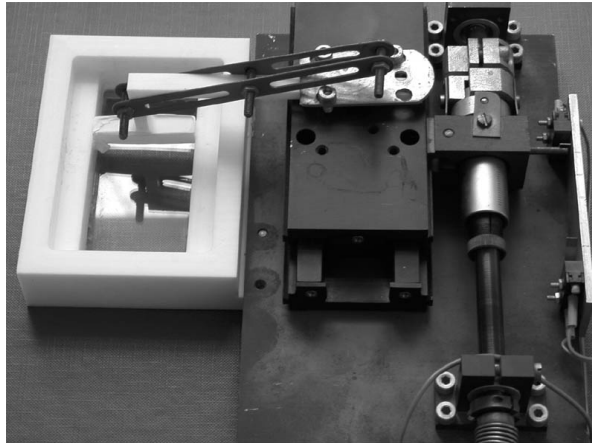
Számítógép vezérelt réteghúzó apparátus (saját építésű);
 UV-Vis spektrofotométer (GBC Cintra, 10e, Agilent 8453);
 AFM (Digital Instruments, Nanoscope IIIa);
 Pásztázó elektronmikroszkóp (FESEM, LEO 1540 XB és Hitachi S-4500);
 Ellipszo-porozimetria (EP) (Plasmos SD2300, SD 6.5 szoftver); házilag összeépítették egy változtatható gőznyomású kamrával;
 Spektroszkópiai ellipszométer (Horiba Jobin Yvon MM-16 és M88 Woollam)
 Fluoriméter (Perkin Elmer LS50B)
 Röntgendiffrakciós készülék (PanAlytical X'Pert-Pro)
 Mechanikai vizsgálatokra: ultrahangfürdő (37 kHz).

Nedvesedés méréshez

A részecskék peremszögének meghatározásához: transzmissziós fénymikroszkóp (Zeiss);
 Makroszkopikus méretű felületkezelt üveglapok peremszögének méréséhez: saját építésű kontakt goniométer.

A mikroszkopikus modell részecskék Langmuir-filmjeinek vizuális tanulmányozásához

Fekete-fehér CCD kamera (SDT 1801), valamint digitális fényképezőgép (Nikon Coolpix 995, 3,34 Mpixel).



13. ábra: Egy- és kétfolyadékos mérésekre is alkalmas miniatűr filmmérleg és a korlátot mozgató apparátus fényképe. A felső fázis a korlát felett bukik át. A vizuális vizsgálatok céljából a kád alját átlátszó üveglap képezi.

Fotokatalitikus vizsgálatokhoz

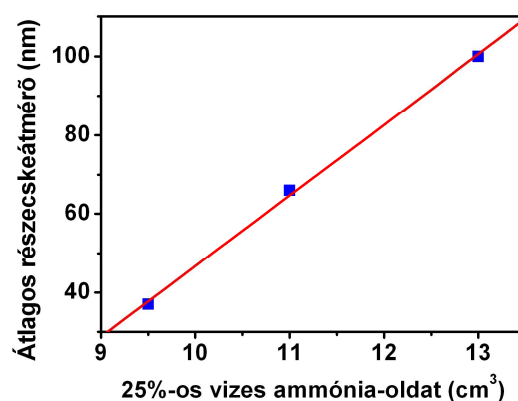
UV fényforrás (Philips, CleoHPA 400 W, maximális fényintenzitása 375 nm-es hullámhossznál van).

4.3 A modell részecskék előállítása, felületmódosítása és jellemzése

A következő részben a Langmuir- és Langmuir-Blodgett típusú filmek előállításához felhasznált részecskék előállításáról, felületmódosításáról és méretének, felületi tulajdonságainak, valamint szoljainak jellemzéséről számolok be.

4.3.1 A Stöber-szilika nanorészecskék szintézise

A Stöber eljárás szerint állítottunk elő szilika nanorészecskéket a 20-350 nm-es mérettartományban [100]. Általában 250 cm³ etanolhoz a kívánt részecskeméretnek megfelelő mennyiségű 25%-os ammónia oldatot adunk, majd az elegyet 10 percig kevertetjük, amíg az összeöntéssel létrehozott levegőbuborékok távoztak a rendszerből.



14. ábra: Azoknak a szilika nanorészecske mintáknak az átlagmérete a szintézisükhöz felhasznált 25%-os vizes ammónia-oldat mennyiségének függvényében, amelyeket az optikai (UV-látható és SAR) vizsgálatokra használtunk fel.

Ezt követően 10 cm^3 TEOS-ot adunk egy részletben a rendszerhez. Az elegy a részecskéképződés következtében 30-90 perc múlva kezdett opalizálni, az ammónia-oldat mennyiségétől függően. A reakcióedényt lefedve az elegyet 24 órán keresztül kevertetjük. Ezt követően az ammóniát $60\text{ }^\circ\text{C}$ -on folyamatos desztillációval távolítjuk el a rendszerből. Az ammónia teljes kiűzését pH-papír segítségével ellenőrizzük a gőztérből vett minta alapján. Tájékoztatás céljából megadom a 30-100 nm-es részecske méret tartományban szükséges ammónia mennyiséget feltüntető diagrammot (14. ábra).

4.3.1.1 A Stöber-szilika nanorészecskék felületmódosítása

Saját eljárást dolgoztunk ki a Stöber-szilika részecskék felületének módosítására [105, 144]. Ily módon tudtunk különböző nedvesíthetőségű nanorészecskés mintákat nyerni későbbi vizsgálatainkhoz. Ezekből a különböző nedvesíthetőségű részecskékből létrehozott Langmuir, ill. LB-filmeket tanulmányozva vizsgálhattuk a részecske-nedvesíthetőség hatását a filmek szerkezetére. Az eljárást ebben a fejezetben mutatom be, míg a felületkezelt minták jellemzéséről az eredmények fejezetben számolok be.

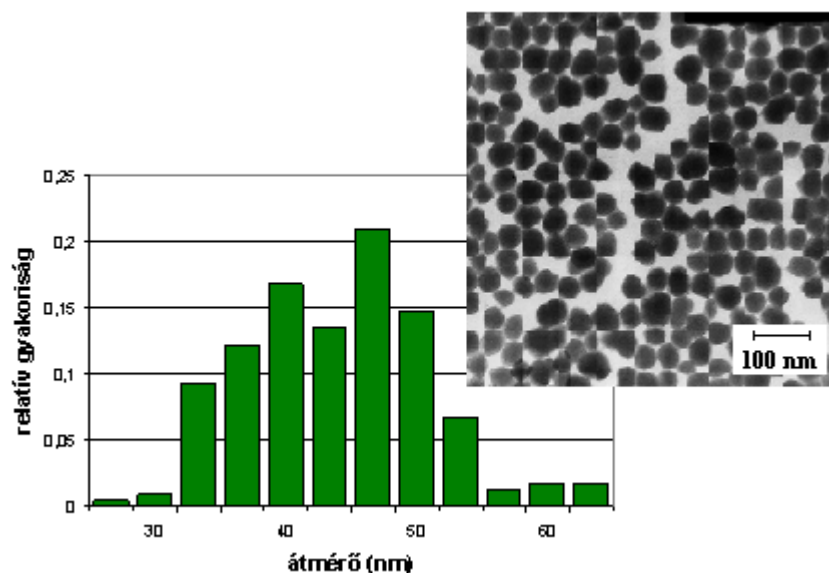
A részecskék méretének 40-200 nm-es tartományában állítottunk elő különböző mértékben felületkezelt mintákat trimetil-szilil-N,N-dimetil-karbamát szililezőszert használva. Mivel a szililezőszer a protikus, így az alkoholos csoportokat is szililezi, a Stöber-szilika eredeti közegét acetonitrilre cseréltük a felületkezelés kivitelezéséhez. A közegcserét rotációs bepárló segítségével, szakaszos desztillációval oldottuk meg. A szililezettségi fokot a szililezőszer mennyiségének változtatásával befolyásoltuk. A megfelelő mennyiségű szililezőszer hozzáadását követően a szolokat 30 percig ultrahangoztuk szobahőmérsékleten. Az acetonitrilt újabb közegcserével etanolra cseréltük vissza. A szolok szárazanyag tartalmát és a részecskék méretét, valamint sűrűségét ismerve, a trimetil-szilil csoport 40 Å^2 felületigényét feltételezve számítani tudtuk a geometriai felszín teljes borításához szükséges szililezőszer mennyiséget. A leginkább hidrofób részecskék előállításához tetemes (mintegy 100-szoros) szililezőszer felesleget alkalmaztunk.

4.3.1.2 A Stöber-szilika nanorészecskék jellemzése

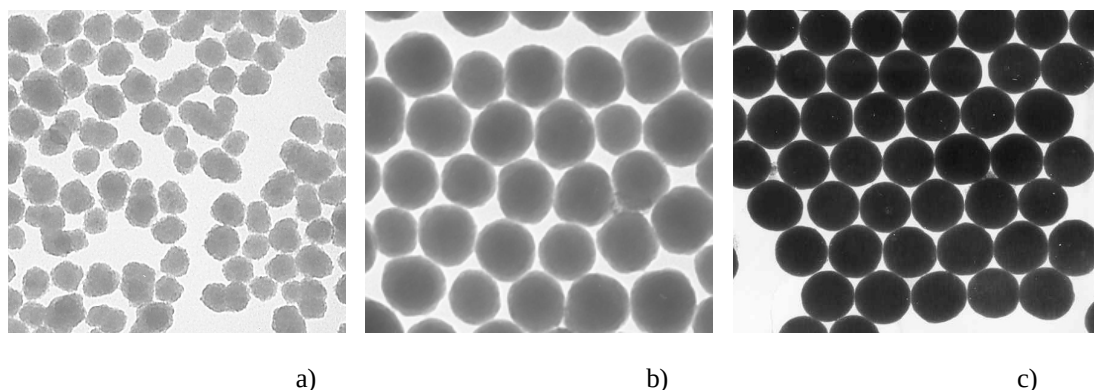
4.3.1.2.1 A részecskék mérete

A részecskék alakját, méreteloszlását, valamint átlagméretét TEM-felvételek alapján állapítottuk meg, ehhez mintánként általában 300-500 részecskét vettünk figyelembe. Általában a részecskék Langmuir-filmjéből vettünk mintát Formvar hártával borított rézrácsra, a rács egyszerű alámerítésével, majd kiemelésével („kanalazó” mozdulattal). Ez az eljárás monorétegű, viszonylag laza szerkezetű filmet eredményezett, amelyben a részecskék egymástól jól elkülöníthetően helyezkedtek el. A 15. ábrán egy jellegzetes méreteloszlás diagramot mutatok be mellékelve a részecskékről készült jellegzetes TEM-felvételt is. Az átlagméret körüli szórás általában 7-14%, a tapasztalatok szerint nagymértékben függ a reagensek (még az ammónia oldat) életkorától is. Megjegyzendő, hogy minél nagyobbak a részecskék, alakjuk annál inkább szabályos, gömb alakú, méreteloszlásuk pedig szűkebb (16. ábra).

A szolok szárazanyag tartalmát általában három párhuzamos vizsgálatból határozzuk meg. Ennek során $3\times 1\text{ cm}^3$ szolt 3 órára $85\text{ }^\circ\text{C}$ -os szárítószekrénybe helyezünk, majd a tégelyek tömegét visszamérjük.



15. ábra: Annak a szilika mintának a méreteloszlása, amelynek filmmérleges tanulmányozásából számítottuk, majd felhasználtuk a r-r taszítási potenciálokat a számítógépes szimulációs vizsgálatokban. (Meghatározott részecske átmérő: 44 ± 7 nm)



16. ábra: (a) ca. 45, (b) 100 és (c) 350 nm-es szilika részecskék TEM-felvételei ([71]).

4.3.1.2.2 A részecskék szoljainak dinamikus fényszórás (DLS) vizsgálata

A szilika részecskék méretét, méreteloszlását valamint különböző közegű (etanolos, acetonitriles) szoljainak aggregációs állapotát dinamikus fényszóró berendezéssel is tanulmányoztuk 25 °C-on. A későbbi vizsgálatok céljából a méreteloszlás időbeli változását etanol (1 térfogat) – kloroform (2 térfogat) elegyében is vizsgáltuk. A szórt fény intenzitáseloszlás autokorrelációs függvénye alapján meghatározott részecske (átlag) méret értékeket összehasonlítva a TEM-felvételek alapján meghatározott méretekkel felvilágosítást kaphattunk a szolok kinetikai stabilitásáról, aggregációs állapotáról. Az eredeti szolokat a fényszórás vizsgálatok előtt megfelelő (mintegy 20-szoros) hígítást követően 10 pericg ultrahangoztuk. Bizonyos esetekben az ultrahangozási idő szerepét is tanulmányoztuk.

A szilika szolokat az elkészítést követően egy hónapon belül, de legkésőbb 6-8 hónapon belül felhasználtuk vizsgálatainkra. A „korosabb” készítmények méreteloszlását azonban TEM-vizsgálatokkal újra ellenőriztük.

4.3.2 A ZnO nanorészecskék előállítása

Alapvetően két különböző mérettartományban készültek ZnO nanorészecskék irodalmi eljárásokat adaptálva. A kisebbeket 3-6 nm-es, míg nagyobbakat a 100-400 nm-es tartományban szintetizáltunk (l. az 1. táblázatot).

A kisebb részecskéket Spanhel és Anderson-nak [145] Meulenkamp [146] által egyszerűsített eljárása szerint állítottuk elő, egy kétlépéses reakcióban.

Először a cink-acetát dihidrát megfelelő mennyiségét forrásban levő abszolút etanolban feloldottuk, majd 0°C-ra hűtöttük. Fehér por, vízmentes cink-acetát vált ki a lombik alján. A második lépésben lítium-hidroxid monohidrát megfelelő mennyiségét oldottunk fel folyamatos ultrahangozás közben etanolban, majd az oldatot cseppenként adagoltuk a lehűtött cink-acetát oldathoz. A reakcióelegyet, ill. az elkészült szolát 4°C alatt tartottuk. A transzparens szol így hónapokig megőrizte kinetikai állandóságát. A ZnO részecskék keletkezését leíró egyenlet:



A keletkező részecskék mérete rendkívül érzékeny a reakcióelegyen jelenlevő víz mennyiségére, ezért a reakció elegyet CaCl_2 –os vízcsapdával zártuk el környezetétől. A szolok szilárd anyag tartalmát a melléktermékek dialízissel történő eltávolítása után határoztuk meg. (Az előállítás körülményeit illetően l. az 1. táblázatot is.)

1. táblázat: A ZnO nanorészecskék szintézisét összefoglaló táblázat. Megadtam a különböző eljárásokat kidolgozó szerzők nevét, a keletkező részecskék méretét, valamint jelölését, összefoglaltam az eljárás körülményeit, és közlöm a különböző szolok szárazanyagtartalmát. DEG: dietilén-glikol

A szintézis módszere	Átlagos részecske átmérő (TEM)	Reakció paraméterek	A keletkező szolok szilárd anyag tartalma mg/cm^3
Meulenkamp ^[146]	3-6 nm (Z3)	0,005 mol ZnAc 50 cm^3 etanolban + 0,07 mol LiOH 50 cm^3 etanolban	4,07
Seelig ^[147]	110 nm (Z110) 172 nm (Z172) 225 nm (Z225) 267 nm (Z267) 360 nm (Z360) 410 nm (Z410)	0,01 mol ZnAc 100 cm^3 DEG-ban + 5-50 cm^3 a felülúszóból	5,3-7,8

A nagyobb méretű részecskék Seelig et al. által leírt eljárás [147] szerint készültek. A szűk méreteloszlású, közel gömb alakú részecskék két egymást követő lépésben készülnek dietilén-glikolos közegben. Az első lépésben cink-acetát dihidrátot oldunk fel dietilén-glikolban majd az oldatot gyorsan 160 °C-ra melegítjük. Fehér – a leírás szerint polidiszperz ZnO részecskékből álló – csapadék keletkezik három óra után, amelyet lecentrifugálunk (4200 rpm., 3 h). A felülúszó egy megfelelő részét az első lépés szerint elkészült cink-acetát

oldathoz adjuk, amikor a felfűtési hőmérséklet eléri a 150 °C-ot (beoltásos technika). Ezután tovább melegítjük a rendszert 160 °C-ra és ott tartjuk három órán keresztül. A keletkező részecskék mérete és méreteloszlása nagymértékben függ a felfűtési sebességtől, valamint a felülúszó hozzáadását követő hőmérséklet csökkenés mértékétől. A létrejövő fehér színű szol aggregatív állandóságot mutat, de időben főleg a nagyobb méretű részecskék esetében lassan ülepszik. A részecskék keletkezését leíró összefoglaló egyenlet:



A reakció elegyet ebben az esetben is CaCl_2 –os vízcsapdával zártuk el környezetétől. A szolokat szobahőmérsékleten tároljuk. Az előállítás részleteit és a szolok jelölését *l.* az 1. táblázatban (a jelölésben látható szám a méretet tükrözi).

4.3.2.1 A ZnO részecskék jellemzése

A ZnO részecskék méretét és alakját transzmissziós elektronmikroszkópiával tanulmányoztuk, mintát a részecskék Langmuir-filmjéből vettünk. A nagyobbak esetében az átlag méretet és méreteloszlás függvényt a szilika részecskék méretanalízisével megfelelően végeztük. A kisebb (3-6 nm-es részecskék) esetében ezek csak tájékoztató jellegű felvételek lehettek, így más módszerekkel is (SAXS és XRD; hullámhossz: $\text{CuK}\alpha$) is végeztünk vizsgálatokat, amelyek a méreten túlmenően (Guinier sugár és méreteloszlás) a kristályos állapotról is felvilágosítással szolgáltak (XRD). Ebben az esetben a Debye-Scherrer-egyenlet alapján krisztallit méretet is meghatároztunk. Mindkét vizsgálatot betöményített ZnO-szolokon végeztük.

A legkisebb részecskék méretét és szoljaik öregedését UV-Vis spektroszkópiai módszerrel is jellemeztük. Felvettük a szolok abszorpciós spektrumait különböző tárolási idők után, és az abszorpciós él helyzetéből (a görbe inflexiós pontja) vagy a Meulenkamp-féle kalibrációs függvényt felhasználva [146] vagy a spektrumokból számolt tiltott sáv energia alapján a Brus-egyenlet szerint [148-149] számítottunk részecske méretet. A Brus-összefüggés (17) megmutatja a részecskék tiltott sáv energiája, E_{bg}^* és a méretkvantált félvezető részecskék gömbekvivalens sugara (R_p) közötti kapcsolatot:

$$E_g^* \cong E_{g,bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2eR_p^2} \left(\frac{1}{m_e m_0} + \frac{1}{m_h m_0} \right) - \frac{1.8e}{4\pi \epsilon_s \epsilon_0 R_p} - \frac{0.124e^3}{\hbar^2 (4\pi \epsilon_s \epsilon_0)^2} \left(\frac{1}{m_e m_0} + \frac{1}{m_h m_0} \right)^{-1}, \quad (17)$$

ahol $E_{bg,bulk}$ a tömbfázisú félvezető tiltott sáv energiája, h a Planck állandó, m_e az elektron effektív tömege, m_h a gerjesztéssel keletkező lyuk effektív tömege, m_0 a szabad elektron tömege, e az elektron töltése, ϵ_s a közeg relatív permittivitása és ϵ_0 a vákuum permittivitása. A részecskék tiltott sáv energiáját az abszorbanca (Ab) spektrumok alapján tudtuk meghatározni. ZnO (ún. direkt sávszerkezetű félvezető) esetén az abszorbanca arányos a következő kifejezéssel [115, 150]:

$$Ab \sim (h\nu - E_{bg}^*)^{1/2} / h\nu, \quad (18)$$

ahol ν a besugárzó fény frekvenciája. Amennyiben

$$(Abh\nu)^2 = 0, \quad (19)$$

akkor a foton energiája:

$$(h\nu) = E_{bg}^* \quad (20)$$

Tehát ábrázolva $(A b h \nu)^2$ vs. $(h\nu)$ függvényt és zérusra extrapolálva értékét, a vízszintes tengellyel való metszéspont a tiltott sáv energiát szolgáltatja.

A filmmérlegbeli terítés körülményeinek kialakítása céljából a legkisebb részecskék kinetikai stabilitását arachinsav jelenlétében is tanulmányoztuk dinamikus fényszórási módszerrel.

A Seelig-féle eljárással készült részecskék további jellemzése céljából különböző módszerekkel tanulmányoztuk a szemcsék porozitását, ill. felületi tulajdonságait pormintáikon, valamint LB-bevonataikon: N_2 és vízgőz adszorpciós-deszorpciós módszerekkel, a részecske sűrűség piknométeres meghatározása révén (pormintákból kiindulva), valamint ellipszo-porozimetriai és pásztázó szögű reflektometriai módszerekkel (mindkét eljárást a bevonatokra alkalmaztuk). Az adszorpciós méréshez a mintákat standard módon 100 °C-on 24 órán keresztül gázmentesítettük, majd 77 (N_2) és 293 (H_2O) K hőmérsékleten mértük. Vízgőz adszorpciót kétféle módon is tanulmányoztunk: 1. a gázmentesítést sötétben végeztük, majd mértünk. 2. a gázmentesítés után mintegy félórás UV-besugárzást követően mértünk. Ezzel a vizsgálattal a félvezetők felületének UV-besugárzás hatására bekövetkező polaritás változását [151-152] kívántuk felmérni modellrendszerünkön. A részecskék sűrűségét 10 ml-es piknométerben mértük etanolban $20 \pm 0,2$ °C-on. A porozitás %-os értékét a következő módon fejeztük ki: $100 \cdot (\text{pórustérfogat})/(\text{pórustérfogat} + \text{szilárd anyag térfogat})$. A vizsgálatokban felhasznált pormintákat vagy a megfelelő minták szakaszos, egyre növekvő hőmérsékletű bepárlásával (egészen 450 °C-ig) vagy centrifugában történő üleptéssel állítottuk elő [153].

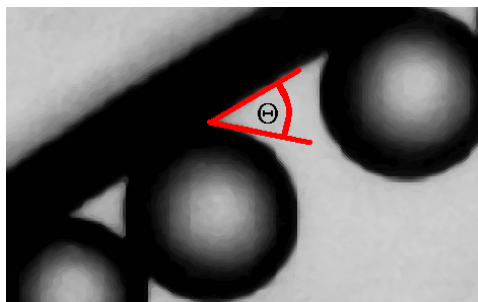
4.3.3 Mikroszkopikus méretű üveg és szilika részecskék felületmódosítása

A mikroszkopikus méretű részecskék hidrofobizálás nélkül a vizsgálandó határfelületeken nem csapdázódnak, ezért felületüket szililezéssel módosítottuk [154]. A szililezést perkénsavas előkezelés előzte meg a felület megtisztítása és megfelelő számú szililezhető szilanol csoport kialakítása céljából. Két különböző hidrofobitású (hidrofil és hidrofób) részecske mintát állítottunk elő n-hexán 0,005 v/v%-os, ill. 0,5 v/v%-os trimetilszilil-N,N-dimetilkarbamátos oldatában 5 percig, ill. 60 percig történő keverés mellett. A hidrofil részecskék előállítása céljából a reakciót etanol hozzáadásával "fagyasztottuk be".

4.3.3.1 A mikroszkopikus részecskék nedvesíthetőségének jellemzése

A szililezett üveggyöngyökön kialakuló egy- és kétfolyadékos peremszöget fénymikroszkópos („parallel plate”) módszerrel [56] határoztuk meg 23 ± 1 °C hőmérsékleten. Egyfolyadékos esetben egy kis folyadékcseppot helyezünk mikroszkóp tárgylemezre, arra rászórjuk a vizsgálandó mintát, majd óvatosan egy fedőlemezt ejtünk rá, és mikroszkóppal tanulmányozzuk a folyadék-levegő határfelületen felhalmozódó részecskék elhelyezkedését, mérjük a peremszöget (17. ábra). Az egyfolyadékos módszert most továbbfejlesztve, kétfolyadékos határfelület kialakításához úgy járunk el, mint előbb, majd a fedőlemez mellé a tárgylemezre helyezzük a nem elegyedő folyadék egy cseppjét (jelen esetben n-oktánt). Mivel

az oktán jól nedvesíti az üveget, ezért beszivárog a két üveglap közé, aminek következtében kialakul a részecskéket ezzel párhuzamosan befogó kétfolyadékos határfelület [33, 62]. Eredményre vezet az is, ha az apoláris folyadék cseppjeit még a fedőlemez elhelyezése előtt tesszük a vízcsepp környezetébe, és utána fedjük le a nem elegyedő cseppeket [155].

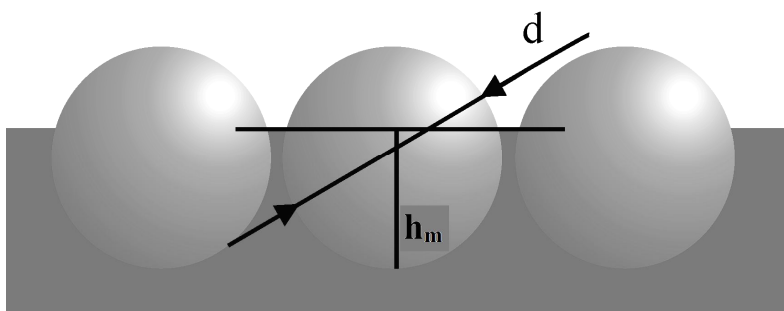


17. ábra: Hidrofil üveggyöngy víz-levegő határrétegben. Demonstrációs célból berajzoltam a nedvesedést jellemző vízperemszöget (Θ) is.

A peremszög meghatározásához, fényképről határoztuk meg a részecskék átmérőjét és a vizes fázisba merülésük mélységét (18. ábra). Az így nyert adatokból az alábbi módon számítható peremszög:

$$\Theta = \arccos\left(\frac{2h_m}{d} - 1\right), \quad (21)$$

ahol d az átmérő, h_m a merülési mélység (a folyadék-fluidum határfelület távolsága a vizes fázisba merülő gömbfelszín legtávolabbi pontjától).



18. ábra: A peremszög meghatározásához szükséges paraméterek a folyadék-fluidum határfelületen elhelyezkedő, gömb alakú részecskéken. h_m a vízfázisba való merülés mélysége, d a részecske átmérője.

4.4 Langmuir-filmek előállítása és jellemzése

Ebben a fejezetben veszem számba a részecskés Langmuir-filmek kialakulásának és komprimálhatóságának tanulmányozása céljából megvalósított kísérleteket. *Egynemű* (azonos méretű és anyagú részecskékből felépülő) és *összetett* (különböző méretű vagy anyagú nanorészecskékből felépülő) Langmuir filmeket is előállítottunk.

4.4.1 A részecskék vízfelszíni diszpergálhatósága: terítési modellvizsgálatok mikrorészecskékkel

A terítés folyamata az egyik legfontosabb elemi lépése a Langmuir-filmek kialakításának, tanulmányozása azonban teljesen háttérbe szorult az irodalomban. Molekulák, ill. nanorészecskék terítésének vizsgálatára nincsenek alkalmas kísérleti módszerek, amelyekkel az egyes molekulák és részecskék viselkedését tanulmányozni lehetne. Ezért modellvizsgálatokat kell folytatni. Különböző mértékben hidrofobizált (továbbiakban: hidrofíll és hidrofób; l. a 2. táblázatot), 62-74 mikrométeres üveggyöngyök terítését vizuálisan (szabad szemmel és videomikroszkóppal) tanulmányoztuk víz-levegő határfelületen, szobahőmérsékleten [155]. A terítő folyadék hatásának megismerése céljából két különböző polaritású terítőfolyadékot (n-hexánt, továbbiakban hexánt és kloroformot) is használtunk. A kísérleteket Petri-csészében végeztük, amelybe előbb megfelelő mennyiségű vizet töltöttünk. A vizes fázisra az organikus folyadékot 2-3 mm vastagságban rétegeztük. A szilárd részecskék megfelelő mennyiségét ezután az organikus folyadék felszínére szórtuk, ahol azok pillanatszerűen átnedvesedtek, és az organikus fázison át lehullottak a kétfolyadékos határfelületére. Ott pedig részleges nedvesíthetőségük miatt csapdázódtak, felhalmozódtak. Ezt követően tanulmányoztuk az organikus közeg párolgása során végbemenő folyamatokat.

2. táblázat: a terítés modellvizsgálatához felhasznált 62-74 mikrométeres felületkezelt üveggyöngyök felületi tulajdonságát jellemző egy- és kétfolyadékos vízperemszögek (Θ).

Részecske minták	Θ (víz-levegő), fok	Θ (víz-hexán), fok
Hidrofíll	$44 \pm 1^\circ$	$57 \pm 3^\circ$
Hidrofób	$77 \pm 1^\circ$	$100 \pm 4^\circ$

4.4.2 Filmmérleges vizsgálatok

A következőkben ismertetem az egyfolyadékos határfelületen alkalmazott filmmérleges vizsgálati módszereket. Ezt követően kerül sor a kétfolyadékos eljárások bemutatására.

4.4.2.1 Az oldalnyomás terület izotermák meghatározása és jellemzése

Az oldalnyomás terület izotermák meghatározás kettős célt szolgál. Egyrészt a Langmuir-filmek, ill. a filmet felépítő részecskék jellemzéséhez járul hozzá, másrészt ismeretében tisztázni lehet a Langmuir-Blodgett filmek előállításának kedvező paramétereit (oldalnyomás, terített mennyiség). Az alábbiakban a nanorészecskés Langmuir-filmek előállításának, valamint oldalnyomás vs. terület izotermákkal történő jellemzésének tipikus példáját ismertetem.

A vizsgálatok előtt a Langmuir-kádat kloroformmal, ill. nagytisztaságú desztillált vízzel tisztítottuk. A nanorészecskék terítő szolját (közege általában kloroform-alkohol, ill. kloroform) 10 perces ultrahangos homogenizálás után juttattuk víz/levegő határfelületre mikrofecskendő segítségével. A terítést követően a terített mennyiségtől függően 2-5 percet vártunk a diszperziós közeg elpárolgására, majd a filmet tipikusan $33,2 \text{ cm}^2/\text{min}$ sebességgel 40 cm^2 -re komprimáltam. Az egyfolyadékos kád hasznos munkafelülete 235 cm^2 ; szélessége 10, mélysége 4 cm. A felületi feszültséget általában érdesített felületű Pt-lemezzel mértük,

amit minden mérés előtt etanollal mostunk, ill. kiizzítottunk, hogy ne tartalmazzon organikus szennyeződések. Mikroszkopikus méretű szemcséket egyenletes felszórással juttatunk a vízfelszínre, majd öt percet várva komprimáltuk filmjeiket. Az összenyomással nyert felületi feszültség – terület adatokat számítógép gyűjti, számítja és már mérés közben megjeleníti az oldalnyomás – terület izotermát.

Az izotermák analíziséhez leolvassuk rendszert jellemző (l. a 7. ábrát) kollapszusnyomást (Π_c), kollapszus-területet (A_c), valamint a kontakt keresztmetszeti területet (A_k). A területértékeket a felvitt részecskék száma alapján normáljuk egyetlen részecskére jutó terület értékre:

$$A^1 = \frac{A}{N}; \quad N = \frac{m_{tot} / \rho}{d^3 \pi / 6}, \quad (22)$$

ahol „A” az aktuális munkaterület a filmmérlegben, „ m_{tot} ” a terített részecskék tömege (a szol szárazanyagtartalmából számítható), „ ρ ” a részecskék sűrűsége (Stöber szilika esetén 2,06 g/cm³ [61]), míg $\overline{d^3}$, a részecskék átlagos térfogatával arányos mennyiség, a részecskeméret eloszlás függvényből határozható meg. A részecskék hexagonális rendbe való tömörödését feltételezve az egy részecskére jutó terület („ A^1 ”) megfelel a gömb alakú részecskét magába foglaló szabályos hatszög területének. Az egy részecske által *elvileg* elfoglalt hatszög területe (A^1_0) szintén a részecskeméret-eloszlásból számolható:

$$A^1_0 = \frac{\sqrt{3}}{2} \overline{d^2}, \quad (23)$$

ahol $\overline{d^2}$ a gömb alakú részecske átlagos keresztmetszeti területével arányos mennyiség.

A vizsgált hatások

Esetenként tanulmányozzuk a korlát visszahúzásakor végbemenő expanziós folyamatokat, ill. az ismételt összenyomás hatását.

A Langmuir-filmek homogenitásának tanulmányozása céljából esetenként két erőmérő lemezkével regisztráljuk egyidejűleg a felületi feszültséget. Ilyenkor az erőmérő lemezek a hosszanti kád középvonalában, a mozgatható korláttól eltérő távolságra helyezkednek el. Ennek eredményeképpen a Langmuir-film két különböző helyén ébredő oldalnyomást tudjuk meghatározni. Amennyiben azok nem egyenlők egymással, akkor a réteg nem tekinthető homogénnek, és ezt a hatást korrekcióba kell venni.

Bizonyos esetekben egyéb korrekciókat is megvalósítunk, pl. a területszámítás során. Figyelembe vesszük, hogy a teflon-kád víztaszítása miatt a kádat kitöltő víz felszíne – különösen a kád szélein – nem vízszintes, hanem domború, azaz a tényleges vízfelszín nagyobb, mint amelyet a kád méreteiből számítanánk. Minél kisebb a kád és minél távolabb van a határfelület és a filmmérleg anyagának érintkezési szöge 90 foktól annál nagyobb ez az eltérés [33, 62]).

4.4.2.2 Mikrorészecskék Langmuir-filmjeinek vizsgálata egy- és kétfolyadékos Wilhelmy-filmmérlegben

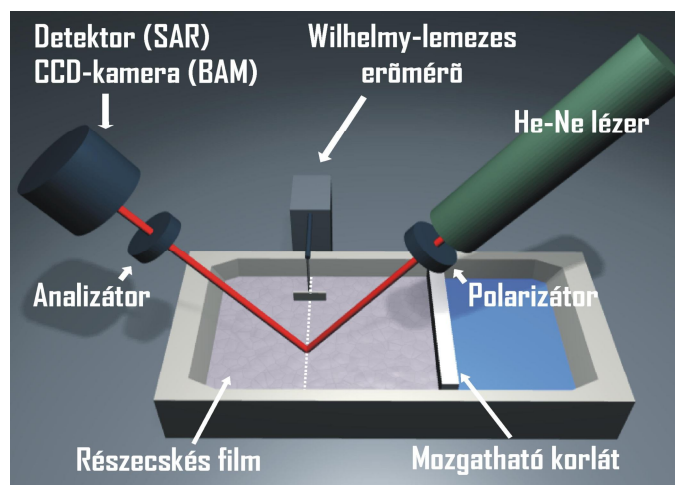
A 75 mikrométeres üveggyöngyökkel megvalósított kísérletsorozatnak kettős célja volt [33, 62]: 1. A kollapszus mechanizmusának tanulmányozása a részecskék nedvesíthetőségének és a folyadék-fluidum határreteg felületi feszültségének függvényében. 2. A peremszögek filmmérleges eljárással történő meghatározási korlátainak megismerése.

Méréseinkhez ebben az esetben a kisebb (4 cm x 9 cm) Wilhelmy-filmmérleget használtuk (l. a 13. ábrát). A mérleget úgy terveztük, hogy alkalmas legyen kétfolyadékos mérésekre is. Fontos volt, hogy a műszer használható legyen transzmissziós fénymikroszkópos vizsgálatokhoz, valamint a kihulló részecskék megfigyelésére is. Ezért a kád alja üveglapból készült. A korlát mozgatását egy számítógéppel vezérelhető léptetőmotor végzi.

Adott rendszer felületi, ill. határfelületi feszültségét közvetlenül az oldalnyomás – terület izotermák felvétele előtt határoztuk meg. Kétfolyadékos rendszereknél az erőmérő lemezt a felső fázisba merítettük, hogy figyelembe vehessük a felhajtó erő által okozott eredő erő csökkenést. Az alsó fázis víz vagy vizes tenzid-oldat, a felső levegő vagy oktán. A részecskéket – attól függően, hogy milyen célkitűzések alapján vizsgáldtunk – különbözőképpen juttattuk fel a fluid határfelületre. Egyfolyadékos esetben, ill. kétfolyadékos esetben is, ha a hátráló vízperemszögek hatását kívántuk tanulmányozni, egyszerűen felszórtuk megfelelő mennyiségüket (kétfolyadékos esetben a részecskék „átestek” az oktán-levegő határfelületen, és a kétfolyadékos határretegben csapdázódtak). Amennyiben a kétfolyadékos határretegben a haladó vízperemszögek hatását vizsgáltuk, akkor előbb felszórtuk a részecskéket a víz, vagy vizes oldat felszínére, majd rárétegeztük a felülúszó fázis szükséges mennyiségét. Az összenyomás alatt videomikroszkóppal tanulmányoztuk a Langmuir-filmek szerkezetét. A szabad szemmel is megfigyelhető jelenségekről (pl. a rétegek gyűrődése) pedig egyszerű fényképfelvételeket készítettünk. Kísérleteinket szobahőmérsékleten (23 ± 1 oC) végeztük.

4.4.3 A nanorészecskés Langmuir-filmek lézeroptikai tanulmányozása: Brewster-szög mikroszkópia és pásztázó szögű reflektometria

A következő részben a vízfelszíni nanorészecskés filmek Brewster-szög mikroszkópiával (BAM), valamint pásztázó szögű reflektometriai módszerrel (SAR) való tanulmányozásának kísérleti körülményeit ismertetem egyfolyadékos (víz-levegő) határfelületeken. A vizsgálatok során a filmet alkotó részecskék nedvesíthetőségének, méretének és típusának a keletkező filmek szerkezetére való hatását tanulmányoztuk [115, 71, 153]. A készülék beállítása szerint BAM- vagy SAR-üzemmódban mérhet. Az eltérés a detektorokban (BAM esetében videokamera, míg a másik esetben fényintenzitás mérő) és abban van, hogy a pásztázó szögű reflektometria mérésekor változtatható a He-Ne lézernyaláb beesési szöge (mintegy $0,005^\circ$ -os lépésközzel). A mérési elrendezést a 19. ábra mutatja. A készülékben abszolút értékben állítható a beesési, szög és biztosított a hardveres visszacsatolás. A fényforrás elé helyezett polarizátor biztosítja, hogy a vízfelszín p-polarizált (TM-módusú) fény érje, a detektor elé helyezett polarizátort ezzel párhuzamosan állítjuk be. A két polarizátoros megoldás jelentősen csökkentheti a mérések hibáját.



19. ábra: A lézeroptikai vizsgálatokhoz használt BAM és SAR használt kísérleti elrendezés. Megfigyelhető, hogy az erőmérő lemez és a He-Ne lézerefény beesési pontja azonos távolságra van a mozgó korláttól (fehér, szaggatott vonal) [71].

4.4.3.1 Brewster-szög mikroszkópia

A filmek nagyléptékű szerkezetét Brewster-szög mikroszkópiával tanulmányoztam mintegy 400 x 600 mikrométeres nagyságú ablakban. A Brewster-szög víz-levegő határfelületre érvényes feltétel ($53,1^\circ$ -os beesési szögnél a reflexiós fényintenzitás zérus) teljesülése esetén a videokamera sötét (fekete) felszínt regisztrált, míg a reflexiót mutató részecskés filmek fehérek voltak (a törésmutató változása miatt már nem teljesül a Brewster-szög feltétel).

4.4.3.2 Pásztázó szögű reflektometria és a reflektancia görbék analízise

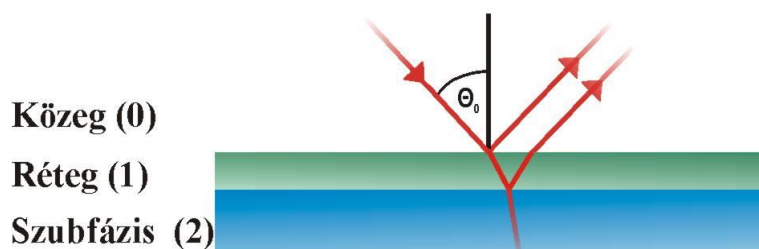
A vizsgálatok közvetlen célja, hogy adatot szolgáltatson a Langmuir-filmek törésmutatójáról és vastagságáról, valamint a filmet alkotó nanorészecskék jellemzőiről.

A mért intenzitás értékeket számítógép rögzítette egy átalakított intenzitásmérő készüléken keresztül. A lézer, és a vele szinkronban mozgó detektor szögét tipikusan 51° és 56° között változtattuk $0,1^\circ$ -os lépésközzel, mérési pontonként 10 mérés átlagát véve. A szögállítást végző léptetőmotor által keltett rezgést úgy küszöböltük ki, hogy a szögállítást követően 5 másodperces várakozási időt állítottunk be a reflektált intenzitás mérése előtt. A SAR mérések során közvetlenül csak a reflektált intenzitást tudjuk mérni, ezért a mérési adatokat kalibrálni kellett a tiszta vízfelszínre kapott reflektált fényintenzitás -beesési szögfüggvényt alapul véve, hogy reflektancia (a visszavert és a beeső fény intenzitásának hányadosa, R) értékeket kapjunk. Ez lehetővé tette a mérési feltételekből adódó (pl. szórt fény) egyéb hatások korrekcióba vételét is [71, 75].

4.4.3.2.1 Homogén optikai modell: a film effektív törésmutatója

A beesési szög (θ) függvényében felvett reflektancia görbék analízise megfelelő modellek alapján lehetővé teszi fenti paraméterek meghatározását. A legegyszerűbb, az ún. *homogén modell* szerint a törésmutató mindenütt azonos nagyságú a „végtelen” vastagságú szubfázison úszó részecskés filmben (20. ábra). További feltétel, hogy a törésmutató ne változzék élesen a részecskés filmben belül, de éles legyen a változás a film-levegő határfelületen. Ebben az

esetben a Maxwell-egyenletekből származtatható elméleti reflektancia függvény (24) kísérletileg nyert függvényhez való matematikai illesztése vezet eredményre, azaz meghatározható mind a filmvastagság, mind a film effektív törésmutatója (kétparaméteres illesztés). Megjegyzendő, hogy a tiszta vízfelszínen és a Langmuir-filmen nyert reflektancia függvények metszéspontja (21. ábra) megfelel a részecskés film Brewster-szögének (ennél a beesési szögnél a réteg reflexiója zérus). Tehát közvetlenül meghatározható a réteg effektív törésmutatójának közelítő értéke (ez egyenlő a Brewster-szög tangensével, mert a levegő törésmutatója zérus; l a (14)-es összefüggést is). Ez kezdő paraméterként használható az illesztési eljárásban.



20. ábra: A homogén optikai modellnek megfelelő határréteg szerkezet. A részecskés filmet (zöld színnel jelölve) homogén vékonyrétegnek tekintjük [71].

A függvényillesztéseket Levenberg-Marquardt algoritmus alapján végeztük [75, 156]. Az elméleti reflektancia függvény [157-158]:

$$R = \frac{r_{01}^2 + r_{12}^2 + 2r_{01}r_{12} \cos(2\delta)}{1 + r_{01}^2 + r_{12}^2 + 2r_{01}r_{12} \cos(2\delta)}, \quad (24)$$

ahol r_{ij} a különböző (i és j fázisok) határára jellemző Fresnel-féle reflexiós koefficiens, értékük megadható az alábbi módon:

$$r_{ij} = \frac{q_i - q_j}{q_i + q_j}, \quad (25)$$

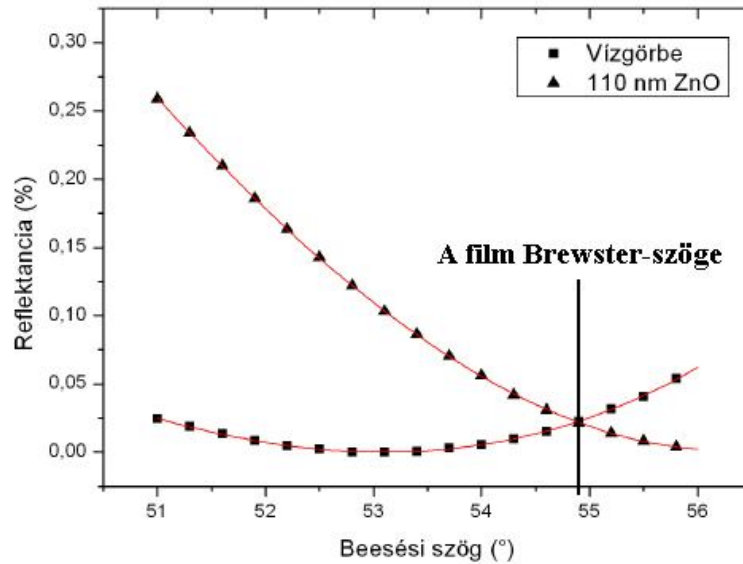
ahol q_i a következő összefüggéssel definiálható az i -edik fázisra:

$$q_i = \frac{\sqrt{n_i^2 - n_0^2 \sin^2(\theta)}}{n_i^2} \quad (26)$$

A (26)-os összefüggésben n_i és n_0 a megfelelő érintkező fázisok törésmutatói. A (24)-es összefüggésben szereplő fáziskésés (δ) pedig az alábbi módon fejezhető ki:

$$\delta = 2\pi \cdot d_1 / \lambda \cdot \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2(\theta)}, \quad (27)$$

ahol d_1 a réteg vastagsága és λ a besugárzó fény hullámhossza.



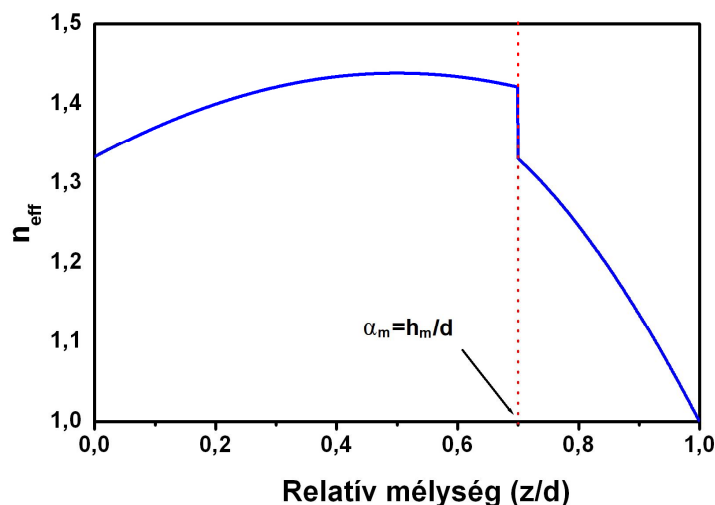
21. ábra: A tiszta vízfelszín és a nanorészecskés film reflektanciája a beesési szög függvényében. (A szimbólunok a mérési pontok, a piros vonal a *homogén* modell szerinti illesztés eredménye.) A két függvény metszéspontja jelöli ki a részecskés film Brewster-szögét. Ennek tangense egyenlő a film effektív törésmutatójával [159].

A SAR előnye, hogy *in situ* alkalmazható, monokromatikus fénnel, az eredeti fázishatár Brewster-szögének környezetében tanulmányozza a reflexiót, így érzékenysége alapján is kiváló alternatívát nyújt határfelületi vizsgálatokra összevetve más optikai módszerekkel (pl. ellipszometriával).

Az effektív törésmutató homogén modellből számított értékéből következtetni lehet a filmet alkotó komponensek térfogati hányadára az effektív közeg közelítés megfelelő összefüggésének felhasználásával. A számításokhoz ismerni kell a tiszta komponensek törésmutatóit (kétkomponensű filmek esetében ez elegendő) vagy valamelyik komponens térfogati hányadát. Számításaink során általában a Lorentz-Lorenz összefüggést [pl. 160] használtuk. Ez a következő módon adható meg szilárd részecskék vízfelszíni filmjére (a levegő törésmutatója 1, ezért a következő összefüggés jobb oldalán csak két tag jelenik meg):

$$\frac{n_{eff}^2 - 1}{n_{eff}^2 + 2} = f_s \frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2} + f_{v\acute{z}} \frac{n_{v\acute{z}}^2 - 1}{n_{v\acute{z}}^2 + 2}, \quad (28)$$

ahol n_{eff} a film effektív törésmutatója, n_s a szilárd részecske és $n_{v\acute{z}}$ a víz törésmutatói, míg f_s , ill. $f_{v\acute{z}}$ a részecske és a víz térfogati hányada a filmben. Megfelelő geometriai modell alapján (szorosan illeszkedő, azonos méretű, gömb alakú részecskék monorétege) a Lorentz-Lorenz egyenlet alapján számítani lehet a vízfelszínen csapdázódott részecskék filmjének törésmutató profilját. A szilika részecskék filmjére számított törésmutató profilt a 22. ábrán mutatom be.



22. ábra: Szilika részecskék vízfelszíni filmjének Lorentz-Lorenz-összefüggés alapján számolt törésmutató (n_{eff}) profilja. (Monorétegű modell: azonos méretű, gömb alakú részecskék legtömörebb illeszkedése) A függőleges koordináta (z) zérustól a részecske átmérőjének (d) megfelelő értékig növekszik. Így az ábrán is jelölt $\alpha_m = h_m/d$, relatív merülési mélység (h_m a részecske abszolút merülési mélysége, l a 18. ábrát is) éppen a víz-levegő határfelület síkjában van [71].

4.4.3.2.2 Inhomogén optikai modell

Homogén réteggel borított félvégtesen hordozón a reflektancia (és transzmittancia) számítása már jóideje megoldott, inhomogenitás jelenléte esetén azonban csak néhány speciális esetben – lineáris, exponenciális profil – van egzakt megoldása a problémának. Vékonyrétegek esetén gyakran nem hanyagolhatók el az ilyen inhomogenitások, ezért ennek kezelésére numerikus módszereket alkalmaznak. Vizsgálataink során a törésmutató vertikális (a bevonat síkjára merőleges) inhomogenitását feltételező modellt is használtunk, különösen hidrofób részecskékből kialakított vízfelszíni filmek esetén [71, 75]. A mélységi inhomogenitás leírásához, ill. számításához az optikai admittancia függvényt [75, 161-162] használjuk, ami a Maxwell-egyenletekből levezethető elsőrendű differenciál egyenlettel írható le. Ennek az optikai modellfejlesztéssel kapcsolatos munkának ismertetése nem képezi az értekezés tárgyát. A folyadékfelszíni filmekre alkalmazott *inhomogén modellben* a törésmutató profilt a Lorentz-Lorenz-féle effektív közeg közelítéssel számítjuk (l az 22. ábrát is). A modellszámításokban bővíthető az illesztett paraméterek száma (pl. a részecskék távolságával, ha gyaníthatóan nem szoros az illeszkedésük), de minden egyes újabb paraméter figyelembe vétele rontja az illesztés megbízhatóságát. Számításaink egy jelentős részében ezért a r - r távolságot éppen a filmhúzás körülményeinek megfelelő komprimálási fokból az illesztés során [71]. Az inhomogén modellek nanorészecskés vízfelszíni filmek vizsgálatai során általában a következő paramétereket szolgáltatják: filmvastagság, törésmutató profil, ill. merülési mélység.

4.4.3.2.3 A Langmuir-filmet alkotó részecskék nedvesíthetőségének meghatározása

Mivel a film effektív törésmutatója (a homogén modellből), ill. törésmutató profilja (inhomogén modellből) egyértelmű kapcsolatba hozható gömb alakú részecskék merülési mélységével (h_m), így trigonometriai megfontolások alapján a részecskék nedvesíthetőségére

vonatkozó adathoz (gömbekvivalens peremszög, Θ) juthatunk a reflexiós vizsgálatok révén (l. a 21-es összefüggést és a 18. ábrát) [163]:

4.5 Langmuir-Blodgett-filmek előállítása és jellemzése

Szilika és ZnO nanorészecskékből állítottunk elő Langmuir-Blodgett típusú filmeket üveg, kvarc, szilícium és egyes esetekben csillám hordozókon is. Speciális optikai és/vagy fotokatalitikus, ill. nedvesedési tulajdonságok kialakítása céljából *egynemű* (azonos méretű és anyagú részecskékből felépülő) és *összetett* (különböző méretű és anyagú részecskékből felépülő) filmeket hoztunk létre. Először az előállítás körülményeiről számolok be, majd ismertetem a bevonatok vizsgálati módszereit.

4.5.1 A Langmuir-Blodgett-filmek előállítása

Az LB-filmeket vertikális technikával állítottuk elő. A szubsztrátumot még a Langmuir-film kialakítása előtt a szubfázisba merítjük, majd a részecskék terítése és filmjük megfelelő komprimálása után, a részecskék rétegén keresztül, függőleges irányban, állandó sebességgel kihúzzuk. Ekkor a szubsztrátum mindkét oldalán bevonat létesül (l. a 10. ábrát). A Langmuir-Blodgett filmeket általában a kollapszus nyomás 80%-ának megfelelő és állandó oldalnyomáson húztuk, a mozgó korlát folyamatos előrehaladása mellett. A filmhúzás sebessége tipikusan 1,6 cm/perc, míg a mozgó korlát sebessége rendszerint 1,6-1,8 cm/perc. Egyes modellanyagok csak akkor adtak már egyébként szabad szemmel is érzékelhető, hibátlan filmet, ha a filmhúzás alatt az oldalnyomás minimális (1-2 mN/m) növekedését biztosítottuk. Többretegű filmet az előzőekben ismertett eljárás megismétlésével tudtunk létrehozni a friss filmek mintegy 20 perces szobahőmérsékleten történő szárítását követően. Végül a filmeket 105°C-on 1 órán keresztül kondicionáltuk.

Az LB-filmek előállításához a kvarc, valamint üveglapokat a következő tipikus eljárással tisztítottuk: etanollal, ill. vízzel mostuk, majd perkénsavban (tömény kénsav és 30%-os hidrogén-peroxid 2:1 térfogatarányú elegye) áztattuk, vízzel, majd alkohollal öblítettük. A Si-lapkákat etanollal, ill. vízzel, majd 2%-os hidrogén-fluorid-oldattal mostuk (30 s) a natív oxid réteg eltávolítása céljából, és vízzel, majd alkohollal öblítettük. Tapasztalataink szerint az üveglapok kémiai kezelésével nyert hidrofób felületek számottevő előnyt nem jelentettek a bevonatképzésben (még hidrofób részecskék filmjeinek előállításában sem) [164].

4.5.1.1 A részecskés bevonatok utókezelése a mechanikai stabilitás javítása céljából

Modellvizsgálatokat végeztünk a Langmuir-Blodgett-filmek mechanikai stabilitásának, ill. a fotokorrózióval szemben kifejtett ellenállásának növelésére (225 nm-es ZnO szemcsék LB-filmjein). A bevonatok utólagos kezelésére alapvetően három eljárást alkalmaztunk: első esetben egyszerű hőkezelést valósítottunk meg és egy órán keresztül tartottuk a filmeket 105°C, 300°C, ill. 500°C –on. Másik alkalommal szol-gél típusú utókezeléssel próbálkoztunk, és a bevonattal ellátott szubsztrátumokat TEOS 0,1 ill. 0,01 molos metanolos oldatában 1 percre áztattuk [165], majd 1,6 cm/perces sebességgel függőleges irányban kihúztuk belőle. Elképzelésünk ebben az esetben az volt, hogy az LB-film részecskéire szilícium-oxidot választunk le egy szol-gél típusú (azaz hidrolízist követő polikondenzációs) reakcióban, ami majd odatapasztja a filmet a hordozóhoz. A harmadik próbálkozás során kémiai felületkezelés

révén sziloxán-hidak kiépülését vártuk a részecskék, valamint a részecskék és a hordozó felszíne között. Ekkor az LB-bevonattal ellátott hordozót MTS (3-metakriloxipropil-trimetoxi-szilán) 1 tf%-os hexános oldatába mártottuk, és különböző idejű (1-15 perc) UV bevilágítást (400 W) alkalmaztunk a reakció iniciálására. A rendszert telített vízgőztérben tartottuk.

4.5.2 A Langmuir-Blodgett-filmek szerkezetének és funkcionális tulajdonságainak vizsgálata

A részecskés LB-filmek szerkezetét és/vagy funkcionális (pl. optikai, fotokatalitikus) tulajdonságait számos módszerrel tanulmányoztuk. Ezek egy része közvetett (az optikai módszerek), míg a többi, ún. képalkotó módszerek (SEM, AFM) közvetlen információval szolgáltak a szerkezetéről, ill. morfológiáról. Először az optikai (SAR, UV-Vis spektroszkópia, fluoreszcencia, ellipszometria, röntgenreflektometria), majd a képalkotó módszerek alkalmazásáról számolok be.

4.5.2.1 A részecskés bevonatok vizsgálata reflexiós módszerekkel

Páasztázó szögű reflektometria

A módszert először alkalmaztuk szilárd hordozós filmek tanulmányozására [71, 166]. Előnyt jelent ebben az esetben is, hogy nem kell figyelembe venni a törésmutatók diszperzióját (így az értékelés egyszerűbb), mert monokromatikus fényt használunk. Az eljárást – a *Hild Erzsébet* által kidolgozott optikai modellek [159] révén – nem csak szilícium, hanem vékony transzparens hordozón is meg tudtuk valósítani (aminek mindkét oldalát részecskés film borítja). Szilícium hordozón a reflektanciát a 470-530 szögtartományban vizsgáltuk, a beesési szöget 0,1 fokos lépésközzel változtattuk. A reflektancia függvények értékelésére általában *homogén modellt* (24) használtunk. Mivel a nanorészecskés réteg Brewster-szöge a vizsgált szögtartományba esik, a hordozón és a bevonattal ellátott hordozón nyert reflektancia függvények metszéspontjából meghatározható a bevonat effektív törésmutatójának közelítő értéke (l. a 21. ábrát is), amelyet kezdeti paraméterként használtunk a függvényillesztésnél. A filmvastagságot az első lépésben a részecskeátmérő TEM-mel meghatározott értékével közelítettük.

Egyéb reflexiós vizsgálatok

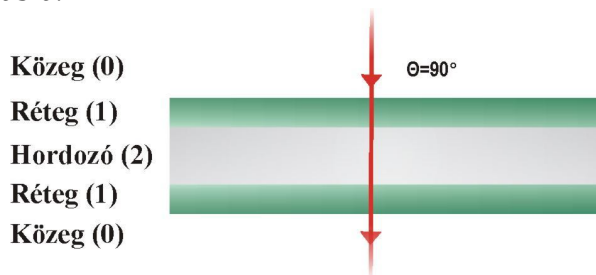
A 3-6 nm-es és 410 nm-es ZnO részecskék egyrétegű LB-bevonatainak porozitását szilícium hordozón *ellipszo-poroziméterrel* tanulmányoztuk He-Ne lézerrel (hullámhossz: 632,8 nm) 70°-os beesési szögnél. Etanol gőzének adszorpcióját vizsgáltuk az ellipszométerrel összekapcsolt készülékben. Először a csupasz szubsztrátumot (Si) helyeztük be a mérőkamrába, és légköri nyomáson meghatároztuk törésmutatóját és extinkciós koefficiensét. Ezt követően a ZnO-bevonattal ellátott hordozót minősítettük, a bevonat homogenitásának igazolás céljából a bevonat több pontjában is. Majd lezártuk a mintatartót, vákumot ($p \sim 10^{-3}$ mbar) létesítettünk, és utána lépésenként növeltük az etanol gőznyomását. Feljegyeztük a hőmérsékletet (26-28°C) és az egyensúlyi relatív gőznyomást (p/p_0).

Spektroszkópiai ellipszometriai módszert használtunk 110 és 172 nm-es ZnO-szemcsék egyrétegű bevonatának optikai jellemzésére (500-800 nm-es hullámhossz tartományban).

4.5.2.2 A részecskés bevonatok vizsgálata optikai spektroszkópiai módszerrel

UV-Vis spektroszkópiai módszer

A spektroszkópiai vizsgálatok közvetett információt adnak a szerkezetről, és kvantitatíve jellemzik a bevonatok optikai tulajdonságait (transzparencia, abszorbancia, fényszórás, fotonikus viselkedés, antireflexiós hatás, stb.). Amennyiben teljesen transzparens (nem abszorbeáló) bevonatról van szó, és a fényszórás elhanyagolható, akkor a (kétoldalú) bevonatokra meghatározott transzmittancia spektrumok (az átvilágító fénysugár merőleges beesésénél) a viszonylag egyszerű, homogén optikai modell szerint értékelhetők. A kísérleti beállítást mutatja a 23. ábra.



23. ábra: Az optikai spektroszkópiai mérések egyszerű vizsgálati modellje. A vastag hordozó mindkét oldalán elhelyezkedő film izotróp és homogén.

Egyrétegű LB-filmek törésmutatójának ismeretében következtetni lehet a részecskék átlagos távolságára a filmben (amennyiben ismerjük a részecskék törésmutatóját és van egy matematikailag leírható képünk a részecskék elrendeződéséről). A vizsgálatokból nyerhető filmvastagság is nagyon fontos jellemző, mert ismerve a részecskék TEM-átmérőit ellenőrizni tudjuk az optikai eredmények „jóságát”. Többrétegű filmek esetén pedig a filmvastagság közvetett információt nyújt az egymást követő részecskés rétegek illeszkedéséről.

Üveg és kvarc hordozókon kialakított részecskés filmek, valamint a csupasz hordozó transzmittanciáját a 200-1000 nm hullámhossz-tartományban tanulmányoztuk. A *homogén filmekre* a 23. ábra vizsgálati elrendezésére megadható elméleti transzmittanciát (Tr) a következő összefüggés adja meg [157-158]:

$$Tr(\lambda) = \frac{(1 - r_{01}^2)(1 - r_{12}^2)^2}{(1 + r_{12}^2)(1 + r_{01}^2) + 4r_{01}r_{12} \cos 2\delta_1}, \quad (29)$$

ahol r_{ij} a közeg/réteg (r_{01}), ill. réteg/hordozó (r_{12}) határfelületek reflexiós tényezője (Fresnel-féle reflexiós koeficiensek), δ_1 pedig a fázisváltozás a rétegben. A paraméterek további értelmezését l. az elméleti reflektancia függvény leírásánál (24-27-es összefüggések). Ebben az esetben is az elméleti függvényt illesztésével (a kísérletileg nyert transzmittanciához) kapjuk meg az effektív törésmutatót, valamint rétegvastagságot.

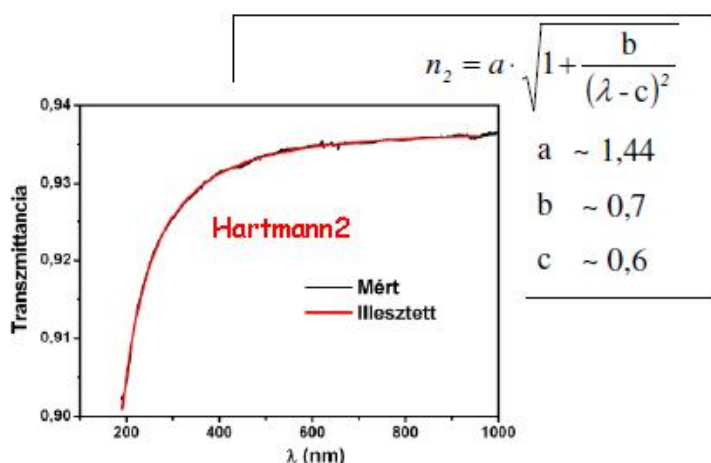
Üvegen létesített szilika LB-filmek esetén a homogén modell szerint illesztettünk, de empirikus formulákkal figyelembe vettük az üveg abszorbanciáját (30), valamint a réteg látszólagos abszorbanciáját (31) is.

$$c \cdot \exp\left(-\frac{\lambda - a}{b}\right) \quad (30)$$

$$-\frac{c}{\lambda} \cdot \exp\left(-\frac{\lambda - a}{b}\right), \quad (31)$$

ahol a , b és c empirikus konstansok, λ a hullámhossz.

Bizonyos anyagi rendszereknél figyelembe kell vennünk a kellő pontosság eléréséhez a *törésmutatók diszperzióját*, azaz hullámhossz függését is. A kvarc törésmutatója pl. 200-1000 nm-es hullámhossz tartományban a Sellmeier formula alapján [159, 167] akár 0,1-et is változhat (1,45 és 1,55 között). Munkánkban az egyszerűbb Hartmann2 formulából számítottuk a diszperziót kvarcüveg hordozókra (l. a 24. ábrát). A 24. ábrán megadott törésmutatót (n_2) használjuk a bevonatokon nyert transzmittancia függvények illesztésére.



24. ábra: Kvarc hordozó transzmittancia spektruma és a spektrumhoz illesztett Hartmann2-függvény (piros színnel). A kvarc törésmutatóját (n_2) kifejező összefüggés, valamint a meghatározott átlagos illesztőfüggvény-paraméterek (a , b és c) a jobb felső sarokban láthatók.

Még pontosabb eredmények elérése céljából a bevonat diszperzióját is számításba vesszük [71]. A homogén modellt, a diszperziót is figyelembe véve, szilika részecskék kvarcüvegen létesített filmjei esetén használtuk. A diszperziós konstansok segítségével a He-Ne lézer hullámhosszára (632,8 nm) számítani tudtuk a törésmutatót, miáltal lehetőségünk nyílt összevetni azokat az LB-filmek SAR-méréseiből kapott törésmutató értékekkel.

Szilika részecskék egynemű és összetett bevonatait általában homogén modell, míg a ZnO-t tartalmazó összetett bevonatokra nyert eredményeket a törésmutató mélységi inhomogenitását figyelembe vevő *inhomogén (geometriaoptikai) modell* szerint értékeltük [161-162, 168]. Ebben a modellben a törésmutató vertikális irányú megváltozását az ún. geometriaoptikai profillal közelítettük, mely feltételezi, hogy a törésmutató változását kifejező függvény sima és monoton:

$$n(z) = \frac{n(0)}{(1 + z/\xi)^2}, \quad (32)$$

ahol z a film-levegő határfelülelettől vett távolság, $n(0)$ a bevonat törésmutatója a levegő felőli oldalon (felületen), és ξ a film inhomogenitási paramétere. Az inhomogén film

transzmittanciája (és reflektanciája) az optikai admittanciával adható meg. Feltéve, hogy a hordozó transzparens és vastag, valamint hogy mindkét oldalát ugyanolyan összetételű és vastagságú, nem abszorbeáló réteg borítja, matematikai illesztéssel kapjuk meg a következő paramétereket: film vastagság, a film átlagos törésmutatója és az ún. inhomogenitási tényező (g). Ez utóbbi kifejezi a bevonat levegő és hordozó felőli oldalán levő filmbéli törésmutatók relatív nagyságát, azaz felvilágosítással szolgál a törésmutató gradiens irányáról:

$$g = \sqrt{\frac{n(0)}{n(d)}} , \quad (33)$$

ahol $n(0)$ és $n(d)$ a film törésmutatója annak levegő felőli, ill. hordozó felőli oldalán.

Az illesztések jóságát minden illesztési esetén a χ paraméter négyzetével jellemeztük:

$$\chi^2 = \frac{1}{m_{\text{szám}} - p} \sum_i (y_i - f(x_i))^2 , \quad (34)$$

ahol $m_{\text{szám}}$ a mérési pontok száma, p a függvényillesztésben használt paraméterek száma, y_i a mért érték az x_i helyen, f pedig a használt illesztési függvény.

Fluoreszcencia spektroszkópai módszer

A legkisebb 3-6 nm-es ZnO részecskék kétrétegű bevonatainak fluoreszcenciáját kavarc hordozón tanulmányoztuk. A mintát 300 nm-en gerjesztettük, és egy 350 nm-es (levágó) optikai szűrőt alkalmaztunk a detektor előtt. Az emissziós spektrumot 200 nm/min-es sebességgel vettük fel.

4.5.2.3 A részecskés bevonatok vizsgálata egyéb módszerekkel

Esetenként két képalkotó módszerrel is jellemeztük a részecskés bevonatok szerkezetét, morfológiáját. Atomi erők mikroszkópiával *non-contact (tapping)* módban tanulmányoztuk csillámlapon vagy mikroszkóp tárgylemezen kialakított szilika részecske filmek szerkezetét (az alkalmazott rugó állandója: 42, ill. 50 N/m). A mérésekre alkalmazott tű (Veeco Nanoprobe TipsTM) becsült átmérője 10 nm.

Pásztázó elektronmikroszkópos felvételek üveg vagy szilícium felületén levő egyenmű és összetett (szilikát, ill. ZnO-ot tartalmazó) bevonatokról készültek. A felülnézeti felvételek a bevonat morfológiájáról, míg az oldalnézeti felvételek a bevonat mélységi szerkezetéről adtak információt.

Egyes ZnO-bevonatokat röntgendiffrakcióval is tanulmányoztunk, hogy felvilágosítást kapjunk a ZnO szemcsék filmbeli kristályos állapotáról.

Az LB-filmek kémiai utókezelésének hatását a bevonatok *mechanikai stabilitására* különböző ideig tartó etanolos ultrahangozással vizsgáltuk. A vizsgálatok előtt és utána is meghatároztuk a bevonattal ellátott hordozók UV-Vis transzmittancia spektrumát. A bevonatok fényáteresztését a fajlagos abszorbanciával jellemeztük (Ab_R):

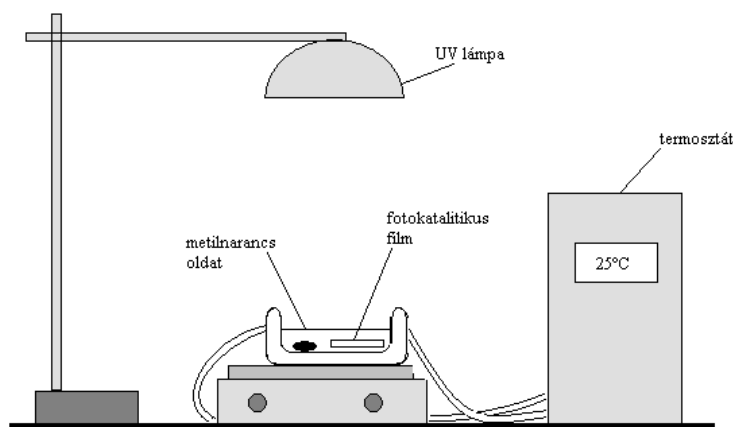
$$Ab_R = \frac{Ab_{ultra}(t)}{Ab_{ultra}(0) - Ab_s} \cdot 100, \quad (35)$$

ahol $Ab_{ultra}(t)$ minta abszorbanciája 350 nm-en t idejű ultrahangozást követően, $Ab_{ultra}(0)$ a minta abszorbanciája 350 nm-en a vizsgálat előtt és Ab_s a csupasz szubsztrátum abszorbanciája 350 nm-es hullámhosszon.

4.5.3 ZnO-ot tartalmazó Langmuir-Blodgett-filmek fotokatalitikus vizsgálata

Két előnyös tulajdonság ötvözése céljából ZnO és szilika nanorészecskékből felépülő összetett LB-filmeket állítottunk elő. A szilika tartalom, elvárásaink szerint, a hordozó fényáteresztését növeli (reflexiócsökkentő hatás), míg a félvezető ZnO fotokatalitikus (öntisztító) tulajdonságot biztosít. Különböző szerkezetű filmeket állítottunk elő, és fotokatalitikus tulajdonságaikat fotodegradációs kísérletekben vizsgáltuk. A fotodegradációs és optikai vizsgálatok alapján pedig optimalizálni kívánuk a multifunkcionális viselkedést.

A fotodegradációs kísérletek során a bevonattal ellátott üveghordozót 25°C-on termosztált metilnarancs-oldatba helyeztük, majd ultraibolya fénnel megvilágítottuk (25. ábra). Az UV-lámpa (Philips, CleoHPA9) teljesítménye 400 W, és maximális intenzitással 375 nm-es hullámhosszon sugárzott.



25. ábra: A fotokatalitikus vizsgálatok kivitelezésére szolgáló berendezés

Különböző megvilágítási idők után az oldatot kvantitatíve mérőedénybe töltöttük, és UV-Vis spektrofotometriai módszerrel analizáltuk, majd számítottuk a lebontott szerves anyag mennyiségét. A kísérleteket 25 °C-on valósítottuk meg, a párolgási veszteséget pótoltuk. Eredményeink ellenőrzése céljából két különböző vakpróbát is végeztünk. Első esetben a metilnarancs oldatba csak szilika részecskékkal bevont üveglapot helyeztünk, és így világítottuk be a rendszert, a másodikban pedig egyszerűen a fotokatalitikus anyag nélküli metilnarancs-oldatot világítottuk meg. Az eredmények összevethetősége céljából fajlagos bontási %-ot, $D_{sp}(\%)$, határoztunk meg. Ezt a bevonat egységnyi (geometriai) felszínére számítottuk (a rétegnek csak a fényforrás felőli oldalán levő területét vettük figyelembe):

$$D_{sp}(\%)(t) = \frac{Ab(0) - Ab(t)}{Ab(0) \cdot felület} \cdot 100, \quad (36)$$

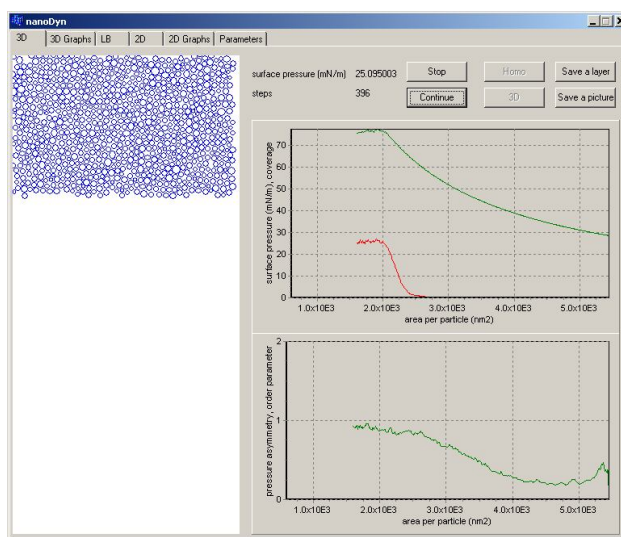
ahol $Ab(0)$, ill $Ab(t)$ jelölések az oldat kezdeti (0. perc), illetve a t percig bevilágított minta-oldat abszorbananciáját jelentik 464 nm-es hullámhossznál. A bevonatok geometriai felszínének nagysága átlagosan $6,5 \text{ cm}^2$ volt, a kiszámított bontási % 1 cm^2 -re vonatkozik. A második vakminta esetében a filmek területének átlagával számoltunk. Összehasonlítás céljára a 120 perces megvilágítás után kapott fajlagos értékeket használtuk.

A bevonatok fotokorróziójának és fotodegradációs kapacitásának tanulmányozása

Egyes bevonatok esetén kísérleteket végeztünk a fotodegradációs vizsgálatok következtében fellépő, filmbéli változások okainak megismerése céljából. Egyik esetben a bevonattal ellátott hordozót metilnarancs-oldat helyett desztillált vízbe helyeztük, míg a második esetben a filmet levegőn világítottuk be. A megvilágítás után, mindkét esetben, 105°C -os hőkezelést alkalmaztunk. Az egyes lépések után meghatároztuk a bevonatok fényáteresztését. Vizsgáltuk a bevonatok fotodegradációs kapacitását is, azaz tanulmányoztuk a bevonatok aktivitását egy újabb fotokatalitikus kísérletben. A fotodegradációs kapacitás növelése céljából kísérleteket végeztünk különböző összetételű bevonatok felhasználásával is.

4.6 A számítógépes modellezés, a szimuláció bemutatása

A részecskés Langmuir-, majd később a Langmuir-Blodgett-filmek keletkezésére vonatkozóan számos számítógépes modellt dolgoztunk ki [33]. Molekuladinamikai szimulációk révén tanulmányoztunk olyan fontos jelenségeket, mint amilyenek a részecskés filmek komprimálása során végbemenő szerkezeti változások, a filmek kollapszusa és a többrétegű LB-filmek szerkezetének kialakulása. Vizsgáltuk továbbá a részecske minták polidiszperzitásának és az oldalnyomás irányfüggésének hatását ezekre a folyamatokra. Már a legegyszerűbb szimulációs eljárások is (amelyek nem számoltak a részecskék függőleges irányú elmozdulásával) fontos eredményekre vezettek, és elősegítették gondolkodásunkat a részecskék folyadékfelszíni komprimálásakor végbemenő folyamatokról. A modelleket C++ nyelven implementáltuk, a 26. ábrán a szimulációs program egy ablaka látható.



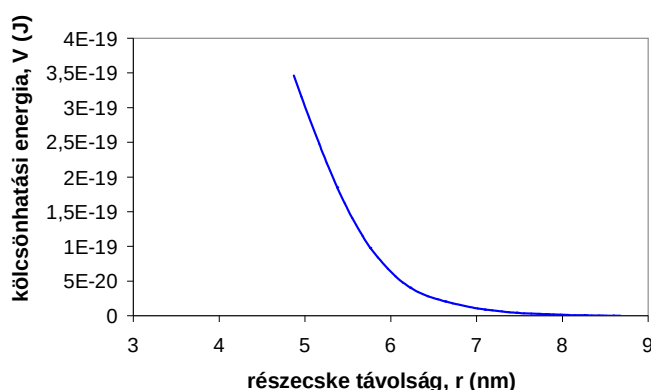
26. ábra: A szimulációs program egy ablaka. Egyazon felületről a különböző modellek (2D, 3D és LB) bármelyike elérhető [33].

Az értekezésben csak az újkeletű, 2D, 3D, valamint LB szimulációs modellek legfontosabb tulajdonságait mutatom be. A szimulációk izometrikus részecskék (leginkább

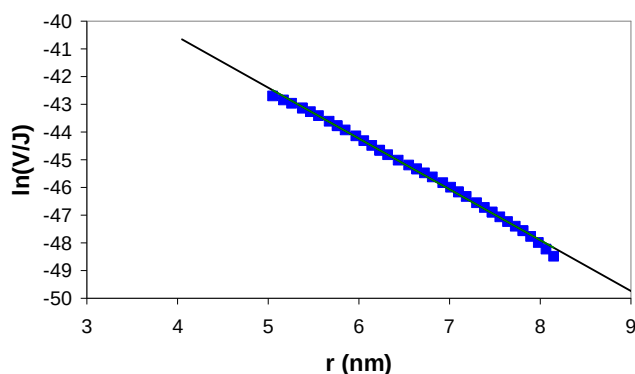
gömb alakú objektumok) modellezésére alkalmasak [169]. A számítógépes modellekben a részecskék tökéletes gömbnek (3D és LB), vagy tökéletes kör lapnak (2D) felelnek meg. A sugarak eloszlása megfelel a vizsgált valós rendszerek méreteloszlásának (monodiszperz minták is tanulmányozhatók).

4.6.1 A modell részecskék kölcsönhatása folyadék-fluidum határfelületen

Az egyik legfontosabb kérdés a részecskék között ható kölcsönhatási potenciál (erő) figyelembe vétele. Ezt mindig a vizsgált rendszerből kísérletileg nyert kölcsönhatás függvényből származtattuk (adott esetben 40 nm-es szilika részecskék oldalnyomás – terület izotermájából meghatározott értékekről van szó; l. a 10-12 –es összefüggéseket is). A kísérletileg nyert kölcsönhatás függvényt (l. a 27. ábrát) exponenciális függvénnyel közelítettük a szimulációban (l. a 28. ábrát). Ennek ésszerűségét korábban mások is alátámasztották [25].



27. ábra: Jellemző kölcsönhatási energia (V) vs. r-r rávolság függvény ca. 40 nm átmérőjű szilika részecskék vízfelszíni komprimálása során nyert izoterma analíziséből.



28. ábra: A 27. ábrán bemutatott kölcsönhatási potenciál és az illesztés logaritmikus skálán.

A kísérleti függvény kollapszus előtt mérhető szakasza alapján meghatározott exponenciális lefutású függvényt elfogadható közelítésnek tekintjük, és feltételezzük, hogy legalább még egy nanométeren keresztül hasonló jelleggel folytatódik a függvény (a kisebb r-r távolságok irányában). Az illesztett függvény alakját a következő összefüggés írja le:

$$V(r) = V_0 e^{-\frac{r}{\lambda}}, \quad (37)$$

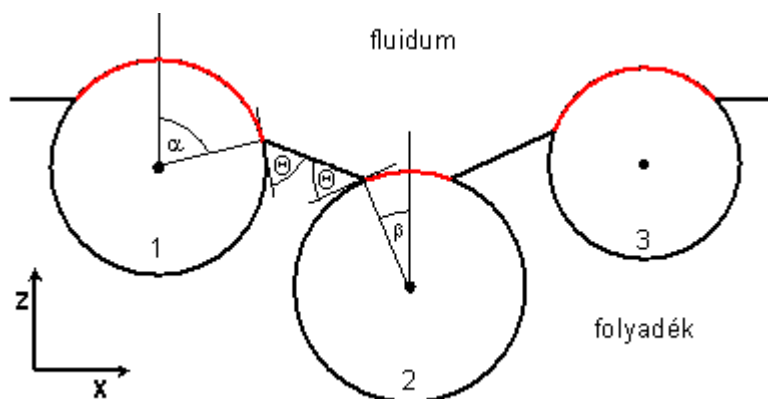
Az illesztés paraméterei pedig: $V_0 = 3,81 \cdot 10^{-15} \text{ J}$, $A = 0,55 \text{ nm}$. A szimulációban csak az elsőszomszédok hatását vesszük figyelembe.

4.6.2 A folyadékfelszíni részecskéket a határfelületbe visszatérítő erő

Mint korábban láttuk a folyadék-fluidum határfelületen csapdázódott részecskék szabadenergia minimumban vannak, és gömb alakú nanorészecskék merülési mélysége csak a peremszög koszinuszától függ (l. a 1-es és 21-es összefüggéseket). A részecskés Langmuir-filmek komprimálásának során a részecskék között egyre jelentősebbé váló taszítás, valamint a határfelületi fluktuációk eredményeképpen egy-egy részecske igyekszik elhagyni a határfelületet, azaz mélyebbre v. kevésbé mélyre merülne, mint amely az egyensúlynak megfelelő lenne. Rá éppen ezért visszatérítő erő hat. A számítógépes modellfejlesztés során ezt a visszatérítő hatást is figyelembe vettük, először a 2D, majd a 3D modellben. Habár a 2D modell tanulságait felhasználhattuk a bonyolultabb, és a valóságos rendszerekhez közelebb álló 3D modell kifejlesztéséhez, ennek lényegéről csak érintőlegesen, a visszatérítő erő számítási hátterének ismertetése kapcsán számolok be.

4.6.2.1 A 2D modell és a részecskéket visszatérítő erő figyelembevétele

A 2D modellben a részecskék körlapok, melyek csak az xz síkban mozoghatnak (l. a 29. ábrát). Az x irány a korlát mozgásának iránya, míg a z tengely merőleges az eredeti folyadék-fluidum határfelületre.



29. ábra: Vázlatos rajz három db részecske határfelületi elhelyezkedéséről a 2D modell leírásához, valamint a határrétegbe visszatérítő erő meghatározásához. A részecskéket csak didaktikus okokból rajzoltuk ilyen nagy távolságra egymástól. Megjegyzendő, hogy a részecskék felületén a – peremszög (Θ) állandósága miatt – a kontaktvonalak egyidejűleg mozognak. α és β a határfelület normálisa és a megfelelő háromfázisú kontaktvonalak (pontok) által kijelölt sugarak által bezárt szögek [33].

A 2D modellfeltevése azzal egyenértékű, hogy y irányban a rendszer teljesen homogén, azaz végtelen hengerek csapdázódnak a folyadék-fluidum fázishatáron. A szimulációban ténylegesen (a 3D szimulációs eredményekkel való összevethetőség céljából) a végtelen hengerek egy-egy részecske átmérőnyi darabját tekintjük [33]. A 29. ábrán feltüntetett 2-es számú (középső) részecskére tehát hat a határrétegbe visszakényszerítő erő, melynek számítása termodinamikai alapon lehetséges figyelembe véve a folyadékfázissal nedvesített részecske felületek nagyságának változását a kiszorulás során, azaz számítva a rendszer

szabadenergia változását. Könnyen belátható, hogy a 28. ábrán felrajzolt részecskék elmozdulása következtében (a 2-es számú z irányban, lefelé mozdul, míg a másik kettő egymás felé tart) a szilárd folyadék felület nagysága a 2-es részecskén növekszik (β csökken, l. a 29. ábrát), míg a másik kettőn csökken (azaz α nő). Ennek feltétele a peremszög állandósága és a háromfázisú kontaktvonal akadálytalan elmozdulása. A számításhoz nem kell ismernünk a szilárd-folyadék, valamint szilárd-fluidum határfelületi feszültség értékeket, mert a *szabadenergia változás* a Young-egyenlet alapján a peremszög és a folyadék-fluidum felületi feszültségek ismeretében meghatározható (ezáltal adható meg a csapdázódott részecske 1-es összefüggéssel definiált adhéziós munkája is). Természetesen nem hagyható figyelmen kívül a r-r kölcsönhatási energiák megváltozásából származó szabadenergia változás sem, de ez a 4.6.1 fejezetben leírtak alapján meghatározható.

A részecskés film oldalnyomását a viriál-tétel alapján számítjuk [170]:

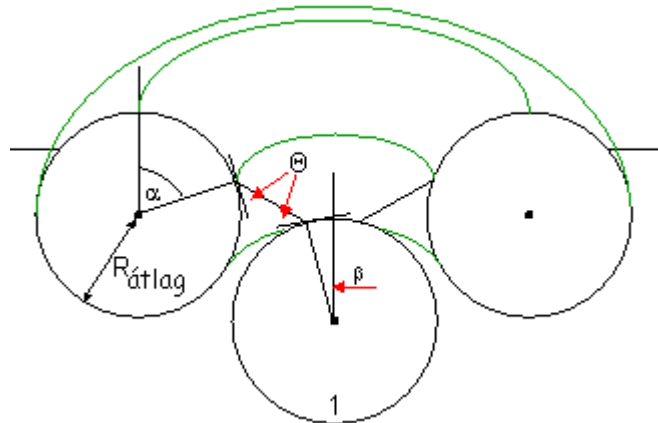
$$\Pi = \frac{1}{AD} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \right\rangle + \frac{1}{AD} \left\langle \sum_{(i,j)} \vec{F}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} \right\rangle, \quad (38)$$

ahol $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ az i -edik és a j -edik részecske tömegközéppontjának távolsága, (i, j) a kölcsönható párok, $\vec{F}_{ij}$ az i -edik és a j -edik részecske között ható erő (a kölcsönhatási potenciálból származtatva), A a részecskék rendelkezésére álló terület, D a rendszer dimenzióinak száma. A réteg összenyomását a szimulációs cella méretének fokozatos csökkentésével imitáljuk. A részecskék pozícióját pedig minden kompressziós lépésben a korlát mozgásának irányában arányosan átskalázzuk. Egy teljes kísérlet mintegy 4000 kompressziós lépésből áll. Mivel a valós kísérletek állandó hőmérsékleten zajlottak, a részecskék sebességét minden kompressziós lépésben át kell skálázni úgy, hogy a $\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2$ érték állandó maradjon (m_i az i -dik részecske tömege, v_i pedig a sebessége). A differenciálegyenlet-rendszer megoldására a leap-frog módszert alkalmaztuk [171].

A 2D-modell rendkívüli előnye, hogy egyszerűen vizualizálhatók a részecskék mozgásával járó jelenségek, melyek segítik a jelenségek megértését.

4.6.2.2 A 3D modell és a részecskéket visszatérítő erő figyelembevétele

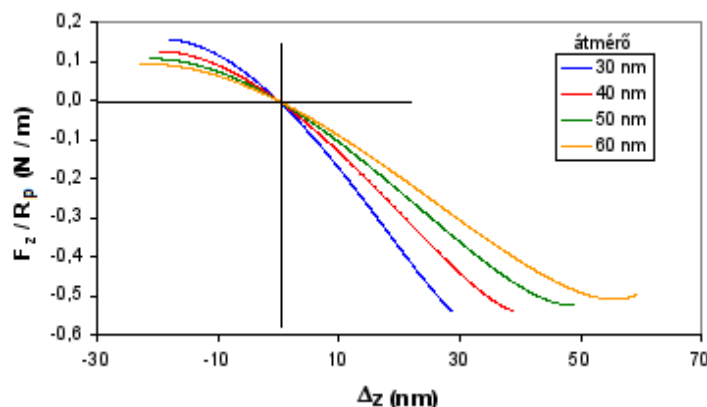
Ebben a háromdimenziós modellben a határfelületen csapdázódott részecskék gömböknek felelnek meg. A véletlenszerűen „felszört” részecskék egy téglalap alakú területen mozoghatnak, mint ahogy a valóságban is. Mozgásukat döntően a r-r kölcsönhatásokból származó és a határréteg (téglalap) síkjába visszatérítő erő szabja meg. Minden kompressziós lépésben csökken a téglalap területe két párhuzamos oldalának megrövidítése által. Ez jól imitálja a valóságos helyzetet, az egyetlen mozgó korlátot alkalmazó, filmmérleges komprimálást. A részecskék a komprimálási lépést követően megtalálják új helyüket, a rendszer kvázi újra egyensúlyba kerül. A részecskék valóságoshoz közelebb álló, háromszöges illeszkedését feltételezve, a visszatérítő erő számítása a nedvesített felületek arányának megváltozása alapján csak közelítéssel lehetséges. Egyszerűsítés céljából egy központi részecskének az öt körülvevő részecskékkel (hat darab) való kölcsönhatását modelleznünk kell. Ehhez a hat darab gömböt egy tórussszal helyettesítjük (l. a 30. ábrát).



30. ábra: A 3D modellben a részecskére ható visszatérítő erő számításához, egyszerűsítés céljából a központi részecskét (1) körülvevő hat darab részecskét (a kölcsönhatások figyelembe vételéhez) egy tóruszsal helyettesítjük. $R_{\text{átlag}}$: a tórusz kis sugara; Θ : peremszög; α és β a határfelület normálisa és a megfelelő háromfázisú kontaktvonalak által kijelölt sugarak által bezárt szögek [33].

A tórusz kis sugara ($R_{\text{átlag}}$) az átlagos részecskesugárral egyezik meg. Az 1-es (átlagos sugarú) részecske a tórusz centrumában található, és felületeik távolsága a mindenkor r -r távolságnak felel meg (azaz a tórusz nagy sugarát változtatjuk). A tórusz kívülről a folyadék-fluidum síkjához a megadott peremszögben (Θ) illeszkedik.

Ebben a modellben a részecskék elmozdulása következtében bekövetkező felületváltozások a koordináta geometria módszereivel számolhatóak. A középső részecske (1) adott helyzeténél ki kell számolni, hogy mekkora rajta és a tóruszon a szilárd-folyadék és a szilárd-fluidum határfelület nagysága, valamint a részecske és a tórusz közötti folyadék-fluidum határfelület nagysága. Ezeket összevetve a kiindulási (háborítatlan) helyzetben kiszámított felületek nagyságával, a peremszög és a folyadék fluidum felületi feszültség ismeretében a szabadenergia megváltozása ($d\Phi$) és így a határrétegbe visszatérítő erő (F_z) számítható: $F_z = d\Phi / dz$ [33]. A részecskesugárra normált visszatérítő erők nagyságát az egyensúlyi helyzettől való elmozdulás függvényében a 31. ábrán mutatom be. A számítást 44 nm-es átlagos átmérőjű gömbök víz-levegő határfelületi rétegére végeztük el a részecskék 30-60 nm-es mérettartományában. A nedvesedést jellemző vízperemszög: 23° .



31. ábra: A részecske sugárra normált visszatérítő erő (F_z / R_p) nagysága az egyensúlyi helyzettől való elmozdulás (Δz) függvényében a részecskék különböző (30-60 nm-es) méreteinél. A gömbök átlagos átmérője 44 nm, a részecskék felületét jellemző vízperemszög 23° .

4.6.2.3 A 2D és 3D számítógépes modellek sajátosságainak összefoglalása

A 2D és 3D modellek közös tulajdonságai

A szimuláció molekuladinamikai, azaz a részecskékre kiszámolt eredő erők meghatározását követően mozgásegyenleteket oldunk meg. A rendszer minden kompressziós lépést követően relaxálhat. Tetszőleges centrális párkölcsönhatás beállítható, és a párkölcsönhatás csak a részecskék felületének távolságától függ. Tetszőleges méreteloszlás (monodiszperz is) megadható. A peremszög értéke állítható, hiszterézisét, valamint a háromfázisú kontaktvonal tapadását nem vesszük figyelembe. Periodikus határfeltételeket alkalmazunk. A rendszer izoterm, azaz az $\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2$ mennyiség állandó. Az oldalnyomást a viriál-tételből vezetjük le (l. a 38-as összefüggést).

A 3D modell korlátait és hiányosságait

A periodikus határfeltételek miatt a modell csak homogén filmeket tud kezelni (az oldalnyomás a film bármely pontjában azonos). A szimulációval kohezív filmek, amelyekben irányított r-r kapcsolatok ("kötések") vannak nem modellezhetők, mivel csak centrális párkölcsönhatásokkal számolunk. Az összenyomás módja a valóságtól eltérő: valós filmmérlegben a korlát megmozdulása nyomáshullámot indít el, ami végigfut a filmen. Ennek következménye, hogy a relaxáció időskálái is mások, így a szimuláció időfejlődéssel kapcsolatos eredményeit körültekintően kell kezelni. A modell nem veszi figyelembe a peremszöghiszterézis jelenségét. A párkölcsönhatások nem függnak a részecskék méretétől. A párkölcsönhatás változatlan marad, ha a részecske merülési mélysége kiszorulása során megváltozik.

4.6.3 A részecskés Langmuir-Blodgett-filmek kialakulásának modellezése

Ezt a molekuladinamikai elven működő, számítógépes modellt gömb alakú részecskékből létrehozott LB-típusú bevonatok szerkezetvizsgálatára hoztuk létre. A bevonatot rétegenként építjük fel oly módon, hogy az éppen felvitelre kerülő réteg részecskéit egyszerre mintegy ráejtjük a hordozóra, ill. a már ott levő részecskék filmjére. A filmképzés hajtóereje egy a hordozóra merőleges, állandó nagyságú húzóerő, amely a felvitelre kerülő réteg minden részecskéjére (egyidejűleg) hat mindaddig, amíg a részecskék megtalálják stabil és állandó helyüket. A húzóerő az immerziós típusú kapilláris erőkhöz hasonlóan rendezi be a részecskéket szubsztrátumon, és az általa végzett munkát egy alkalmas fékezőerő disszipáltatja, miáltal az éppen kiépülő (legfelső) réteg stacionárius helyzetbe kerülhet. Az építkezés egyik fontos szabálya az, hogy az egyes rétegekben levő részecskék már nem változtathatják meg pozíciójukat lefedésüket követően. A részecskék között kemény gömb kölcsönhatást tételezünk fel, és periodikus határfeltételeket alkalmazunk. Az egyes rétegeket a 3D modell szerint állítottuk elő.

5 Kísérleti eredmények és értelmezésük

Ebben a fejezetben bemutatom és értékelem az eredményeket. A számítógépes szimuláció eredményeit mindig a megfelelő kísérleti eredményekkel egy fejezetben mutatom be és tárgyalom. Ennek előnye nyilvánvaló: a kísérleti eredményekkel való összevetés könnyebbé válik.

5.1 A modellrészecskékre kapott eredmények bemutatása és értékelése

Először a filmképzési eljárások nanorészecskés modelljeinek előállításának eredményeiről, majd a mikroszkopikus részecskék felületmódosításáról számolok be.

5.1.1 Szilika nanorészecskék

A 20-350 nm-es mérettartományban állítottuk elő Stöber-szilika részecskék alkotóanyagait. A 3. táblázatban néhány jellemző minta TEM-mel meghatározott átlagméretét és az átlag körüli szórását mutatom be.

3. táblázat: Jellemző szilika minták (a szám a részecskék átlagméretét mutatja) részecskéinek transzmissziós elektronmikroszkopos felvételek alapján meghatározott átlagmérete (L_{TEM}), és az átlagméret körüli szórás. [71]

Minta	L_{TEM} (nm)
S20	21 ± 2
S25	25 ± 3
S40	37 ± 7
S45	44 ± 7
S50	48 ± 3
S55	54 ± 6
S60*	60 ± 7
S60	61 ± 10
S75	74 ± 7
S80	79 ± 11
S90	92 ± 10
S95	95 ± 13
S100	100 ± 12
S110	109 ± 15
S350	356 ± 14

Mint látható a méret szórása a különböző mintákra jellemzően 7-15% körül ingadozik. Minél nagyobbak a részecskék, annál inkább gömb alakúak (l. a 16. ábrát).

A szilika részecskék felületkezelésére kidolgozott eljárás eredményei

A 3. táblázatban bemutatott 45, 60 és 100 nm-es minták mellett ca. 200 nm-es szilika részecskéket is hidrofobizáltunk az általunk kidolgozott eljárással. Az S45, S60, ill. S100 minták felületének TDC-vel való felületmódosításának eredményét, valamint az alkalmazott TDC-felesleget a 4. táblázatban tüntettem fel. Úgy találtuk, hogy a felületmódosítási reakció nem befolyásolja a részecskeméretet [105] (l. az 5. táblázatot is). A TDC-felesleg legalább ötszörös, de a nagyobb méretek esetén meghaladta a két nagyságrendet is.

4. táblázat: A szililezett minták előállításához alkalmazott TDC-felesleg (a szükséges mennyiség valahányszorososa).

Minta	L _{TEM} (nm)	TDC-felesleg
S45	45 ± 7	-
S45A		8
S45B		15
S45C		31
S60	61 ± 10	-
S60A		5
S60B		11
S60C		32
S100	100 ± 12	-
S100A		20
S100B		40
S100C		120

Amellett, hogy a felületkezelt részecskék szoljainak kinetikai állandóságáról szabad szemmel is meggyőződhattunk, megvizsgáltuk a szililezőszer legnagyobb feleslegével kezelt részecskék szoljainak, ill. kloroformmal készült elegy-szoljainak aggregatív állandóságát dinamikus fényszórással is. Az 5. táblázat adatai szerint a felületkezelt részecskék a vizsgált (különböző) polarítású közegekben megfelelő aggregatív állandóságot mutatnak. A különböző módszerekkel nyert méret adatok szignifikáns eltérést nem jeleznek, bár a DLS-vizsgálatokkal nyert értékek némileg nagyobbak a TEM-átmérőknél. Ennek oka lehet a szolvátburok méretnövelő hatása és/vagy csekély mértékű asszociáció a folyadék közegekben. Megjegyzendő, hogy a legnagyobb különbség azonban éppen a kb. 100 nm-es kezeletlen minta esetében mutatkozik (97 nm – 180 nm) a TEM- és a DLS-méretek között. A hidrofobizált minták különböző módszerekkel meghatározott méretkülönbsége max. 10%.

Ezek az eredmények azért is olyan fontosak, mert adalékul szolgálnak a hidrofobizált részecskék terítéséhez, vízfelszíni Langmuir-filmjeik kialakításához. A hidrofobizálás eredményességét, valamint a szililezőszer feleslegének a részecskék határfelületi viselkedésére való hatását oldalnyomás vs. terület izotermákkal, Brewster-szög mikroszkópos és AFM-felvételekkel [105], valamint vízfelszíni filmjeik SAR-vizsgálataival (peremszög meghatározással [163]) jellemeztük, ill. igazoltuk (l. a később bemutatott eredmények között).

5. táblázat: ca. 100 és 200 nm-es szilika részecskék különböző közegű szoljában dinamikus fényszórással nyert aggregátum méret adatok és azok szórása, valamint a kezeletlen és hidrofobizált minták TEM-mel meghatározott részecske átmérői. A szililezőszer felesleg a nagyobb részecskék esetén kb. 100-szoros, míg a kisebbek esetében kb. 25-szörös. Zárójelben a polidiszperzitást jellemző értékeket tüntettem fel. (a: etanolban, b: acetonitrilben)

Dinamikus fényszórással kapott hidrodinamikai átmérő (nm)			
Minta	L _{TEM} (nm)	Etanolos vagy acetonitriles közegben	Etanol – kloroform 1:2 tf. arányú elegyében
Kezeletlen	214 ± 18 ^a	214 (0,2) ^a	190 (0,1)
	215 ± 20 ^b	282 (0,1) ^b	
Hidrofobizált	217 ± 19 ^a	231 (0,2) ^a	240 (0,2)
Kezeletlen	97 ± 17 ^a	126 (0,01) ^a	180 (1)
	99 ± 18 ^b	135 (0,1) ^b	
Hidrofobizált	104 ± 18 ^a	117 (0,2) ^a	105 (0,5)

5.1.2 ZnO nanorészecskék

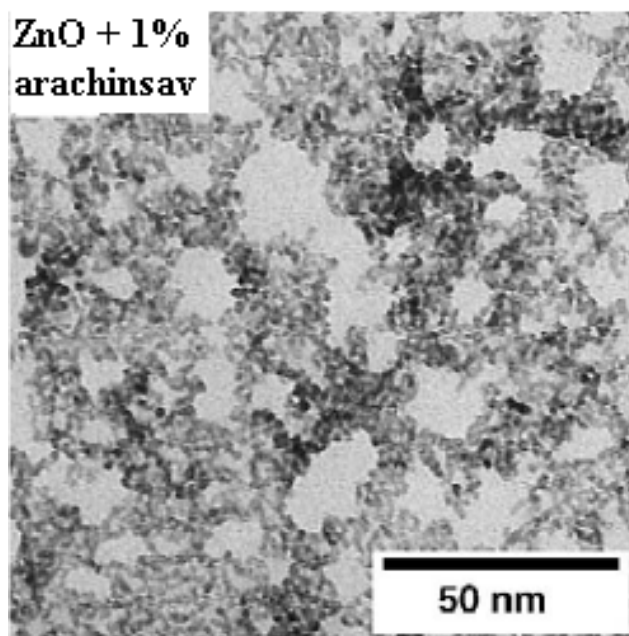
Két különböző irodalmi módszert választottunk viszonylag szűk méreteloszlású, szerves közegű ZnO-szolok előállítására. Egyik esetben nagyon kicsiny, méretkvantált ZnO-szemcsék [146] előállítását határoztuk el, míg a másik esetben egy-két nagyságrenddel nagyobb 110 - 410 nm-es részecskék [147] előállítását céloztuk meg. A kisebbek elektromos tulajdonságai lehetnek érdekesek, mert tiltott sáv energiájuk változik a méretükkel, míg másik esetben a részecskék filmjeinek optikai, fotokatalitikus és szenzorikai alkalmazása merülhet fel.

A különböző mérettartományban előállított nanorészecskékkel kapcsolatos eredményekről külön fejezetekben számolok be. Először a kisméretű, Meulenkamp módszerével előállított ZnO szemcsékre vonatkozó eredményeinket tekintem át.

5.1.2.1 A Meulenkamp-féle eljárással előállított (méretkvantált) ZnO-részecskék jellemzése

A részecskék méretét és kristályos tulajdonságait transzmissziós elektronmikroszkópiával, optikai spektroszkópiai módszerekkel (UV-Vis és fluorimetria), kisszögű röntgenszórással és

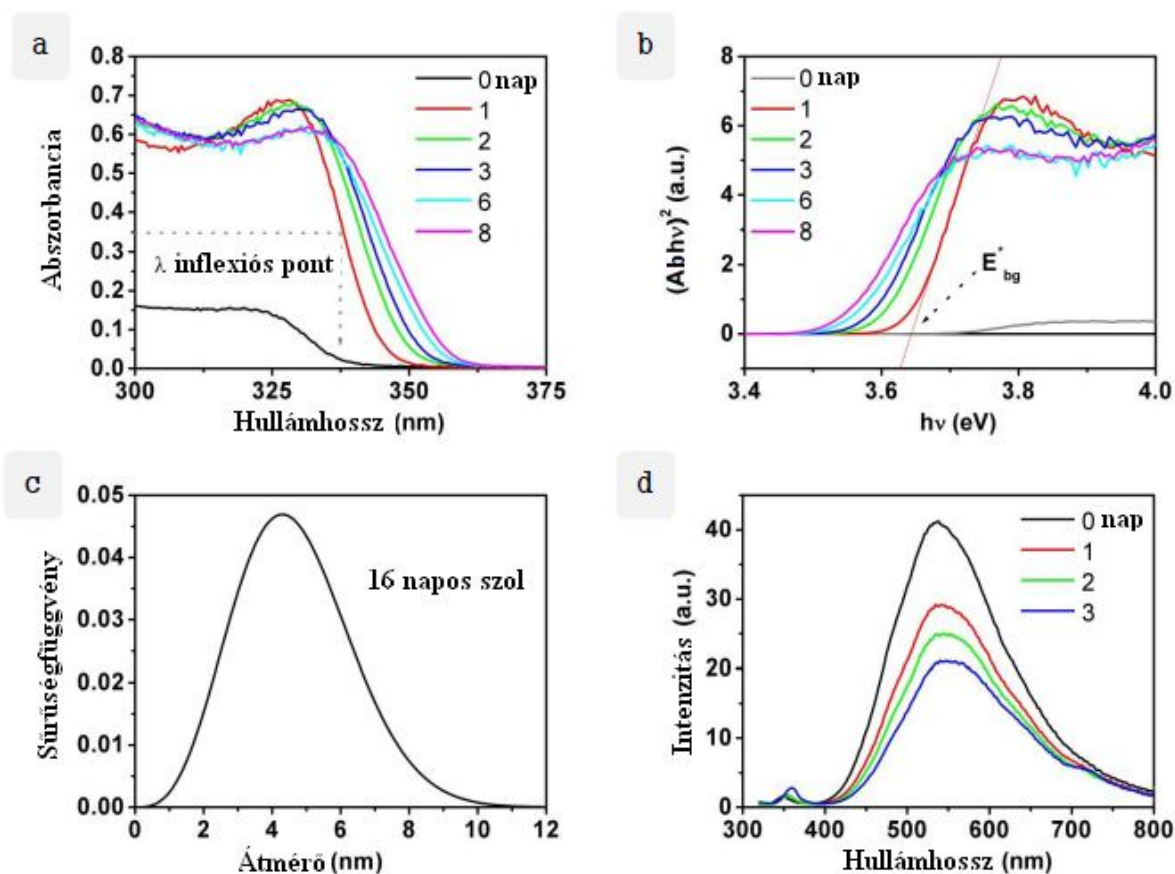
röntgendiffrakcióval tanulmányoztuk. Jellemző TEM-felvételt mutatnak a 32. ábrán, amelyet a részecskék vízfelszínen nyert Langmuir-filmjéről készítettünk TEM-rácsra történt felvitelét követően. A részecskék diszpergálásának elősegítése céljából a ZnO tömegére vonatkoztatott 1%-nyi arachinsavat oldottunk fel a terítőfolyadékban. A transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek jelezték, hogy a részecskék izometrikusak és méretük kisebb, mint 10 nm. (a felvételek azonban nem alkalmasak méretanalízisre). A méret pontosabb jellemzésére szolgálnak a 33. ábrán bemutatott UV-Vis spektroszkópiai és SAXS-vizsgálatok révén kapott eredmények, valamint a 6. táblázatban bemutatott, a spektroszkópiai mérések alapján meghatározott méret adatok.



32. ábra: ZnO nanorészecskék TEM-felvétele 20 nappal a szol előállítását követően. A felvétel a részecskék TEM-rácsra felvitt vízfelszíni Langmuir-filmléről készült. A terítőfolyadék összetétele: 1 tf. ZnO alkoszol + 1tf. kloroform + 1% arachinsav (a ZnO tömegére vonatkoztatva).

A 33. a ábrán látható, hogy a szol öregedésével a spektrumok vörös eltolódást mutatnak (az inflexiós pontok jobbra tolódnak), a részecskék tiltott sáv energiája pedig csökken (33. b ábra és l. a 6. táblázatot is). Az előállított részecskék mérete tehát méretkvantált tartományban van, aminek felső határa az irodalom szerint kb. 6 nm. A 16 napos szol méreteloszlását a 33. c ábrán látjuk. A kapott méreteloszlás alapján a 14 napos szol részecskéinek 90%-a 2,0 és 7,5 nm közötti átmérővel rendelkezik. Az átlagos átmérő kb. 4,5 nm (számítóg), a méreteloszlás viszonylag szűk.

A fotolumineszcenciás vizsgálatok is méretváltozásról tanúskodnak (33. d ábra), a felületi hibák miatt jelentkező zöld emisszió intenzitása (530-550 nm-es hullámhosszon) az idő előrehaladásával jelentősen csökken, mely a méret növekedésére, azaz a részecskék fajlagos felületének csökkenésére utal. Ezen az ábrán jóval kisebb intenzitású emissziós csúcsok figyelhetők meg 360 nm-es hullámhossz környezetében, ami a méretkvantált állapotban levő részecskék tiltott sáv energiájának megfelelő emissziójának tulajdonítható. Megjegyzendő, hogy a tömbfázis ZnO tiltott sáv energiájának megfelelő emisszió általában 400 nm-es hullámhossz környezetében jelentkezik [pl. 172]. Ez a tény is méretkvantált ZnO szemcsék jelenlétére utal.



33. ábra: (a) Etanolos közegű ZnO-szolok abszorpciós spektruma, amelyet az előállítását követően több, különböző időpontban is meghatároztunk. A görbék inflexiós pontjából (λ) a Meulenkaamp-féle kalibráció alapján méretet határoztunk meg. (b) Az abszorbanca spektrumok transzformációjával kapott függvények a tiltott sáv energia (E_{bg}^*) meghatározásához: A: abszorbanca; h: Planck konstans; v: a besugárzó fény frekvenciája. (c) A ZnO részecskék méreteloszlása kisszögű röntgenszórással a szol előállítása után 16 nappal. (d) Az alkoszolok fluorimetriás vizsgálatának emissziós spektruma a szol elkészítését követő több, különböző időpontban (gerjesztési hullámhossz: 266 nm). A felvételek heptánnal kicsapott, majd etanolban újra feldiszpergált szolokról készültek.

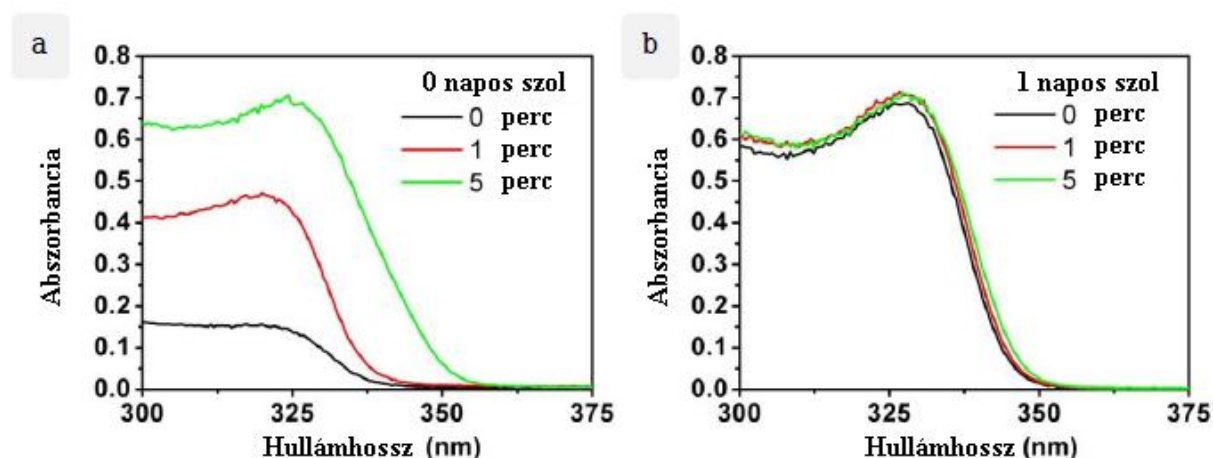
6. táblázat: A 33. a és b ábrákon megadott függvényekből számított tiltott sáv energia értékek (E_{bg}^*) és részecskeméretetek a ZnO-szolok előállítását követő napokon.

A ZnO szol kora (nap)	E_{bg}^* (eV)	Átmérő (nm) (kalibrációs eljárás)	Átmérő (nm) (Brus-egyenlet alapján)
0	3,69	2,8	3,5
1	3,64	3,0	3,7
2	3,60	3,2	3,9
3	3,58	3,3	3,9
6	3,56	3,4	4,0
8	3,54	3,5	4,1

A 6. táblázatban számszerűsítve is láthatók azok a megállapítások, amelyeket a 33. ábra értékelésekor megfogalmaztam. Megjegyzendő, hogy a makroszkopikus tömbfázisú ZnO tiltott sáv energiája *ca.* 3,35 eV [pl. 150]. A részecskék mérete eszerint 3-4 nm, kicsit mindig nagyobb az „electron confinement” hatás figyelembe vételére vonatkozó Brus-összefüggés által számított értékeknél. Látható, hogy a vizsgált időszak végére is jóval nagyobb energia értékeket kaptunk (3,54 eV) mint a makroszkopikus tömbfázisnak megfelelő tiltott sáv energia érték. Itt jegyzem meg, hogy 70 napra kiterjedő vizsgálataink azt mutatták, hogy a frissen előállított szolrészecskék méretnövekedése 10 hét alatt *ca.* 2 nm, és még akkor sem éri el a méretkvantált tartomány felső határát [150].

A röntgendiffrakciós eredmények kristályos ZnO (wurtzit) jelenlétére utaltak. A Debye-Scherrer formula [173] alapján számított átlagos krisztallit méretet 6,6 nm-nek találtuk 43 napos ZnO-szolok esetén. Ez valószínűsíti, hogy egy-egy nanorészecske egy-egy nanokrisztallitnak felel meg.

A szolokat, közvetlenül a terítést megelőzően öt percig ultrahangfürdőben homogenizáljuk. Tanulmányoztuk az ultrahangfürdő hatását (frekvencia: 37 kHz) a frissen előállított és az egy napot tárolt szolok optikai viselkedésére 1 és 5 percig ultrahangozva a mintákat. Az eredményeket a 34. ábrán mutatom be.



34. ábra: Ultrahangozás hatása ZnO-szolok abszorpciós viselkedésére 1 és 5 perces ultrahangozást követően a frissen előállított szol (a), ill. az 1 napos szol (b) esetében.

Látható, hogy a frissen előállított szolok esetében jelentős abszorbancia növekedést idéz elő a viszonylag rövid idejű ultrahangozás is, a részecskék fényelnyelése eléri az 1 napos szolra jellemző értéket mindössze 5 percig tartó ultrahangozás esetén is (v.ö. a 34. a és b ábrákat). Az irodalomban már korábban kimutatott hatás oka [174], hogy az első napon (0 napos szol) még nem teljes a ZnO krisztallitok kialakulása, a közbenső termék („oxi-acetát”) átalakulása ZnO-dá lassú folyamat. Ezt gyorsítja fel az ultrahangozás meglepően rövid idő alatt. A 34. ábrán megjelenített eredmény azért is fontos, mert megmutatja (34. b), hogy az átalakulás teljessé válása után az ultrahangozás nem okoz már változást az optikai tulajdonságokban, így a preparációs célkitűzéseket ilyen szempontból nem gátolja.

Tapasztalataink szerint minél kisebbek a szemcseméretetek, annál nehezebb megfelelő eljárást találni a részecskék vízfelszíni terítésére. Már a terítőszolban meglevő aggregatív állandóság biztosítása is sok esetben amfipatikus anyagok („capping agents”) adagolását igényli. Ebből a célból tanulmányoztuk a ZnO-szolok aggregációs állapotát különféle

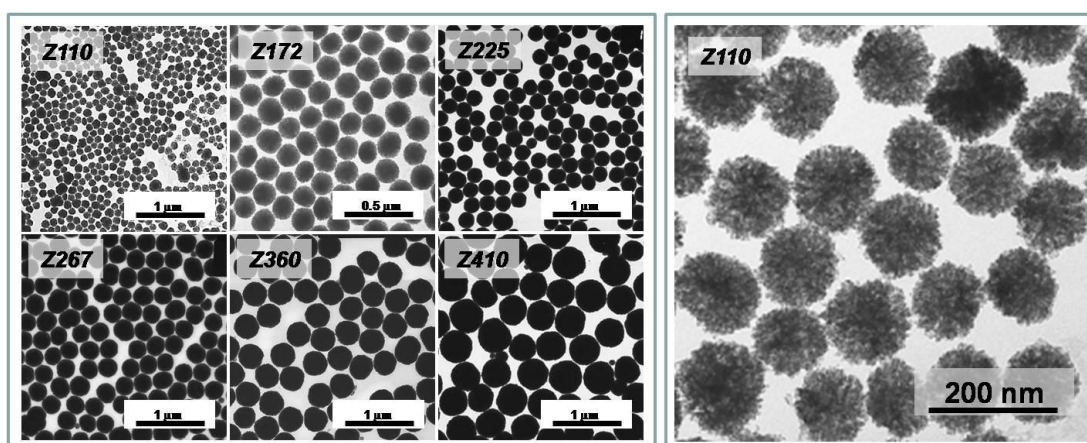
diszperziós közegekben (etanolban, kloroformban, ill. 1-1 tf. arányú elegyükben), esetenként amfipatikus anyag (arachinsav) jelenlétében is. Dinamikus fányszórást alkalmaztunk, amely felvilágosítást adott a szol önálló kinetikai egységeinek méretéről. Az egyedi részecskék méretével összevetve ezeket az eredményeket [174] minden esetben arra a következtetésre jutottunk, hogy a részecskék bizonyos fokú aggregációt mutatnak, mert a kinetikai egységek mérete bizonyos esetekben két nagyságrenddel is meghaladta az egyedi részecskék méretét, a hidrodinamikai sugarak a 40 – 670 nm-es mérettartományba estek. Az arachinsav hatása nem volt egyértelmű, így a részecskék terítését a leginkább diszpergáló hatású etanol-kloroform elegyekből, ill. (a ZnO tömegére vonatkoztatva 1-10%-nyi) arachinsavval adalékolt oldataiból valósítottuk meg. A kloroform diszpergálódást elősegítő hatásáról tanúskodik a 7. táblázat, amelyben a különböző összetételű közegekben DLS-vizsgálattal meghatározott hidrodinamikai átmérőket mutatom be.

7. táblázat: A részecskék DLS-vizsgálattal kapott hidrodinamikai átmérői 17 napos ZnO alkoszolban, valamint arachinsavváé és/vagy kloroformmal adalékolt elegyeiben.

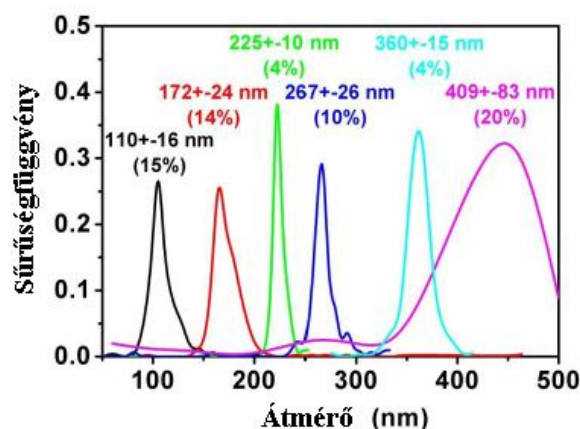
17 napos alkoszol	Alkoszol + 5%-nyi arachinsav	Alkoszol+kloroform (1-1 tf. arányú elegye)	Alkoszol + 5%-nyi arachinsav +kloroform (1:1 tf.)
103 nm	125 nm	45 nm	39 nm

5.1.2.2 A Seelig-féle módszerrel előállított (110-400 nm-es) ZnO-részecskék jellemzése

Nagyobb méretű (100-400 nm-es), viszonylag szűk méreteloszlású, izometrikus ZnO-részecskéket tartalmazó, organikus közegű szolokat is előállítottunk további filmképzési, optikai és fotokatalitikus modellvizsgálatok céljából. A Seelig et al. módszerével készült részecskék TEM-felvételeit a 35. ábrán mutatom be. Az ábrán látható, hogy a részecskékkal szemben támasztott célkitűzéseink teljesülnek, egyes minták közel gömb alakúak. Különösen érdekes a 110 nm-es részecskék morfológiája. Felületük jellemző módon szabdalt. Ez a részecskék összetett szerkezetére, így a növekedési mechanizmus sajátosságára utal. A növekedésben jelentős szerepe lehetett az aggregációs mechanizmusnak. A TEM-felvételekről meghatározott jellemző méreteloszlás függvényeket a 36. ábrán mutatom be.



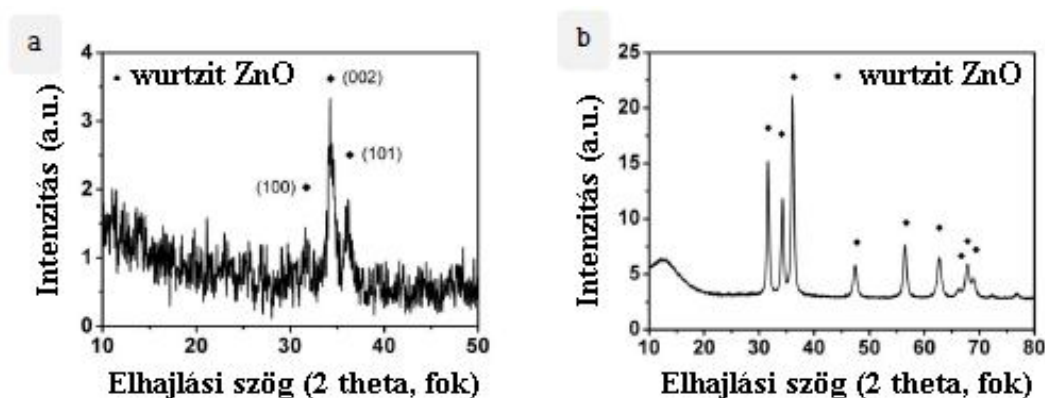
35. ábra: Seelig módszerével [147] előállított ZnO nanorészecskék transzmissziós elektronmikroszkópos felvételei. A Z után szereplő számadat jelöli a részecskék átlagméretét nanométerben. [153]



36. ábra: Seelig módszerével előállított jellemző ZnO-minták részecske méreteloszlás függvényei, valamint a szórás adatok.

A minták viszonylag szűk méreteloszlásúak, a szórás-értékek a 4–20%-os tartományban vannak.

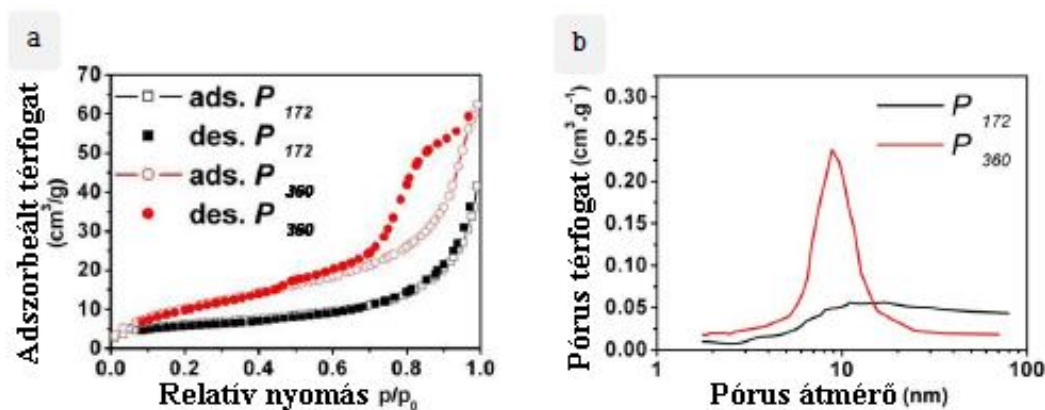
A részecskék kristályos állapotáról röntgendiffrakciós vizsgálatok révén nyertünk információt. Jellemző spektrumokat mutatok be a 37. ábrán. A spektrumok wurtzit típusú ZnO jelenlétét igazolják, ahogy várható is volt az eredeti közlemény alapján [147].



37. ábra: Seelig módszerével előállított ZnO részecskék röntgendiffrakciós spektruma. a: 267 nm-es részecskék monorétegű LB-filmjéről. b: 110 nm-es részecskék pormintájáról

Szerzők nem vizsgálták azonban a részecskék porozitását, amely egyik legfontosabb jellemző lehet bizonyos (pl. optikai és fotokatalitikus) felhasználások során. Már a 35. ábrán a 110 nm-es szemcséről készült felvétel is utal a szemcsék porozitására. A porozitás kialakulásának kedvez a növekedés aggregációs mechanizmusa. Korábban Uekawa et al. [175] számoltak be hasonló módon előállított ZnO nanorészecskék porózus szerkezetéről. Ezért a részecskék jellemzése céljából különböző módszerekkel tanulmányoztuk a szemcsék porozitását: N_2 és H_2O adszorpciós módszerrel, a részecske sűrűség piknométeres meghatározása révén, valamint ellipszo-porozimetriai és pásztázó szögű reflektometriai módszerekkel (mindkét eljárást a bevonatokra alkalmaztuk). A 172 nm-es részecskék sűrűségét piknométeres vizsgálatban $2,77 \text{ g/cm}^3$ -nek találtuk. Tekintve a ZnO irodalmi sűrűségét ($5,67 \text{ g/cm}^3$ [176]), ez 51%-os porozitásnak felel meg. Jellemző nitrogén adszorpciós-deszorpciós izotermákat mutatok be a 38. a) ábrán. A különböző módszerekkel nyert eredményeket a 8. táblázatban foglaltam össze. Megjegyzendő, hogy a pásztázó szögű reflektometriai módszerrel nyert

eredmény a teljes porozitást mutatja, míg az adszorpciós módszerek csak a nyitott pórusokról adnak felvilágosítást. Az izotermákból meghatározott fajlagos felületek (BET) viszonylag kicsik (23 és 41 m²/g a 172, ill. 360 nm-es részecskékre), de számottevően nagyobbak, mint a geometriai felszínből becsült értékek (12,6 és 6,2 m²/g).



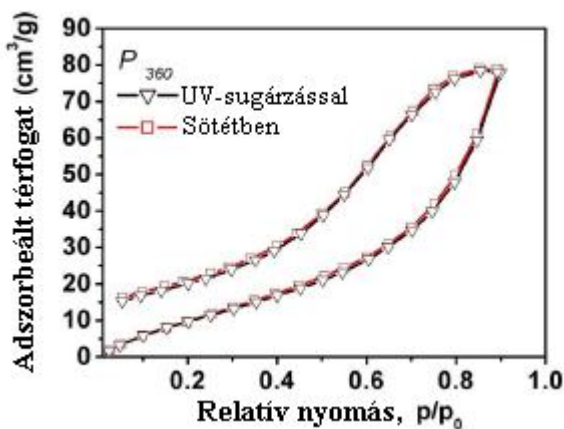
38. ábra: 172 és 360 nm-es ZnO részecskék porhalmazán (P) meghatározott nitrogén adszorpciós és deszorpciós izotermák (a), valamint a számított pórusátmérők eloszlása (b).

8. táblázat: A 110, 172, 267 és 360 nm-es ZnO részecskék porozitásának különböző módszerekkel meghatározott értékei. SAR: pásztázó szögű reflektometria

Módszer	Minta (méret nm-ben)	Porozitás (%)
Piknométer	172	51
N ₂ adszorpció	172	16
	360	32
SAR	110	43
	172	38
	267	40
Ellipszo-porozimetria	110	50 (zárt)
		14 (nyitott)
	172	21 (zárt)
		25 (nyitott)

Habár a 8. táblázatban feltüntetett eredmények között jelentős eltérések mutatkoznak, az egyértelműen megállapítható, hogy a Seelig-féle eljárással nyert ZnO szemcsék jelentős porozitást mutatnak, és az is látható, hogy a zárt porozitás aránya viszonylag nagy. Ez igazolja a részecskék aggregációs növekedési mechanizmusáról alkotott elképzelésünket. A 38. b) ábrán látható pórusméretek összhangban vannak azzal a mechanizmus-képpel, hogy a molekuláris kondenzációval keletkező primer, kisméretű részecskék a növekedés egy későbbi fázisában összetapadnak (aggregációs növekedési szakasz) és nagyobb részecskéket alkotnak, miközben „üres” tereket zárnak közre [175].

A 39. ábrán a részecskék felületének jellemzésére meghatározott vízgőz adszorpciós és deszorpciós izotermákat mutatnak be. Nem sikerült az UV-besugárzás polaritás növelő hatását kimutatni, ami a kísérleti körülményekkel is magyarázható (a porhalmazt a gázmentesítő üvegedény falán keresztül világítottuk meg). A növekvő, majd csökkenő nyomásváltozás során felvett izotermák azonban jelentős hiszterézist mutatnak. A hiszterézis hurok nem záródik, ami irreverzibilis folyamatra utal. A vízmolekulák feltehetően kémiai reakcióba lépnek a részecskék felületével, aminek eredményeképpen hidroxil-csoportok keletkeznek. A jelenséget korábban mezopórusos oxidok felületén tapasztalták [177].



39. ábra: 360 nm-es ZnO szemcsék porhalmazán (P) kapott vízgőz adszorpciós – deszorpciós izotermák. A pirossal színezett adszorpciós függvényt sötétben tartott porhalmazon határoztuk meg, míg a másikat 30 perces UV-besugárzást követően.

5. 2 Mikro- és nanorészecskék Langmuir-filmjei

Ebben a fejezetben adom meg azokat az eredményeket, amelyek a részecskék vízfelszíni terítésére, a Langmuir-filmek szerkezetének kialakulására, a részecske-részecske és részecske-közeg kölcsönhatásra, a filmek kollapszus mechanizmusára és a részecskék nedvesíthetőségének jellemzésére vonatkoznak.

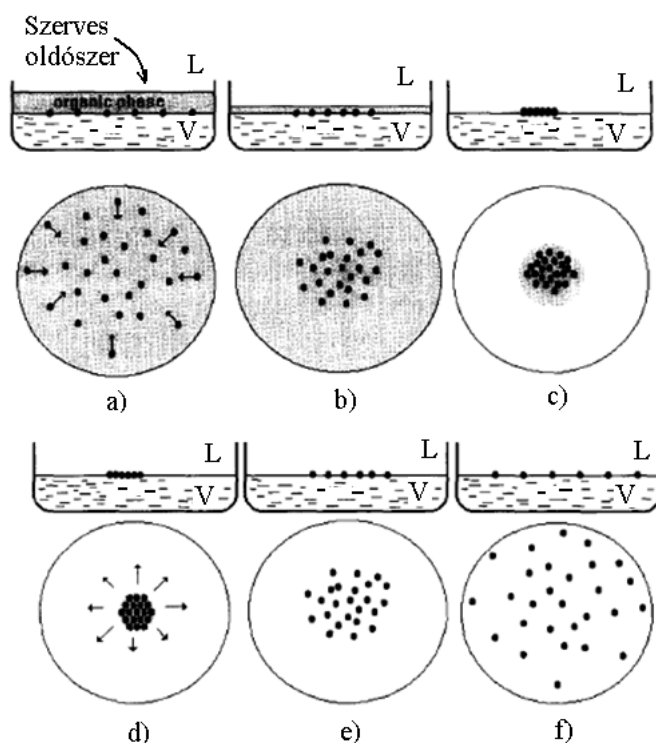
5.2.1 A Langmuir-filmek előállításának modellezése mikrorészecskékkel; a terítéskor lejátsszódó elemi folyamatok

A terítéskor lejátsszódó folyamatokat mikroszkopikus méretű részecskék felhasználásával tanulmányoztuk.

5.2.1.1 A mikroszkopikus részecskékkel modellezett terítési folyamat leírása

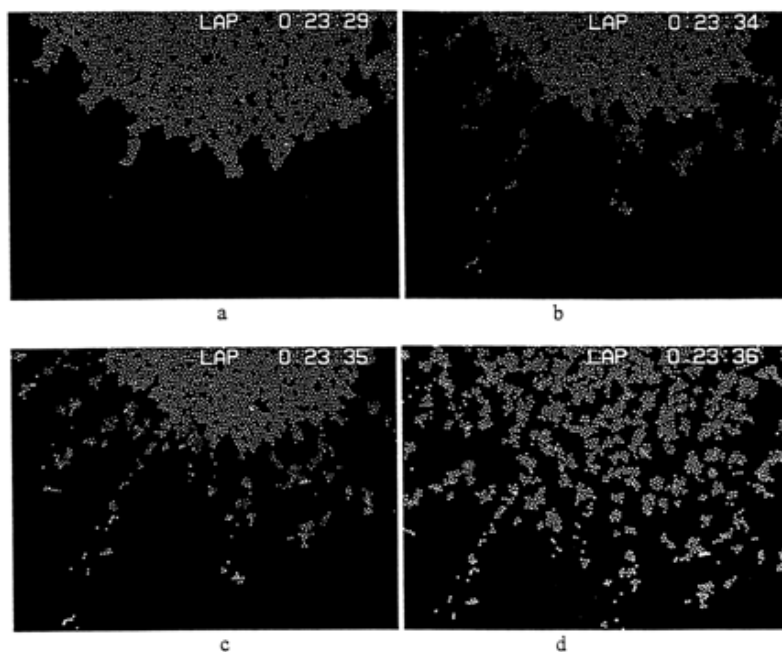
A kísérleti részben leírtak szerint jártunk el (l. a 40. ábrát, amely a hidrofil részecskékkel kapcsolatos jelenséget mutatja; l. a 2. táblázatot is). A részecskék kétfolyadékos határfelületen

történő csapdázódását követően, a szerves oldószer elpárolgása során végbemenő folyamatnak alapvetően két szakasza különböztethető meg. Az első szakaszban (40. ábra a), b) és c)) a kétfolyadékos határfelület szinte háborítatlan, az organikus réteg folyamatosan vékonyodik, a mikroszkopikus részecskék a flotációs típusú, vonzó kapilláris erőknek köszönhetően aggregálódnak [pl. 178], tömör szerkezetű (jószerivel *hcp*) kétdimenziós aggregátumot alkotnak (40. ábra c)).



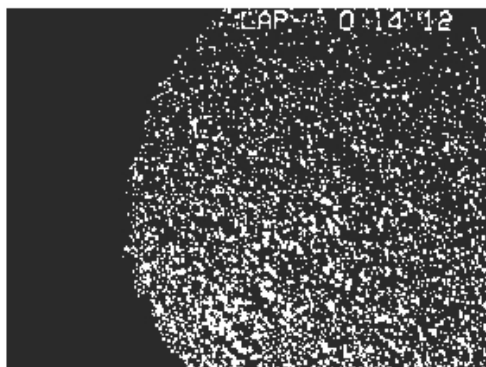
40. ábra: A terítés folyamatának modellezése mikroszkopikus méretű szemcsékkel (a felületkezelt üveggyöngyök mérete: 62-74 mikrométer). A folyamat első fázisa: a), b) és c), míg a második d), e) és f). V: víz, L: levegő és az apró fekete pöttyök jelképezik a részecskéket. A rajzon hidofil részecskék viselkedését tanulmányozhatjuk.

A szerves oldószer párolgásának végén az organikus film lencsévé húzódik össze, és magában foglalja a részecskéket. A folyamat első szakaszában a különböző felületi tulajdonsággal rendelkező részecskék teljesen hasonló módon viselkednek, azaz összetömörödnek. A második szakasz akkor kezdődik, amikor a részecskék teteje – feltehetően – már a levegőbe „lóg” (40. ábra d)). Ekkor látványos folyamat kezdődik, mely a részecskék felületi tulajdonságától függően teljesen különböző módon játszódik le. Míg a hidofil részecskék diszpergálódnak („szétlökődnek”, l. a 41. ábrát is), addig a hidrofób szemcsék megőrizve teljesen tömör aggregátum szerkezetüket, összetapadva maradnak. Úgyis fogalmazhatunk, hogy a hidofil szemcsék rediszpergálódnak a szerves oldószer elpárolgásának utolsó stádiumában (40. ábra d), e) és f)), míg a hidrofóbak erre nem képesek [155]. Kísérleti úton megállapítottuk, hogy a hidofil részecskék kloroformot alkalmazva, gyorsabban és nagyobb területre diszpergálódnak, de a hidrofób szemcsék együtt maradnak, habár tömör aggregátumaik képlékenyek voltak, azaz folytonosan változtatták alakjukat mindaddig, amíg kloroform volt a részecskék között. Az organikus oldószer teljes elpárolgása mindkét esetben szabad szemmel is érzékelhető volt. Ilyenkor az aggregátumok, a megváltozott fényreflexiós hatás következtében, kicsit „kifehéredtek”.



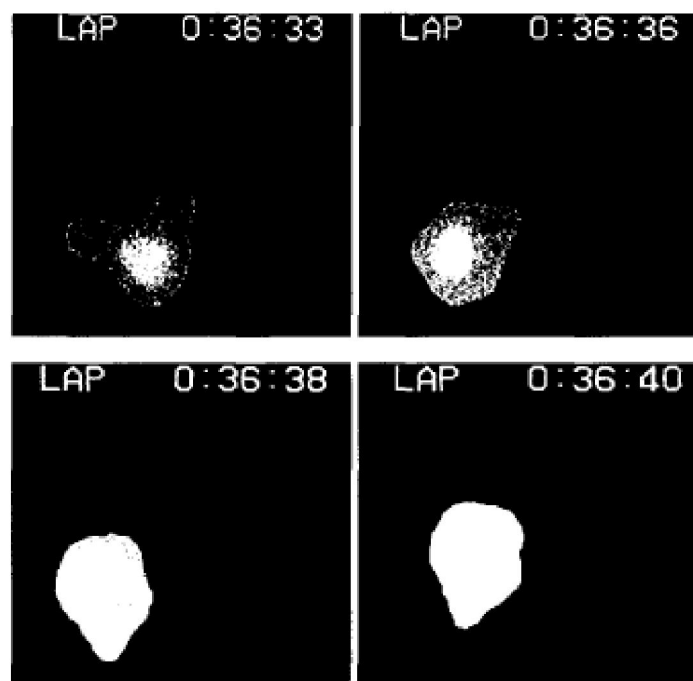
41. ábra: Hidrofil mikrorészecskék rediszpergálódása a hexán párolgásának végső, egymást követő (a-d) szakaszaiban. A képek jobb felső sarkaiban látható számok a felvételek másodperc pontossággal megadott időpontjait mutatják. Az „a-tól d-ig” tehát 7 s telt el.

A 42. és 43. ábrán mutatom be a hidrofób részecskékből keletkezett aggregátumok jellemző felvételeit a hexán elpárolgását követően (42. ábra), ill. a kloroform párolgásának utolsó szakaszában (43. ábra). Utóbbin látható, hogy a visszamaradó aggregátum mennyire „képlékeny”.



42. ábra: Hidrofób mikrorészecskékből visszamaradó, tömör szerkezetű aggregátum képe a hexán teljes elpárolgását követően.

Megjegyzem, hogy kísérleteink az elektrolit koncentráció (1 M KCl) rediszpergálódási folyamatra való hatását nem igazolták.

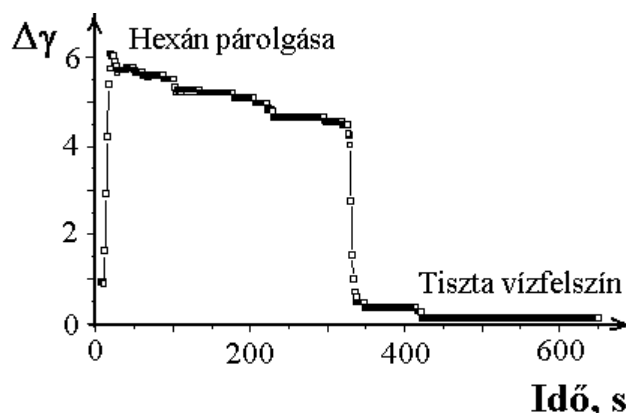


43. ábra: Hidrofób mikrorészecskékből visszamaradó, tömör szerkezetű aggregátum kloroform elpárolgásának utolsó szakaszában. Látható az aggregátum képlékenysége, és kifehéredése is. Az egyes képek felső részén a felvételek időpontja látható másodperces pontossággal. A négy felvétel egymást követően hét másodperc alatt készült.

5.2.1.2 A bemutatott területi jelenségek háttere, a kölcsönhatások szerepe

A következő megválaszolandó kérdések merültek fel: Mi váltja ki a rediszpergáló hatást? Miért nem rediszpergálódnak az inkább hidrofób részecskék? Hogyan írható le az a bonyolult folyamat, melynek során a részecskék a kétfolyadékos határrétegből egyfolyadékos határrétegbe kerülnek?

Célszerűnek látszott az oldószerek hatásának különbözőségét azok területi képességében mutatkozó különbséggel magyarázni. A kloroform vízre vonatkozó kezdeti szétterületi együtthatója (irodalmi adatok alapján [179-180]) megközelítően négyszer nagyobb a hexán együtthatójánál. A terítő hatás felmérése céljából mértük a felületi feszültség megváltozását a hexán párolgása során, számítógéphez csatlakozó Wilhelmy lemezes felületi feszültség mérő berendezéssel. Az eredményt a 44. ábrán mutatom be. Az organikus folyadék megfigyeléseink szerint nem egyenletesen párolog el a vízfelszínről. A párolgás végső stádiumában az organikus folyadék még jelen van ott, ahol a részecskék helyezkednek el (a részecskék aggregátumát foglalják magukba), de ezzel egyidejűleg van olyan hely, ahol a vízfelszín már szemmel láthatóan mentes a szerves oldószertől. Ezen pontok között felületi feszültség különbség lép fel (gradiens), melyet a rediszpergálás fő hajtóerejének tekintünk. A 44. ábra alapján ennek maximális értéke 4-6 mN/m-re becsülhető, mely összhangban van a hexán vízre vonatkozó szétterületi együtthatójának néhány mN/m-es értékével. Egyszerű megfontolások révén arra a következtetésre jutottunk, hogy az oldószer elpárolgásának végső szakaszában, amikor a részecskék teteje már a levegő fázisban található, erős immerziós típusú kapilláris vonzóerők lépnek fel, amelyek képesek a hidrofób részecskéket a totális kölcsönhatási energia primer minimumába vinni. A hidrofíli részecskék ezt nem érik el, ezért rediszpergálódnak.



44. ábra: Felületi feszültség változás ($\Delta\gamma$) a hexán párolgásának előrehaladásával a határfelületen csapdázódott részecskék jelenlétében. $\Delta\gamma = \gamma(\text{víz}) - \gamma(\text{mért})$

Irodalmi adatok szerint részlegesen szililezett üveglapok között mintegy 90 mJ/m^2 -es szétszakítási („pull off”) energiát határoztak meg vízfázisban [181], mely a hidrofób vonzás eredménye. Számítással kimutattuk, hogy a kísérleteink során tapasztalt néhány mN/m-es felületi feszültség különbség alig nagyobb számértékű „pull off” energiával egyenértékű [182], így nem meglepő, hogy a hidrofób szemcsék nem diszpergálódnak. Ezek az eredmények arra is rávilágítottak, hogy azonos felületi tulajdonságú részecskék vízfelszíni aggregátumainak szerkezete nagymértékben függ az aggregációs úttól [2]. Mint korábbi kísérletekben rámutattunk [12], amelyet azután intenzív szimulációs munkával is alátámasztottunk [36, 40-42] a hidrofób, azaz erős vonzásban levő mikroszkopikus méretű részecskék vízfelszínen laza szerkezetű aggregátumokat képeznek (l. az 1. b ábrát a bevezető részben). Az aggregáció ebben az esetben a nagy hatótávú flotációs típusú kapilláris erőknek köszönhető. A részecskék összekapcsolódásával keletkező, laza szerkezetű klaszter a nagyon erős r-r hidrofób vonzás következtében ellenáll a későbbi, átrendeződést kiváltó kapilláris erőknek (analógia a 3D üledéktérfogathoz adhézió függésével).

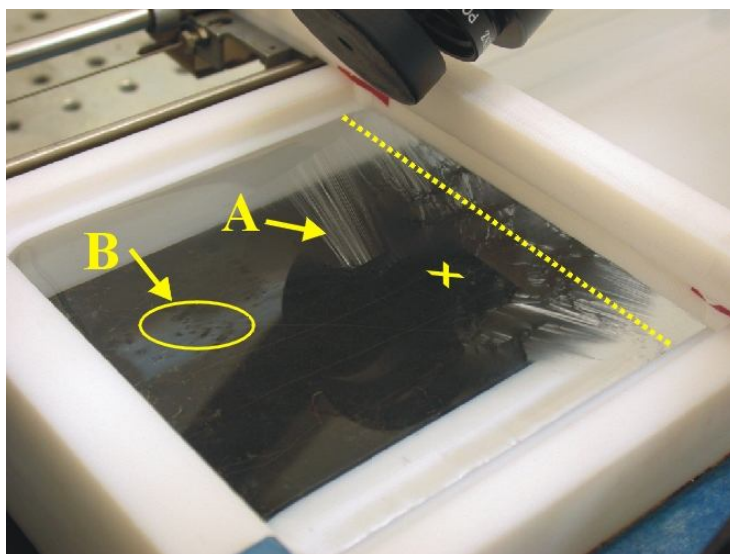
5.2.2 Részecskés Langmuir-filmek kohezív tulajdonságai: inhomogenitás

Mint az irodalmi bevezetőben már említettem a részecskés Langmuir-filmek komprimálása sok esetben a film szemmel látható gyűrődésében is megmutatkozik. Ez az ún. kohezív filmek sajátja [12]. A gyűrődés a mozgó korlát környezetében kezdődik, és gyakran, a teljes összenyomás alatt is csak ott érzékelhető, egyre kiterjedtebb, vastagabb formában, mintha egy szőnyeget tekernénk fel. A részecskés filmek kohezívítása mint korábban már megállapítottuk [12] szoros kapcsolatban van a részecskék hidrofobitásával. A nagyfokú kohezív viselkedés a részecskék erős vonzó kölcsönhatásának, leginkább a hidrofób vonzásnak köszönhető. Erre az oldalnyomás vs. terület izotermák tanulmányozásával következtethetünk. A következőkben a kohezívítás tanulmányozásának új eredményeiről számolok be.

5.2.2.1 Oldalnyomás gradiens a részecskék Langmuir filmjében

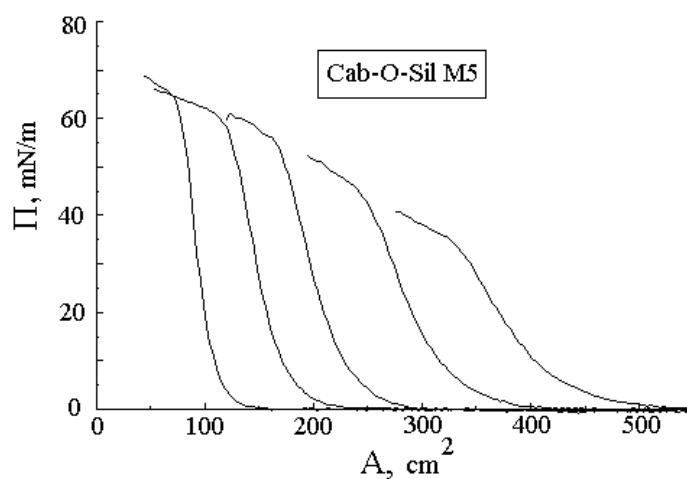
A részecskék területi képességének tanulmányozása céljából különböző mennyiségű szilárd anyagot terítettünk, majd meghatároztuk az oldalnyomás vs. terület izotermákat. Különösen a hidrofób, kohezív filmet adó részecskék viselkedése lehet problematikus, amire a fentiekben vázolt kísérletek is rávilágítottak. Különböző méretű részecskékkel kísérleteztünk. A hidrofób részecskék Langmuir-filmjei minden esetben szemmel is látható módon felgyűrődtek, leginkább a mozgó korlát környezetében. A korlát visszavonásakor azonban a filmek

általában teljesen kisimultak. Hidrofobizált Stöber-szilika részecskék Langmuir-filmjének gyűrődését demonstrálom a 45. ábrán.

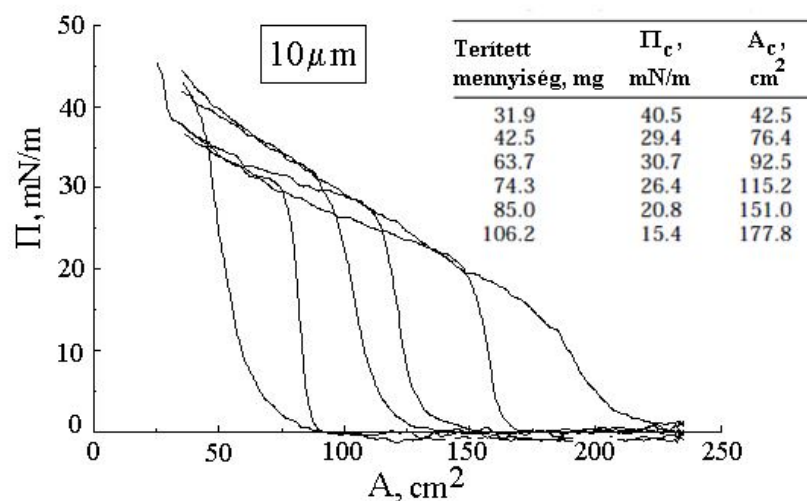


45. ábra: 61 nm átlagátmerőjű, hidrofobizált szilika részecskék filmje a kollapszust követően. A gyűrődés jobb megfigyelhetősége céljából eltávolítottuk az erőmérő lemezt (B), és vízsugárszivattyú segítségével kicsit megszívtuk a réteget az „X”-szel jelölt pontban. A korláttal párhuzamos gyűrődés („A”) eredetileg a szaggatott vonalig terjedt ki. [71].

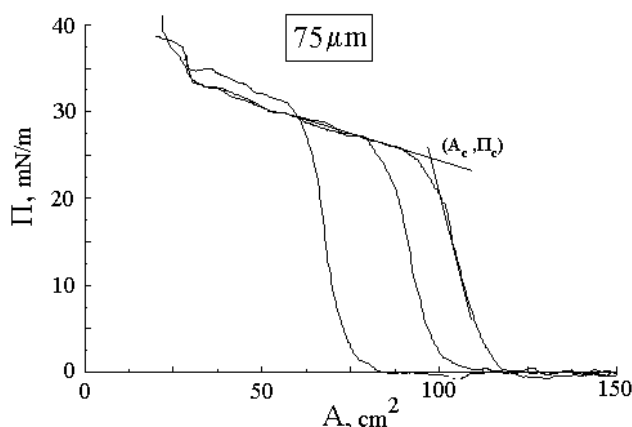
A különböző mennyiségű részecske minták terítése során nyert, jellemző izoterma sorozatokat mutatok be a 46-48. ábrákon.



46. ábra: Különböző mennyiségű (0,5, 0,8, 1,1, 1,6 és 2,1 mg balról jobbra haladva) szilika aerogél részecskék (Cab-O-Sil M5) terítését követően nyert oldalnyomás (Π) vs. terület (A) izotermák [57]. A szilika részecskéket szililezőszerrel (TDC) hidrofobizáltuk, a jellemző víz peremszög kb. 90 fok (a részecskékkel együtt szililezett üveglapon mérve).



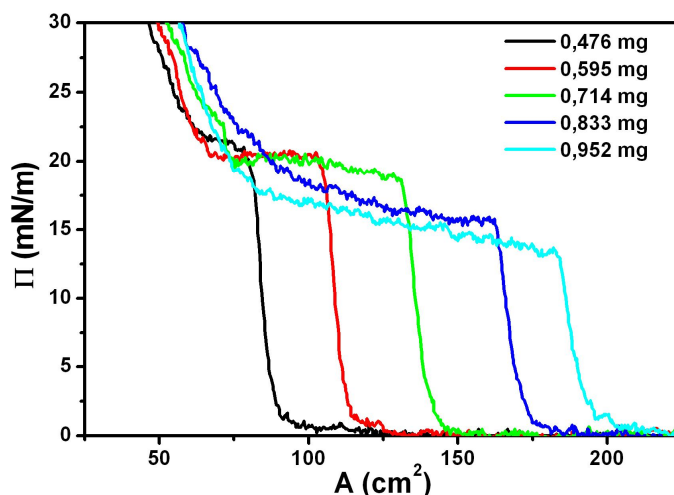
47. ábra: Különböző mennyiségű (31,5, 42,5, 63,7, 74,4, 85,0 és 106,2 mg balról jobbra haladva) 10 mikrométeres, gömb alakú szilika részecskék terítését követően nyert oldalnyomás (Π) vs. terület (A) izotermák [57]. A szilika részecskéket szililezőszerrel (TDC) hidrofobizáltuk, a jellemző víz peremszög kb. 90 fok (üveglapok között meghatározva). Az ábrához beszúrt táblázatban az egyes izotermákból meghatározott kollapszusnyomás (Π_c) és kollapszusterület (A_c) értékeket tüntettem fel.



48. ábra: Különböző mennyiségű (800, 1000 és 1200 mg balról jobbra haladva) 75 mikrométeres, gömb alakú üveggyöngyök felszórását követően nyert oldalnyomás (Π) vs. terület (A) izotermák [57]. A részecskéket szililezőszerrel (TDC) hidrofobizáltuk, a jellemző víz peremszög kb. 90 fok (üveglapok között kialakított víz-levegő határfelületen mérve). Az egyik izotermán a kollapszus nyomás (Π_c) és kollapszus terület (A_c) grafikusán meghatározott pontját is feltüntettük.

A 46-48. ábrák tanulmányozásából levonható legfontosabb következtetés az, hogy a kollapszus nyomás függ a részecskék terített mennyiségétől, ami a filmek inhomogenitására, azaz az oldalnyomás helyfüggésére utal. Megjegyzem, hogy bizonyos mértékben még kevésbé hidrofób, sőt frissen előállított („natív”) Stöber-szilika nanorészecskékből felépülő filmek is mutatják ezt a viselkedést (49. ábra), azaz az előállítható részecskés filmek túlnyomó része inhomogén. A Langmuir-filmekben tapasztalt nyomásgradiens magyarázatára alkotott elképzelésünk szerint a filmek összenyomásakor a mozgó korlát környezetében az oldalnyomás nagyobb, mint az erőmérő lemez közelében, és ezért kezdődik a réteg kollapszusa a korlátnál. A nyomás kiegyenlítődése gátolt, mert a film tömör szerkezetű és a részecskék nem tudnak szabadon és pillanatszerűen helyet változtatni oldalirányban (sem). A korlát közelében fellépő „valódi” oldalnyomást csak akkor érzékeli a szenzor, amikor a korlát, a maga előtt tolt nagynyomású réteggel annak közelébe kerül. Minél messzebb van a korlát az

erőmérő lemeztől a kollapszus elindulásakor, annál kisebb nyomásnál jelenik meg a nyomásváltozás menetének megváltozására utaló váll az izotermán. A korlát pedig nagyobb mennyiségek terítésekor lesz távolabb az erőmérő lemeztől, mely magyarázatul szolgál a mennyiség függésre a fenti gondolatmenet szerint. Az oldalnyomás helyfüggésének tanulmányozása céljából hidrofób Cab-O-Sil M5 részecskék komprimálásakor egyidejűleg mértük az oldalnyomást a film két különböző pontján (Peng et al. [183-185] módszeréhez hasonlóan). A Wilhelmy-lemezek közül az egyiket a korláthoz közel, míg a másikat attól távolabb helyeztük el 8 cm távolságban. A filmet a kollapszus elindulásáig (a mozgó korlát előtt megjelenő gyűrődés jelzi) összenyomva, majd a korlátot leállítva, a korláthoz közelebb levő erőmérő 3,7 mN/m-rel nagyobb oldalnyomást érzékelt, mint a másik [57].

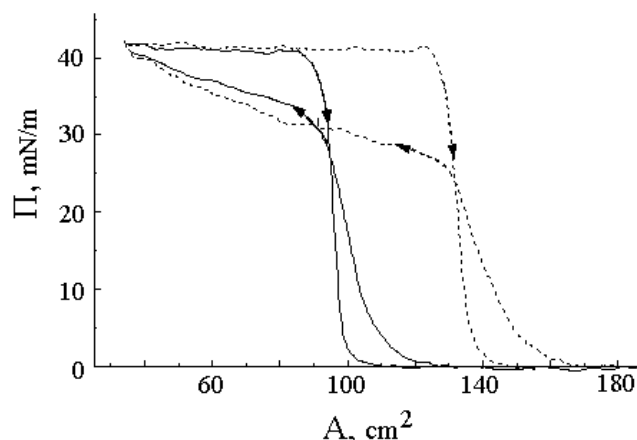


49. ábra: 54 nm-es Stöber-szilika részecskék különböző mennyiségű mintáinak terítését követően nyert oldalnyomás (Π) terület (A) izotermák [71].

Habár a részecskés filmekben fellépő nyomásgradienst a jelen vizsgálatok fedték fel először, az effektus nem példanélküli, azt korábban makromolekulás filmekre is leírták [183-185]. A leginkább kohezív részecskés filmekben a korlát leállítása után a nyomás több órán keresztül is állandó értékű [MM98_HZ96]. A kohezív filmek gátolt relaxációját hidrofobizált Stöber-szilika részecskék Langmuir-filmjei esetén is tapasztaltuk [71].

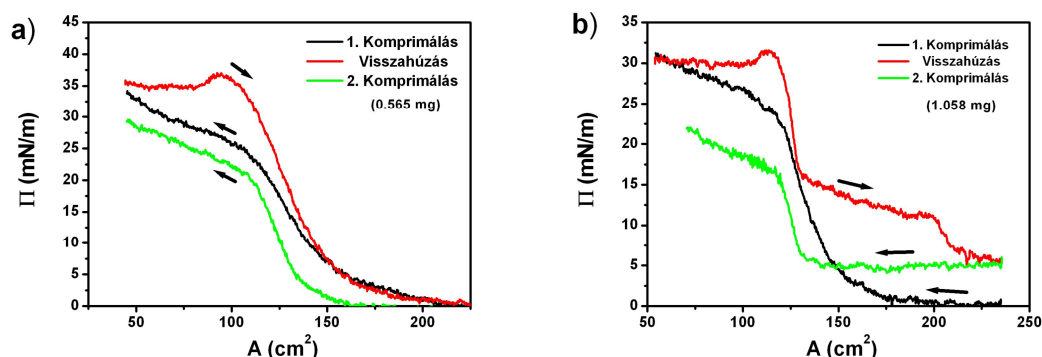
5.2.2.2 Kohezív Langmuir-filmek kompressziós és expanziós izotermái: „fordított” hiszterézis

A hidrofób részecskékből felépülő filmek jelentős kohezivitását jelzik a 50. ábrán bemutatott izotermák, amelyeket növekvő majd csökkenő terület értékeknél határoztunk meg (tehát felvettünk egy teljes kompressziós – expanziós ciklust). A 50. ábrán bemutatott izotermák extraordinárius hiszterézist mutatnak, mintha több munkát nyerhetnénk vissza, mint amelyet a filmek komprimálásakor befektettünk. A „fordított” hiszterézis oka az, hogy az erősen kohezív, komprimálással tömörített, ill. felgyűrt film az expanziós szakaszban szilárdan tartja az erőmérő lemezkét miközben gyűrt szerkezete folyamatosan kisimul (nyomás puffer hatás). Amíg a filmen – szabad szemmel is látható – gyűrődés van az erőmérő lemezke körül kialakult nyomás nem csökken.



50. ábra: 3 mikrométeres, hidrofób szilika szemcsék kompressziós - expanziós izotermái a részecskék két különböző (18,3 mg, ill. 25,0 mg) terített mennyisége esetén. A részecskéket jellemző víz peremszög kb. 90 fok (a részecskékkel együtt szililezett üveglapon mérve). A függvényeken nyilak jelzik a mozgó korlát haladási irányát [57].

Hasonló effektus hidrofobizált Stöber-szilika részecskék Langmuir-filmjei esetén is megfigyelhető [71] (51. ábra).



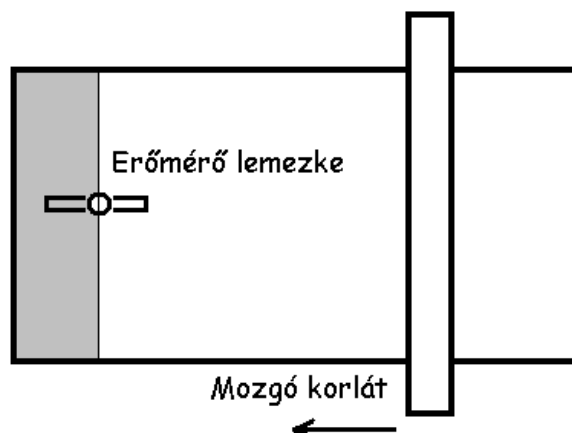
51. ábra: Nagy feleslegű szililezőszerrel hidrofobizált Stöber-szilika részecskék kompressziós-expanziós oldalnyomás (Π) – terület (A) izotermái. a) 48 nm-es és b) 79 nm-es részecskék filmje. Az expanziós görbét piros, az újbóli komprimálást zöld színnel jelöltük.

Az 51. b ábrán bemutatott rendszer expanziója nem teljes, az újbóli összenyomás nem zérus oldalnyomástól indul. Megjegyzendő, hogy a filmek kohezívitásával kapcsolatos, fentiekben leírt jelenségek feltételezik a részecskés film részleges vagy teljes tapadását a Langmuir-kád széleihez [33, 71].

5.2.2.3 A részecskés Langmuir-filmek inhomogenitásának következményei

A részecskés filmek fentiekben tárgyalt inhomogenitása nem hagyható figyelmen kívül az izotermákból meghatározható, jellemző (*intrinsic*) paraméterek számításánál. Ezeket az értékeket (pl. kollapszus nyomás, peremszög vagy kölcsönhatási energiák) javaslatunk szerint úgy érdemes meghatározni, hogy különböző részecske mennyiségeket terítünk, felvesszük az izotermákat, és az egyes izotermákból meghatározott paramétereket zérus mennyiségre

extrapoláljuk. Elméletileg az erőmérő lemezke mögött (egészen a kád hátsó faláig) csapdázódott részecske mennyiség értékéig kellene extrapolálni (l. az 52. ábrán szürkére festett területet).



52. ábra: A Langmuir-filmek viselkedését jellemző paraméter meghatározásához szükséges extrapolálási határ értelmezése. A Langmuir-kád felülnézeti képén látható, szürkére festett felszínen levő részecske mennyiségig kell extrapolálni a különböző izotermákból kísérletileg meghatározott paraméterek értékeit. Az erőmérő lemezt általában merőlegesen pozicionáljuk a mozgó korlátra.

Ennek mennyisége azonban csak becsülhető, ezért ugyanolyan erőmérő pozíciót beállítva zérus mennyiségig extrapolálhatunk. Úgyisntén megoldás lehetne a különböző részecske mennyiségek kollapszus területeihez meghatározott lemezke távolságok szerint zérusra extrapolálni a mért kollapszus nyomás értékeket vagy peremszögeket. A tapasztalatok szerint azonban a kísérleti adatok fentiekben vázolt extrapolációja a kísérleti hibákon belüli, megfelelő közelítéssel szolgál.

5.2.3 A részecskés filmek kollapszusának mechanizmusa, az izotermák alakjának értelmezése

A részecskés Langmuir-filmek kollapszus mechanizmusának teljesebb megismerése céljából jobban megfigyelhető, 75 mikrométeres részecskéket tartalmazó modellrendszereket tanulmányoztunk. Vizsgálatainkat azonban kiterjesztettük kétfolyadékos határfelületre is. Hidrofób, nagy peremszöggel jellemezhető rendszerek esetében egyértelműnek látszott saját vizsgálataink szerint is, hogy a kollapszus mechanizmusa a Langmuir-filmek gyűrődését jelenti, és a részecskék nem szorulhatnak ki a határfelületről. Szükségesnek tartottuk azonban a részecskés filmek kollapszusát a kisebb peremszögek tartományában megvizsgálni.

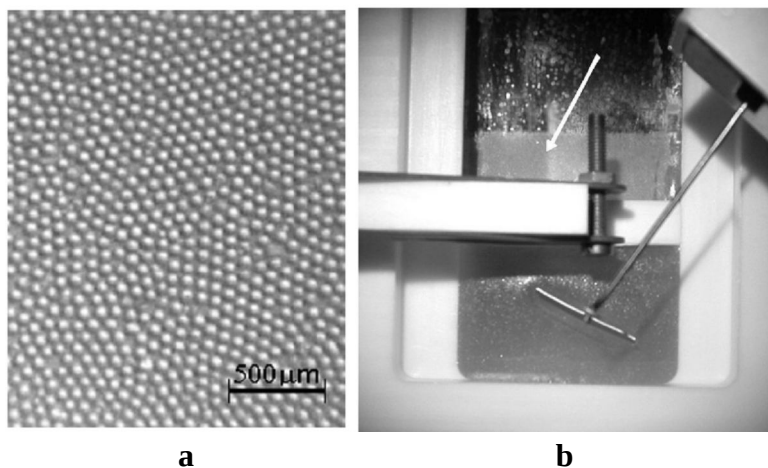
5.2.3.1 A kollapszus mechanizmusának kísérleti tanulmányozása

A vizsgálatokhoz két különböző felületi tulajdonságú mintát állítottunk elő („hidrofil” és „hidrofób”). Tanulmányoztuk a felületi feszültség hatását is. A vizsgált rendszerek fontosabb jellemzőit, a (határ)felületi feszültség és peremszög értékeket, a 9. táblázatban foglaltam össze.

9. táblázat: A vizsgált rendszerek 23 ± 1 oG-on meghatározott jellemzői. A (határ)felületi feszültséget Wilhelmy-lemezes módszerrel, a peremszöget a kísérleti részben leírt „parallel plate” módszerrel mértük mindig a vízfázison keresztül. A (határ)felületi feszültség értékeket zárójelben tüntettem fel. (Tenzid-oldat: Triton-X 100 0,001%-os vizes oldata.)

	hidrofil	hidrofób
víz – levegő (71,7 mN/m)	40°	62°
víz – oktán (46,5 mN/m)	46°	-
tenzid oldat – levegő (51 mN/m)	40°	53°
tenzid oldat – oktán (21,4 mN/m)	45°	-

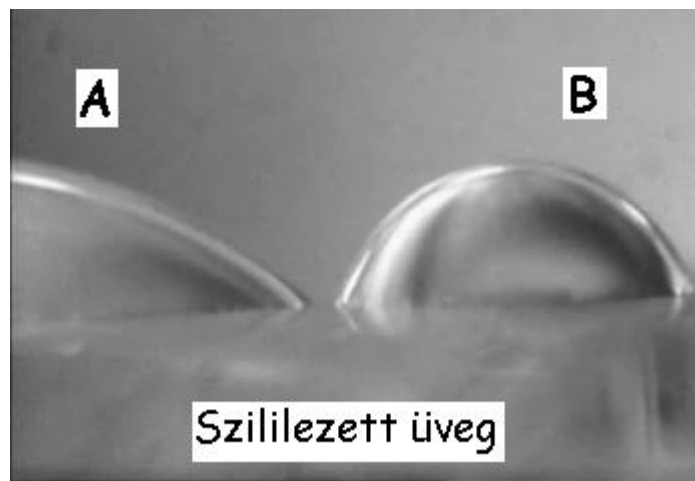
Vizuális észrevételeinket a következőkben foglalom össze. Alapvetően a kollapszus két fajtáját tapasztaltuk: kiszorításost (azaz a részecskék elhagyják a határréteget) és gyűrődéset. A kiszorításos esetben a korlát elhaladása után egy fehér szőnyeget figyeltünk meg a kád alján (53. ábra).



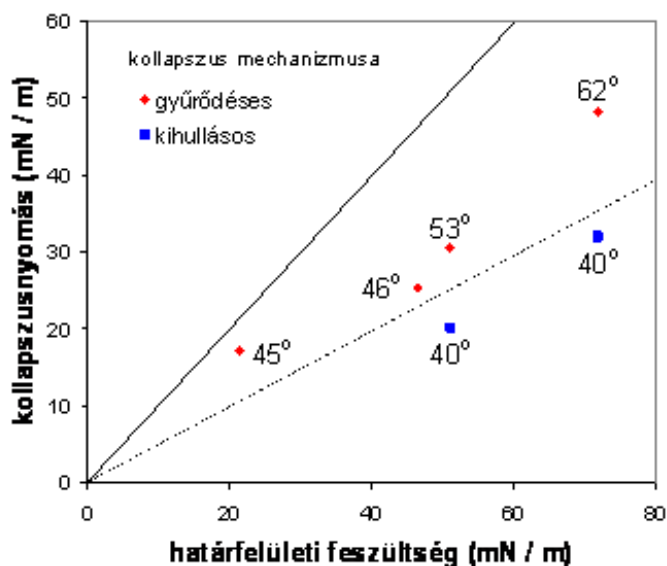
53. ábra: (a) Komprimált részecskés film víz-levegő határfelületen (mikroszkópos felvétel). (b) A részecskék kihullását igazoló fényképfelvétel (víz-levegő határfelüle, víz peremszög = 40°). A fehér nyíl a kád aljára kiüledett részecske szőnyeget mutatja. (Mindkét felvétel felülnézeti képet mutat.) [62]

Előfordult azonban, hogy mindkét jelenség együttesen jelentkezett. Kiemelendő, hogy a rétegből való kihullás mindig a korlát közvetlen közelében történik („soronkénti kiszorulás”), attól távolabb csak szórványosan, nem számottevő mértékben hagyják el a határfelületet a részecskék. Ezzel magyarázható a mozgó korlát után kialakuló, kiüledett részecske-szőnyeg. Kétfolyadékos esetben a kisebb víz peremszögű üveggyöngyök mindig gyűrődéses kollapszust mutattak oktános előnedvesítés esetén, azaz, ha az oktán fázison keresztül szórtuk fel a részecskéket. Az előnedvesítés szerepének tanulmányozása (54. ábra) meglepő

eredményre vezetett. A kisebb víz peremszögű, először a víz fázissal érintkezésbe hozott porhalmaz kétfolyadékos határfelületi rétege ugyanis soronkénti kiszorulásos kollapszust mutatott, bár egyidejűleg megfigyelhető volt a réteg gyűrődése is („vegyes mechanizmus”). Az előbbihez hasonló „vegyes” mechanizmusú kollapszust a nagyobb víz peremszögű porhalmazok esetén vizes tenzid-oldat-levegő határfelületen is megfigyeltem. A nagyobb víz peremszögű porok rétegei minden más esetben gyűrődéses kollapszust mutattak. A kollapszus elindulása minden esetben az izotermák meredeken felfutó szakaszának ellaposodásában is megmutatkozott. Az izotermák analízisével nyert (és extrapolált) kollapszus nyomást a vizsgált határfelületeket jellemző (határ)felületi feszültség értékeknél az 55. ábrán mutatom be az egyes rendszerekre.

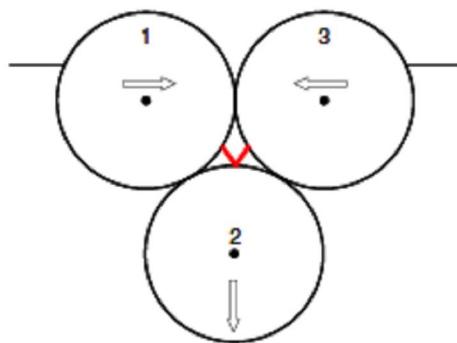


54. ábra: Szililezett üveglapon ülő vízcseppek oktánban. A: előbb a vízcseppet helyeztük a felületre, majd oktán rétegeztünk rá (vízzel való előnedvesítés; peremszög: $32^\circ \pm 4^\circ$) B: az oktánnal már borított üveglapra helyezett vízcsepp (oktánnal való előnedvesítés; peremszög: $70^\circ \pm 5^\circ$).



55. ábra: A vizsgált fluid határfelületek (határ)felületi feszültség értékeinek a kollapszus nyomásokkal való kapcsolatát mutató ábra. A kollapszusnyomások extrapolált értékeit tüntettem fel. Jelöltem az egyes minták jellemző vízperemszög értékeit, és jeleztem, hogy milyen mechanizmussal szűnt meg a rendszer. Behúztam az elméletileg jósolt kollapszus nyomás értékeket mutató egyenest is. A szaggatott vonal a mechanizmus váltás területét jelöli ki.

Mint a kísérleti eredményekből is látható a kollapszus mechanizmusra a peremszögnek van döntő hatása, a felületi feszültség erre csak kis befolyást gyakorol. Józan megfontolások után arra a következtetésre juthatunk, hogy a részecskék kihullásának az adhéziónak munkája alacsony értéke és a fluid fázisok viszonylag nagy felületi feszültsége kedvez. Mert ebben az esetben nagy energiát igényel a fluid határfelület megnövelése (ez történik gyűrődéskor), tehát a rendszer kerülni fogja ezt az utat, és a részecskék inkább kihullanak. Az (1)-es összefüggés egyszerű elemzésekor kiderül, hogy az adhéziónak munkája (W_{adh}) még viszonylag nagy felületi feszültség esetén is jelentéktelen, ha a peremszög értéke alacsony. Más szóval, a kollapszus mechanizmus jóval érzékenyebb a peremszögre, mint a fluid fázisok felületi feszültségére, melyet ily módon kísérletileg is igazoltunk. Mint az 55. ábrán feltüntetett eredményekből is látható a mechanizmus váltás 40-50 fokos peremszögtartományban várható. Megjegyzendő, hogy 60°-nál nagyobb peremszögű gömbök rendszerében geometriai okok miatt már elvileg sem szorulhatnak ki a részecskék a határrétegből (l. az 56. ábrát).



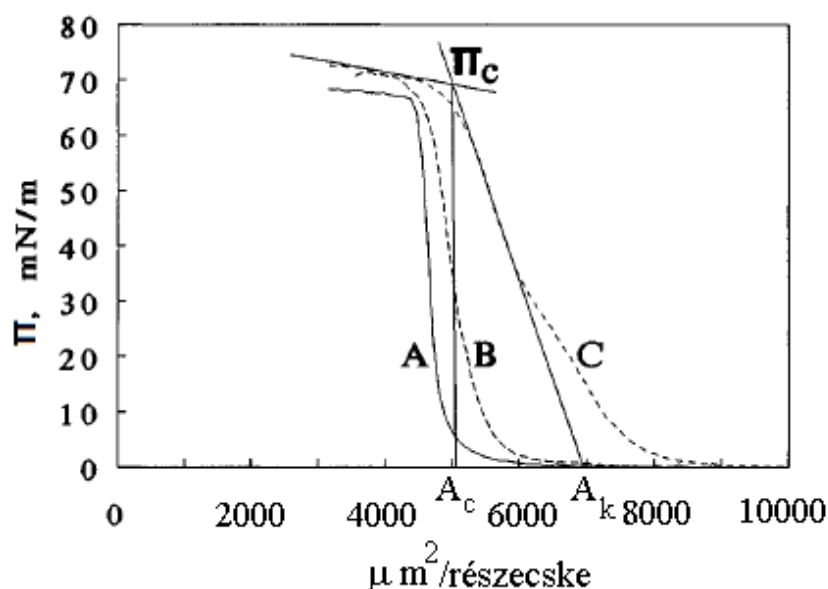
56. ábra: 60°-nál nagyobb peremszögű, monodiszperz részecskék geometriai okok miatt már elvileg sem szorulhatnak ki a határrétegből. Piros vonallal a részecskék felületéhez 60°-os szögben illeszkedő folyadékfluidum határfelületet jelöltük [33].

5.2.3.2 A kísérletileg meghatározott kollapszus nyomás nagyságának értelmezése: az erőmérés szerepe

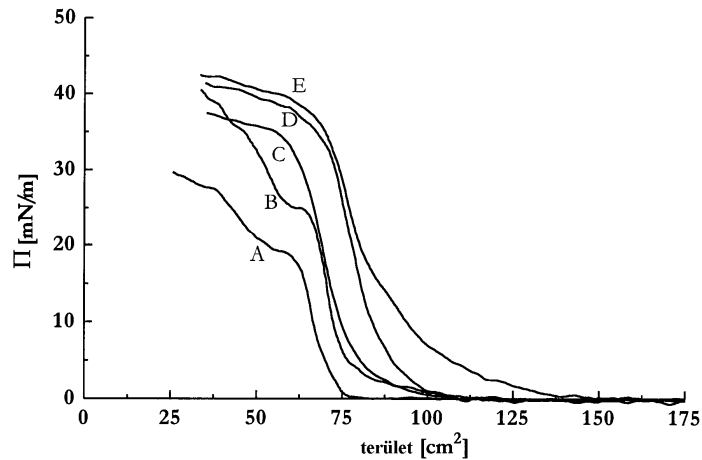
Ugyancsak figyelemre méltó, hogy a gyűrődéses kollapszus mechanizmus a valóságban mindig alacsonyabb oldalnyomáson megy végbe, mint amelyet az elmélet jósol [64], azaz mint a fluid határfelület (határ)felületi feszültsége.

Ennek alapvetően két oka is lehet. Döntő részben mindkettő a felületi feszültség Wilhelmy-lemezes módszerrel történő méréséből ered, bár az összenyomás technikájának szerepe sem lebecsülhető. Amennyiben a korlát csak egy irányban képes összenyomni a filmet (uniaxiális kompresszió), ahogy ez a mi esetünkben is megvalósul, akkor a részecskefilm nem izotróp módon tömörödik. Emiatt a részecskék átlagos távolsága különbözhet a korláttal párhuzamos irányban a korlátra merőlegesen mérhető értéktől. Ennek jelentőségére először a részecskés Langmuir-filmek szerkezetképződésében Aveyard és munkatársai hívták fel a figyelmet [63], akik megmutatták, hogy doménszerkezetű filmekben ez az anizotrópia az eredetileg hexagonális szerkezetű domének rombohedrálisba való átmenetét eredményezi. Mivel a szorosan illeszkedő részecskék átrendeződése nem akadálytalanul és folyamatosan megy végbe a komprimálás során, a szerkezet merev, így az oldalnyomás a korláttal párhuzamosan és a korlátra merőlegesen mérve különböző lehet, és így összességében kisebb, mint a valóságos. Ha az oldalnyomás nem skaláris mennyiség, elegendő a nyomástenzor egyik sajátértékének elérni a határfelületi feszültséget ahhoz, hogy a réteg gyűrődni kezdjen [33].

A réteg kohezivitása miatt felvetődhet egy másik hibalehetőség is. Még a szubfázisban viszonylag jól nedvesedő részecskék között is vonzó kölcsönhatás léphet fel, ha a felületükön a háromfázisú kontaktvonal nem egy síkgörbe, mikrorészecskék esetén pedig a flotációs kapilláris vonzás miatt válik gyengén kohezívvé a részecskeréteg. Ha a Wilhelmy-lemez nem pontosan merőleges a mozgó korlátra, a kohezív film nehezen jut be a lemez mögé. Ez azt eredményezi, hogy az erőmérő lemeznek a korláttal átellenes oldalán kisebb a felszín borítottsága, és így a lemez két oldalán különbözik az oldalnyomás, a túloldalon kisebb. Ekkor a Wilhelmy-lemezes módszerrel kisebb oldalnyomás mérhető, és előfordulhat ugyan, hogy a réteg gyűrődik, de a mért oldalnyomás nem éri el a részecskéktől mentes felszín felületi feszültségét. Fentiekből látszik, hogy ezek a hibák más-más erőmérő lemez orientációnál válnak jelentőssé. Az oldalnyomás anizotrópiája miatt akkor mérhető kisebb oldalnyomás, ha az erőmérő lemezke a korlátra merőlegesen áll. Ezzel szemben a réteg kohezivitása akkor eredményez hibás oldalnyomásmérést, ha a lemezke síkja nem a korlát mozgásának irányával párhuzamos. Mivel a kohezivítás miatt fellépő hiba nehezen becsülhető, emiatt érdemes a lemezkét a korlátra merőlegesen beállítani. Az oldalnyomás anizotrópiája viszont a bemutatandó szimuláció segítségével az adott rendszerre megbecsülhető. Összehasonlításuképpen érdemes megemlíteni, hogy Langmuir-filmmérlegben a mérési viszonyok teljesen mások. Az erőmérő lemezke a folyadékfelszínben úszik, és érzékelő éle párhuzamos a mozgó korláttal. Gyakorlatilag fenti hibalehetőség egyike sem léphet fel ebben az esetben, ill. az erőmérő lemezke csak az összenyomás irányával párhuzamos komponensét érzékeli a tenzorral leírható oldalnyomásnak. Így nem meglepő, hogy mikrorészecskés filmekre vonatkozó korábbi vizsgálataink során, amelyet Langmuir-filmmérlegben valósítottunk meg, mindig nagyobb kollapszus nyomást mértünk [56] ugyanolyan részecskehalmazon, mint amelyekkel Wilhelmi-filmmérlegben is dolgoztunk [60] (l. az 57. és 58. ábrát).



57. ábra: 75 mikrométeres különböző mértékben szililezett üveggyöngyök vízfelszíni összenyomásával nyert izotermái Langmuir-filmmérlegben ($22 \pm 1^\circ$) [56]. A gyöngyök nedvesíthetőségét jellemző peremszögek: 55° (A), 72° (B), 90° (C). A kollapszusnyomás értékei majdnem eléri a víz felületi feszültségének megfelelő értéket. (Az A rendszer részecskéi elhagyták a felületet a kollapszus során.)



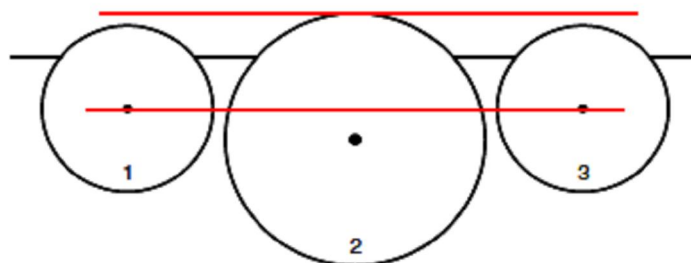
58. ábra: 75 mikrométeres különböző mértékben szililezett üveggyöngyök vízfelszíni összenyomásával nyert izotermái Wilhelmy-filmmérlegben ($22 \pm 1^\circ$) [60]. A gyöngyök nedvesíthetőségét jellemző peremszögek: 39° (A), 62° (B), 71° (C), 76° (D), 87° (E). Az izoterma-vállaknál mérhető kollapszus nyomás értékek jóval kisebbek, mint a víz felületi feszültsége. (Az A rendszer részecskéi biztosan elhagyták a felületet a kollapszus során.) Az erőmérő lemezke síkja merőleges volt a mozgó korlátra.

5.2.3.3 A kollapszus mechanizmus tanulmányozása számítógépes szimulációval (mikro- és nanorészecskék filmjei)

Számítógépesen modelleztük mind mikro-, mind nanorészecskékből felépülő filmek kompresszióját és kollapszusát a részecskék nedvesítési szögének különböző értékeinél. A $75 \mu\text{m}$ -es részecskék ($\pm 5 \mu\text{m}$) között kemény gömb kölcsönhatást használtunk, ami a szimuláció gyakorlatában egy nagyon gyors lecsengésű exponenciális taszítás, azaz a potenciálfüggvény lecsengésének karakterisztikus hossza sokkal kisebb, mint a részecskék átmérője. Ez teljesen elfogadható feltevés, mert ilyen nagyméretű részecskék között a taszítás hatótávja bizonyosan kisebb, mint egy mikrométer [56]. Először a mikroszkopikus részecskék eredményeit foglalom össze, majd rátérek a nanorészecskék filmjeire nyert eredmények ismertetésére.

5.2.3.3.1 Mikrorészecskék Langmuir-filmjei

Négy különböző, 30, 40, 50 és 60 fokos peremszögekkel jellemzett rendszereket modelleztünk víz-levegő határfelületen. A legfontosabb eredmény az, hogy a rétegek kollapszusa különböző mechanizmusok szerint mehet végbe. A leginkább nedvesíthető részecskék (30 fok) a réteg gyűrődése nélkül hullanak ki a szubfázisba, majd kétrétegű filmek keletkezésén keresztül (40 fok, az alsó rétegből „esnek le” a szemcsék) a peremszögek emelkedésével (50-60 fok) a rétegek gyűrődése figyelhető meg, a kollapszus nyomás eléri a víz-levegő határfelületet, és kihullás nem tapasztalható [33]. Megjegyzem, hogy *geometriai okok miatt*, polidiszperz rendszer esetén, a nagyobb részecskék szorulnak ki hamarabb, hiszen ugyanolyan (90 foknál kisebb) peremszög esetén, a nagyobb gömbök tömegközéppontja alacsonyabban található, mint a kisebb gömböké (59. ábra). Éppen emiatt polidiszperz rendszerek kollapszusnyomása is alacsonyabb értékű.

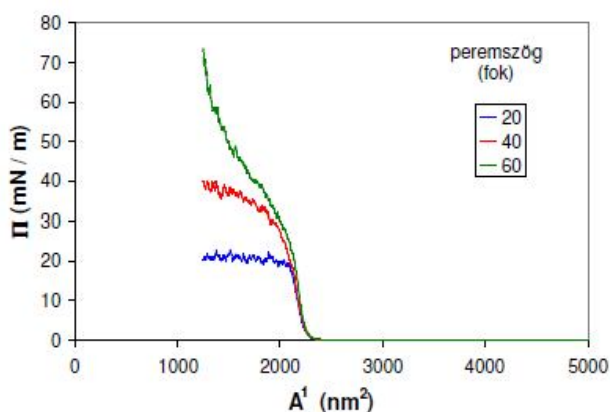


59. ábra: Ha a részecskék peremszöge azonos és kisebb, mint 90° , akkor a nagyobb sugarú középső részecske (2) tömegközéppontja lejjebb van, mint a két kisebbé (1, 3) már kölcsönhatásmentes állapotban is [33].

A szimulációban nem jelentkeznek az oldalnyomás mérés hibái, így ekkor nagyobb kollapszusnyomásokat határozhattunk meg, mint a valós kísérletekben. A modell tehát magyarázatot ad a kísérletek eredményeire, miszerint a peremszög határozza meg a kollapszus mechanizmusát, és 40 és 50 fokos peremszögek között várható mechanizmusváltás. A mechanizmusváltás oka, hogy ebben a peremszögtartományban éri el a komprimált rendszer kollapszusnyomása a határfelületi feszültséget, ami ekvivalens azzal az állítással, hogy a részecskék határrétegből való kimozdulása energetikailag kedvezőtlenebb, mint a határfelület összegyűrődése.

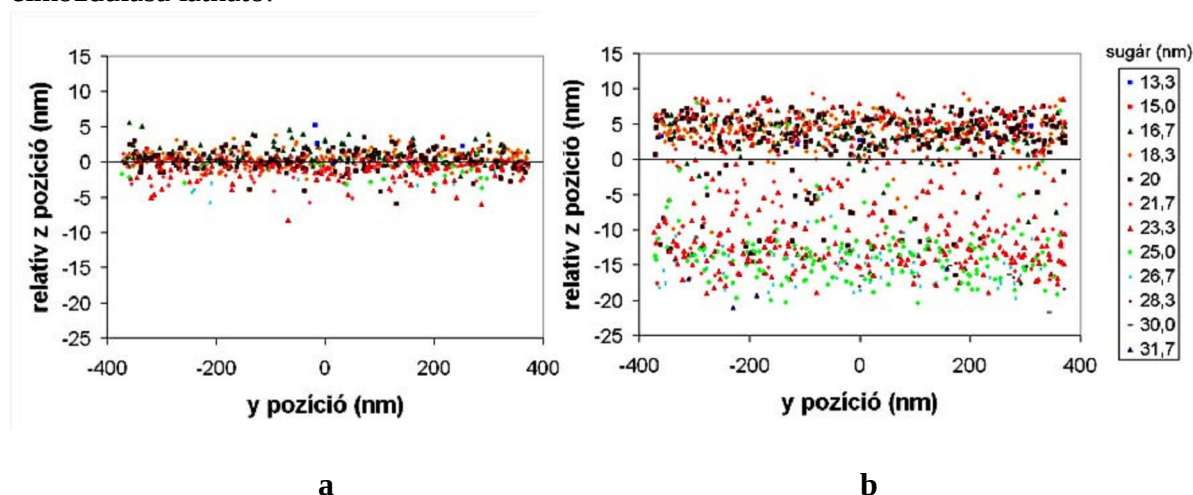
5.2.3.3.2 Nanorészecskék Langmuir-filmjei

A valós minták vizsgálatából nyert párkölcsönhatásokat alapul véve 44 nm átmérőjű (± 7 nm) részecskék kompresszióját modelleztük 20, 40 és 60 fokos peremszögekkel jelezhető rendszerekben, víz-levegő határfelületen. Az eredményül kapott oldalnyomás terület izotermákat az 60. ábrán mutatom be. A 20 fokos peremszögű részecskék filmje jól definiált kollapszusnyomást mutat, a meredeken emelkedő szakasz hirtelen törik meg, majd szinte állandó oldalnyomáson folytatódik az izoterma. Valós kísérletekben, hidrofílnan részecskék filmjeiben ez általános tapasztalat [186]. A 40 fokos nanorészecskék rétegének komprimálásakor az izoterma hosszú ív után laposodik el. Az első részecskék csak jóval az izoterma inflexiós pontja után esnek ki, a kontakt keresztmetszeti terület meghatározását szolgáló izoterma szakasz meghaladása után a meredekség csökkenése a részecskék egymásra tolulásával magyarázható. A 60 fokos részecskék nem tudnak kiszorulni a határrétegből, ezért az oldalnyomás egészen a határfelületi feszültségig emelkedik. Az izoterma meredekségének enyhe csökkenését szintén a részecskék egymásra tolulása (gyűrődése) magyarázza.



60. ábra: Szimulációs eredmény: 20, 40 és 60 fokos vízperemszögű nanorészecskék (44 nm $\pm$ 7 nm) oldalnyomás vs. egyetlen részecskére jutó terület függvényei. A 20 és 40 fokos peremszögű részecskék képesek kihullani a rétegből.

A szimuláció eredményei megmutatják a rétegek szerkezetét a kollapszus alatt. A 61. ábrán a két kiszorulásos kollapszust mutató rendszer részecskéinek a határréteg síkjához viszonyított elmozdulása látható.



61. ábra: Szimulációs eredmény: 20 (a) és 40 (b) fokos peremszögű nanorészecskék ($44 \text{ nm} \pm 7 \text{ nm}$) elmozdulása a határréteg síkjából a kollapszus kezdetekor.

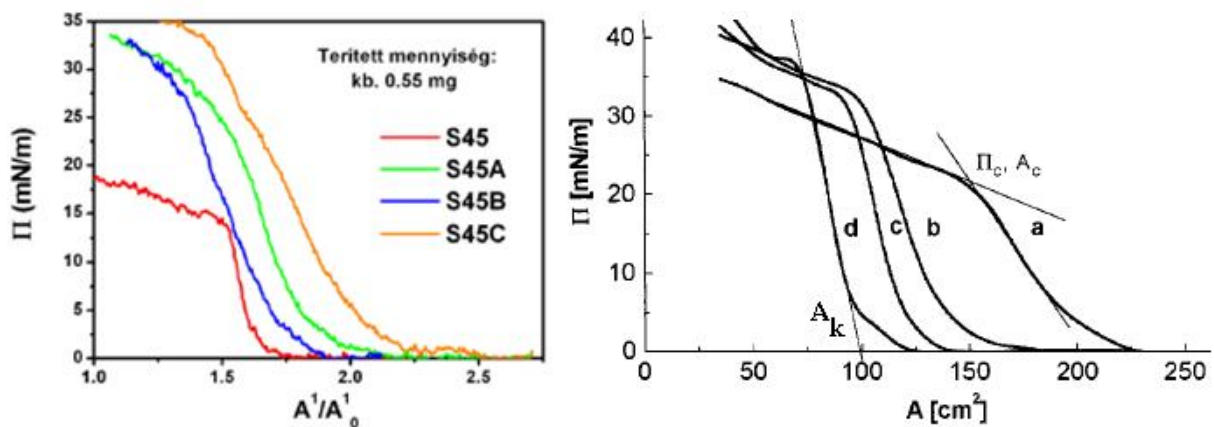
Látható, hogy a 20 fokos peremszögű részecskék csak néhány nanométert mozdultak ki a határréteg síkjából. A nagyobb, így a víz-fázis felé meginduló gyöngyök 6-7 nm-es süllyedés után kiesnek, mivel a felületükön megszűnik a szilárd-levegő határfelület. Ezzel szemben a kevésbé nedvesedő 40 fokos kontaktszögű részecskék annyira egymásra tolulnak, hogy szinte egy kettős réteg alakul ki (61. b ábra), melynek az alsó rétegéből fokozatosan esnek ki a legnagyobb átmérőjű részecskék. Tehát teljesen hasonló viselkedést tapasztaltunk, mint a mikrorészecskék esetében, azzal a különbséggel, hogy itt a mechanizmus váltás nagyobb peremszögeknél, 45-55 fokos tartományban várható. Ez a nanorészecskék nagyobb mérvű polidiszperzitásának (mintegy 15,9%) tulajdonítható. A részecskék egymásra tolulása optikailag is érzékelhető, pásztázó szögű reflektometriás mérések is jelzik ezt [75].

5.2.4 Részecske-részecske kölcsönhatási energiák Stöber-szilika részecskék Langmuir-filmjeiben

Ebben az alfejezetben a nanorészecskés szilika filmek gyengén kohezív tulajdonságainak elemzésével, a r-r tasztási potenciál kísérleti meghatározásával, majd végül a számítások számítógépes korrekciójával kapcsolatos munka eredményeit mutatom be.

5.2.4.1 Határrétegbeli részecskék primer és szekunder energiaminimumban

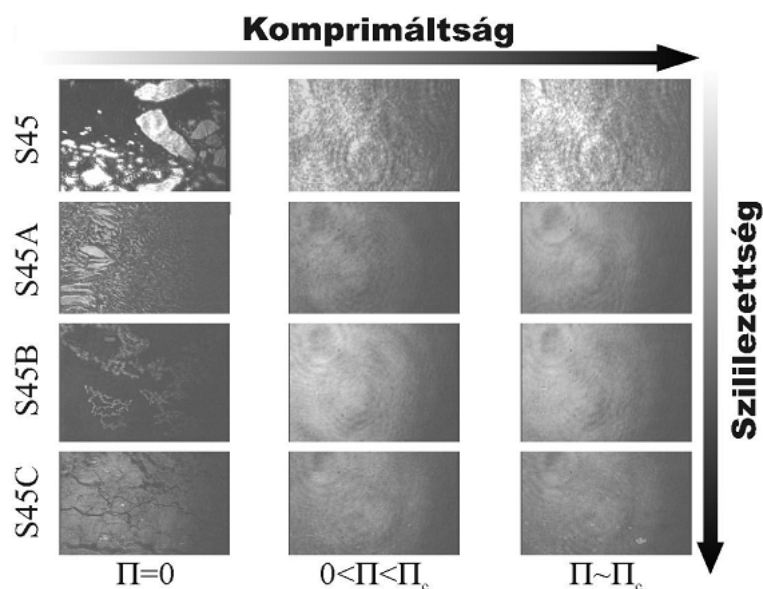
Mikrorészecskék vízfelszíni aggregációjának vizsgálatai során arra a következtetésre jutottunk korábban [12, 36, 40-42], hogy a viszonylag jól nedvesedő részecskék a totális r-r kölcsönhatási energia szekunder minimumában vannak, míg a hidrofóbak annak primer minimumába aggregálódnak (l. az értekezés Bevezetés c fejezetét). Előbbieket gyengén kohezív, utóbbiakat kohezív filmeknek neveztük. Ez a különbség az oldalnyomás vs. terület izotermák alakjában is tükröződött, a megfelelő A_k értékek a vízperemszögek növekedésével növekvő tendenciát mutattak (l. az 57. és 58. ábrát). Ugyanez a hatás a Stöber-szilika részecskék esetében is megmutatkozott, jellemző izoterma sorozatot mutatok be a 62. ábrán. Mint látható, a hidrofobizálás (szililezés) mértékének növekedésével az izotermák nagyobb területek felé tolódnak el ugyanakkora terített részecske mennyiség esetén.



62. ábra (bal): 44 ± 7 nm-es Stöber-szilika részecskék oldalnyomása az elvi részecske helyigénnyel (A_0^1) normált egyetlen részecskére jutó terület (A^1) függvényében. S45 (natív Stöber-szilika) és A, B és C sorrendben nő a szililezettség (azaz a hidrofobitás) mértéke.

63. ábra (jobb): Különböző szililezőszer felesleggel hidrofobizált (217 ± 19 nm-es) szilika részecskék oldalnyomás (Π) vs. terület (A) izotermái. A szililezőszer felesleg 100-szoros (a), 50-szeres (b), 10-szeres (c) és 5-szörös (d). A_k : kontakt keresztmetszeti terület; A_c : kollapszus terület, Π_c : kollapszus nyomás [105].

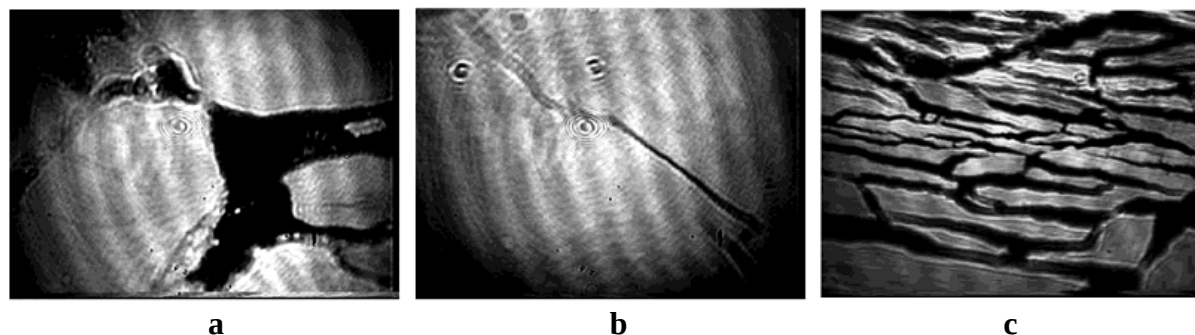
Vizsgálatainkban a Stöber-szilika részecskék Brewster-szög mikroszkópos felvételei minden esetben táblás-szigetes területet mutattak víz-levegő határfelületen. Gázfilmek keletkezését soha nem tapasztaltuk, amiből egyértelműen kitűnik, hogy valamilyen vonzás hat a szemcsék között. A 64. ábrán 44 nm-es szilika részecskék Langmuir-filmjeinek Brewster-szög mikroszkópos felvételeit mutatom be a terítést követően, a komprimálás közben és a film kollapszusának környezetében a 61. ábrán megadott rendszerekre vonatkozóan.



64. ábra: 44 ± 7 nm-es Stöber-szilika részecskék különböző szililezettségű és komprimáltságú filmjeiről készített BAM-felvételek (a képek szélessége egységesen $650 \mu\text{m}$).

Mint látható a felületkezelés mértékétől függetlenül szigetes terület tapasztalható, és komprimálva a részecskéket, filmjük folytonossá válik. A natív részecskék filmjeinek

expanziós szakaszában készített BAM-felvételek bizonyos fokú, spontán diszpergálódásról tanúskodnak (65. ábra).



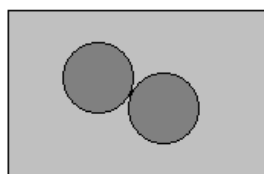
65. ábra: 44 nm-es Stöber-szilika szemcsék vízfelszíni filmjeiről készült BAM-felvételek: közvetlenül a terítést követően (a), a film kollapszusa előtt közvetlenül (b) és az expansziós szakaszban (c). (A képek szélessége egységesen 550 μm). [59]

A 65. ábrán bemutatott spontán diszpergálódási folyamatot hidrofobizált szemcsék filmjein nem tapasztaltuk. Mindezek alapján úgy gondoljuk, hogy hasonlóan a mikrorészecskék filmjeihez, nanorészecskék esetén is a filmek kontakt keresztmetszeti terület értékeinél tételezzük fel a szekunder energia minimumot, amelyen belül az oldalnyomás meredek növekedést mutat. Eddig a területig a filmek kohezív járuléka (a mindenkor szerkezet letöréséhez szükséges munka), azon belül pedig a részecskék taszításának legyőzéséhez szükséges munka dominál az oldalnyomás kialakulásában. *Gyengén kohezív filmek* esetén tehát az oldalnyomás két tag összege:

$$\Pi = \Pi_{\text{koh}} + \Pi_{\text{nkoh}}, \quad (39)$$

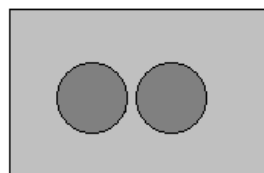
ahol Π_{koh} az oldalnyomás kohezív és Π_{nkoh} az oldalnyomás nemkohezív járuléka (l. az összefoglaló, 66. ábrát is).

Hidrofób részecskék (a.) primer energiaminimumban
víz-levegő határfelületen



a.

(Vincze et al.,
J. Chem. Phys., 2001)
mikrorészecskék



b.

(Tolnai et al.,
J. Phys. Chem. B, 2003)
nanorészecskék

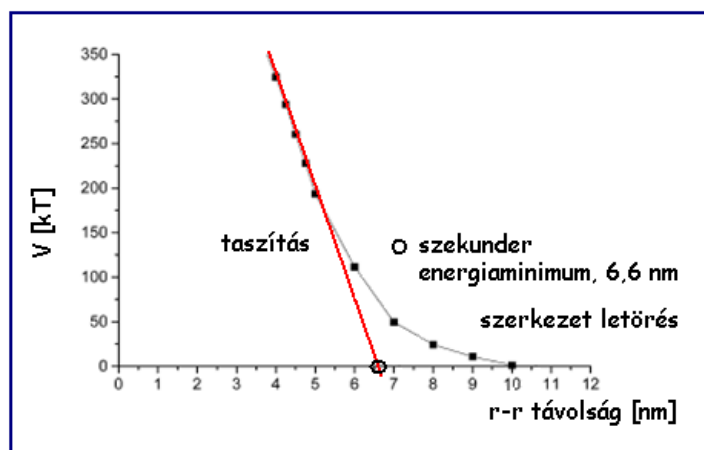
Hidrofil részecskék (b.) szekunder energiaminimumban
víz-levegő határfelületen

66. ábra: Demonstrációs ábra vízfelszíni részecskék kölcsönhatásának értékeléséhez (l. az értekezés szövegét).
a) részecske pár primer b) és szekunder energiaminimumban.

A gyengén kohezív filmek kialakulásában feltehetően a háromfázisú kontaktvonal irreguláris alakja miatt fellépő kapilláris vonzás és a hidratációs taszítás a felelős [59].

5.2.4.2 A r-r taszítási potenciál kísérleti meghatározása filmmérleges módszerrel

Gyengén kohezív filmekben kialakuló kölcsönhatások tanulmányozása céljából különböző méretű szilika részecskék oldalnyomás vs. terület izotermáit határoztuk meg víz-levegő határfelületen. A kísérletileg nyert izotermákból a (10)-(12)-es összefüggések alapján számítottuk a r-r taszítási energiákat. A gyengén kohezív filmek esetén is tapasztalt nyomásgradiens miatt a taszítási energiákat a terített részecskék különböző mennyiségeinél is mértük, majd zérus mennyiségre extrapolálva számítottuk a jellemző potenciál függvényt. Ennek eredményét 44 nm-es szilika részecskék filmjeire a 67. ábrán mutatom be.

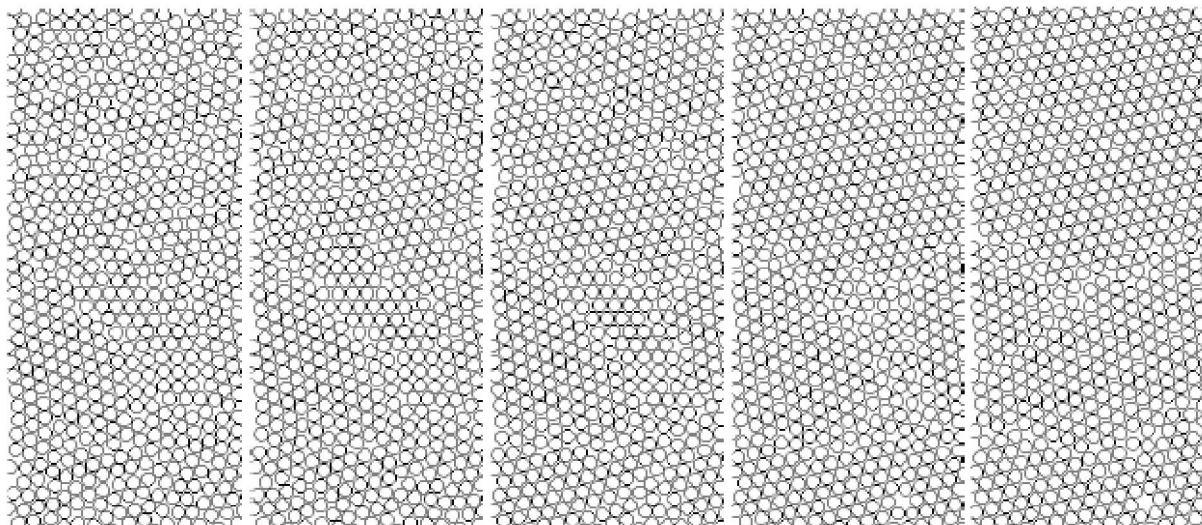


67. ábra: 44 nm-es szilika részecskék vízfelszíni filmjeinek tanulmányozásával kapott jellemző párpotenciál (V) függvény. A függvény menete az izotermának megfelelő, így a legmeredekebb szakaszához húzott érintőnek a vízszintes tengellyel való metszéspontja a szekunder energiaminimum helyét jelöli ki.

A 44 ± 7 , 97 ± 17 és 214 ± 18 nm-es részecskékre nyert eredmények a következőképpen foglalhatók össze. A kísérletileg nyert taszítási energia értékek 1-2 nagyságrenddel nagyobbak a DLVO-számítással kapott (1,5-11,4 kT [59]) értékekhez képest. Mind a kollapszus mind a kontakt keresztmetszeti területnek megfelelő r-r távolságok függenek a részecskék méretétől: $2,6 \pm 1,1$ nm, $3,4 \pm 0,6$ nm, $8,4 \pm 2,2$ nm (kollapszusban) és 6,6 nm (l. a 67. ábrát is), 13,0 nm és 16,4 nm (a szekunder energiaminimumban). Amennyiben hidratációs taszítás felelős a DLVO-kölcsönhatásokat számottevően meghaladó taszításért, nehezen értelmezhető a szekunder minimum ilyen fokú – kísérletileg tapasztalt - méretfüggése.

5.2.4.3 A kísérletileg meghatározott r-r taszítási potenciál számítógépes korrekciója

A részecskék közötti kölcsönhatási energia távolságfüggésének kísérleti meghatározásakor egyszerűsítő feltevésekkel élünk: a részecskék háromszöges szerkezetben tömörödnek, alakjuk ideálisan gömb alakú, méretük pedig azonos. Emiatt a valóságosnál nagyobb hatótávolságú kölcsönhatást kapunk számításaink során, ugyanis a részecskerendszer tömörödése a hexagonálisnál rendezetlenebb, így kisebb térkitöltésű állapotokon keresztül megy végbe, mint ahogy már korábban is hangsúlyoztuk. A 68. ábrán monodiszperz részecskék véletlenszerű „felszórását” követő kompressziójának egyes fázisait mutatom be, ami alapján érzékeltetni lehet, hogy a rendszer nyomása nagyobb területeknél kezd el emelkedni, mint azt egy tökéletes hexagonális szerkezettől várnánk.



68. ábra: Monodiszperz gyöngyök kompressziójának egyes fázisai. A Π -A izoterma nagyobb területeknél kezd el emelkedni, hiszen a rendezetlenebb szerkezet kisebb térkitöltést eredményez, mint az ugyanolyan oldalnyomású hexagonális struktúra.

A kísérleti eredményekhez illesztett függvény ($V(r) = V_0 e^{-\frac{r}{\lambda}}$) két paramétere (V_0 , λ) hordozza az egyszerűsítő feltevések által okozott szisztematikus hibát. A szimuláció segítségével ezt a hibát adott méreteloszlásra becsülni lehet, és ez alapján a párkölcsönhatásokra nyert kísérleti eredmények korrigálhatók. A számítógépes korrekció alap gondolata, hogy egy hibát többször elkövetve, annak hatása kiismerhető [33].

A korrekció menetét az alábbi pontokban foglalom össze:

1. A kísérleti izotermából meghatározzuk a párkölcsönhatás paramétereit feltételezve, hogy a rendszer monodiszperz és hexagonális rendben tömörödik (eredmény: $V_{0,1}$, λ_1).
2. A szimulációban alkalmazzuk ezt a függvényt valós méreteloszlású és véletlenszerűen felszórt részecskék kölcsönhatásának modellezésére.
3. A szimulált Π -A izotermából újra meghatározzuk a kölcsönhatás függvényt az ideális feltételek mellett (monodiszperz, hexagonális) ($V_{0,2}$, λ_2).
4. Ismét szimuláljuk a réteg kompresszióját (valós méreteloszlás és véletlenszerű kezdeti szerkezet) az így nyert kölcsönhatást alkalmazva, majd az újabb izotermából meghatározzuk a kölcsönhatás paramétereit ($V_{0,3}$, λ_3).

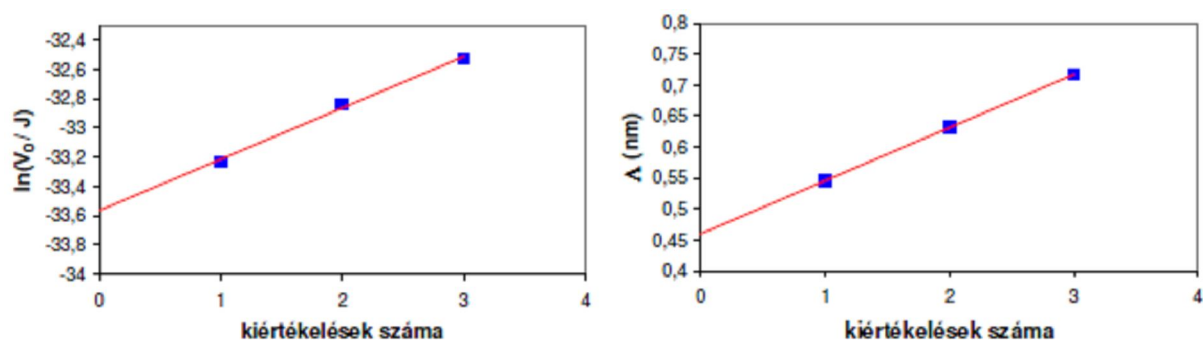
Fentiek szerint jártunk el 44 ± 7 nm-es szilika részecskék valós kísérleteiből kiindulva, és ábrázoltuk az így nyert paramétereket az értékelések számának függvényében (69. ábra). Jól érzékelhető a hibák halmozódása az ismételt meghatározások számának függvényében. Az ábrázolások tanúsága szerint mindkét sorozat monoton, így jogos a feltevés, hogy a sorozatok „nulladik” elemét extrapolációval megkeresve kiküszöbölhető az eredeti feltevések szisztematikus hibája.

Az extrapolációval nyert paraméterekkel ($V_{0,ex} = 2,65 \cdot 10^{-15}$ J és $\lambda_{ex} = 0,46$ nm) felírt pártencsiál alakja:

$$V(r) = 2,65 \cdot 10^{-15} \text{ J} \cdot e^{-\frac{r}{0,46 \text{ nm}}}, \quad (40)$$

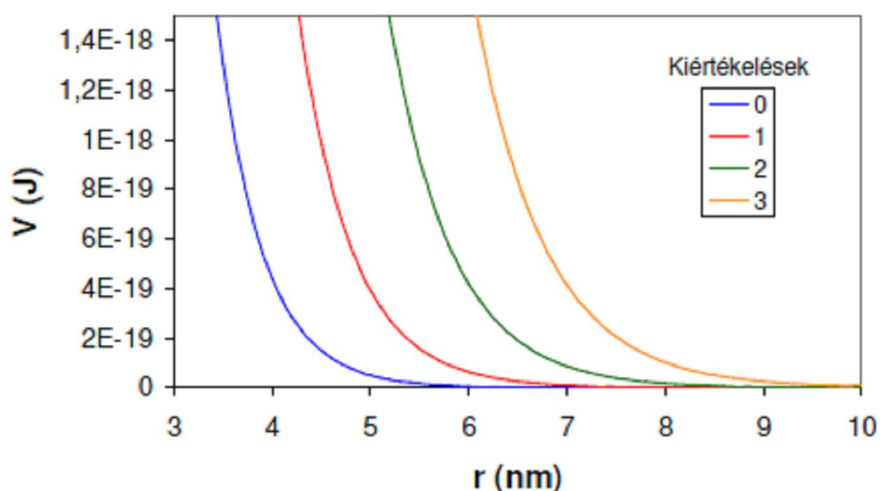
ahol r a r - r távolság. Ezt a függvényt használva a szimulációból nyert kontakt keresztmetszeti terület (A_k) kevesebb, mint 5 ezrelékkal tér el a kísérleti Π -A izotermából meghatározott

értéktől, ezzel szemben ha a korrekció nélkül kapott párkölcsönhatást használtuk a modellben, A_k értéke mintegy 4 %-kal magasabb volt a kísérleti értéknél.



69. ábra: A párkölcsönhatást leíró paraméterek (V_0 , A) sorozatai és az extrapolációhoz felhasznált egyenesek.

A 70. ábrán az egyes meghatározások révén nyert potenciálfüggvényeket is bemutatom.



70. ábra: A potenciál függvények ismételt meghatározása során nyert függvények sorozata (V : taszító kölcsönhatási energia, r : r - r távolság). A piros (1) görbe a kísérleti eredményekre illesztett potenciálfüggvény, a zöld (2) és a narancs (3) a szimulált izotermákból meghatározott potenciálok, a kék (0) az extrapolált paraméterekkel leírt párkölcsönhatási függvény.

Ez a párkölcsönhatás leginkább a hidratációs taszításra vonatkozó empirikus összefüggéssel hozható kapcsolatba az irodalmi részben ismertetett kölcsönhatástípusokat tekintve. Exponenciális jellege kizárja a hatványfüggvény szerinti lecsengést mutató dipólus-dipólus kölcsönhatást, és ami teljesen bizonyos, a DLVO-kölcsönhatásokkal sem magyarázható, mint ahogy korábban már jeleztem. Nehéz azonban határozott véleményt formálni, mert mint az irodalmi részben láttuk több kölcsönhatás eredőjéről lehet szó.

Nanorészecskés filmek számítógépes szimulációiban a (40)-es összefüggéssel leírt potenciálfüggvényt alkalmaztuk. Az ismertetett módszerrel korrekcióba vettük a különböző méretű szilika részecskékre (l. az 5.2.4.2 fejezet végén) a szekunder energiaminimumok kísérletileg meghatározott értékeit is. Ennek eredményeit a korábban már megadott értékekkel együtt a 10. táblázatban tüntettem fel.

10. táblázat: A szekunder energiaminimumoknak megfelelő r-r távolságok gyengén kohezív szilika filmekben.

Részecske méret (nm)	44 ± 7	97 ± 17	214 ± 18
A szekunder energiaminimumnak megfelelő r-r távolság (kísérletileg meghatározott, nm)	6,6	13,0	16,4
A szekunder energiaminimumnak megfelelő r-r távolság (számítógépesen korrigált, nm)	4,4	9,4	13,6

A r-r távolságok mintegy 20-30%-kal mérséklődtek, de a távolságok méretfüggése még határozottabbá vált.

5.2.5 A részecskék peremszögének meghatározása filmmérleges és pásztázó szögű reflektometriai módszerekkel

Mint az eddigiekből is látható, hogy a részecskék nedvesíthetőségének meghatározó szerepe van Langmuir-filmjeik komprimálásra bekövetkező viselkedésében. Míg mikrorészecskék esetén optikai mikroszkópos vizsgálatokban becsülhetőek a peremszögek, nanorészecskék esetén más módszerekhez kell folyamodni. Az *ex situ* vizsgálatok viszonylag könnyen megvalósíthatók, de a tapasztalatok szerint a beszárított, és összetapadt porhalmazon történő nedvesedés mérések nem vezetnek kielégítő eredményre. A legkézenfekvőbb lenne az oldalnyomás vs. terület izotermák analiziséből meghatározni a peremszögeket, *i. e.* a (13)-as összefüggést, de mint láttuk, annak feltétele a részecskék határfelületből történő kiszorulása a kollapszus során. A jelenlegi (irodalmi) felfogás ugyan nem fogadja el a részecskék kiszoríthatóságának lehetőségét, jelenlegi vizsgálatainkban bemutattuk, hogy létezik olyan – még ha meglehetősen szűk - nedvesíthetőségi tartomány, amelyben ez végbemegy [62]. A következőkben ennek lényegét ismertetem, majd beszámolok *in situ* kivitelezett, optikai vizsgálataink eredményeiről is.

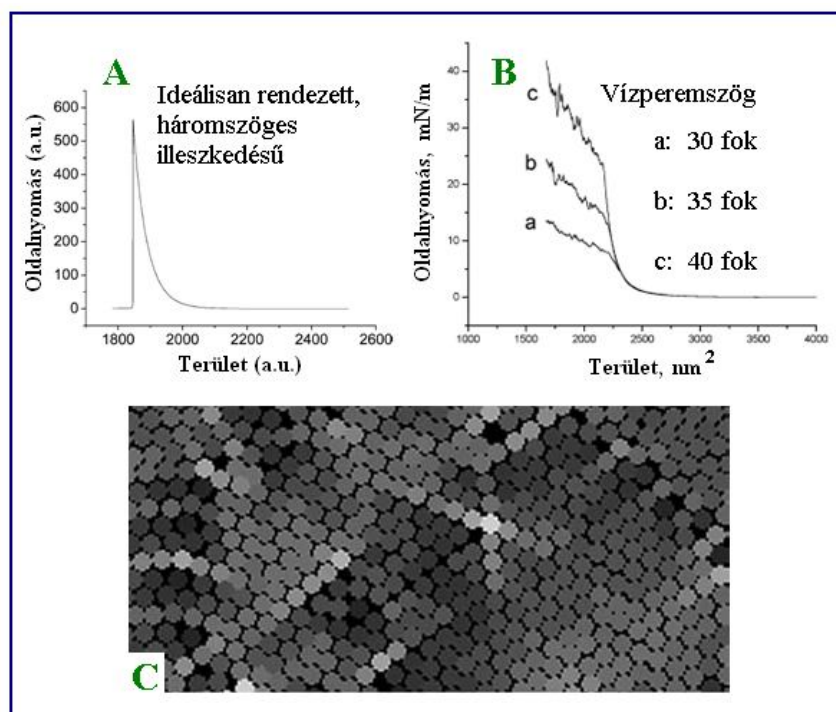
5.2.5.1 A részecskék peremszögének meghatározása az oldalnyomás vs. terület izotermákból

A (13)-as összefüggés, mint már sokszor hangsúlyoztuk túlbecsüli azt a munkát, amely a részecskék határfelületi eltávolításához szükséges. A kollapszus ponton túl, a részecskék folyamatos eltávolítása közben ugyanis a réteg folytonosan fluktuál, igyekszik betölteni a kiszoruló részecske helyét, amely jelentős energia disszipációhoz vezet [33, 62]. A 11. táblázat adataiból látszik, hogy a komprimálás hatásfoka alig több mint 10%.

11. táblázat: A 9. táblázatban bemutatott „hidrofil” üveggyöngyök mért és a (13)-as összefüggéssel számított peremszög értékei, valamint a komprimálási munka hatásfoka. (Ezek a gyöngyök mindkét határrétegből kiszoríthatóak voltak.)

Fluid határfelület	Hatásfok	kísérletileg meghatározott peremszög	hagyományos módszerrel becsült szög
víz – levegő	10,2 %	40°	73,9°
tenzid oldat – levegő	12,9 %	40°	69,1°

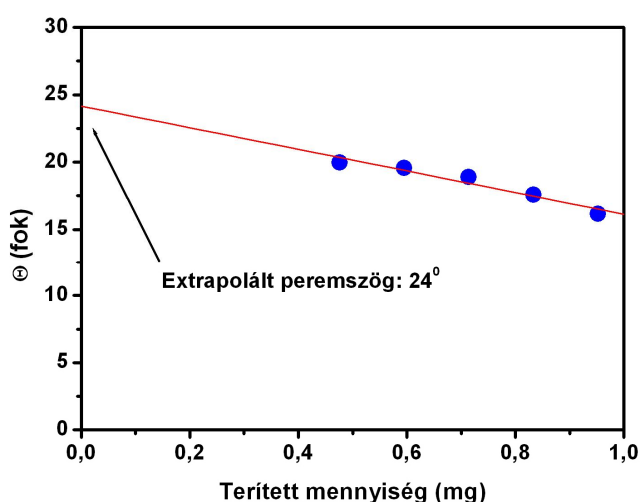
Ebből következően még a különböző terített részecske mennyiségekre meghatározott, majd zérus mennyiségükre extrapolált peremszögek sem adtak ésszerű közelítést a részecskék nedvesíthetőségére [187]. Tanulságosak ebből a szempontból azok az eredményeink, amelyeket egy korai szimulációban nyertünk (ebben a szimulációban még nem mozdulhatnak el a részecskék függőleges irányban, csak „eltűnnek” a reakciósíkból [187]). Ezeket a 71. ábrán összegzem.



71. ábra: **A:** Monodiszperz gömbök oldalnyomás – terület izotermája. A részecskék már a „terítést” követően, majd végig a komprimálás során **tökéletes hexagonális illeszkedésben** vannak, így taszításukból származó potenciális energia növekedésük is azonos mértékű. **B:** Monodiszperz gömbök oldalnyomás – terület izotermái. Ezeket a gömböket **véletlenszerűen szórtuk fel** a reakciósíkra. **C:** A B-típusú rendszerek szerkezetét és potenciális energia térképét mutató szimulációs kép közvetlenül a kollapszus megindulás előtt. Az eltérő színárnyalatok eltérő potenciális energiának felelnek meg. A legvilágosabb gömbök energiája a legnagyobb, így azok szorulnak ki a rétegből leg hamarabb [187].

Monodiszperz gömbök tökéletes háromszöges illeszkedésben valódi kollapszust mutatnak, egyidejűleg érik el a kiszoruláshoz szükséges potenciális energiát és rétegük összeroppan, ellenállásuk megszűnik (l. az idealizált jelenség eredményét a 71. A ábrán). Ezzel szemben a véletlenszerűen felszórt monodiszperz és azonos nedvesíthetőségű, rövid hatótávú taszításban levő gömbök csak részlegesen rendezett szerkezetben képesek tömörödni, és a részecskék helytől függő potenciális energiára tesznek szert (71. C ábra). Az ilyen szerkezetben tömörödő minták oldalnyomása a 71. B. ábrán bemutatott módon változik a terület függvényében.

Ebből következően a *kollapszusenergiát* (azaz a kollapszusig befektetett munkát) a részecskék kiszoríthatóságához szükséges energia alsó becslésének tekintjük, mivel addigra a legtöbb részecske potenciális energiája már majdnem elérte a kiszorításhoz szükséges küszöbenergiát (monodiszperz esetben be is következhet a kollapszus). A kollapszus megindulása után a legtöbb esetben az oldalnyomás további növekedése figyelhető meg. Ennek legalább két oka lehet: egyre nagyobb potenciális (taszítási) energiára van szüksége a részecskék maradékának a kiszoruláshoz, ill. a mozgó korlát előrehaladásával egyre valószínűbb (nagyobb) oldalnyomást érzékel az erőmérő lemezke (a réteg inhomogenitása miatt). A kollapszusnyomás elérését követően befektetett munka tehát rendkívül komplex, a disszipációs tagot is figyelembe véve három részből tevődik össze, és ezek aránya nem ismeretes. Ezért is célszerű az izoterma felmenő szakaszát peremszög becslésünk alapjául választanunk, mert abban a szakaszban még nem mennek végbe olyan folyamatok, amelyek jelentős energiadisszipációt idéznének elő. Számításainkban az egyes terített részecske mennyiségekhez tartozó kollapszusenergiát a Π_c , A_c és A_k pontok által kijelölt háromszög területének megfelelő munkával közelítettük (l. a sárgával színezett izoterma alatti területet a 8. ábrán), meghatároztuk a peremszöget (az 1-es összefüggés szerint), majd zérus részecske mennyiségre extrapoláltuk azok értékeit. Stöber-szilika nanorészecskék vizsgálata során nyert eredményeket mutatok be. A 72. ábrán a peremszögek extrapolációját demonstrálom. A 12. táblázatban gyűjtöttem egybe a különböző méretű Stöber-szilika mintákra kapott, extrapolált peremszögeértékeket.



72. ábra 54 ± 6 nm-es Stöber szilika részecskék Langmuir-filmjeinek vizsgálata során meghatározott peremszögek a terített részecskék eltérő mennyiségeinél. Az extrapolációval meghatározott érték (az izoterma nem disszipatív, első szakaszából) 24 fok [71].

A 12. táblázat adatai a peremszögek nem elhanyagolható méretfüggését mutatják a 100 nm alatti mérettartományban. Ez kapcsolatban lehet a szilika részecskék felületén található

szilanol csoportok koncentrációjával. Korábban kimutatták, hogy a részecskeméret növekedésével nő a felületen található OH-csoportok aránya [104] az etoxi- és sziloxán-csoportok (hidak) számához képest. Ez növeli a nedvesíthetőséget, azaz kisebb peremszöget eredményez.

12. táblázat: Az izotermák nem-disszipatív szakaszából meghatározott, extrapolált peremszög értékek ($\Theta_{\text{Extrapolált}}$). A minták oszlopában feltüntetett számok a szilika részecskék körülbelüli méretét jelzik (l. a 3. táblázat adatait) [71].

Minta	$\Theta_{\text{Extrapolált}}$
S45	28°
S55	24°
S60	22°
S80	19°
S90	20°
S100	19°
S110	17°
S350	19°

A vonalfeszültség (pl. [47, 188] – az értekezésben be nem mutatott számítások szerint (erre vonatkozóan l. [71, 163]) – nem befolyásolja az itt kapott peremszögértékek nagyságát. Az S45-tel jelzett rendszer esetén a vonalfeszültség figyelembe vétele, annak többek által megadott értékével (10^{-11} N) számolva, mindössze ± 1 fokos bizonytalanságot okozna (a vonalfeszültség előjelétől függően). A legnagyobb részecskék (S350) esetén hatása pedig már teljesen elhanyagolható. Modellszámításaink szerint becsülni tudjuk a vonalfeszültség értékét: $10^{-10} - 10^{-11}$ N, mely összhangban van irodalmi adatokkal [47, 189].

5.2.5.2 A peremszögek meghatározása pásztázó szögű reflektometriai módszerrel

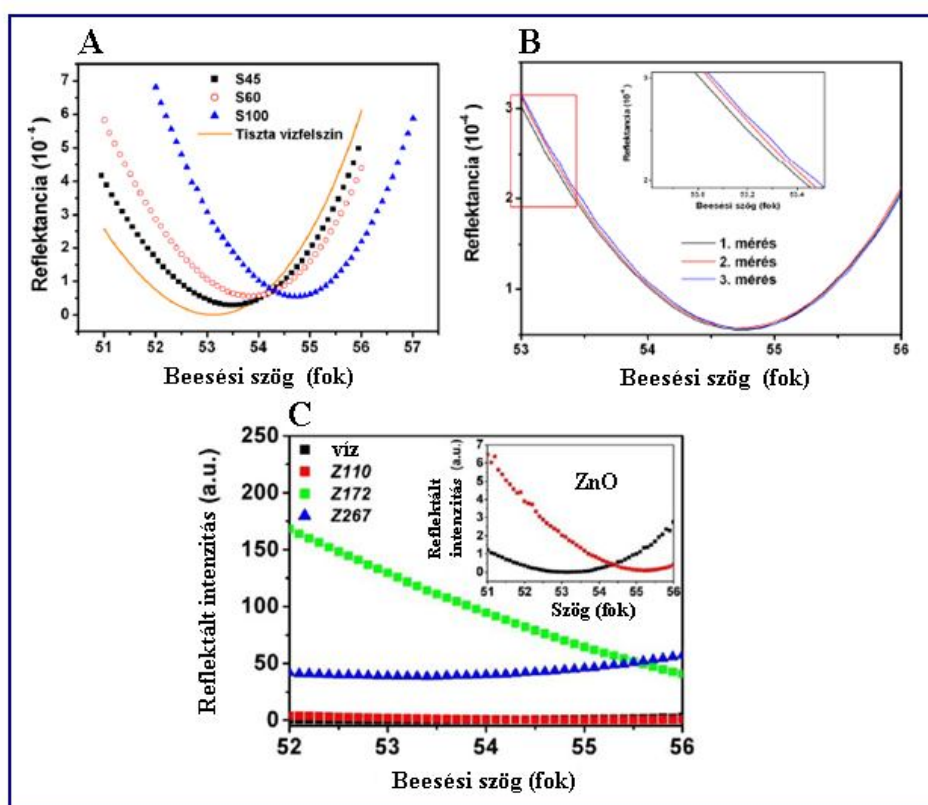
Az eredményeket két részben tárgyalom. Először a natív (felületkezeletlen) szilika és ZnO részecskékre kapott eredményeket mutatom be, majd a felületkezelt (szililezett) szilika részecskékre kapott eredményeket foglalom össze.

5.2.5.2.1 Natív szilika és ZnO részecskék víz-levegő határfelületen meghatározott peremszögei

Vízfelszíni szilika és cink-oxid nanorészecskék Langmuir-filmjeire nyert, jellemző reflexiós függvényeket mutatok be a 73. ábrán. Látható, hogy a különböző minták reflexiós görbéi jelentős mértékben elkülönülnek egymástól és a tiszta vízfelszínre kapott függvénytől is. A komprimálás hatása kevésbé jelentkezik, de még kimutatható. Hatásának értelmezése nem egyszerű feladat, mert nem csak a két dimenzióban megvalósuló film-tömörődéssel, hanem a részecskék függőleges irányú elmozdulásával is számolni kell már az oldalnyomások alacsonyabb tartományában is. Mivel a különbségek nem számottevőek, a különböző

korlátpozícióknál nyert eredményeket átlagoltuk. A homogén optikai modell szerint értékelt, számszerűsített eredményeket (törésmutató, rétegvastagság és víz peremszög) a 13. táblázatban gyűjtöttem össze. A rétegek vastagságára kapott értékek teljesen összhangban vannak a TEM-felvételekről meghatározott részecske méretekkel, a peremszögek pedig a filmmérleges vizsgálatok eredményeivel. Nemcsak a peremszögek tartományát, hanem azok méretfüggését illetően is (l. a 12. táblázat adatait).

A 13. táblázatban feltüntetett minták jelentős részét az inhomogén modell szerint is értékeltük, amely ésszerű rétegvastagság adatokat szolgáltatott, és igazolta azt a filmmérleges vizsgálatokból származó felismerést, hogy a részecskék komprimált filmjeikben is bizonyos távolságra vannak egymástól, azaz fejlett lioszférával rendelkeznek (14. táblázat). A nedvesedést jellemző peremszög tartomány ($25-45^\circ$) részben átfedésben van az előbbi módszerekkel kapott $15-34^\circ$ -os tartománnyal, de a peremszögek méretfüggést nem mutatnak.



73. ábra: (A) Különböző méretű (S45, S60 és S100; l. a 3. táblázatot) szilika részecskék vízfelszíni filmjeinek reflektanciája a beesési szög függvényében. (B) 100 ± 12 nm-es szilika (S100) minta reflektancia görbéje növekvő (1-3) komprimáltsági fokoknál. Az ábra kinagyított szakaszán a görbék eltolódása látható. (C) Különböző méretű (Z110, Z172 és Z267; a számok a részecskék méretét mutatják) cink-oxid részecskék vízfelszíni filmjeinek reflektált fény intenzitása a beesési szög függvényében ($\Pi = 1-3$ mN/m). A tiszta vízre és a 110 nm-es részecskék filmjére kapott függvény kinagyítva is látható a betét ábrán.

A vizsgált ZnO-mintákra az inhomogén optikai modell alkalmazásával kapott eredmények a 15. táblázatban láthatók. Összehasonlítás céljából itt mutatom be a filmmérleges vizsgálatokban (az izotermák nem-disszipatív szakaszából) nyert eredményeket is. Látható, hogy az optikai és filmmérleges módszerekkel nyert eredmények összhangban vannak egymással. Ezek a minták a filmmérleges vizsgálatokban nem mutattak számottevő kohezivitást az ismételt komprimálás és expanzió során: izotermáik fokozatosan a zérus

területek felé tolódtak el a kollapszusig tömörítve a filmeket. Számottevő gyűrődést sem tapasztaltunk, tehát elhagyták a vízfelszín a kollapszus során. A 110 nm-es ZnO részecskék filmje azonban szemmel láthatóan gyűrődött, így nedvesíthetőségük filmmérleggel nem értékelhető. Az optikai vizsgálatok szerint nedvesíthetőségük (vízperemszögük 64°) ezt nem is teszi lehetővé.

13. táblázat: A homogén optikai modell alapján számított paraméterek: n_{eff} (effektív törésmutató), d_l (rétegvastagság) és Θ (víz peremszög). A peremszögeket az effektív törésmutatóból a Lorentz-Lorenz összefüggéssel határoztuk meg a részecskék legtömörebb illeszkedését feltételezve. Az átlagokat és eltéréseket a különböző korlátpozíciókban mért eredményekből számítottuk.

Minta	n_{eff}	d_l (nm)	Θ
S45	$1,3708 \pm 0,0012$	44 ± 1	$30 \pm 1^\circ$
S50	$1,3746 \pm 0,0002$	48 ± 2	$34 \pm 1^\circ$
S55	$1,3758 \pm 0,0020$	57 ± 3	$26 \pm 2^\circ$
S60	$1,3794 \pm 0,0016$	58 ± 1	$23 \pm 1^\circ$
S75	$1,3815 \pm 0,0015$	80 ± 1	$21 \pm 1^\circ$
S80	$1,3860 \pm 0,0010$	83 ± 1	$17 \pm 1^\circ$
S90	$1,3862 \pm 0,0006$	94 ± 1	$16 \pm 1^\circ$
S100	$1,3885 \pm 0,0006$	93 ± 1	$14 \pm 1^\circ$
S110	$1,3945 \pm 0,0009$	113 ± 2	-

14. táblázat: Az inhomogén modellel meghatározott filmvastagság (megfelel a részecske méretének), a részecskék közötti relatív távolságot mutató paraméter (d/r_{cc}), ahol d az átmérő és r_{cc} két szomszédos részecske középpontjainak távolsága. Ha értéke kisebb, mint egy, akkor a részecskék nem érintkeznek közvetlenül. Θ : a víz peremszög.

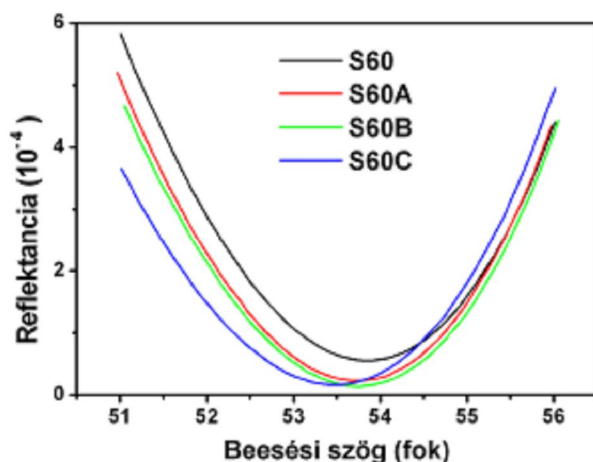
Minta	d_l (nm)	d/r_{cc}	Θ
S45	47 ± 1	$0,773 \pm 0,030$	$25 \pm 1^\circ$
S50	50 ± 1	$0,867 \pm 0,018$	$42 \pm 2^\circ$
S55	56 ± 1	$0,910 \pm 0,007$	$45 \pm 2^\circ$
S60	64 ± 1	$0,854 \pm 0,010$	$39 \pm 1^\circ$
S80	81 ± 1	$0,911 \pm 0,009$	$44 \pm 1^\circ$
S90	97 ± 2	$0,880 \pm 0,007$	$20 \pm 1^\circ$
S100	103 ± 1	$0,8871 \pm 0,005$	$40 \pm 1^\circ$

15. táblázat: Különböző méretű ZnO szemcsékre (a minták jelölésében szereplő számok utalnak a részecskék átlagos átmérőjére) a pásztázó szögű reflektometriai vizsgálatok révén nyert részecske törésmutatók ($n_{p, eff}$), átmérők (d), az illesztés jóságát jelző paraméterek (χ^2) és a vízperemszögek (Θ), amelyeket a merülési mélységből számítottunk. Zárójelben a filmmérlegben meghatározott peremszögeket tüntettem fel.

Minta	$n_{p, eff}$	d (nm)	χ^2 (10^{-8})	Θ
Z110	1,486	119	0,004	64° (-)
Z172	1,531	188	0,10	27° (33°)
Z267	1,515	291	0,07	29° (34°)

5.2.5.2.2 Szililezett szilika részecskék víz-levegő határfelületen meghatározott peremszögei

Hidrofobizált szilika részecskék (l. a 4. táblázatban) jellemző reflektancia görbéit mutatom be a 74. ábrán. Összehasonlításképpen feltüntettem a megfelelő minta (ca. 61 nm-es) natív részecskéire kapott eredményt is.



74. ábra: Különböző mértékben felületmódosított kb. 61 nm-es szilika részecskékből létrehozott Langmuir-film reflektanciája a beesési szög függvényében (S60: natív részecskék). Az alkalmazott szililezőszer felesleg A-C irányban növekszik.

Látható, hogy a szililezettség fokának növekedésével a görbék, ill. a minimum helyek balra, a kisebb beesési szögek felé tolódnak el. Az inhomogén optikai modell felhasználásával kapott, számszerűsített eredményeket (film vastagság; relatív merülési mélység; merülési mélység/részecske átmérő; relatív r-r távolság; részecske átmérő/a két részecske középpontjának távolsága) a 16. táblázatban gyűjtöttem össze a vizsgált rendszerekre. A 16. táblázat vízperemszög értékei ésszerű összhangban vannak a szililezőszer felesleg 4. táblázatban látható trendjével. A tendencia – kvalitatíve – alátámasztható a filmmérleges vizsgálati eredményekkel is (57., 58., 62. és 63. ábrák): a részecskék szililezettségi fokának (hidrofobitásának) növekedésével az oldalnyomás-terület izotermák nagyobb területek felé tolódnak el.

16. táblázat: Különböző méretű és különböző szililezettségű szilika részecskék vízfelszíni filmjeinek értékelése az inhomogén optikai modell felhasználásával. A meghatározott paraméterek: film vastagság (d_f), relatív merülési mélység, relatív r-r távolság és a vízperemszög (a relatív merülési mélységből meghatározva).

Minta	d (nm)	$\alpha_m (h_m/d)$	d/r _{cc}	Θ
S45	47 ±1	0,932 ±0,036	0,773 ±0,030	25 ±1°
S45A	49 ±1	0,818 ±0,006	0,780 ±0,020	51 ±1°
S45B	47 ±1	0,754 ±0,004	0,832 ±0,028	59 ±1°
S45C	51 ±1	0,696 ±0,001	0,769 ±0,024	67 ±1°
S60	64 ±1	0,888 ±0,003	0,854 0,010±	39 ±1°
S60A	59 ±1	0,747 ±0,013	0,914 ±0,020	60 ±2°
S60B	66 ±1	0,692 ±0,105	0,836 ±0,024	61 ±1°
S60C	73 ±5	0,366 ±0,060	0,912 ±0,033	106 ±7°
S100	103 ±1	0,885 ±0,006	0,8871 ±0,005	40 ±1°
S100A	104 ±2	0,726±0,007	0,860±0,015	63 ±1°
S100B	100 ±1	0,676 ±0,011	0,880 ±0,014	69 ±1°
S100C	101 ±5	0,546 ±0,034	0,821 ±0,050	85 ±4°

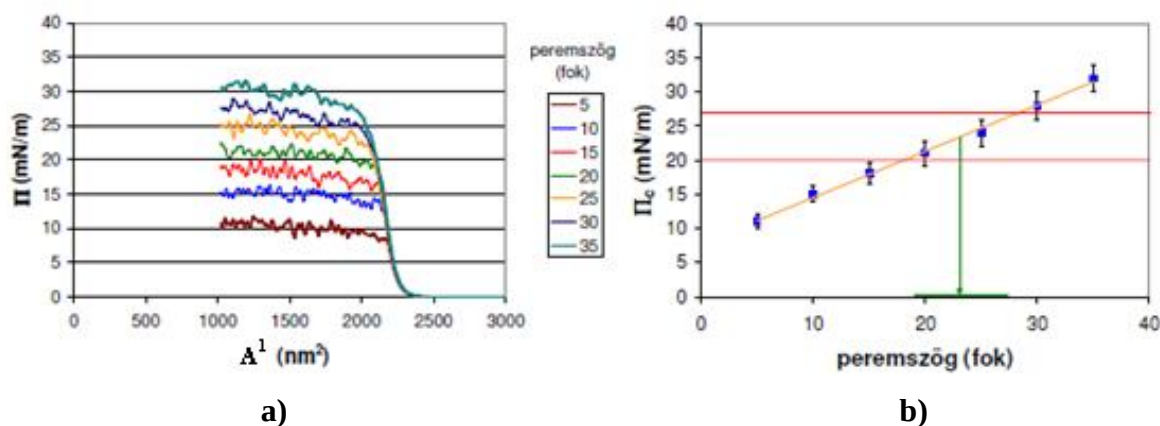
Mind a homogén, mind az inhomogén modellek reális értékeket szolgáltatnak a vízfelszíni filmek vastagságára. Az optikai sűrűségekkel kapcsolatos paraméterek – effektív törésmutató (homogén modell), valamint relatív merülési mélység (inhomogén modell) – összehasonlításából azonban egyértelmű (az értekezésben nem mutatom), hogy a két modell korrelációja a részecskék méretének növekedésével, ill. nedvesíthetőségük csökkenésével fokozatosan romlik [163]. Ennek oka az, hogy a felületkezelt részecskék egyre kisebb merülési mélysége következtében a film optikai szempontból már nem tekinthető egyetlen homogén vékonyrétegnek [163].

5.2.6 A Langmuir-filmet alkotó részecskék peremszögének meghatározása a kísérleti adatok számítógépes korrekciójával

Elterjedt módszer az anyagok fizikai jellemzőinek meghatározására, hogy a rendszer szimulációjában ésszerű határok között változtatva a rendszer viselkedését meghatározó paramétereket azt a paraméterhalmazt fogadják el reálisnak, ami mellett a modell reprodukálja a valós kísérleti eredményeket (pl. [190]).

A valós kísérleti és a szimulációs eredmények egyaránt arra utalnak, hogy kiszorulásos kollapszus mechanizmus esetén a kollapszusnyomás értéke adott felületi feszültségnél függ a peremszögtől. Az összefüggés adott méreteloszlás és párkölcsönhatás esetén a 3D modell segítségével megismerhető (felhasználva a párkölcsönhatási energia számítógépesen korrigált

függvényét). A szimulációt lefuttatva azonos méreteloszlással és párkölcsönhatásokkal bíró rendszerekre úgy, hogy csak a peremszög változik, feltárható a peremszög és a kollapszusnyomás kapcsolata. Az így nyert összefüggés felhasználásával visszakereshető az a peremszög, amelyik mellett a kísérletileg meghatározott kollapszusnyomást jósolja a modell. A 75. a) ábrán mutatom be azokat a szimulált izotermákat, amelyeket a részecskék peremszögének 5 fokoskénti változtatásával kaptunk.



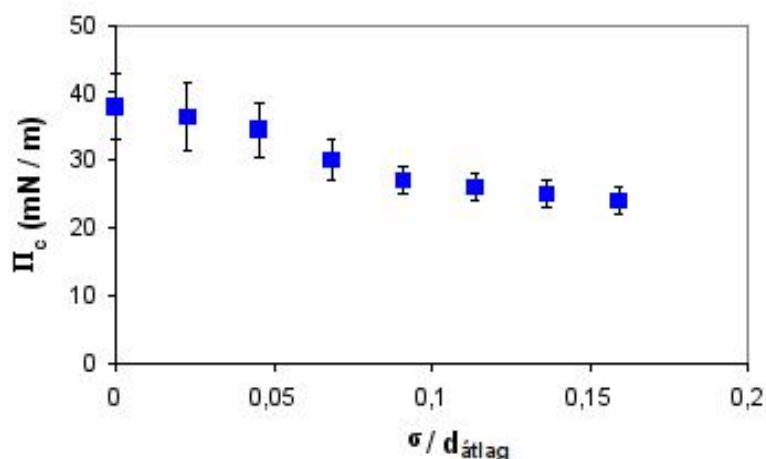
75. ábra: a) Szimulált oldalnyomás (Π) – egy részecskére jutó terület (A^1) izotermák a peremszögek 3-35 fokok tartományában. b) A szimulált peremszögek és kollapszus nyomások kapcsolatát mutató grafikon. A valós kollapszusnyomás 20-25 mN/m-es tartományban található, így a peremszög számítógépesen meghatározott (valódi) értéke kb. 23 fok.

A 75. b) ábra a szimulált kollapszusnyomás és peremszög kapcsolatát mutatja. Valós kísérletsorozatban a kollapszus nyomást (annak zérus területre extrapolált értékét) 20-27 mN/m-nek találtuk (44 nm-es, natív szilika részecskék, víz-levegő határfelületen). Ezt az intervallumot a 75. b) ábrán a két piros vonal határolja. Mint látható a szimulált kollapszusnyomások akkor esnek ebbe a tartományba, ha a részecskék peremszöge 23 ± 4 fok. A mikrorészecskék gyűrődő rendszereiben az elméletileg vártnál kisebb kollapszusnyomást mértünk a már említett okok miatt. A kollapszusnyomás kísérleti alulbecslése nanorészecskék esetében is jelentkezhet, de ennek mértékét nem tudjuk megmondani. Ez azt jelenti, hogy a számítógépesen meghatározott peremszög alsó becslése lehet a valódi értéknek. Tekintve, hogy értékében mind a mennyiségfüggés, mind az ideális szerkezeti modellől való eltérés figyelembe vehető, egy egyszerű lehetőségét kínálja a nedvesedés becslésének. Csak összehasonlításuként: az izoterma nem- disszipatív szakaszából meghatározott érték 28 fok, míg az optikai vizsgálatok (homogén és inhomogén modellek alapján kapott) eredményei: 25 és 30 fok.

5.2.7 A kollapszusnyomás és a részecskék polidiszperzitásának kapcsolata

A 75. b) ábrán bemutatott összefüggés a részecskék peremszöge és a réteg kollapszusnyomása között nem általános érvényű, az csak adott párkölcsönhatások és méreteloszlás mellett érvényes. A méreteloszlás szélességének hatását a kollapszusnyomásra – a 3D modell szerint – a 76. ábrán tüntettem fel. A méret szerinti eloszlást normális eloszlásúnak állítottuk be, és a polidiszperzitást a részecskeátmérők szórásának és az átlagok hányadosával ($\sigma/d_{\text{átlag}}$) jellemeztük. Amint a 76. ábrán látható a növekvő polidiszperzitás állandó peremszög és párkölcsönhatások mellett a kollapszusnyomás csökkenését eredményezi. Ez az önmagában meghökkenítő eredmény az 59. ábra segítségével értelmezhető, ahol látszik, hogy a nagyobb átmérőjű részecskék nagyobb valószínűséggel mozdulnak el lefelé. Mivel a nagyobb

részecskék tömegközéppontja a határfelület síkjához képest lejjebb van, mint a kis átmérőjű részecskéké (azonos peremszögek esetén), a közöttük ható erőknek eleve van egy a határfelületre merőleges komponense, ami a nagy részecskéket már kis oldalnyomásnál is lefelé kényszeríti. Minél szélesebb a méreteloszlás, annál valószínűbb, hogy egy nagy részecskét több kicsi vesz körül, és így azt már kisebb oldalnyomásnál is a vízfázisba szoríthatják.



76. ábra: A kollapszusnyomás függése a polidiszperzitástól ($\sigma/d_{\text{átlag}}$) normális eloszlású, átlagosan 44 nm-es átmérőjű részecskék víz-levegő határfelületi szimulált rendszerében. σ : a részecskeméret átlag érték ($d_{\text{átlag}}$) körüli szórása. (A valós rendszer polidiszperzitása: 0,159)

Egy másik fontos eredménye a szimulációnak, hogy minél kisebb a méreteloszlás szórása, annál valószínűbb a részecskék soronkénti kiszorulása a határrétegből. Ha a részecskék közel azonos méretűek, akkor összenyomáskor energetikailag kedvezőbb, ha a réteg szinte harmonikaszzerűen meggyűrődik, azaz egyes sorok lefelé mások felfelé mozdulnak ki a határfelület síkjából. Ha egy lefelé meginduló sor részecskéin megszűnik a szilárd-levegő határfelület, az egész sor a szubfázisba süllyed. A 76. ábrán a kis polidiszperzitású részecskehalmozatok kollapszusnyomásának nagy szórása is ezzel a jelenséggel van összefüggésben. A szimulált rendszer véges mérete miatt (~5000 részecske) a több, egyszerre kieső részecske ugrásszerű csökkenést eredményez a fedettségben, így az oldalnyomás hirtelen leesik, majd a réteg komprimálását folytatva visszaáll eredeti értékére. Hangsúlyozandó, hogy ez csak egy véges méret hatás a modellben, a valóságban nem tapasztalható az oldalnyomás hirtelen változása. A viszonylag szűk méreteloszlású mikrorészecskék ($\sigma/d_{\text{átlag}} \sim 0,067$) rendszerében a valóságban is tapasztaltuk a soronkénti kiszorulás jelenségét. A 53. b ábrán már bemutatott részecskeszőnyeg a kád fenekén hasonló mechanizmussal keletkezett.

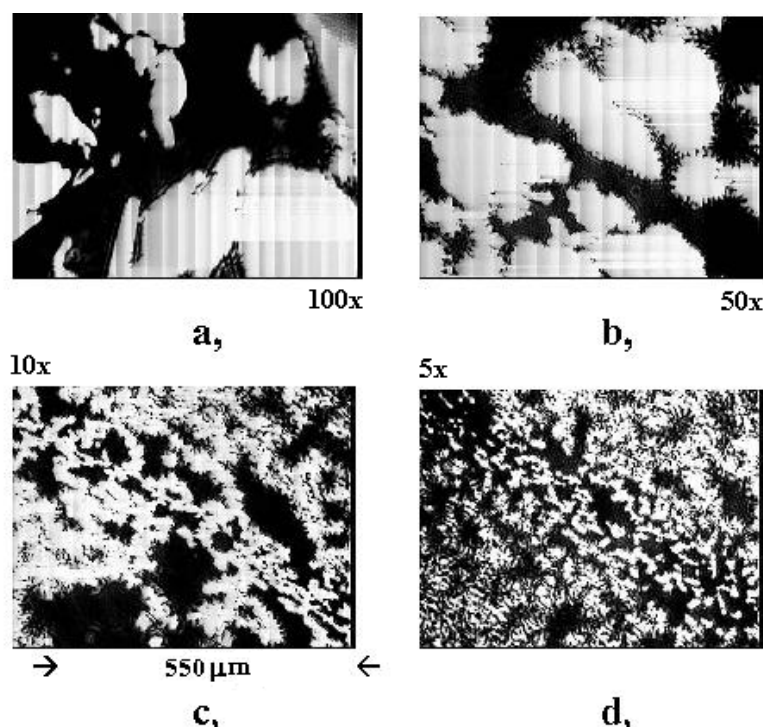
5.2.8 A Langmuir-filmek szerkezete

A részecskés Langmuir-filmek szerkezetvizsgálata nemcsak elméleti, de gyakorlati szempontból is fontos, mert elsősorban a Langmuir-filmek tulajdonságai szabják meg a belőlük előállítható Langmuir-Blodgett-filmek szerkezetét. A következő részben az egynemű (egykomponensű) és összetett Langmuir-filmek szerkezetvizsgálatának eredményeiről számolok be.

5.2.8.1 Egynemű Langmuir-filmek szerkezete: a részecskék nedvesíthetőségének szerepe

5.2.8.1.1 A filmek nagyléptékű szerkezete: vizsgálatok Brewster-szög mikroszkóppal

A szililezőszer különböző (5-, 10-, 50- és 100-szoros) feleslegét alkalmazva hidrofobizáltunk kb. 217 ± 19 nm átlagmérőjű szilika részecskéket (l. a 63. ábrán bemutatott mintákat). Vízfelszíni terítésüket követően Brewster-szög mikroszkóppal tanulmányoztuk a filmkezdemény nagyléptékű szerkezetét. Jellemző eredményeket mutatok be a 77. ábrán.



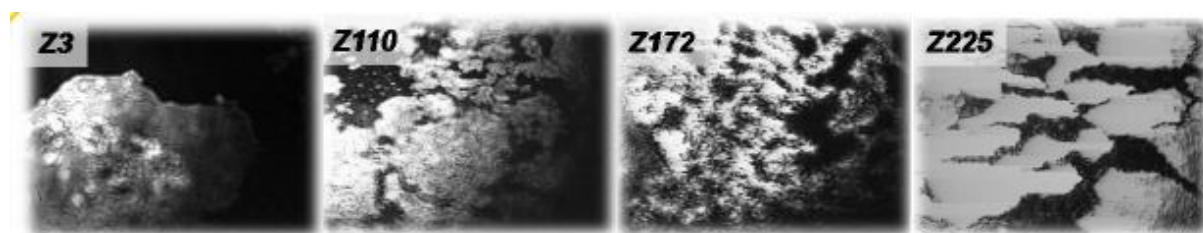
77. ábra: A szililezőszer 100-szoros (a.), 50-szeres (b.), 10-szeres (c.) és 5-szörös feleslegével kezelt szilika részecskék filmkezdeménye a terítést követően víz-levegő határfelületen. (Brewster-szög mikroszkópos felvételek.) A szilika részecskék mérete: 217 ± 19 nm [105].

Minden esetben a részecskék táblás területe, azaz kondenzált film(kezdemény) kialakulása figyelhető meg. A hidrofobitás (szililezettség) növekedésével azonban a táblák nagyobbak és szerkezetük kompaktabb. A kevésbé hidrofób minták diszpergálhatósága tehát jobb, ami összhangban van a mikroszkopikus részecskék terítési modellvizsgálataiban nyert eredményeinkkel (l. a 40-41. ábrákat). Eszerint a r-r vonzó kölcsönhatás növekszik a szililezőszer feleslegének növelésével. Ez a már korábban is említett hidrofób vonzó kölcsönhatás szerepére utal. Érdekes a táblaszélek csipkézettségének megjelenése (77. b, ábra). A 78. ábrán a vízfelszínen zsugorodó (párolgó) hexán lencséből kiáramló natív szilika részecskék füzereit látjuk különböző időpillanatokban (a Stöber szilika részecskék átlagmérete kb. 60 nm). Ezt a képet szemlélve válik érthetővé a táblák 77. ábrán látható csipkézettsége. Megjegyzendő, hogy a terítést követő diszpergálhatóságnak ilyen egyértelmű és látványos hidrofobitás függése nem minden rendszer esetében tapasztalható. Megjegyzendő, hogy a BAM-felvételek ZnO-szemcsék terítése esetén is táblás szerkezet kialakulását mutatták (79. ábra) a minták méretétől függetlenül.

Megjegyzendő, hogy a komprimálás minden egynemű részecskés film esetén nagyléptékben homogén, folytonos szerkezet kialakulását eredményezte (l. a 64. ábrát is).



78. ábra: A vízfelszínen párologó hexán lencséből (mindig a kép jobb oldalán) kiáramló natív szilika részecskék füzerei különböző időpillanatokban (a Stöber szilika részecskék átlagmérete kb. 60 nm). A részecske füzerek jobbról balra haladnak, szinte „kibújnak” a szerves folyadék belsejéből [191].

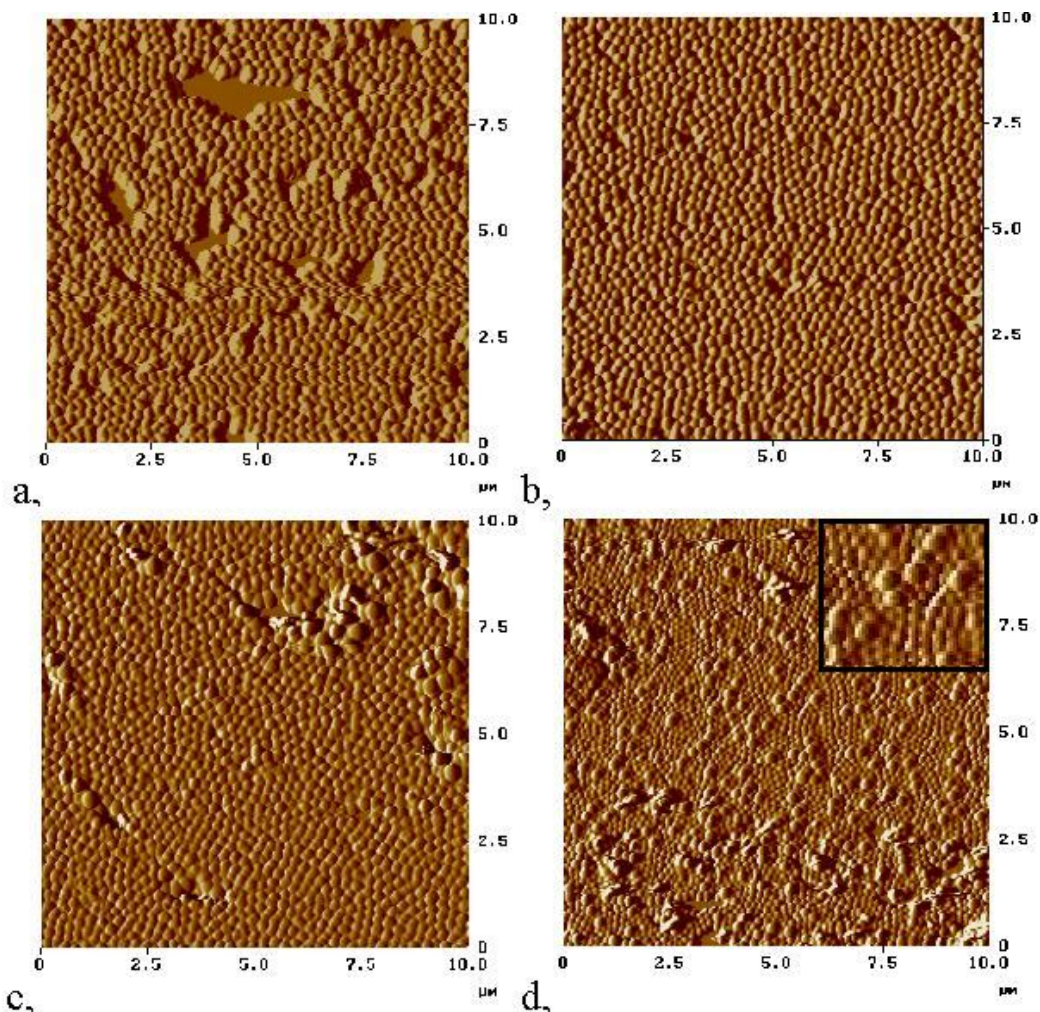


79. ábra: Különböző méretű ZnO szemcsék (a Z után feltüntetett szám a részecskék átlagos méretére utal) terítést követően kialakult, vízfelszíni filmkezdeménye.

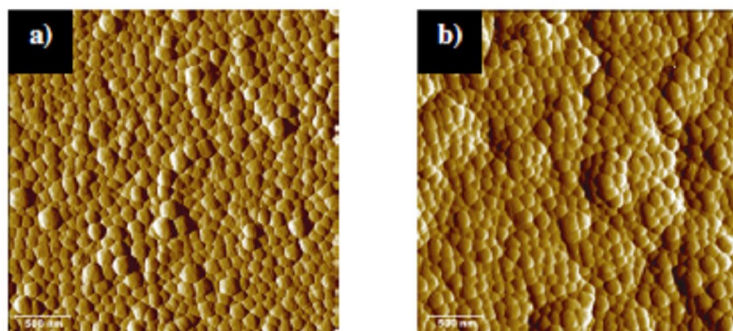
5.2.8.1.2 A filmek szubmikroszkopikus szerkezete: vizsgálatok képalkotó eljárásokkal

A 77. ábrán bemutatott minták jellemző AFM-felvételeit a 80 ábrán mutatom be. A szokásos módon komprimált Langmuir-filmeket LB-technikával vittük fel a hordozóra. Mint látható, a leginkább hidrofób szemcsék (80. a, ábra) tömöríthetősége a legrosszabb a vizsgált rendszerek között, viszonylag nagy, több részecske átmérőnyi üres szigetek maradnak a filmben. Ez – az eddigiekkel összhangban – egyértelműen erős r-r vonzókölcsönhatásokra utal a víz-levegő határfelületen levő hidrofób részecskék között. Az erős vonzókölcsönhatás következtében kialakult szerkezet nem törhető össze komprimálás során. Ahogy csökken a részecskék szililezettsége, egyre inkább tömöríthetővé válik rétegük, a legkevésbé hidrofób esetben (80. d, ábra) a részecskék második réteget kezdenek el építeni. Megjegyzendő, hogy a felvétel erősen túloz, mert a tűszondához közelebb eső szemcséket a berendezés sokszoros (kb. négyszeres) nagyításban képezi le. Úgy tűnik tehát, hogy a részecskék nem elenyésző százaléka van a második (a szondához közelebb eső) rétegben, holott ez a mennyiség a valóságban nem ennyire jelentős. Ennek érzékeltetésére a felvétel egy jellemző részletét külön kinagyított formában is bemutatom a d, jelű ábra jobb felső sarkában. A mintáról készített TEM-felvételek szerint ilyen részecskeméret különbségek nem tapasztalhatók (az átlagméret körüli szórás: 19 nm). A második réteg kialakulásának módja jelenleg nem ismeretes. Nem zárható ki, hogy bizonyos fokú gyűrődés hatása is közrejátszhat ennek kiépülésében: a gyengén kohezív rétegben levő szemcsék egy-egy darabja képes elhagyni a határfelületet már a filmhúzásnak megfelelő oldalnyomáson is. Erre utalnak a kisebb szilika részecskék hordozós filmjeiről készült AFM-felvételek is (81. ábra a, és b.). Különösen a b, jelű felvételen látszik a gyűrődés hatása, de ebben az esetben a réteg kohezivitása is megmutatkozik: az erős r-r vonzás miatt több részecskét tartalmazó domének hagyják el a határfelületet.

Az AFM-vizsgálatok legfontosabb tanulsága azonban az, hogy a maximális tömöríthetőségnek egy közepes szililezettségi fok (hidrofobitás) feleltethető meg. Egy b, és c, közötti rendszer (80. ábra) lenne ebből a szempontból ideális.

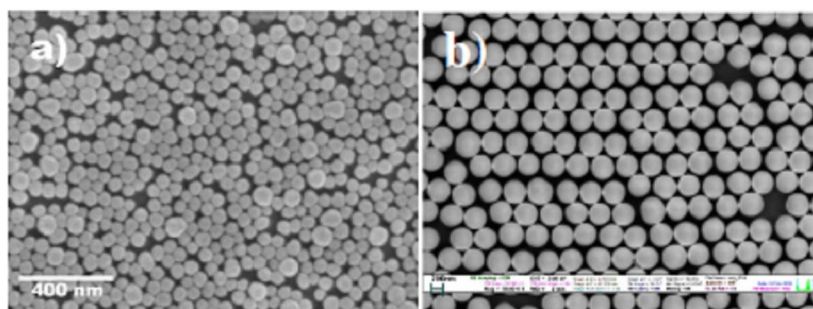


80. ábra: AFM-felvételek: a szililezőszer 100-szoros (a), 50-szeres (b), 10-szeres (c) és 5-szörös feleslegével kezelt szilika részecskék LB-technikával csillám hordozón létesített filmjei. A d, jelű kép jobb felső sarkában a kép középső részletének nagyítása látható. A szilika részecskék mérete: 217 ± 19 nm [105].



81. ábra: AFM-felvételek 92 ± 10 nm-es szilika részecskék LB-technikával létesített monorétegű filmjeiről. a) natív szilika (S90) és b) leginkább hidrofób mintája (S90C) [164]. A natív szilika részecskék nedvesíthetőségét jellemző víz peremszögek: 16-20 fok. Az S90C minta a szililezőszer 100%-os feleslegével készült.

A 82. ábrán jellemző SEM-felvételeket mutatok be 80 és 350 nm-es natív részecskék LB-technikával készített monorétegű filmjeiről. A képek alapján a részecskék között jelentős távolságok vannak, ami teljesen összhangban a filmmérleges területekből számított r-r távolságok értékeivel (néhány nm). A natív részecskék jelentős vastagságú, vizes lioszférával rendelkeznek a filmhúzás idején is, és a víz párolgása során fellépő immerziós típusú kapilláris erők némileg módosítják a húzott film szerkezetét (a részecskék eloszlása nem teljesen egyenletes, ahogy ez a 82. a) ábrán is látható). Megjegyzendő, hogy az AFM-felvételek ennél tömörebbnek mutatják a filmeket.



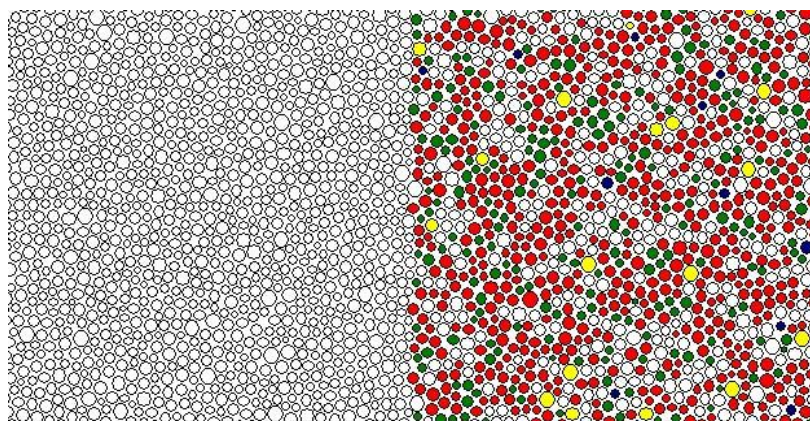
82. ábra: SEM-felvételek: a) 80 és b) 350 nm-es natív részecskék LB-technikával készített monorétegű filmjeiről.

5.2.8.2 A részecskék polidiszperzitásának hatása a Langmuir-filmek szerkezetének kialakulására

A polidiszperzitásnak Langmuir-filmek szerkezetére gyakorolt hatását szisztematikusan számítógépesen tanulmányoztuk [192]. A következőkben a rendezett szerkezet kialakulásának, valamint komprimálás során, a szerkezeti átrendeződés mechanizmusának a polidiszperzitással való kapcsolatát elemzem.

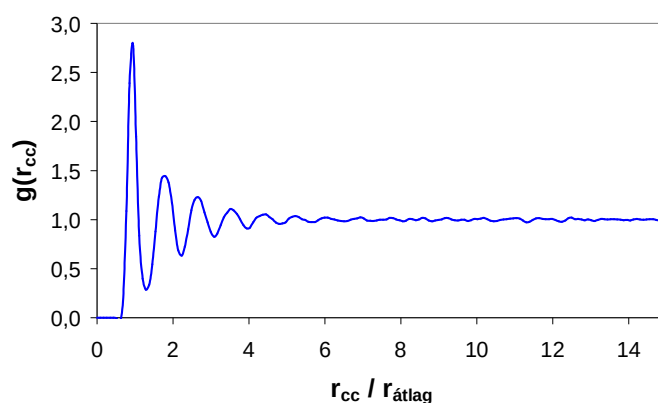
5.2.8.2.1 A Langmuir-filmek szerkezete: rendezettség

A 83. ábrán a 44 ± 7 nm átlagátmérőjű, 23 fokos vízperemszögű Stöber-szilika részecskék Langmuir-filmjének szimulált szerkezetét mutatom be.



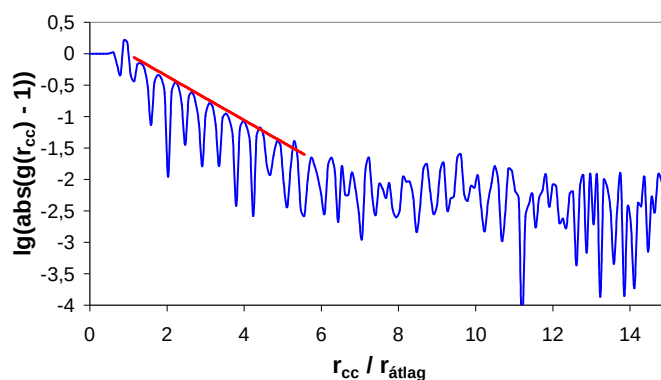
83. ábra: 44 ± 7 nm átlagátmérőjű, 23 fokos vízperemszögű Stöber-szilika részecskék Langmuir-filmjének szimulált szerkezete 10 mN/m oldalnyomáson. A szomszédok számának megfelelő színek: sötét (3), zöld (4), piros (5), fehér (6), sárga (7). [33]

A „felvétel” 10 mN/m-es oldalnyomáson készült. A jobb oldali képen egy-egy részecskét körülvevő részecskék számát színekódok bevezetésével érzékeltetem (pl. minden pirosra színezett részecskének 5 közvetlen szomszédja van.). Két részecskét akkor tekintettünk szomszédosnak, ha van közöttük közvetlen kölcsönhatás, ami a 3D modell keretében azt jelenti, hogy a kölcsönhatási energia értéke a szomszédok között nagyobb, mint kT . Mint látható, a szerkezet rendezettsége nem jelentős, a szomszédok számát mutató térképen a piros a leggyakoribb szín, az átlagos szomszédszám 5,07, ami elmarad a tökéletes háromszöges illeszkedést jellemző 6-os értéktől. A részecskék 10 mN/m oldalnyomás mellett is csak 71,6%-ban fedik le a reakciósíkot, ami szintén alacsonyabb, mint a monodiszperz hexagonális rendszerre jellemző 74,6%-os érték. Ez az eltérés jelentős: 74,6 százalékos fedettséget a 44 nm-es valós rendszer csak kétszer akkora, kb. 20 mN/m oldalnyomáson képes biztosítani. A 83. ábrán bemutatott Langmuir-film szerkezetének számszerű jellemzésére párkorrelációs függvényt mutatok be a 84. ábrán. Látható, hogy a szimulált minta Langmuir-filmje mintegy 6 átlagos részecske- részecske távolságig ($r_{\text{átlag}}$) mutat autokorrelációt.



84. ábra: A 83. ábrán bemutatott rendszer szerkezetét jellemző párkorrelációs függvény $g(r_{cc})$, r_{cc} a részecskék középpontjainak távolsága, míg $r_{\text{átlag}}$ két szomszédos részecske középpontjának átlagos távolságát jelenti.

A nemkristályos kondenzált anyagokban a fázisátalakulási ponttól távol e függvény burkolója gyakran exponenciális lecsengést mutat [193]. A 84. ábrán egy a vizsgált rendszer párkorrelációs függvényéből származtatott $\lg(\text{abs}(g - 1))$ függvényt mutatok be, amelyből a lecsengési hosszt meghatározhatjuk.

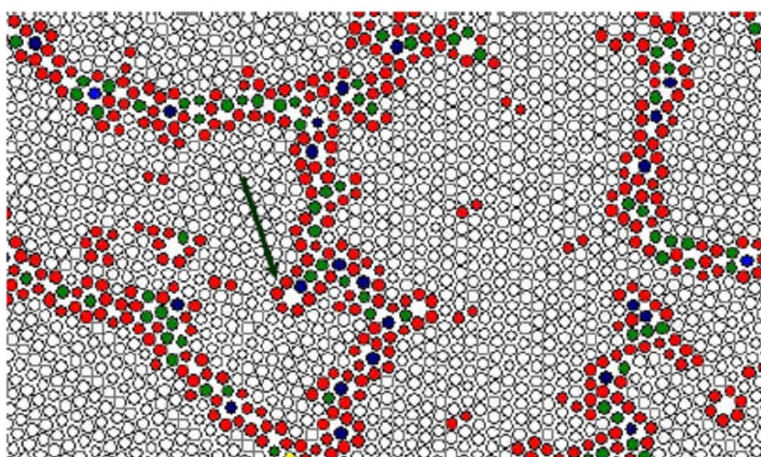


85. ábra: A 84. ábrán látható párkorrelációs függvényből származtatott grafikon a rendezettség karakterisztikus hosszának meghatározásához. r_{cc} a részecskék középpontjainak távolsága, míg $r_{\text{átlag}}$ két szomszédos részecske középpontjának átlagos távolságát jelenti.

Mint látható, mintegy 6 átlagos részecske-részecske távolságig a lokális maximumokra egyenes illeszkedik, ezen túl pedig zajszerű a függvény viselkedése. Az illesztett egyenes

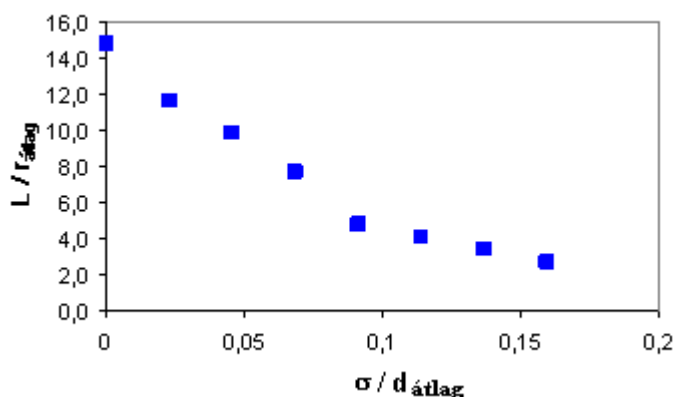
meredekségéből meghatározhatjuk azt a távolságot (L_k), amelynél a szerkezet autokorrelációja tized részére csökken. és amely jellemző paramétere lehet a rendezettségnek. A szimulált rendszerre ez az érték $L_k = 2,71$ átlagos r-r távolság.

Az alkalmazások szempontjából az egyik legfontosabb, szerkezetet leíró paraméter a rendezettség karakterisztikus hossza. A modellezés eredményei szerint kis polidiszperzitású ($\sigma/d_{\text{átlag}} < 7 - 8\%$) rendszerekben doménszerkezet kialakulása várható, azaz a részecskék közel hexagonálisan rendezett táblák formájában helyezkednek el a határrétegben. Teljesen monodiszperz rendszer szerkezetére már mutattam példát (68. ábra), egy 2,3%-os polidiszperzitású részecskehalmaz szerkezete 10 mN/m oldalnyomás mellett pedig a 86. ábrán látható.



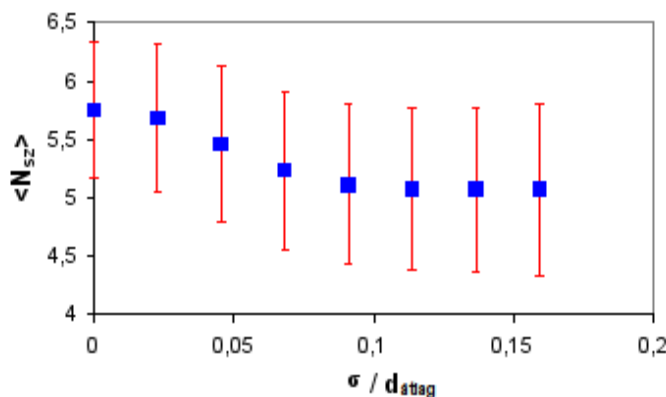
86. ábra: Részlegesen rendezett (domén) szerkezetű Langmuir-film. 2,3%-os polidiszperzitású részecskék 10 mN/m oldalnyomáson szimulált szerkezetének egy részlete. A színek kódok: sötétkék (3), zöld (4), piros (5), fehér (6), sárga (7). A nyíl egy olyan vakanciára mutat, mely 11 mN/m-es oldalnyomáson már megszűnik.

A különböző orientációjú domének átlagos lineáris mérete becsülhető a párkorrelációs függvény lecsengésére jellemző hosszúsággal (L_k). A szimuláció eredménye szerint a rendezett szerkezetű domének mérete fokozatosan csökken a polidiszperzitás növekedésével. A 3D modellel becsült értékek a párkorrelációs függvény lecsengési állandójára különböző polidiszperzitású rendszerekben a 87. ábrán láthatók. A modell ezen eredménye kiindulópont lehet LB-filmek szerkezetének tervezéséhez.



87. ábra: A párkorrelációs függvény lecsengését jellemző távolság (L_k) a polidiszperzitás függvényében ($\sigma/d_{\text{átlag}}$). L_k mértékegysége a részecskék középpontjainak átlagos távolsága ($r_{\text{átlag}}$).

A doménszerkezetű rétegek szerkezetének további jellemzésére további paraméterek is alkalmasak, mint pl. az átlagos szomszédszám (minél kisebbek a domének, annál több részecske van domén határon, aminek mutatója az átlagos szomszédszám). A 88. ábrán jól látható a trend, ameddig doménszerkezettel bír a Langmuir-film ($\sigma/d_{\text{átlag}} < 7-8\%$), addig az átlagos szomszédszám monoton csökken. Szélesebb méreteloszlású részecskehalmazoknál ($\sigma/d_{\text{átlag}} > 7-8\%$) viszont már egyre kevésbé fedezhetők fel a jól definiált hexagonális táblák és az azokat elválasztó vonalhibák, ezek szerkezete már inkább a 83. ábrán bemutatott amorf filmre hasonlít. A polidiszperzitás növekedésével, azaz a doménszerkezet megszűnése után, az átlagos szomszédszám már nem jó mérőszáma tehát a szerkezet rendezettségének, mert – ahogyan azt a 88. ábra is mutatja – számértéke közel állandó.



88. ábra: Az átlagos szomszédszám ($\langle N_{sz} \rangle$) a polidiszperzitás ($\sigma/d_{\text{átlag}}$) függvényében. A pirossal jelölt intervallumok nem mérési hibát jelölnek, hanem a szomszédok számának az egész mintán tekintett szórását.

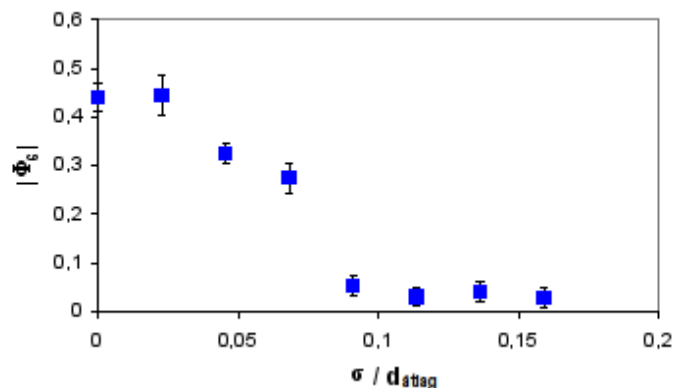
Valós rétegekről készült SEM-felvételeken gyakran fedezhetők fel vakancia jellegű rácshibák, azaz a hexagonális tábla közepéből hiányzik egy részecske. A 86. ábrán jól látszik, hogy e rácshibák keletkezéséről a 3D szimuláció is számot ad. A modell tanúsága szerint a vakanciák előfordulásának valószínűsége monoton csökken a méreteloszlás szélességének növekedésével. Teljesen monodiszperz rendszerben kb. 500 részecskére jut egy vakancia, és 7-8%-os polidiszperzitás fölött már egyáltalán nem jellemző ez a típusú hiba. Ha szélesebb a méreteloszlás, akkor nő annak a valószínűsége, hogy a vakanciát körülvevő részecskegyűrű megtörik és az egyik kisebb részecske beesik az üres helyre.

A tökéletes hexagonális rendtől való eltérés mértéke jól jellemezhető a Zangi által bevezetett orientációs rendparaméterrel [194]:

$$|\Phi_6| = \left| \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{n_i^{sz}} \sum_{j=1}^{n_i^{sz}} e^{i6Q_{ij}} \right|, \quad (41)$$

ahol N az összes részecske, n_i^{sz} pedig az i -dik részecske szomszédainak a számát jelöli. A j index az i -dik részecske közvetlen szomszédain fut végig, Q_{ij} pedig az i -dik és a j -dik részecske középpontjai által meghatározott egyenes és egy tetszőleges, de állandó irány által bezárt szöget jelöl. A rendparaméter definíciójából (41) jól látszik, hogy értéke annál közelebb van egyhez, minél pontosabban teljesül, hogy az ij irányok 60 fok egész számú többszöröséhez közeli szöget zárnak be egymással, azaz a szerkezet minél közelebb van a hexagonális rendhez. A paraméter rendkívül érzékeny a tökéletes rendtől való eltérésre, és

értéke nullához tart egy teljesen véletlenszerű szerkezet esetén. A 89. ábrán az orientációs rendparaméter és a polidiszperzitás kapcsolatát mutatom be.

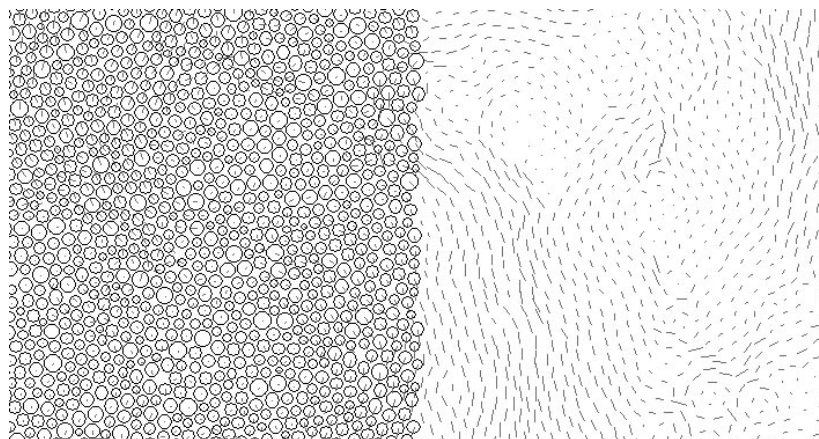


89. ábra: A Zangi által bevezetett orientációs rendparamétere ($|\Phi_6|$) a polidiszperzitás ($\sigma/d_{\text{átlag}}$) függvényében.

Mint az eddigiekből is látható, a legtöbb szerkezetjellemző paraméter menetében valamilyen változás állt be a 7-8 %-os polidiszperzitás értéket átlépve, de legjobban az orientációs rendparaméter menete módosult. A legfontosabb tanulság, hogy alacsony polidiszperzitásnál a szerkezetet vonalhibák (doménhatárok) és ponthibák (vakanciák) törik meg, szélesebb méreteloszlású részecskehalmozatok filmjeiben pedig még doménszerkezet sem alakul ki.

5.2.8.2.2 A szerkezeti átrendeződés és a polidiszperzitás kapcsolata

A 90. ábrán olyan szimulációs felvételt mutatok be, amelyen a kompresszió során bekövetkező tömörödés, ill. az azzal járó részecske mozgások is érzékelhetők. A részecskék középpontjában végződő rövid szakaszok azt mutatják, hogy melyik irányból érkeztek a részecskék a jelenlegi helyükre. Az ábra egyik felén pedig az átláthatóság kedvéért csak az elmozdulásteret rajzoltuk fel.



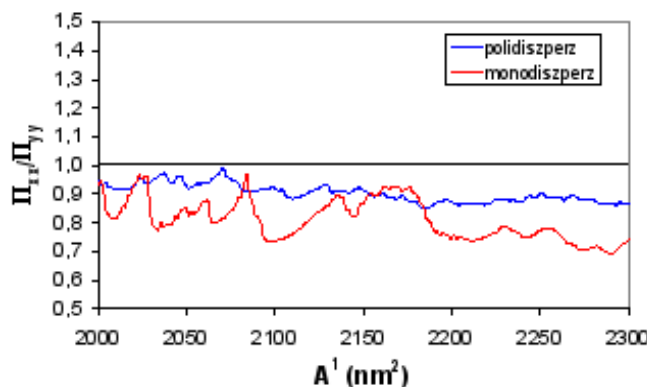
90. ábra: 44 ± 7 nm-es részecskék filmjének átrendeződése a kompresszió során. A részecskék középpontjában végződő szakaszok azt az irányt jelölik, ahonnan a részecskék a jelenlegi helyükre kerültek. Az összenyomás iránya az ábrán a függőlegesnek felel meg.

Mint a jobboldali képen látható egyes részecskék a korlát mozgási irányára merőleges (az ábrán vízszintes) irányban is elmozdulnak, és a tömörödés több részecske együttes, kollektív mozgása révén valósul meg. A kompresszió során már kialakult szerkezet lokálisan nem

könnyen rendeződik át a további összenyomás hatására. Nem kell a filmnek kohezívnek lennie, hogy bemerevedjen a struktúra, hiszen a párkölcsönhatási potenciál meredek lefutása miatt (a kölcsönhatás karakterisztikus hossza jóval kisebb, mint az átlagos átmérő) a részecskék középpontjainak távolsága nem változhat lényegesen. A réteg átrendeződése során tehát a lokális rend megmarad, és a rendszer a további tömörödéskor kollektív mozgásokkal, nagyobb egységek egyirányú elmozdulásával követi a filmmérleg korlátja által diktált kényszert. Kérdés, hogy függ-e a kollektív mozgások megvalósulásának módja a részecskék polidiszperzitásától. Az akadálytalanul átrendeződő (tökéletes) folyadékokban a nyomás homogén, irányfüggést makroszkopikus értelemben nem mutat. Mint a korábbiakban már utaltam rá, a részecskék Langmuir-filmjeiben az oldalnyomás irányfüggő (l. a Langmuir- és Wilhelmy-filmmérlegek oldalnyomás mérésének metodikai különbözőségét és eredményeit taglaló alfejezetet). Az oldalnyomás anizotrópiája a nyomástenzor diagonális elemeinek hányadosával (Π_{xx}/Π_{yy}) jellemezhető. A nyomástenzor a viriál-tételből levezetett skalár nyomáshoz hasonlóan az alábbi módon számítható [170]:

$$\Pi_{ab} = \frac{1}{3A} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i v_{i,a} v_{i,b} \right\rangle + \frac{1}{3A} \left\langle \sum_{(i,j)} F_{ij,a} r_{ij,b} \right\rangle, \quad (42)$$

ahol A a film rendelkezésére álló terület, m_i az i -edik részecske tömege, $v_{i,a}$ a sebességének a irányú komponense (a és b , az x , y és z irányok bármelyikét jelentheti), $F_{ij,a}$ az i -edik és a j -edik részecske között ható erő a irányú komponense, $r_{ij,b}$ pedig a középpontjaikat összekötő vektor b komponense. A nyomás anizotrópiáját az egy részecskére jutó terület függvényében a szimuláció szokásos modellrendszerén (44 ± 7 nm-es részecskék) és egy teljesen monodiszperz rendszeren a 91. ábrán mutatom be (a kontakt keresztmetszeti és kollapszus területek közötti tartományban).



91. ábra: Az oldalnyomás anizotrópiáját jellemző Π_{xx}/Π_{yy} hányados értéke kb. a kontakt keresztmetszeti és a kollapszusterület között, monodiszperz és valós polidiszperzitású (44 ± 7 nm-es) rendszeren.

A végesméret hatás miatt a hányadosok értékében megmutatkozó ingadozás értékes információt ad az átrendeződés gátoltságáról a vizsgált (mono- és polidiszperz) rendszerekben. A 91. ábra tanúsága szerint a polidiszperz rendszerben a nyomás anizotrópiája $\sim 0,9$ körül ingadozik viszonylag kis kilengéssel ($\pm 0,05$). A monodiszperz részecskék filmjében az anizotrópia nagyobb, a nyomástenzor diagonális elemeinek hányadosa kb. 0,8, és az ingadozás is jelentősebb ($\pm 0,1$). Ez azt jelenti, hogy a polidiszperz rétegben könnyebben megy az átrendeződés, a szerkezete kevésbé merev. Korábban megmutattam, hogy a rendezettség karakterisztikus hossza (a párkorrelációs függvény lecsengési állandója, L_k)

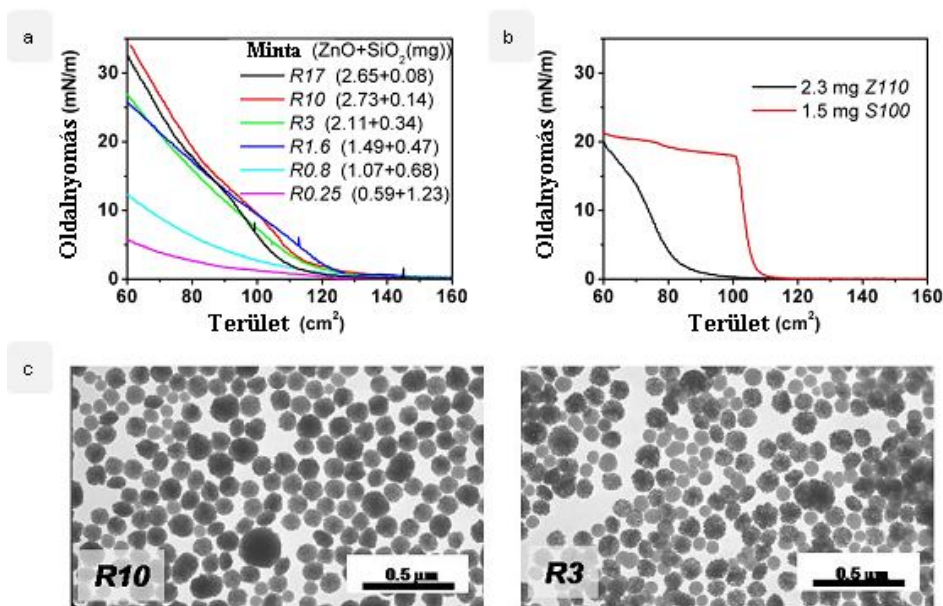
csökken a polidiszperzitás növekedtével (87. ábra). Ez pedig ebben az esetben azt jelenti, hogy a réteg átrendeződésekor kisebb rendet kell megtörni, kisebb egységek mozdulhatnak el egymáshoz képest, a rendszer könnyebben alkalmazkodik a külső kényszerekhez, ha polidiszperz. Ennek 3D (reológiai) jelentősége is van. Általában tömény diszperziók bidiszperz rendszereit használják tömbfázisú kerámiák előállítására [195].

5.2.8.3 Összetett Langmuir-filmek

Az összetett Langmuir-filmek vizsgálata az elméleti szempontokon túlmenően gyakorlati aspektusból is fontos, mert keverék filmek előállításával lehetőség nyílik a belőlük létesített bevonatok fényáteresztésének, törésmutatójának hangolására egyszerűen az összetétel alkalmas megválasztásával. Szisztematikus kísérleti vizsgálatokra nem került sor, bár (anyagismereti szempontból) értékes eredmények születtek. Azok egy részéről azonban csak a Langmuir-Blodgett-filmekkel foglalkozó fejezetekben (mint pl. a bidiszpersz szilika részecskék filmjeinek esetében) tesztek majd említést. Különböző hidrofobitású szilika részecskék [115] tanulmányozásáról pedig terjedelmi okok miatt be sem számolok. Az alábbiakban csak szilika és ZnO részecskék együttes terítésével nyert filmek [196], valamint ZnO részecskék és arachinsav molekulák keverék filmjei filmmérleges vizsgálatáról adok hírt. Mindkettő a keverék filmek kohezívításának kialakulásával és erős szinergizmus megjelenésével kapcsolatos.

5.2.8.3.1 Szilika és ZnO részecskék keverékei

Szilika (96 ± 13 nm) és ZnO (110 ± 16 nm) nanorészecskék együttes terítésével hoztunk létre vízfelszíni Langmuir-filmeket. Az összetevők eltérő tömegarányainál meghatároztuk az oldalnyomás vs. terület izotermákat (92. ábra).

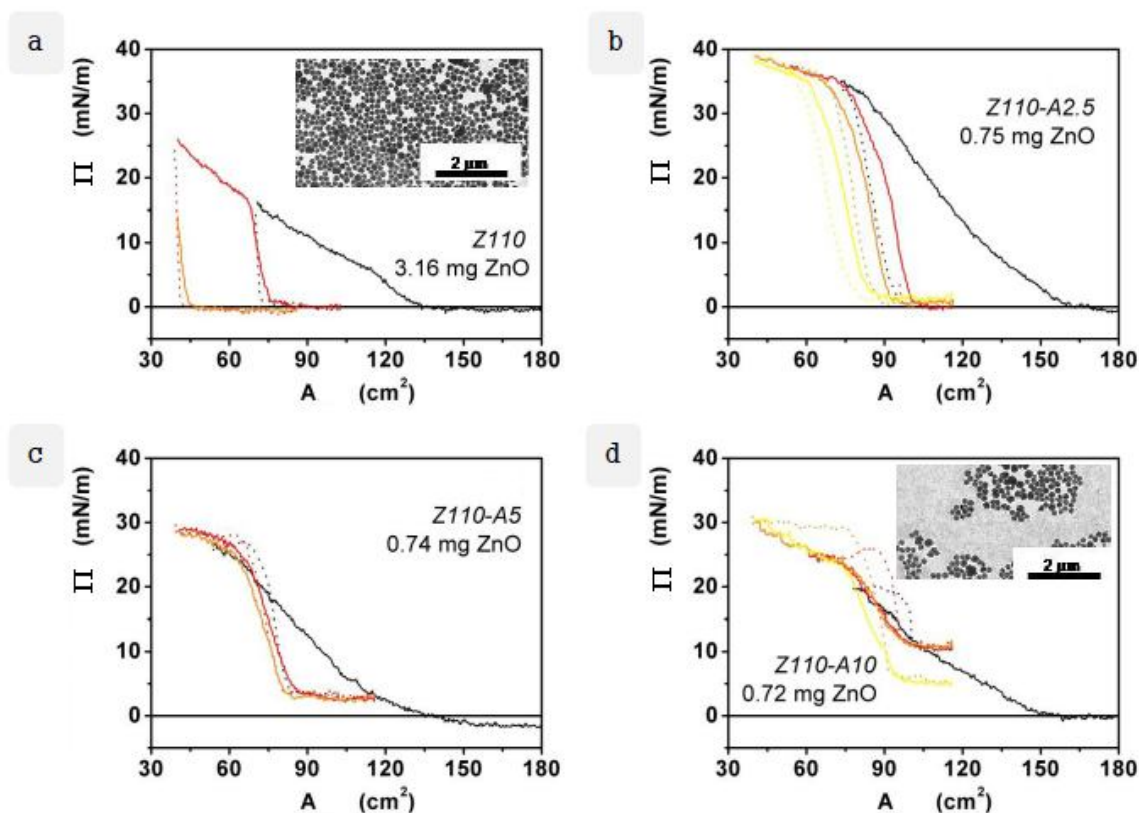


92. ábra: Szilika (96 ± 13 nm) és ZnO (110 ± 16 nm) részecskék összetett filmjeinek oldalnyomás - terület izotermái, valamint egyes összetételeknél a filmekből vett minták TEM-felvételei. a) a keverék filmek izotermái az összetevők különböző tömegarányainál; b) a tiszta komponensek izotermái és c) R10 és R3 jelű rendszerek (l. az a) jelű ábrát) filmjeiről készült TEM-felvételek. R a ZnO és szilika részecskék számarányát mutatja. A szilika részecskék világosabb szürkék és kompaktabbak.

Az izotermák a ZnO-részecskék relatív mennyiségének növelésével jelentős mértékű kohezivitás növekedést jeleznek. Az összetett rendszerek izotermái ebben az esetben jelentősebb oldalnövekedésről tanúskodnak, mint amit a tiszta rendszerekre tapasztaltunk. A szilika relatív mennyiségét növelve ellenkező hatás tapasztalható, az izotermák meredeken ívelő szakaszai eltűnnek és az elérhető maximális oldalnyomás is jelentősen csökken, szinte eltűnnek az izotermák. Jelenleg nem tudjuk, hogy a részecskék méretében, ill. azok polidiszperzitásában, valamint a felületek eltérő nedvesedési tulajdonságaiban jelentkező különbségek hogyan és milyen súllyal befolyásolják a keverék filmek viselkedését. Ennek további vizsgálata szükséges.

5.2.8.3.2 Részecskék és molekulák keverékei

A 93. ábrán 110 nm-es ZnO szemcsék és arachinsav molekulák együttes terítésével nyert keverék filmek oldalnyomás vs. terület izotermáit mutatom be a komponensek mennyiségének különböző arányainál.



93. ábra: 110 nm-es ZnO részecskék és arachinsav molekulák együttes terítésével kapott oldalnyomás (Π) vs. terület (A) izotermák. a) 0%, b) 2,5%, c) 5% és d) 10% arachinsav jelenlétében (a ZnO tartalom tömegére vonatkoztatva). A ZnO mennyisége közel azonos a b), c) és d) ábrákon. Kompressziós (folytonos vonal) és expanziós (szaggatott vonal) izotermákat is feltüntettünk. Az a) és d) ábrák jobb felső sarkában a Langmuir-filmből vett minta TEM-felvételét is feltüntettem. Az egymást követő összenyomás-expanzió ciklusait különböző színekkel jelöltük (az elsőt feketével).

A vizsgált filmek esetén nem várt szinergizmus tapasztalható. Növekvő arachinsav mennyiséggel a keverék filmek kohezivitása jelentősen nő. A c) és d) jelű ábrákon a csak nagyon kohezív filmek esetén észlelhető fordított histerézis látható (azaz az expanziós görbe a kompressziós görbe felett halad vissza a kollapszushoz közeli nyomásokon). Sajátos szerkezetképződés állhat a jelenség hátterében, amelynek további vizsgálata új eredményeket hozhat a keverék filmek szerkezetének tervezéséhez.

5. 3 Nanorészecskék Langmuir-Blodgett-filmjei

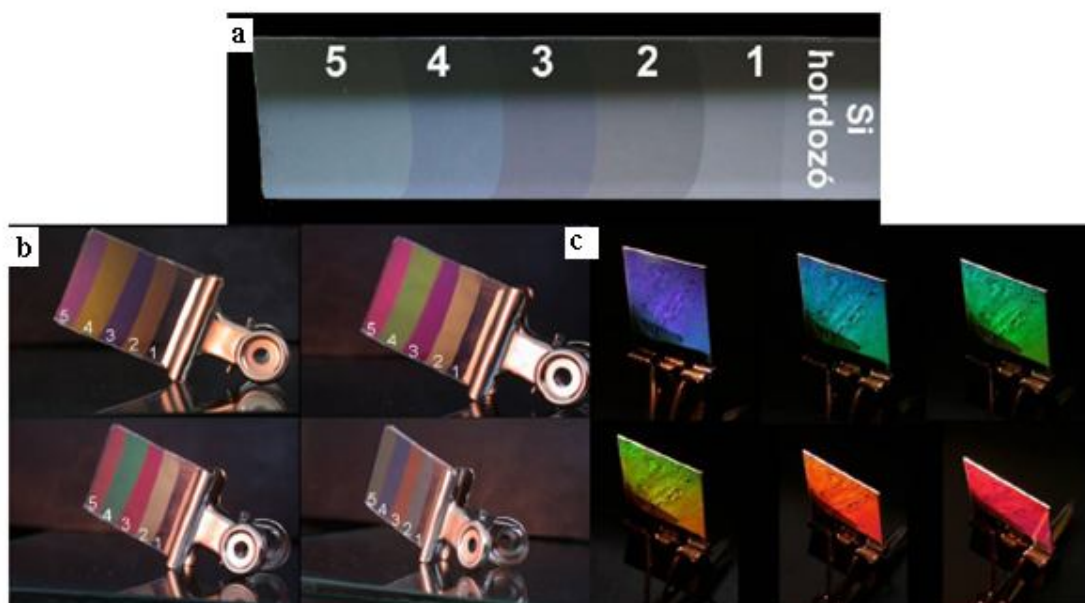
Ebben a fejezetben a Langmuir-Blodgett-technikával előállított bevonatok vizsgálatának eredményeit ismertetem. Először az optikai, majd a fotokatalitikus tulajdonságokról számolok be.

5.3.1 Optikai vizsgálatok eredményei

A film nanorészecskés jellegéből adódóan azok optikai viselkedését alapvetően befolyásolják a részecskék közötti kolloid kölcsönhatások a Langmuir-filmben, melyek így kihatnak az LB-film szerkezetére is. Az LB-filmek optikai vizsgálatai így nem csak a bevonatok, hanem a Langmuir-filmek szerkezetéről is információt adnak.

5.3.1.1 Vizuális megfigyelések

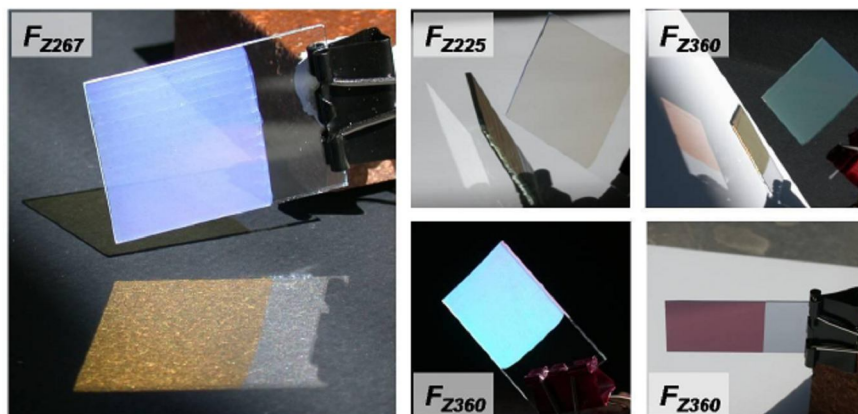
Az 94. a-b ábrákon ca. 40 (S40), ill. ca. 100 (S100) nm-es szilika részecskékből létrehozott, 1-5 rétegű filmek láthatóak.



94. ábra: Különböző méretű szilika nanorészecskékből létrehozott LB-filmek. A számok az egymáson elhelyezkedő rétegek számát jelzik. A filmek felépítése: (a) S40 / Si-hordozó, (b) S110 / üveghordozó, (c) S350 / Si-hordozó.

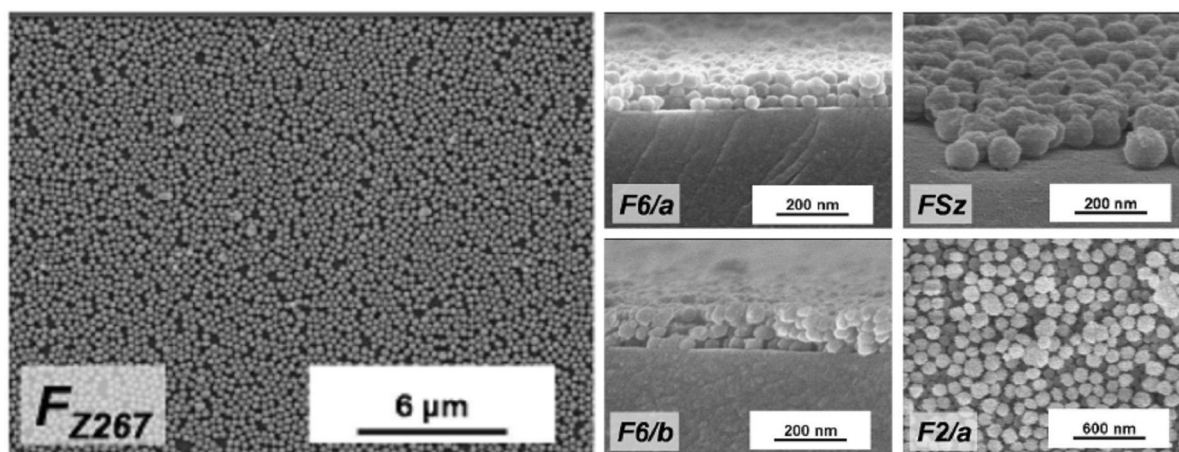
Az ismételt rétegeképzés során csak részlegesen merítettük ugyanazon hordozót a szubfázisba, így lépcsőzetesen többretegű filmet hoztunk létre. Ezek a képek jól demonstrálják az LB-technika egyik fő erősségét, a filmek szigorú értelemben vett rétegenkénti felépítésének lehetőségét. Jól láthatóak – a folytonos vékonyrétegeknél megszokott - interferencia miatt kialakuló színek, ill. ezek függése a rétegszámtól, valamint a megfigyelési szögtől. Várható tehát, hogy a részecskeméret, ill. a rétegszám jelentősen befolyásolja az LB-filmek fényáteresztő képességét. Az 94. c ábrán látható monorétegű filmet ca. 350 (S350) nm-es részecskékből hoztuk létre. A nagy részecskeméret, és a részecskék szoros elhelyezkedése miatt ezek a filmek erősen diffraktálnak. Az LB-filmek nagyléptékben folytonosak, szakadásmentesek. Az eljárással a filmek nagyléptékű szerkezete ismételhető, stabilitásukra

jellemző, hogy különböző oldószerekben (pl. etanol, vagy kloroform) fél óra ultrahangos ráztatás hatására sem látszik szabad szemmel a film nagymértékű degradációja. A bevonatok ugyanakkor papírvattával letörölhetőek, ami nem meglepő, hiszen nem kovalens kötésekkel, hanem adhézió révén kötődnek a részecskék a hordozóhoz. A 95. ábrán ZnO részecskékből felépülő monorétegű LB-filmeket mutatok be. Ezek is színesek, de a nagy részecske méreteknél köszönhetően ezek a bevonatok szórják a fényt, és még szabad szemmel is érzékelhető, hogy bevonatuk átláthatósága jelentősen gyengébb, mint a hordozóé.



95. ábra: ZnO részecskékből felépülő, monorétegű LB-bevonatok üveg és szilícium hordozón. A részecskék átlagátmérőjét a számok jelzik. A Z és F jelölés a bevonatok anyagára (ZnO), ill. a film jellegre utal.

LB-bevonatokról képalkotó eljárásokkal (SEM és AFM) készült felvételeket már a Langmuir-filmek szerkezetét taglaló részben (81-82. ábrák) bemutatam. A 96. ábrán ZnO, valamint szilika részecskék egymamű, ill. összetett filmjeinek felül- és oldalnézeti SEM-felvételei láthatók.



96. ábra: ZnO és szilika részecskék egy- és többrétegű LB-filmjeiről készült SEM-felvételek. Egyrétegű LB-film felülnézeti képe: F_{Z267} (267 nm-es ZnO részecskék). Hatrétegű összetett LB-film 37 nm-es szilika, valamint 3-5 nm-es ZnO részecskék egymamű rétegeiből összerakva: F6/a és F6/b. F6a: 3 réteg ZnO a tetején és alatta 3 réteg szilika, míg az F6/b esetében felülről haladva 1 réteg ZnO, 1 szilika és így tovább váltakozva. Kétrétegű összetett film: felül 1 réteg 3-5 nm-es ZnO és alatta 1 réteg 96 nm-es szilika. F2/a: kétrétegű LB-film felülnézeti képe (felül 1 réteg 110 nm-es ZnO és alatta 1 réteg 96 nm-es szilika).

Az oldalnézeti képeken inkább szembetűnő a bevonatot alkotó részecskék tömör illeszkedése. A felülnézeti képek ZnO esetében is a részecskék hézagos illeszkedését és kisebb kiterjedésű tömörebb domének megjelenését mutatják (96. ábra, F_{Z267}). Ez utóbbiban a frissen húzott

filmben jelenlevő folyadék elpárolgásának hatása is valószínűsíthető, ahogy már a szilika filmek esetében is utaltunk rá.

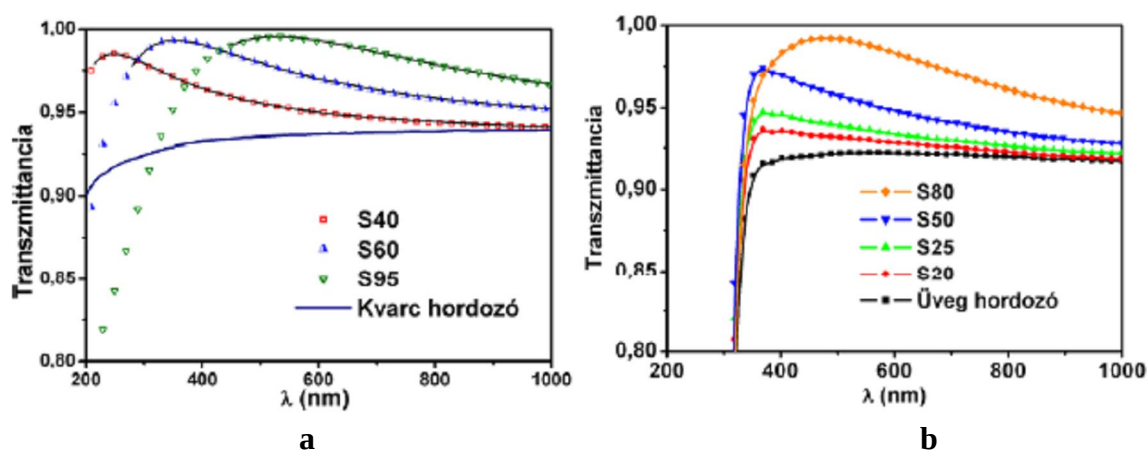
5.3.1.2 Szilika nanorészecskékből létesített LB-filmek: UV-látható spektroszkópai vizsgálatok

5.3.1.2.1 Monorétegű szilika LB-filmek spektroszkópai vizsgálata

Azonos méretű részecskékből felépülő egyenlő szilika bevonatok:

A viszonylag nagyméretű, kb. 350 nm-es szilika mintából létrehozott LB-filmek szórják a fényt (94. c ábra), fényáteresztésük gyengébb, mint az üveghordozóé, és transzmittancia spektrumukban az irodalomból ismert módon [95] – határozottan jelentkeznek 400 nm körül a tiltott fotonikus sáv („photonic band gap”). A következőkben azonban az újdonságértékkel bíró, 110 nm-nél kisebb szilika részecskékből létrehozott LB-filmek jellemző spektrumait mutatom be és elemzem.

A 97. a-b ábrán különböző méretű részecskékből felépülő, különböző vastagságú LB-filmek spektrumait mutatom be. Az egyrétegű LB-filmek spektrumán a teljes hullámhossztartományban megfigyelhető a bevonat hordozóhoz viszonyított, megnövekedett fényáteresztése. Antireflexió akkor várható a fény merőleges beesésénél, ha a bevonat törésmutatója geometriai közepe a hordozó és a beágyazó közeg törésmutatójának, és ezzel egyidejűleg teljesül az ún. lambda-negyedes feltétel, azaz a bevonat vastagsága a besugárzó fény hullámhosszához negyedrésszel vagy annak páratlan számú többszörösével egyezik meg. Ennek értelmében nem meglepő, hogy a 97. a ábrán látható spektrumokban, a részecskeméret növekedésével a transzmittancia maximuma nagyobb hullámhosszak felé tolódik el. Ugyancsak látható a spektrumokra illesztett elméleti függvény (vékony, folytonos vonal). Az illesztésből számított paramétereket kvarchordozón a réteg és a hordozó diszperzióját is figyelembe vevő modellel számítottuk. Ennek eredményeit a 17. táblázatban gyűjtöttem össze.



97. ábra: Különböző méretű szilika részecskékből létrehozott monorétegek transzmittancia függvényei kvarc (a) és üveg (b) hordozókon. λ : hullámhossz.

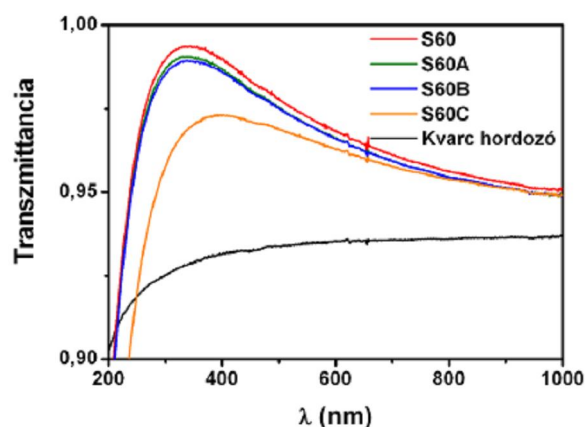
Az 97. b ábrán a transzmittancia maximumok a legnagyobb részecskeméretet leszámítva, az üveg abszorpciója miatt nem láthatóak. Ezeket az abszorpció figyelembe vételével értékeltük, de a kvarc hordozóra kapott, 17. táblázatban bemutatott paramétereket megbízhatóbbnak ítéltük meg, ezért értékeiket itt nem jelenítem meg.

17. táblázat: A kvarc hordozón létrehozott monorétegű szilika filmek vastagsága (d_l), törésmutatója (n_{eff}), az ebből meghatározott r-r-távolság (H_{Spectr}), valamint az izotermából számított érték (H_{izot}).

Minta	d_l (nm)	n_{eff}	H_{Spectr} (nm)	H_{izot} (nm)
S40	41	1,220	3	6-8
S45	48	1,208	4	9-11
S60*	65	1,226	2	2-5
S60	69	1,233	2	11-13
S95	103	1,261	-	1-4
S100	107	1,261	-	2-5

A 17. táblázat adatai szerint a monorétegű filmek vastagsága átlagosan 10%-kal haladja meg a TEM-átlagméretet. Az LB-filmek effektív törésmutatójából a Lorentz-Lorenz összefüggés (28. egyenlet) alapján, feltételezve az azonos méretű, gömb alakú részecskék hatszöges illeszkedését, meghatározható az átlagos részecske-részecske távolság. A táblázatban a részecske felületek átlagos távolságát tüntettem fel (H_{Spectr}), mellette az izotermából meghatározott érték látható (H_{izot}). A spektroszkópiai mérésekből meghatározott távolságok a részecskemérettel csökkenő tendenciát mutatnak. A kb. 100 nm-es részecskékre kapott effektív törésmutató már meghaladta az elvi maximumot, tehát itt nem tudunk r-r távolságot meghatározni. Ennek hátterében a növekvő részecskeméretekkel egyre jelentősebbé váló fényszórás lehet. A bevonatok számított törésmutatói a fentiek fényében indokolják a megnövekedett fényáteresztést (a levegő és kvarc törésmutatói 1, ill. 1,45).

Tanulmányoztuk a felületkezelés, azaz a részecskék nedvesíthetőségének hatását is a bevonatok fényáteresztésére. Az eredményeket a 98. ábrán mutatom be (a hidrofobitásra vonatkozóan l. a 16. táblázatot is).



98. ábra: Különböző hidrofobitású ca 60 nm-es részecskékből (S60) létrehozott monorétegű filmek transzmittancia spektrumai. λ : hullámhossz. A hidrofobitás (a szililezettség foka) A-tól C irányban nő (16. táblázat).

A hidrofobitás növekedése, mint látható, a fényáteresztés csökkenését vonja maga után. A korábbi megállapításokkal összhangban, ez csak úgy értelmezhető, hogy a bevonatok szerkezete hézagossá válik (Langmuir-filmjeik csekélyebb mértékű összennyomhatósága miatt), ami fényszóráshoz, így gyengébb fényáteresztéshez vezet. Az S60A és S60B minták

filmjeinek fényáteresztése gyakorlatilag azonos, minthogy a részecskék nedvesíthetősége is közel azonosnak adódott (ca. 60 fok, 16. táblázat). A szórás hatása jellegzetes módon megjelenik a számított törésmutató értékekben is (18. táblázat). Minden bizonnyal csak látszólagos, a fényszórás miatt bekövetkező törésmutató növekedésről lehet szó.

18. táblázat: Hidrofobizált szilika részecskékből kvarcon létesített LB-bevonatok vastagsága (d_l) és effektív törésmutatói (n_{eff}).

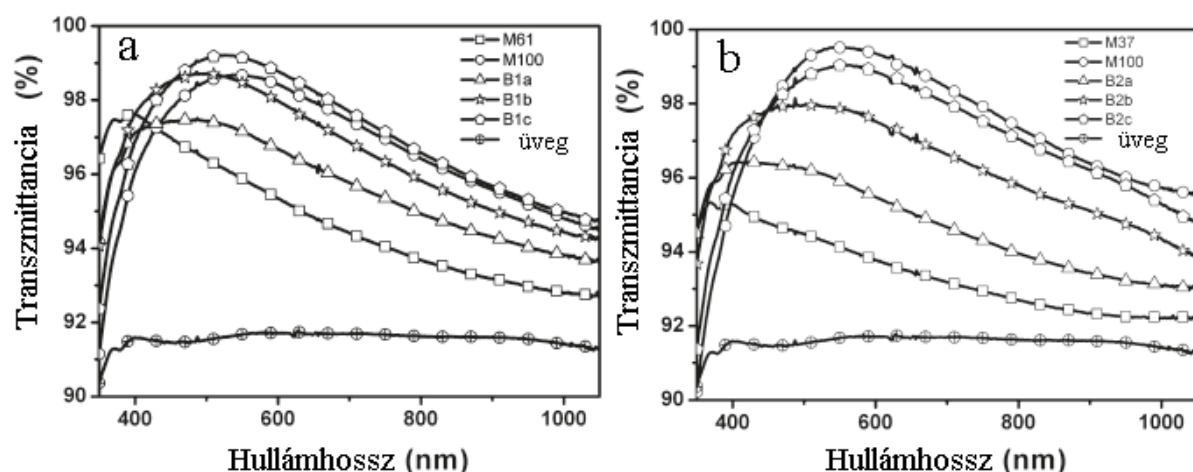
Minta	d_l (nm)	n_{eff}
S45	46	1,208
S45A	44	1,237
S45B	43	1,240
S45C	44	1,248
S60	64	1,233
S60A	61	1,239
S60B	61	1,247
S60C	63	1,310

Bidiszperz szilika részecskékből felépülő, összetett bevonatok

A fényáteresztés és törésmutató „finom” hangolásának céljából monorétegű LB-filmeket állítottunk elő bidiszperz szilika részecskékből mikroszkóp tárgylemez felületén [197]. A felhasznált szilika szolok átlagos részecskeátmérő: 37 (± 7) nm; 61 (± 10) nm és 100 (± 12) nm. Kétféle bidiszperz rendszerrel dolgoztunk: az egyik 61 nm-es és 100 nm-es, a másik 37 nm-es és 100 nm-es szilika részecskéket tartalmazott. Ezáltal lehetőség nyílt a rendszert alkotó részecskék közötti méretkülönbség hatásának vizsgálatára is. A bidiszperz rendszerek előállításához a monodiszperz részecskéket tartalmazó szolokat három különböző összetételben elegyítettük. Az összetételt a részecskéknek a monorétegű filmjükben elfoglalt területeik arányával (borítottság) jellemeztük. A területeket az additivitás feltételezésével számítottuk. Így a következő összetételű rendszereket vizsgáltuk: a 61 nm-es és 100 nm-es részecskéket tartalmazó rendszer esetében: 81,2%-18,8%; 21,2%-78,8% és 51,9%-48,1%. A 37 nm-es és 100 nm-es részecskéket tartalmazó rendszernél pedig 82,0%-18,0%; 22,1%-77,9% és 53,3%-46,7% (továbbiakban: 4:1, 1:4 és 1:1 borítottsági arány).

A transzmittancia függvényeket inhomogén optikai modell alapján értékeltük, amelynek révén felvilágosítást nyertünk a bevonatra merőlegesen kialakult törésmutató gradiens irányáról. A keverék LB-filmek transzmittancia spektrumai a 99. ábrán láthatók. Megállapítható, hogy a különböző összetételű bevonatok eltérő optikai tulajdonságokkal rendelkeznek, spektrumaik megkülönböztethetők egymástól. A rétegek antireflexiós tulajdonságúak. Látható, hogy a bidiszperz bevonatok transzmittancia maximuma a kisebb részecskék részarányának növekedésével csökken, és a rövidebb hullámhosszak felé tolódik. A fényáteresztés tehát „hangolható”. Ugyanezekre a rendszerekre az inhomogén optikai modell alapján számított paramétereket (átlagos törésmutató, inhomogenitást jellemző

paraméter és átlagos filmvastagság) a 19. és 20. táblázatban tüntettem fel. Az inhomogenitást jellemző paraméter (g) értéke teljesen homogén réteg esetén 1, ha a réteg törésmutatója a hordozó irányából a réteg külseje felé haladva csökken, egyenél kisebb, ellenkező esetben egyenél nagyobb lesz. A 19. és 20. táblázat adatai szerint a rétegek átlagos vastagsága a réteget felépítő nagyobb részecskék átmérőjével közelíthető (l az átlagos rétegvastagság értékei). A monodiszperz filmek átlagos törésmutatója nagyobb, mint a bidiszperzeké. Ez azzal magyarázható, hogy a nagyobb részecske átmérője határozza meg a réteg vastagságát, ezáltal a kisebb részecskéket tartalmazó rétegek több levegőt tartalmaznak, mint a monodiszperz rétegek.



99. ábra: Egynemű és összetett, monorétegű LB-filmek, valamint a hordozók transzmittancia spektrumai. a) M61 és M100: csak 61, ill. 100 nm-es részecskék; Ezek keverékei: 4:1 (B1a), 1:1 (B1b) és 1:4 (B1c) arányban. b) M37 és M100: csak 37, ill. 100 nm-es részecskék; Ezek keverékei: 4:1 (B2a), 1:1 (B2b) és 1:4 (B2c) arányban.

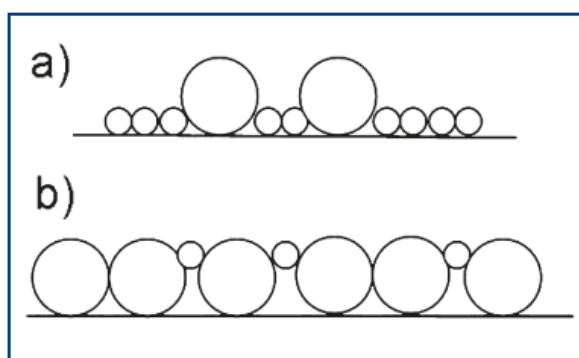
19. táblázat: az optikai illesztés eredményei 61 nm-es és 100 nm-es szilika részecskéket tartalmazó rendszerek esetében a borítottság arányok különböző (4:1, 1:1 és 1:4) értékeinél.

Vizsgált rendszer	Átlagos törésmutató	Inhomogenitást jellemző tényező (g)	Átlagos rétegvastagság (nm)
100 nm-es szilika	1,229	1	109
61 nm-es szilika	1,206	1	67
61 nm:100 nm 4 : 1	1,120	0,976	108
61 nm:100 nm 1 : 1	1,159	1,053	95
61 nm:100 nm 1 : 4	1,182	1,090	96

20. táblázat: az optikai illesztés eredményei 37 nm-es és 100 nm-es szilika részecskéket tartalmazó rendszerek esetében a borítottság arányok különböző (4:1, 1:1 és 1:4) értékeinél.

Vizsgált rendszer	Átlagos törésmutató	Inhomogenitást jellemző tényező (g)	Átlagos rétegvastagság (nm)
100 nm-es szilika	1,229	1	109
37 nm-es szilika	1,231	1	41
37 nm:100 nm 4 : 1	1,072	0,985	99
37 nm:100 nm 1 : 1	1,125	1,046	99
37 nm:100 nm 1 : 4	1,158	1,079	102

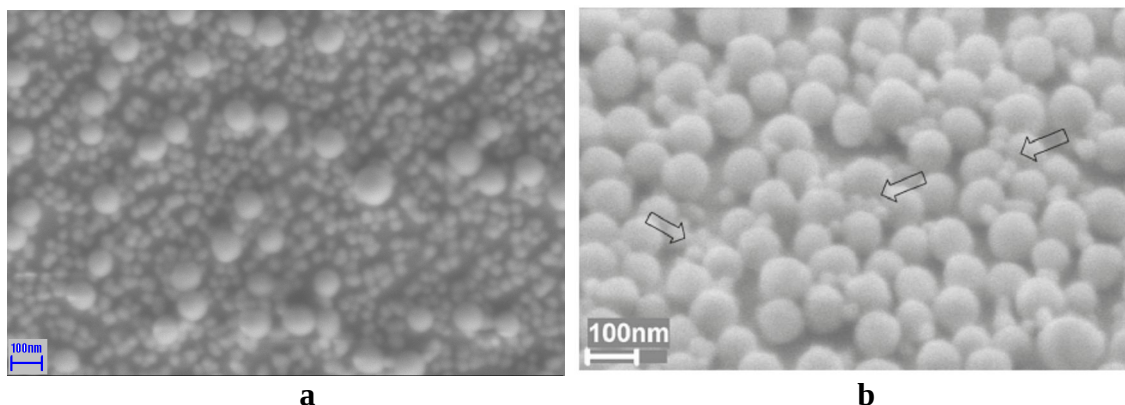
Az inhomogenitást jellemző g paraméterek mind a két táblázatban a kisebb részecskék többsége esetén a réteg külseje felé csökkenő törésmutatót jeleznek, ami a 100. a) ábra szerinti elrendeződést valószínűsíti. A másik két összetételnél az inhomogenitást jellemző tényező értéke nagyobb egynél, ez pedig a 100. b) ábra szerinti szerkezetre utal.



100. ábra: A különböző méretű részecskék lehetséges elrendeződése az optikai vizsgálatok szerint. Ha a kisebb méretű részecskék számaránya nagy, akkor a hordozótól kifelé haladva csökken a törésmutató (a). Ha a kisebb részecskék számaránya alacsony, akkor kifelé haladva a törésmutató nő.

37 és 100 nm-es szemcsék összetett LB-filmjeiről készült SEM-felvételeket a 101. ábrán mutatok be. A felvételek tanúsága szerint a részecskék nem szeparálódnak méretük szerint, keveredésük véletlenszerű. Látható, hogy a kisebb részecskék – relatíve jóval nagyobb számaránya (borítottság: 4:1) esetén – a hordozó felületén találhatók (101. a) ábra).

Fordított aránynál (1:4) azonban, az egyes esetekben nyilakkal is jelzett kisebb szemcsék a nagyobbak felső részéhez tapadnak (101. b) ábra). Ezek a felvételek megerősítik az optikai vizsgálatok eredményeit. Az összetétel függés magyarázata viszonylag egyszerű módon vázolható. Tudjuk, hogy különböző méretű részecskék Langmuir-filmjeiben, a közel azonos nedvesíthetőségű gömbök közül a kisebbek tömegközéppontja magasabban van, mint a nagyobbaké (l. az 59. ábrát). Ez a helyzet konzerválódik filmhúzás közben, a kisebb részecskék relatíve alacsonyabb számarányánál. A kisebb részecskék összefüggő rétege azonban (ha sok van belőlük) filmhúzás közben „behorpad”, és áttapad a hordozó felületére [197].

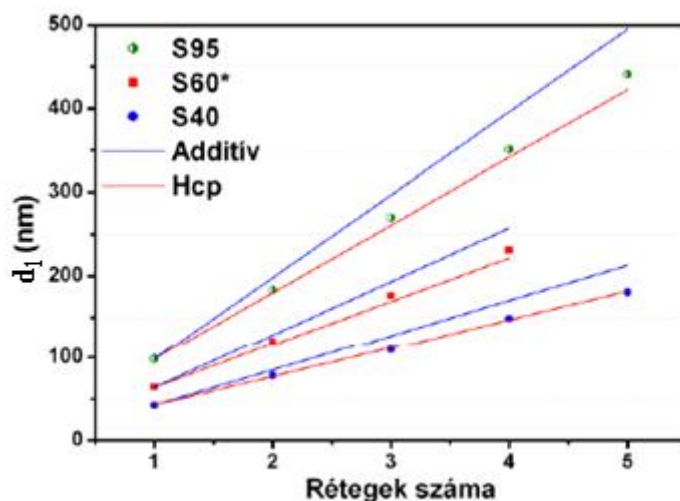


101. ábra: 37 és 100 nm-es részecskékből felépülő összetett LB-filmek SEM-felvételei. a) a kisebb részecskék számaránya nagyobb (4:1 borítottság), ill. b) a kisebb részecskék számaránya kisebb (1:4 borítottság). Néhány esetben nyilak jelzik a kisebb részecskék nagyobbakhoz való tapadását.

5.3.1.2.2 Többrétegű szilika LB-filmek spektroszkópai vizsgálata

Azonos méretű részecskékből felépített (egynemű) szilika bevonatok:

Az 102. ábrán kvarc hordozón létrehozott, többrétegű filmek filmvastagság értékeit mutatom be a filmet alkotó rétegek számának függvényében.



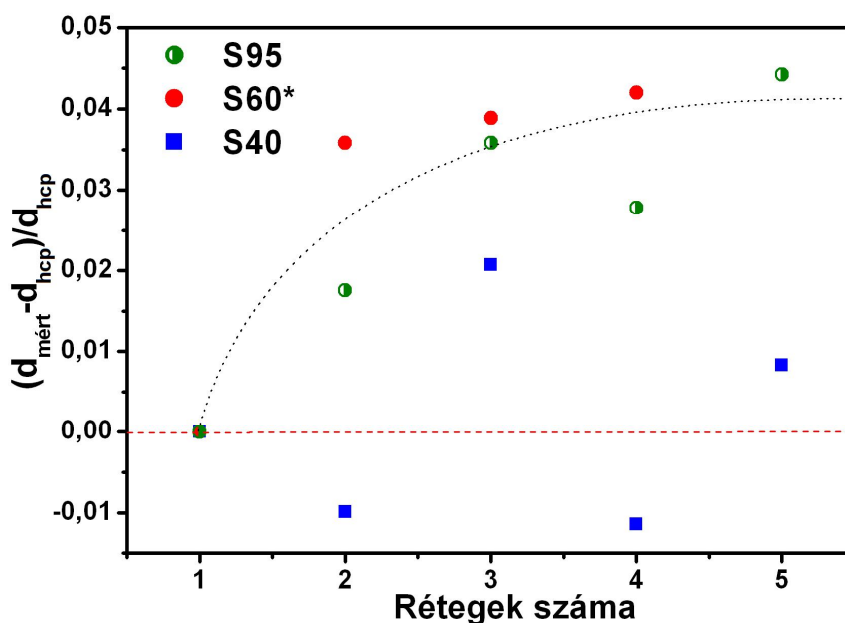
102. ábra: 40 nm-es (S40), 60 nm-es (S60), ill. kb. 95 nm-es (S95) minták többrétegű filmjeinek vastagsága (d_1) a rétegek számának függvényében.

Az ábrákon a meghatározott filmvastagságok mellett két elméleti filmvastagságot is feltüntettünk folytonos vonallal. A nagyobb értékek esetén (kék vonal) feltételeztük, hogy a filmvastagság (d_l) az egyrétegű film vastagságának (d_{mono}) és a rétegek számának szorzata: $d_l = s \cdot d_{mono}$, ahol s a rétegek száma. A kisebb értékeket (piros vonal) hcp szerkezetet feltételezve kaptuk (d_{hcp}), a monoréteg vastagságából, mint részecskeátmérőből kiindulva:

$$d_{hcp} = d_{mono} + (s-1) \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot d_{mono}, \quad (43)$$

A valóságos (mért) értékek e két szélső esetben számított függvény értékei között vannak, ami az egymásra helyezett rétegek bizonyos mértékű tömörödésére utal. A filmvastagság ilyenfajta függését a rétegszámtól számítógépes szimulációk is megerősítik [33]. A filmvastagságnak a rétegszámmal egyre növekvő eltérése a hcp (hexagonálisan szoros) vagy fcc (lapcentrált köbös) illeszkedéstől (ami az S95 mintáknál a legszembetűnőbb), a részecskepozíciók egyre nagyobb szórásával magyarázható. (l. később a szimulációs eredményeket is).

A többrétegű LB-filmek szerkezetéről személetes információt ad, ha a filmvastagságok relatív eltérését a hexagonális szoros szerkezetnek megfelelő értéktől $\left(\frac{d_{mért} - d_{hcp}}{d_{hcp}} \right)$ a rétegek számának függvényében ábrázoljuk. Ezt az 103. ábrán mutatom be a 40, 60, ill. 95 nm-es részecskékből felépített LB-filmek esetén. A nagyobb méretű részecskék LB-filmjeinél a relatív eltérés a kezdeti növekedés után telítésbe hajlik. Ez összhangban van a később tárgyalt szimuláció eredményeivel, melyek a részecskepozíciók szórásának telítésbe hajlását prognosztizálják az 5-6. rétegtől [33]. A legkisebb, 40 nm-es részecskék filmjei esetén ugyanakkor ilyen tendencia nem figyelhető meg.



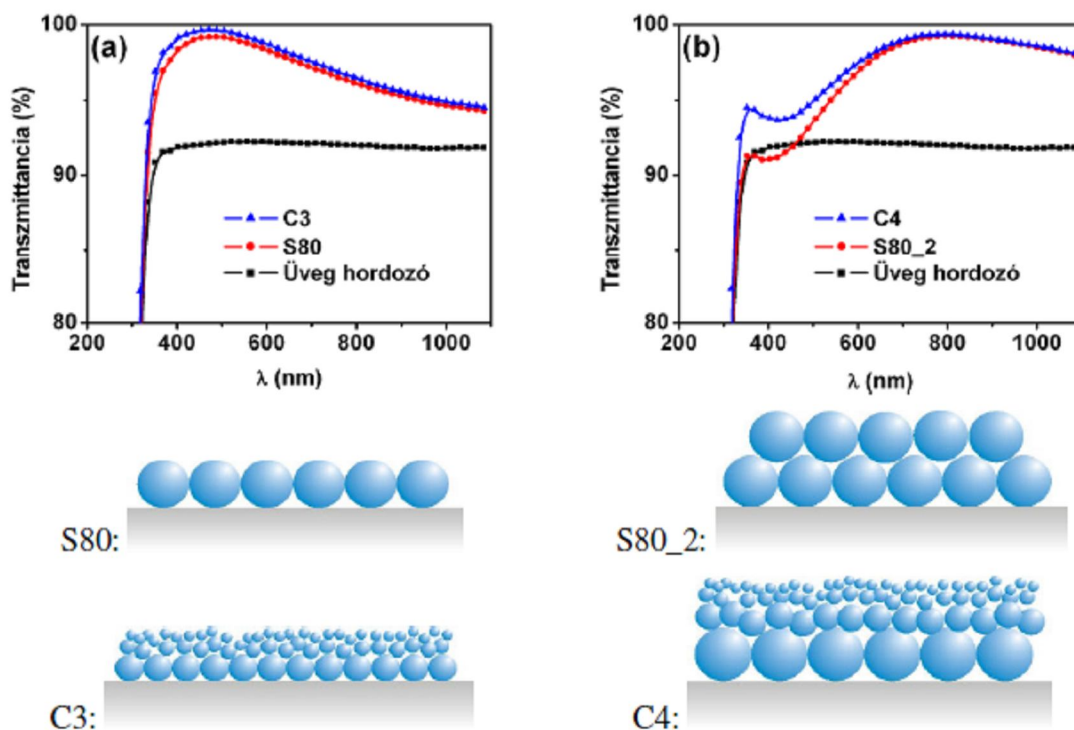
103. ábra: 40, 60, ill. 95 nm-es szilika minták többrétegű filmjeinek relatív filmvastagság, $(d_{mért} - d_{hcp})/d_{hcp}$, eltérése az ideálistól a rétegek számának függvényében. $d_{mért}$: mért rétegvastagság, d_{hcp} : a hcp illeszkedésnek megfelelő rétegvastagság.

A többrétegű szilika filmek számított törésmutató értékei az 1,20 és 1,28 közötti tartományban voltak [71].

Különböző vastagságú, egymű rétegekből felépített (összetett) szilika bevonatok

Az LB-filmek kisléptékű szerkezetének köszönhető, hogy a rétegek effektív törésmutatója kvarc vagy üveghordozó esetén közel van az antireflexiós hatás szempontjából ideálshoz, ezért a transzmittancia maximum további növelése korlátokba ütközik. Ha sikerül ugyanakkor egy törésmutató profil létrehozása a filmen belül oly módon, hogy a hordozóhoz közel optikailag sűrűbb a film, az antireflexiós hullámhossztartomány kiszélesíthető.

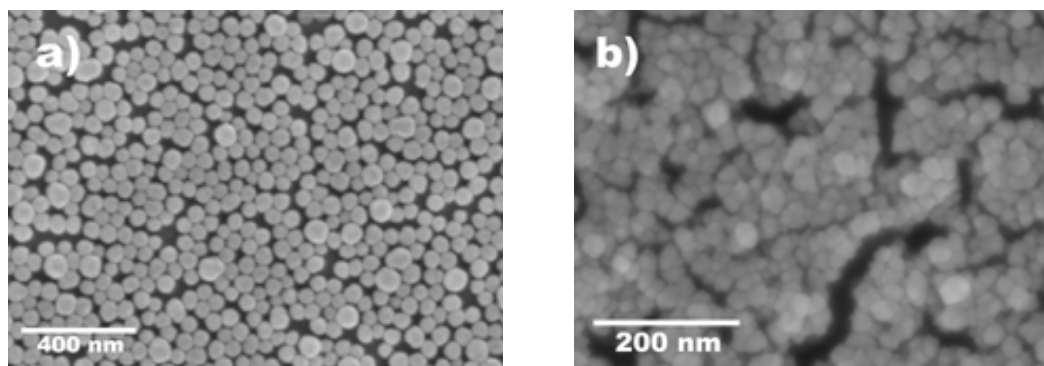
Ennek érdekében összetett LB-filmeket hoztunk létre [198], melyekben egyre csökkenő méretű részecskéket felhasználva építettük fel a többrétegű filmet (egy-egy rétegben a részecskék mérete a szórás figyelembevételével megegyezik). Felvettük a minták transzmittancia spektrumát, és összehasonlítottuk olyan egymű bevonatok spektrumaival, amelyek vastagsága közelítőleg megegyezett a komplex filmekével. Az eredményeket a 104. ábrán mutatom be.



104. ábra: Egymű és összetett filmek transzmittancia vs. hullámhossz (λ) függvényei. A jelölések magyarázata: S80 – kb. 80 nm-es szilika szemcsék monorétegű bevonata; S80_2 – kb. 80 nm-es szilika szemcsék kétrétegű bevonata; C3: 50, 25 és 20 nm-es részecskék rétegeiből felépülő három rétegű film; C4: 80, 50, 25 és 20 nm-es részecskék rétegeiből felépülő négy rétegű film. A spektrumok alatt az együtt ábrázolt filmek felépítését szemléltető szerkezet látható. A hordozó fényáteresztését is feltüntettük az ábrán.

Az ábrák alatt a vizsgált minták szerkezetét jellemző sematikus rajzok is láthatók. A C4 minta esetében rövidebb hullámhosszknál a C4 minta transzmittanciája jóval meghaladja az egymű LB-film fényáteresztését. Ennek fő oka lehet a filmszerkezettel összefüggő (a hordozótól kifelé csökkenő) törésmutató-gradiens [162, 199]. Erre utal az is, hogy a C4 minta filmjének transzmittancia függvénye még annak minimumában is a hordozóé felett halad. A

filmekről készült SEM-felvételek tanúsága szerint (105. a és b ábrák) a film külső oldalán elhelyezkedő kisebb részecskék filmje részben követi az alatta elhelyezkedő réteg topográfiáját.



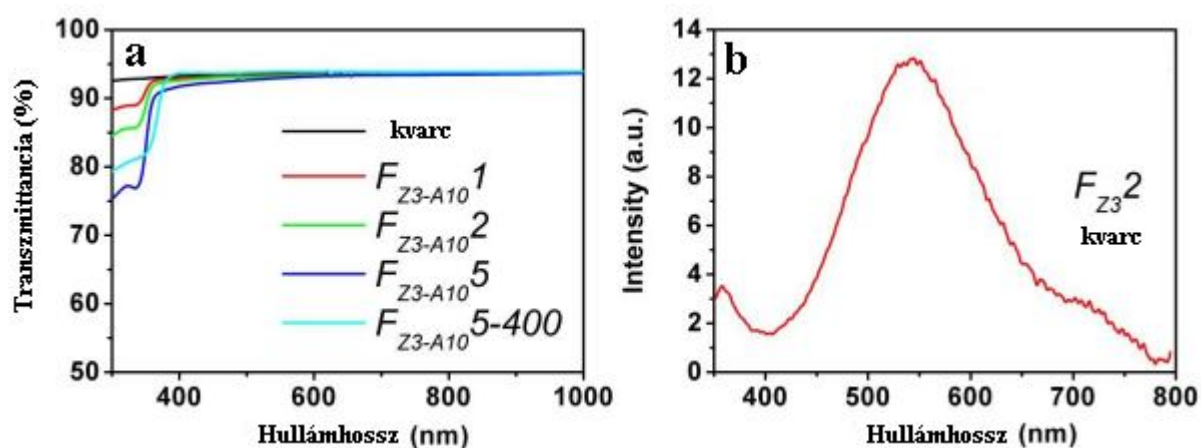
105. ábra: S80 (a), ill. C3 (b) minták LB-filmjeinek SEM-felvételei. S80 – kb. 80 nm-es szilika szemcsék monorétegű bevonata; C3: 50, 25 és 20 nm-es részecskék rétegeiből felépülő háromrétegű film.

Ennek következtében a film felszíne jóval kevésbé definiált, másfelől a külső régióban kisebb a részecskék térfogati hányada. A 105. b ábrán látható a film „töredezettsége” is. Mivel a hibahelyeknél egészen a hordozóig „lelátni”, a csatornák feltehetően a film száradása következtében fellépő immerzió típusú kapilláris erők nyomán jöttek létre [35]. A komplex filmek esetében tapasztalt fényáteresztés növekedés másik lehetséges oka lehet, hogy csökkent a bevonatok szórása a kisebb részecskék felületi jelenléte miatt.

5.3.1.3 ZnO részecskék egynemű és összetett LB-filmjei: spektroszkópiai vizsgálatok

5.3.1.3.1 Egynemű ZnO LB-filmek

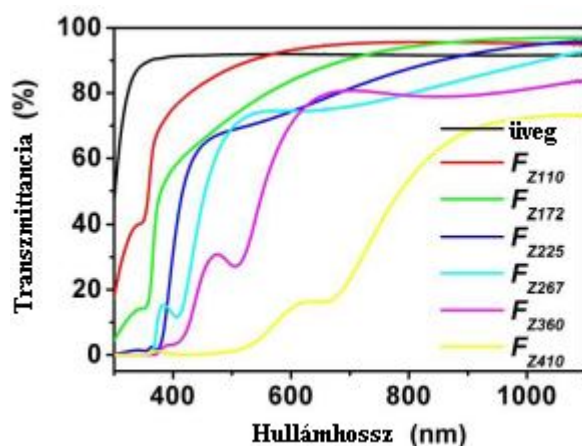
Az általunk előállított legkisebb (3-5 nm-es) ZnO szemcsék 10%-nyi arachinsavval (a ZnO tömegére vonatkoztatva) képzett LB-filmjeinek transzmittancia spektrumait a 106. a) ábrán mutatom be.



106. ábra: a) 3-5 nm-es ZnO szemcsék (Z3) egy- és többretegű (1, 2 és 5) LB-filmjeinek (F) transzmittanciája a hullámhossz függvényében. Az LB-filmek a ZnO tömegére vonatkoztatva 10%-nyi arachinsavat tartalmaznak. Egyiküket ($F_{Z3-A10}5-400$) 400 °C-os hőkezelést követően is lemértük. b) 3-5 nm-es ZnO szemcsék LB-filmjének fluoreszcencia spektruma: emittált fény inyenitása (gerjesztési hullámhossz: 266 nm)

A spektrumok csak a legrövidebb hullámhosszknál térnek el a hordozó spektrumától, 400 nm alatt markánsan megjelenik a ZnO abszorpciója. Az abszorpciós spektrumokból (itt nincsenek feltüntetve) meghatároztuk az LB-filmet felépítő részecskék tiltott sáv energiáját (l. a 20-as összefüggést). Ezek értéke ($3,50 \pm 0,02$ eV) jelentősen magasabb volt, mint a ZnO makroszkopikus tömbfázisára jellemző érték (3,35 eV), azaz a részecskék megőrizték méretkvantált tulajdonságaikat LB-filmjükben is. Mintegy 400 °C-os, levegőben megvalósított hőkezelésüket követően azonban ez az érték már nem tért el a makroszkopikus fázisokra jellemző értéktől. Arra gondolhatunk, hogy a nanokristallitok közé ékelődő arachinsav molekulák eloxidálódnak, és a részecskék elektromos kölcsönhatásba kerülhetnek egymással, ami a méretkvantált hatások megszűnéséhez vezet. A 106. b) ábrán a 3-5 nm-es részecskék kétrétegű LB-filmjének emittált fluoreszcenciás intenzitását láthatjuk a hullámhossz függvényében. Ahogy a részecskék szoljai esetében is erős csúcsot kapunk 550 nm környezetében (zöld emisszió), amely az elektronoknak a felületi hibahelyeken történő rekombinációjának felel meg, és jelentős felületek, azaz kicsiny részecskék jelenlétére utal. 360 nm környezetében a méretkvantált nanokristallitok jelenlétére utaló kisebb csúcsot látunk, ami összhangban van az abszorpciós vizsgálatok eredményeivel. A spektrumok – interferencia híján – a tárgyalt modellekkel nem analizálhatók, így optikai spektroszkópiai vizsgálatból filmvastagságot és törésmutatót nem tudtunk meghatározni (l. később a SAR-vizsgálatokat).

A viszonylag nagyméretű ZnO-szemcsék egynemű LB-filmjei szórják a fényt, így spektroszkópiai vizsgálatuk, ill. az eredmények analízise nehézségekbe ütközik. Nem állt rendelkezésünkre ugyanis olyan modell, amely a szórási jelenséggel számol (jellemző spektrumaikat a 107. ábrán mutatom be). Ezek fényáteresztése – különösen rövidebb hullámhosszknál – igen kismértékű (látszólagos abszorbancia).



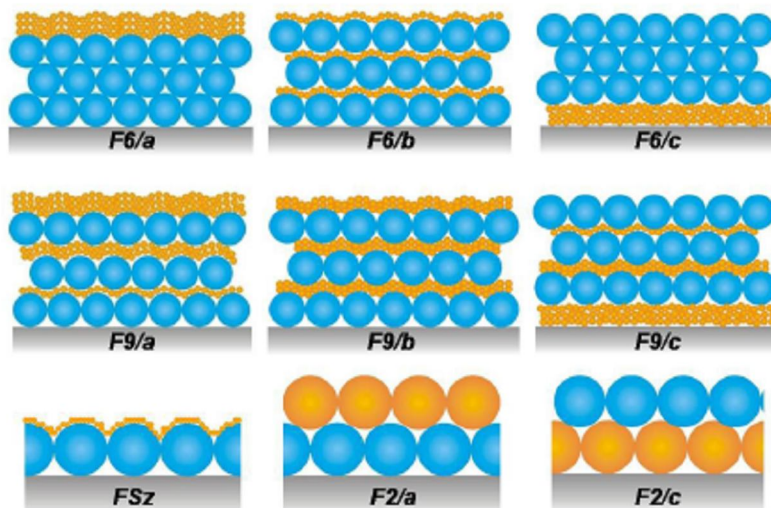
107. ábra: Viszonylag nagyméretű ZnO részecskék monorétegű LB-filmjeinek transzmittancia spektrumai. (A minták jelölésében szereplő számok a részecskék átlagméretét mutatják.)

5.3.1.3.2 Összetett ZnO LB-filmek

ZnO és szilika részecskékből képezett, összetett LB-filmeket azért állítottuk elő, mert ötvözni kívántuk a szilika részecskék bevonatainak fényáteresztést növelő hatását a ZnO szemcsék fotokatalitikus tulajdonságaival, azaz multifunkcionális bevonatok előállítását határoztuk el.

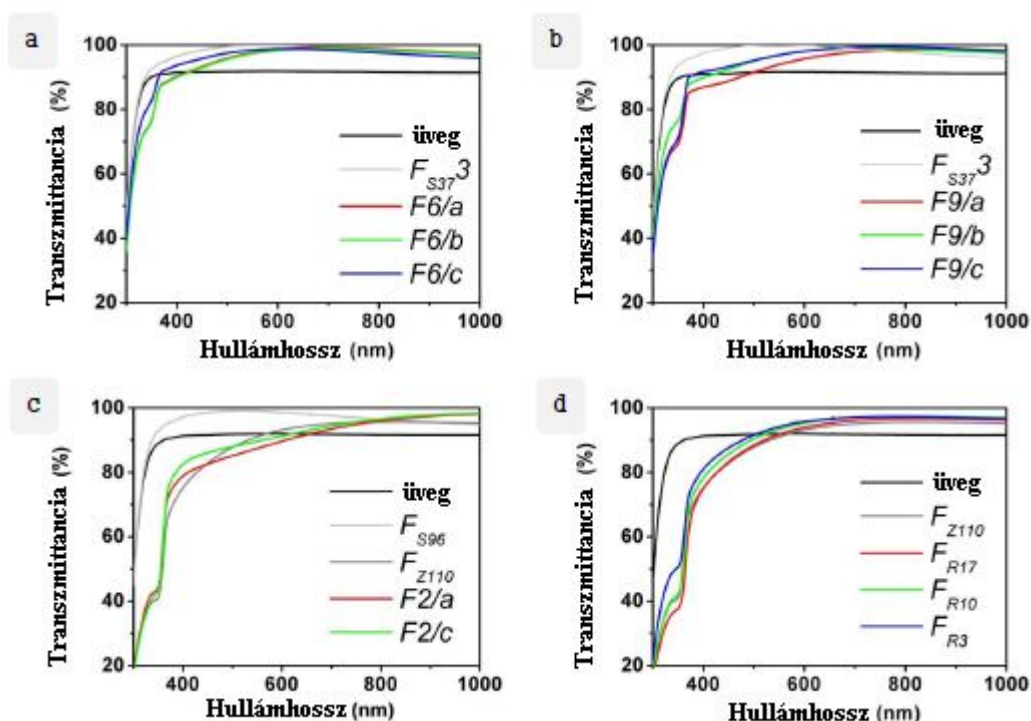
Összetett LB-filmeket így a legkisebb, 3-5 nm-es és a 110 nm-es ZnO részecskék felhasználásával preparáltunk [200]. A 108. ábrán többrétegű, összetett LB-bevonatoknak a

sematikus szerkezetét mutatom be. Ezek jelentős részét optikai spektroszkópai módszerrel tanulmányoztuk (kék színnel a szilika /37 nm/, sárgával a ZnO /3-5 nm/ részecskéket jelöltük).



108. ábra: Összetett bevonatok sematikus szerkezetét feltüntető képek (kék színnel a szilika /37 nm/, sárgával a ZnO /3-5 nm/ részecskéket jelöltük). F: film; **F6/a**, **F6/b** és **F6/c**: hátrétegű LB-filmek. **F9/a**, **F9/b** és **F9/c**: kilencrétegű LB-filmek. **FSz**: Kétrétegű összetett film: felül 1 réteg ZnO (3-5 nm) és alatta 1 réteg szilika (96 nm). **F2/a** és **F2/c**: kétrétegű LB-film 110 nm-es ZnO és 96 nm-es szilika részecskékből.

A 109. ábrán mutatom be a ZnO-alapú LB-filmekre kapott transzmittancia spektrumokat.



109. ábra: ZnO-alapú összetett LB-filmek transzmittancia spektrumai. Itt csak a 108. ábrán nem látható jelöléseket magyarázom: F_{S37}^3 : háromrétegű LB-film 37 nm-es szilika részecskékből. F_{S96} : egyrétegű LB-film 96 nm-es szilika részecskékből. F_{Z110} : egyrétegű LB-film 110 nm-es ZnO részecskékből. F_{R17} , F_{R10} és F_{R3} : monorétegű, összetett LB-filmek (96 ± 13 nm-es szilika és 110 ± 16 nm-es ZnO részecskékből). Az összetétel ellenőrizhető a 92. a ábrán.

Minden esetben létezik olyan hullámhossz tartomány, amelyben a ZnO-alapú bevonatok növelik az üveghordozó fényáteresztését. A hat- és kilencrétegű bevonatok fényáteresztése számottevő marad különösen a nagyobb hullámhosszak tartományában. Ezekben az esetekben az egymű rétegek sorrendje a filmben nem elhanyagolható mértékben befolyásolja a bevonatok fényáteresztését, azaz a fényáteresztés finomhangolása még azonos összetételű bevonatok esetében is csak a szerkezet megfelelő kialakításával kivitelezhető. Az egymű ZnO-bevonat fényáteresztése is jelentősen meghaladja a hordozóét, és ezen nem sokat javít az összetett bevonatok szilika tartalma. A ZnO-bevonat fényáteresztést javító hatása a részecskék porozitásával magyarázható (43%, l. a 8. táblázatban). Emiatt alacsony az egyedi részecskék és így rétegük törésmutatója is, ami indokolja a megnövekedett fényáteresztést. (Az egyedi részecskék törésmutatója SAR-vizsgálatokból: 1,486, l. a 15. táblázatban). Minden ZnO-alapú spektrumban, rövidebb hullámhosszaknál (360 nm körül) jól látható a ZnO abszorbanciája. Az egymű rétegekből felépülő bevonatok transzmittancia spektrumait inhomogén optikai modell szerint értékeltük [162]. Az eredmények (a bevonat vastagsága, effektív törésmutatója, az optikai inhomogenitást jellemző g paraméter, valamint az illesztés jóságát mutató négyzetes paraméter) a 21. táblázatban láthatók.

21. táblázat: a 109. ábrán szereplő, egymű rétegekből felépülő bevonatok értékelése inhomogén optikai modell szerint: átlagos filmvastagság (d_l), a film effektív törésmutatója (n_{eff}), optikai inhomogenitást jellemző paraméter (g) és az illesztés hibáját jellemző paraméter (χ^2). A bevonat minták (F) jelölésében szereplő számok az egymű rétegek számát mutatják, a-tól c irányban egyre nagyobb lesz a ZnO töménysége a réteg hordozó felőli oldalán.

Minta	d_l (nm)	n_{eff}	g	$\chi^2 (10^{-7})$
F6/a	116	1,300	1,104	6,7
F6/b	119	1,329	1,054	2,3
F6/c	115	1,341	1,006	2,8
F9/a	132	1,346	1,061	1,1
F9/b	127	1,344	1,034	1,8
F9/c	145	1,311	1,001	0,5
F2/a	165	1,371	1,057	1,1
F2/c	175	1,356	1,044	0,5

A számított filmvastagságok ésszerűnek tűnnek, és a korábbi tapasztalatokkal egybehangzóan arra utalnak, hogy egy réteghez tartozó részecskék többé-kevésbé „beleülnek” az előző réteg részecskéi közötti hézagokba. Ezért csak 170 nm körüli a kétrétegű bevonatok vastagsága. A ZnO-alapú, összetett bevonatok törésmutatói valamivel nagyobbak az egymű és többé-kevésbé szilika filmekre számított értékeknél. Ez a nagyobb törésmutatójú ZnO jelenlétére utal. A g paraméterek soha nem kisebbek egy egésznél, de hat- és kilencrétegű filmek esetében értékeik megfelelnek annak a várakozásnak, hogy az a) jelű bevonatokban a ZnO töménysége a hordozó felszínétől kifelé haladva nő. Az illesztés jóságát tükröző négyzetes paraméter 10^{-7} -es értékei spektroszkópiai vizsgálatok esetén a várakozásoknak megfelelőek.

5.3.1.4 Egyenmő LB-filmek vizsgálata pásztázó szögű reflektometriával

A 110. ábrán (kb. 40, 60 és 95 nm-es) szilika részecskék szilícium hordozón létesített LB-filmjeinek reflektancia függvényeit mutatom be (a). A hordozó görbéjével adott metszéspontból (a bevonat Brewster-szöge, θ_B) becsültük a monorétegű bevonat törésmutatóját ($n_t = \tan \theta_B$), amit kezdeti paraméterként használtunk a homogén optikai modell szerinti illesztésnél [166]. Az illesztésből meghatározott filmvastagság, ill. törésmutató értékeket a 22. táblázatban sorolom fel.

22. táblázat: Szilícium hordozón létrehozott, monorétegű szilika filmek vastagsága (d_i), törésmutatója (n_{eff}), és az ebből meghatározott r-r távolság (H). A minták jelölésében szereplő számok a részecskék közelítő méretét mutatják

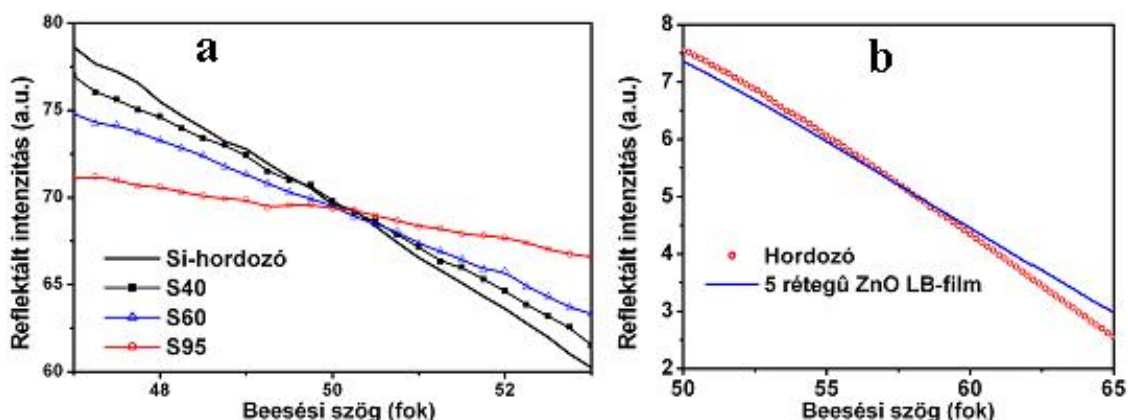
Minta	n_{eff} (SAR)	d_{SAR} (nm)	H_{SAR} (nm)	$d_{ellipszo}$ (nm)	$H_{ellipszo}^{\dagger}$ (nm)	H_{izot} (nm)
S40	1,1933	42	5	40	2	4-6
S60*	1,1852	71	11	61	7	4-7
S95	1,2393	96	2	93	9	5-8

[†] ellipszometriás mérésekből meghatározott porozitásból számolt értékek ideális filmet (monodiszperz részecskék, hcp szerkezet) feltételezve [160].

A szilíciumhordozós mintákat spektroszkópai ellipszométerrel is megvizsgáltuk, aminek eredményeit szintén itt tüntetem fel. A számított filmvastagságok (d_{SAR}) kielégítő egyezést mutatnak a TEM-vizsgálatokból kapott részecskeátmérőkkel. A SAR-ral kapott effektív törésmutatók alacsonyabbak, mint amit a spektroszkópai mérésekből kaptunk, így lehetséges a r-r távolságok becslése a törésmutatóból, melyet szintén ebben a táblázatban adtam meg (H_{SAR}). Ugyanezen minták ellipszometriás mérései hasonló eredményt szolgáltatnak [160] a r-r távolságokra ($H_{ellipszo}$), és mint látható a részecskemérettel növekvő tendenciát mutatnak.

Pásztázó szögű reflektometriai módszerrel 3-5 nm-es ZnO részecskékből felépülő LB-filmeket is tanulmányoztunk (ugyancsak szilícium hordozón). Az ötrétegű, 10%-nyi arachinsavat tartalmazó LB-filmre kapott reflektancia görbét a 110. ábrán (b) mutatom be. A görbét az előzővel teljesen azonos módon értékeltük. Az LB-filmekből az arachinsav-tartalmat 400 °C-os, 3 órás hőkezeléssel eltávolítottuk, és újra meghatároztuk a filmek vastagságát és törésmutatóját. A hőkezelés előtti és utáni értékeket a 23. táblázatban mutatom be. A film vastagsága hőkezelés előtt (~21 nm) valamelyest meghaladja az egyedi részecskék mérete alapján becsülhető értéket (max. 18,5 nm). Ez feltehetően a filmben jelenlévő arachinsavnak tulajdonítható. A molekula jelenléte nem csak sztérikus hatásán keresztül befolyásolhatja a filmvastagságot. Ugyanis növelheti a részecskék Langmuir-filmjének kohezivitását, így az egymásra helyezett rétegek kevésbé tömörödnek (l. a ZnO részecskék és arachinsav molekulák együttes terítésével kapott kohezív Langmuir-filmeket, 5.2.8.3.2 fejezet). Mivel a film arachinsav térkitöltése nem számolható pontosan, erre a filmre nem határoztunk meg porozitást a törésmutatóból. A hőkezelés hatására a film törésmutatója jelentősen csökken, ami az arachinsav eltávolítását jelzi a filmből. A filmvastagság csökkenése

a részecskék átrendeződésére utalhat, ám a film még a hőkezelést követően is szignifikáns porozitással rendelkezik.



110. ábra: Egynemű LB-filmek reflektancia függvényei. a) ca. 40, 60 és 95 nm-es szilika részecskék monorétegű filmjeinek reflektált intenzitása a beesési szög függvényében. b) 3,7 nm átmérőjű ZnO nanorészecskékből létrehozott ötrétegű LB-film, valamint a szilícium hordozó reflexiója a beesési szög függvényében.

23. táblázat: Szilícium hordozón létrehozott ötrétegű ZnO LB-filmek vastagsága (d_l), törésmutatója (n_{eff}) hőkezelés előtt és után, valamint porozitása a hőkezelést (400 °C, 3 h) követően. (A ZnO részecskék átlagmérete 3,7 nm.)

5 rétegű ZnO LB-film	n_{eff}	d_l (nm)	porozitás
Hőkezelés előtt	$1,601 \pm 0,020$	$20,7 \pm 0,5$	-
Hőkezelés után	1,433	14	49,3

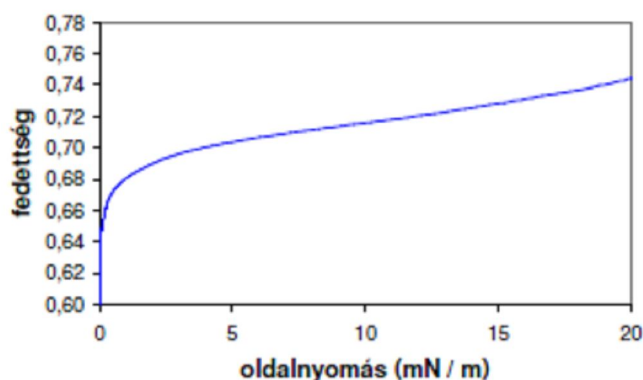
Újabban transzparens hordozókon is alkalmazzuk a pásztázó reflektometriai módszert figyelembe véve mindkét oldal (bevonat) reflexióját. Újabbkori vizsgálataink azt mutatják, hogy az eljárás ultravékony, hordozós bevonatok minősítésére (kb. 100 nm-es filmvastagság értékek alatt) a legalkalmasabb [159].

5.3.2 Részecskés Langmuir-Blodgett filmek szerkezetének számítógépes modellezése

5.3.2.1 A borítottság és az oldalnyomás kapcsolata részecskés Langmuir-filmekben

Az LB-filmek szerkezete függ attól, hogy milyen oldalnyomáson húzták a réteget. A filmmérleges kísérletek 3D modelljének egyik közvetlen haszna, hogy megmutatja a Langmuir-film oldalnyomása és a folyadékfelszín fedettsége (borítottsága) közötti függvénykapcsolatot. A 111. ábrán 44 nm-es Stöber-szilika részecskék adatai alapján szimulált fedettség vs. oldalnyomás függvényt mutatok be (és a továbbiakban ez képezi a szimulációk alapját). Ez a függvénykapcsolat a valós Π -A izotermákból is meghatározható. A szimuláció abban az esetben nyújt hathatós segítséget, ha tervezni kell a fedettséget. A program segítségével "szimulációs előkísérletek" végezhetők, azaz megkereshető az a

méreteloszlás-oldalnyomás adatpár, aminél az LB-filmet húzva a kívánt fedettség érhető el a hordozón (feltéve, ha a Langmuir-film szerkezete megmarad).

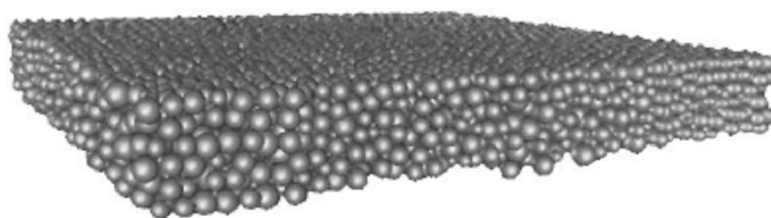


111. ábra: A fedettség (borítottság) és az oldalnyomás kapcsolata 44 nm-es Stöber-szilika részecskék adataival szimulálva.

A fedettség hangolható a méreteloszlás polarizáltságának változtatásával, hiszen a nagyobb részecskék közé beférhetnek a kisebbek. A szimuláció ráadásul a kialakítandó réteg szerkezetéről is informál. A valós kísérletek során a kívánt méreteloszlás beállítható különböző átmérőjű részecskéket tartalmazó szolok megfelelő arányú keverésével, mint a amire mutattam is példát bidiszperz részecskék bevonatainak előállítása során.

5.3.2.2 Többrétegű filmek szerkezete és vastagsága

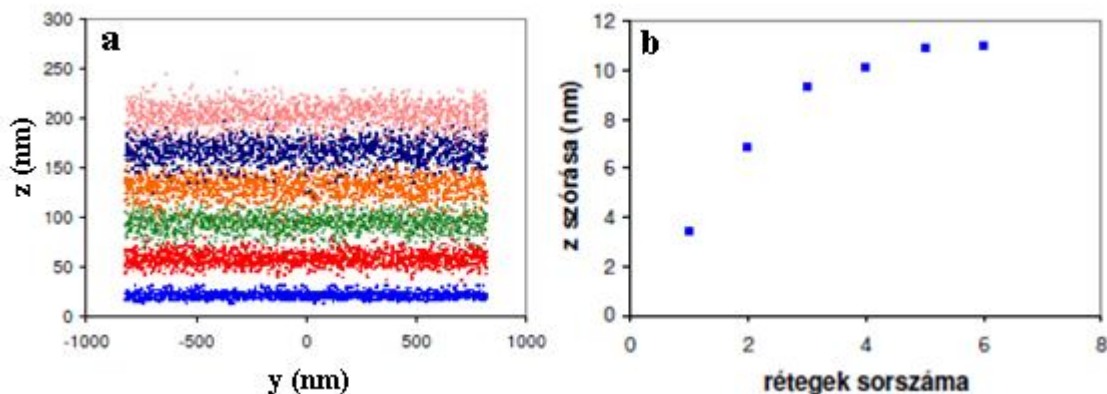
A korábban már ismertetett kísérleti vizsgálatok szerint a részecskék között a filmhúzás idején néhány nm vastag lioszféra található, mely gátja a szoros illeszkedés megvalósulásának. A részecskék nem elhanyagolható mértékű polidiszperzitása pedig nem teszi lehetővé a részecskék hexagonális elrendeződését monorétegű filmjeikben. Ezek együttese azután jelentős hatást gyakorol a többrétegű LB-filmek szerkezetére és vastagságára. A számítógépes LB-modell ezeknek a tökéletlenségeknek a multirétegek szerkezetére gyakorolt hatásáról tud számot adni. Hatrétegű részecskés LB-film szimulációs képét mutatom be a 112. ábrán. A filmet 10 mN/m oldalnyomású Langmuir-filmekből alakítottuk ki.



112. ábra: Részecskés LB-film oldalnézeti képe (számítógépes kísérlet). A filmet 6 darab 10 mN/m oldalnyomású Langmuir-filmből alakítottuk ki (44 nm-es részecskék). [33]

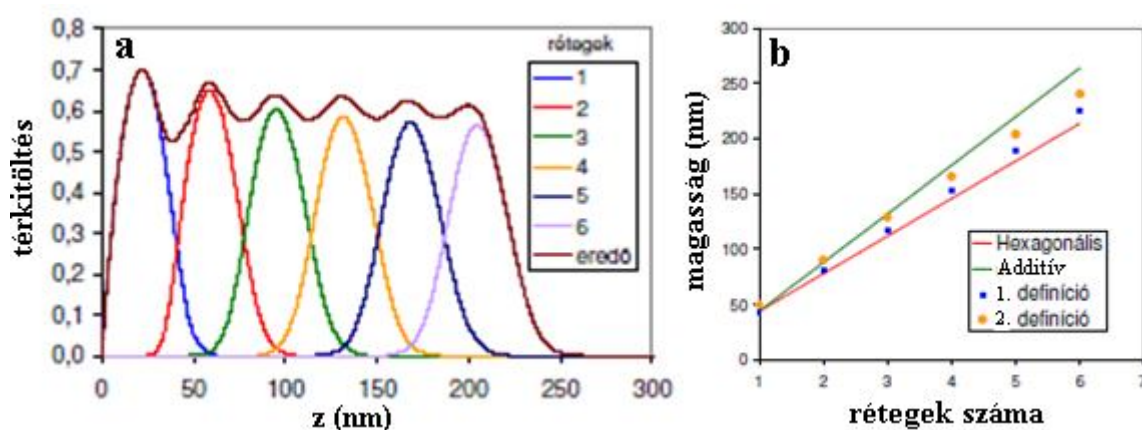
A 112. ábrán bemutatott LB-film szerkezetét az alábbiakban elemzem. A részecskéknek megfelelő gömbök középpontjainak magasságai a vízszintes pozíció függvényében a 113. a) ábrán láthatóak. A legalsó, közvetlenül a hordozón ülő (kék) réteg részecskéinek középpontjai néhány nanométer ráhagyással egy síkban vannak, szórásuk megegyezik a méreteloszlás szórásának felével. A következő rétegek egyre vastagabbak, ugyanis azok

részecskéinek lehetőségük van az alatta levő réteg hézagaiba beesni. A magasságeloszlások szórásait a 113. b) ábrán ábrázoltam. Jól látható, hogy a szórás monoton nő, és 5-6 réteg után telítésbe hajlik. Ez teljesen összhangban van a spektroszkópiai vizsgálatok eredményeivel, amelyek a relatív filmvastagságnak az ideális (hcp) vastagságtól való eltérését jellemzik a húzott rétegek számának függvényében 60 és 95 nm-es részecskék esetén (103. ábra)



113. ábra: a) A többrétegű LB-filmet alkotó részecskék középpontjainak magassága (z) a vízszintes pozíció függvényében (y). Az egyes rétegeket alkotó részecskéket azonos, de a többi rétegtől eltérő színnel jelöltem. b) A baloldali ábrán bemutatott magasságeloszlások (z) szórása a rétegek számának függvényében.

A második réteg még jól elkülöníthető az elsőtől, csupán a legkisebb átmérőjű részecskék tudtak beesni a legnagyobbak közé. A magasabban fekvő rétegek viszont egyre nagyobb mértékben lapolnak át, az 113. a) ábra tanúsága szerint az 5. rétegből (sötétkék) már számos részecske került az alatta lévő (narancssárga) réteg szintjére. Az LB-modell eredményein alapuló optikai számítások és a gyakorlati alkalmazás szempontjából a többrétegű bevonatok egyik legfontosabb jellemzője a részecskék térkitöltése, valamint annak magasság szerinti változása. A 114. a) ábrán az egyes rétegek és a végső szerkezet térkitöltése látható a hordozótól mért távolság függvényében.



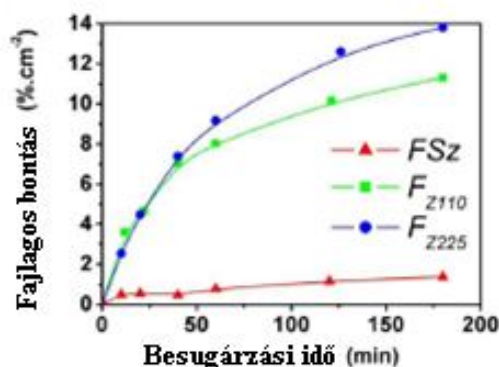
114. ábra: a) Az egyes rétegek és a végső szerkezet térkitöltése a magasság (z) függvényében. b) A szimulált LB-bevonatok vastagsága a legszorosabb illeszkedés esetén (hexagonális), a részecske átmérők átlagos értékeinek összegzése esetén (additív) és a vastagság eltérő értelmezései esetén (1. és 2. definíció, ismertetésüket 1. a szövegben).

Az eredő térkitöltésnek lokális maximumai vannak, és a maximumok értéke fokozatosan csökken. Itt is megfigyelhető a rétegek egyre jelentősebb átlapolása és a részecskék magasságának folyamatosan növekvő, de telítésbe hajló szórása. Tehát a modell szerint a

szimulált részecskékből a rétegszerkezet térfogatában átlagosan 60%-os térkitöltés érhető el folyamatosan csökkenő modulációval. Összehasonlítva a spektroszkópiai vizsgálatok eredményeivel a szimulált rétegvastagságokat, megállapítható, hogy az UV-látható spektroszkópiai módszer a filmvastagság 1. definíciójának megfelelő értékeket szolgáltatja.

5.3.3 Az előállított Langmuir-Blodgett-filmek fotokatalitikus tulajdonságai

A bevonatok öntisztító hatásának jellemzése céljából metilnarancs fotodegradációját tanulmányoztuk vizes oldataiban. Az anionos festékmolekulák várhatóan adszorbeálódni képesek a ZnO szemcsék pozitív elektromos töltésű felületén desztillált vízben készült oldataikból (a ZnO felület izoelektromos pontja a pH ~ 9-es értékénél található). Különböző méretű ZnO részecskékből felépülő LB-bevonatok hatását metilnarancs fotodegradációjára (fajlagos lebontás vs. besugárzási idő) a 115. ábrán mutatom be. A nagyméretű ZnO részecskékből felépülő LB-filmek lebontási kapacitása számottevően meghaladja a kisméretű szemcsék kapacitását. Az FSz minta ZnO tartalma (tömege) majdnem két nagyságrenddel kisebb, mint az F_{Z225} -ös mintáé, bár felülete nem sokkal kisebb annál. A bevonatok ZnO tartalmára (tömeg) és felületére vonatkozó, *tájékoztató jellegű* számításaink eredményét a 24. táblázatban tüntettem fel. Úgy látszik, hogy a fotodegradációs kapacításban a tömegnek jelentősebb szerepe van, mint a felületnek. Ez esetleg a kisebb részecskék fogyására, fotokorróziójára utalhat [201].

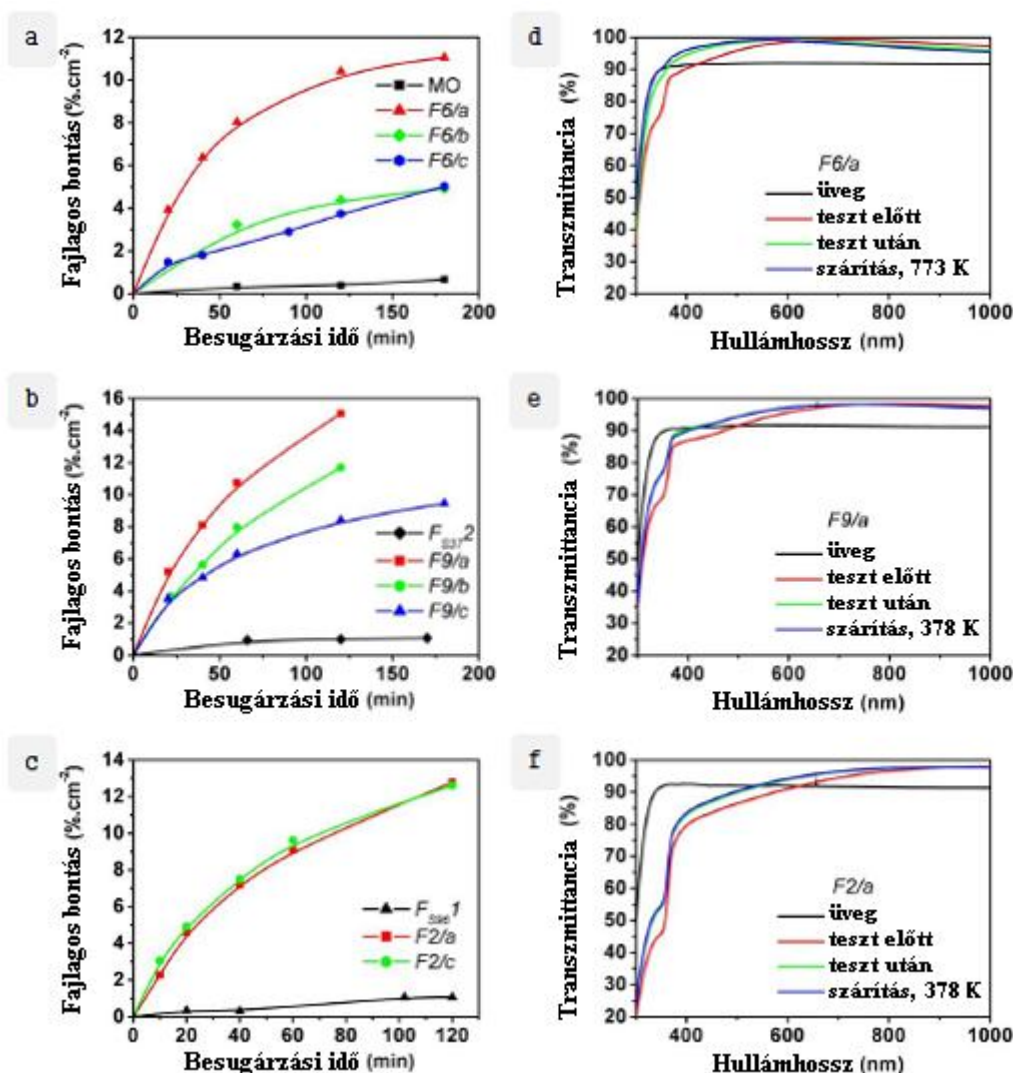


115. ábra: Metilnarancs fotodegradációját mutató grafikon. Vizes oldatának kezdeti koncentrációja: 5,5 mg/dm³. FSz: összetett LB-film (1 réteg 96 nm-es szilika részecskékből rajta 1 réteg a 3-5 nm-es ZnO szemcsékből). F_{Z110} és F_{Z225} : 110 és 225 nm-es ZnO részecskékből felépülő monorétegű LB-film. A fajlagos bontás számítása: bontási% osztva a bevonatok megvilágítás oldali átlagos területével (6,25 cm²).

24. táblázat: LB-filmek ZnO tartalma (tömege) és a ZnO részecskék felülete. A legkisebb részecskék méretét 3 nm-nek, szerkezetét tömörnék tekintettük. A nagyobbak (110 és 225 nm) felületét pedig a 172 nm-es részecskék BET felületéből, sűrűségüket pedig azok piknométeres vizsgálatából származtatuk.

Minta	ZnO tömege (kg)	ZnO felülete (cm ²)
FSz	$6,61 \times 10^{-10}$	2,36
F6/a-c	$2,0 \times 10^{-9}$	7,08
F9/a-c	$4,0 \times 10^{-9}$	14,16
F2/a-c, F_{Z110}	$1,2 \times 10^{-8}$	4,12
F_{Z225}	$2,45 \times 10^{-8}$	4,12

A 116. ábrán fotodegradációs kísérleti eredményeket és a fotokatalitikus hatású bevonatok transzmittancia spektrumait mutatom be a kísérletelk előtt és után, valamint különböző hőmérsékleten kivitelezett kondicionálásukat követően. A metilnarancs-oldat töménysége 5,5 mg/dm³.



116. ábra: Metilnarancs 5,5 mg/dm³ töménységű oldatában végzett fotodegradációs kísérletek eredményei (a, b és c) és a vizsgált bevonatok fotokatalitikus teszt előtt és után, valamint az ábrán jelzett hőmérsékletű kezelést követően felvett transzmittancia spektrumai (d, e és f). Vakpróba: csak a metilnarancs-oldat besugárzása (a, MO) és a metilnarancs-oldatba helyezett kétrétegű szilika bevonattal ellátott hordozó rendszerének besugárzása (b, F_{S37}2). A kétrétegű film 37 nm-es részecskékből épül fel. A fajlagos bontás számítása: bontási% osztva a bevonatok megvilágítás oldali átlagos területével (6,25 cm²).

A vakpróbák kísérletei (metilnarancs-oldat, ill. szilika részecskék kétrétegű LB-filmjét tartalmazó metilnarancs-oldat besugárzása) nem mutattak számottevő festék lebontást (116. a) és b) ábrák). Annál inkább hatékonyak voltak a 108. ábrán bemutatott 2-, 6- és 9-rétegű összetett LB-filmek (116. a), b) és c) ábrák). A hat- és kilencrétegű filmek esetén – nem meglepő módon – hatékonyabbak voltak azok, amelyek a ZnO-ot a bevonat oldali felület részében tartalmazták (F6/a és F9/a). A kétrétegű filmek esetén (F2/a és F2/c) ennek nem volt jelentősége: a nagyobb (96 nm-es) szilika szemcsék (nagyobb hézagok révén) nem „árnyékolják le” a ZnO-ot a c)-jelű filmekben. Az F6/a-jelű bevonatok hatékonysága jóval

nagyobb, mint a 115. ábrán bemutatott FSz filmeké. Ez a hatrétegű filmek belső ZnO rétegeinek szerepére és/vagy a nagyobb méretű és felületű szilika szemcséken (FSz) való „szórta” ZnO eloszlás jelentőségére utal. A 9-rétegű minták fajlagos bontási%-a mindig nagyobb a 6-rétegű minták megfelelő értékeinél (a- és b-jelű ábrák), melyet nyilvánvalóan a ZnO mennyiségének növekedése idéz elő. Ezekben az esetekben a ZnO-szemcsék felületének nagysága is meghatározó szerephez jut: a 9-rétegű minták degradációs hatása minden esetben jelentősebb, mint a kétrétegű, a ZnO-ot nagyobb tömegben tartalmazó mintáké (l. b- és c-jelű ábrákat, valamint a 24. táblázat adatait). A fotokatalitikus vizsgálat előtt meghatározott transzmittancia spektrumok egyértelműen jelzik az összetett filmek ZnO-tartalmát (abszorbancia 360 nm-es hullámhosszak környezetében). Általános tapasztalat, hogy a tesztet követően a ZnO előbb említett abszorbanciája mérséklődik, ami a ZnO szemcsék fotokorróziójára és részleges kioldódására utal. Ezzel összhangban a bevonatok fényáteresztése (a szilika viszonylagos feldúsulása, ill. a szilárd komponens térkitöltésének csökkenése következtében) nő (d, e és f). Továbbá az is látszik, hogy a folyamat megfordíthatatlan, mert a szárítás és a magasabb hőmérsékletű (500 °C-os) kezelés sem „állítja helyre” a spektrumot. Ez egyértelműen kitűnik a 25. táblázat adataiból. Az abszorpciós élnél mérhető %-os fényáteresztést tüntettem fel a szóban forgó rendszerekre a megfelelő vizsgálati fázisokat követően. A fotokatalitikus tesztet követő fényáteresztés növekedése, mint látható, elérheti a 10-14%-ot is.

25. táblázat: Összetett LB-filmek %-os transzmittancia-értékei az abszorpciós élnél (inflexiós pontban). 1. a fotokatalitikus teszt előtt, 2. a teszt (és szobahőmérsékleten történő szárítás) után, valamint 3. 105 °C-os szárítást, ill. 500 °C-os kondicionálást követően. A minták jelölését l. a 108. ábrán.

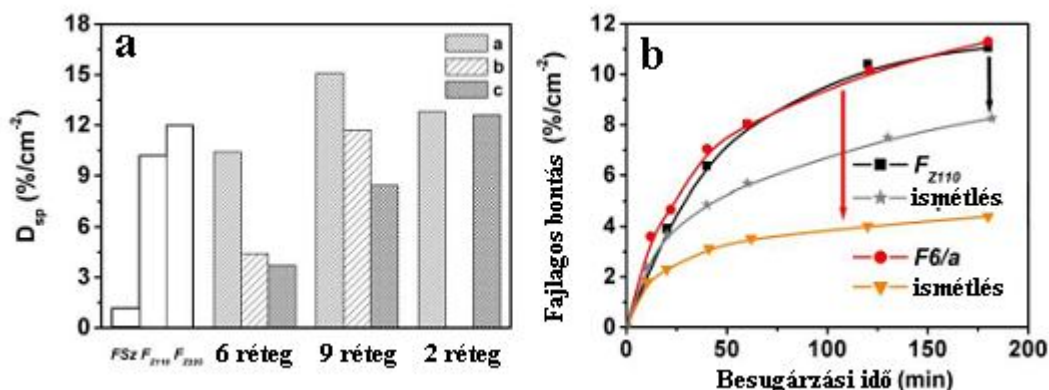
	F6/a	F6/b	F6/c	F9/a	F9/b	F9/c	F2/a	F2/c
1	74%	74%	81%	68%	75%	69%	45%	46%
2	89%	88%	85%	76%	78%	79%	53%	52%
3	91%	98%	90%	76%	79%	78%	54%	53%

A 117. ábrán összevethetjük a vizsgált bevonatok fotodegradációs hatását egyetlen diagramban ábrázolva a 120 perces besugárzást követő bontás értékeket (a-jelű ábra), valamint láthatjuk egyes bevonatok fotodegradációs hatását ismételt felhasználásuk során (b-jelű ábra). A 117. a-jelű diagram csak összefoglalása az eddigieknek, a b-jelű diagram azonban újabb kísérleti bizonyítékot ad a ZnO-tartalom degradációs kísérletek során bekövetkező csökkenéséről. Látható, hogy a bevonatok degradációs hatása az ismételt felhasználás során jelentősen gyengébb, mint az első esetben, de még itt sem jelentéktelen. Az is látszik, hogy a kisebb, méretkvantált ZnO szemcsékből felépülő LB-film sérülékenyebb, lebontási kapacitása kisebb.

A ZnO degradáció okainak feltárása céljából további kísérleteket végeztünk: az F6/a-jelű bevonatokat 3 órán keresztül világítottuk be UV-lámpával levegőn, ill. párhuzamosan vízben. Számottevő fényáteresztés növekedést az abszorpciós élnél csak a víz jelenlétében besugárzott mintáknál tapasztaltunk (ezeket a spektrumokat itt nem mutatjuk), ami egyértelműen a ZnO kioldásos degradációjára utal.

Összességében megállapítható egyfelől, hogy az F9/a bevonat mutatta a legnagyobb fotoaktivitást a vizsgált rendszerek között a ZnO jelentős diszperzitásfokának (szabad

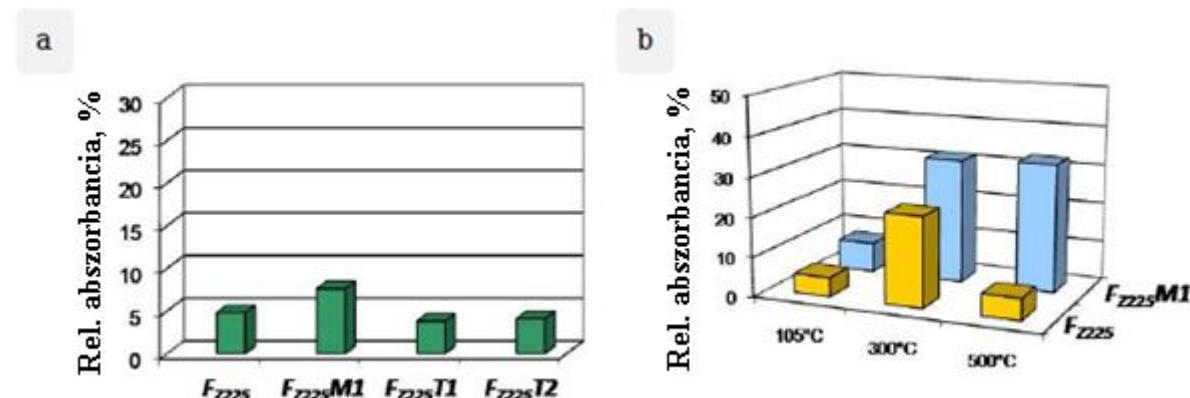
felületének) köszönhetően, de az élettartam tekintetében egyértelműen a nagyobb ZnO részecskékből felépülő bevonatok bizonyultak jobbnak. A fotokatalitikus vizsgálatok másfelől megerősítették, hogy az előállított ZnO nanorészecskék viszonylag kis mennyiségekben is jelentős fotokatalitikus hatást képesek kifejteni nanostrukturált filmjeikben, továbbá újabb (közvetett) információval szolgált az összetett LB-bevonatok szerkezetéről.



117. ábra: a) Egynemű és összetett LB-bevonatok fotokatalitikus hatásának összehasonlítása. D_{sp} : fajlagos bontás a besugárzást követő 120. percben. b) Egynemű és összetett LB-bevonatok fotodegradációs kapacitása az első és a második felhasználás során. F_{Z110}: 110 nm-es ZnO részecskék egyrétegű bevonata. F6/a: hatrétegű, összetett LB-bevonat (összetételét l. a 108. ábrán).

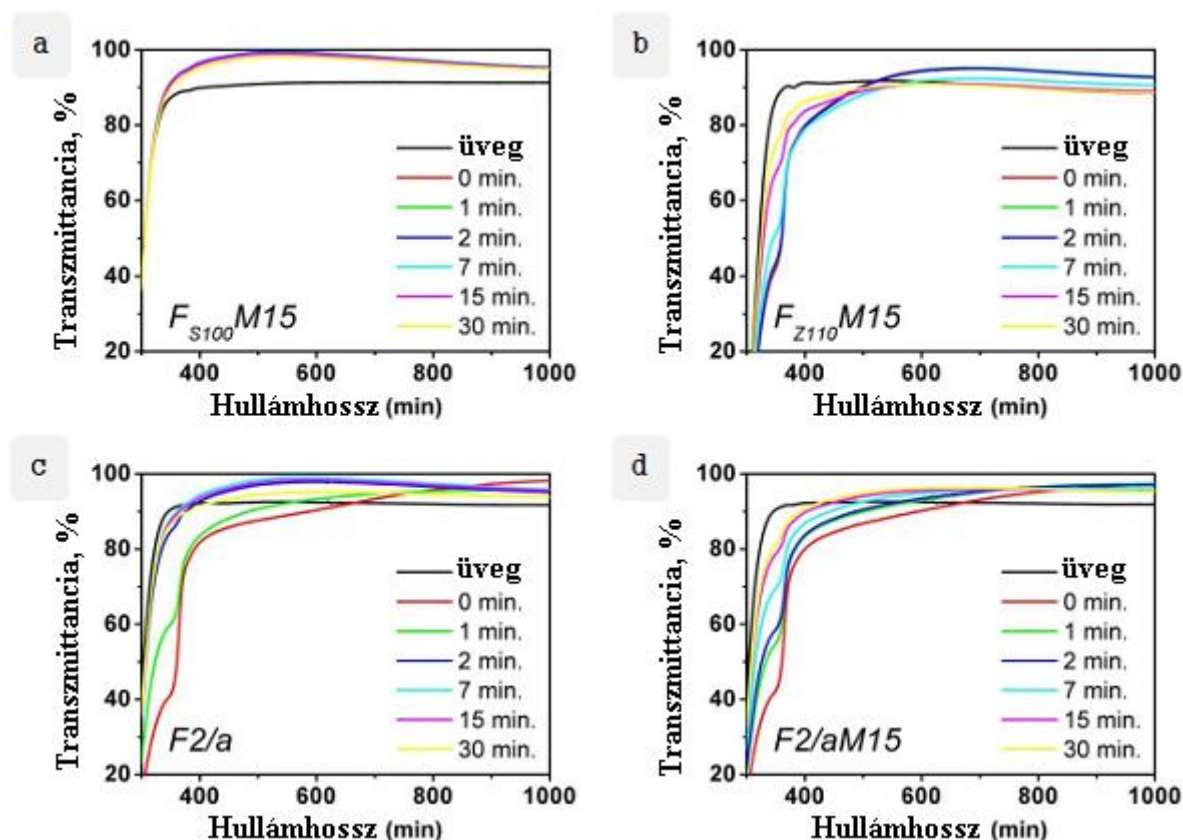
5.3.4 A részecskés LB-filmek mechanikai tulajdonságainak javítása a bevonatok utólagos kezelésével

Modellvizsgálatokat végeztünk egynemű és összetett Langmuir-Blodgett-filmek mechanikai stabilitásának növelésére. A bevonatok utólagos kezelésére alapvetően három eljárást alkalmaztunk: hőkezelést (egy órán keresztül tartottuk a filmeket 105°C, 300°C, ill. 500°C – on), szol-gél típusú utókezelést (TEOS 0,1 ill. 0,01 molos metanolos oldatával; jelölésük: T1 és T2) és kémiai reakciót. Ezen utóbbit MTS (3-metakriloxipropil-trimetoxi-szilán) 1 tf%-os hexános oldatával, különböző idejű (1-15 perc; jelölésük: M1 és M15) UV bevilágítást alkalmazva a reakció iniciálására. Egyrétegű ZnO filmre (részecskék átlagos mérete 225 nm; jelölése: F_{Z225}) vonatkozó mechanikai stabilitás vizsgálat (ultrahangozás etanolban) során nyert eredményeinket a 118. ábrán foglaltam össze.



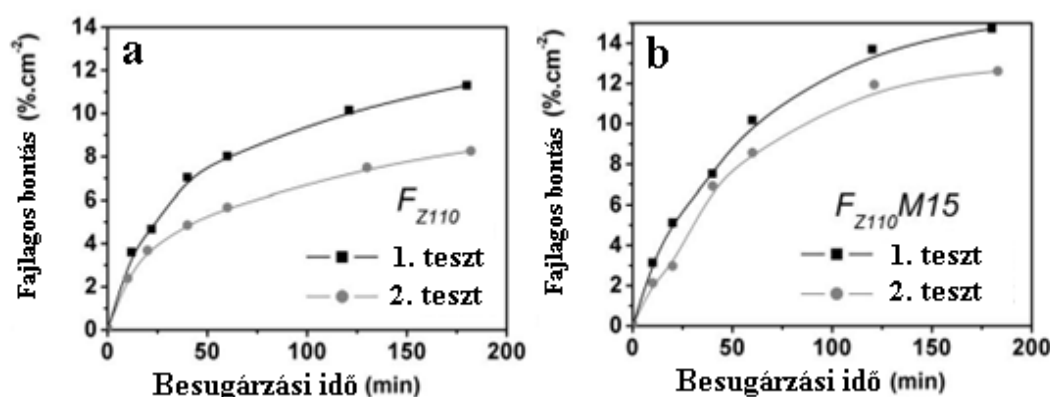
118. ábra: Egyrétegű ZnO filmre (részecskék átlagos mérete 225 nm; jelölése: F_{Z225}) vonatkozó mechanikai stabilitás vizsgálat (5 perc ultrahangozás etanolban) során nyert eredmények. Az ultrahangozást követően meghatározott relatív abszorbania (l. a 36-os összefüggést). M1: MTS-ben kezelve, majd 1 perc UV-besugárzást alkalmazva. T1 és T2: 0,1 és 0,01 M-os TEOS-ban kezelve. a) hőkezelés 105 °C-on és b) hőkezelés és kémiai felületmódosítás együttes hatása.

Mint látható (a-jelű ábra) a TEOS-szal való kezelés nem javította a bevonatok mechanikai tulajdonságát, de a kémiai kezelés MTS-sel csekély javulást idézett elő 1 perces UV-besugárzást követően. Ezt kiegészítve magasabb hőmérsékletű kezeléssel, további javulást értünk el (b-jelű ábra). Az MTS-sel való kezelést 15 perces UV-besugárzással kiegészítve azonban a stabilitás számottevő javulását tapasztaltuk (119. ábra) további hőkezelés nélkül is. Különösen a 100 nm-es szilika részecskék egyrétegű LB-filmjén elért hatás volt jelentős: az ultrahangozás hatása 30 percen belül nem okozott transzmittancia csökkenést ($F_{S100}M15$, 119. a ábra). Míg a 110 nm-es ZnO részecskék 15 perces ultrahangozást követően teljesen eltávolítottuk a hordozó felületéről, addig a kémiaileg kezelt, egyrétegű bevonatuk 30 perces ultrahangozást követően is még jelentős (~30%) ZnO-t tartalmazott (F_{Z110} , 119. b ábra). A kétrétegű összetett LB-film (96 nm-es szilika és 110 nm-es ZnO részecskék egymű rétegeiből, $F2/a$) vizsgálatai a külső ZnO-réteg gyors leválását jelzik (a ZnO által előidézett abszorpció rohamosan csökken) és a szilikára jellemző fényáteresztés maximum alakul ki. Ezt követi a fényáteresztés maximum csökkenése, ami a szilika szemcsék leválására utal (119. c ábra). Kémiai utókezelésnek kitett filmje ($F2/aM15$, 119. d ábra) azonban hatásosan ellenáll az ultrahangozásnak, a ZnO-tartalom fokozatos csökkenését érzékeljük a spektrum változásából, amit nem kísér a fényáteresztés maximum növekedése, tehát a ZnO és szilika szemcsék együtt távoznak a hordozóról, de a leválás lassúbb, mint felületkezelés nélkül. Ez arra utal, hogy a kémiai felületkezelés révén kémiai kötések létesültek mind a ZnO és szilika részecskék, mind a szilika részecskék és a hordozó között.



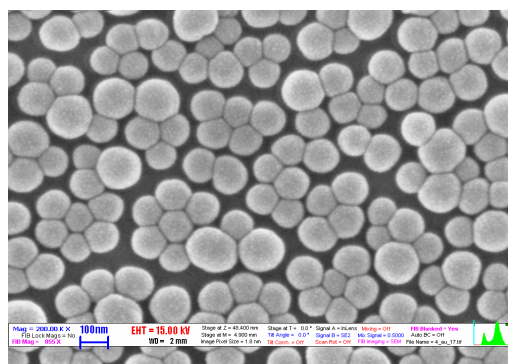
119. ábra: Kémiai utókezelés hatása egymű és összetett bevonatok mechanikai tulajdonságaira. Az MTS-ben való áztatást 15 perces UV-besugárzás követte (M15). A hordozós bevonatokat etanolban ultrahangoztuk (0 és 30 perces intervallumban), majd meghatároztuk %-os fényáteresztésüket. a) 100 nm-es szilika részecskék egyrétegű bevonata (utókezelt), b) 110 nm-es ZnO részecskék egyrétegű bevonata (utókezelt), c) kezeletlen komplex film ($F2/a$, összetételét l. a 108. ábrán), d) kémiaileg kezelt $F2/a$ film.

A kémiai utókezelés hatása érdemleges javulást eredményezett a bevonatok fotokatalitikus aktivitásában, ill. ismételt felhasználás során tapasztalt hatásában is. Ennek 110 nm-es ZnO szemcsék egyrétegű LB-filmjeire kapott eredményét a 120. ábrán demonstrálom.



120. ábra: Ismételt fotokatalitikus tesztek eredménye egyrétegű ZnO bevonatokon. a) felületkezelés nélkül (F_{Z110}) és b) felületkezelést követően ($F_{Z110}M15$). Metilnarancs vizes oldatának töménysége: 5,5 mg/dm³.

A mechanikai stabilitás növelése céljából szilika részecskék kvarchordozón kialakított monorétegű filmjeit magasabb hőmérsékleteken is kezeltük. Ennek előkísérletei 1050 °C-on hoztak reményt keltő eredményeket. Az így kezelt bevonatok „karcállóbbak” voltak. A 121. ábrán 95 nm-es szilika részecskék egyrétegű bevonatának 1050 °C-os hőkezelése után készült SEM-felvételét mutatom be.



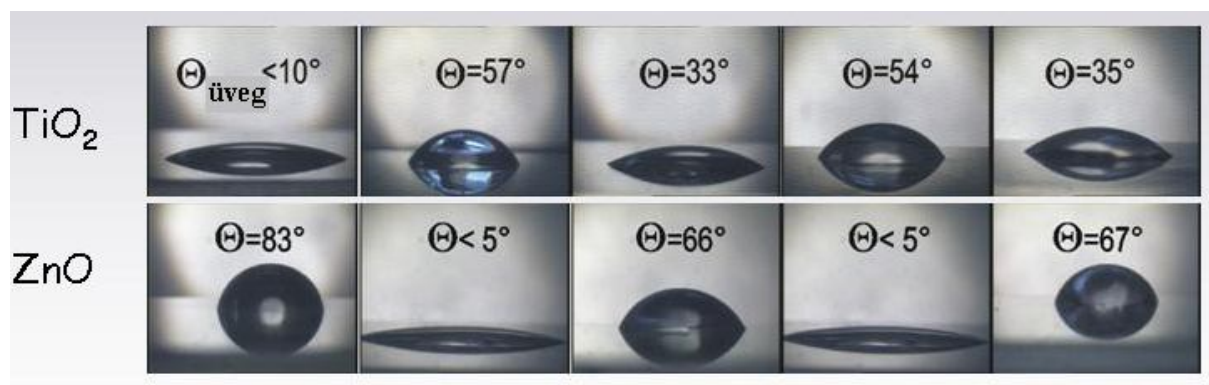
121. ábra: Szilika részecskék (ca. 95 nm) monorétegű bevonata 1050 °C-on történő hőkezelést követően (SEM-felvétel) [71].

A 1050 °C os hőkezelés hatására megfigyelhető a szilika részecskék egymáshoz idomulása, amit a részecskehatárok egyenes vonalúvá válása jelez.

6 Kitekintés

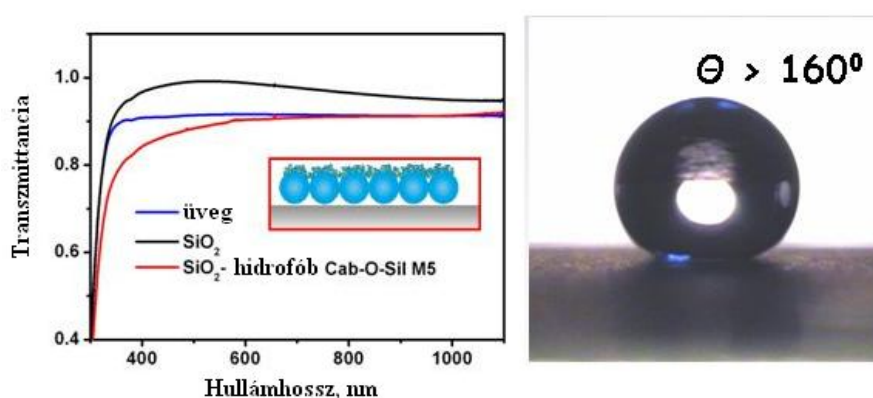
A bevonatok új tulajdonságainak kialakításával kapcsolatos munkánkat az értekezés megírásának idején is intenzíven folytatjuk.

Folyamatban van olyan félvezető (ZnO, ill. TiO_2) alapú részecskés LB-filmek létrehozása, melyek UV-fény hatására ismételt nedvesedésváltozást mutatnak (122. ábra).



122. ábra: Félvezető anyagú bevonatok nedvesíthetőség változása az UV-besugárzás és sötétben tartás egymást követő ciklusaiban. UV-bevilágítást követően a vízperemszögek kisebbek. A sötétben tárolt anyagok pedig hidrofobizálódnak. A folyamat ismételt.

Szilika nanorészecskék LB-filmjét utólag módosítva – pl. Cabosil M5 aerogél részecskék felhasználásával – szuperhidrofób felületek állíthatók elő [202], melyek – bizonyos hullámhossz tartományban – a hordozónak megfelelő fényáteresztéssel rendelkeznek (123. ábra).

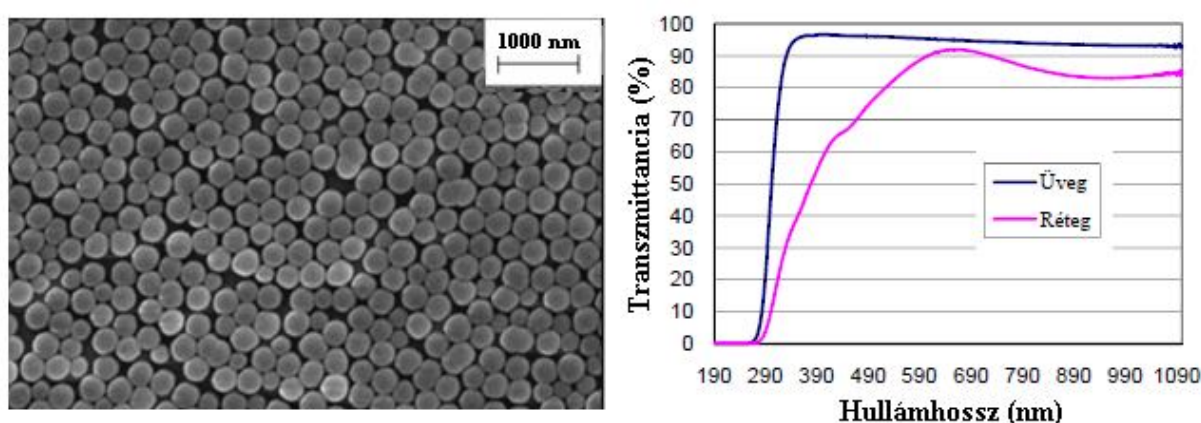


123. ábra: Szuperhidrofób bevonat transzmittancia spektruma, valamint a felületen ülő vízcsepp kontúrja. A vízperemszög nagyobb, mint 160 fok.

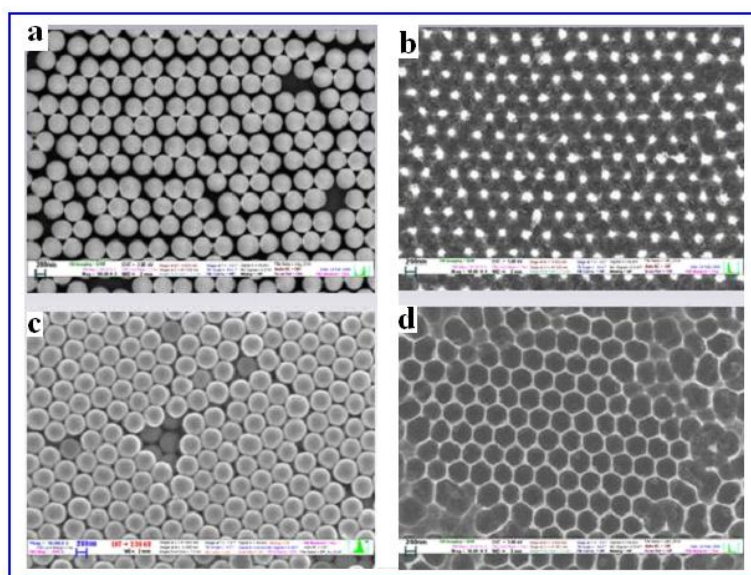
Funkcionális – pl. fluoreszcens festékekkel töltött szilika – részecskék LB-filmjeit ugyancsak elő tudjuk már állítani [203], amelyek optikai modellvizsgálatokon túlmenően (l. a

124. ábrát) orvosbiológiai kutatásokban is hasznosulhatnak (sejtekkel való kölcsönhatás tanulmányozása).

A natív LB-filmek mechanikai sérülékenysége előnyökkel is járhat a nanolitográfia területén. Az általunk előállított szilika LB-filmek segítségével rövid idő alatt, nagy felületen (több cm^2 -es léptékben) lehetséges periodikus szilícium szerkezet kialakítása költséghatékony módon [160]. Ha kristályos szilíciumszelet felületi rétegének ion-implantációval történő adalékolása során a részecskés LB filmeket használjuk maszkként, a felületi rétegben a filmszerkezetnek megfelelő adalékkoncentráció-periodicitás alakul ki. Ez elektrokémiai marással „előhívható”, így periodikus szilícium/pórusos szilícium szerkezet alakul ki, a pórusos szilícium pedig egyszerű lúgos marással eltávolítható. Az LB-filmek rétegszámától, az implantált adalékionok, valamint a kiindulási szilíciumszelet típusától függően változatos morfológiájú kristályos szilícium struktúrák hozhatók létre [160, 204-207] (125. ábra).

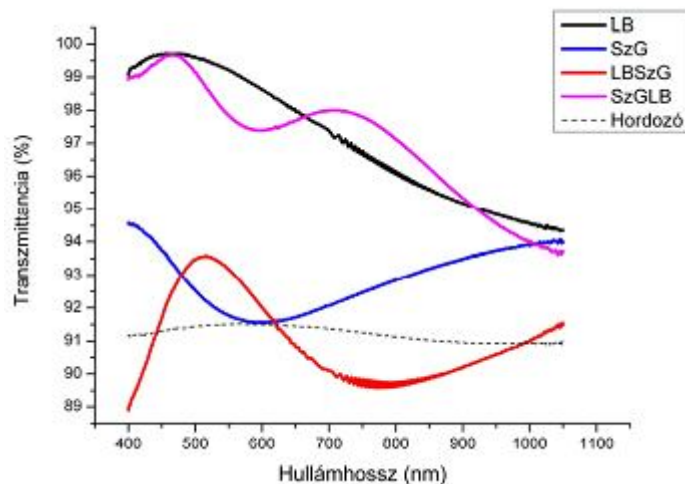


124. ábra: Tioflavin T hozzáadásával szintetizált szilika részecskék monorétegű LB-filmjének SEM-felvétele, valamint az üvegen létesített bevonat transzmittancia-spektruma.



125. ábra: 300 nm-es szilika részecskék szilícium hordozón létesített egy- és kétrétegű LB-filmjei (a és c). Ionimplantálás, majd kémiai kezelést követően, az LB-filmek eltávolítása után kialakult mintázatok (b és d) a kristályos szilícium felületén.

Intenzíven tanulmányozzuk az LB- és szol-gél technikák egymást követő alkalmazásával nyerhető bevonatok optikai tulajdonságait. Az LB-film részecskéinek teljes vagy részleges beágyazása a szol-gél bevonat kondicionálása után nyert szilárd anyagú mátrixba – az új tulajdonságok kialakításán túlmenően – jótékony hatást gyakorol az LB-bevonat mechanikai stabilitására is. A 126. ábrán LB- és szol-gél technikák egymást követő alkalmazásával nyert bevonatok transzmittancia spektrumait ábrázoltuk.



126. ábra: Különböző bevonatok és az üveghordozó transzmittancia spektrumai. LB: 80 nm-es szilika részecskék egyrétegű bevonata; SzG: szilícium-oxid alapú, egyrétegű szol-gél bevonat; LBSzG: szilika részecskék rétegére húzott szol-gél film; SzGLB: szol-gél filmre húzott LB-film [208].

7 Tézisszerű összefoglalás

Új tudományos eredmények

1 A filmképző részecskék előállítása és jellemzése

1.1 Módszert dolgoztunk ki Stöber-szilika részecskék kontrollált felületmódosítására. Megmutattuk, hogy N,N-trimetilszilil-dimetilkarbamáttal acetonitril közegben különböző hidrofobitású részecskék állíthatók elő a szililező ágens koncentrációjának változtatásával, és előállíthatók a felületmódosított részecskék stabil alkoszoljai. [105, 144]

1.2 Méretkvantált tulajdonságú ZnO-alkoszolokat állítottunk elő irodalmi módszerek adaptálásával, és meghatároztuk a részecskék méretét, kristályos állapotát, valamint szoljaink fényáteresztő képességét. A transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek jelezték, hogy a részecskék izometrikusak és méretük kisebb, mint 10 nm. A tényleges méretet kisszögű röntgenszórási módszerrel, valamint UV-Vis spektroszkópiai vizsgálatokkal határoztuk meg. A frissen előállított szolban a részecskék méretét 3-5 nm-nek találtuk, és igen szűk méreteloszlást mutattak (± 1 nm). A röntgendiffrakciós vizsgálatok szerint wurtzit típusú nanokristályokat állítottunk elő. Az optikai spektroszkópia vizsgálatok alapján megbecsültük a részecskék tiltott sáv energiáját. A kísérletileg nyert értékek a frissen előállított szolok esetén jelentősen nagyobbak voltak (3,7 eV), mint a tömbfázis ZnO-ra jellemző érték (kb. 3,35 eV). Vizsgáltuk a szolok öregedését. A részecskék csak kb. 2 nm-t növekedtek az előállítást követő 10 hét alatt. Kidolgoztuk a nanorészecskék vízfelszíni terítési eljárását abból a célból, hogy monorétegeiket (Langmuir-filmjeiket) filmmérlegben előállíthassuk. [150, 153]

1.3 Nagyobb méretű (100-360 nm-es), szűk méreteloszlású ZnO-mintákat állítottunk elő filmképzési, nedvesedési és fotokatalitikus modellvizsgálatok céljából. Kimutattuk, hogy a Seelig módszerével készült ZnO nanorészecskéknek jelentős mértékű a porozitása (30-40%). A N₂ adszorpciós, ellipszometriás, pásztázó szögű reflektrometriás és piknométeres vizsgálatok szerint a pórusok részben zártak (10-25%). A porozitásra vonatkozó eredmények és a transzmissziós elektronmikroszkópos felvételeken látható részecske-morfológia közvetett bizonyítékkal szolgált arra, hogy a részecskék aggregációs mechanizmus szerint növekednek. [153, 196]

2 Langmuir-filmek előállítása és jellemzése

2.1 A Langmuir-filmek előállításának modellezése mikrorészecskékkel; a terítéskor lejátszódó elemi folyamatok

2.1.1 Új jelenséget írtunk le mikroszkopikus méretű részecskék terítésének kísérleti tanulmányozása során. Ennek lényege, hogy mikrorészecskék nemvizes közegű szoljainak határfelületre való terítésekor a hidrofób felületűek tömör szerkezetű, kohezív struktúrát képeznek, míg a gyengén hidrofóbok diszpergálódnak. Megmutattuk, hogy a terítés körülményeinek alkalmas megválasztásával folyadék-fluidum határfelületeken mikrorészecskékből képződött aggregátumok szerkezetét befolyásolni lehet. Hidrofób

részecskék spontán aggregációja során ugyanis mindig laza szerkezetű aggregátumok keletkeznek. [36-37, 40-42, **155**, 182]

2.2 A részecskés Langmuir-filmek szimulációja

2.2.1 Molekula-dinamikai megközelítésű szimulációt fejlesztettünk közel gömb alakú nanorészecskékből álló Langmuir-filmek filmmérlegbeli komprimálásának modellezésére. A számítógépes modellben a részecskék között tetszőleges centrális párkölcsönhatás, részecskehalmaz méreteloszlás és peremszög megadható. A modell háromdimenziós, azaz a részecskék a határfelület síkjára merőlegesen is elmozdulhatnak, így alkalmas a szerkezetképződés vizsgálatára a film kollapszusának megindulása után is. [33, 169, 187, 192]

2.3 Részecskés Langmuir-filmek inhomogenitása, kollapszus, a részecskék peremszögének becslése filmmérleggel, pásztázó szögű reflektometriával és számítógépesen

2.3.1 A részecskés Langmuir-filmek inhomogenitása

2.3.1.1 Mikro- és nanorészecskék folyadékfelszíni filmjeinek kohezivitását filmmérleges vizsgálatokkal jellemeztük. Kimutattuk, hogy a kollapszus nyomás függ a részecskék terített mennyiségétől, annak növekedésével csökkenő tendenciát mutat. Megmutattuk, hogy ennek hátterében a réteg nyomásának inhomogenitása áll. Az oldalnyomás a mozgó korlátra merőleges irányban az erőmérő lemezke felé haladva csökken. Úgy találtuk, hogy hidrofób részecskék kompressziós és expanziós izotermái fordított hiszterézist mutatnak. Mindezeket a jelenségeket a részecskék között fellépő adhézió nagyságával hoztuk összefüggésbe. [57, 71, 182]

2.3.1.2 Rámutattunk, hogy részecskés filmek esetén az oldalnyomás mérések az oldalnyomás jelentős anizotrópiája miatt eltérő eredményre vezethetnek Langmuir-, ill. Wilhelmy-filmmérlegben. Az uniaxiális komprimálás és a részecskék átrendeződésének gátoltsága miatt az oldalnyomás irányfüggő. A Langmuir-filmmérleg erőmérő lemezkeje csak a mozgó korlátra merőleges – nagyobb – erőket érzékeli, így a Wilhelmy-filmmérleg érzékenyebben jelzi a komprimáláskor bekövetkező oldalnyomás változást. [33, 56, 60]

2.3.2. A részecskés Langmuir-filmek kollapszusa

2.3.2.1 A részecskés Langmuir-filmek izotermái eltérést mutatnak a molekuláris filmekhez képest abban a tekintetben, hogy az oldalnyomás a kollapszust követően kis mértékben ugyan, de tovább növekszik. Számítógépes szimulációval igazoltuk ennek hátterét. Megállapítottuk, hogy valós rendszerekben a polidiszperzitás és/vagy a nem ideális rendezettség miatt a részecskék potenciális energiája különböző az összenyomás idején. A részecskék kiszorulása folyamatosan megy végbe, először a legnagyobb energiával bíró részecskék hagyhatják el a felszínt (amennyiben a potenciális energia egyenlővé válik az adhéziós munkával). A kiszoríthatóságot geometriai tényezők is befolyásolják. A nagyobb méretű részecskék tömegközéppontja alacsonyabban található, mint a kisebbeké (azonos nedvesedésük esetén), így kiszorulásuk előbb következhet be. [33, 59, 169, 187]

2.3.2.2 Megmutattuk, hogy a szűk méreteloszlású, közel gömb alakú részecskék Langmuir-filmjeiben a réteg kollapszusnak alapvetően kétféle mechanizmusa lehet: gyűrődéses és kiszorulásos. A mikrorészecskés modellrendszeren végzett kísérletek és a szimuláció egybehangzó eredményei szerint a kollapszus módját elsődlegesen a részecskék nedvesedése szabja meg. A szubfázisban jól nedvesedő részecskék kiszorulnak a határrétegből, a rosszul nedvesedő részecskék monorétege összegyűrődik, mechanizmusváltás 40 és 50 fokos peremszög között várható. A növekvő polidiszperzitás – azonos peremszög mellett és kiszorításos kollapszus mechanizmus esetén – a kollapszus nyomás csökkenését vonja maga után. [33, 62]

2.3.3 A részecskék nedvesíthetőségének jellemzése

2.3.3.1 Eljárást dolgoztunk ki kohezív, folyadékfelszíni réteget alkotó szilárd részecskék jellemző (*intrinsic*) peremszögének filmmérleggel való meghatározására. Az eljárás különböző mennyiségű részecskékre nyert oldalnyomás- terület izotermákból meghatározott peremszögek zérus részecskemennyiségre való extrapolálásán alapul. [57, 182]

2.3.3.2 Javaslatot tettünk a részecskék peremszögének az oldalnyomás (II) - terület (A) izotermák „nem-disszipatív” szakaszából történő meghatározására. Kimutattuk, hogy ez az eljárás az irodalomban elfogadott módszernél realisabb peremszög értékeket szolgáltat. [62, 71, 163]

2.3.3.3 Szilika nanorészecskék esetén a II-A izotermákból meghatározott peremszögek méretfüggését tapasztaltuk, melynek alapvető okaként a részecskefelület mérettel változó kémiai összetételét jelöltük meg. A peremszögek a részecskeméret növekedésével csökkennek, 45 nm-es részecskék esetén 28° , míg 365 nm-es részecskék esetén 19° -ot határoztunk meg. A nagyobb szilika részecskék felületén nagyobb a poláris csoportok aránya, ezért a nagyobb részecskénél kisebb peremszög várható. [71, 105, 144, 163]

2.3.3.4 Mivel a peremszög-meghatározásnak az oldalnyomás-terület izotermák integrálásán alapuló hagyományos módszere jelentősen túlbecsüli a részecskék peremszögét egy új, számítógépes szimuláció eredményein alapuló eljárást javasoltunk. A módszer kiszorulásos kollapszus mechanizmus esetén, valamint adott méreteloszlás és párkölcsönhatások mellett a kollapszusnyomás és a peremszög monoton kapcsolatára épít. [33, 16, 187]

2.3.3.5 A háromfázisú peremvonal görbülete miatt a vonalfeszültség befolyásolhatja a részecskék peremszögét. A vonalfeszültség korrekcióba vételét nehezíti, hogy nem ismert pontosan a részecskéken a háromfázisú kontaktvonal geometriája, valamint az irodalom megosztott a vonalfeszültség nagyságát, és előjelét illetően. Modellszámításokat végeztem a vonalfeszültség nagyságára vonatkozóan, melynek értékét 10^{-10} - 10^{-11} N nagyságrendűnek becsülöm. A részecskék méretfüggő peremszöge a vonalfeszültség korrekcióba vételével megmarad, ami a részecskék között tényleges fennálló nedvesíthetőségi különbségre utal. [71, 163]

2.3.3.6 Módszert javasoltunk nanorészecskék nedvesíthetőségének meghatározására Langmuir-filmjeik pásztázó szögű reflektometriai vizsgálatainak alapján. A mérési adatokat homogén és inhomogén optikai modell szerint értékelve, meghatároztuk a filmek effektív törésmutatóját, valamint vastagságát, és a részecskék hexagonális illeszkedését feltételezve

számítottuk a peremszögeket. Megállapítottuk, hogy a natív szilika részecskék filmjeire kapott nedvesíthetőségi értékek jól korrelálnak a Π -A izotermák „nem-disszipatív” szakaszából meghatározott peremszögekkel. A reflektancia görbék inhomogén modell szerint történő értékelésekor figyelembe vettük a Π -A izotermákból meghatározott részecske-részecske távolságot. Megállapítottuk, hogy ezzel a módszerrel nanorészecskék átmérője és merülési mélysége (peremszöge) a részecskék nedvesíthetőségének széles tartományában egyértelműen meghatározható.

Megállapítottuk továbbá – natív szilika részecskék esetén –, hogy mind a homogén, mind az inhomogén modellek a transzmissziós elektronmikroszkópiai felvételekről meghatározott részecskeátmérőkkel jól egyező rétegvastagságot eredményeznek. A két optikai modell optikai sűrűséggel kapcsolatos paraméterei (törésmutató és relatív merülési mélység) közötti korreláció a részecskeméret, ill. a hidrofobitás növekedésével azonban erősen romlik. Ennek oka az, hogy a felületkezelt részecskék egyre kisebb merülési mélysége következtében a film optikai szempontból már nem tekinthető egyetlen homogén vékonyrétegnek. [71, 75, 163]

2.3.3.7 Eljárást dolgoztunk ki szűk méreteloszlású, közel gömb alakú ZnO részecskék (110-410 nm átlagátmérő-tartományban) víz-levegő határfelületi terítésére. A részecskék teríthetőségét jelentősen javítottuk kloroformba való átvittel. Ekkor becsülhető volt a részecskék vízperemszöge az oldalnyomás (Π) – terület (A) izotermák nem-disszipatív részéből, valamint pásztázó szögű reflektometriai mérésekből. A két - alapjában eltérő - módszerrel kapott peremszögek jó egyezést mutattak, és részlegesen nedvesíthető ZnO felületet jeleztek. Ezek az eredmények alátámasztják azt a feltevést, hogy részecskés filmek Langmuir-filmjében az Π - A izotermák nem disszipatív szakaszából megbecsülhető a peremszög. [153, 196]

2.3.4 Összetett Langmuir-filmek (ZnO és szilika részecskék)

2.3.4.1 Elsőként vizsgáltunk összetett Langmuir-filmeket közel azonos méretű (~100 nm átmérőjű) szilika és ZnO nanorészecskékből. Bizonyos összetételeknél (a ZnO relatíve nagyobb mennyiségeinél) a Langmuir-filmek ismételt komprimálása és kiterjesztése jelentős mértékű kohezivitásról tanúskodott. A filmek kohezivitása messze felülmúlta a tiszta rendszereket, ami arra utal, hogy a ZnO és szilika részecskék között jelentős mértékű kolloid és/vagy kapillaris kölcsönhatások lépnek fel víz-levegő és víz-terítőfolyadék határfelületeken. [153, 196]

2.4 Nanorészecskés Langmuir-filmek: részecske-részecske (r-r) kölcsönhatás és szerkezetképződés

2.4.1 Részecske-részecske (r-r) kölcsönhatás víz-levegő határfelületen

2.4.1.1 Víz-levegő határfelületen lévő natív szilika részecskék oldalnyomás-terület izotermáiból meghatároztuk a r-r tasztító kölcsönhatási energiák értékeit. Ezeket a DLVO-elméleten alapuló modellszámítások eredményével összevetve megállapítottuk, hogy a részecskék közötti kölcsönhatási energia nem írható le a klasszikus DLVO-elmélettel: attól nagyságrendileg nagyobb értékek adódtak. Az eltérést a részecskék között fellépő hidratációs (tasztító) kölcsönhatással magyaráztuk. [59, 144]

2.4.1.2 Tanulmányoztuk a víz-levegő határfelületen lévő szilika részecskék között fellépő taszító kölcsönhatási energiák hatótávolságát a részecskék méretének függvényében. Úgy találtuk, hogy a hatótávolság szignifikánsan nő a részecskék méretével, ami összhangban van a részecskék hidrofilitásának filmmérleges vizsgálatok során tapasztalt méretfüggésével. [59, 144]

2.4.2 A részecskés Langmuir-filmek összenyomhatósága

2.4.2.1 Különböző határfelületi vizsgálati módszerek (BAM, AFM, filmmérleg) együttes alkalmazásával kimutattuk, hogy a szilika részecskék hidrofobitása egyértelmű kapcsolatban van a részecskék diszpergálhatóságával, szerkezetképzésével és komprimálhatóságával víz-levegő határfelületen. A hidrofobitás növelése a diszpergálhatóság és komprimálhatóság csökkenését eredményezte, és gátolta a maximálisan tömör illeszkedés magvalósulását a részecskék vízfelszíni monorétegében, amit a r-r vonzó kölcsönhatási erő növekedésének tulajdonítottunk. [105, 144]

2.4.3 A részecske-részecske távolság korrekciója az izoterma számítógépes szimulációjával

2.4.3.1 A szimuláció segítségével bizonyítottuk, hogy a részecskék közötti párkölcsönhatási potenciál meghatározása a valós oldalnyomásterület izotermákból az irodalomban elfogadott feltételezések mellett (monodiszperz részecskehalmoz, tökéletes hexagonális rend) a kölcsönhatási energia távolságfüggésének torzulásához vezet. A részecskerendszer tömörödése a hexagonálisnál kisebb térkitöltésű állapotokon keresztül megy végbe részben az uniaxiális összenyomás, részben pedig a részecskék polidiszperzitása miatt, így az említett feltevések a párkölcsönhatás lecsengésére jellemző hosszúság következetes túlbecsülését eredményezik. A hagyományos módszer korrekciójára egy – a szimuláció eredményein alapuló – helyesbítő módszert javasoltunk. [33, 59, 144, 192]

2.5 Langmuir-filmek szerkezetképződésének számítógépes szimulációja

2.5.1 A polidiszperzitás és a szerkezetképződés kapcsolata:

Feltártuk a méreteloszlás és több szerkezetleíró mérőszám (párkorrelációs függvény lecsengési hossza, orientációs rendparaméter, szomszédszám átlaga és szórása) kapcsolatát. Megállapítottuk, hogy doménszerkezetű, hexatikus rétegek csak 7-8%-nál kisebb polidiszperzitású részecskehalmozokból hozhatók létre. Bemutattuk, hogy a nanostruktúrák tervezését miként segítheti a számítógépes modell: a kívánt fedettségű és rendezettségű Langmuir-film létrehozásához a szimulációval megkereshető az ideális méreteloszlás-oldalnyomás kombináció. [33, 192]

2.5.2 A szerkezeti átrendeződés és a polidiszperzitás kapcsolata:

A filmmérlegbeli uniaxiális komprimálás során a nanorészecskés Langmuir-filmek szerkezete folyamatosan átrendeződik. A számítógépes modell eredményei szerint a rétegben a szomszédos részecskék legtöbbször ugyanabba az irányba mozdulnak el, azaz a lokális rend többnyire megmarad. A filmmérleg korlátja által diktált kényszert a rendszer kollektív mozgásokkal, nagyobb egységek egyirányú elmozdulásával követi. Az egyirányú kompresszió és a szerkezet merevsége következtében az oldalnyomás nem skalár mennyiség,

értéke irányfüggő. Mivel szűkebb méreteloszlású rendszerben a film átrendeződése során nagyobb egységek mozognak egyszerre, a lokális nyomástenzor diagonális elemeinek hányadosa jelentősebb mértékben ingadozik. A szimuláció szerint, minél szűkebb a méreteloszlás, annál nagyobb a rétegben a korlátra merőleges oldalnyomás a korláttal párhuzamosan ébredőhöz képest. [33, 192]

3 Nanorészecskés Langmuir-Blodgett-filmek előállítása és jellemzése

3.1 Szilika nanorészecskékből létesített LB-filmek szilárd hordozókon: optikai vizsgálatok

3.1.1 A bevonatok előnyös optikai tulajdonságai: megnövekedett fényáteresztés:

Igazoltuk, hogy a szol-gél technikával előállított modellanyagokból LB-filmeket lehet preparálni különféle hordozókon. A filmek folytonosságát (a részecskék nem túl nagy méreteinél) látható fényben interferencia színek jelzik. Az egy-, ill. többrétegű LB-filmek UV-Vis spektroszkópiai vizsgálatának eredményeképpen megmutattuk, hogy a bevonatoknak jelentős antireflexiós hatása van, ami a filmek nanoléptékű szerkezetének következménye. [71, 160, 162, **164**, **166**, 197-**198**, 204-206, 209]

3.1.2 Szilika részecskék hidrofobitásának hatása a bevonatok optikai tulajdonságaira (kapcsolat a Langmuir-filmek szerkezetével):

Megmutattuk, hogy az azonos méretű, de különböző nedvesíthetőségű részecskék egyrétegű LB-filmjeinek transzmittancia spektrumaiból meghatározott effektív törésmutató a hidrofobitással együtt nő. Ezt a filmek növekvő fényszórásával magyaráztuk, melynek oka az, hogy a részecskék hidrofobitásának növekedésével a film szerkezete egyre tagoltabb. Ennek végső oka a hidrofób szemcsék Langmuir-filmjének nehezen tömöríthető, kohezív szerkezetével hozható összefüggésbe. [71, 164]

3.1.3 A többrétegű LB-bevonatok szerkezete és optikai tulajdonságai (azonos méretű részecskék egynemű filmjei):

Többrétegű filmekre UV-Vis spektroszkópiai módszerrel meghatározott filmvastagság adatok a filmeknek rétegenkénti felépítésével együtt járó tömörödését jelzik, a filmvastagság eltérése a szoros illeszkedésű szerkezetnek megfelelő értékektől - nagyobb részecskék esetén - a rétegek számának függvényében telítésbe hajlik. Ezt a részecskék polidiszperzitásából származó geometriai okoknak tulajdonítottuk. Ezzel összhangban a többrétegű minták esetén megnövekedő törésmutató értéket az egyre tagoltabb filmfelszín miatt jelentkező fényszórás következményeként értelmeztük. [33, **71**, **164**]

3.1.4 A többrétegű LB-bevonatok szerkezete és optikai tulajdonságai (különböző méretű részecskék egynemű rétegeiből felépülő, összetett filmek):

Különböző méretű nanorészecskék egynemű rétegeiből többrétegű, összetett LB-filmeket hoztunk létre, melyek antireflexiós tulajdonsága meghaladja a közel azonos vastagságú, csak azonos méretű szemcsékből felépülő egynemű LB-filmekét. Az összetett film fényáteresztő képessége a transzmittancia minimumban meghaladja a hordozóét. Rámutattunk, hogy ez az összetett LB-filmben létrejövő törésmutató-gradiens következménye, amely a megnövekedett fényáteresztést is indokolja széles hullámhossz-tartományban. [71, 198]

3.1.5 Bidiszperz részecskék egyrétegű LB-bevonatainak szerkezete és optikai tulajdonságai (kapcsolat a Langmuir-filmek szerkezetével):

Kimutattuk, hogy különböző méretű (37 és 100, valamint 61 és 100 nm-es) szilika részecskék keverési arányának megválasztásával szabályozható a bevonatok fényáteresztése. Az optikai vizsgálatok (UV-Vis spektroszkópia) eredményei alapján becsülni tudtuk a különböző részecskék rétegbeli elhelyezkedését, azaz a törésmutató normális irányban való változását. Az összetételfüggő szerkezetképződést a különböző méretű szemcsék Langmuir-filmjeinek szerkezetével hoztuk kapcsolatba. Langmuir-filmjeikben a kisebb részecskék tömegközéppontja a nagyobbaké felett található. Ezt a pozíciót a filmhúzás közben csak relatíve kisebb számarányuk esetén őrizhetik meg. [197]

3.1.6 A részecskés bevonatok tanulmányozása pásztázó szögű reflektometriával (SAR)

A pásztázó szögű reflektometria újszerű alkalmazásával vizsgáltuk különböző méretű nanorészecskék LB-filmjeit szilárd-levegő határfelületen. Az eredményeket UV-Vis spektroszkópiai mérések tapasztalataival összevetve demonstráltuk a módszer alkalmasságát nanorészecskés LB-filmek jellemzésére. [71, 166, 159]

3.2 ZnO nanorészecskékből létesített Langmuir-Blodgett-bevonatok szilárd hordozókon: optikai vizsgálatok és fotokatalitikus tulajdonságok

3.2.1 Méretkvantált (3-5 nm-es) ZnO nanorészecskék egy- és többrétegű LB-filmjeit állítottuk elő transzparens hordozókon. Kimutattuk, hogy a részecskék a bevonatban is megőrzik méretkvantált, azaz a makroszkopikus tömbfázisától eltérő tiltott sáv energia értéküket. [150, 153]

3.2.2 Új eljárást dolgoztunk ki megnövelt fényáteresztésű és fotokatalitikus hatású (bifunkciós), összetett LB-filmek előállítására. Ennek során ZnO és szilika nanorészecskék egymű rétegeit felváltva vittük fel különböző (üveg, kvarcüveg, vezető (ITO) üveg, ill. szilícium) hordozók felületére. [153, 200]

3.2.2.1 Kimutattuk, hogy 3-5 nm átmérőjű ZnO részecskékből és 37 nm átmérőjű szilika részecskékből felépülő hat- és kilencrétegű összetett filmek mind antireflexiós, mind pedig fotokatalitikus tulajdonsággal rendelkeznek. Mindkét jellemző függött a rétegek felviteli sorrendjétől. A legmagasabb fényáteresztést az a film mutatta, amelyben a ZnO mennyisége a hordozó felületétől a levegőig csökken. A legerősebb fotokatalitikus aktivitása pedig annak a filmnek volt, amelyikben a ZnO tartalom a hordozótól kifelé nőtt. A ZnO-alapú összetett filmek fotokatalitikus vizsgálatai közvetett információval szolgáltak az LB-filmek szerkezetéről. [153, 200]

3.2.2.2 Az összetett filmek szerkezetének tanulmányozására inhomogén optikai modellel szimulált függvényt illesztettünk a kísérleti transzmittancia spektrumokra. Az inhomogenitás mértékét jelző, számított paraméterek összhangban voltak a ZnO filmbéli eloszlására vonatkozó feltevéseinkkel. [153, 200]

3.2.3 Megállapítottuk, hogy a 110-410 nm átmérőjű ZnO részecskékből felépített LB-filmek antireflexiós tulajdonsággal rendelkeznek, amely a jelentős mértékű részecske-porozitás és a speciális LB-szerkezet következménye. Ezen kívül szögfüggő reflexiós szint figyeltünk meg ezeken a filmekken. Megmutattuk, hogy szilika és ZnO részecskék együttes felhasználásával létesített filmek összetételének szabályozásával lehetővé válik a bevonatok fényáteresztésének

finomhangolása. Két egynemű rétegükből képezett, összetett LB-film rétegsorrendje látható különbséget okozott az optikai tulajdonságokban (gradiens törésmutató), de nem volt jelentős hatása a fotokatalitikus aktivitásra. A nagyobb méretű szilika szemcsék közötti hézagok elég nagyok ahhoz, hogy ne gátolják a fotokatalitikus reakciót. [153, 196, 200]

3.2.4 A szilika részecskékből épített LB-filmek mechanikai stabilitását nagymértékben javítottuk olyan módon, hogy kémiai reakcióval kovalens térhálót alakítottunk ki a hordozó felülete és a részecskék között. Mechanikai stabilitás növekedést értünk el ezzel a módszerrel ZnO, ill. kétrétegű, összetett LB-filmek esetén is. Ez utóbbinál kémiai kötések keletkeztek a szilika és ZnO részecskék között. A felületmódosítás nem rontotta a bevonatok fotokatalitikus aktivitását. [153, 196]

3.3 A részecskés LB-filmek szerkezetének kialakulása (számítógépes szimuláció)

3.3.1 Modellt fejlesztettünk többretegű, részecskés LB-filmek szerkezetének vizsgálatára. Bemenetként a Langmuir-filmek szimulációjából nyert monoréteg szerkezeteket használtuk. A számítógépes modell eredményei szerint az eredő térkitöltésnek lokális maximumai vannak, ahol a maximumok értéke a hordozótól távolodva fokozatosan csökken, és az egy réteghez tartozó részecskék magasságeloszlásának szórása 4-5 réteg után telítésbe hajlik. A modell segítségével vizsgálható a reális – azaz nem tökéletesen hexagonális, nem szorosan illeszkedő és polidiszperz részecskékből álló – rétegekből létrehozott LB-filmek szerkezete. [33]

Függelék

Fontosabb jelölések

Paraméterek (magyar)

A	terület
$\overline{A}$	részecskék átlagos keresztmetszeti területe
A^1	egyetlen részecskére jutó terület
A_0^1	egy részecske által elvileg elfoglalt hatszög területe
A_c^1	egyetlen részecskére jutó kollapszusterület
A_k^1	egyetlen részecskére jutó kontakt keresztmetszeti terület
A_c	kollapszusterület
A_k	az összes részecske kontakt keresztmetszeti területe
Ab	abszorbancia
Ab_R	fajlagos abszorbancia
Ab_s	csupasz szubsztrátum abszorbanciája 350 nm-es hullámhosszon
$Ab(0)$	az oldat kezdeti (0. perc) abszorbanciája 464 nm-en
$Ab(t)$	t percig bevilágított minta-oldat abszorbanciája 464 nm-en
$Ab_{ultra}(0)$	a minta abszorbanciája 350 nm-en a vizsgálat előtt
$Ab_{ultra}(t)$	a minta abszorbanciája 350 nm-en t idejű ultrahangozást követően
d	részecskeátmérő
$\overline{d^2}$	gömb alakú részecske átlagos keresztmetszeti területével arányos mennyiség
$\overline{d^3}$	a részecskék átlagos térfogatával arányos mennyiség
$d_{\text{átlag}}$	átlagos részecskeátmérő
d_{ellipszo}	ellipszometriás mérésből meghatározott filmvastagság
d_{hcp}	többretegű film elméleti vastagsága hcp illeszkedést feltételezve
d_i	rétegvastagság
$d_{\text{mért}}$	mért filmvastagság
d_{mono}	egyretegű film vastagsága
d_{SAR}	SAR mérésből meghatározott filmvastagság
D	a rendszer dimenzióinak száma
$D_{\text{sp}}(\%)$	fajlagos bontási %
e	elektron töltése
E_{bg}^*	méretkvantált félvezető részecskék tiltott sáv energiája
$E_{\text{bg,bulk}}$	tömbfázisú félvezető tiltott sáv energiája
E_i	elektromos térerősség
f	a használt illesztési függvény
f_s	részecskék térfogati hányada a filmben
$f_{\text{víz}}$	víz térfogati hányada a filmben
F	részecskék között ható erő
$\overrightarrow{F_{ij}}$	i-edik és a j-edik részecske között ható erő
$F_{ij,a}$	i. és j. részecskék között ható erő a irányú komponense
F_z	visszatérítő erő
g	inhomogenitási tényező
g_N	gravitációs gyorsulás
$g(r_{\text{cc}})$	párkorrelációs függvény
G	fluidum
h	Planck állandó
h_L	vízfilm vastagsága távol részecskéktől
h_m	részecske abszolút merülési mélysége
hcp	háromszöges v. hexagonális („hexagonally close packed”) illeszkedés
H_{ellipszo}	ellipszometriás mérésből meghatározott részecske-részecske távolság
H_{izot}	izotermából meghatározott részecske-részecske távolság
H_{SAR}	SAR mérésből meghatározott részecske-részecske távolság
H_{Spectr}	UV-Vis spektroszkópiai mérésből meghatározott részecske-részecske távolság

k	Boltzmann állandó
K_1	módosított másodfajú elsőrendű Bessel-függvény
L	foliadék
L_k	az karakterisztikus távolság, melynél a szerkezet autokorrelációja tizedére csökken
L_{TEM}	részecskék transzmissziós elektronmikroszkópos felvétele alapján meghatározott átlagméret
m_0	szabad elektron tömege
m_e	elektron effektív tömege
m_h	gerjesztéssel keletkező lyuk effektív tömege
m_i	i-dik részecske tömege
$m_{szám}$	mérési pontok száma
m_{tot}	vízfelszínre felvitt részecskék össztömege
n_0	beágyazó közeg törésmutatója
n_1	film törésmutatója
n_2	szubfázis vagy szubsztrátum törésmutatója
n_{eff}	a film effektív törésmutatója
n_i	adott fázis törésmutatója
n_i^{sz}	i-dik részecske szomszédainak száma
$n_{p, eff}$	effektív részecske törésmutató
n_s	részecske törésmutatója
$n_{víz}$	víz törésmutatója
$n(0)$	inhomogén réteg törésmutatója a levegő/réteg határfelületen
$n(d_i)$	inhomogén réteg törésmutatója a réteg/hordozó határfelületen
$n(z)$	inhomogén réteg törésmutatója a levegő/réteg határfelülettől vett z távolságban
N	a határrétegben csapdázódott részecskék száma
$\langle N_{sz} \rangle$	átlagos szomszédszám
p	függvényillesztésben használt paraméterek száma
P	részecskék dipólmomentuma
q	rendszerre jellemző kapilláris hossz reciproka
Q_i	részecskék „kapilláris töltései”
Q_{ij}	i-dik és a j-dik részecske középpontjai által meghatározott egyenes és egy tetszőleges, de állandó irány által bezárt szög
r	részecskék felületeinek távolsága
r_0	a logaritmus argumentumának dimenzióját helyesbíti
r_{01}	közeg/réteg határfelület Fresnel-féle reflexiós koefficiense
r_{12}	réteg/hordozó határfelület Fresnel-féle reflexiós koefficiense
$r_{átlag}$	részecskék középpontjainak átlagos távolsága
r_{cc}	részecskék középpontjainak távolsága
r_{ij}	a különböző (i és j fázisok) határára jellemző Fresnel-féle reflexiós koefficiens
$\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$	i-edik és a j-edik részecske tömegközéppontjait összekötő vektor
$r_{ij,b}$	i. és j. részecskék középpontjait összekötő vektor b irányú komponense
r_k	háromfázisú kontaktvonal sugara
$r-r$	„részecske-részecske”
R	reflektancia
$R_{átlag}$	a tórusz kis sugara
R_p	részecske sugara
s	rétegek száma többrétegű filmnél
T	abszolút hőmérséklet
Tr	transzmittancia
v_i	i-dik részecske sebessége
$v_{i,a}$	i. részecske sebességének a irányú komponense
V	részecskék párkölcsönhatási energiája
$\bar{V}$	részecskék átlagos térfogata
V_0	a $V(r)$ párpotenciál függvény illesztési paramétere
V_{0ex}	a $V(r)$ párpotenciál függvény extrapolációval nyert illesztési paramétere
V_{0i}	a $V(r)$ párpotenciál függvény iterált illesztési parameter
V_0^{hf}	a hidrofób vonzás potenciálfüggvényének preexponenciális tényezője
V_{rep}^1	egyetlen részecskére jutó taszító kölcsönhatási energia, kollapszusenergia
V_{dd}	dipólus-dipólus kölcsönhatási energia

V_{ek}	kapilláris eredetű párkölcsönhatási energia
V_{hf}	hidrofób vonzás kölcsönhatási energiája
W	komprimáláskor végzett munka
W_{adh}	adhéziós munka
y_i	mért érték az x_i helyen
Δz	egyensúlyi helyzetű való elmozdulás

Paraméterek (görög)

α	folyadékfelszín normálisa és a részecske (v. tórusz) középpontjából a háromfázisú kontaktvonalhoz húzott sugár által bezárt szög
α_m	relatív merülési mélység
β	folyadékfelszín normálisa és a részecske (v. tórusz) középpontjából a háromfázisú kontaktvonalhoz húzott sugár által bezárt szög
γ	folyadék-fluidum (határ)felületi feszültség
γ_0	tiszta határfelület felületi feszültsége
γ_{AB}	torzult folyadék-fluidum határfelület felületi feszültsége
γ_{eff}	részecskékkel borított felszínen mért felületi feszültség
$\Delta\gamma$	felületi feszültség változás
δ	fázisváltozás
δ_l	fázisváltozás a rétegben
ϵ_0	vákuum dielektromos állandója
ϵ_i	adott közeg relatív permittivitása
θ	beesési szög
θ_B	Brewster-szög
Θ	peremszög
$\Theta_{extrapolált}$	extrapolált peremszög-érték
λ	fény hullámhossza
λ_{hf}	hidrofób vonzási kölcsönhatás karakterisztikus hosszának reciproka
Λ	a $V(r)$ párpotenciál függvény illesztési paramétere
Λ_{ex}	a $V(r)$ párpotenciál függvény extrapolációval nyert illesztési paramétere
Λ_i	a $V(r)$ párpotenciál függvény iterált illesztési paramétere
ν	besugárzó fény frekvenciája
ξ	optikailag inhomogén film inhomogenitási paramétere
π	pi, geometriai konstans
Π	oldalnyomás
Π_{ab}	oldalnyomástenzor (a,b) eleme
$\square_c$	kollapszusnyomás
Π_{koh}	oldalnyomás kohezív járuléka
Π_{nkoh}	oldalnyomás nemkohezív járuléka
Π_{xx}, Π_{yy}	oldalnyomástenzor diagonális elemei
ρ	részecskék sűrűsége
ρ_A	a folyadék sűrűsége
ρ_B	folyadék fölött elhelyezkedő fluidum sűrűsége
σ	részecskeméret szórása
$ \Phi_6 $	orientációs rendparaméter
$d\Phi$	szabadenergia megváltozása
χ^2	illesztések jóságát jellemző paraméter
ψ	részecskével érintkező vízfelszín és a vízszintes által bezárt szög

Minták

S_x	szilika nanorészecskék, x a mintára jellemző átlagos részecskeméret nm-ben; illetve a felhasználásukkal preparált Langmuir- és LB-filmek
S_xA, B, C	különböző mértékben szililezett szilika nanorészecskék
$F_{S_x}n$	S_x mintából preparált n -rétegű LB-film
$S80_2$	S80 mintából preparált 2 rétegű LB-film
R_x	ZnO (110 ± 16 nm) és szilika (96 ± 13 nm) részecskék különböző számarányú (x) keverékei, illetve az azokból létesített Langmuir-filmek
F_{R_x}	R_x mintából preparált LB-film

Mx	szilika nanorészecskékből létesített LB-filmek, ahol $x = 37, 61, 100$ nm
By	61 és 100 nm-es ($y=1$) illetve 37 és 100 nm-es ($y=2$) szilika részecskék különböző arányú bidiszperz rendszereiből preparált LB-filmek
Bya	4:1 arányú bidiszperz rendszer
Byb	1:1 arányú bidiszperz rendszer
Byc	1:4 arányú bidiszperz rendszer
C3	3 rétegű, szilika részecskékből álló film; részecskeméret: 50, 25, 20 nm
C4	4 rétegű, szilika részecskékből álló film; részecskeméret: 80, 50, 25, 20 nm
Zx	ZnO nanorészecskék, x a mintára jellemző átlagos részecskeméret nm-ben
F _{Zx} n	Zx mintából preparált n -rétegű LB-film
P _x	ZnO nanorészecskés porminta, x a mintára jellemző átlagos részecskeméret nm-ben
Zx-Ay	Zx minták és y tömeg%-nyi arachinsav keverékei, illetve az azokból létesített Langmuir-filmek
F _{Zx-Ay} n	Zx-Ay mintából preparált n -rétegű LB-film
F _{Z3-A10} 5-400	Z3-A10 mintából preparált 5-rétegű, 400°C-os hőkezelésnek kitett LB-film
F6	37 nm-es szilika és 3-5 nm-es ZnO részecskékből felépülő 6-rétegű LB-filmek
F6/a	3 réteg szilika/3 réteg ZnO (a hordozó felől kifelé haladva)
F6/b	3×(1 réteg szilika/1 réteg ZnO)
F6/c	3 réteg ZnO/3 réteg szilika
FSz	1 réteg 96 nm-es szilika/1 réteg 3-5 nm-es ZnO
F2/a	1 réteg 96 nm-es szilika/1 réteg 110 nm-es ZnO
F2/c	1 réteg 110 nm-es ZnO/1 réteg 96 nm-es szilika
F9	3 réteg 37 nm-es szilika és 6 réteg 3-5 nm-es ZnO részecskékből felépülő LB-filmek
F9/a	1 réteg szilika/1 réteg ZnO/1 réteg szilika/2 réteg ZnO/1 réteg szilika/3 réteg ZnO
F9/b	3 × (1 réteg szilika/3 réteg ZnO)
F9/c	3 réteg ZnO/1 réteg szilika/2 réteg ZnO/1 réteg szilika/1 réteg ZnO/1 réteg szilika
F _{Zx/Sx} M1,	1 tf%-os hexános TMS-oldattal és UV-besugárzással 1 percre kezelt film
F _{Zx/Sx} M15	1 tf%-os hexános TMS-oldattal és UV-besugárzással 15 percre kezelt film
F _{Zx/Sx} T1, T2	TEOS 0,1 ill. 0,01 M-os metanolos oldatával kezelt film

Irodalom

1. G.A. Ozin, *Adv. Mater.* 4(10), 1992, 612-649
2. Z. Hórvölgyi, M. Zrínyi, J.H. Fendler, *International Chemical Congress of Pacific Basin Societies*, Honolulu, 1995, Abstr. Anyl. 246
3. B.P. Binks, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 7, 2002, 21-41
4. T.S. Horozov, B.P. Binks, *Angew. Chem.-Int. Edit.* 45, 2006, 773-776
5. B.P. Binks, T.S. Horozov, *Angew. Chem.-Int. Edit.* 44, 2005, 3722-3725
6. B.P. Binks, C.P. Whitby, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 253, 2005, 105-115
7. G.Kaptay, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 282-283, 2006, 387-401
8. O.Verezub, G.Kaptay, T.Matsushita, K.Mukai, *Materials Sci. Forum* 473-474, 2005, 429-434
9. D.Y.C. Chan, J.D. Henry (Jr.), L.R. White, *J. Colloid Interface Sci.* 79, 1980, 410-418
10. Z. Hórvölgyi, M. Zrínyi, *Fractals* 1(3), 1993, 460- 469
11. Z. Hórvölgyi, M. Máté, M. Zrínyi, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 84, 1994, 207-216
12. Hórvölgyi Z., *Kandidátusi értekezés*, MTA, 1995
13. Wolfram E., *A kémia újabb eredményei* (Szerk.: Csákvári B.), *Kontakt nedvesedés*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 5, 1971
14. Kiss É., *Egyetemi doktori értekezés*, ELTE, Budapest, 1982
15. Hórvölgyi Z., *Diplomamunka*, ELTE, Budapest, 1983
16. Hórvölgyi Z., *Egyetemi doktori értekezés*, ELTE, Budapest, 1990
17. Szántó F., Várkonyi B., Balázs J., *A kémia újabb eredményei* (Szerk.: Csákvári B.), *Nemvizes közegű szuszpenziók*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 5, 1971
18. Rohrsetzer S., *A felületi- és kolloidkémia aktuális problémái* (szerk.: Csempe F., Hórvölgyi Z., Pászli I.), *Magyar Kémikusok Egyesülete*, Budapest, 1994, 51
19. Z. Hórvölgyi, S. Németh, J.H. Fendler, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 71, 1993, 327
20. H. Schuller, *Kolloid Z. Z. Polymer* 216-217, 1967, 380
21. H.M. Princen, in: E. Matijevic (Ed.) *Surface and Colloid Science*, Vol.2., *The Equilibrium Shape of Interfaces, Drops and Bubbles, Rigid and Deformable Particles at Interfaces*, Wiley-Interscience, New York, 1959, 1-84
22. V.B. Menon, R. Nagarajan, D.T. Wasan, *Sep. Sci. Technol.* 22, 1987, 258
23. V.B. Menon, D.T. Wasan, *Colloids Surfaces* 29, 1988, 7
24. V.B. Menon, A.D. Nikolov, D.T. Wasan, *J. Colloid Interface Sci.* 124, 1988, 31
25. S. Levine, B.D. Bowen, S.J. Partridge, *Colloids Surfaces* 38, 1989, 325-343
26. S. Levine, B.D. Bowen, S.J. Partridge, *Colloids Surfaces* 38, 1989, 345
27. S. Levine, B.D. Bowen, *Colloids Surfaces* 59, 1991, 377
28. S. Levine, B.D. Bowen, *Colloids Surfaces* 65, 1992, 273
29. S. Levine, B.D. Bowen, *Colloids Surfaces A: Physicochem.Eng.Asp.* 70, 1993, 33
30. J.H. Clint and S.E. Taylor, *Colloids Surfaces* 65, 1992, 61
31. J.H. Clint and N. Quirke, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 78, 1993, 277
32. P. Pieranski, *Phys. Rev. Lett.* 45, 1980, 569
33. Agod A., *Ph.D. értekezés*, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 2006
34. H. Lehle and M. Oettel, *J. Phys.: Condens. Matter* 20, 2008, 404224 (10pp)
35. P.A. Kralchevsky, K. Nagayama, *Adv. Colloid Interface Sci.* 85, 2000, 145-192
36. A. Vincze, A. Agod, J. Kertész, M. Zrínyi, Z. Hórvölgyi, *J. Chem. Phys.* 114 (1), 2001, 520-529
37. M. Vörös, A. Agod, P. Basa, M. Zrínyi, Z. Hórvölgyi, *Progr. Colloid Polym. Sci.* 125, 2004, 216-222
38. Z. Hórvölgyi, G. Medveczky, M. Zrínyi, *Colloids Surfaces* 60, 1991, 79-95
39. A. Moncho-Jordá, F. Martinez-López, M. Quesada-Pérez, M.A. Cabrerizo-Vílchez, R. Hidalgo Álvarez: *Colloidal Aggregation in Two-dimensions by*, *Surface and Colloid Science*, (Eds: E. Matijevic and M. Borkovec) Vol. 17, 4. *Colloidal Aggregation in Two-dimensions*, 113-210, Springer, 2004
40. A. Vincze, R. Fata, M. Zrínyi, Z. Hórvölgyi and J. Kertész, *J. Chem. Phys.*, 107(18), 1997, 7451
41. Vincze A., *Ph.D. értekezés*, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 2002
42. A. Vincze, L. Demkó, M. Vörös, M. Zrínyi, M. N. Esmail and Z. Hórvölgyi, *J. Phys. Chem. B*, 106, 2002, 2404-2414
43. D.J. Robinson, J.C. Earnshaw, *Langmuir* 9, 1993, 1436-1438
44. T.S. Horozov, R. Aveyard, J.H. Clint, B.P. Binks, *Langmuir* 19(7), 2003, 2822-2829
45. M.G. Nikolaidis, A.R. Bausch, M.F. Hsu, A.D. Dinsmore, M.P. Brenner, C. Gay, D.A. Weitz, *Nature* 420, 2002, 21
46. K.D. Danov, P.A. Kralchevsky, M.P. Boneva, *Langmuir* 20, 2004, 6139-6151
47. R. Aveyard, J.H. Clint, D. Nees, V.N. Paunov, *Langmuir* 16, 2000, 1969-1979

48. F. Martínez-López, M.A. Cabrerizo-Vílchez, R.J. Hidalgo-Álvarez, J. Colloid Interface Sci. 232, 2000, 303-310
49. D. Stamou, C.D.D. Johannsmann, Phys. Rev. E 62, 2000, 5263
50. E.J.W. Verwey, J.Th.G. Overbeek, Theory of the stability of lyophobic colloids, Elsevier Publishing Company, Amsterdam – New York, 1949
51. J.N. Israelachvili, Intermolecular and Surface Forces, 2nd edition, Academic Press: London, San Diego, New York, Boston, Sydney, Tokyo, Toronto, 1991
52. C.J.V. Oss, Forces interfaciales en milieux aqueux, Masson, Paris, 1996
53. H.K. Christenson, J. Fang, B.W. Ninham, J.L. Parker, J. Phys. Chem. 94,1990, 8004-8006
54. K.W. Stöckelhuber, H.J. Schulze, A. Wenger, Chemical Eng. Technology, 24(6), 2001, 624-628
55. J.H. Fendler, F.C. Meldrum, Adv. Mater. 7, 1995, 607
56. Z. Hórvölgyi, S. Németh, J.H. Fendler, Langmuir, 12(4), 1996, 997-1004
57. M. Máté, J.H. Fendler, J.J. Ramsden, J. Szalma and Z. Hórvölgyi, Langmuir 14(22), 1998, 6501-6504
58. S. Vafaei, A. Purkayastha, A. Jain, G. Ramanath, T. Borca-Tasciuc, Nanotechnology 20, 2009, 185702 (6pp)
59. Gy. Tolnai, A. Agod, M. Kabai-Faix, A. L. Kovács, J. J. Ramsden, Z. Hórvölgyi, J. Phys. Chem. B, 107, 2003, 11109-11116
60. Z. Hórvölgyi, M. Máté, A. Dániel, J. Szalma, Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp. 156,1999, 501-508
61. M. Kabai-Faix, Magy. Kém. Foly. 102, 1996, 33-41
62. S. Bordács, A. Agod, Z. Hórvölgyi, Langmuir, 22, 2006, 6944-6950
63. R. Aveyard, J.H. Clint, D. Nees, N. Quirke, Langmuir 16, 2000, 8820-8828
64. N.I.D. Fenwick, F. Bresme, N.J. Quirke, J. Chem. Phys. 114(16), 2001, 7274
65. C. Powell, N. Fenwick, F. Bresme, N. Quirke, Colloids Surfaces. A: Physicochem. Eng. Asp. 206, 2002, 241.
66. H.J. Jeon, S.D. Moon, Y.S. Kang, Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp. 257–258, 2005,165–169
67. J. Meunier, S. Henon, Progr. Colloid & Polymer Sci. 84, 1991, 194
68. J. Meunier, Coll. Surf. A 171, 2000, 33
69. F.C. Meldrum, N.A. Kotov, J.H. Fendler, J. Phys. Chem. 98, 1994, 4506
70. N.A. Kotov, F.C. Meldrum, C. Wu, J.H. Fendler, J. Phys. Chem. 98, 1994, 2735
71. Deák A., Ph.D. értekezés, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 2007
72. P. Schaaf, P. Déjardin, A. Schmitt, Langmuir 3 ,1987, 1131
73. E.K. Mann, E.A. van der Zeeuw, G.J.M. Koper, P. Schaaf, D. Bedeaux, J. Phys. Chem. 99, 1995, 790
74. C. Picart, G. Ladam, B. Senger, J.-C. Voegel, P. Schaaf, F.J.G. Cuisiniera, C. Gergely, J. Chem. Phys. 115(2), 2001, 1086-1094
75. E. Hild, T. Seszták, D. Völgyes, Z. Hórvölgyi, Prog. Colloid Polymer Sci. 125, 2004, 61-67
76. E. Hild, Z.D. Hórvölgyi, Sciences et techniques de l'ingénieur, Techniques innovantes pour la caractérisation optique microstructurale de couches minces (Eds.: A. Ayrat and V. Rouessac), CNRS Editions (ISBN 10: 2-271-06430-9, ISBN 13: 978-2-271-06430-1), Paris, 2006, 127-141
77. E.M. Furst, E.S. Pagac, R.D. Tilton, Ind. Eng. Chem. Res. 35, 1996, 1566
78. L. Heinrich, E.K. Mann, J.C. Voegel, G.J.M. Koper, P. Schaaf, Langmuir 12, 1996, 4857
79. G. Ladam, P. Schaaf, J.C. Voegel, P. Schaaf, G. Decher, F. Cuisinier, Langmuir 16, 2000, 1249
80. S.B. Velegol, R.D. Tilton, Langmuir 17, 2001, 219
81. G. Ladam, P. Schaaf, G. Decher, J.C. Voegel, F.J.G. Cuisinier, Biomolecular Eng. 19, 2002, 273
82. M.R. Böhmer, E.A. van der Zeeuw, G.J.M. Koper, J. Colloid Interface Sci. 197, 1998, 242
83. G.J.M. Koper, Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp. 165, 2000,39
84. J. Kleiman, G. Lecoultr, G. Papastavrou, S. Jeanneret, P. Galletto, G.J.M. Koper, M. Borkovec, J. Colloid Interface Sci. 303, 2006, 460
85. E.A. van der Zeeuw, L.M.C. Sagis, G.J.M. Koper, Macromolecules 29, 1996, 801
86. B.P. Binks, J.H. Clint, A.K.F. Dyab, P.D.I. Fletcher, Mark Kirkland, C.P. Whitby, Langmuir 19, 2003, 8888
87. T.N. Hunter, G.J. Jameson, E.J. Wanless, Australian J. Chem. 60(9), 2007, 651-655
88. T.N. Hunter, G.J. Jameson, E.J. Wanless, D. Dupin, and S.P. Armes, Langmuir, 25(6), 2009, 3440-3449
89. J. Sun, T. Stirner, Langmuir 17(10), 2001, 3103-3108
90. T. Stirner, J. Sun, Langmuir 21, 2005, 6636-6641
91. L.A. Pugnaloni, R. Ettelaie, E. Dickinson, Langmuir 20, 2004, 6096-6099
92. K.A. Blodgett, I. Langmuir, Phys. Rev. 51, 1937, 964
93. F.C. Meldrum, N.A. Kotov, J.H. Fendler, Mat. Sci. Eng. C3, 1995, 149
94. M. Achermann, M.A. Petruska, S.A. Crooker, V.I. Klimov, J. Phys. Chem. B, 107, 2003, 13782
95. M. Szekeres, O. Kamalin, R.A. Schoonheydt, K. Wostyn, K. Clays, A. Persoons, I. Dékány, J. Mat. Chem. 12, 2002, 3268
96. Y. Zhao, K. Wostyn, G. de Schaetzen, K. Clays, L. Hellemans, A. Persoons, M. Szekeres, R.A. Schoonheydt, Appl. Phys. Lett. 82(21), 2003, 3764

97. S. Reculosa, P. Massé, S. Ravaine, *J. Colloid Interface Sci.* 279, 2004, 471
98. S. Reculosa, S. Ravaine, *Appl. Surf. Sci.* 246(4), 2005, 409
99. L. Zhi-cheng, R. Wei-dong, J. Nan, R. Lu-quad, C. Qian, Z. Bing, *J. Bionic Eng.* 3, 2006, 59
100. W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* 26, 1968, 62
101. A. van Blaaderen, J. van Geest, A. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.* 154(2), 1992, 481
102. D.L. Green, J.S. Lin, Yui-Fai Lam, M.Z.-C. Hu, D.W. Schaefer, M.T. Harris, *J. Colloid Interface Sci.* 266, 2003, 346
103. D.L. Green, S. Jayasundara, Yui-Fai Lam, M.T. Harris, *J. Non-Cryst. Solids* 315, 2003, 166
104. T.I. Suratwala, M.L. Hanna, E.L. Miller, P.K. Whitman, I.M. Thomas, P.R. Ehrmann, R.S. Maxwell, A.K. Burnham, *J. Non-Cryst. Solids* 316, 2003, 349
105. Gy. Tolnai, F. Csempesz, M. Kabai-Faix, E. Kálmán, Zs. Keresztes, A.L. Kovács, J.J. Ramsden and Z. Hórvölgyi, *Langmuir*, 17(19), 2001, 2683-2687
106. C.A.R. Costa, C.A.P. Leite, E.F. de Souza, F. Galembeck, *Langmuir* 17, 2001, 189
107. C.A.R. Costa, C.A.P. Leite, F. Galembeck, *J. Phys. Chem. B* 107, 2003, 4747
108. D. Bauer, H. Buchhammer, A. Fuchs, W. Jaeger, E. Killmann, K. Lunkwitz, R. Rehmet, S. Schwarz, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 156, 1999, 291
109. M. Kobayashi, M. Skarba, P. Galletto, D. Cakara, M. Borkovec, *J. Colloid Interface Sci.* 292, 2005, 139
110. H.A. Ketelson, R. Pelton, M.A. Brook, *Langmuir* 12, 1996, 1134
111. C.A.R. Costa, C.A.P. Leite, F. Galembeck, *Langmuir* 22, 2006, 7159
112. F. Garcia-Santamaria, H. Miguez, M. Ibisate, F. Meseguer, C. Lopez, *Langmuir* 18, 2002, 1942
113. H.M. Wyss, J. Innerlohinger, L.P. Meier, L.J. Gauckler, O. Glatter, *J. Colloid Interface Sci.* 271, 2004, 388
114. A. van Blaaderen, A. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.* 156, 1993, 1
115. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6th edition, John Wiley, New York, 1986, p. 185
116. E.A. Meulenkaamp, *J. Phys Chem B* 103, 1999, 7831-7838
117. C.C. Lin, H.P. Chen, S.Y. Chen, *Chem. Phys. Lett.* 404, 2005, 30–34
118. S.C. Pillai, J.M. Kelly, D.M. McCormack, R. Ramesh, *J. Mater. Chem.* 14, 2004, 1572–1578
119. Y. Huang, M. Liu, S. Jiang, Y. Zeng, C. Li, S. Liu, D. Zhou, *Microelectron. Eng.* 66, 2003, 760–766
120. M. Singbal, V. Cbbabra, P. Kang, D.O. Shah, *Mater. Res. Bull.* 32(2), 1997, 239-247
121. E. Pál, I. Dékány, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 318, 2008, 141-150
122. D. Sebők, K. Szendrei, T. Szabó, I. Dékány, *Thin Solid Films* 516, 2008, 3009-3014
123. D. Sebők, T. Szabó, I. Dékány, *Optical properties of zinc peroxide and zinc oxide multilayer nanohybrid films*, *Appl. Surface Sci.* 255, 2009, 6953-6962
124. *Catalyst Handbook*, Chapter 4, Martyn V. Twigg (Ed.), Wolfe Publishing Ltd., London, 1989
125. H. Xu, X. Liu, D. Cui, M. Li, M. Jiang, *Sens. Actuators B* 114, 2006, 301–307
126. B. Baruwati, D.K. Kumar, S.V. Manorama, *Sens. Actuators B* 119, 2006, 676–682
127. C.S. Rout, A.R. Raju, A. Govindaraj, C.N.R. Rao, *Solid State Commun.* 138, 2006, 136–138
128. X.L. Cheng, H. Zhao, L.H. Huo, S. Gao, J.G. Zhao, *Sens. Actuators B* 102, 2004, 248–252
129. V.R. Shinde, T.P. Gujar, C.D. Lokhande, R.S. Mane, S.H. Han, *Sens. Actuators B* 123, 2007, 882–887
130. P. Bhattacharyya, P.K. Basu, H. Saha, S. Basu, *Sens. Actuators B* 124, 2007, 62–67
131. X. Zhou, T. Jiang, J. Zhang, X. Wang, Z. Zhu, *Sens. Actuators B* 123, 2007, 299–305
132. G.G. Huang, C.T. Wang, H.T. Tang, Y.S. Huang, J. Yang, *Anal. Chem.* 78, 2006, 2397-2404
133. J. Lozano, M.J. Fernández, J.L. Fontecha, M. Aleixandre, J.P. Santos, I. Sayago, T. Arroyo, J.M. Cabellos, F.J. Gutiérrez, M.C. Horrillo, *Sens. Actuators B* 120, 2006, 166–171
134. E. Pál, D. Sebők, V. Hornok, I. Dékány, *J. Colloid Interface Sci.* 332, 2009, 173–182
135. S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 77, 2003, 65–82
136. J.O. Carneiro, V. Teixeira, A. Portinha, A. Magalhaes, P. Coutinho, C.J. Tavares, R. Newton, *Materials Sci. Eng. B* 138 (2), 2007, 144-150
137. R. Fretwell., P. Douglas, *J. Photochem. Photobiology A: Chemistry* 143, 2001, 229–240
138. T. Minabe, D.A. Tryk, P. Sawunyama, Y. Kikuchi, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Photochem. Photobiology A: Chemistry* 137, 2000, 53–62
139. S. Chakrabarti, B.K. Dutta, *J. Hazardous Materials B* 112, 2004, 269-278
140. Y.J. Jang, C. Simer, T. Ohm, *Materials Res. Bulletin* 41, 2006, 67–77
141. X-T. Zhang, O. Sato, M. Taguchi, Y. Einaga, T. Murakami, A. Fujishima, *Chem. Matter.* 17, 2005, 696-700
142. M. Takahashi, H. Natori, K. Tajima, K. Kobayashi, *Thin Solid Films* 489, 2005, 205–214
143. T. Szabó, J. Németh, I. Dékány, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 230, 2004, 23–35
144. Tolnai Gy., Ph.D. értekezés, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 2005
145. L. Spanhel, M.A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 113, 1991, 2826-2833
146. E.A. Meulenkaamp, *J. Phys. Chem. B* 102, 1998, 5566-5572
147. E.W. Seelig, B. Tang, A. Yamilov, H. Cao, R.P.H. Chang, *Mater. Chem. Phys.* 80, 2003, 257-263

148. L.E. Brus, J. Phys. Chem. 90, 1986, 2555-2560
149. N.S. Pesika, K.J. Stebe, P.C. Searson, Adv. Mater. 15, 2003, 1289-1291
150. L. Naszályi, A. Deák, E. Hild, A. Ayral, A.L. Kovács, Z. Hórvölgyi, Thin Solid Films 515, 2006, 2587–2595
151. R. De Sun, A. Nakajima, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, J. Phys. Chem. B 105, 2001, 1984-1990
152. A. Kanta, R. Sedev, J. Ralston, Langmuir 21, 2005, 2400-2407
153. L. Naszályi Nagy, PhD Thesis, Budapest University of Technology and Economics and Université Montpellier 2, 2008
154. Z. Hórvölgyi, É. Kiss, J. Pintér, Magy.Kém. Foly. 92, 1986, 486-494
155. M. Máté, M. Zrínyi, Z. Hórvölgyi, Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp. 108, 1996, 147-157
156. W.H. Press, S.A. Flannery, W.T. Vetterling, Numerical recipes in C, the art of computing, Cambridger University Press, New York, 1988
157. E. Hild, Periodica Polytechnica – Chem. Eng. 19(4), 1975, 291
158. M.V. Klein, T.E. Furtak, Optics, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 1986
159. Sepső Ö., OTDK dolgozat, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 2009
160. N. Nagy, A. Deák, Z. Hórvölgyi, M. Fried, A. Agod, I. Bársony, Langmuir 22, 2006, 8416-8423
161. E. Hild, M. Evans, J. Appl. Phys., 59(6), 1986, 1822-1828
162. E. Hild, A. Deák, L. Naszályi, Ö. Sepső, N. Ábrahám, Z. Hórvölgyi, J. Optics A- Pured Appl. Optics 9(10), 2007, 920-930
163. A. Deák, E. Hild, A.L. Kovács, Z. Hórvölgyi, Phys. Chem. Chem. Phys. 9, 2007, 6359-6370
164. A. Deák, I. Székely, E. Kálmán, Zs. Keresztes, A.L. Kovács, Z. Hórvölgyi, Thin Solid Films 484(1-2), 2005, 310-317
165. M. Klotz, A. Ayral, C. Guizard, C. Ménager, V. Cabuil, J. Colloid Interface Sci. 220, 1999, 357-361
166. A. Deák, E. Hild, A.L. Kovács, Z. Hórvölgyi, Materials Sci. Forum 537-538, 2007, 329-336
167. I.H. Malitson, J. Opt. Soc. Am. 55(10), 1965, 1205-1208
168. R. Jacobsson, In Progress in Optics (Ed. E. Wolf), North Holland: Amsterdam, Vol. 5, 1965, 247-286
169. A. Agod, Gy. Tolnai, M. N. Esmail, Z. Hórvölgyi, Progr. Colloid Polym. Sci. 125, 2004, 54–60
170. J.P. Hansen, I.R. McDonald, Theory of Simple Liquids, Academic Press, London, 2nd edition, 1986
171. D.C. Rapaport, Cambridge University Press, Cambridge, 1995 51. o.
172. T.S. Vaishnavi, P. Haridoss, C. Vijayan, Materials Lett. 62, 2008, 1649-1651
173. J.I. Langford, A.J.C. Wilson, J. Appl. Cryst. 11, 1978, 102
174. J. Qian, J.Z. Jiang, P.L. Hansen, Chem. Commun. 2003, 1078-1079
175. N. Uekawa, S. Iahii, T. Koima, K. Kakegawa, Mater. Lett. 61, 2007, 1729
176. D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Iwill, K. Ip, S.J. Pearton, M.F. Chisholm, T. Steiner, Mater. Today 7(6), 2004, 34
177. S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London, 1982
178. Z. Hórvölgyi, G. Medveczky, M. Zrínyi, Colloid Polymer Sci. 271, 1993, 396-403
179. R.C. Weast (Ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 62nd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 1981-1982
180. E. Wolfram, Kolloidika I, Tankönyvkiadó, Budapest, 1977, 122 o.
181. J.L. Parker, P.M. Classon, Langmuir 10, 1994, 635
182. Máté M., Ph.D. értekezés, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 1998
183. J.B. Peng, G.T. Barnes, Langmuir 6, 1990, 578
184. J.B. Peng, G.T. Barnes, Langmuir 7, 1991, 1749
185. J.B. Peng, G.T. Barnes, B.M. Abraham, Langmuir 1993, 9, 3574
186. Z. Hórvölgyi, Gy. Tolnai, F. Csempesz, M. Kabai-Faix, E. Kálmán, Zs. Keresztes, A.L. Kovács, Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság, Kolozsvár, Románia, 1999, Proc. 35-38
187. A. Agod, A. Deák, E. Hild, E. Kálmán, A.L. Kovács, Gy. Tolnai, Z. Hórvölgyi, J. Adhesion 80(10-11), 2004, 1055-1072
188. B.V. Toshev, D. Platikanov, A. Scheludko, Langmuir 4(3), 1988, 489
189. R. Aveyard, B.P. Binks, J.H. Clint, Adv. Coll. Int. Sci. 100-102, 2003, 503
190. Baranyai A., Pusztai L., A kémia újabb eredményei (Szerk.: Csákvári B.), Rendezetlenség kondenzált fázisokban, Akadémiai Kiadó, Budapest, 80, 1995
191. Z. Hórvölgyi, J.H. Fendler, 1996 (nem publikált eredmény)
192. A. Agod, N. Nagy, Z. Hórvölgyi, Langmuir 23, 2007, 5445–5451
193. R.J.F. Leote de Carvalho, R. Evans, D.C. Hoyle, J.R. Henderson, J. Phys. Condens. Matter 6, 1994, 9275-94
194. R. Zangi, S.A. Rice, Phys. Rev. E 58, 1998, 7529-7544
195. Kabai-Faix M., Hórvölgyi Z., Kutatási jelentés (Ibiden Kft.), 2009

196. L. Naszályi Nagy, N. Ábrahám, A.L. Kovács, A. van der Lee, V. Rouessac, D. Cot, A. Ayrál, Z. Hórvölgyi, *Progr. Colloid Polym. Sci.* (Eds.: Z.D. Hórvölgyi and É. Kiss), Springer-Verlag, 135, 2008, 107-118
197. Á. Detrich, A. Deák, E. Hild, A.L. Kovács, Z. Hórvölgyi, *Langmuir* 26(4), 2010, 2694–2699
198. A. Deák, B. Bancsi, A.L. Tóth, A.L. Kovács, Z. Hórvölgyi, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 278(1-3), 2006, 10-16
199. Z. Knittl, *Optics of Thin Films*, Wiley Interscience, New York, 1976
200. L. Naszályi Nagy, N. Ábrahám, Ö. Sepsi, E. Hild, D. Cot, A. Ayrál, Z. Hórvölgyi, *Langmuir* 24, 2008, 12575-12580
201. J. Doménech, A. Pietro, *J. Phys. Chem.* 90, 1986, 1123-1126
202. R.Cs. Tóth, L. Naszályi, A. Deák, J. Szira, F. Bosc, A. Ayrál, Z. Hórvölgyi, 20th ECIS Conference, Budapest (2006) Abstr. P6.36.
203. B. Söptei, P. Baranyai, A.L. Kovács, Z. Hórvölgyi, *Periodica Polytechnica, Chemical Engineering* 53/2, 2009, 49–54
204. N. Nagy, A.E. Pap, A. Deák, E. Horváth, J. Volk, Z. Hórvölgyi, I. Bársony, *Appl. Phys. Lett.* 89, 2006, 063104-1 – 063104-3
205. Nagy N, Pap A., Deák A., Horváth E., Hórvölgyi Z., Bársony I, *Fizikai Szemle*, LVII (9-10), 2007, 314-319
206. N. Nagy, A. E. Pap, A. Deák, J. Volk, E. Horváth, Z. Hórvölgyi, I. Bársony: Regular patterning of PS substrates by a self-assembled mask, *physica status solidi (c)* 4(6) (2007), 2021-2025
207. Nagy. N., Ph.D. értekezés, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 2008
208. Detrich Á., Hild E., Hórvölgyi Z., 2010 (nem publikált eredmény)
209. N. Nagy, A. Deák, A. Hámori, Z. Hórvölgyi, M. Fried, P. Petrik, I. Bársony, *physica status solidi (a)* 205 (4), 2008, 936-940