

1 Bevezetés, előzmények és célkitűzések

A bevonatképzés az egyik legősibb és legfontosabb technológiai eljárás. A bevonat elfed, véd, ill. új és előnyös tulajdonsággal ruházza 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 orvosi biológiai alkalmazások területén) kémiai összetételük és szerkezetük határozza meg.

Nanostrukturált bevonatokat nanofizikai és/vagy nedves kémiai eljárásokkal lehet előállítani. Utóbbiak viszonylag olcsók, és a nanoméreték 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).

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 monoretegű 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 az egy-, 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 határretegben felhalmozódó kvázi amfipatikus szilárd mikrofázisoknak különös jelentősége van a habok és emulziók stabilizálásában. A szilárd részecskék Langmuir-filmjeiben fellépő kölcsönhatások, valamint a részecskés filmek szerkezetének tanulmányozása releváns ismereteket adhat ezen a területen is.

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 LB-filmek összetételével és szerkezetével kapcsolatos (főleg optikai és fotokatalitikus) vizsgálatok az értekezés témakörébe tartoznak. Habár a munka alap kutatás jellegű, a részecskés LB-bevonatok a gyakorlati alkalmazások szempontjából is fontos modellanyagok. Ebben a témakörben olyan új vizsgálati módszerekre teszünk javaslatot, amelyek révén a részecskés LB-filmek szerkezete jellemezhető, és funkcionális tulajdonságai értelmezhetőek.

2 Módszerek

A nanorészecskék előállításához, jellemzéséhez

Transzmissziós elektronmikroszkóp; dinamikus fényszóródás mérő berendezés; kisszögű röntgenszórás berendezés; röntgendiffrakciós készülék; gázadszorpciós mérőkészülék (nitrogén adszorpció-deszorpció); vízgőzadszorpciós mérőkészülék.

A vízfelszíni Langmuir-filmek előállításához, jellemzéséhez

Egyfolyadékos és kétfolyadékos Wilhelmy-filmmérlegek; mintaadagoló és filmhúzó apparátus; Brewster-szög mikroszkóp; pásztázó szögű reflektométer; számítógépes szimuláció.

Az LB-filmek előállításához, jellemzéséhez

Számítógép vezérelt réteghúzó apparátus; UV-Vis spektrofotométer; AFM; pásztázó elektronmikroszkóp (FESEM); ellipszo-porozimetria; spektroszkópiai ellipszométer; fluoriméter; számítógépes szimuláció.

Nedvesedés méréshez

Mikroszkopikus részecskék peremszögének meghatározásához: transzmissziós fénymikroszkóp, míg makroszkopikus méretű felületkezelt üveglapok peremszögének méréséhez saját építésű kontakt goniométer.

A mikroszkopikus modell részecskék Langmuir-filmjeinek vizuális tanulmányozásához

Fekete-fehér CCD kamera, valamint digitális fényképezőgép.

Fotokatalitikus vizsgálatokhoz

UV fényforrás (Philips, CleoHPA 400 W, maximális fényintenzitása: 375 nm-es hullámhossznál); UV-Vis spektrofotométer.

3 Új tudományos eredmények

3.1 A filmképző részecskék előállítása és jellemzése

3.1.1 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.

3.1.2 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 adszorpció, ellipszometriás, pásztázó szögű reflektometriás és piknométeres vizsgálatok szerint a pórusok részben zártak (10-25%). A porozításra vonatkozó eredmények

és a transzmissziós elektronmikroszkópos felvételeken látható részecske-morfológia közvetett bizonyítékkal szolgált arra, hogy a részecskék aggregációs mechanizmus szerint növekednek.

3.2 Langmuir-filmek előállításának és jellemzése

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

3.2.1.1 Új jelenséget írtunk le mikroszkopikus méretű részecskék terítésének kísérleti tanulmányozása során. Ennek lényege, hogy mikrorészecskék nemvizes közegű szolvánsok határfelületre való terítésekor a hidrofób felületek tömör szerkezetű, kohezív struktúrát képeznek, míg a gyengén hidrofóbok diszpergálódnak. Megmutattuk, hogy a terítés körülményeinek alkalmas megválasztásával folyadék-fluidum határfelületeken mikrorészecskéből képződött aggregátumok szerkezetét befolyásolni lehet. Hidrofób részecskék spontán aggregációja során ugyanis mindig laza szerkezetű aggregátumok keletkeznek.

3.2.2 A részecskés Langmuir-filmek szimulációja

3.2.2.1 Molekula-dinamikai megközelítésű szimulációt fejlesztettünk közel gömb alakú nanorészecskéből 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.

3.2.3 Részecskés Langmuir-filmek inhomogenitása, kollapszusa, a részecskék peremszögének becslése

3.2.3.1 A részecskés Langmuir-filmek inhomogenitása

3.2.3.1.1 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 háttérben 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 histerézist mutatnak. Mindezeket a jelenségeket a részecskék között fellépő adhézió nagyságával hoztuk összefüggésbe.

3.2.3.1.2 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 – erőt érzékeli, így a Wilhelmy-filmmérleg érzékenyebben jelzi a komprimáláskor bekövetkező oldalnyomás változást.

3.2.3.2. A részecskés Langmuir-filmek kollapszusa

3.2.3.2.1 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 háttérét. 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.

3.2.3.2.2 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.

3.2.3.3 A részecskék nedvesíthetőségének jellemzése

3.2.3.3.1 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.

3.2.3.3.2 Javaslatot tettünk a részecskék peremszögének az oldalnyomás (Π) - terület (A) izotermák „nem-disszipatív” szakaszából történő meghatározására. Kimutattuk, hogy ez az eljárás az irodalomban elfogadott módszernél realisabb peremszög értékeket szolgáltat.

3.2.3.3.3 Szilika nanorészecskék esetén a Π - 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.

3.2.3.3.4 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.

3.2.3.3.5 Módszert javasoltunk nanorészecskék nedvesíthetőségének meghatározására Langmuir-filmjeik pásztázó szögű reflektometriai vizsgálatai 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.

3.2.3.3.6 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 átvitelrel. Ekkor becsülhető volt a részecskék víz peremszöge az oldalnyomás (Π) – terület (A) izotermák nem-disszipatív részéből, valamint pásztázó szögű reflektometriai mérésekből. A két - alapján 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 $\Pi - A$ izotermák nem disszipatív szakaszából megbecsülhető a peremszög.

3.2.3.4 Összetett Langmuir-filmek (ZnO és szilika részecskék)

3.2.3.4.1 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 kohezitástról tanúskodott, mely messze felülmúlta a tiszta rendszereket. Ez arra utal, hogy a ZnO és szilika részecskék között jelentős mértékű kolloid és/vagy kapilláris kölcsönhatások lépnek fel víz-levegő és víz-terítőfolyadék határfelületeken.

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

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

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

3.2.4.1.2 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.

3.2.4.2 A részecskés Langmuir-filmek összenyomhatósága

3.2.4.2.1 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.

3.2.4.3 A r-r kölcsönhatás lecsengési hosszának korrekciója (számítógépes szimuláció)

3.2.4.3.1 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.

3.2.5 Langmuir-filmek szerkezetképződésének számítógépes szimulációja

3.2.5.1 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.

3.2.5.2 A szerkezeti átrendeződés és a polidiszperzitás kapcsolata:

Az 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 kényszer 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.

3.3 Nanorészecskés Langmuir-Blodgett-filmek előállítása és jellemzése

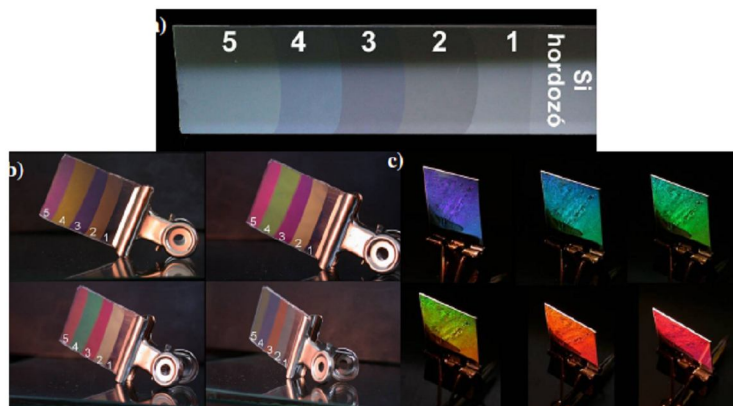
3.3.1 Szilika nanorészecskékből létesített LB-filmek szilárd hordozókon: optikai vizsgálatok

3.3.1.1 A bevonatok fényáteresztése:

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 (1. ábra). 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.

3.3.1.2 Szilika részecskék hidrofobításának 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 hidrofobításának növekedésével a film szerkezete egyre tagoltabb. Ebben a hidrofób szemcsék vízfelszíni filmjének nehezen tömöríthető, kohezív szerkezete tükröződik.



1. 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.

3.3.1.3 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.

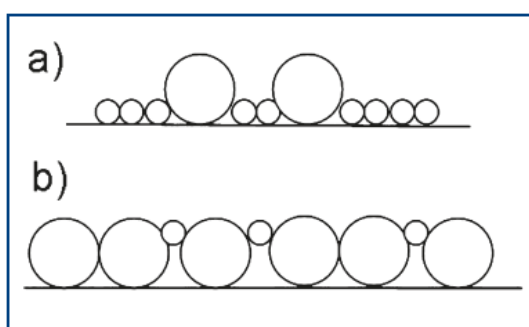
3.3.1.4 A többrétegű, összetett LB-bevonatok szerkezete és optikai tulajdonságai:

Különböző méretű szilika nanorészecskék egynemű rétegeiből többrétegű, összetett LB-filmeket hoztunk létre, melyek fényáteresztése jobb, mint a közel azonos vastagságú, csak

azonos méretű szemcsékből felépülő egyenemű LB-filmeké. Rámutattunk, hogy ez az összetett LB-filmben létrejövő törésmutató-gradiens következménye.

3.3.1.5 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 (2. ábra), 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.



2. ábra: A bidiszperz 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.

3.3.1.6 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 alkalmazását nanorészecskés LB-filmek jellemzésére.

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

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

3.3.2.2 Új eljárást dolgoztunk ki megnövelt fényáteresztésű és fotokatalitikus hatású (bifunkciós), összetett LB-filmek előállítására. Ennek során ZnO és szilika nanorészecskék egyenemű rétegeit felváltva vittük fel szilárd hordozók felületére.

3.3.2.2.1 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.

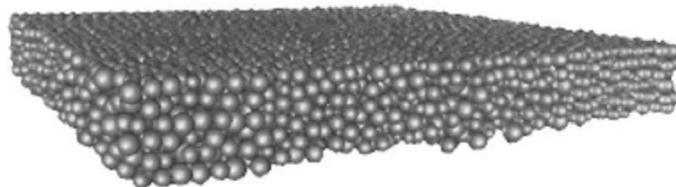
3.3.2.2.2 Az összetett filmek szerkezetének tanulmányozására inhomogén optikai modellel szimulált függvényt illesztettünk a kísérleti transzmittancia spektrumokra. Az inhomogenitás mértékét jelző, számított paraméterek összhangban voltak a bevonat szerkezetére vonatkozó feltevéseinkkel.

3.3.2.3 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 egymemű 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.

3.3.2.4 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 erős adhézió és/vagy kémiai kölcsönhatás lépett fel a szilika és ZnO részecskék között. A felületmódosítás nem rontotta a bevonatok fotokatalitikus aktivitását.

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

3.3.3.1 Modellt fejlesztettünk többrétegű, részecskés LB-filmek szerkezetének vizsgálatára. Bemerkésként 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 (3. ábra).



3. ábra: Részecskés LB-film oldalnézeti képe (számítógépes kísérlet). A filmet 6 darab 10 mN/m oldalnyomású Langmuir-filmből alakítottuk ki (44 nm-es részecskék, polidiszperzitás 15,9%). [AAPhD]

4 Az eredmények hasznosíthatósága

A folyadékfelszíni részecskés Langmuir-filmek szerkezetképzésének, valamint a részecskék nedvesíthetőségének tanulmányozása új ismereteket ad komplex kolloid rendszerek (szilárd részecskékkel stabilizált habok és emulziók) előállításához.

A részecskés Langmuir-Blodgett-filmek első közelítésben kiváló modellanyagok funkcionális (optikai, fotokatalitikus, elektromos, nedvesedési, stb.) tulajdonságok tanulmányozásához. Ezt a felhasználást az teszi lehetővé, hogy a bevonatok szerkezete szigorú pontossággal tervezhető, így a szerkezeti változtatások egyértelmű kapcsolatba hozhatók annak „működésében” bekövetkező változásaival. Ezáltal tervezhetőbbé válnak a nanostrukturált anyagokban végbemenő fizikai kémiai folyamatok, aminek gyakorlati jelentősége nyilvánvaló.

A Langmuir-Blodgett-filmeket felépítő részecskék csak fizikai kötésekkel kapcsolódnak a hordozóhoz és egymáshoz. Ez a gyengeség azonban – a felhasználástól függően – előnnyé is válhat. Mint az értekezés Kitekintés fejezetében megmutattam, a bevonatoknak viszonylag gyengén tapadó tulajdonságai teszik lehetővé maszkként történő felhasználásukat nanolitográfiai eljárásokban. Ilyenkor az egyedi részecskék méretétől, a bevonat szerkezetétől függően állíthatók elő mintázatok különböző hordozók (pl. kristályos szilícium) felületén (*nanosphere lithography*). Ugyanabban a fejezetben arra is utaltam, hogy az LB-technikát a szol-gél technikával kiegészítve a bevonat megfelelő mechanikai stabilitása elérhető, amellett, hogy a nanostrukturáltság szabályozása a kémikus kezében marad.

5 A disszertáció alapjául szolgáló saját közlemények

1. **Z. Hórvölgyi**, S. Németh, J.H. Fendler, Langmuir, 12(4), 1996, 997-1004
2. M. Máté, M. Zrínyi, **Z. Hórvölgyi**, Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp. 108, 1996, 147-157
3. M. Máté, J.H. Fendler, J.J. Ramsden, J. Szalma and **Z. Hórvölgyi**, Langmuir 14(22), 1998, 6501-6504
4. A. Vincze, R. Fata, M. Zrínyi, **Z. Hórvölgyi** and J. Kertész, J. Chem. Phys., 107(18), 1997, 7451
5. **Z. Hórvölgyi**, M. Máté, A. Dániel, J. Szalma, Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp. 156, 1999, 501-508
6. A. Vincze, A. Agod, J. Kertész, M. Zrínyi, **Z. Hórvölgyi**, J. Chem. Phys. 114 (1), 2001, 520-529
7. Gy. Tolnai, F. Csempesz, M. Kabai-Faix, E. Kálmán, Zs. Keresztes, A.L. Kovács, J.J. Ramsden, **Z. Hórvölgyi**, Langmuir, 17(19), 2001, 2683-2687
8. A. Vincze, L. Demkó, M. Vörös, M. Zrínyi, M. N. Esmail, **Z. Hórvölgyi**, J. Phys. Chem. B, 106, 2002, 2404-2414

9. Gy. Tolnai, A. Agod, M. Kabai-Faix, A. L. Kovács, J. J. Ramsden, **Z. Hórvölgyi**, *J. Phys. Chem. B*, 107, 2003, 11109-11116
10. M. Vörös, A. Agod, P. Basa, M. Zrínyi, **Z. Hórvölgyi**, *Progr. Colloid Polym. Sci.* 125, 2004, 216–222
11. E. Hild, T. Seszták, D. Völgyes, **Z. Hórvölgyi**, *Prog. Colloid Polymer Sci.* 125, 2004, 61-67
12. A. Agod, Gy. Tolnai, M. N. Esmail, **Z. Hórvölgyi**, *Progr. Colloid Polym. Sci.* 125, 2004, 54–60
13. A. Agod, A. Deák, E. Hild, E. Kálmán, A.L. Kovács, Gy. Tolnai, **Z. Hórvölgyi**, *J. Adhesion* 80(10-11), 2004, 1055-1072
14. A. Deák, I. Székely, E. Kálmán, Zs. Keresztes, A.L. Kovács, **Z. Hórvölgyi**, *Thin Solid Films* 484(1-2), 2005, 310-317
15. A. Deák, B. Bancsi, A.L. Tóth, A.L. Kovács, **Z. Hórvölgyi**, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 278(1-3), 2006, 10-16
16. S. Bordács, A. Agod, **Z. Hórvölgyi**, *Langmuir*, 22, 2006, 6944-6950
17. L. Naszályi, A. Deák, E. Hild, A. Ayrál, A.L. Kovács, **Z. Hórvölgyi**, *Thin Solid Films* 515, 2006, 2587–2595
18. N. Nagy, A. Deák, **Z. Hórvölgyi**, M. Fried, A. Agod, I. Bársony, *Langmuir* 22, 2006, 8416-8423
19. N. Nagy, A.E. Pap, A. Deák, E. Horváth, J. Volk, **Z. Hórvölgyi**, I. Bársony, *Appl. Phys. Lett.* 89, 2006, 063104-1 – 063104-3
20. Nagy N, Pap A., Deák A., Horváth E., **Hórvölgyi Z.**, Bársony I, *Fizikai Szemle*, LVII (9-10), 2007, 314-319
21. E. Hild, A. Deák, L. Naszályi, Ö. Sepsi, N. Ábrahám, **Z. Hórvölgyi**, *J. Optics A- Pure Appl. Optics* 9(10), 2007, 920-930
22. A. Deák, E. Hild, A.L. Kovács, **Z. Hórvölgyi**, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, 2007, 6359-6370
23. A. Deák, E. Hild, A.L. Kovács, **Z. Hórvölgyi**, *Materials Sci. Forum* 537-538, 2007, 329-336
24. A. Agod, N. Nagy, **Z. Hórvölgyi**, *Langmuir* 23, 2007, 5445–5451
25. N. Nagy, A. E. Pap, A. Deák, J. Volk, E. Horváth, **Z. Hórvölgyi**, I. Bársony, *physica status solidi (c)* 4(6) (2007), 2021-2025

26. N. Nagy, A. Deák, A. Hámori, **Z. Hórvölgyi**, M. Fried, P. Petrik, I. Bársony, *physica status solidi (a)* 205 (4), 2008, 936-940
27. L. Naszályi Nagy, N. Ábrahám, Ö. Sepsi, E. Hild, D. Cot, A. Ayrál, **Z. Hórvölgyi**, *Langmuir* 24, 2008, 12575-12580
28. 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
29. Á. Detrich, A. Deák, E. Hild, A.L. Kovács, **Z. Hórvölgyi**, *Langmuir* 26(4), 2010, 2694–2699

6 A disszertáció alapjául szolgáló PhD értekezések

1. Máté M., Ph.D. értekezés, BME, 1998
2. Vincze A., Ph.D. értekezés, BME, 2002
3. Tolnai Gy., Ph.D. értekezés, BME, 2005
4. Agod A., Ph.D. értekezés, BME, 2006
5. Deák A., Ph.D. értekezés, BME, 2007
6. L. Naszályi Nagy, PhD Thesis, BME és Université Montpellier 2, 2008

7 A disszertáció témájához kapcsolódó további közlemények

1. A. Vincze, R. Fata, Gy. Parlagh, M. Zrínyi, J. Kertész, **Z. Hórvölgyi**, *Periodica Mathematica Hungarica* 37(1-3), 1998, 207-215
2. Gy. Tolnai, G. Alexander, **Z. Hórvölgyi**, Z. Juvancz, A. Dallos, *Chromatographia* 53(1/2), 2001, 69-76
3. E. Hild, **Z.D. Hórvölgyi**, *Sciences et techniques de l'ingénieur, Techniques innovantes pour la caractérisation optique microstructurale de couches minces* (Eds.: A. Ayrál and V. Rouessac), CNRS Editions (ISBN 10: 2-271-06430-9, ISBN 13: 978-2-271-06430-1), Paris, 2006, 127-141
4. I. Pászli, I. Mohammed-Ziegler, **Z. Hórvölgyi**, *Colloid Polymer Sci.* 285, 2007, 1009-1018
5. L. Naszályi, F. Bosc, A. El Mansouri, A. van der Lee, D. Cot, **Z. Hórvölgyi**, A. Ayrál, *Sep. Pur. Techn.* 59, 2008, 304-309
6. I. Pászli, K. F. Csáki, **Z. Hórvölgyi**, *Colloids for Nano- and Biotechnology*, *Progr. Colloid Polym. Sci* (Eds.: Z.D. Hórvölgyi és É. Kiss), Springer-Verlag, 135, 2008, 157-159

8 A disszertáció témájához kapcsolódó fontosabb előadások

1. **Z. Hórvölgyi**, M. Zrínyi, J.H. Fendler

Quasi-Amphiphatic Behavior of Solid Particles at Liquid-Fluid Interfaces: Structure Formation and Interactions (*meghívott*), International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, 1995

2. **Z. Hórvölgyi**, F. Csempez, K. Putyera, Y. Tian, J.H. Fendler

The Preparation of Composite Thin Layers from Ceramic Powders by a Two-Dimensional Sol-Gel Technique, 70th Annual Colloid and Surface Science Symposium, Potsdam, 1996

3. **Z. Hórvölgyi**, M. Máté, J. Ramsden, J. Szalma, J. H. Fendler

Spreading of Solid Nano- and Microparticles at Water-Air Interfaces: A Film Balance Study, 213th ACS National Meeting, San Francisco, 1997

4. **Z. Hórvölgyi**, J.J. Ramsden, Gy. Tolnai, E. Kálmán, M. Kabai-Faix, A. Kovács

Langmuir Films from Partial Wetttable Nanoparticles, 215th ACS Meeting, Dallas, TX, 1998

5. **Z. Hórvölgyi**, Gy. Tolnai, J.H. Fendler, M. Kabai-Faix, E. Kálmán, Zs. Keresztes, A. Kovács, P. Lucz, J.J. Ramsden Preparation and investigation of silica nanolayers, Northeast Regional Meeting of the American Chemical Society (NERM'99), Nanostructures Symposium, Potsdam, N.Y., 1999

6. **Z. Hórvölgyi**, A. Agod, E. Hild, E. Kálmán, Gy. Tolnai

Film Balance and Laser-Optical Investigations of Silica Nanoparticulate Films Formed at Water-Air Interface, XVIIth Conference of the European Colloid and Interface Society, Florence, Italy, 2003

7. **Z. Hórvölgyi**, A. Tóth, A. Deák

Langmuir and Langmuir-Blodgett films composed of silica nanoparticles: preparation and optical characterization, 1st South East European Congress of Chemical Engineering (1st SEECChE), Belgrade, Serbia-Montenegro, 2005

8. **Z. Hórvölgyi**

Investigation of Langmuir films composed of fine particles: a wettability point of view, Workshop for surface rheology and particles at liquid interfaces, Max-Planck-Institut fuer Kolloid- und Grenzflaechenforschung, Golm/Potsdam, Germany, 2005 (*meghívott*)

9. 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, International Congress of "Porous Semiconductors-Science and Technology", PSST 2006, Sitges (Barcelona) Spain, 2006

10. L. Naszályi, F.-R. Bosc, A. Ayrál, **Z. Hórvölgyi**

Multifunctional mesoporous membranes synthesized using ZnO/SiO₂ core-shell nanoparticles, 9th International Conference on Inorganic Membranes (ICIM9), Lillehammer, Norway, 2006

11. Z. Hórvölgyi

Nanoparticulate Langmuir-Blodgett Films: Fabrication, Characterization and Application, 20th ECIS Conference, Budapest, 2006 (*meghívott*)

12. N. Nagy, A.E. Pap, A. Deák, E. Horváth, A.L. Tóth, P. Fürjes, **Z. Hórvölgyi**, I. Bársony
Large area periodic silicon structures by a LB mask for photonic applications (Symposium K:
Nanoscale self-assembly and patterning of the E-MRS 2007 Spring Meeting, Strasbourg,
France, 2007

13. N. Nagy, A. Deák, A. Hámori, **Z. Hórvölgyi**, M. Fried, P. Petrik, I. Bársony
Comparative investigation of Stöber silica Langmuir-Blodgett films as optical model
structures, 4th International Conference on Spectroscopic Ellipsometry, Stockholm, Sweden,
2007

14. L. Naszályi, R. Tóth, A. Deák, A. van der Lee, V. Rouessac, **Z. Hórvölgyi**, A. Ayrál
Sol-gel synthesis of ZnO-based thin layers with enhanced optical properties, XIV International
Sol-Gel Conference, 2007, Montpellier, France

15. E. Hild, **Z. D. Hórvölgyi**: Basics of scanning angle reflectometry and application for
nanoparticulate films, Techniques innovantes de caractérisation optique microstructurale des
couches minces, IEM, Montpellier, France, 2008 (*meghívott*)

16. L. Naszályi Nagy, N. Ábrahám, A. Ayrál, **Z. Hórvölgyi**
ZnO-based membranes and thin films for applications coupled with photocatalysis, E-MRS
Fall Meeting Symposium D, Warsaw, 2008

17. Hórvölgyi Z., Söptei B

Tioflavinnal jelzett szilika nanorészecskék szoljainak előállítása és jellemzése, 15.
Vegyészkonferencia, Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság, Kolozsvár, Romania,
2009 (*szekciónyitó*)