

Doktori (PhD) értekezés tézisei

Atommozgási folyamatok vizsgálata 2 és 3 dimenziós fém-oxid szerkezetekben

Juhász Laura

Témavezető: Dr. Cserhádi Csaba



DEBRECENI EGYETEM
Fizikai Tudományok Doktori Iskola
Debrecen, 2021

1. Bevezetés

A nanotechnológia az egyik legaktívabban kutatott terület manapság. Ennek oka nem más, mint az a cél, hogy a minket körülvevő technológiai, kommunikációs eszközeink méretét csökkentsük; a gyógyászatban használt eljárásokat és alkalmazásokat hatékonyabbá és célzottabbá tegyük.

A nanostruktúrák különleges helyet foglalnak el a nanotechnológia területén. Amikor egy tömbi anyagot nanoméretekből, például nanorészecskéként, nanoszálként, nanocsőként vagy bonyolult nanoszerkezet formájában állítunk elő, akkor mechanikai, optikai illetve mágneses tulajdonságai is jelentősen megváltoznak.

A tömör arany nanorészecskék (Solid Gold Nanoparticles = SGNs) mellett, nagy felszínük és még a tömör párjaikhoz képest is kedvezőbb plazmonikai tulajdonságaik miatt a porózus arany nanorészecskék (Porous Gold Nanoparticles = PGNs) is egyre nagyobb figyelmet kaptak. Ezen részecskék szerkezete azonban termikusan instabil; már alacsony hőmérsékleten (350°C 1 óra) történő hőkezelés esetében is eltűnik porózus szerkezetük.

A TiO_2 is rendkívül népszerű, bevonatként is használt anyag, biokompatibilitása, antibakteriális hatása, illetve fotokatalitikus és spektroszkópiai tulajdonságai miatt, így került kutatásaink fókuszába.

2. Célkitűzések

A munkám során a következő célokat tűztem ki a szakirodalmi eredmények ismeretében:

- Az atomi rétegleválasztás módszerével TiO_2 réteggel bevont porózus arany nanorészecskék (TiO_2 coated Porous Gold Nanoparticles = TPGNs) előállítására különböző hordozókon, ezek szerkezeti és optikai tulajdonságaik vizsgálata valamint ezen tulajdonságok termikus stabilitásának tanulmányozása.
- Hangolható optikai tulajdonságú nanoszerkezetek kialakítása és ezen részecskék morfológiai, optikai tulajdonságainak, valamint termikus stabilitásának vizsgálata.
- Porózus arany nanorészecskék hordozó nélküli előállítása, bővítve így ezek alkalmazásának körét.

3. Módszerek

Munkám során különböző hordozókra (Si/SiO_x, zafir, CaF₂) gyártottam *dewetting-dealloying* technikákkal porózus arany nanorészecskéket. A ~300 nm átlagos átmérővel rendelkező porózus részecskéket a plazma segített atomi réteg leválasztás módszerével 7 nm vastag TiO₂ réteggel vontam be. A bevonás után spektrofotométer segítségével vizsgáltam a részecskék elnyelési spektrumát. A bevonatolt részecskék termikus stabilitását is vizsgáltam. A mintákat 350°C-900°C hőmérséklet-tartományon levegőn hőkezelttem és a morfológiai változásokat pásztázó valamint transzmissziós elektronmikroszkóppal követtem nyomon.

A részecskék optikai válaszának hangolását kevert fém-oxid rétegek leválasztásával tettem meg, mely esetében szintén a plazma segített atomi rétegleválasztás módszerét használtam. A kevert réteggel bevont részecskék termikus stabilitását és optikai tulajdonságait is vizsgáltam a korábban említett hőmérséklet-tartományon és eszközökkel.

A részecskék szuszpenzió formájában történő előállításánál különböző optikai illetve analitikai módszereket használtam. A részecskék méretét a hordozón történő vizsgálatánál pásztázó elektronmikroszkóppal tettem meg, míg az oldat formában történő méret meghatározáshoz a dinamikus fényszórás módszerét használtam. Az arany koncentrációját az oldatokban induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria segítségével határozta meg. Az oldatok elnyelési spektrumait spektrofotométerrel vizsgáltam.

4. Új tudományos eredmények

- [T1.1]: Vizsgáltam a TiO₂ réteggel bevont porózus arany nanorészecskék termikus stabilitását és morfológiai változásait 350°C -900°C hőmérséklet-tartományon.

Megállapítottam, hogy az atomi rétegleválasztás módszerével előállított, 7 nm vastag TiO₂ réteg ~800°C hőmérsékletig megőrzi a részecskék morfológiáját. Efelett a porózus arany nanorészecskék tömör nanorészecskékké válnak, amelyet ~50 nm vastag TiO₂ bevonat borít. Megállapítottam, hogy ez változás a TiO₂ allotróp fázisátalakulásának és az arany ligandumok - a tömbi aranyéhoz viszonyított - alacsonyabb olvadáspontjának következménye. A TiO₂/Au határfelület minimalizálására

való törekvés miatt tömör arany nanorészecskék jönnek létre, miközben a felszínükre nyomják a fragmentált réteg lemezeit.

A tézispontához kapcsolódó publikációk: **C[1], K[1], K[2], P[1]**

- **[T1.2]:** Vizsgáltam a TiO_2 réteggel bevont arany nanorészecskék optikai elnyelési tulajdonságait; extinkciós spektrumát szobahőmérsékleten, valamint 350°C - 900°C hőmérséklet-tartományon.

Megmutattam, hogy 7 nm vastag TiO_2 réteggel bevont porózus arany nanorészecske extinkciós spektrumában legjelentősebb dipól plazmoncsúcs ~ 400 nm-t tolódik a hosszabb hullámhossz-tartomány felé. Az eltolódás a részecskéket borító közeg törésmutatójának változása miatt lép fel. Megállapítottam, hogy a hőkezelés hatására bekövetkező morfológiai változások követhetők az optikai elnyelési spektrumban is. 800°C hőmérséklet felett a dipól plazmoncsúcs jelentősen eltolódik a rövidebb hullámhossz-tartomány felé. Bizonyítottam, hogy a porózus arany nanorészecskék optikai válasza a morfológia változtatásával folytonosan hangolható. Megmutattam, hogy a hangolás után a részecskék mind optikailag, mind termikusan stabilak maradnak 800°C alatti hőkezelések során.

A tézispontához kapcsolódó publikációk: **C[1], K[1], K[2], K[6], P[1]**

- **[T2]:** Irodalmi ismereteim szerint először készítettem receptet különböző arányú Al_2O_3 és TiO_2 fém-oxid rétegkeverékek előállításához. Plazma segített ALD módszerrel alacsony hőmérsékleten (45°C) állítottam elő 35%-65% illetve 65%-35% Al_2O_3 - TiO_2 összetételű vékonyrétegeket. A kevert rétegek törésmutatóját ellipszométer segítségével megmértem.

A tézispontához kapcsolódó publikációk: **C[2], K[3-8], P[2]**

- **[T3.1]:** Bemutattam, hogy a különböző arányú Al_2O_3 - TiO_2 kevert rétegekkel bevont porózus arany nanorészecskék extinkciós spektruma folytonosan és reprodukálhatóan változtatható. Ez a relatív hangolhatóság a tiszta oxidrétegek által okozott eltolódások között állítható, amely a dipól plazmoncsúcs pozíciójában a hosszabb hullámhossz-tartomány felé történő ~ 250 nm relatív eltolódást jelent.

Vizsgáltam a bevonó réteg hatását a különböző kiindulási részecskeméret függvényében is (~ 200 nm és ~ 470 nm). Azt tapasztaltam, hogy a dipól plazmoncsúcs relatív eltolódását a részecskeméret nem befolyásolja.

Megmutattam, hogy 700°C felett történő hőkezelés hatására a nagyobb Al_2O_3 tartalmú rétegekkel bevont részecskék optikai tulajdonságai nem változnak jelentősen. A nagyobb TiO_2 tartalmú rétegek esetén a fázisátalakulási hőmérséklet felett a dipól plazmoncsúcs a rövidebb hullámhossz-tartomány felé tolódik, amely mind a TiO_2 réteg törésmutatójának változása, mind a morfológiai változások következménye.

A tézisponthoz kapcsolódó publikációk: **C[2]**, **K[3-8]**, **P[2]**

- **[T3.2]:** Vizsgáltam az Al_2O_3 - TiO_2 fém-oxidok keverékével bevont nanorészecskék termikus stabilitását.

Megmutattam, hogy a kevert rétegek termikus stabilitása a két különböző fém-oxid arányától függ és mindig a rétegben dominánsabb fém-oxidéhoz hasonló tulajdonságokat mutat. A nagyobb Al_2O_3 tartalmú rétegek magas hőmérsékletű hőkezelések során mind morfológiailag, mind az optikai tulajdonságok tekintetében stabilak. A nagyobb TiO_2 tartalmú rétegek ezzel szemben már $\sim 700^\circ\text{C}$ közelében elvesztik morfológiai stabilitásukat és eredeti optikai válaszukat.

A tézisponthoz kapcsolódó publikációk: **C[2]**, **K[3-8]**, **P[2]**

- **[T4.1]:** Kétféle, eddig nem ismert előállítási módszert fejlesztünk ki a porózus arany nanorészecskék hordozóról történő leoldására és szuszpendálására vízben. Az egy-lépéses leoldási eljárásnál a *dewetting* módszerrel létrehozott arany-ezüst ötvözet nanorészecskéket CaF_2 hordozóról salétromsav segítségével távolítottuk el, egyidejűleg kioldva (*dealloying*) az ezüstöt is az ötvözet részecskékből.

A második módszer esetében hidrogén-fluorid híg oldatának segítségével távolítottuk el a porózus arany nanorészecskéket a Si/SiO_2 hordozóról. A két különböző eljárással létrehozott porózus arany nanorészecskék vizes szuszpenzióját analitikai (ICP-OES), illetve optikai (SEM, DLS, spektrofotometria) módszerek segítségével elemeztem.

A tézisponthoz kapcsolódó publikációk: **C[3]**, **K[7]**

- [T4.2]: A leoldás után vízben mértem a porózus arany nanorészecskék elnyelési spektrumát. A spektrumot meghatározó dipól plazmoncsúcs a leoldás előtt és utána is ~ 1450 nm hullámhossznál található. A szuszpenzióból kicseppentettem és a beszárított oldat dipól plazmoncsúcs pozíciója sem változott jelentősen a leoldás előtt és a szuszpenzió esetén mért pozícióhoz képest.

A tézisponthoz kapcsolódó publikációk: C[3], K[7]

5. Az értekezés témájában megjelent közlemények

Referált folyóiratban megjelent közlemények

- C [1] L. Juhász, B. Parditka, S. S. Shenouda, M. Kadoi, K.-I. Fukunaga, Z. Erdélyi, and C.Cserhádi, *Morphological and in situ local refractive index change induced tuning of the optical properties of titania coated porous gold nanoparticles*, J. Appl. Phys. (2020) DOI: 10.1063/5.0010460 **IF: 2.328**
- C [2] L. Juhász, B. Parditka, P. Petrik, C.Cserhádi, Z. Erdélyi: *Continuous tuning of the plasmon resonance frequency of porous gold nanoparticles by mixed oxide layers*. J. Porous Mater. (2020). DOI:10.1007/s10934-020-00933-w **IF: 2.183**
- C [3] L.Juhász, K. Moldován, P.Herman, Z. Erdélyi, I. Fábrián, J.Kalmár, C. Cserhádi : *Synthesis and Stabilization of Support-Free Mesoporous Gold Nanoparticles*, NANOMATERIALS 10:6 Paper: 1107 (2020), doi:10.3390/nano10061107 **IF: 4.324**

Konferencia-előadások

- K [1]: L.Juhász, B.Parditka, C.Cserhádi, S.S. Shenouda, Z.Erdélyi: *Fabrication and investigation of porous gold nanoparticles passivated with TiO₂ layer*, 33rd European Conference on Surface Science ECOSS-33, Szeged, Magyarország, 2017. augusztus 27. - szeptember 1.
- K [2]: Juhász L., Parditka B., Shenouda S.S., Erdélyi Z., Cserhádi C.: *Fém-oxidokkal bevont porózus arany nanorészecskék vizsgálata*, Nano&Kat Nap MTA Energiatudományi Kutatóközpont, Budapest, 2018. május 15.
- K [3]: L. Juhász, B.Parditka, C.Cserhádi, Z.Erdélyi: *Morphology and tunable optical properties of porous gold nanoparticles coated with alumina-titania-mixed layer*, 34rd European Conference on Surface Science ECOSS-34, Aarhus, Dánia, 2018. augusztus 26. - augusztus 31.
- K [4]: Juhász L., Parditka B., Petrik P., Erdélyi Z., Cserhádi C.: *Hogyan hangolhatjuk a porózus arany nanorészecskék optikai tu-*

lajdonságait?,

ADA konferencia, Debrecen, 2018. november 23-24.

- K [5]: Juhász L.**, Parditka B., Petrik P., Erdélyi Z., Cserhádi C.: *Hogyan hangolhatjuk a porózus arany nanorészecskék optikai tulajdonságait?*, Hatvani István Szakkollégium konferenciája, Debrecen, 2018. december 6.
- K [6] L.Juhász**, B.Parditka, C.Cserhádi, Z.Erdélyi: *Tuning the optical properties of porous gold nanoparticles*, Optical Coatings for Laser Applications - OCLA, Buchs, Switzerland, 2019. április 11.
- K [7] L.Juhász** *Porózus arany nanorészecskék optikai tulajdonságainak hangolása, hordozómentes szintézise*, MTA Kondenzált anyagok fizikája nap, Budapest, Magyarország, 2020. november 12.
- K [8] L.Juhász**, B.Parditka, P.Petrik, Z.Erdélyi, C.Cserhádi: *How to tune the plasmon resonance frequency of porous gold nanoparticles?*, ICTF-JVC, Budapest, Magyarország, 2020. november 22-26.

Poszter-előadások

- P [1]: L.Juhász**, B.Parditka, S.S.Shenouda, A.Kosinova, D.Wang, E.Baradács, P.Schaaf, E.Rabkin, C.Cserhádi, Z.Erdélyi: *Morphology and optical properties of porous gold nanoparticles coated with alumina layer*, 33rd European Conference on Surface Science ECOSS-33, Szeged, Magyarország, 2017. augusztus 27. - szeptember 1.
- P [2]: Juhász L.**, Parditka B., Petrik P., Erdélyi Z., Cserhádi C.: *Hogyan hangolhatjuk a porózus arany nanorészecskék optikai tulajdonságait?*, Magyar Fizikus Vándorgyűlés, Sopron, Magyarország, 2019.augusztus 21.-24.

6. További közlemények

1. S. Nagy, B. Fazekas, **L. Juhász**, K. Sailer: *Critical exponents in quantum Einstein gravity* PHYSICAL REVIEW D 88 : 11

Paper: 116010 , 6 p. DOI: 10.1103/PhysRevD.88.116010 (2013)
IF(2013): 5.123

2. G. Szabó, V. Horváth, P. Barkóczy, Z. Erdélyi, **L. Juhász**, S. Gyöngyösi, *Eastern objects or western imitations? New results and questions raised in light of the archaeometallurgical investigations of bronze objects from the 9th–7th century B.C.* ARCHEOMETRIAI MŰHELY 15 : 2 pp. 77-116. , 40 p. (2018)
3. Sz. Szilasi, **L. Juhász** : Selective etching of PDMS: *Etching as a negative tone resist* APPLIED SURFACE SCIENCE 447 pp. 697-703. , 7 p. (2018) **IF (2018): 5.275**
4. S. Gyöngyösi, Z. Erdélyi, **L. Juhász**, P. Barkóczy, M. Fekete, G. Szabó : *Data on the technological change of copper alloying in the light of finds excavated at the tumulus of Regöly* ARCHEOMETRIAI MŰHELY 16 : 1 pp. 13-28. , 16 p. (2019)
5. S. Gyöngyösi, **L. Juhász**, P. Barkóczy, J. Cseh: *Surface Phenomena and the Results of Chemical Analysis of Bronze Artefacts* MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING: A PUBLICATION OF THE UNIVERSITY OF MISKOLC 44 : 2 pp. 23-31. , 9 p. (2019)
6. I. Lázár, A. Forgács, A. Horváth, G. Király, G. Nagy, A. Len, Z. Dudás, V. Papp, Z. Balogh. K. Moldován, **L. Juhász**, C. Cserhádi, Z. Szántó, I. Fábián, J. Kalmár: *Mechanism of Hydration of Biocompatible Silica-Casein Aerogels Probed by NMR and SANS Reveal Backbone Rigidity* APPLIED SURFACE SCIENCE 531 Paper: 147232 (2020) **IF: 6.182**
7. T. Horváth, J. Cseh, P. Barkóczy, **L. Juhász**, S. Gulyás, Z. Bernert, Á. Buzár, *A double burial of the Baden culture from Tabánya–Delphi (northern Transdanubia, Hungary): A case study of the Dentalium beads of the Baden culture and their interpretation* QUATERNARY INTERNATIONAL 539 pp. 78-91. , 14 p. (2020) **IF: 2.003**
8. P. Pal, A. Bonyár, M. Veres, L. Himics, L. Balázs, **L. Juhász**, I. Csarnovics: *A generalized exponential relationship between the surface-enhanced Raman scattering (SERS) efficiency of gold/silver nanoisland arrangements and their non-dimensional interparticle distance/particle diameter ratio* SENSORS AND

ACTUATORS A-PHYSICAL & : p. 112225 (2020) IF(2019):
2.904

9. **L.Juhász**, K. Moldován, P. Gurikov, F. Liebner, I. Fábíán, J. Kalmár, C. Cserháti: *False Morphology of Aerogels Caused by Gold Coating for SEM Imaging*. POLYMERS 13 (4), (2021)
Impact factor : 3.426



Nyilvántartási szám: DEENK/71/2021.PL
Tárgy: PhD Publikációs Lista

Jelölt: Juhász Laura

Doktori Iskola: Fizikai Tudományok Doktori Iskola

MTMT azonosító: 10058699

A PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (3)

1. **Juhász, L.**, Parditka, B., Petrik, P., Cserhádi, C., Erdélyi, Z.: Continuous tuning of the plasmon resonance frequency of porous gold nanoparticles by mixed oxide layers.
J. Porous Mat. 27, 1583-1588, 2020. ISSN: 1380-2224.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10934-020-00933-w>
IF: 2.183 (2019)
2. **Juhász, L.**, Parditka, B., Shenouda, S. S., Kadoi, M., Fukunaga, K. i., Erdélyi, Z., Cserhádi, C.: Morphological and in situ local refractive index change induced tuning of the optical properties of titania coated porous gold nanoparticles.
J. Appl. Phys. 128 (5), 1-8, 2020. ISSN: 0021-8979.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/5.0010460>
IF: 2.286 (2019)
3. **Juhász, L.**, Moldován, K., Herman, P., Erdélyi, Z., Fábíán, I., Kalmár, J., Cserhádi, C.: Synthesis and Stabilization of Support-Free Mesoporous Gold Nanoparticles.
Nanomaterials. 10 (6), 1-11, 2020. EISSN: 2079-4991.
DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/nano10061107>
IF: 4.324 (2019)

További közlemények

Magyar nyelvű könyvrészletek (1)

4. Kovács, R. L., Gyöngyösi, S., Barkóczy, P., **Juhász, L.**, Szabó, G., Kiss, V.: Technológiai megfigyelések kora és középső bronzkori fém tárgyokról.
In: MOMOSZ X. : Őskoros Kutatók X. Összeövetelének konferenciakötete : Őskori technikák, őskori technológiák. Szerk.: Vicze Magdolna, Kovács Gabriella, "Matrica" Múzeum, Százhalombatta, 184-197, 2019. ISBN: 9789638919724





Magyar nyelvű tudományos közlemények hazai folyóiratban (3)

5. Scsiev, H., Csibirov, A., Szabó, G., Barkóczy, P., **Juhász, L.**, Gyöngyösi, S.: A Koban kultúra Tli falunál (Dél-Oszétia) feltárt temetőjének 350. sírjában előkerült bronz lemezőv archaeometallurgiai vizsgálata = The archaeometallurgic examination of the bronze plate belt found in tomb 350 of the Tli graveyard of the Koban culture (South Ossetia). *Archeometriai Műhely*. 17 (1), 31-42, 2020. ISSN: 1786-271X.
6. **Juhász, L.**, Parditka, B., Petrik, P., Erdélyi, Z., Cserhádi, C.: Porózus arany nanorészecskék optikai tulajdonságainak kevert fém-oxidrétegekkel történő hangolása. *Fiz. Szle*. 9 (789), 309-313, 2020. ISSN: 0015-3257.
7. Gyöngyösi, S., **Juhász, L.**, Barkóczy, P., Cseh, J.: Surface Phenomena and the Results of Chemical Analysis of Bronze Artefacts. *Mater. sci. Engineering Miskolc*. 44 (2), 23-31, 2019. ISSN: 2063-6792.
DOI: <http://dx.doi.org/10.32974.mse.2019.003>

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (7)

8. **Juhász, L.**, Moldován, K., Gurikov, P., Liebner, F., Fábíán, I., Kalmár, J., Cserhádi, C.: False Morphology of Aerogels Caused by Gold Coating for SEM Imaging. *Polymers*. 13 (4), -, 2021. EISSN: 2073-4360.
DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/polym13040588>
IF: 3.426 (2019)
9. Horváth, T., Cseh, J., Barkóczy, P., **Juhász, L.**, Gulyás, S., Bernert, Z., Buzár, Á.: A double burial of the Baden culture from Tatabánya-Delphi (northern Transdanubia, Hungary): a case study of the Dentalium beads of the Baden culture and their interpretation. *Quat. Int*. 539, 78-91, 2020. ISSN: 1040-6182.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.quaint.2018.09.009>
IF: 2.003 (2019)
10. Pál, P., Bonyár, A., Veres, M., Himics, L., Balázs, L., **Juhász, L.**, Csarnovics, I.: A generalized exponential relationship between the surface-enhanced Raman scattering (SERS) efficiency of gold/silver nanoisland arrangements and their non-dimensional interparticle distance/particle diameter ratio. *Sens. Actuator A-Phys*. 314, 1-20, 2020. ISSN: 0924-4247.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2020.112225>
IF: 2.904 (2019)
11. Gyöngyösi, S., Nagy, M., **Juhász, L.**, Bubonyi, T., Barkóczy, P., Forgács, G., Szatmáriné Bakonyi, E.: Conservation purpose material testing of corrosion products on outdoor bronze statues. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng*. 903, 1-8, 2020. ISSN: 1757-8981.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/903/1/012037>





12. Lázár, I., Forgács, A., Horváth, A., Király, G., Szemán-Nagy, G., Len, A., Dudás, Z., Papp, V., Balogh, Z., Moldován, K., **Juhász, L.**, Cserhádi, C., Szántó, Z., Fábíán, I., Kalmár, J.: Mechanism of hydration of biocompatible silica-casein aerogels probed by NMR and SANS reveal backbone rigidity.
Appl. Surf. Sci. 531, 1-13, 2020. ISSN: 0169-4332.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147232>
IF: 6.182 (2019)
13. Szilasi, S., **Juhász, L.**: Selective etching of PDMS: Etching as a negative tone resist.
Appl. Surf. Sci. 447, 697-703, 2018. ISSN: 0169-4332.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.006>
IF: 5.155
14. Nagy, S., Fazekas, B., **Juhász, L.**, Sailer, K.: Critical exponents in quantum Einstein gravity.
Phys. Rev. D. 88 (11), 1-8, 2013. ISSN: 1550-7998.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevD.88.116010>
IF: 4.864

Idegen nyelvű konferencia közlemények (1)

15. Bubonyi, T., Nagy, M., Gyöngyösi, S., **Juhász, L.**, Barkóczy, P., Forgács, G., Szatmáriné Bakonyi, E.: Conservation purpose material testing of corrosion products on outdoor bronze statues in Museum Park of Hungarian National Museum.
In: 2019 IMEKO TC4 International Conference on Metrology for Archaeology and Cultural Heritage, MetroArchaeo 2019. Ed.: Marcantonio Catelani, Pasquale Daponte, IMEKO-International Measurement Federation Secretariat, Florence, 383-388, 2019. ISBN: 9789299008454

A közlő folyóiratok összesített impact faktora: 33,327

A közlő folyóiratok összesített impact faktora (az értekezés alapján szolgáló közleményekre): 8,793

A DEENK a Jelölt által az iDEa Tudóstérbe feltöltött adatok bibliográfiai és tudománymetriai ellenőrzését a tudományos adatbázisok és a Journal Citation Reports Impact Factor lista alapján elvégezte.

Debrecen, 2021.03.01.



Short thesis for the degree of doctor of philosophy (PhD)

**Atom movements in 2D and 3D dimenziós
metallic-oxide structures**

Laura Juhász

Supervisor: Dr. Csaba Cserhádi



UNIVERSITY OF DEBRECEN
Doctoral School of Physics
Debrecen, 2021

1. Introduction

Nanotechnology is one of the key technologies of the 21st century. On one hand, the reason is the demand for decreasing the extent of our technological and communication devices, on the other hand making biomedical procedures and applications more effective and targeted.

Nanostructures have an important role in the field of nanotechnology. The mechanical, optical, or magnetic properties of a material fabricated as nanoparticles, nanowires, or nanotubes can be drastically different than in the case of its bulk counterparts.

It is well-known that solid gold nanoparticles (SGNs) are useful for lots of applications, however, the high surface/volume ratio and the outstanding optical properties also make porous gold nanoparticles (PGNs) especially popular from the applications point of view. Although PGNs are not stable thermally i.e. PGNs lost their 3D porous structure after annealing them at 350°C for an hour.

Due to its biocompatibility, antibacterial effect, as well as excellent photocatalytic and spectroscopic properties, TiO₂ is also extremely popular as a covering layer, which is the reason why it has become the focus of our research.

2. Aims

In my work, I set the following goals considering the results of the literature:

- Fabrication of a few nanometer thick TiO₂ coated porous gold nanoparticles on different substrate materials using atomic layer deposition method, as well as the investigation of their morphology, optical properties and thermal stability.
- Producing a nanostructure with tunable optical properties. As far as the morphology, optical properties, and thermal stability of coated nanoparticles are concerned, they were also investigated.
- Support-free synthesis of porous gold nanoparticles in water, which can broadened the application field of nanoparticles.

3. Methods

In my work, porous gold nanoparticles were fabricated on different substrate materials (Si/SiO_x, sapphire, CaF₂) using dewetting-dealloying procedures. As a result, porous gold nanoparticles were formed with 300 nm diameter on average and samples were covered 7 nm thick TiO₂ layer using plasma-enhanced atomic layer deposition method. Extinction spectra of coated samples PGNs were measured by spectrophotometer. Thermal stability of coated PGNs was also investigated by annealing the samples at a wide range of temperature (350°C-900°C). Changes in the morphology were followed using scanning and transmission electron microscopy.

Tuning of PGNs optical properties was reached using a mixture of metal-oxide coatings, which were also fabricated by the plasma-enhanced atomic layer deposition method. Mixed metal-oxide coated samples were also investigated from the morphology, optical response, and thermal stability point of view.

Investigation of suspended colloidal PGNs was carried out using different optical and analytical methods. The size distribution of PGNs on substrate was determined from secondary electron images using NI Vision software, however, dynamic light scattering was used to measure the particle diameter in the suspension. The concentration of gold in the suspension was determined using inductive coupled plasma optical emission spectrometry. Extinction spectra of suspension were measured using spectrophotometry.

4. New scientific results

- [T1.1]: Thermal stability and optical response of TiO₂ coated porous gold nanoparticles were investigated in the wide range of temperature (350°C -900°C).

It was found that a 7 nm thick titania layer can preserve the PGN's morphology up to 800°C. Above this temperature, PGNs lost their thermal stability and become solid gold nanoparticles, which is covered by ~ 50 nm thick TiO₂ layer. It was also shown that this change is caused on one hand due to the allotropic phase transition of TiO₂ and on the other hand due to the lower melting temperature (compared to the bulk one) of gold. The main driving force is the minimalization of the TiO₂-Au interface, which

leads to the formation of solid gold nanoparticles and at the same time push the rutile flakes out of its surface.

Publications connected to this thesis point are: **C[1], K[1], K[2], P[1]**

- **[T1.2]:** Optical response of TiO₂ coated porous gold nanoparticles were also investigated, extinction spectra of TPGNs were measured at room temperature as well as after annealing the samples from 350°C-900°C.

It was shown that a 7 nm thick TiO₂ coating has a significant effect (~ 400 nm red-shift) in the position of the most dominant, dipole plasmon peak. This remarkable change in the dipole plasmon peak position is caused due to the change of the surrounding media's refractive index.

It was found that the morphological changes due to the annealing can be followed in the optical extinction spectra. Above 800°C the position of the dipole plasmon peak shifts drastically to the blue. It was also proved that the optical response of PGNs can be tuned continuously by changing the morphology of the nanostructure. It was also shown that not only the morphology but also the optical properties of coated PGNs are thermally stable after annealing up to 800°C.

Publications connected to this thesis point are: **C[1], K[1], K[2], K[6] P[1]**

- **[T2]:** According to my literature knowledge, a mixture of Al₂O₃/TiO₂ metal-oxides was fabricated using atomic layer deposition the first time. 35%-65%, as well as 65%-35% Al₂O₃-TiO₂ mixture layers, were successfully deposited using plasma enhanced atomic layer deposition at low (45°C) temperature. Refractive indices of mixed metal-oxide layers were measured using ellipsometry.

Publications connected to this thesis point are: **C[2], K[3-8], P[2]**

- **[T3.1]:** It was shown that the optical response of PGNs can be tuned in a continuous and reproductive way using different content of Al₂O₃-TiO₂ mixture as a covering layer. The extent of the tuning depends on the effect of the pure metal-oxide layers, as a consequence, it limits the maximum shift of the mixture layers,

which is approximately 250 nm relative change in the dipole plasmon peak's position to the red.

It was also shown that the initial size of PGNs does not affect the tuning of the dipole plasmon peak. PGNs with different initial diameter (~ 200 nm és ~ 470 nm) were fabricated and its extinction spectra were investigated. It was found that the relative change in the position of the dipole plasmon peak was almost the same in both cases.

It was found that the optical response of the type 2 (higher Al_2O_3 content) coated PGNs does not change after annealing up to 700°C . However, the position of the dipole plasmon peak shifts to the blue after annealing above the phase transition temperature of TiO_2 in the case of type 3 (higher TiO_2 content) coated PGNs. These phenomenon was indicated by the changing of titania's refractive index as well as the morphological changes.

Publications connected to this thesis point is: **C[2], K[3-8], P[2]**

- **[T3.2]:** As far as the thermal stability of mixed metal-oxide coated PGNs is concerned, thermal stability depends only on the composition of the mixed metal-oxide layer i.e., the dominant metal-oxide layer defines the properties of the mixed metal-oxide layer. It also means that type 2 layer (higher- Al_2O_3 coated porous gold nanoparticles show similar changes in the morphology as Al_2O_3 coated ones. Optical and morphological properties are preserved up to high temperatures heat-treatment (800°C). However, the morphology of 3 type (higher TiO_2) coated porous gold nanoparticles has changed after low temperature ($\sim 700^\circ\text{C}$) heat-treatment and lost not only their morphology but also their original optical properties.

Publications connected to this thesis point is: **C[2], K[3-8], P[2]**

- **[T4.1]:** It was reported two new methods we developed to synthesize porous gold nanoparticles in water. Gold and silver alloy nanoparticles were detached from CaF_2 substrate and silver was parallel dealloyed using nitric acid in the so-called one-step process. As another method, porous gold nanoparticles were removed from Si/SiO_2 substrate using a low concentration of HF. Both types of suspension were investigated using analytical (ICP-OES) and optical (SEM, DLS, spectrophotometer) method.

Both new procedures give a new way of carrying out dewetting-dealloying fabricated porous gold nanoparticles in water, which was previously unknown in the literature.

Publications connected to this thesis point is: **C[3], K[7]**

- **[T4.2]:** Extinction spectra of PGNs in water were measured and it was found that the dominant dipole plasmon peak situated the same wavelength (~ 1450 nm) as previous on the substrate. Small amount of the suspension was desiccated on sapphire and optical properties were also checked. It was also confirmed that position of dipole plasmon peak does not changed after dessicated the suspension.

Publications connected to this thesis point is: **C[3], K[7]**

5. Publications on the results of the present thesis

Scientific papers in refereed journals

- C [1] L. Juhász, B. Parditka, S. S. Shenouda, M. Kadoi, K.-I. Fukunaga, Z. Erdélyi, and C.Cserhádi, *Morphological and in situ local refractive index change induced tuning of the optical properties of titania coated porous gold nanoparticles*, J. Appl. Phys. (2020) DOI: 10.1063/5.0010460 **IF: 2.328**
- C [2] L. Juhász, B. Parditka, P. Petrik, C.Cserhádi, Z. Erdélyi: *Continuous tuning of the plasmon resonance frequency of porous gold nanoparticles by mixed oxide layers*. J. Porous Mater. (2020). DOI:10.1007/s10934-020-00933-w **IF: 2.183**
- C [3] L.Juhász, K. Moldován, P.Herman, Z. Erdélyi, I. Fábíán, J.Kalmár, C. Cserhádi : *Synthesis and Stabilization of Support-Free Mesoporous Gold Nanoparticles*, NANOMATERIALS 10:6 Paper: 1107 (2020), doi:10.3390/nano10061107 **IF: 4.324**

Oral presentations

- K [1]: L.Juhász, B.Parditka, C.Cserhádi, S.S. Shenouda, Z.Erdélyi: *Fabrication and investigation of porous gold nanoparticles passivated with TiO₂ layer*, 33rd European Conference on Surface Science ECOSS-33, Szeged, Magyarország, 2017. augusztus 27. - szeptember 1.
- K [2]: Juhász L., Parditka B., Shenouda S.S., Erdélyi Z., Cserhádi C.: *Fém-oxidál bevont porózus arany nanorészecskék vizsgálata*, Nano&Kat Nap MTA Energiatudományi Kutatóközpont, Budapest, 2018. május 15.
- K [3]: L. Juhász, B.Parditka, C.Cserhádi, Z.Erdélyi: *Morphology and tunable optical properties of porous gold nanoparticles coated with alumina-titania-mixed layer*, 34rd European Conference on Surface Science ECOSS-34, Aarhus, Dánia, 2018. augusztus 26. - augusztus 31.
- K [4]: Juhász L., Parditka B., Petrik P., Erdélyi Z., Cserhádi C.: *Hogyan hangolhatjuk a porózus arany nanorészecskék optikai tu-*

lajdonságait?,

ADA konferencia, Debrecen, 2018. november 23-24.

- K [5]: Juhász L.**, Parditka B., Petrik P., Erdélyi Z., Cserhádi C.: *Hogyan hangolhatjuk a porózus arany nanorészecskék optikai tulajdonságait?*, Hatvani István Szakkollégium konferenciája, Debrecen, 2018. december 6.
- K [6] L.Juhász**, B.Parditka, C.Cserhádi, Z.Erdélyi: *Tuning the optical properties of porous gold nanoparticles*, Optical Coatings for Laser Applications - OCLA, Buchs, Switzerland, 2019. április 11.
- K [7] L.Juhász** *Porózus arany nanorészecskék optikai tulajdonságainak hangolása, hordozómentes szintézise*, MTA Kondenzált anyagok fizikája nap, Budapest, Magyarország, 2020. november 12.
- K [8] L.Juhász**, B.Parditka, P.Petrik, Z.Erdélyi, C.Cserhádi: *How to tune the plasmon resonance frequency of porous gold nanoparticles?*, ICTF-JVC, Budapest, Magyarország, 2020. november 22-26.

Poster presentations

- P [1]: L.Juhász**, B.Parditka, S.S.Shenouda, A.Kosinova, D.Wang, E.Baradács, P.Schaaf, E.Rabkin, C.Cserhádi, Z.Erdélyi: *Morphology and optical properties of porous gold nanoparticles coated with alumina layer*, 33rd European Conference on Surface Science ECOSS-33, Szeged, Magyarország, 2017. augusztus 27. - szeptember 1.
- P [2]: Juhász L.**, Parditka B., Petrik P., Erdélyi Z., Cserhádi C.: *Hogyan hangolhatjuk a porózus arany nanorészecskék optikai tulajdonságait?*, Magyar Fizikus Vándorgyűlés, Sopron, Magyarország, 2019.augusztus 21.-24.

6. Other publications

1. S. Nagy, B. Fazekas, **L. Juhász**, K. Sailer: *Critical exponents in quantum Einstein gravity* PHYSICAL REVIEW D 88 : 11

Paper: 116010 , 6 p. DOI: 10.1103/PhysRevD.88.116010 (2013)
IF(2013): 5.123

2. G. Szabó, V. Horváth, P. Barkóczy, Z. Erdélyi, **L. Juhász**, S. Gyöngyösi, *Eastern objects or western imitations? New results and questions raised in light of the archaeometallurgical investigations of bronze objects from the 9th–7th century B.C.* ARCHEOMETRIAI MŰHELY 15 : 2 pp. 77-116. , 40 p. (2018)
3. Sz. Szilasi, **L. Juhász** : Selective etching of PDMS: *Etching as a negative tone resist* APPLIED SURFACE SCIENCE 447 pp. 697-703. , 7 p. (2018) **IF (2018): 5.275**
4. S. Gyöngyösi, Z. Erdélyi, **L. Juhász**, P. Barkóczy, M. Fekete, G. Szabó : *Data on the technological change of copper alloying in the light of finds excavated at the tumulus of Regöly* ARCHEOMETRIAI MŰHELY 16 : 1 pp. 13-28. , 16 p. (2019)
5. S. Gyöngyösi, **L. Juhász**, P. Barkóczy, J. Cseh: *Surface Phenomena and the Results of Chemical Analysis of Bronze Artefacts* MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING: A PUBLICATION OF THE UNIVERSITY OF MISKOLC 44 : 2 pp. 23-31. , 9 p. (2019)
6. I. Lázár, A. Forgács, A. Horváth, G. Király, G. Nagy, A. Len, Z. Dudás, V. Papp, Z. Balogh. K. Moldován, **L. Juhász**, C. Cserhádi, Z. Szántó, I. Fábián, J. Kalmár: *Mechanism of Hydration of Biocompatible Silica-Casein Aerogels Probed by NMR and SANS Reveal Backbone Rigidity* APPLIED SURFACE SCIENCE 531 Paper: 147232 (2020) **IF: 6.182**
7. T. Horváth, J. Cseh, P. Barkóczy, **L. Juhász**, S. Gulyás, Z. Bernert, Á. Buzár, *A double burial of the Baden culture from Tabánya–Delphi (northern Transdanubia, Hungary): A case study of the Dentalium beads of the Baden culture and their interpretation* QUATERNARY INTERNATIONAL 539 pp. 78-91. , 14 p. (2020) **IF: 2.003**
8. P. Pal, A. Bonyár, M. Veres, L. Himics, L. Balázs, **L. Juhász**, I. Csarnovics: *A generalized exponential relationship between the surface-enhanced Raman scattering (SERS) efficiency of gold/silver nanoisland arrangements and their non-dimensional interparticle distance/particle diameter ratio* SENSORS AND

ACTUATORS A-PHYSICAL & : p. 112225 (2020) IF(2019):
2.904

9. **L.Juhász**, K. Moldován, P. Gurikov, F. Liebner, I. Fábíán, J. Kalmár, C. Cserháti: *False Morphology of Aerogels Caused by Gold Coating for SEM Imaging*. POLYMERS 13 (4), (2021)
Impact factor : 3.426



Registry number: DEENK/71/2021.PL
Subject: PhD Publication List

Candidate: Laura Juhász
Doctoral School: Doctoral School of Physics
MTMT ID: 10058699

List of publications related to the dissertation

Foreign language scientific articles in international journals (3)

1. **Juhász, L.**, Parditka, B., Petrik, P., Cserhádi, C., Erdélyi, Z.: Continuous tuning of the plasmon resonance frequency of porous gold nanoparticles by mixed oxide layers.
J. Porous Mat. 27, 1583-1588, 2020. ISSN: 1380-2224.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10934-020-00933-w>
IF: 2.183 (2019)
2. **Juhász, L.**, Parditka, B., Shenouda, S. S., Kadoi, M., Fukunaga, K. i., Erdélyi, Z., Cserhádi, C.: Morphological and in situ local refractive index change induced tuning of the optical properties of titania coated porous gold nanoparticles.
J. Appl. Phys. 128 (5), 1-8, 2020. ISSN: 0021-8979.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/5.0010460>
IF: 2.286 (2019)
3. **Juhász, L.**, Moldován, K., Herman, P., Erdélyi, Z., Fábíán, I., Kalmár, J., Cserhádi, C.: Synthesis and Stabilization of Support-Free Mesoporous Gold Nanoparticles.
Nanomaterials. 10 (6), 1-11, 2020. EISSN: 2079-4991.
DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/nano10061107>
IF: 4.324 (2019)

List of other publications

Hungarian book chapters (1)

4. Kovács, R. L., Gyöngyösi, S., Barkóczy, P., **Juhász, L.**, Szabó, G., Kiss, V.: Technológiai megfigyelések kora és középső bronzkori fém tárgyokról.
In: MOMOSZ X. : Őskoros Kutatók X. Összejövetelének konferenciakötete : Őskori technikák, őskori technológiák. Szerk.: Vicze Magdolna, Kovács Gabriella, "Matrica" Múzeum, Százhalombatta, 184-197, 2019. ISBN: 9789638919724





Hungarian scientific articles in Hungarian journals (3)

5. Scsiev, H., Csibírov, A., Szabó, G., Barkóczy, P., **Juhász, L.**, Gyöngyösi, S.: A Koban kultúra Tli falunál (Dél-Oszétia) feltárt temetőjének 350. sírjában előkerült bronz lemezőv archaeometallurgiai vizsgálata = The archaeometallurgic examination of the bronze plate belt found in tomb 350 of the Tli graveyard of the Koban culture (South Ossetia). *Archeometriai Műhely. 17* (1), 31-42, 2020. ISSN: 1786-271X.
6. **Juhász, L.**, Parditka, B., Petrik, P., Erdélyi, Z., Cserhádi, C.: Porózus arany nanorészecskék optikai tulajdonságainak kevert fém-oxidrétegekkel történő hangolása. *Fiz. Szle. 9* (789), 309-313, 2020. ISSN: 0015-3257.
7. Gyöngyösi, S., **Juhász, L.**, Barkóczy, P., Cseh, J.: Surface Phenomena and the Results of Chemical Analysis of Bronze Artefacts. *Mater. sci. Engineering Miskolc. 44* (2), 23-31, 2019. ISSN: 2063-6792.
DOI: <http://dx.doi.org/10.32974.mse.2019.003>

Foreign language scientific articles in international journals (7)

8. **Juhász, L.**, Moldován, K., Gurikov, P., Liebner, F., Fábíán, I., Kalmár, J., Cserhádi, C.: False Morphology of Aerogels Caused by Gold Coating for SEM Imaging. *Polymers. 13* (4), -, 2021. EISSN: 2073-4360.
DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/polym13040588>
IF: 3.426 (2019)
9. Horváth, T., Cseh, J., Barkóczy, P., **Juhász, L.**, Gulyás, S., Bernert, Z., Buzár, Á.: A double burial of the Baden culture from Tatabánya-Delphi (northern Transdanubia, Hungary): a case study of the Dentalium beads of the Baden culture and their interpretation. *Quat. Int. 539*, 78-91, 2020. ISSN: 1040-6182.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.quaint.2018.09.009>
IF: 2.003 (2019)
10. Pál, P., Bonyár, A., Veres, M., Himics, L., Balázs, L., **Juhász, L.**, Csarnovics, I.: A generalized exponential relationship between the surface-enhanced Raman scattering (SERS) efficiency of gold/silver nanoisland arrangements and their non-dimensional interparticle distance/particle diameter ratio. *Sens. Actuator A-Phys. 314*, 1-20, 2020. ISSN: 0924-4247.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2020.112225>
IF: 2.904 (2019)
11. Gyöngyösi, S., Nagy, M., **Juhász, L.**, Bubonyi, T., Barkóczy, P., Forgács, G., Szalmáriné Bakonyi, E.: Conservation purpose material testing of corrosion products on outdoor bronze statues. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 903*, 1-8, 2020. ISSN: 1757-8981.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/903/1/012037>





12. Lázár, I., Forgács, A., Horváth, A., Király, G., Szemán-Nagy, G., Len, A., Dudás, Z., Papp, V., Balogh, Z., Moldován, K., **Juhász, L.**, Cserhádi, C., Szántó, Z., Fábíán, I., Kalmár, J.: Mechanism of hydration of biocompatible silica-casein aerogels probed by NMR and SANS reveal backbone rigidity.
Appl. Surf. Sci. 531, 1-13, 2020. ISSN: 0169-4332.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147232>
IF: 6.182 (2019)
13. Szilasi, S., **Juhász, L.**: Selective etching of PDMS: Etching as a negative tone resist.
Appl. Surf. Sci. 447, 697-703, 2018. ISSN: 0169-4332.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.006>
IF: 5.155
14. Nagy, S., Fazekas, B., **Juhász, L.**, Sailer, K.: Critical exponents in quantum Einstein gravity.
Phys. Rev. D. 88 (11), 1-8, 2013. ISSN: 1550-7998.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevD.88.116010>
IF: 4.864

Foreign language conference proceedings (1)

15. Bubonyi, T., Nagy, M., Gyöngyösi, S., **Juhász, L.**, Barkóczy, P., Forgács, G., Szatmáriné Bakonyi, E.: Conservation purpose material testing of corrosion products on outdoor bronze statues in Museum Park of Hungarian National Museum.
In: 2019 IMEKO TC4 International Conference on Metrology for Archaeology and Cultural Heritage, MetroArchaeo 2019. Ed.: Marcantonio Catelani, Pasquale Daponte, IMEKO-International Measurement Federation Secretariat, Florence, 383-388, 2019. ISBN: 9789299008454

Total IF of journals (all publications): 33,327

Total IF of journals (publications related to the dissertation): 8,793

The Candidate's publication data submitted to the iDEa Tudóstér have been validated by DEENK on the basis of the Journal Citation Report (Impact Factor) database.

01 March, 2021

