

# Speciális tulajdonságokkal rendelkező nanostrukturált vékonyrétegek előállítása nedves kolloidkémiai eljárásokkal (zárójelentés)

Összhangban a pályázati célkitűzésekkel a következő területeken értünk el eredményeket.

## BME Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék

### *I. Nanorészecskés bevonatok előállítása és jellemzése*

#### 1. Nanorészecskék Langmuir filmjeinek előállítása és jellemzése

SiO<sub>2</sub> –filmek:

Az oldalnyomás – terület izotermák analíziséből történő peremszögek meghatározásának feltételeit tanulmányoztuk (mind szilika, mind ZnO modellanyagok felhasználásával), és javaslatot tettünk a tradicionális módszernek a korrekciójára. Pásztázó szögű reflektometriai (SAR) módszerrel (az irodalomban először) szisztematikusan tanulmányoztuk különböző felületi tulajdonságú nanorészecskék merülési mélységét és peremszögét a részecskék nedvesíthetőségének jellemzése céljából.

Legfontosabb publikációk: [1-4, R1]

ZnO – filmek:

Méretkvantált tulajdonságú ZnO-alkoszolokat állítottunk elő irodalmi módszerek adaptálásával, és meghatároztuk a részecskék méretét, kristályos állapotát, valamint fényáteresztő képességét. A transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek jelezték, hogy a részecskék izometrikusak és méretük kisebb, mint 10 nm. A tényleges méretet SAX-, valamint UV-Vis spektroszkópiai vizsgálatokkal határoztuk meg. A frissen előállított szolban a részecskék méretét 3-4 nm-nek találtuk, és igen szűk méreteloszlást mutattak ( $\pm 1$  nm). A röntgendiffrakciós vizsgálatok szerint wurtzit típusú nanokristályokat állítottunk elő. Az optikai spektroszkópia vizsgálatok alapján megbecsültük a részecskék tiltott sáv szélesség energiáját is. 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 is. 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.

Nagyobb méretű (100-360 nm-es), szűk méreteloszlású ZnO-mintákat is előállítottunk további filmképzési, nedvesedési és fotokatalitikus modellvizsgálatok céljából.

Legfontosabb publikációk: [5-7]

Összetett (SiO<sub>2</sub> – és ZnO –) filmek:

Szilika és ZnO nanorészecskék terítő szoljainak elegyítésével nyert részecskés Langmuir-filmek nem várt szinergetikus hatást mutattak a részecskéket jellemző oldalnyomás vs terület

izotermákat jellemző paraméterek szempontjából. A kísérletileg nyert eredmények elvi interpretációja még hiányzik.

Ezen kívül előzetes kísérleteket végeztünk általunk preparált  $\text{TiO}_2$  nanorészecskék és a kereskedelemben kapható (méretkvantált) félvezető nanorészecskék (pl. CdSe) Langmuir-filmjeinek előállítására.

Legfontosabb publikációk: [6-7, R2]

## 2. Nanorészecskék Langmuir-Blodgett filmjeinek előállítása és jellemzése

Legfontosabb eredményünk, hogy előnyös tulajdonságú, ún. komplex LB-filmeket sikerült előállítanunk.

a, Az antireflexiós hatás növelése céljából kémiaiag azonos anyagú (szilika) részecskékből építkezünk, és az egyes rétegek azonos méretű részecskékből állnak, de a film felépítésénél különböző méretű részecskéket használunk.

b, Az optikai tulajdonságok (a bevonat törésmutatója és fényáteresztő képességének) szabályozása céljából bidiszperz szilika részecskékből hoztunk létre monorétegű bevonatokat transzparens hordozókon. A különböző méretű részecskék számarányának megválasztásával hangoltuk a bevonat törésmutatóját, és új ismereteket nyertünk a bidiszperz részecskékből felépülő filmek szerkezetéről.

c, Előnyös optikai és fotokatalitikus hatású (multifunkcionális) filmek előállítása céljából kémiaiag különböző anyagú (szilika és ZnO) részecskékből építkezünk, de az egyes rétegek azonos típusú és méretű részecskékből állnak. A különböző anyagú rétegek sorrendjének alkalmas megválasztásával optimalizáljuk a bevonatok antireflexiós és fotokatalitikus (“öntisztító”) tulajdonságát.

A modell-bevonatok optikai vizsgálataival (optikai spektroszkópia, pásztázó szögű reflektometria, ellipszometria) megmutattuk a különböző hordozókon kialakított bevonatok effektív törésmutatója, valamint vastagsága jól becsülhető az előbbieket felhasználásával (monorétegű filmek esetén a részecskék transzmissziós elektronmikroszkópiai módszerrel nyert átmérőitől szolgálnak összehasonlítható eredményeket). A filmek optikai vizsgálatára új modelleket fejlesztettünk ki.

A vízfelszíni ZnO nanorészecskés filmekből a Langmuir-Blodgett (LB) technikával 1-10 rétegű LB-filmeket állítottunk elő különféle szilárd hordozókon. Tanulmányoztuk az LB-filmek optikai tulajdonságait UV-Vis spektroszkópiával, valamint pásztázó szög reflexiós (SAR) módszerekkel. Ennek eredményeképpen meghatároztuk a rétegek törésmutatóját, vastagságát és tiltott sáv szélesség energiáját. A vizsgálatok legfontosabb eredménye az, hogy a nanorészecskék megőrzik a szol állapotban jellemző tiltott sáv szélesség energiájukat, mely arra utal, hogy a tárolás körülményei között a részecskék nem kristályosodnak össze. A rétegek hőkezelése az energia csökkenését eredményezi ugyan, de a SAR vizsgálatok szerint a kalcinált rétegek jelentősen porózusak. Ezek a tulajdonságok biztatóak a jövőbeni – fotovoltikus és szenzorikai – alkalmazások szempontjából.

Vizsgálatokat folytattunk továbbá a részecskés LB-filmek mechanikai stabilitásának javítása céljából. A hőkezelés, valamint kémiai kezelésnek kitett rétegek mechanikai tulajdonságának javulását ultrahangfürdőben történő igénybevételt követően UV-Vis spektroszkópiával vizsgálatokkal igazoltuk.

Ezen kívül előzetes kísérleteket végeztünk általunk preparált  $\text{TiO}_2$  nanorészecskék és a kereskedelemben kapható (méretkvantált) félvezető nanorészecskék (pl. CdSe) Langmuir-Blodgett-filmjeinek előállítására.

Legfontosabb publikációk: [4, 6-17]

### 3. Nanorészecskés Langmuir- és Langmuir-Blodgett-filmek előállításának számítógépes modellezése

Új számítógépes modellt fejlesztettünk ki, és számítógépes szimulációval tanulmányoztuk a részecskék polidiszperzitásának hatását a szerkezetképzésre nanorészecskés Langmuir- és Langmuir-Blodgett-filmek keletkezésekor.

Új módszert javasoltunk a részecske-részecske kölcsönhatási energiáknak az oldalnyomás – terület izotermákból való pontosabb meghatározására.

Legfontosabb publikációk: [18-19]

### 4. Az LB-filmek alkalmazása nanolitográfiai alkalmazása

Az MTA MFA-val együttműködve megmutattuk, hogy a nanorészecskés szilika LB-filmek alkalmasak nanofizikai módszereken alapuló, nanolitográfiai eljárások kifejlesztésére.

Legfontosabb publikációk: [20-23]

### 5. Félvezető nanorészecskék Langmuir-Blodgett-filmjeinek fotokatalitikus tulajdonságai

Kísérletileg igazoltuk, hogy ZnO nanorészecskék transzparens hordozókon létesített Langmuir-Blodgett típusú filmjei alkalmasak oxidációs reakciók ultraibolya sugárzás hatására történő katalizálására. Komplex (szilika és ZnO nanorészecskékből felépülő) bevonatok fotokatalitikus hatásuk mellett - optikai modell elképzelésinkkel összhangban - megnövekedett fényáteresztést is mutattak.

Legfontosabb publikációk: [6-7, 24]

### 6. Felületmódosított szilika és ZnO nanorészecskék bevonatainak nedvesedés vizsgálata

Szuperhidrofobitást mutató nanofilmeket állítottunk elő különböző méretű szilika nanorészecskékből az LB-technika és mártásos (az önszerveződésen alapuló) módszer egymást követő alkalmazásával.

Demonstráltuk, hogy félvezető nanorészecskék (ZnO,  $\text{TiO}_2$ ) Langmuir-Blodgett-technikával kialakított bevonatainak nedvesedése reverzibilis módon befolyásolható ultraibolya megvilágítás alkalmazásával.

Legfontosabb publikációk: [25-26]

## **Közreműködő kutatóhely: MTA Kémiai Kutatóközpont**

### *II. Szol-gél eljárással kialakított ón-oxid bevonatok előállítása és jellemzése*

#### 1. Antimonnal doppolt ón-oxid vékonyrétegek előállítása:

Mikro-és nanoszerkezetű antimonnal doppolt ón-oxid (ATO) vékonyrétegeket állítottunk elő üveg és különböző fémhordozók (vas és acél) felületén szol-gél technikával. A bevonási művelethez felhasznált szolokat szervesetlen ( $\text{SnCl}_2$  és  $\text{SnCl}_4$ ) és szerves ( $\text{SnCl}_2\text{Bu}_2$ ) prekursorokból állítottuk elő. Meghatároztuk a stabil szolok előállításához szükséges reakcióparamétereket, továbbá tanulmányoztuk, hogy mártásos („dip-coating”) technikát alkalmazva egy lépésben történő rétegeképzéssel milyen feltételek mellett lehetséges homogén, teljes borítottságot biztosító rétegeket leválasztani. Megállapítottuk, hogy a szerves prekursorból kiinduló eljárással homogén vékonyréteg képezhető üveg- és fémhordozók felületén, továbbá, az ily módon előállított bevonatok érdessége a réteghúzás sebességének változtatásával szabályozható. Nagyobb réteghúzási sebességet alkalmazva a rétegek érdessége csökkenthető.

#### 2. Modern, rétegeképzési eljárások hatékonyságának tanulmányozása ón-oxid bevonatok előállításában:

Tanulmányoztuk néhány, modern, a nanotechnológiában használatos rétegeképzési eljárás alkalmazhatóságát és hatékonyságát ón-oxid nanofilmek előállításában. A korábban már sikerrel alkalmazott dip-coating technika mellett „spin-coating” és „spray-coating” eljárásokkal is előállítottunk vékony  $\text{SnO}_2$  rétegeket üveghordozókon és atomi erő mikroszkópia segítségével vizsgáltuk, és jellemeztük a bevonatok morfológiáját. Megállapítottuk, hogy a filmek homogenitása, egyenletessége nagymértékben függ az alkalmazott rétegeképző eljárástól. A spin-coating technikával képzett filmek vastagságának egyenletessége eléri, sőt felülmúlja a dip-coating módszerrel készült filmekét. Továbbá, kimutattuk, hogy a spray-coating módszerrel csak nagyobb rétegvastagságok (néhány  $\mu\text{m}$ ) esetén képezhető egyenletes, homogén borítottságú bevonat.

#### 3. A hordozó felületi energiájának szerepe ón-oxid bevonatok kialakításában:

Az Ón-dioxid nanorétegek előállításának optimalizálásának során olyan kísérleteket végeztünk, amelyekben szerves ón-vegyületeket (dibutil-ón-diacetát és dibutil-ón-diklorid) alkalmaztunk az ón-dioxid szolok előállítására. Korábban már megmutattuk, hogy a szerves ón-vegyületekből kiindulva végzett vékonyréteg-preparációs eljárás homogén, egyenletes borítottságú nanofilmeket eredményezett. Most arra koncentráltunk, hogy a hordozó felületi energiájának hatását tanulmányozzuk a filmek szerkezetére vonatkozóan. Megállapítottuk, hogy szilanizálással felületkezelt, csökkentett felületi energiájú üvegfelületeken a rétegek szerkezete kisebb vastagságok esetében is egyenletesebb, mint a kezeletlen, nagyenergiájú felületeken kapott rétegeké.

Legfontosabb publikációk: [27-32]

## Összefoglalás:

Eljárásokat fejlesztettünk ki nanostrukturált, anorganikus vékonyrétegek ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ) különböző anyagú (fém, szilícium, üveg, kvarc) hordozók felületén történő előállítására.

Tanulmányoztuk ezeknek a bevonatoknak optikai, fotokatalitikus, valamint nedvesedési tulajdonságait. Igazoltuk, hogy a vékonyrétegek multifunkcionalitása a szerkezet és összetétel megfelelő tervezésével kialakítható.

Pásztázó szögű reflektometriai, valamint UV-Vis spektroszkópiai módszereken alapuló optikai modelleket fejlesztettünk ki a Langmuir-Blodgett-technikával előállított filmek törésmutatójának, törésmutató gradienseinek és vastagságának meghatározására, amelyek közvetett információt adtak a filmek szerkezetéről.

Reflektometriai, valamint termodinamikai eljárások felhasználásával új módszereket dolgoztunk ki nanoméretű szilárd részecskék nedvesedésének (gömb-ekvivalens peremszögének) meghatározására víz-levegő határfelületen.

Számítógépes szimulációt alkalmazva elemeztük a részecskék polidiszperzitásának Langmuir-filmjeik szerkezetére gyakorolt hatását, ami új ismeretekkel szolgált a határrétegbeli filmek tömörödésének mechanizmusáról.

Fontos eredményeket nyertünk továbbá a szol-gél-technikával kialakított ón-dioxid filmek vastagságát és morfológiáját meghatározó paramétereikről.

*A munkát széles körű hazai (ELTE, MFA, MTA KK) és nemzetközi (Montpellier Egyetem 2, Montpellier, Franciaország; Johannes Kepler Egyetem, Linz, Ausztria) kooperációban, valamint európai tudományos hálózatok (EU FP 6, Hungarian Network of Excellent Centers on Nanosciences, COST 540) égisze alatt valósítottuk meg. Témavezetőn kívül számos résztvevő szerepelt külföldi konferencián, valamint dolgozott a projekttel kapcsolatos feladatokon, külföldi kutatóhelyen.*

## Az eredményeket tartalmazó legfontosabb publikációk:

- [1] S. Bordács, A. Agod, Z. Hórvölgyi: Compression of Langmuir Films Composed of Fine Particles: Collapse Mechanism and Wettability, *Langmuir*, 22 (2006), 6944-6950. IF: 3,902
- [2] A. Deák, E. Hild, A. L. Kovács and Z. Hórvölgyi: Contact Angle Determination of Nanoparticles: Film Balance and Scanning Angle Reflectometry Studies, *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (2007) 6359-6370. (invited paper) DOI: 10.1039/b702937n IF: 3,343
- [3] Hórvölgyi Z., Hild E., Deák A., Nagyné Naszályi L.: Transzparens nanorészecskék peremszögének meghatározása vízfelszíni rétegük törésmutatójából, in Proc. of 14th Vegyészkonferencia, Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság, Ed.: K. Majdik, Kolozsvár, Romania, 2008, 134-137, ISSN: 1843-6293
- [4] Deák A., PhD disszertáció, BME, 2007
- [5] L. Naszályi, A. Deák, E. Hild, A. Ayrál, A. L. Kovács and Z. Hórvölgyi: Langmuir-Blodgett films composed of size-quantized ZnO nanoparticles: fabrication and optical characterization, *Thin Solid Films* 515 (2006), 2587-2595. IF: 1,666
- [6] Naszályi Livia, PhD disszertáció, BME és Montpellier II Egyetem, 2008
- [7] L. Naszályi Nagy, N. Ábrahám, A.L. Kovács, A. van der Lee, V. Rouessac, D. Cot, A. Ayrál and Z. Hórvölgyi: Zinc oxide LB films with improved antireflective, photoactive and mechanical properties, in *Colloids for Nano- and Biotechnology*, Progr. Colloid Polym. Sci. (Eds.: Z.D. Hórvölgyi and É. Kiss), Springer-Verlag, Vol. 135, 107-118, 2008, ISBN 978-3-540-85133-2 IF: 1,62
- [8] A. Deák, B. Bancsi, A. L. Tóth, A. L. Kovács and Z. Hórvölgyi: Complex Langmuir-Blodgett films from silica nanoparticles: an optical spectroscopy study, *Colloids Surfaces A: Physicochemical Eng. Asp.*, 278(1-3) (2006), 10-16. IF: 1,611

- [9] A. Deák, E. Hild, A. L. Kovács, Z. Hórvölgyi: Characterisation of solid supported nanostructured thin films by scanning angle reflectometry and UV-Vis spectrometry, *Materials Science Forum*, Vols. 537-538 (2007), 329-336. IF: 0,399
- [10] N. Nagy, A. Deák, Z. Hórvölgyi, M. Fried, A. Agod, I. Bársony: Ellipsometry of silica nanoparticulate LB films for the verification of the validity of EMA, *Langmuir*, 22 (2006), 8416-8423. IF: 3,902
- [11] E. Hild, Z. D. Hórvölgyi: Basics of scanning angle reflectometry and application for nanoparticulate films, *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, pp. 127-141.
- [12] E. Hild, A. Deák, L. Naszályi, Ö. Sepsi, N. Ábrahám, Z. Hórvölgyi: Use of the optical admittance function to simulate and evaluate transmittance spectra of graded-index colloidal films, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 9 (2007), 920-930. IF: 1,752
- [13] N. Nagy, A. Deák, A. Hámori, Z. Hórvölgyi, M. Fried, P. Petrik and I. Bársony: Comparative investigation of Stöber silica Langmuir-Blodgett films as optical model structures, *physica status solidi (a)* 205 (4), (2008), 936-940 DOI 77850 IF: 1,221
- [14] Detrich Á., TDK-dolgozat, BME, 2007 (Rektori kiemelt első díj)
- [15] Á. Detrich, Z. Hórvölgyi: Speciális optikai tulajdonságokkal rendelkező bevonatok előállításáa bidiszperz nanorészecskékből), *Műszaki Kémiai Napok 2008/Conference of Chemical Engineering, Veszprém, Hungary, 2008*, Abstr. 365-366 (ISBN 978-963-9696-36-5).
- [16] Á. Detrich, L. Naszályi, A. Deák, A. Ayrál, N. Ábrahám, Z. Hórvölgyi: Nanoparticulate coatings: fabrication and model investigations (poster), *PORANAL 2008 (10th International Symposium on Particle Size Analysis, Environmental Protection and Powder Technology)*, Debrecen, Hungary, August 27-29., 2008, Abstr. P5
- [17] Á. Detrich, Z. Hórvölgyi: Bidiszperz szilika részecskéek Langmuir- és Langmuir-Blodgett-filmjei), *XXXI. Kémiai Előadói Napok, Szeged, Hungary, October 27-29., 2008*, Abstr. 35 (ISBN 978-963-9319-88-2)
- [18] Agod A., PhD disszertáció, BME, 2007
- [19] A. Agod, N. Nagy, Z. Hórvölgyi: Modeling the structure formation of particulate Langmuir films: the effect of polydispersity, *Langmuir*, 23 (2007), 5445 - 5451. IF: 4,009
- [20] Nagy N., PhD disszertáció, MTA MFA, 2008
- [21] N. Nagy, A. E. Pap, A. Deák, E. Horváth, J. Volk, Z. Hórvölgyi, I. Bársony: Large area self-assembled masking for photonics applications, *Appl. Phys. Lett.*, 89(2006), pp. 063104-1 – 063104-3. IF: 3,977
- [22] 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.
- [23] N. Nagy, A. Pap, A. Deák, E. Horváth, Z. Hórvölgyi, I. Bársony: Periodical nanostructures on macroscopic surfaces (in Hungarian: Periodikus nanostruktúrák makroszkopikusan nagy felületeken), *Fizikai Szemle*, LVII (9-10) (2007), 314-319.
- [24] L. Naszályi Nagy, N. Ábrahám, Ö. Sepsi, E. Hild, D. Cot, A. Ayrál, Z. Hórvölgyi: Complex Langmuir-Blodgett films of SiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles with advantageous optical and photocatalytical properties, *Langmuir* 2008, 24, 12575-12580 IF: 4,009
- [25] R. Tóth, L. Naszályi, J. Szira, F. Bosc, A. Ayrál, Z. Hórvölgyi: Wetting Properties of Nanoparticulate Langmuir-Blodgett Films, 20th ECIS Conference, Budapest, 2006, Abstr. P6.36
- [26] Z. Hórvölgyi: Nanoparticulate Langmuir-Blodgett Films: Fabrication, Characterization and Application, 20th ECIS Conference, Budapest, 2006 (invited), Abstr. 156
- [27] Tolnai Gyula, Nagy Péter, Trif László, Kormos Fiammetta, Kálmán Erika: Mikroszerkezetek és nanogyűrűk SnO<sub>2</sub> vékonyrétegekben, *Kutatóközponti Tudományos Napok, MTA Kémiai Kutatóközpont, Budapest, Pusztaszeri út 59-67., 2005.* 06. 01.
- [28] Tolnai Gyula, Nagy Péter, Trif László, Kormos Fiammetta, Kálmán Erika: Nanostructured sol-gel ATO coatings: effect of preparation conditions on the nano-scale morphology, *V. Országos Anyagtudományi Anyagvizsgálóati és Anyaginformatikai Konferencia és Kiállítás, Balatonfüred, 2005.* 10. 09-11.
- [29] Gy. Tolnai, P. Nagy, T. Seszták, A. Gergely, I. Felhósi and E. Kálmán: Preparation of ZrO<sub>2</sub> Nanostructured Coatings by Sol-Gel Method *COST Chemistry,- Action D19, „Chemical Functionality Specific to the Nanometer Scale” Nano-Chemistry Workshop, Istanbul, Turkey, 1-4. September, 2005* (2005)
- [30] Gy. Tolnai, I. Felhósi, P. Nagy, E. Kálmán: Sol-gel Nanostructured Materials as Functionalized Coatings *8th International Symposium Polymers for Advanced Technologies, Budapest, Hungary, Abstract 37. (2005)*

[31] F. Kormos, I. Rotariu, G. Tolnai, M. Pávai, C. Roman, E. Kálmán: The Stability of SnO<sub>2</sub>:Sb (ATO) Nanostructured Protecting Films on Glass, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures Vol. 1, No. 3, September 2006, P. 107 – 114

[32] I Sajó, K. Papp, P. Baranyai, M. Pávai, F. Kormos, E. Kálmán: Investigations on the Eu<sup>3+</sup> Doped SnO<sub>2</sub> Nanopowder, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures Vol. 1, No. 4, December 2006, P. 115 – 120

Összesített impact factor: 31,411

Csak részben kapcsolódó közlemények:

[R1] I. Pászli, K. F. Csáki and Z. Hórvölgyi: On the Magnitude of Line Tension, in Colloids for Nano- and Biotechnology, Progr. Colloid Polym. Sci (Eds.: Z.D. Hórvölgyi and É. Kiss), Springer-Verlag, Vol. 135, 157-159, 2008, ISBN 978-3-540-85133-2 IF: 1,62

[R2] L. Naszályi, Florence Bosc, A. El Mansouri, A. van der Lee, D. Cot, Z. Hórvölgyi and A. Ayrál: Sol-gel derived mesoporous SiO<sub>2</sub>/ZnO active coating and development of multifunctional ceramic membranes, Separation and Purification Technology 59 (2008) 304-309, doi:10.1016/j.seppur.2007.07.001 IF: 2,142