

ARANY NANOSTRUKTÚRÁK LÉTREHOZÁSA IRÁNYÍTOTT ÖNSZERVEZŐDÉSEL

TDK DOLGOZAT

Készítette:

Fülöp Gergő

Biomérnöki Szak, IV. évfolyam
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Vegyésszmérnöki és Biomérnöki Kar

Témavezető:

Dr. Deák András

tudományos munkatárs
MTA TTK – MFA

Belső konzulens:

Dr. Hórvölgyi Zoltán

dékanhelyettes, egyetemi docens
Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék

MTA TTK – MFA
BME - Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék
Budapest
2012

A dolgozat bemutatását a TÁMOP - 4.2.2.B-10/1--2010-0009 "Új tehetséggondozó programok és kutatások a Műegyetem tudományos műhelyeiben" című program támogatta.

TARTALOMJEGYZÉK

1	BEVEZETŐ	1
2	IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ	2
2.1	Arany nanostruktúrák speciális optikai tulajdonságai	2
2.2	Kolloid kölcsönhatások jelentősége	4
2.3	Irányított önszerveződés (Langmuir-Blodgett technika).....	6
2.4	Kapilláris litográfia.....	7
3	RÉSZLETES CÉLKITŰZÉS	9
4	KÍSÉRLETI MUNKA	10
4.1	Kísérletekben felhasznált anyagok.....	10
4.2	Kísérletekben felhasznált eszközök, műszerek	12
4.3	Kísérleti eljárások	13
4.3.1	<i>Felületi struktúrák kialakítása szilika nanorészecskékből kapilláris litográfiával</i>	14
4.3.2	<i>Nanogyűrűk kialakítása szilika nanorészecskékből dip-coating technikával.....</i>	16
4.3.3	<i>Felületi struktúrák kialakítása arany nanorészecskékből kapilláris litográfiával</i>	17
4.3.4	<i>Inverz gömb szerkezet kialakítása arany elektrokémiai leválasztásával.....</i>	19
4.3.5	<i>Szerkezeti és optikai vizsgálatok</i>	22
5	EREDMÉNYEK	24
5.1	Az előállított struktúrák szerkezetének vizsgálata	24
5.1.1	<i>Szilika inverz gömb struktúrák.....</i>	24
5.1.2	<i>Arany inverz gömb struktúrák.....</i>	27
5.1.3	<i>Szilika nanogyűrűk</i>	35
5.1.4	<i>Arany nanogyűrűk.....</i>	36
5.2	Az előállított struktúrák optikai tulajdonságainak vizsgálata	39
6	ÖSSZEFOGLALÁS	41

Köszönetnyilvánítás.....	42
Függelék.....	43
F I. Hordozók tisztítása.....	43
F II. Polisztirol nanorészecskés LB-film előállítása víz-levegő határfelületen	43
F III. Citrátstabilizált arany szol.....	44
F IV. Felületmódosított arany szol.....	45
F V. Stöber-szilika alkoszol.....	45
F VI. Stöber-szilika nanorészecskés LB-film előállítása víz-levegő határfelületen ..	45
F VII. Felületmódosított szilika szol	47
F VIII. Felületmódosított szilika nanorészecskés LB-film előállítása víz-levegő határfelületen.....	47
IRODALOMJEGYZÉK	48

1 BEVEZETŐ

A nanovilágban rejlő lehetőségeket senki sem vitatja. A nanostrukturáltságból származó kedvező tulajdonságok miatt a nanoléptékű építkezéssel, egyre kisebb léptékben és egyre gazdaságosabban valósíthatók meg a korábbi termelési célkitűzések, jó példa erre a számítógépipar, ahol a méretek folyamatos csökkenését a működési kapacitások növekedése kíséri. A nanostrukturált vékonyrétegek speciális optikai és felületi tulajdonságaiknak köszönhetően komoly érdeklődésre tartanak számot az energiakonverzió (napelemek, fényforrások, katalízis), illetve biológiához közeli alkalmazások terén (mikrofluidika, szenzorika). Nemesfémekből (tipikusan arany, ezüst) létrehozott, nanoléptékben megfelelő geometriával rendelkező struktúrákon látható fénnel kölcsönhatásba lépve ún. plazmon rezonancia jelenség alakul ki. A rezonancia jelenség következtében kialakuló rendkívül nagy elektromos térerősség számos új alkalmazási lehetőséget rejt magában. Segítségével nagyobb hatásfokú napelemek, fényforrások, vagy katalitikus eszközök építhetők, valamint lehetséges biomolekulák érzékeny detektálása.

Kísérleteimben nanorészecskék szilárd hordozón létrehozott monorétegeiből indultam ki, majd nedveskémiai eljárásokkal különböző, alkalmazási szempontból hasznos felületi geometriával rendelkező arany struktúrákat állítottam elő. Az általam alkalmazott eljárások viszonylag egyszerű és alacsony költségű utat biztosítanak speciális struktúrák előállítására.

Célom az volt, hogy polimer nanorészecskékkel dolgozva, alternatív módszerek felhasználásával, olyan speciális felületi struktúrákat hozzak létre, melyek adaptálhatóak arany rendszerekre is, mivel ezen struktúrák nemesfémekből kialakítva több előnyös tulajdonsággal is rendelkeznek. Jelenlegi munkámban a nanostrukturált bevonatok kialakításáról és előnyös optikai tulajdonságaiknak jellemzéséről számolok be.

2 IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ

2.1 Arany nanostruktúrák speciális optikai tulajdonságai

Fém nanorészecskéket fénnel besugározva, azt tapasztaljuk, hogy az átengedett fény intenzitása csökken. Ez az anyag és fény kölcsönhatása miatt adódik, ami alapvetően két jelenség összetevője. A részecskék elnyelik/abszorbeálják a fény egy bizonyos hányadát, másrészt szórják is azt. Az elnyelt fény energiája hővé alakul, a szórt fény közeltérben mutatott jelenségeivel, viszont a plazmonika foglalkozik. Fém nanorészecskék elnyelési és szórási tulajdonságát jól példázza Lycurgus kupája, mely a 1. ábrán látható.



1. **ábra:** Lycurgus kupája; antik római ereklye Kr.e. IV. századból. A kupa üveg részei arany és ezüst nanorészecskéket tartalmaznak, emiatt reflektált fényben zöld színűnek, átmenő fényben pirosnak látjuk.[1]

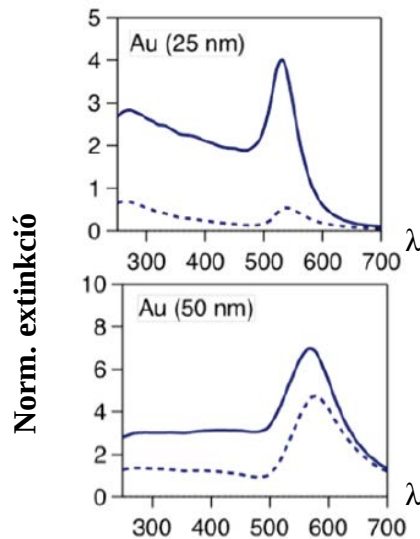
Az előbb említett kölcsönhatások miatt, arany nanorészecskék esetén csak extinkciót tudunk mérni spektrométerrel, mely az elnyelést és a szórást is magában foglalja. A részecskék optikai tulajdonságait szokás a különböző geometriai keresztmetszetükkel jellemezni (2. ábrán lévő összefüggés). A szórási ($\sigma_{scat.}$) és elnyelési ($\sigma_{abs.}$) geometriai keresztmetszetek összege adja az extinkciós ($\sigma_{ext.}$) geometriai keresztmetszetet.

Ezek függenek: a besugárzott fény hullámhosszától (λ), a részecske törésmutatójától ($\tilde{n}_p$), a közeg törésmutatójától ($\tilde{n}_m$), és a részecskék térfogatától (V). A részecskék méretének növelésével, a fény szórásából adódó intenzitás csökkenés nagyobb mértékű, mint az abszorpcióból származó. A szórási keresztmetszet ugyanis négyzetesen függ a részecske térfogatától, az elnyelési keresztmetszet összefüggésében viszont csak első hatványon szerepel a részecsketérfogat. Ezeket a megfontolásokat jól tükrözi a 3. ábrán bemutatott példa. [2]

$$\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{scat}} + \sigma_{\text{abs}}$$

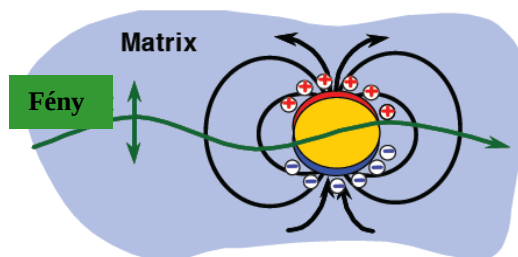
$$\sigma_{\text{scat}}(\lambda, \tilde{n}_p, \tilde{n}_m, V^2)$$

$$\sigma_{\text{abs}}(\lambda, \tilde{n}_p, \tilde{n}_m, V)$$



2. **ábra:** 25 és 50 nm-es arany nanorészecskék extinkciós görbéje, jól példázza az elméleti megfontolásokat; nagyobb részecskénél a szórt fény aránya az abszorbeálthoz képest jóval nagyobb. (folytonos vonal: σ_{ext} , szaggatott vonal: σ_{scat}). [2]

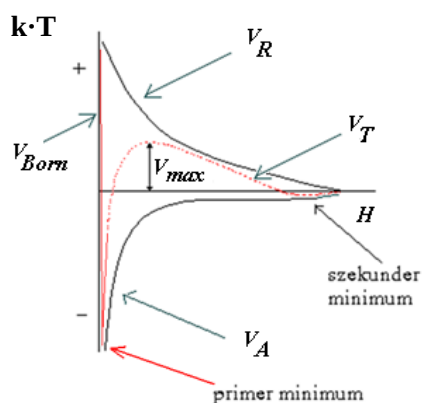
A 2. ábrán látható, hogy az extinkciós görbén bizonyos hullámhosszaknál csúcsot tapasztalunk. Ennek hátterében az ún. lokalizált felületi plazmon rezonancia jelensége áll. A fény elektromos terének változása a nanorészecskék elektronfelhőjét elmozdulásra bírja. Az elmozduló elektronfelhő pozitív töltéseket hagy maga után ezért a fellépő elektrosztatikus Coulomb vonzás miatt az elektronokra visszatérítő erő hat (3. ábra). Ha a gerjesztő fény hullámfrekvenciája megegyezik az elektronfelhő mozgásának frekvenciájával, rezonancia jelenség lép fel: az adott frekvenciájú fénnyel rendkívül nagy hatékonysággal bírható az elektronfelhő oszcillációra. Adott részecsketípus/méret esetén a törésmutatótól függ a rezonancia frekvencia. A részecske körül így kialakuló elektromos erőteret közeltérnek hívjuk. A részecske felület közelében létrejövő elektromos erőter a gerjesztő tér akár több százszorosa is lehet; ez képezi a plazmonikai és nano-optikai jelenségekkel kapcsolatos kutatások alapját. [1-4]



3. **ábra:** Lokalizált felületi plazmon rezonancia; A látható fény frekvenciáján az elektromágneses hullám elmozdulásra bírja az arany vezetési sávjában elhelyezkedő elektronokat. Bizonyos frekvenciáknál rezonáns oszcilláció lép fel. [3].

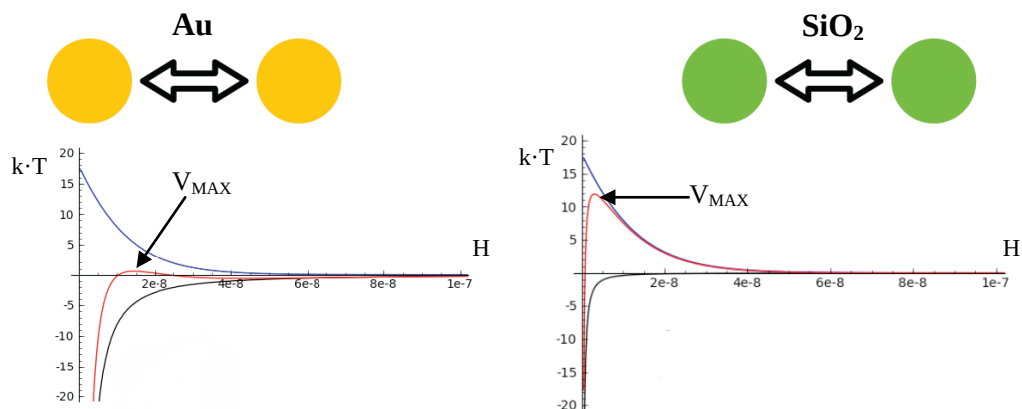
2.2 Kolloid kölcsönhatások jelentősége

A kolloid oldatok részecskéi között fellépő kölcsönhatásokat a DLVO elmélet alapján jellemezzük, mely alapvetően az elektromos kettősréteg taszításból és a részecskék diszperziós vonzásából eredő kölcsönhatást taglalja (5. ábra). [5-8]



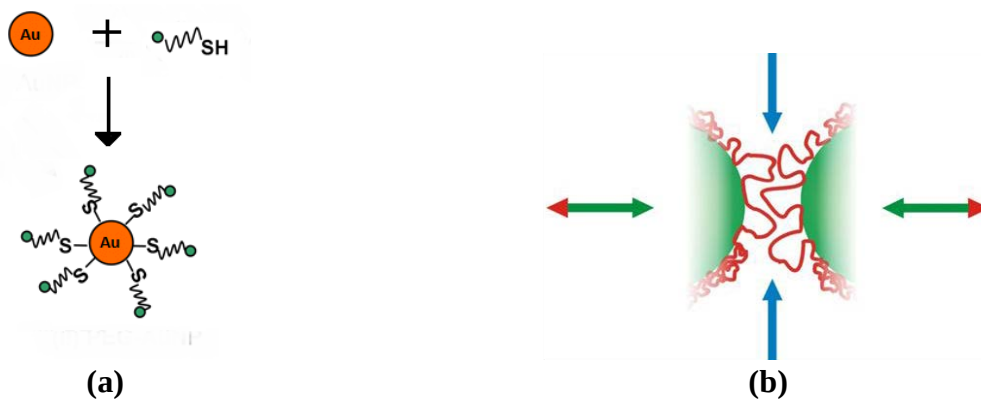
4. **ábra:** Eredő párkölcsönhatás szemléltetése diagramon a DLVO elmélet alapján; $k \cdot T$ – termikus energia, H – részecske-részecske távolság, V_{Born} – Born taszítás, V_{max} – eredő taszítás maximuma, V_A – diszperziós vonzás görbéje, V_R – elektromos kettősréteg taszítás görbéje, V_T – eredő kölcsönhatási görbe. [6]

Az eredő párkölcsönhatási energiából jól következtethetünk a rendszer stabilitására. Minél nagyobb az eredő kölcsönhatás görbén tapasztalható energiagát, annál stabilabb a rendszer. Fémrészecskék Hamaker-állandója (mely a van der Waals kölcsönhatás arányossági tényezője) egy nagyságrenddel nagyobb ($\sim 10^{-19}$ J), mint a dielektrikumoknak, köszönhetően a nagyszámú vezetési elektronjuknak, melyek a részecskék relatív könnyű polarizálhatóságához vezetnek. Emiatt a fém nanorészecskék hajlamosak aggregálódni. A fém és dielektromos részecskék stabilitási különbségét jól szemlélteti az 5. ábra, melyen azonos méretű és zéta-potenciálú arany, ill. szilika nanorészecskék közötti párkölcsönhatási energiagörbék láthatóak. Míg az adott feltételek mellett a szilika nanorészecskék stabilak, az arany nanorészecskék aggregálódnak. [5, 8]



5. ábra: DLVO elmélet alapján számolt párkölcsönhatási energiák arany és szilika nanorészecskék között (60 nm-es részecskék, 1 mM-os sókoncentráció, - 20 mV-os zeta-potenciál esetén); arany nanorészecskék ilyen körülmények között hamar elveszíthetik aggregatív állandóságukat (V_{MAX} kicsi).

A fentiekből következik, hogy különös figyelmet kell fordítani fém nanorészecskék esetén a felületi tulajdonságokra. Arany nanorészecskék felületét fizikai vagy kémiai módszerekkel lehet módosítani, ezzel kiváltva a szol stabilitási problémáit. A fizikailag adszorbeált stabilizáló molekulák hátránya, hogy a szol aggregatív állandóságát könnyen elveszítheti a diszperziós közeg hígulása, vagy cseréje folytán. Az aggregáció kiküszöbölésére a nanorészecskék felülete például kovalensen kötött poli-(etilén-glikollal) (PEG) módosítható (6.a ábra). [9-11]



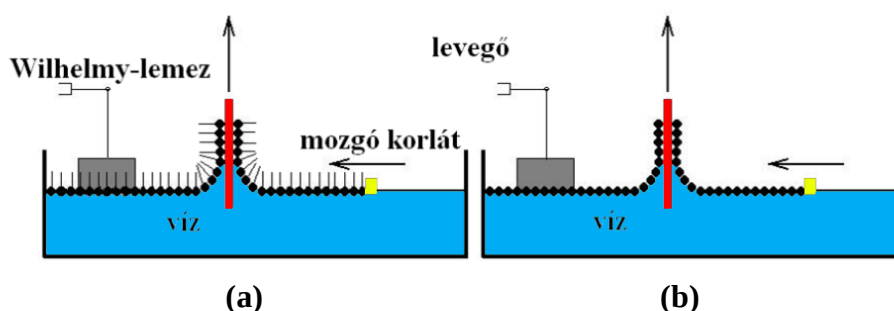
6. ábra: (a) Kellő mennyiségű mPEG-SH molekulával „bevonva” a felszínt, érvényesül a védőkolloid hatás, melynek két fő oka van (b); 1. a makromolekulák szegmensei egymáshoz túl közel kerülve sztérikusan gátolják egymást rotációjukban, így konformációs entrópiájuk lecsökken, 2. két, egymáshoz közeledő nanorészecske közötti térben a makromolekula koncentrációja lokálisan nő, így a rendszer ezt a hatást az ozmózis jelenségével próbálja kiküszöbölni. Mindkét hatás eredménye ugyanaz, a rendszer stabil marad. [6]

A makromolekula szegmens és víz közötti kölcsönhatás nagyobb mértékű, mint a szegmensek közötti, ezért az oldószer jól átjárja a makromolekulát (a víz jó oldószere), átlagos láncossztávolsága megnő. Ily módon védőkolloid hatás érhető el, sztérikus tasztító erők fellépése miatt. A hatás etanolos közegben is fennáll, azzal a különbséggel, hogy a makromolekulás réteg kissé zsugorodik. [6]

2.3 Irányított önszerveződés (Langmuir-Blodgett technika)

A szerzőiről elnevezett Langmuir-Blodgett technikával szilárd hordozóra monomolekuláris filmek telepíthetők. Eredetileg amfipatikus jellegű anyagokkal dolgozták ki a módszert, de az utóbbi időben már részlegesen nedvesedő nanorészecskékkel is elvégezhető az LB-film technika.[12-14]

Az LB-technika lényege, hogy részlegesen nedvesedő nanorészecskéket Wilhelmy filmmérlegben komprimálunk, miáltal a részecskék önszerveződésbe kezdenek a közöttük kialakuló tasztító jellegű kölcsönhatások miatt (8. ábra).



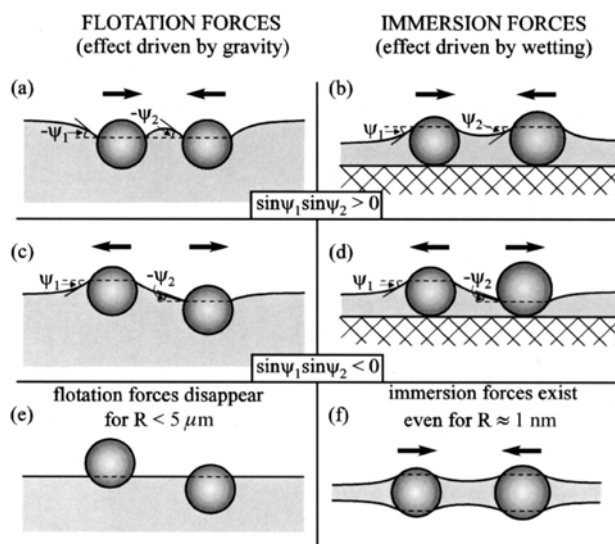
7. ábra: LB-technikával készülő monoréteges film sematikus ábrája [6]:

(a) amfipatikus molekulákból, (b) részlegesen nedvesedő nanorészecskékből.

Amennyiben az egyedi nanorészecskék alakja (polidiszperzitása), illetve felületi tulajdonsága megfelelő, akkor tökéletesen rendezett szerkezetű filmek előállítására is lehetőség nyílik. Az így kialakított tömör szerkezetű monoréteges filmet különböző tulajdonságú szilárd hordozókra telepíthetjük át. A módszer előnyeit a kézben tartható réteg-, ill. filmszerkezet előállításának folyamata, és a számos anyagi minőség megválasztásának lehetősége adja. Hátránya, hogy határfelületi technika lévén fontos a körütekintő munkavégzés, egyrészt a szennyezők szempontjából, másrészt az elkészült film kevésbé ellenálló, csak másodlagos kötőerők rögzítik a szubsztrátum felületére.

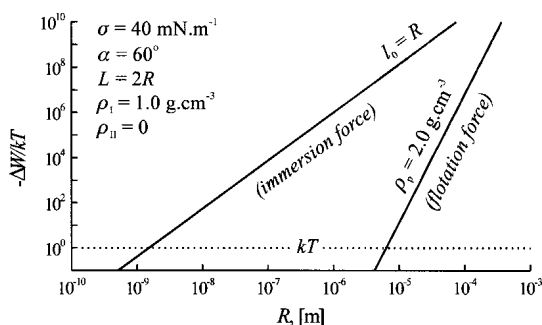
2.4 Kapilláris litográfia

Amennyiben a kolloid rendszereknél háromfázisú kontaktvonal jelenik meg, óhatatlanul fellépnek kapilláris erők, melyek a részecskék közötti vonzásban vagy taszításban nyilvánulnak meg. Ezek a részecskemérettől, a részecskék felületi kémiájától és a diszperziós közegtől függően más-és más jellegűek lehetnek. Ezt jól szemlélteti az 8. ábra, mely a különböző típusú kapilláris kölcsönhatásokat foglalja össze.



8. ábra: Kapilláris erők flotációs (a,c,e) és immerziós (b,d,f) típusainak kialakulása; (a) vonzó kölcsönhatás két azonos részecske között, (b) vonzó kölcsönhatás két azonos részecske között, melyeket folyadék film borít, szilárd hordozón, (c) taszító kölcsönhatás egy könnyű és egy nehéz vízen úszó részecske között, (d) taszító kölcsönhatás egy hidrofil és egy hidrofób karakterű részecske között, (e) kis méretű részecskék esetén a felszín nem deformálódik, így kölcsönhatás sincs, (f) kis méretű részecskék esetén fennáll a kapilláris immerziós típusú vonzás, ugyanis a részecskék nedvesedésükkel deformálják a folyadékfilm felszínét. [15]

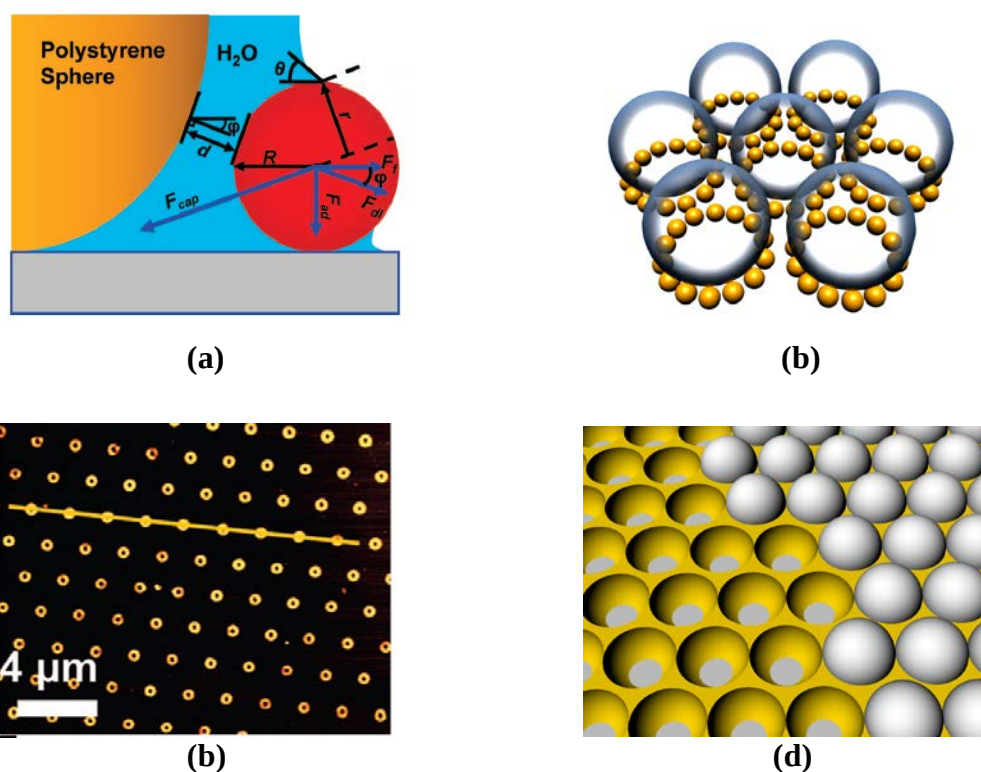
Bár a részecskeméret csökkenésével a kapilláris kölcsönhatás jelentősége is csökken, immerziós típusú erők még néhány 10 nm-es részecskék esetén is jóval meghaladják a termikus energia értékét (kT) (9. ábra). [15]



9. ábra: Immerziós és flotációs kapilláris erők függése a részecskék átmérőjétől. [15]

Munkám szempontjából különösen a 8. ábra „b” esete bír jelentőséggel. Részben ezt, illetve a nagy részecskék nedvesíthetőségét használtam ki a struktúrák kialakításánál. Szubmikronos jól nedvesedő templát részecskék alkalmazásával a folyadékfilm meniszkusza a nagy részecskéket körbeveszi. A folyadékfilmben diszpergált kisebb részecskék, így a párolgás folytán visszahúzódó meniszkusszal együtt, a templát részecskék köré gyűlnek a fellépő kapilláris erők miatt. A szabályos struktúra kialakításához fontos, hogy a kis részecskék a hordozón, és a templát részecskén is minél kisebb mértékben adszorbeálódjanak.

Az így létrejövő erővonalak és a kialakult szerkezetek a 10. ábrán láthatóak. A kétféle részecske arányának beállításával létrehozhatóak nanogyűrűk és inverz gömb szerkezetek is. Utóbbinál természetesen ez az arány nagyobb lesz, hiszen a kisebb részecskéknek „fel kell tölteniük” a templát nanorészecskék közötti térrészeket. [15-18]

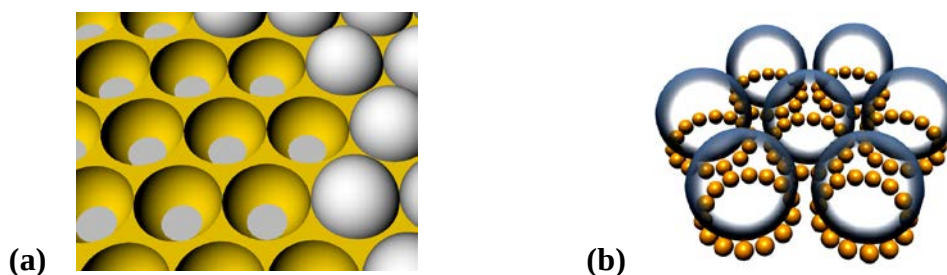


10. ábra: (a) A folyadékfilmbe zárt kis részecskék viszonyai: F_{ad} – adhéziós erő, F_{dI} – elektromos kettősréteg taszítás, F_f – surlódási erő, F_{cap} – kapilláris erő.; a kisebb részecskék rendeződésének feltétele, hogy F_{ad} ne legyen túl nagy, ellenkező esetben a kis részecskék adszorbeálódnak a hordozó felszínén. F_{dI} legyen kellően nagy ahhoz, hogy ne aggregálódnak a kis részecskék a templát részecske felületére. F_{ad} , F_{dI} , F_f erők eredője viszont kisebb legyen, mint F_{cap} erő. Ha az előbb említett feltételek teljesülnek, akkor a folyadék szintjének csökkenése közben a kis részecskék a templát köré vándorolnak, és szabályosan elrendeződnek a közöttük lévő taszító erők miatt.[16](b) A folyadékfilm elpárolgása után kialakult nanogyűrűk a templát részecske alatt, (c) Jixin Chen és kutatótársai által kialakított nanogyűrűk kadmium-szelenid nanorészecskékből [16], (d) nanorészecskékből álló inverz gömbök (sárga rész) és templát részecskék (fehér gömbök).

3 RÉSZLETES CÉLKITŰZÉS

Munkám célja az volt, hogy plazmonikai szempontból érdekes felületi szerkezeteket alakítsak ki olyan módszerek és anyagok kombinálásával, melyek egyszerű és költséghatékony utat biztosítanak a struktúrák eredményes előállításához. Céлом két ilyen, eltérő szerkezettípus kialakítása volt szilárd hordozók felületén (11. ábra): (a) inverz gömb struktúrák, illetve (b) periodikus nanogyűrűkből álló szerkezetek.

Mindkét típus kialakításához szubmikronos polisztirol, illetve szilika részecskékből hozok létre templátot. A kívánt struktúrákat először kis átmérőjű szilika részecskék segítségével, kolloid litográfiai módszerekkel – spontán és irányított önszerveződésével – alakítom ki. Az így megszerzett tapasztalatok felhasználásával készítem el a kétféle szerkezetet aranyból, kisméretű arany nanorészecskék önszerveződését, illetve az arany oldatból történő elektrokémiai leválasztását alkalmazva.



11. ábra: A létrehozni kívánt arany szerkezetek: **(a)** inverz gömb struktúra, **(b)** nanogyűrűk

4 KÍSÉRLETI MUNKA

4.1 Kísérletekben felhasznált anyagok

Szilika nanorészecskék szintéziséhez:

- Szilika nanorészecskék, ~45 nm (LUDOX[®]), 40 wt % vizes szuszp. (Aldrich)
- Abszolút etanol 99.9% (AnalR NORMAPUR)
- Ultra tiszta víz (Millipore, vezetőképesség: 18.2 MOhm-cm, 25°C-on)
- Ammónia oldat 32% (Scharlau)
- Tetraetil-ortoszilikát (TEOS) 98% (Aldrich)

Szilika nanorészecskék felületmódosításához:

- Merkaptopropil-trimetoxiszilán, 95% (Sigma-Aldrich)

Hordozók tisztításához:

- Aceton, a.r. (Reanal)
- 2-propanol, a.r. (Reanal)
- Abszolút etanol 99.9% (AnalR NORMAPUR)

Szilika LB-filmek készítéséhez:

- Abszolút etanol 99.9% (AnalR NORMAPUR)
- Kloroform, Ultra Resi-analysed, 99,8% (J.T. Baker Inc.)
- Ultra tiszta víz (Millipore, vezetőképesség: 18.2 MOhm-cm, 25°C-on)

Polisztirol LB-filmek készítéséhez:

- Polisztirol nanorészecskék (PS), 892 ± 12 nm, 2% w/V (micro particles GmbH)
- Abszolút etanol 99.9% (AnalR NORMAPUR)
- Ultra tiszta víz (Millipore, vezetőképesség: 18.2 MOhm-cm, 25°C-on)
- Oktilamin, 99% (Aldrich)

Arany szolok készítéséhez:

- Hidrogén-tetrakloro-aurát(III)-trihidrát (Sigma-Aldrich)
- Nátrium-citrát-dihidrát $\leq 99\%$ (Sigma-Aldrich)
- Ultra tiszta víz (Millipore, vezetőképesség: 18.2 MOhm-cm, 25°C-on)

Felületmódosított arany szol készítéséhez:

- Metoxi-poli(etilén-glikol)-tiol, 5000 Da (mPEG-SH) (Rapp Polimere GmbH)
- Ultra tiszta víz (Millipore, vezetőképesség: 18.2 MOhm-cm, 25°C-on)
- Abszolút etanol 99.9% (AnalR NORMAPUR)

Kapilláris litográfiához, Dip-Coatinghoz:

- Abszolút etanol 99.9% (AnalR NORMAPUR)
- Ultra tiszta víz (Millipore, vezetőképesség: 18.2 MOhm-cm, 25°C-on)
- Polisztirol nanorészecskék (PS), 892 ± 12 nm, 2% w/V vizes szuszpenzió (micro particles GmbH)
- Szilika nanorészecskék, ~45 nm (LUDOX[®]), 40 wt % vizes szuszp. (Aldrich)
- Lift-off technikához: ragasztószalag (3M Scotch Tape), Kloroform, Ultra Resi-analysed, 99,8% (J.T. Baker Inc.)

Arany elektrokémiai leválasztására alkalmas fürdő:

- Hidrogén-tetrakloro-aurát(III)-trihidrát (Sigma-Aldrich)
- Ultra tiszta víz (Millipore, vezetőképesség: 18.2 MOhm-cm, 25°C-on)

Optikai vizsgálatokhoz:

- Abszolút etanol 99.9% (AnalR NORMAPUR)
- Ultra tiszta víz (Millipore, vezetőképesség: 18.2 MOhm-cm, 25°C-on)
- 1 M KNO₃ (inert elektrolit) oldat

4.2 Kísérletekben felhasznált eszközök, műszerek

Nanorészecskés szolok előállításához:

- Analitikai mérleg (Ohaus corp., PA114C)
- Fűthető mágneses keverő (IKA RCT Basic)
- Ultrahangfürdő (Elma S10, Elmasonic)
- Víz tisztító berendezés (Millipore Simplicity 185)
- Centrifuga (Heraeus Biofuge Pico)

LB-filmek készítéséhez:

- Langmuir-Blodgett berendezés (KSV2000)
- Hamilton-fecskendő (500 µl-es)

Arany elektrokémiai leválasztásához:

- Autolab potenciostat készülék
- Csoport által épített elektrokémiai cella
- Kalomel referenciaelektród
- Platinalemezes ellenelektród
- Fémcsipeszes mintatartó, munkaelektród

Dip-coating technikához:

- LB-filmhúzó berendezés függőlegesen mozgatható léptetőmotoros karja

Optikai mérésekhez:

- DLS (Malvern Zetasizer Nano ZS)
- Optikai mikroszkóp + Nikon kamera (Olympus BX51 + Nikon Coolpix P5100)
- SEM (LEO 1540 XB)
- AFM (AIST NT Smart SPM 1010)
- UV-VIS Spektrofotométer (Agilent 8453)
- Száloptikás spektrofotométer (Avantes AvaSpec-2048)

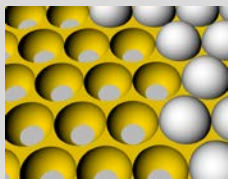
4.3 Kísérleti eljárások

Néhány kísérleti eljárás pontos beállítási paraméterét és mechanizmusát a függelékben ismertetem a könnyebb olvashatóság kedvéért. Ahol ez fennáll, ott külön hivatkozásként megjelölöm a hozzá tartozó fejezetet. A kísérleti eljárásokat a célkitűzésben megismert gondolatmenetet követve mutatom be: mindkét struktúrát először szilika nanorészecskékkel alakítottam ki, majd ezeket a tapasztalatokat felhasználva, arany nanorészecskékkel is végrehajtottam a kísérleteket. Kiindulási módszerként mindig kapilláris litográfiát használtam.

A jobb átláthatóság kedvéért a következőkben és az *1. táblázatban* összefoglalom a fejezet – egyben a kísérletek menetének – szerkezetét.

- *Inverz gömbi szilika szerkezetek* kialakításához különböző kapilláris litográfiai módszereket használtam:
 - a templátként használt nagy átmérőjű polisztirol részecskéket a kis szilika részecskék szoljába keverve, velük együtt cseppentettem a hordozóra (spontán önszerveződés);
 - illetve szilika szolt cseppentettem a nagy polisztirol részecskék rendezett Langmuir-Blodgett filmjeire (irányított önszerveződés).
- *Inverz gömb arany struktúrákat*
 - arany szol rendezett polisztirol részecskerétegre cseppentésével,
 - illetve szilika részecskefilmen keresztül arany – oldatból történő – elektrokémiai leválasztásával hoztam létre.
- *Szilika gyűrűkből álló szerkezeteket*
 - az inverz gömbi szilika szerkezeteknél alkalmazott módszerekkel, de jóval kisebb szilika-koncentrációjú szolokat használva alakítottam ki.
 - Emellett, a rendezett polisztirol részecskék közé – cseppentés helyett – dip-coating technika alkalmazásával is szilika részecskéket juttattam.
- *Rendezett arany nanogyűrűk létrehozására*
 - a megfelelően funkcionizált arany nanorészecskék szoljának polisztirol részecskék rendezett Langmuir-Blodgett filmjeire cseppentése bizonyult a legcélravezetőbb eljárásnak.

1. táblázat – A kísérleti eljárások összefoglalása táblázatban.

Struktúraképző anyag	 Inverz gömb szerkezet		 Nanogyűrű	
	Templát	Technika	Templát	Technika
Szilika (LUDOX®)	PS szol	együtt-cseppentés	PS szol	együtt-cseppentés
	PS LB-film	cseppentés	PS LB-film	cseppentés
			PS LB-film	Dip-coating
Arany	PS LB-film	cseppentés	PS LB-film	cseppentés
	Szilika LB-film	elektrokémiai arany leválasztás	–	–

4.3.1 Felületi struktúrák kialakítása szilika nanorészecskékből kapilláris litográfiával

A kísérleteknél szilícium hordozókkal dolgoztam, melyeket gondos tisztítás után (Függelék, I.) felhasználtam LB-technikával gyártott nanorészecskés bevonatok készítésénél, vagy közvetlenül a megtisztított felületen kezdtem dolgozni. A következő pontban először a nanorészecskés monoréteg készítéséről lesz szó, majd a hordozók további sorsát tárgyalom.

Polisztirol nanorészecskés LB-film előállítása víz-levegő határfelületen

Hidrofób karakterű teflonbevonatú kádban, ultra tiszta víz felszínére terítőszolt injektáltam Hamilton fecskendővel. A terítő szol etanol és víz elegyén kívül tartalmazza a PS nanorészecskéket és oktilamint (felületaktív anyag), mely segítségével a részecskék a levegő-víz határfelületen csapdázódnak. (Nem kívánatos esetben az anyag a szubfázisba oldódik, avagy a kád aljára kerül.) A határfelületre felvitt részecskéket mozgatható korlátok segítségével tömörítettem, miközben a felületi feszültséget Wilhelmy-lemezes erőmérővel mértem. Megfelelően komprimált film esetén, a filmre merőleges, függőlegesen kihúzott tiszta, szilárd hordozóra áttelepítettem a felületi réteget.

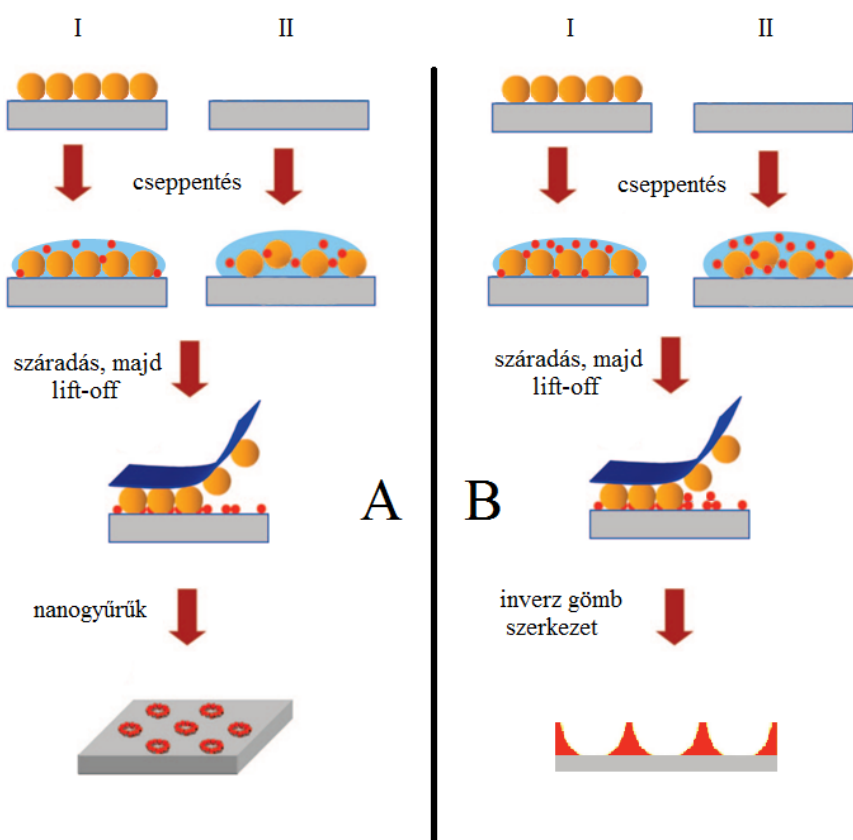
A filmről előzetesen felvett oldalnyomás-terület izoterma alapján tájékozódtam a komprimáltság kellő mértékéről, melyet aztán a filmhúzás során paraméterként állítottam be (Függelék II.).

Monoréteggel ellátott és tiszta szilícium hordozók felhasználása kapilláris litográfiában

Szilika nanorészecskékből álló felületi struktúrák kialakításához alapvetően két módszert alkalmaztam:

- Az egyik esetben a korábban elkészült PS nanorészecskés LB-filmet tartalmazó hordozóra cseppentettem LUDOX[®] oldatot (12. ábra I. esetei)
- másik esetben a PS részecskéket és a LUDOX[®] részecskéket együtt cseppentettem ki a hordozóra (12. ábra II. esetei)

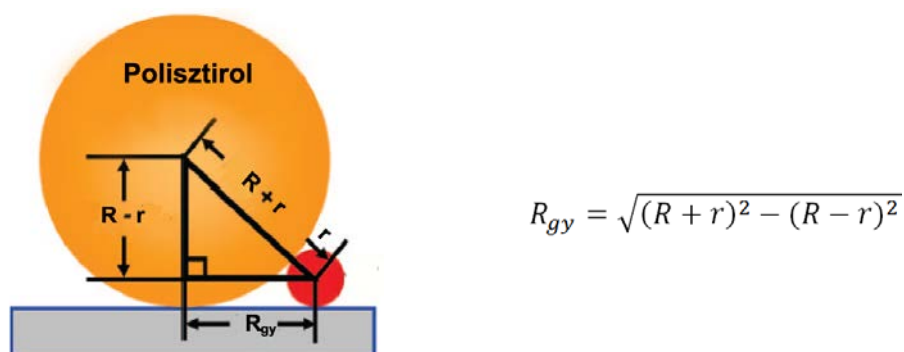
A felhasznált polisztirol szol (~850 nm-es részecskék) mennyisége mindig állandó volt, itt a gyári 2 wt%-os szuszpenziót vettem törzsoldatnak. LUDOX[®] szorból (~45 nm-es részecskék) egy 80-szoros (80x) hígítású törzsoldatot készítettem, és ezzel, illetve ennek 10x-es (azaz az eredetihez képest 800x-os) hígítású oldatával dolgoztam.



12. ábra: A kísérletek kapcsán használt kapilláris litográfiai eljárások. **I** LB-filmre LUDOX oldat cseppentése; **II** tiszta hordozóra polisztirol és LUDOX részecskék együttes kicseppentése. **A** a templát körül összegyűlő nanorészecskék kis koncentrációban nanogyűrűket formálnak; **B** nagyobb mennyiségben jelen lévő nanorészecskék inverz gömbi struktúrákat képeznek. [16]

Mindkét esetben hagytam, hogy a folyadék teljesen elpárologjon a felületről, majd ragasztószalag (3M Scotch Tape) segítségével eltávolítottam a nagy részecskéket (lift-off technika). Az így létrejövő felületi struktúrákat vizsgáltam és értékeltem.

Nanogyűrűk jellemzésére kiszámítható az elméleti gyűrűsugár, mely akkor esik egybe a mért értékekkel, ha a kapilláris erők valóban teljesen beszorították a kisebb részecskéket a templát részecskék köré. A számítás módját a 13. ábra mutatja.



13. ábra: Pitagorasz-tétel segítségével a nanogyűrűk elméleti sugara meghatározható. [16]

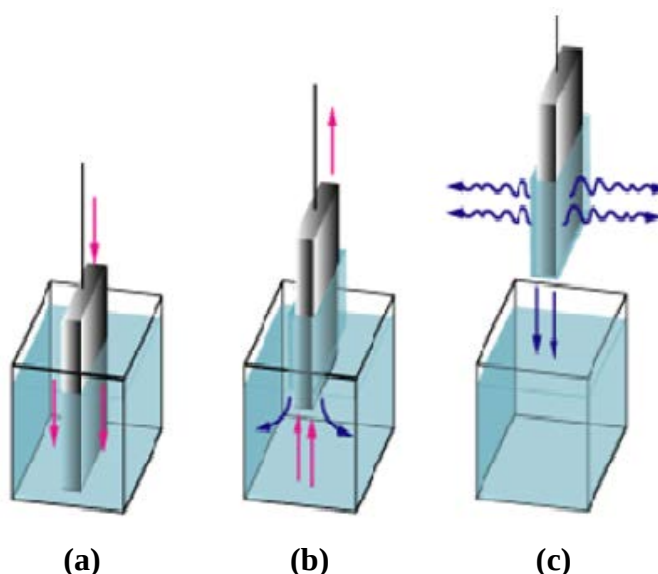
4.3.2 Nanogyűrűk kialakítása szilika nanorészecskékből dip-coating technikával

Kisebb részecskék (LB-filmmel bevont vagy tiszta) hordozó felületére történő felvitelénél sok tényező befolyásolja az eredményt (2.4 fejezet). Ezeket a paramétereket nehéz mind figyelembe venni, viszont a cseppentéssel felvitt módszer egy rendkívül egyszerű és olcsó módja az ilyen felületek kialakításának.

Van azonban egy másik módja is a kisebb nanorészecskék homogén felvitelének. Munkám során PS LB-filmmel rendelkező szilícium hordozókra vittem fel LUDOX[®] nanorészecskéket a mártásos bevonatképzés (dip-coating) technikájával. A továbbiakban a dip-coating eljárást mutatom be. A minta előkészítésében (tisztítás, LB-film) és a templát eltávolításában nem történt változás a 4.3.1 fejezetben leírtakhoz képest.

Mártásos bevonatképzés (dip-coating technika)

Az eljárás során a szubsztrátumot állandó sebességgel beleengedtem a prekursor szolba (LUDOX® 80x-os hígítású oldata) egy függőlegesen mozgatható kar segítségével (14. ábra), majd némi várakozás után ugyanolyan állandó sebességgel a hordozót kihúztam a kolloidoldatból. A végső szakaszban a kapilláris nyomás okozta meniszkuszok miatt a feszültség megnő, majd a réteg tömörödik. Az anyagi jellemzőkön (minőség, koncentráció stb.) kívül fontos paraméter a húzás sebessége és ezzel együtt a párolgás dinamikája.



14. ábra: A dip-coating módszere képekben: **(a)** hordozó mártása a prekursor szolba; **(b)** hordozó kihúzása a szolból; **(c)** az oldószer párolgása, a bevonat kialakulása

4.3.3 Felületi struktúrák kialakítása arany nanorészecskékből kapilláris litográfiával

A 4.3.1 pontban említett kísérleteket arany nanorészecskékkal is elvégeztem. Ebben az esetben az arany szolt – mint kisebb részecskéket – egy korábbi szintézissel magam állítottam elő. Citráttal stabilizált arany szol mellett felületmódosított arany szolt is készítettem. A kolloid oldatok előállítási műveleteit a következő bekezdések, és a függelék megfelelő fejezetei tartalmazzák. A korábbi tapasztalatok alapján az LB-filmre felvitt kis részecskés szolok homogénebb struktúrát alkotnak, így ezekben a kísérletekben már csak LB-filmmel rendelkező hordozókkal dolgoztam.

Citrátstabilizált arany szol előállítása

Arany mikrofázisokat tartalmazó hidroszolok előállításához hidrogén-tetrakloro-aurát ($\text{H[AuCl}_4\text{]}$) híg vizes oldatából indultam ki. Az oldatot felforraltam, majd nátrium-citrátot hozzáadva tovább forraltam az elegyet. Az arany(III) ionok redukciója és a mikrofázisok leválása fokozatosan történik, ezt az oldat színváltozása is jól mutatja. A kezdeti halványsárga majd átlátszó oldat nátrium-citrát hatására először sötétlila színűre változik, végül a nanorészecskék kialakulásával az oldat színe kárminvörösre vált (*Függelék, III*). Az így elkészült szol 16-18 nm-es közel gömb formájú arany nanorészecskéket tartalmaz, méretét SEM felvételek alapján állapítottam meg, Zetasizerrel mértem az átlagos részecskeméretet és zéta-potenciált, a transzmittanciáját pedig spektrofotométer segítségével vizsgáltam.

Felületmódosított arany szol előállítása

A citráttal stabilizált arany szolt (feleslegben használt) mPEG-SH-val öntöttem össze, majd három órán keresztül keveredni hagytam az elegyet. Ezután több alkalommal tisztítottam (centrifugálás, szennyezők és felesleges PEG eltávolítása, rediszpergálás), és egy részén etanolos oldószercserét is végrehajtottam. (*Függelék IV.*)

Víz és etanol oldószert tartalmazó kolloid oldatokon is mértem transzmissziós spektrumot, átlagos részecskeméretet és zéta-potenciált.

Arany részecskék felhasználása és a templát eltávolítása

Az elkészült arany szolokat (vizes citrátos, vizes pegilált, etanolos pegilált) tekintettem törzsoldatoknak, majd ezekből különböző töménységű kolloid oldatokat készítettem;

- A citrátstabilizált arany szol törzsoldatát lecentrifugáltam (10 000 rpm, 30 perc), majd a megfelelő mennyiségű felülúszó eltávolításával készítettem egy 50x töményebb és egy 2x töményebb kolloid oldatot. Ezeken kívül felhasználtam az eredeti szolt is mely a törzsoldat maga.
- A tisztított pegilált szolokból (etanolos és vizes egyaránt) készült 30x, 10x, 5x töményebb szol is.

Mindegyik arany szolból 10 μl -t cseppentettem polisztirol LB-filmmel borított szubsztrátumokra (ld. 4.3.1. fejezet, *Függelék II.*). Az elkészült mintákat kloroformba mártottam, mivel a kloroform oldja a polisztirol nanorészecskéket, viszont az aranyat nem. A maszk réteg így megbízhatóan eltávolítható, anélkül, hogy a körülötte lévő struktúra sérülne. A visszamaradó szerkezeteket optikai módszerekkel vizsgáltam.

4.3.4 Inverz gömb szerkezet kialakítása arany elektrokémiai leválasztásával

A korábbi kísérletek kisméretű arany nanorészecskék szerveződésén alapultak, kihasználva a párolgás során kialakuló egyre kisebb folyadékfilmben ható kapilláris erőket. Arany nanostruktúra tervezhető úgy is, hogy egy előzetesen felvitt Langmuir-Blodgett technikával készített filmen keresztül fém aranyat választunk le elektrokémiai módszerekkel.

A kísérletek során szilícium hordozókkal dolgoztam, melyek felületére előzőleg kb. 100 nm vastagságú aranyat párologtattak. Ezekre a szubsztrátumokra – a korábbiaktól eltérő módon – Stöber módszerével előállított szilika nanorészecskékből készítettem LB-réteget, melyeket felhasználtam az arany elektrokémiai leválasztásánál. Szilika nanorészecskék használatát indokoltá tette az a tény, hogy homogénebb elrendeződést mutatott a belőlük készült film, mint polisztirol részecskék esetén, másrészt a nanorészecskék felülete tetszőlegesen funkcionálizálható különböző szililezőszerekkel. Először a szilika nanorészecskék előállításáról, bevonatképzéséről, majd az arany leválasztásáról, és végül a maszk eltávolításáról számolok be.

Stöber-szilika alkoszol előállítása részecske továbbnövesztéssel

Nagyobb méretű szilika nanorészecskék előállítása érdekében LUDOX[®] oldat 45 nm-es részecskéit növesztettem tovább Stöber módszerével [23-24] (*Függelék, V.*). Összemértem a megfelelő mennyiségű etanolt a vízzel és az ammóniával, majd az elegyet negyed óráig kevertettem mágneses keverőmag segítségével, közepes fordulatszámon, a levegőbuborékok eltávolítása és az oldószer homogenizálása érdekében. Ezután a LUDOX[®] részecskéket, majd a TEOS reagenst hozzáadtam a rendszerhez, és folyamatos kevertetés mellett, egy éjszakára állni hagytam.

A további műveletek (pl. filmhúzás) érdekében kb. 60°C-on folyamatos desztillációval az etanol időnkénti pótlásával eltávolítottam az ammóniát a rendszerből. Az ammónia jelenlétét az elegy fölé helyezett megnedvesített pH papírral ellenőriztem.

Céлом a polisztirol részecskééhez hasonló mérettartomány elérése volt, azonban legjobb mintának a ~420 nm-es részecskéket tartalmazó szol bizonyult.

Az alkoszol stabilitására vonatkozó zéta-potenciált (vizes oldószercseré után), a szol monodiszperzitását és az átlagos részecskeméretet DLS készülékkel mértem.

Felületmódosított szilika nanorészecske

A fenti Stöber-szilika szintézissel megismert módon nem csak ekvivalens alkoxi-csoportokat tartalmazó ortoszilikát vegyületek (pl. TEOS) reagáltathatóak a részecske felszínén található ligandumokkal, hanem például merkaptopropil-trimetoxi-szilán is, ahol az egyik szilícium atomhoz kapcsolódó láncvég – a másik háromtól eltérően – tiol funkciós csoportot tartalmaz [25] (*Függelék, VII.*) Ennek eredményeképpen kovalens kötés alakítható ki a nanorészecske és a szilárd hordozóra párologtatott aranyréteg között.

A felületmódosításnál a 420 nm-es szilika nanorészecskéket tartalmazó alkoszorból indultam ki. A Stöber-szintézis körülményeinek reprodukálása miatt újra feltöltöttem a rendszert ammóniával és némi etanollal, majd TEOS helyett MPTMS oldatot mértem az elegybe. Folyamatos kevertetés mellett egy éjszakára állni hagytam a szolt, majd forraltam egy órán keresztül, ezzel biztosítva, hogy a lehető legtöbb MPTMS molekula reagáljon a részecskék felületén található szilanol csoportokkal. Forralás közben ammónia is távozik a rendszerből, így az esetek többségében utólagos desztillációra az ammónia miatt nem volt szükség. A legtöbb szintézisnél feleslegben alkalmaztam az MPTMS mennyiségeket. Emiatt a mintákat öt alkalommal centrifugáltam, majd abszolút etanolban rediszpergáltam – az el nem reagált MPTMS-molekulák eltávolítása érdekében – további felhasználásuk előtt. Azt, hogy a részecskék felületén valóban megtalálhatóak az MPTMS molekulák, a zéta-potenciál, és átlagos részecskeméret mérésével ellenőriztem DLS készülékkel.

Szilika nanorészecskés bevonatok készítése LB-technikával

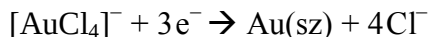
Szilika nanorészecskés és felületmódosított szilika nanorészecskés LB-film készítése víz-levegő határfelületen (ld. 4.3.1. fejezet, *Függelék VI, VIII*) nagyon hasonlóan történik, mint polisztirol nanorészecskés filmek esetében, viszont a terítőszol összetétele és a beállítási paraméterek eltérnek az anyagok különbözőségei miatt. A terítőszol mindkét esetben (a szilika nanorészecskéket tartalmazó) alkoszol és kloroform 1:2 aránya, és emellett nem tartalmaz semmilyen felületaktív anyagot, mint ahogy az a polisztirol esetében elengedhetetlennek bizonyult.

Arany leválasztása szilika LB-filmen keresztül

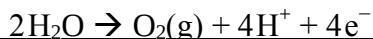
Folyamat

Katód (redukció):

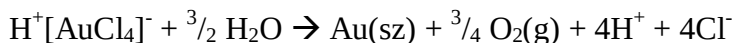
Reakció



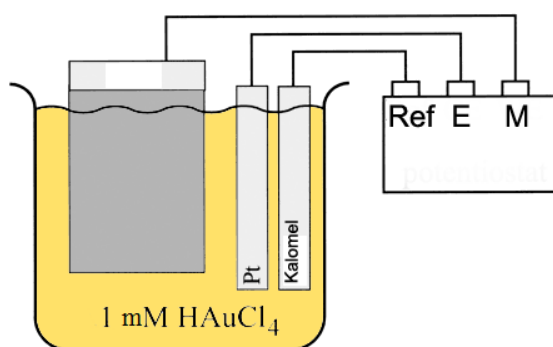
Anód (oxidáció):



Bruttó reakció:



A kísérletek során a 15. ábrán bemutatott összeállítással dolgoztam. A készüléket főleg potenciosztatikus (konstans feszültségek, 0,6–0,75 V) üzemmódban használtam, de történt galvanosztátikus (konstans áramerősség) módban is aranyleválasztás. A hordozók minden esetben szilíciumlapok voltak, melyekre előzetesen 100 nm vastag aranyréteget párologtattak. Az így előálló felületre LB-filmet húztam szilika nanorészecskékből, vagy funkcionizált szilikából. A hordozót ezután munkaelektrodnak (katód) kötöttem, a többi elektródot is a jelzéseknek megfelelően elrendeztem, majd az arany elektrolit oldatba helyeztem őket. A készüléket bekapcsolva, az elektrokémiai cellára egyenáramot adtam, egészen addig, míg bizonyos mennyiségű töltés (általában -65 mC) át nem haladt a rendszeren. A folyamat végeztével a szubsztrátumot ultra tiszta vízbe mártva tisztítottam, majd száradni hagytam. A minták felét ragasztószalaggal lift-off-oltam, így a maszkolt és a visszamaradó szerkezet is vizsgálható volt egymás mellett. [19-20]



15. ábra: Arany leválasztásának sematikus ábrája; 1 mM-os aranysóba merül a munkaelektrod (arannyal és LB-filmmel bevont szilícium hordozó), platina ellenelektrod és a kalomel referencia elektrod. Az elektródok az Autolab potentiostat készülékhez vannak csatlakoztatva. Az arany leválasztását a mérőműszer egy számítógépes program segítségével végzi, melyen különböző üzemmódokban lehet dolgozni. [19]

(Az elektrokémiai módszerrel történő arany leválasztása kísérleteim utolsó fázisát képezték, a minták száma és így az ebből szerzett tapasztalatok korlátozottak.)

4.3.5 Szerkezeti és optikai vizsgálatok

Dinamikus fényszórás (Dynamic Light Scattering – DLS)

Az egyik jellegzetes vizsgálati módszer a szórt fény intenzitásának időbeli fluktuációját méri. A fluktuáció a részecskék Brown-mozgásából származik. Az így vizsgált mintának az átlagos részecskemérete és zéta-potenciálja is meghatározható volt. (Ezeket a jellemzőket a készülék más adatokból származtatja, ezért csak közelítő értékekkel szolgál.) Sok az olyan paraméter, mely befolyásolhatja a mérést, a körütekintő minta-előkészítés elengedhetetlen feltétel. Kolloid oldat mintákat szintézis után (Stöber-szilika esetén ammónia desztillációja után) centrifugáltam majd vízben rediszpergáltam minimum kétszer. A méréshez műanyag küvettákat használtam és kis mennyiségű KNO_3 (inert elektrolit) oldatot is tettem a mintákhoz. A zéta-potenciál kapcsán információt kaptam a felületmódosítások sikerességéről, hiszen a tiollal ligandcserélt nanorészecskéknek más lesz a felületi töltéssűrűségük, mint ugyanolyan körülmények között a sima szilika nanorészecskéknek.

Optikai mikroszkóp

A kialakított szerkezetek kvalitatív vizsgálatára először fénymikroszkópot használtam világos, illetve sötét látótérben. Sok esetben a struktúra nem vizsgálható ezzel a módszerrel, nem vonhatóak le mélyebb következtetések, hiszen az optikai mikroszkóp legnagyobb nagyítását alkalmazva sem vizsgálható megbízhatóan a felület, a struktúra és a részecskék mérete meghaladja a fénymikroszkóp felbontóképességét.

Pásztázó elektronmikroszkóp Scanning Electron Microscope - SEM

A készülék a mintára elektronnyalábot bocsát, amely kölcsönhatásba lép a minta anyagával. A felületet végigpásztázva a különféle kölcsönhatásokból származó elektronokat különböző detektorokkal érzékeli, megfelelően feldolgozza, majd egy jelintenzitás képet készít a vizsgált területről. Ezzel a módszerrel 10–100 nm-es tartományban is megbízhatóan vizsgálódhatunk, ahol már a fénymikroszkóp legnagyobb nagyítását alkalmazva sem használható.

Szilícium-hordozós mintákat szénszálas ragasztóval egy fém mintatartóra rögzítve vizsgáltam.

UV-VIS Spektrofotométer

UV-VIS spektrofotométer segítségével felvehető a kolloid oldatok extinkciós görbéje. A minta szolokat műanyag küvettába töltöttem, és a készülék mintatartójába helyezve felvettem az oldat spektrumát 400-1100 nm hullámhossz-tartományon, egy másodperces integrálási idővel.

Száloptikás spektrofotométer

A készülékkel felvehető a minta reflexiós spektruma, a 400-1000 nm közötti hullámhossztartományban. Minden mérés előtt rögzítettem a sötétáram és a referencia spektrumát (kapilláris litográfiás mintáknál a tiszta szilícium felülete, elektrokémiai mintáknál a párologtatott arany felülete), ezeket követően vettem fel a reflexiós spektrumot a mintáról. A berendezés összeállítása a 16. ábrán látható.



16. ábra: AvaSpec 2048 spektrofotométer részei; a mintát és a szenzort egy rögzíthető panelra helyezzük a mérés során

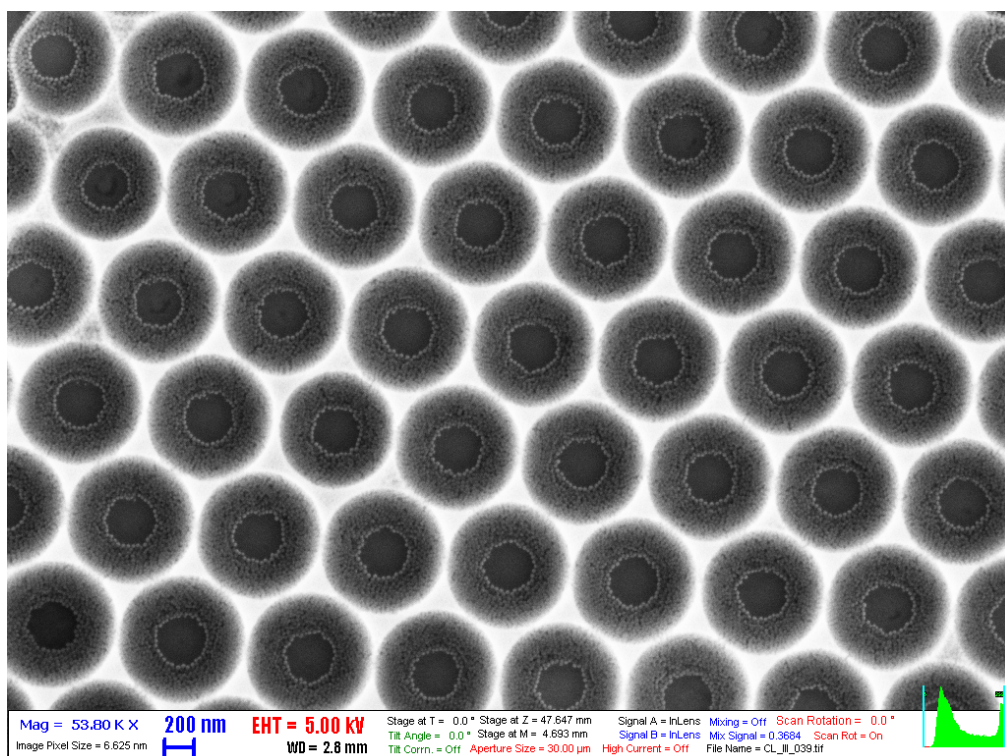
5 EREDMÉNYEK

5.1 Az előállított struktúrák szerkezetének vizsgálata

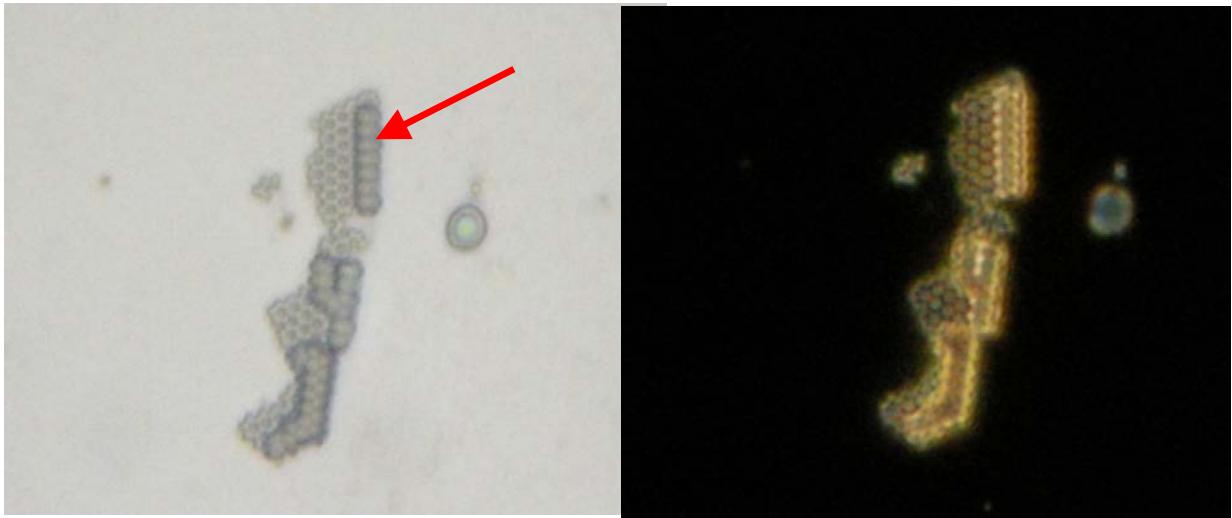
A különböző módszerekkel kialakított struktúrák eredményességéről az eddig megismert gondolatmenetet követve számolok be. A szerkezetek vizsgálatánál ahol volt rá mód, ott optikai mikroszkópos, illetve atomi erő mikroszkópos felvétel is készült a mintáról, de jellemzésükre főleg SEM képek állnak rendelkezésre.

5.1.1 Szilika inverz gömb struktúrák

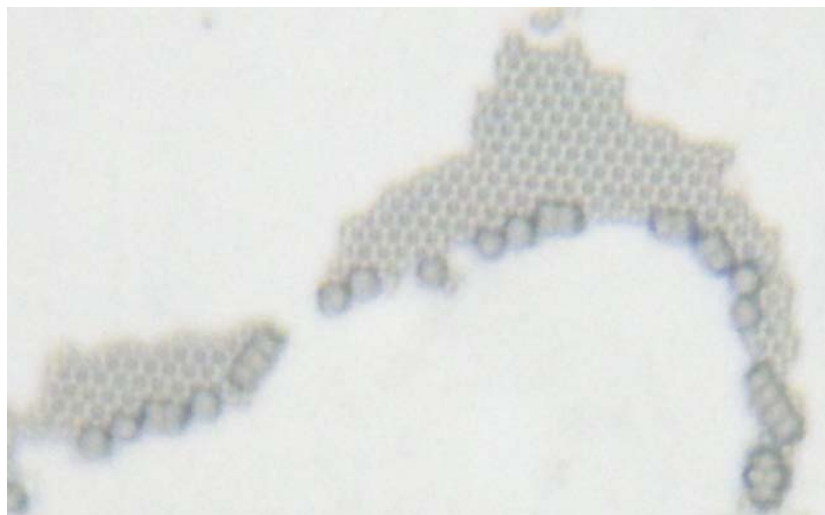
Ahol a szilika és polisztirol részecskéket egy oldatból cseppentettem ki szilícium hordozóra ott találni inverz gömb szerkezeteket (és gyűrűket is), azonban kísérleteimet elvégeztem olyan hordozókon is, amire előzőleg PS LB-filmréteget készítettem. LUDOX[®] törzsoldatot és 10x-es hígítású oldatán kívül némelyik szolhoz etanolt is kevertem, annak érdekében, hogy a különböző módszerek megválasztásával feltérképezsem lehetőségeimet. Az eredményeket a 17-22. ábrákon mutatom be.



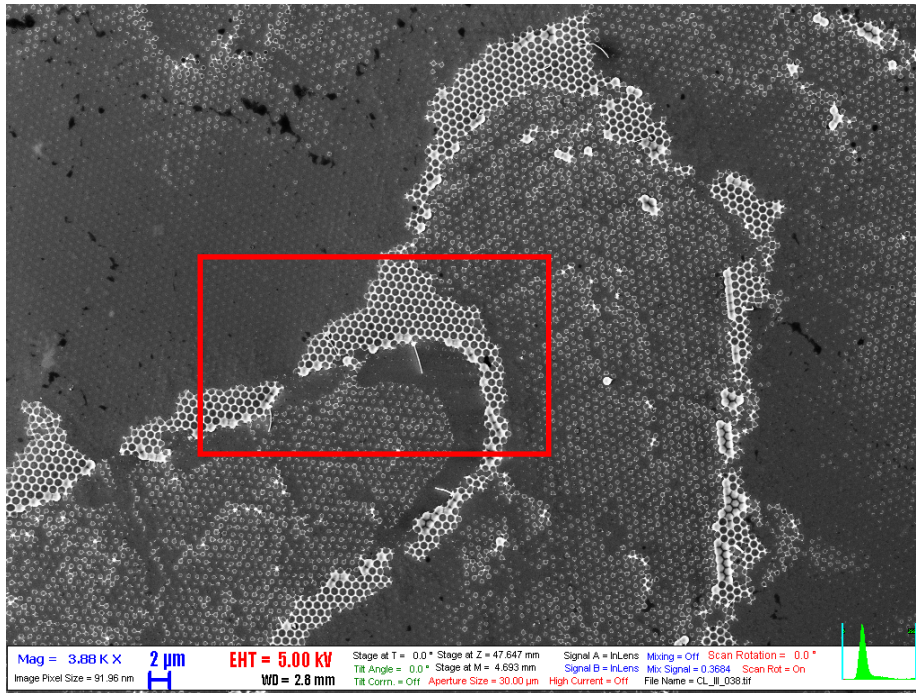
17. **ábra:** SEM felvétel egy olyan mintáról, ahol a LUDOX[®] törzsoldatot és PS szuszpenziót összekeverve cseppentettem ki; tökéletes inverz gömb szerkezet hexagonális elrendeződésben. A kis szilika nanorészecskék kb. az átmérő feléig „lepték el” a PS gömböket.



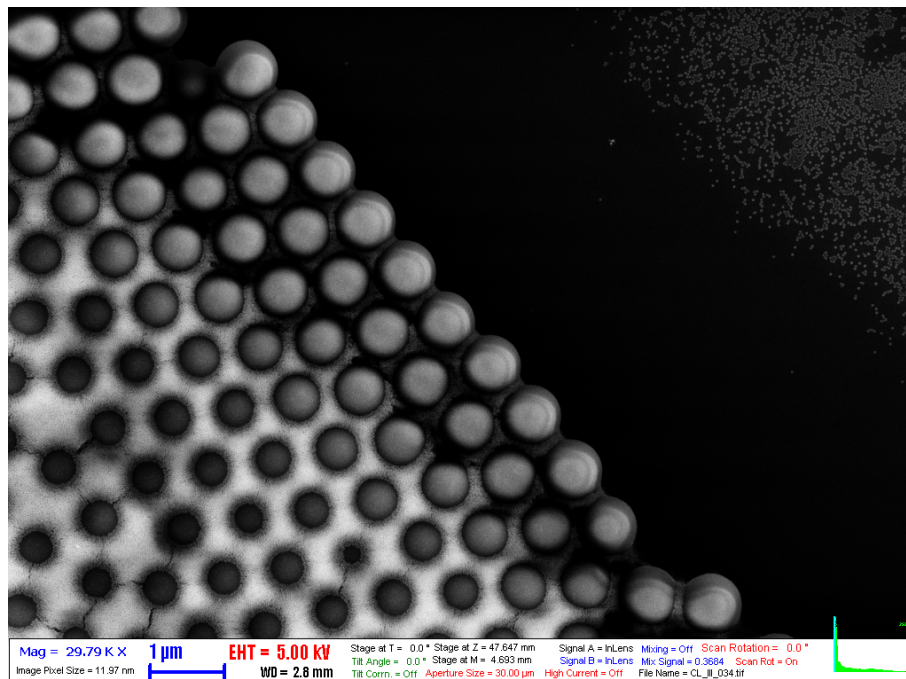
18. ábra: Világos és sötét látóterű optikai mikroszkópos felvétel egy olyan mintáról, ahol a LUDOX[®] törzsoldatot és PS szuszpenziót összekeverve cseppentettem ki; jól látszanak a képen a lift-off technikával el nem távolított polisztirol részecskék (piros nyíl mutatja az ábrán), illetve az eltávolított PS részecskék helyén maradó inverz félgömb struktúra.



19. ábra: Optikai mikroszkópos felvétel egy olyan mintáról, ahol a LUDOX[®] törzsoldatot és PS szuszpenziót összekeverve cseppentettem ki. Valószínűleg egy száradási folt határát látjuk, innen a jellegzetes alak. A lift-off technika itt sem távolította el maradéktalanul a PS részecskéket. A minta ezen részéről készült SEM-mel is egy felvétel, ez a következő ábrán látható.

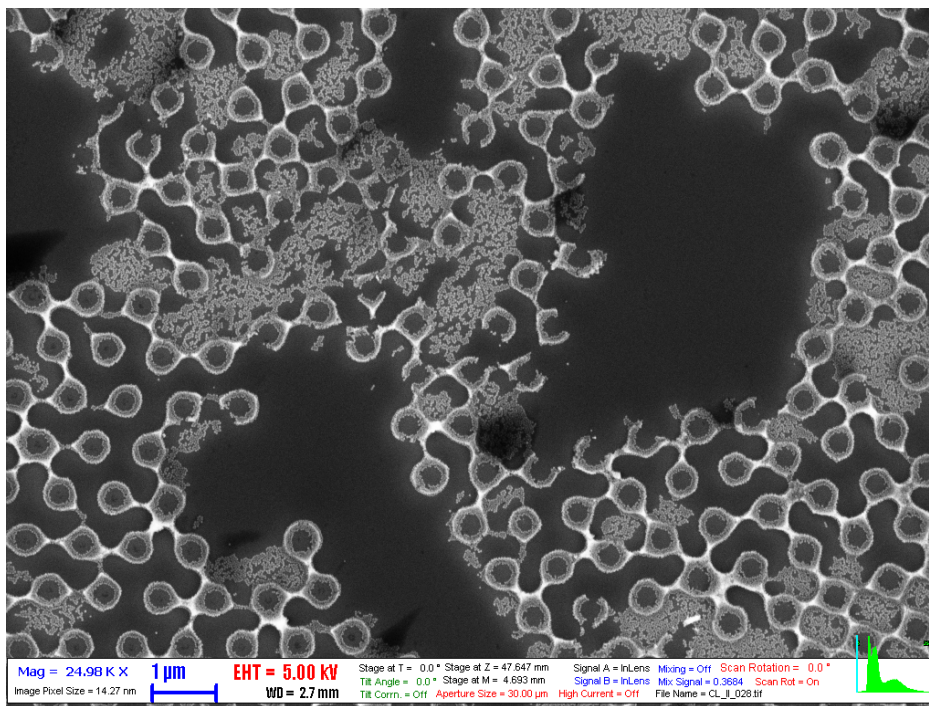


20. **ábra:** SEM felvétel ugyanarról a mintáról. A piros négyzet által határolt területen felfedezhető a 19. ábrán is látott részlet. A felvételeket összehasonlítva szembeűnő a különbség: nanogyűrűket optikai mikroszkóppal nem láthatjuk kis méretük miatt. Fontos megemlíteni, hogy a mintán száradás közben kialakuló koncentráció-gradiensek következtében töményebb (szilika nanorészecskés) részeken inverz gömbi struktúrák, míg hígabb részeken nanogyűrűk is keletkeztek.



21. **ábra:** SEM felvétel egy olyan mintáról, ahol a LUDOX[®] törzsoldatot és PS szuszpenziót összekeverve cseppentettem ki; a felvétel jól tükrözi a koncentráció változásának hatásait. A PS domén szélén a szilika nanorészecskék elkezdik feltölteni a nagyobb részecskék közötti teret. A kép sarkánál lévő területen már a kis részecskék alkotta szint feljebb van, mint a polisztirol gömb csúcsa.

Az előző mintákról szerzett információk alapján a következő kísérletben némi etanolt is adtam a szilika részecskés oldathoz, így megváltoztatva a folyadék, felszínen való terülését, és a száradás dinamikáját. Céлом az volt, hogy az így felvitt szilika nanorészecskék homogénebben terüljenek el a hordozón.

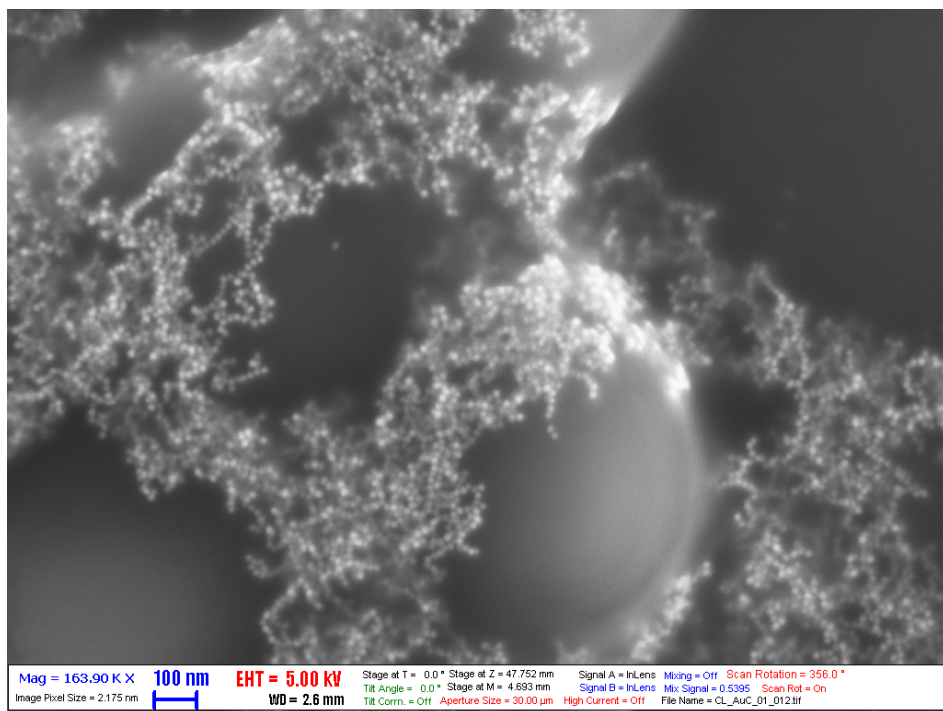


22. ábra: SEM felvétel egy olyan mintáról, ahol a LUDOX[®] törzsoldat 10x-es hígítását kevés etanol hozzáadásával cseppentettem ki PS LB-filmre; etanol hatására furcsa gyűrű és inverz gömb közötti struktúra alakult ki a minta felszínén. A hordozó többi részén is ez volt a jellemző szerkezet

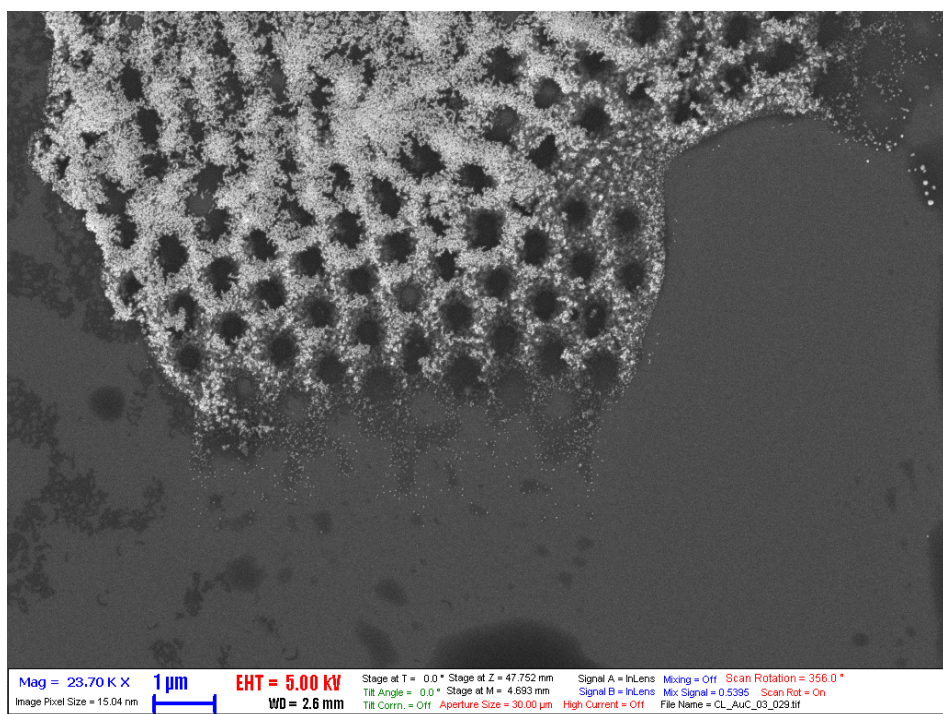
Az így kapott eredményekből arra következtettem, hogy a kívánt struktúra leginkább LUDOX[®] törzsoldatból hozható létre, PS LB-filmre való felvitele során. A kétféle részecskét együtt kicseppentve is alkalmazhatjuk, azonban a lift-off technika szempontjából szerencsésebb az előbbi módszer. A visszamaradó szerkezet szempontjából a kis részecskék koncentrációja a legfontosabb paraméter.

5.1.2 Arany inverz gömb struktúrák

Arany részecskékből létrehozott inverz gömbi struktúra kialakításához először citrátstabilizált arany szollal dolgoztam, PS nanorészecskéből készült LB-filmen (23-24. ábra). Sajnos ebben az esetben az aranyrészecskék a nagy PS részecskék felületén adszorbeálódtak, az arany és PS részecskék alkotta rendszerben a fellépő kölcsönhatások nem bizonyultak megfelelőnek. Továbbá a szol stabilitásproblémáiból adódóan az arany részecskék még a struktúra kialakítása előtt aggregálódtak.

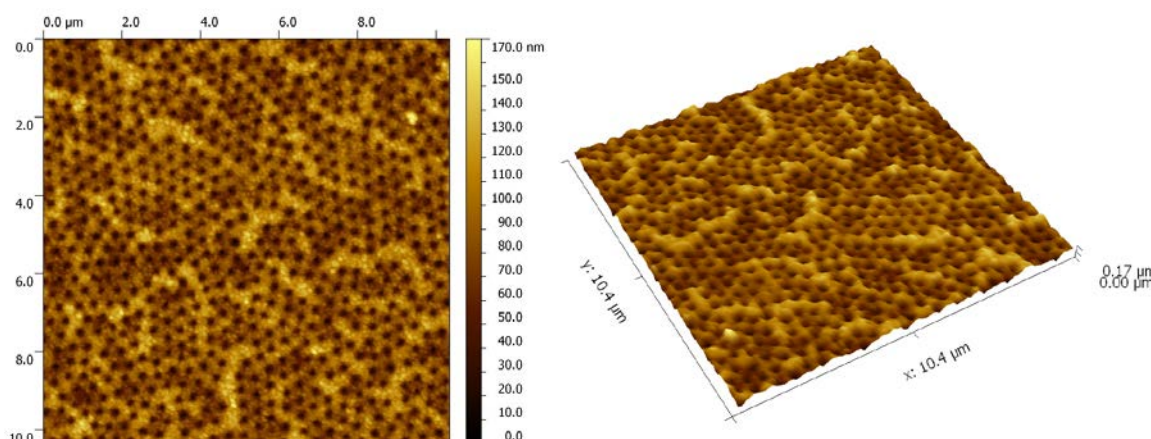


23. **ábra:** SEM felvétel egy olyan mintáról, ahol a citrátstabilizált arany törzsoldat 50x töményebb szolját cseppentettem PS LB-filmre. Az arany nanorészecskék között fellépő vonzóerő egyértelműen előnytelen a struktúra kialakításának szempontjából.

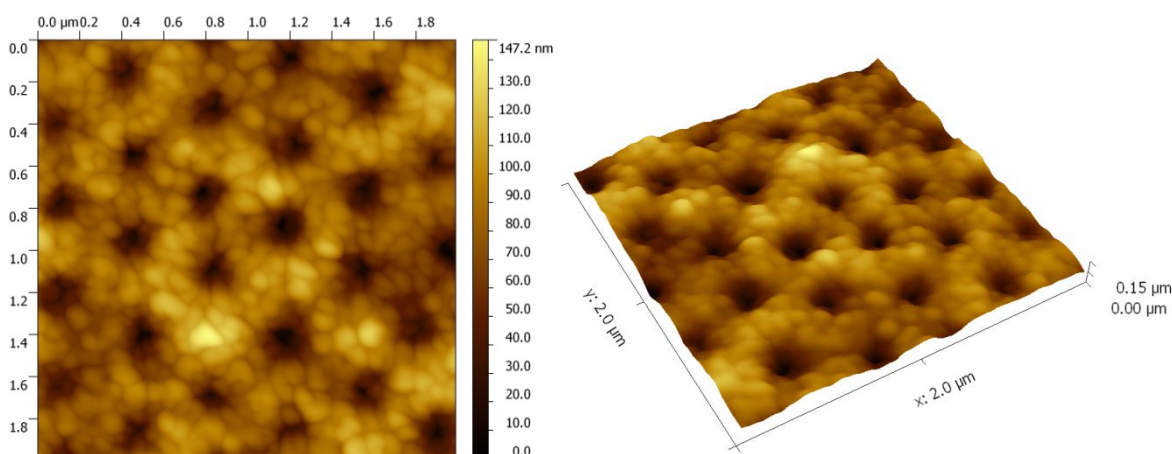


24. **ábra:** SEM felvétel; a citrátstabilizált arany törzsoldatot cseppentettem PS LB-filmre. A hígulás hatásai látszanak, viszont ebben az esetben is torzult a szerkezet.

A továbbiakban egy teljesen más módszerrel kezdtem el dolgozni, ~420 nm-es szilika nanorészecskékből készült LB-filmen keresztül fém aranyat választottam le szilárd hordozóra, melyre előtte aranyat párologtattak.



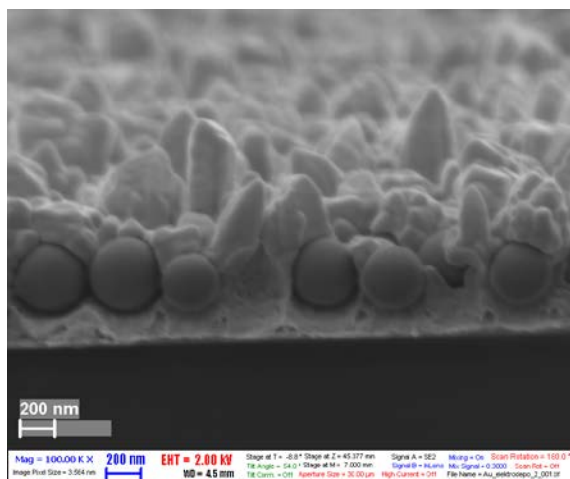
25. ábra: *AFM felvételek az első potenciosztatikus kísérlettel készült mintáról. A rendszeren kevés töltés haladt át (kevés arany vált le), ezért a maszkoló hatás is jól látszik még*



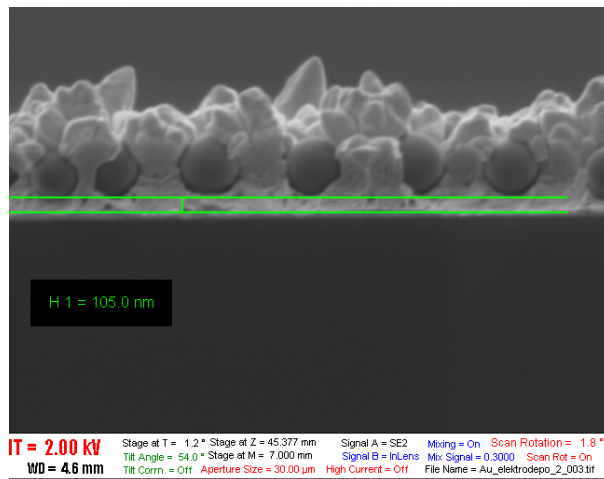
26. ábra: *AFM felvételek az első potenciosztatikus kísérlettel készült mintáról; az ábrán jól látszik a kialakuló aranyréteg felületi morfológiája.*

Ezeknél a mintáknál a templát jól bevált, viszont a leváló arany szemcsés, krisztallitos szerkezetű. A következőkben nagy áramsűrűség beállításával, majd kis áramsűrűség alkalmazásával választottam le aranyat az LB-filmen keresztül. Mindkét esetben nagyobb töltésmennyiségekkel dolgoztam, annak érdekében, hogy több arany redukálódjon a felületen.

Az arany, nagy áramsűrűséggel, sójából kiredukálva először belepte az LB-filmet, sok helyen túl is növe azt. Kis áramsűrűséggel dolgozva a leváló nemesfém viszont elemelte a szilika maszkréteget a hordozó felszínéről, így meghiúsítva a struktúra kialakulásának lehetőségét (27-28. ábra). Az előbbieken kívül problémát jelentett az is, hogy a leválasztott arany felszíni morfológiáját tekintve durva, szemcsés lett (29-30. ábra).

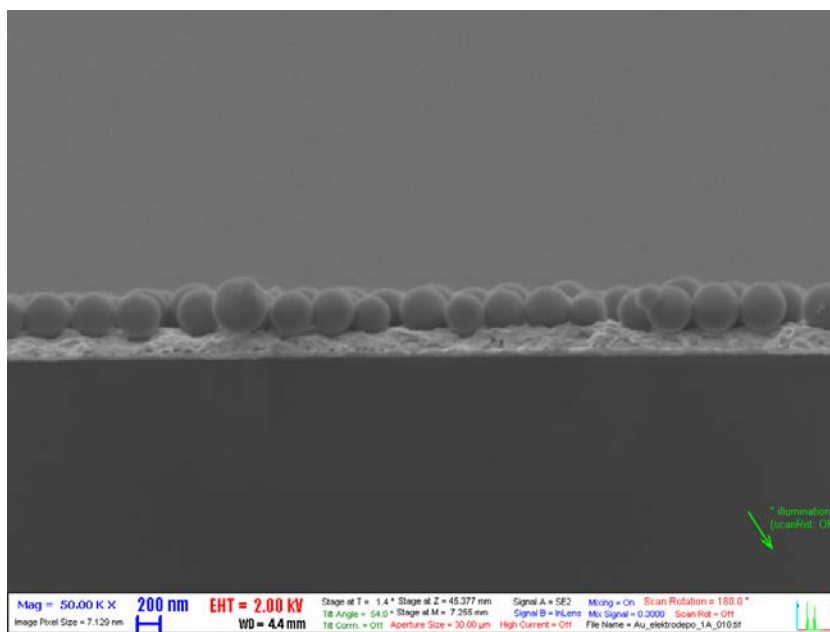


(a)

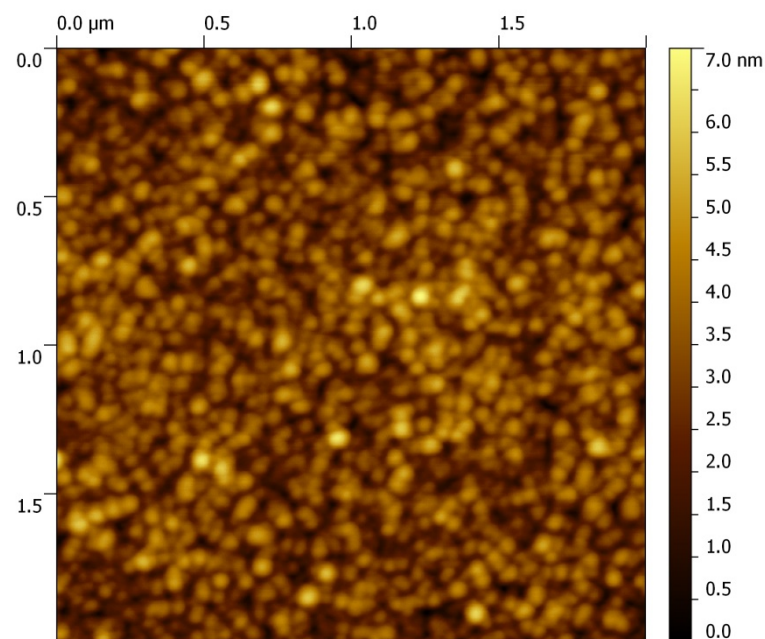


(b)

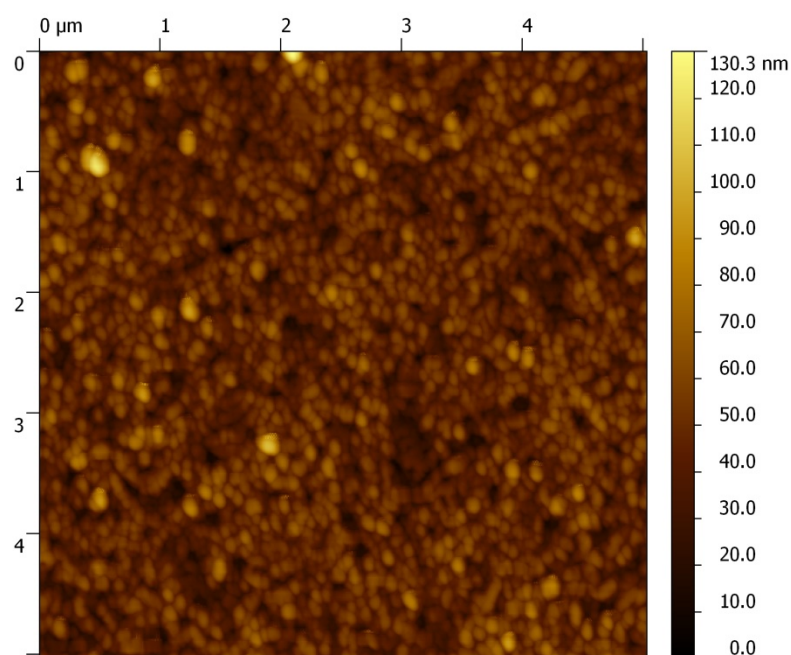
27. ábra: SEM felvételek; az arany nagy áramsűrűséggel leválasztva túlnőtte az LB-filmet (a-b).A zöld sávval jelölt részen (b) az eredeti szilíciumra párologtatott 100 nm-es aranyréteg látható, felette a csúcsosan növvő arany kristályok.



28. ábra: SEM felvétel; a kis áramsűrűséggel leválasztott arany elemelte az LB-filmet a hordozóról, így a templát technika abszolút nem érvényesült.

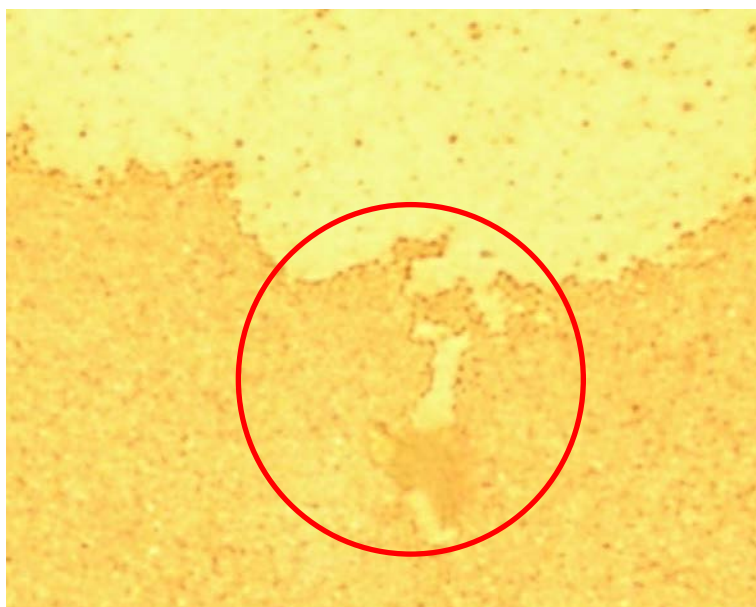


29. ábra: AFM felvétel; kis áramsűrűséggel dolgozva a maszkolásnak nem volt hatása a növekedő arany rétegre – elemelte a nanorészecskés filmet – így a szilika LB-filmet eltávolítva a felületről, a szemcsésen levált aranyat látjuk.

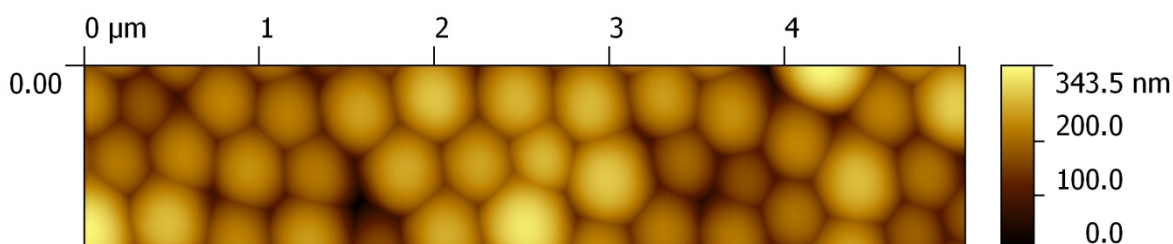


30. ábra: AFM felvétel egy olyan mintáról, ahol a növekvő arany rögök ismét elemelték a szilika filmet a felületről, de nem mindenhol; a maszkolás hatása gyengén kimutatható.

A 30. ábrán látható felvételnek az az érdekessége, hogy olyan részén lett mérve a mintának, ahol a maszkoló LB-film nem került eltávolításra, mégis az alatta lévő szemcsés arany látszódik. Optikai mikroszkópos vizsgálatok során (31. ábra) azonban kiderült, hogy a tűszonda mozgása következtében kissé átrendezte a megemelt LB-filmet és így a részecskék között mért. Nagyobb túamplitúdóval mérve a minta templáttal fedett részeit, már láthatóak a szubmikronos nanorészecskék (32. ábra).

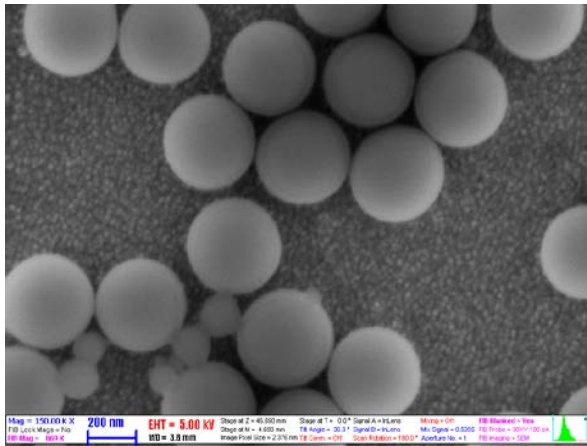


31. ábra: Optikai mikroszkópos felvétel; az AFM tűszondája az LB-film határán odébb sodorta a nanorészecskéket (az egymáson lévő részecskék a képen homályosan látszanak) ezért a készülék a maszkréteg alatt mért.

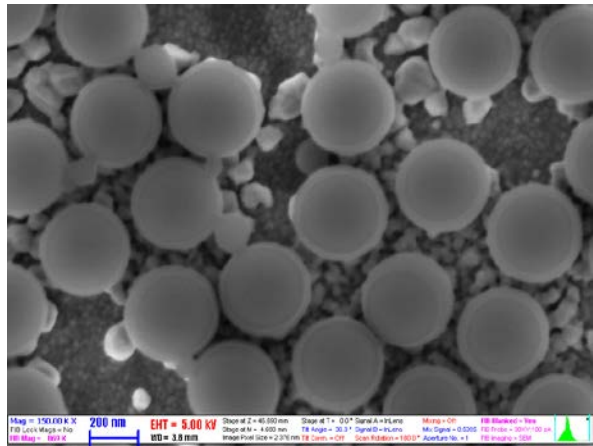


32. ábra: AFM felvétel; nagy túamplitúdóval a megemelt szilika nanorészecskék is mérhetőek voltak a mintának azon a részén ahonnan az LB-film nem lett még eltávolítva.

Az adhéziós gondok kiiktatásaképpen, a szilika nanorészecskéket funkcionalizáltam MPTMS molekulákkal (33. ábra), így a tiolcsoportok kovalens kötés kialakítására képesek a hordozó felszínén található aranyréteggel. Ezáltal aranyleválás közben a felületkezelt nanorészecskékből készült LB-réteg nem emelkedett el a hordozó felszínéről, a részecskék mintegy „lehorgonyozódtak” (34-36. ábra).

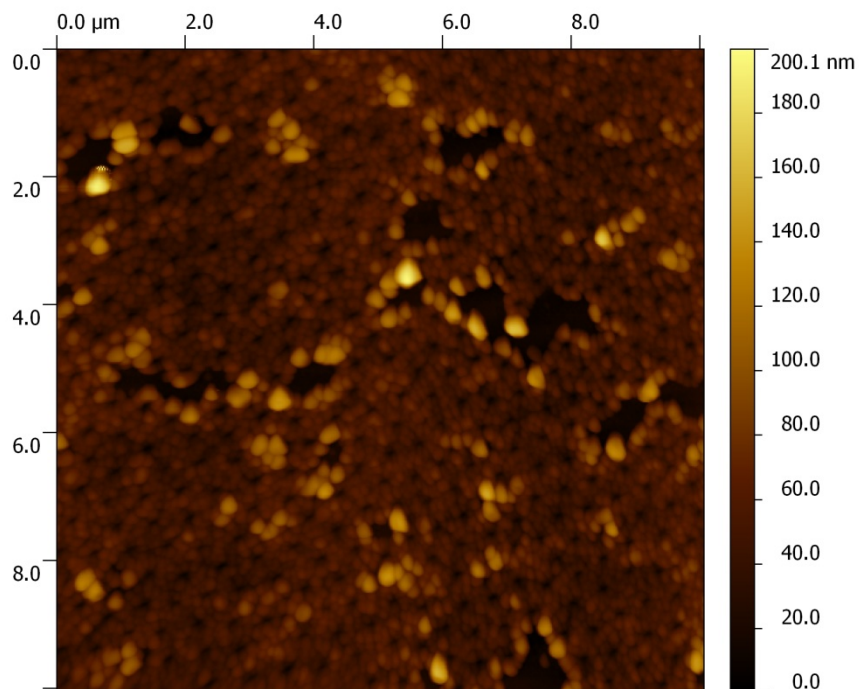


(a)

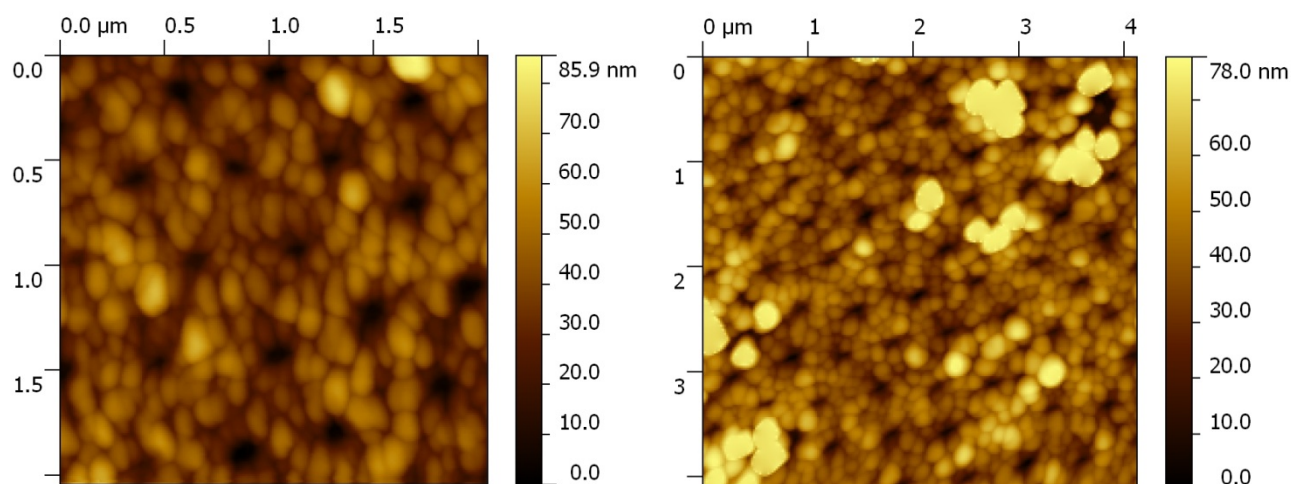


(b)

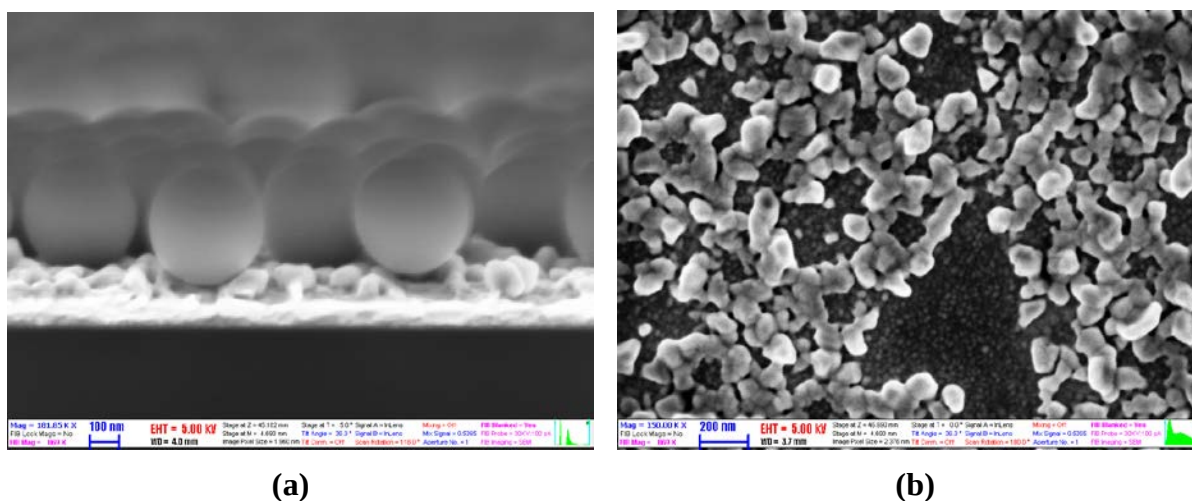
33. ábra: SEM felvételek; (a) a hordozó ezen a részén nem ért bele az elektrolit oldatba, így a részecskék alatt az előzőleg párologtatott finomszemcsés arany látható, (b) a felületmódosított szilika nanorészecskék között felfedezni a durva felületű levált aranyat. A nanorészecskék felületét az MPTMS héjként veszi körül (a,b).



34. ábra: AFM felvétel ugyanarról a mintáról, mely a SEM felvételeknél látottakat erősíti meg, a domének szélén nagyobb mértékű az arany leválása, viszont a közöttük lévő részekben nem vált le arany. A terítőszol tartalmazott még némi MPTMS molekulát melyek a domének közötti részen felhalmozódtak és inhibeálták a gócképződést az arany leválása során.



35. ábra: AFM felvételek; a ligandcserélt szilika nanorészecskék alatt kialakított szemcsék megfelelő elrendeződést mutatnak, azonban a levált arany részecskemérete gátat szab a tökéletes szerkezet létrejöttének.

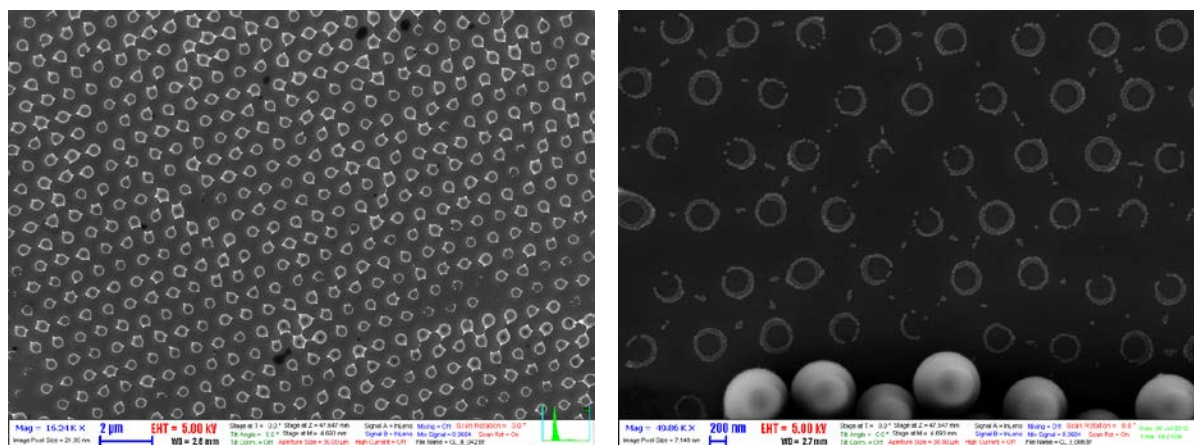


36. ábra: SEM felvételek; **(a)** oldalnézetből mutatja a mintát, itt jól látszik a kb. 100 nm-es párologtatott arany réteg, majd a durva szemcsés leválasztott arany, és a felületmódosított szilika nanorészecskék. **(b)** lift-off után készült felvétel a mintáról, a leváló arany szerkezete határt szab a struktúra kialakulásának.

A morfológiai probléma kapcsán a kísérletek jelenleg is folynak. Megoldást jelenthet egy új elektrokémiai fürdő alkalmazása; a szakirodalom számos cianidos módszerről számol be, egyéb nem mérgező oldatokon kívül. Másik megoldás lehet, ha a készüléket pulzus üzemmódban (pulse plating) használjuk, az így leválasztott arany felszíne kevésbé durva, szemcsés [21-22].

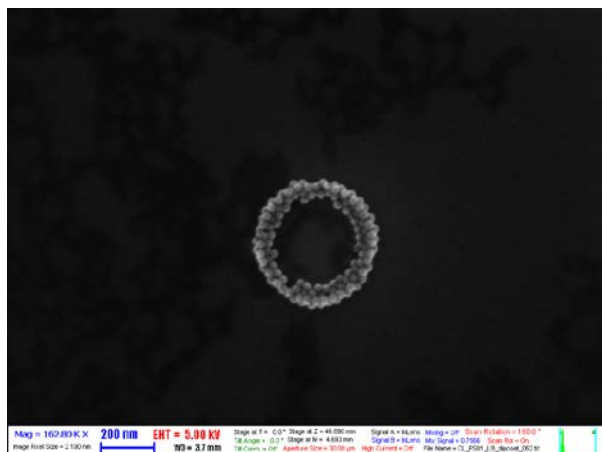
5.1.3 Szilika nanogyűrűk

Szilika nanorészecskék alkotta gyűrűk kialakíthatóak a már korábban is említett PS - LUDOX[®] szolok együttes kicseppentésével, illetve PS LB-filmre való szilika felvitelével is. A legfontosabb paraméter (ami megszabja, hogy nanogyűrűk, vagy inverz gömbi struktúrák keletkezzenek) a koncentráció. Másik fontos feltétel a kis részecskék homogén eloszlása az oldószer párolgása közben, mely determinálja a szerkezet kialakulását. A 37. ábrán a korábbi sémát követve, először a közös oldatból kicseppentett (37.a ábra), majd a filmre kicseppentett (37.b ábra) mintákat mutatom be.

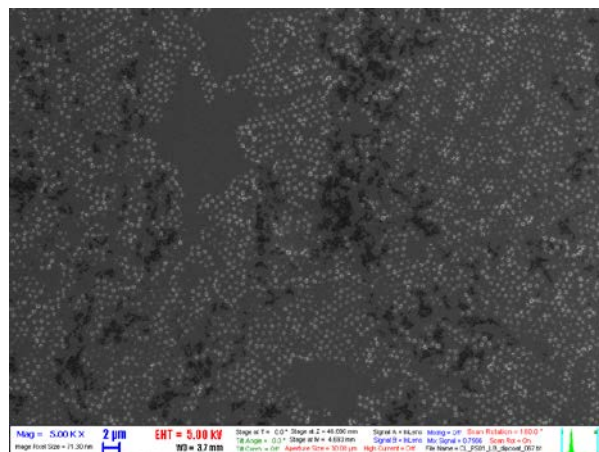


37. ábra: (a) SEM felvétel egy olyan mintáról, ahol a LUDOX[®] törzsoldatot és a PS szuszpenziót összekeverve cseppentettem ki. (b) A LUDOX[®] törzsoldat 10x-es hígítását cseppentettem ki PS LB-filmre; elszórva találunk gyűrűket és közöttük kb. egyenlő távolságra elhelyezkedő részecskéket. Ezek a gyűrűk közötti részecskék valószínűleg akkor kerülnek a felületre, amikor két PS részecskét áthidaló folyadékfilm „elszakad” és a szubsztrátum és a részecske felülete között alakul ki a meniszkusz.

A homogenitási problémák megoldásaképpen a PS LB-filmmel rendelkező szilícium hordozót dip-coating technikával a LUDOX[®] törzsoldatba mártottam (38. ábra). Az eljárás nagy előnye a kézbentarthatóság, és a konstans folyadékfilm képződés/párolgás. A mintán, nagyobb területeken, homogénen képződtek nanogyűrűk, így ez a módszer mondható a legsikeresebbnek szilika nanogyűrűk kialakítására.



(a)



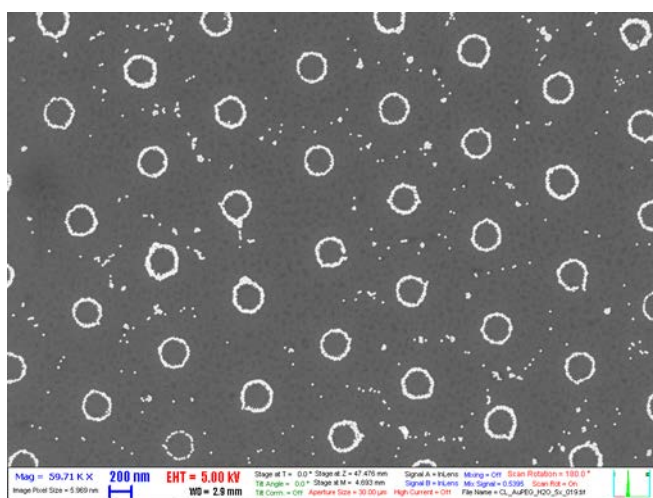
(b)

38. ábra: SEM felvételek a dip-coating technikával készült mintáról; a szilika nanorészecskék homogén eloszlást mutatnak (a) közelről és (b) kisebb nagyításban is.

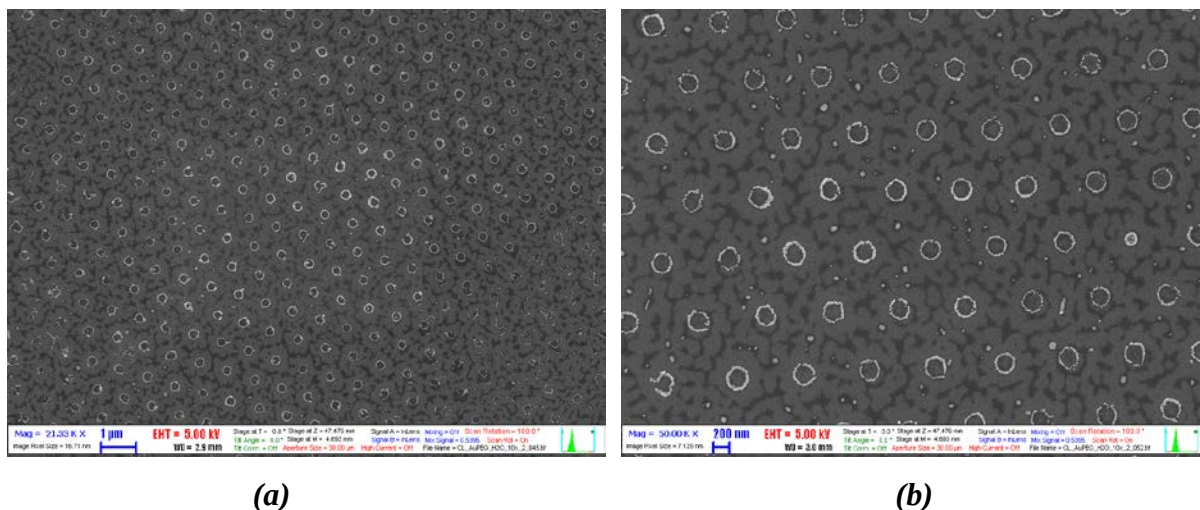
5.1.4 Arany nanogyűrűk

Citráttal stabilizált arany nanorészecskék PS LB-filmre cseppentésével az eredmény még hígítással is ugyanaz volt, mint az inverz gömbi szerkezetek kialakításainál. Citráttal stabilizált arany szol nem alkalmas erre a feladatra.

A pegilált aranyrészecskék sztérikusan stabilizáltak; a stabilizáló molekula a részecskefelülethez kovalensen kötődik. A rendszer többször is tisztítható centrifugálással-rediszpergálással, ennek eredményeképp nagy tisztaságú szolok nyerhetőek. Metoxi-PEG-tiollal funkcionálizálva az arany részecskék felületét, majd ezekkel a részecskékkel elvégezve ugyanazokat a kísérleteket sikerült a kívánt struktúrát létrehozni.



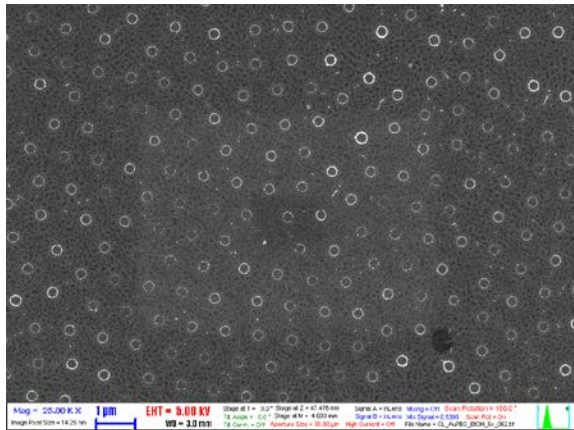
39. ábra: SEM felvétel; a törzsoldathoz képest 5x töményebb felületmódosított arany hidroszolból felvitt mintákon is jól definiált gyűrűket látunk. A gyűrűk között jelentkező részecskék sokkal erőteljesebben mutatják a korábban tárgyalt filmszakadás miatt bekövetkező hatásokat



40. ábra: SEM felvételek; a pegilált arany törzsolat 10x töményebb szolját cseppentettem PS LB-filmre; **(a)** a képződött gyűrűk nagy felületeket is homogénen fednek le. **(b)** A mintán ahol a polisztirol film teljesen szabályos elrendeződést mutatott, ott a gyűrűk is jól láthatóan a hatszöges elrendeződést követték **(a)**

Az így készült mintákról általánosan elmondható, hogy a funkionalizálás megoldást jelent a struktúrák kialakításánál. Egy másik fontos tény, hogy ahol előzőleg volt LB-film, ott minden esetben képződtek gyűrűk. Vizes pegilált arany szolból kicseppentett minták kiemelkedőek olyan tekintetben, hogy hatalmas területeket fednek le homogénen. Kísérleteimet etanolos oldószercserével is végrehajtottam. Az eredmény itt is rendkívüli:

Kapilláris litográfiával készített mintákon a szilika struktúrák elrendeződése szabdalt, inhomogén volt. Ez természetes következménye annak, hogy az adott oldószer párolgása közben, különböző áramok alakulnak ki a folyadék belsejében, a nanorészecskéket illetően. Az etanolos pegilált arany szolból kicseppentett minták, viszont teljesen homogének, a struktúrák egységesek, az általuk lefedett területek a makrométeres-milliméteres mérettartományba esnek. Az így előállított rendszereknél elmondható, hogy az alkalmazott arany részecske koncentráció, és a rendszerben kialakuló kölcsönhatások ideálisak arany nanogyűrűk létrehozására.

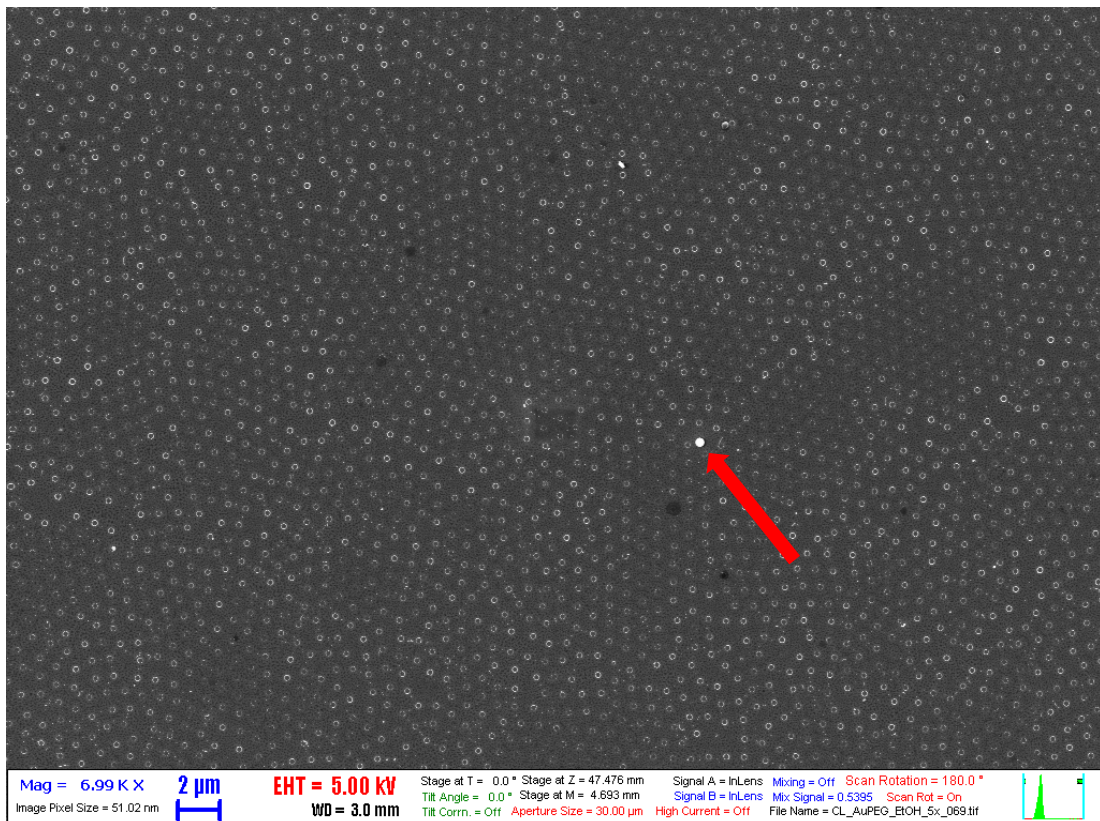


(a)



(b)

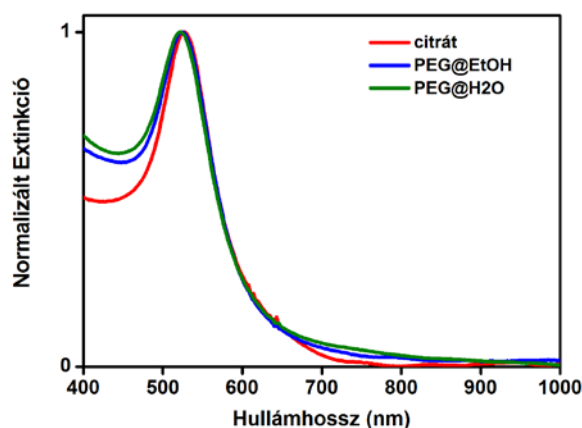
41. **ábra:** SEM felvételek; a pegilált arany törzsoldat 5x töményebb alkoszóját cseppentettem PS LB-filmre; **(a)** az így kialakult világosabbnak tűnő gyűrűk nem sokban térnek el a halványabb gyűrűktől; mindegyik egy, maximum másfél arany részecskesorból áll. **(b)** Az ábrán egy világosabb gyűrű látható közelebből.



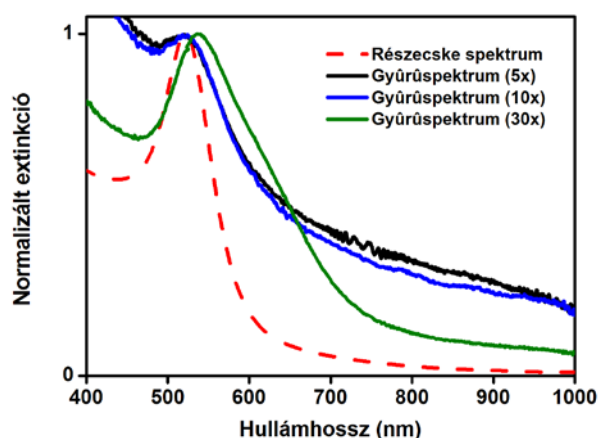
42. **ábra:** SEM felvétel; gyűrűk borította felület az előző mintáról, kisebb nagyítást alkalmazva, a piros nyíl egy megmaradó polisztirol részecskére mutat

5.2 Az előállított struktúrák optikai tulajdonságainak vizsgálata

A citrát ionokkal stabilizált arany szol extinkciós spektrumában (43. ábra) jól megfigyelhető a prominens dipól plazmon rezonanciához tartozó kioltási csúcs 520 nm-nél, mely megegyezik az irodalmi értékkel [26]. A spektrumon egyetlen éles csúcs látható, ami viszonylag szűk méreteloszlásra és részecske-aggregátum nélküli rendszerre utal. Munkám során a kapilláris litográfiás kísérletekhez a citrát ionokat mPEG-SH molekulákra cseréltem. A ligandum-cserét követően sem tapasztalható számottevő változás a kioltási spektrumban. Ez arra utal, hogy a felületmódosítás sikeres volt, a rendszer továbbra is stabil. Az mPEG-SH-val borított részecskék minden további nélkül diszpergálhatóak etanolban, ahol szintén stabilak maradnak, spektrumuk szinte azonos a vízben mérttel.



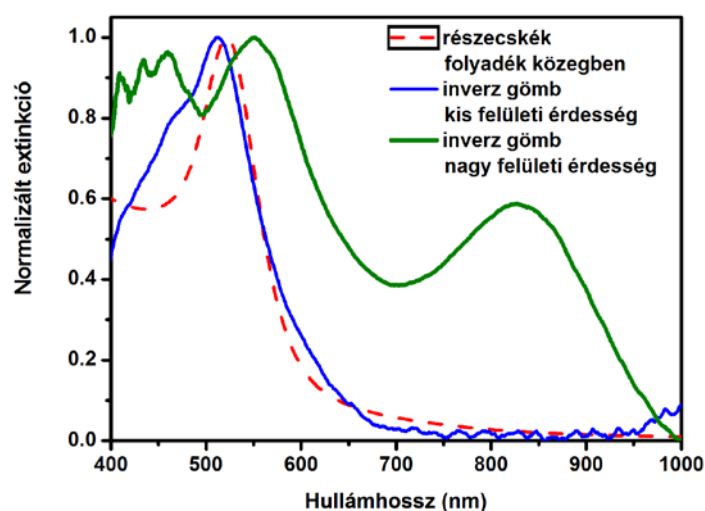
43. ábra: Arany szolok spektrofotométerben mért extinkciós görbéi. A felületmódosítás hatásosságát az etanolban diszpergált pegilált arany szol mutatja. Ilyen körülmények között a citrátstabilizált szol már aggregálódott volna.



44. ábra: Különböző töménységű arany szolokkal létrehozott nanogyűrűk extinkciós görbéi. A 30x-os mintán tapasztalható eltérés valószínűleg nem a gyűrűs struktúra miatt adódik.

A 44. ábrán látható a szilárd hordozón kapilláris litográfiával létrehozott, gyűrűs rendeződést mutató minták kioltási spektruma. A kis részecskekoncentrációk („5x”, „10x”) mellett előállított mintákon mért extinkciós spektrumok, nagyban hasonlítanak a részecskék eredeti, folyadék közegben mérhető spektrumához (az ábrán szaggatottan jelölve). A jó közelítéssel azonosnak vehető rezonancia frekvencia arra utal, hogy a gyűrűbe rendeződött részecskék között optikai szempontból kicsi a kölcsönhatás, nem érzékelik számottevően egymás közelségét. A legtöményebb („30x”) minta esetén azonban a rezonancia frekvencia vörös eltolódást szenved (520-ról 580 nm-re), valamint a csúcs jelentősen kiszélesedik 600 nm felett. Mindez arra utal, hogy a nagy részecskekoncentráció következtében a felületen már nagy számban vannak jelen olyan, a gyűrű szerkezettől különböző, több részecskéből álló aggregátumok, melyekben az arany nanorészecskék érintkezésben vannak. Emiatt különösen érdekes ennek a mintának a közeljövőben tervezett morfológiai vizsgálata.

Az arany elektrokémiai leválasztásával létrehozott inverz gömb szerkezetek optikai viselkedését tanulmányozva jellegében két különböző esetet tudtam elkülöníteni. Ezeket a 45. ábrán mutatom be. Kis felületi érdesség esetén a mintáknál egyetlen kioltási csúcs található, mely ismét jól korrelál a folyadék közegben mért csúcspozícióval. Nagyobb felületi érdesség esetén azonban két kioltási csúcs is megfigyelhető. Az egyik 560 nm körül, a másik 830 nm körül. Ennek fő okaként az elektrokémiai növesztés során kialakuló durva szemcsés szerkezet jelölhető meg. Nagyméretű, vagy anizometrikus arany részecskék kioltási spektrumában ugyanis egynél több csúcst is találunk [27-28].



45. ábra: Elektrokémiai módon előállított minták reflexiós spektrumai. A nagy áramsűrűséggel leváló kristallitos arany az optikai méréseknél is megmutatkozik.

6 ÖSSZEFOGLALÁS

Munkám célja az volt, hogy inverz gömb szerkezeteket és nanogyűrűket hozzak létre aranyból szilárd hordozókon, alulról történő építkezéssel, mivel ezek a szerkezetek speciális optikai tulajdonságokkal rendelkeznek. A felületi struktúrák kialakításához, minden esetben templátot használtam, mely vagy szilika, vagy polisztirol szubmikronos részecskéből készült. A templátot, a struktúra kialakítása után eltávolítottam, majd a visszamaradó struktúrák szerkezetét és optikai tulajdonságait vizsgáltam és értékeltem.

A kísérletek első fázisában szilika nanorészecskéből, kapilláris litográfiával sikeresen előállítottam mindkét szerkezetet. Szilika nanorészecskéből álló gyűrűket mártásos bevonatképzéssel is létrehoztam, ezáltal nagyobb területen, homogénebb struktúrát kaptam.

Az így szerzett tapasztalatokat felhasználva, kísérleteimet kiterjesztettem arany rendszerekre is. Kezdetben citrátstabilizált arany szollal dolgoztam. A citrát csak fizikailag adszorbeálódik az arany nanorészecskék felületére, így a kísérletek közben könnyen aggregálódtak a részecskék. A citrátstabilizált arany szol emiatt nem bizonyult jó modellanyagnak a struktúrák kialakításához. Kolloidkémiai megfontolások alapján a citrátstabilizált arany nanorészecskék felületét PEG-gel funkcionalizáltam annak érdekében, hogy stabilitási probléma ne lépjen fel a rendszerben. A PEG-gel felületmódosított részecskékkel dolgozva a kapilláris litográfiával nagyszerűen működött mind vizes, mind etanolos rendszerek esetén. A gyűrűket egy-másfél arany „részecskefüzér” alkotja, a létrejövő gyűrűk nagy területeket is homogénen fedtek le.

A továbbiakban inverz gömb szerkezetek előállítását elektrokémiai módszerrel folytattam, mivel a kapilláris litográfiát alkalmazva az eredmény nem volt kielégítő. Vékony arany réteggel bevont, szilika LB-filmmel maszkolt hordozók felületére aranyat választottam le a templáton keresztül. A szilika részecskéket illetően adhéziós problémák léptek fel. A növekedő arany réteg elemelte a templátot a felszínről. Annak érdekében, hogy a maszk réteg ne mozduljon el az arany elektrokémiai úton történő leválása közben, a szilika részecskék felületét MPTMS molekulákkal módosítottam. Ezekből a nanorészecskéből készült templát kovalensen kötődik a hordozó felszínére, így az inverz gömb struktúrák létrejötténél a helyzetük nem változik. A módszer bevált, viszont a redukálódott arany felszíni érdessége durva, szemcsés lett. A morfológiai probléma megoldására több lehetőség is kínálkozik, azonban ezen kísérletek már nem képezik munkám részét.

Megvizsgálva a létrehozott szerkezetek optikai tulajdonságait a gyakorlat jól igazolta az elméleti megfontolásokat. A reflexiós spektrumokat felvéve a plazmon rezonancia jelenség igazolható a mintákon.

Köszönetnyilvánítás

Dolgozatom végén szeretném megragadni az alkalmat arra, hogy köszönetemet és tiszteletemet fejezzem ki mindenkinek, aki a dolgozatom elkészítéséhez bármilyen formában hozzájárult. Köszönettel tartozom belső konzulensemnek, Hórvölgyi Zoltánnak, amiért biztosította számomra a munkalehetőséget, témavezetőmnek, Deák Andrásnak, mert mindig rendelkezésemre állt az adódó problémák alkalmával, és munkámat minden formában segítette. Köszönettel tartozom továbbá konzulenseimnek, Fülöp Eszternek, a rengeteg kísérleti munkában nyújtott segítségéért, és támogatásáért, illetve Nagy Norbertnek a mérésekben való közreműködéséért és hasznos tanácsaiért. Köszönöm Dr. Péter Lászlónak a szakértelmét. Végül szeretném megköszönni Prof. Dr. Bársony Istvánnak, hogy biztosította számomra a kutatásban való részvételt.

A munkát anyagilag az OTKA (OTKA PD105173), valamint az “LMUexcellent Research Fellowship” támogatta.

FÜGGELÉK

F I. Hordozók tisztítása

A hordozók tisztítására minden esetben szükség volt, amikor LB-technikával nanorészecskés bevonatot, vagy kapilláris litográfiával mintákat készítettem.

A szilíciumlapokat egy teflonbevonatú mintatartóba állítottam, majd egy főzőpohárba helyeztem azokat. A főzőpoharat először acetonnal töltöttem fel, úgy, hogy a folyadék szintje ellepje teljesen a hordozókat, azután ultrahangfürdőben öt percen keresztül szonikáltam őket. A műveletet izopropil-alkohollal és végül etanollal is elvégeztem.

F II. Polisztirol nanorészecskés LB-film előállítása víz-levegő határfelületen

A polisztirol-szuszpenziót ultrahangos fürdőbe helyeztem 5 percre, majd a kimért mennyiséget lecentrifugáltam (3500 rpm, 5perc), majd a felülúszót pipettával eltávolítottam. A kiülepedett részecskéket etanolban rediszpergáltam 5 percig ultrahangfürdőben. A végén hozzáadtam a vizet és az oktil-amint is majd ismét ultrahangoztam az elkészült terítőszolt.

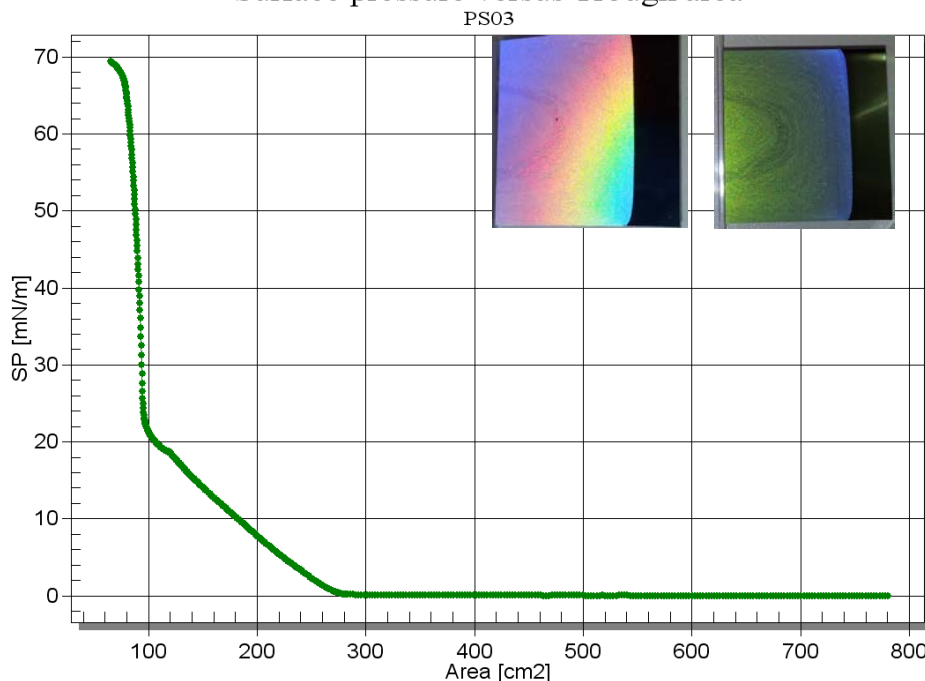
Terítőszol összetétele

Polisztirol:	3×10^{-3} wt%
Etanol:	8,56 M
Ultra tiszta víz:	28,00 M
Oktil-amin:	$1,2 \times 10^{-4}$ M

Kád előkészítése: etanollal nedvesített szálmentes papírkendővel áttöröltem a kádat és a korlátokat, majd feltöltöttem ultra tiszta vízzel. A platina erőmérő lemezt ultrahangoztam 5 percen keresztül, majd etanollal tisztítottam. Ezután membránszivattyú segítségével megtisztítottam a vízfelszínt is.

Izoterma felvétele: Az erőmérő kalibrálása után felvettem a víz izotermáját, hogy ellenőrizsem, megfelelő tisztaságú-e a felszín. A korlát 0 pozíciójánál a megfelelő mennyiségű terítőszolt mikrofecskendő segítségével, cseppenként adagolva a vízfelszínre vittem. Ezt követően negyed órát vártam, hogy a terítőfolyadék elpárologjon, majd felvettem az izotermát. A korlát a vízfelszín területét egyenletes sebességgel csökkentette le 780 cm^2 -ről a megadott értékig (maximálisan 80 cm^2 -ig). A számítógép regisztrálta az erőmérő által mért oldalnyomást a vízfelszín területének függvényében.

Surface pressure versus Trough area



46. ábra: Polisztirol nanorészecskés ($d=850$ nm) Langmuir film izotermája, terített mennyiség: 2 ml, kollapszus-oldalnyomás: ~ 63 mN/m, így filmhúzás alatt alkalmazott oldalnyomás értékek: 38-50 mN/m. Az ábra jobb felső sarkában az így készült LB-film látható szilícium hordozón. A felületen különböző interferenciaszínek jelennek meg, attól függően, hogy milyen szögből nézzük a hordozót.

Filmhúzás: LB-film készítése gyakorlatilag ugyanúgy zajlik, mint az izoterma felvétele, azzal a különbséggel, hogy a megtisztított hordozót még a víz tisztaságának ellenőrzése előtt beleengedjük a kádba, és az izotermából számolt oldalnyomás értékekkel dolgozunk, mint tartandó paraméterek. Ezt az oldalnyomás értéket elérve, a filmet relaxálni hagyjuk egy fél-egy óráig, majd a hordozó egyenletes felhúzásával és az oldalnyomás érték fenntartásával a filmréteget áttelepítjük a szubsztrátumra (46. ábra jobb felső sarka).

F III. Citrátstabilizált arany szol

A szintézist a 4.3.2 fejezetben leírt módon hajtottam végre. Az aranyból és a nátrium-citrátból is 0.01 M-os oldatokat készítettem, majd az arany törzsoldatot meghígítottam. Forralás után a Na-citrát oldatot is hozzáöntöttem a rendszerhez.

Az elkészült szol pontos összetétele:

H[AuCl₄]: $2,5 \times 10^{-4}$ M

Na-citrát: $5,0 \times 10^{-4}$ M

F IV. Felületmódosított arany szol

Első lépésként az mPEG-SH-ból 80 mg-ot kimértem, majd 1 ml ultra tiszta vízben feloldottam ultrahangozás közben. A citrátstabilizált arany törzsoldatból 20 ml-t kivettem, és összeöntöttem a homogenizált mPEG-SH oldattal. Az elegyet 3 órán keresztül kevertettem, utána öt alkalommal tisztítottam (centrifugálás-rediszpergálás) a szolt, az el nem reagált molekulák és a citrát „szennyező” eltávolítása érdekében. Egy részén az oldatnak etanolos oldószercserét is végrehajtottam, ahogyan azt korábban is írtam.

F V. Stöber-szilika alkoszol

Stöber Werner nevéhez fűződő módszer eredetileg etanolos közegben, ammónia és kevés víz jelenlétében tetraalkil-ortoszilikátok kontrollált hidrolízisén alapul, ahol az ammónia, mint katalizátor vesz részt. A bázis megnöveli az OH⁻ ionok koncentrációját, amik aztán az ortoszilikát Si-atomját támadva felgyorsítják annak hidrolízisét és szilanol (Si-OH) csoportok keletkeznek. A következő lépésben ezek a hidrolizált csoportok polikondenzációs folyamatban sziloxán-kapcsolatok (Si-O-Si) létrejöttét eredményezik, ahol az ammónia szintén kedvez a reakciónak. Ha a kiindulási vegyület pl. tetraetil-ortoszilikát (TEOS), akkor a hidrolízis következményeként etanol lép ki.

A szintézis elvégezhető úgy is, hogy már meglévő amorfszilika nanorészecskéket „magként” továbbnövesztünk. Megfelelő mennyiségű TEOS reagenst adagolva a rendszerhez a részecskék növekedése mellett nem alakul ki szekunder nukleáció, így monodiszperz szol tervezhető.

Stöber szilika alkoszol (420 nm átmérőjű nanorészecskékkel):

LUDOX [®] :	4,3 x 10 ⁻⁶ wt %
Etanol:	14,22 M
Víz:	1,20 M
Ammónia:	2,44 M
Tetraetil-ortoszilikát:	0,11 M

F VI. Stöber-szilika nanorészecskés LB-film előállítása víz-levegő határfelületen

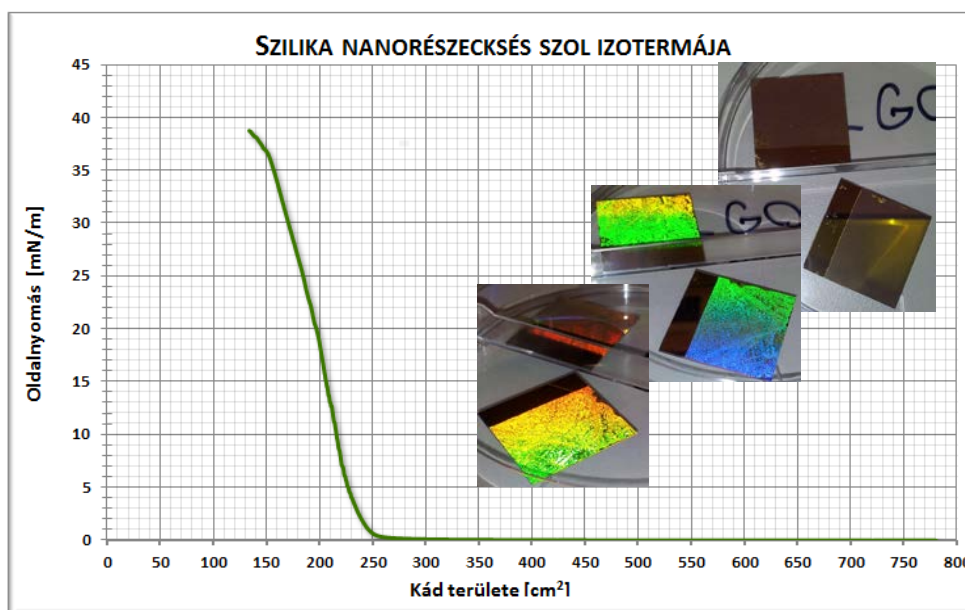
Stöber szintézissel előállított szolokból ammóniaüzés után LB-film is készíthető. A folyamat ugyanúgy zajlik, mint a függelék II. fejezetében leírt polisztírol nanorészecskés film készítése, eltérés csupán a terítőszol összetételében, és a filmhúzás paramétereiben van.

Terítőszol összetétele:

Szilika nanorészecskék: (420 nm)	$3,64 \times 10^{-3}$ wt%
Etanol:	5,710 M
Kloroform:	8,265 M

Izoterma

A terítőszol felvitele után (általában 2100 μl -el dolgoztam) felvettem a film izotermáját. A következő ábrán egy szilikára jellemző izoterma görbét mutatok be.



47. ábra: Levegő-víz határfelületre terített 420 nm átmérőjű Stöber szilika nanorészecskék Langmuir-filmjének izotermája. A kollapszusnyomás értéke kb. 36 mN/m -nek adódott, így a filmhúzás során 21.6-28.8 mN/m közötti oldalnyomás értékeket állítottam be. Az ábra jobb oldalán az így készült szilika LB-filmet láthatjuk arannyal borított szilícium hordozón. A fotókat különböző szögekből készítettem, így más-más színt mutatnak a diffrakció jelensége miatt.

Filmhúzás

LB- film készítése gyakorlatilag ugyanúgy zajlik, mint az izoterma felvétele, azzal a különbséggel, hogy a megtisztított hordozót még a víz tisztaságának ellenőrzése előtt beleengedjük a kádba, és az izotermából számolt oldalnyomás értékekkel dolgozunk, mint tartandó paraméterek. Ezt az oldalnyomás értéket elérve, a filmet relaxálni hagyjuk egy fél-egy óráig, majd a hordozó egyenletes felhúzásával és az oldalnyomás érték fenntartásával a filmréteget áttelepítjük a szubsztrátumra (47. ábrán lévő fotók).

F VII. Felületmódosított szilika szol

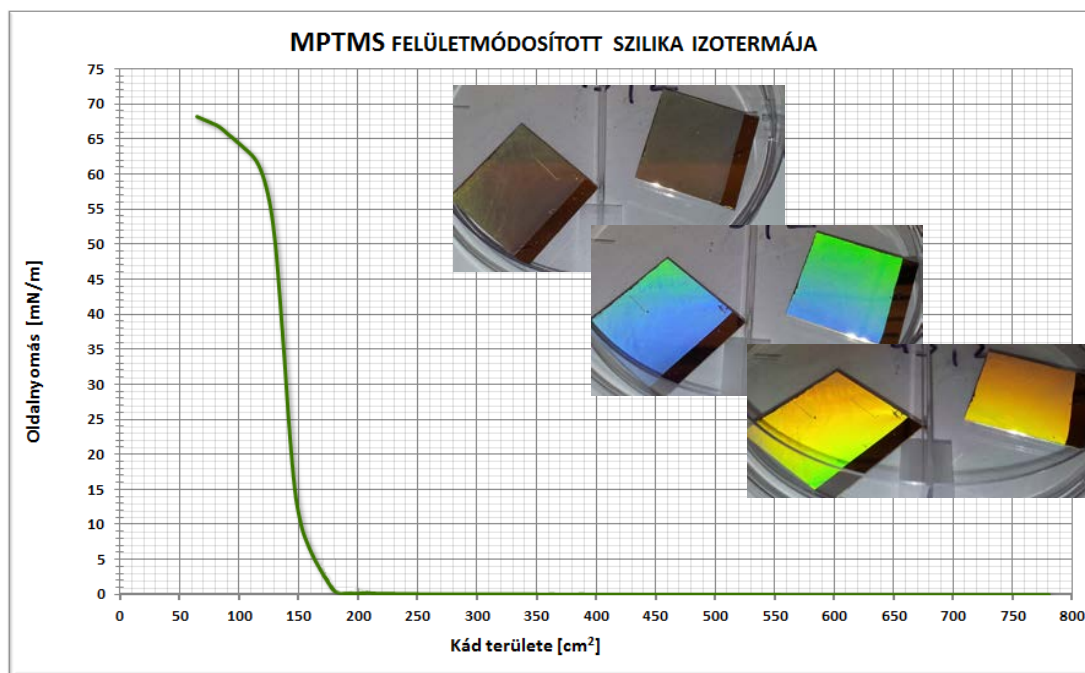
Szükséges anyagok és mennyiségük:

Szilika részecskék (420 nm):	$1,169 \times 10^{-3}$ wt%
Etanol:	14,22 M
Víz:	1,20 M
Ammónia:	2,44 M
MPTMS:	$1,04 \times 10^{-3}$ M

A reakció hasonlóan zajlik, mint a Stöber szintézis, csak itt a TEOS helyett MPTMS molekulák reagálnak a felületi ligandokkal. Ebben az esetben nem a méretnövelés a cél, így az MPTMS mennyisége nagyságrendekkel kisebb, mint a TEOS mennyisége a továbbnövesztéses reakciónál. A felületmódosítás után a szolt egy órán keresztül forraltam, majd öt alkalommal centrifugáltam és rediszpergáltam etanolban a szennyezők és a felesleges reagensek eltávolítása érdekében.

F VIII. Felületmódosított szilika nanorészecskés LB-film előállítása víz-levegő határfelületen

Az eljárás ugyanúgy zajlik, mint a nem felületmódosított szilika részecskék esetében (Függelék VI. fejezet). A terítőszol összetétele sem változott, viszont az izotermája eltérő, ami magyarázható a részecskék felületi tulajdonságainak megváltozásával.



48. **ábra:** Felületmódosított 420 nm átmérőjű részecskék izotermája. Langmuir-filmjének kollapszusnyomás értékét 62 mN/m-nek vettem, így az LB-film készítése során tartandó oldalnyomás értékek 37,2 - 49,5 mN/m között mozogtak. Az ábra jobb oldalán az így készült LB-filmet láthatjuk különböző szögekből lefotózva.

IRODALOMJEGYZÉK

[1.]

Timothy Andrew Kelf: „Light-Matter Interactions on Nano-Structured Metallic Films”, PhD thesis of Timothy Andrew Kelf, Faculty of Engineering, Science and Mathematics School of Physics and Astronomy, University of Southampton, 2006

[2.]

Hartland, G. V., „Optical Studies of Dynamics in Noble Metal Nanostructures”, *Chemical Reviews*, Vol.111, No.6, (Jun 2011), pp. 3858-3887

[3.]

M. R. Jones, K. D. Osberg, R. J. Macfarlane, M. R. Langille, and C. A. Mirkin, “Templated Techniques for the Synthesis and Assembly of Plasmonic Nanostructures,” *Chemical Reviews*, vol. 111, no. 6, pp. 3736–3827, Jun. 2011.

[4.]

V. Morandi, F. Marabelli, V. Amendola, M. Meneghetti, and D. Comoretto, “Colloidal Photonic Crystals Doped with Gold Nanoparticles: Spectroscopy and Optical Switching Properties,” *Advanced Functional Materials*, vol. 17, no. 15, pp. 2779–2786, Oct. 2007.

[5.]

K. J. M. Bishop, C. E. Wilmer, S. Soh, and B. A. Grzybowski, “Nanoscale Forces and Their Uses in Self-Assembly,” *Small*, vol. 5, no. 14, pp. 1600–1630, Jul. 2009.

[6.]

Dr. Hórvölgyi Zoltán, „A nanotechnológia kolloidkémiai alapjai”, Typotex Kiadó, 2011

[7.]

G. M. Whitesides, “Supramolecular Chemistry And Self-assembly Special Feature: Beyond molecules: Self-assembly of mesoscopic and macroscopic components,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 99, no. 8, pp. 4769–4774, Apr. 2002.

[8.]

Y. Min, M. Akbulut, K. Kristiansen, Y. Golan, and J. Israelachvili, “The role of interparticle and external forces in nanoparticle assembly,” *Nature Materials*, vol. 7, no. 7, pp. 527–538, Jul. 2008.

[9.]

T. C. Preston, M. Nuruzzaman, N. D. Jones, and S. Mittler, "Role of Hydrogen Bonding in the pH-Dependent Aggregation of Colloidal Gold Particles Bearing Solution-Facing Carboxylic Acid Groups," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 32, pp. 14236–14244, Aug. 2009.

[10.]

S. Y. Kim and C. F. Zukoski, "Particle Restabilization in Silica/PEG/Ethanol Suspensions: How Strongly do Polymers Need To Adsorb To Stabilize Against Aggregation?," *Langmuir*, vol. 27, no. 9, pp. 5211–5221, May 2011.

[11.]

J. K. Lim, S. A. Majetich, and R. D. Tilton, "Stabilization of Superparamagnetic Iron Oxide Core–Gold Shell Nanoparticles in High Ionic Strength Media," *Langmuir*, vol. 25, no. 23, pp. 13384–13393, Dec. 2009.

[12.]

K.A. Blodgett, I. Langmuir, „Built-Up Films of Barium Stearate and their Optical Properties”, *Phys. Rev.* vol. 51, pp. 964, Jun. 1937.

[13.]

Deák András, „Nanorészecskés Langmuir- és Langmuir-Blodgett-filmek: előállítás és jellemzése”, Ph. D. értekezés, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék, Budapest (2007)

[14.]

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*, vol. 9, no. 48, p. 6359, 2007.

[15.]

P. A. Kralchevsky and K. Nagayama, "Capillary interactions between particles bound to interfaces, liquid films and biomembranes," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 85, no. 2–3, pp. 145–192, Mar. 2000.

[16.]

J. Chen, W.-S. Liao, X. Chen, T. Yang, S. E. Wark, D. H. Son, J. D. Batteas, and P. S. Cremer, "Evaporation-Induced Assembly of Quantum Dots into Nanorings," *ACS Nano*, vol. 3, no. 1, pp. 173–180, Jan. 2009.

[17.]

O. H. Pakarinen, A. S. Foster, M. Paajanen, T. Kalinainen, J. Katainen, I. Makkonen, J. Lahtinen, and R. M. Nieminen, "Towards an accurate description of the capillary force in nanoparticle-surface interactions," *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 13, no. 7, pp. 1175–1186, Oct. 2005.

[18.]

Z. Dai, Y. Li, G. Duan, L. Jia, and W. Cai, "Phase Diagram, Design of Monolayer Binary Colloidal Crystals, and Their Fabrication Based on Ethanol-Assisted Self-Assembly at the Air/Water Interface," *ACS Nano*, vol. 6, no. 8, pp. 6706–6716, Aug. 2012.

[19.]

Judith E. G. J. Wijnhoven, Stephan J. M. Zevenhuizen, Michel A. Hendriks, Daniel Vanmaekelbergh, John J. Kelly, and Willem L. Vos, „Electrochemical Assembly of Ordered Macropores in Gold", *Advanced Materials*, vol. 12, no. 12, pp. 888-890, 2000

[20.]

P. W. Atkins and J. De Paula, „Processes at electrodes", *Atkins' Physical chemistry*. eighth edition, part III, pp. 932-950, New York: W.H. Freeman, 2006.

[21.]

M. Schlesinger, M. Paunovic, and Wiley InterScience, „Electrodeposition of gold", Chapter 4, pp. 115-129, *Modern electroplating*. Hoboken, N.J.: Wiley, 2010.

[22.]

M. J. Liew, S. Roy, and K. Scott, "Development of a non-toxic electrolyte for soft gold electrodeposition: an overview of work at University of Newcastle upon Tyne," *Green Chemistry*, vol. 5, no. 4, p. 376, 2003.

[23.]

W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 26, no. 1, pp. 62–69, Jan. 1968.

[24.]

S.-L. Chen, G. Yuan, and C.-T. Hu, "Preparation and size determination of monodisperse silica microspheres for particle size certified reference materials," *Powder Technology*, vol. 207, no. 1–3, pp. 232–237, Feb. 2011.

[25.]

S. L. Westcott, S. J. Oldenburg, T. R. Lee, and N. J. Halas, "Formation and Adsorption of Clusters of Gold Nanoparticles onto Functionalized Silica Nanoparticle Surfaces," *Langmuir*, vol. 14, no. 19, pp. 5396–5401, Sep. 1998.

[26.]

Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J. "Seeding Growth for Size Control of 5–40 nm Diameter Gold Nanoparticles". *Langmuir*, vol. 17, pp. 6782–6786, 2001.

[27.]

Pazos-Perez, N.; Garcia de Abajo, F. J.; Fery, A.; Alvarez-Puebla, R. A. "From Nano to Micro: Synthesis and Optical Properties of Homogeneous Spheroidal Gold Particles and Their Superlattices", *Langmuir* 2012,

[28.]

Fülöp, E.; Nagy, N.; Deák, A.; Bársony, I. "Langmuir–Blodgett Films of Gold/silica Core/shell Nanorods", *Thin Solid Films*, vol. 520, pp. 7002–7005, 2012