



1949

Atommozgási folyamatok vizsgálata 2 és 3 dimenziós fém-oxid szerkezetekben

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

Juhász Laura

Témavezető:

Dr. Cserhádi Csaba

DEBRECENI EGYETEM

Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács

Fizikai Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2021.

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács Fizikai Tudományok Doktori Iskolája Szilárdtestfizika és anyagtudományi programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Nyilatkozom arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Debrecen, 2021. március 11.

.....
Juhász Laura
doktorjelölt

Tanúsítom, hogy Juhász Laura doktorjelölt 2016-2021 között a fent megnevezett Doktori Iskola Szilárdtestfizika és anyagtudományi programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Nyilatkozom továbbá arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét. Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen, 2021. március 11.

.....
Dr. Cserhádi Csaba
témavezető

Atommozgási folyamatok vizsgálata 2 és 3 dimenziós fém-oxid szerkezetekben

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében
a fizika tudományágban

Írta: Juhász Laura
okleveles fizikus

Készült a Debreceni Egyetem Fizikai Tudományok Doktori Iskolája
Szilárdtestfizika és anyagtudományi programja keretében

Témavezető: Dr. Cserhádi Csaba

Az értekezés bírálói:

Dr.

Dr.

A bírálóbizottság:

elnök: Dr.

tagok: Dr.

Dr.

Dr.

Dr.

Az értekezés védésének időpontja:

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés és célkitűzés	1
2. Irodalmi előzmények	4
2.1. Nanorészecskék tulajdonságai és alkalmazásai	4
2.2. A plazmon rezonancia jelensége nanorészecskék esetében . . .	10
3. Anyag és módszer	17
3.1. Porózus arany nanorészecskék előállítása	17
3.1.1. Magnetronos porlasztás	17
3.1.2. <i>Dewetting-dealloying</i> eljárások	18
3.2. Atomai rétegleválasztás módszere	24
3.3. Elektronmikroszkópos vizsgálatok és mintaelőkészítés	30
3.3.1. Elektronmikroszkópia	30
3.3.2. Fókuszált ionnyalábbal felszerelt pásztázó elektron- mikroszkópia	36
3.4. Optikai tulajdonságok vizsgálata	40
3.4.1. Elnyelési spektroszkópia	40
3.4.2. Dinamikus fényszórás mérés	41
4. Eredmények és értelmezésük	43
4.1. TiO ₂ réteggel bevont porózus arany nanorészecskék termikus stabilitása	43

4.2. TiO_2 réteggel bevont porózus arany nanorészecskék optikai tulajdonságainak vizsgálata	52
4.3. Porózus arany nanorészecskék optikai tulajdonságainak hangolása kevert fém-oxid rétegekkel	64
4.4. Kevert fém-oxid rétegekkel bevont porózus arany nanorészecskék morfológiai tulajdonságai	74
4.5. Pórusos arany nanorészecskék hordozómentes szintézise	78
5. Összefoglalás	88
6. Tézispontok	93
7. Summary	97
8. Köszönetnyilvánítás	101
9. Irodalomjegyzék	103
10. Publikációsjegyzék	115

*“A legnagyobb dicsőség nem az, hogy soha nem vallunk kudarcot,
hanem hogy minden bukás után képesek vagyunk felemelkedni.”*

- Nelson Mandela -

Jelölésjegyzék

ALD	Atomi rétegleválasztás
APGN	Al ₂ O ₃ -al bevont porózus arany nanorészecskék
BSE	Visszaszórt elektronok
CVD	Kémiai rétegleválasztás
DLS	Dinamikus fényszórás
EBID	Elektronnyaláb indukálta leválasztás
EDS	Energia diszperzív röntgenspektrometria
FESEM	Téremissziós pásztázó elektronmikroszkópia
FIB	Fókuszált ionnyaláb
HAADF	Nagyszögű sötét látóteres képalkotás
IBID	Ionnyaláb indukálta leválasztás
ICP-OES	Induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria
IR	Infravörös
LVSEM	Alacsony feszültségű pásztázó elektronmikroszkópia
PE-ALD	Plazma segített atomi rétegleválasztás
PGN	Porózus arany nanorészecske
PVD	Fizikai rétegleválasztás
SAD	Határolt területű diffrakció
SE	Szekunder elektronok
SEM	Pásztázó elektronmikroszkóp
SGN	Tömör arany nanorészecske
STEM	Pásztázó transzmissziós elektronmikroszkópia
TEM	Transzmissziós elektronmikroszkóp
TPGN	TiO ₂ -el bevont porózus arany nanorészecske
TSGN	TiO ₂ -el bevont tömör arany nanorészecske
UV	Ultraibolya
WDS	Hullámhossz diszperzív röntgenspektrometria

1. fejezet

Bevezetés és célkitűzés

A nanotechnológia az egyik legaktívabban kutatott terület manapság. Ennek oka nem más, mint az a cél, hogy a minket körülvevő technológiai, kommunikációs eszközeink méretét csökkentjük; a gyógyászatban használt eljárásokat és alkalmazásokat hatékonyabbá és célzottabbá tesszük. Emellett azonban a mindennapi életünk szinte bármely területén találkozunk nanotechnológián alapuló alkalmazásokkal, így például sok esetben vékonyrétegeket vagy nanorészecskéket alkalmaznak bizonyos ablaküvegek [1], szemüveglencsék [2], csomagolópapírok [3] esetében vagy akár keményrétegekként a szerszámokon [4]. Ezen esetekben általában vékonyréteggént előállított fém illetve fém-oxid rétegekről van szó.

A nanostruktúrák különleges helyet foglalnak el a nanotechnológia területén. Amikor egy tömbi anyagot nanoméretekből, például nanorészecskékként, nanoszálként, nanocsőként vagy bonyolult nanoszerkezet formájában állítunk elő, akkor mechanikai, optikai illetve mágneses tulajdonságai is jelentősen megváltoznak. A nanorészecskék igazán kedvelt alapjai sok alkalmazásnak, felhasználásuk rendkívül széles körben történik, így például a szenzorikától kezdve az orvosbiológiai al-

kalmazásokig [5–7]. Különösen kedvező tulajdonságokkal rendelkeznek a fém nanorészecskék, melyek közül talán a legnagyobb érdeklődésnek az arany és ezüst nanorészecskék tartanak számot. Ennek oka kedvező biokompatibilitásuk mellett a kiemelkedő optikai, plazmonikai tulajdonságaik. Ugyanis, a fém nanoszerkezetek egyik egyedülálló optikai tulajdonsága a felületi plazmon rezonancia (SPR = Surface Plasmon Resonance) jelensége, amikor is a megvilágító fény elektromágneses terének hatására a vezetési sávban lévő szabad elektronok kollektív rezgése figyelhető meg [8]. A fém nanorészecskék esetében azonban az elektronok három-dimenzióban korlátozottak, így oszcillációjuk elektromos teret kelt a nanorészecske körül. Ez a tér jóval nagyobb lehet a megvilágító fényénél, különösen akkor, ha a nanorészecske mérete néhány száz nanométerre csökken.

A tömör arany nanorészecskék (Solid Gold Nanoparticles = SGN) mellett, nagy felszínük és még a tömör párjaikhoz képest is kedvezőbb plazmonikai tulajdonságaik miatt a porózus arany nanorészecskék (Porous Gold Nanoparticles = PGN) 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 [9]. Kosinova és munkatársai megmutatták, hogy egy ~5 nm vastag Al_2O_3 réteg (Al₂O₃ coated Porous Gold Nanoparticles = APGN) stabilizálja a részecskék szerkezeti és optikai tulajdonságait magas hőmérsékleten (900°C) történő hőkezelésekig [10].

Manapság a TiO_2 is erősen kutatott biokompatibilitása, antibakteriális hatása, illetve kedvező fotokatalitikus és spektroszkópiai tulajdonságai miatt, így került kutatásaink fókuszába.

A doktori munkám során első célom az volt, hogy az atomi rétegleválasztás módszerével TiO_2 réteggel bevont porózus arany nanorészecskéket (TiO_2 coated Porous Gold Nanoparticles = TPGN) állítsak

elő különböző hordozókon, majd vizsgáljam szerkezeti és optikai tulajdonságait, illetve ezen tulajdonságok termikus stabilitását.

Céлом volt továbbá olyan szerkezetek kialakítása, amely esetében hangolható a fentebb említett lokális plazmon rezonancia frekvenciája. Ebből fakadóan vékony, kevert fém-oxid rétegekkel bevont részecskék morfológiai illetve optikai tulajdonságainak termikus stabilitás vizsgálata szintén feladatomból volt.

Végül célomból volt, hogy porózus arany nanorészecskék vízalapú kolloid oldatát hozzam létre. Ez azért fontos, mert a részecskék hordozó nélküli előállításuk bővítheti alkalmazásuk körét.

A doktori dolgozatomban először az *Irodalmi előzmények* fejezetben röviden összegzem a téma szakirodalmát. Ezután az *Anyag és módszer* fejezetben felsorolom és ismertetem a porózus nanorészecskék előállításánál alkalmazott technikákat, valamint a vizsgálat során használt berendezéseket és módszereket. Doktori értekezésem *Eredmények és értelmezésük* fejezetében bemutatom és értelmezem a kutatás eredményeit, majd az *Összefoglalás* fejezetben összegzem és lezárom dolgozatomból.

2. fejezet

Irodalmi előzmények

2.1. Nanorészecskék tulajdonságai és alkalmazásai

A nanorészecskék olyan mikroszkópikus objektumok, melyeknek legalább egyik dimenziójuk kisebb, mint 100 nm. Manapság különösen nagy tudományos érdeklődésre tartanak számot kedvező tulajdonságaik miatt. Egyrészt viszonylag nagy felületük miatt népszerűek, továbbá ha a részecskék mérete a nanométeres skálán mozog, akkor az anyag tulajdonságai nagyban megváltoznak a tömbi anyagéhoz képest, így például, hogyha a nanorészecske karakterisztikus hossza összemérhető a megvilágító fény hullámhosszával vagy a töltéshordozók (elektronok és lyukak) de Broglie hullámhosszával, akkor elektromos és mágneses tulajdonságaik jelentősen megváltoznak.

Ma már a nanorészecskéknek számos típusát ismerjük, így például elérhetőek polimer [11, 12], kerámia [13], szén alapú (pl. fullerén, szénnanocsövek előállításánál) [14, 15], félvezető [16, 17] vagy fém nanorészecskék [8, 9, 18, 19] is. Léteznek lipid alapú nanorészecskék is,

amelyek az egyik legígértesebb szerves kolloid hordozónak tűnnek jelenleg [20].

A nanorészecskéket előállításuk szempontjából két csoportba oszthatjuk aszerint hogy konstruktív (felépítő, bottom-up) vagy destruktív (romboló, top-down) eljárással jöttek létre. Konstruktív előállítás esetén relatíve kis összetevőkből építenek fel nanorészecskét, mint például molekulák vagy atomok. Ide tartoznak a fizikai vagy kémiai rétegépítési eljárások (Physical/Chemical Vapor Deposition = PVD/CVD) [21], a szol-gél technika [22], a zöld szintézisen alapuló [23] és egyes biokémiai eljárások [24] is. A destruktív eljárások esetében egy nagyobb objektumból indulnak ki és az anyag roncsolásával jutnak el a nanorészecskéig, úgy hogy a kezdeti szerkezet szétesik kisebb egységekre [25]. Ilyen módszerek például a különböző litográfia eljárások [26], a mechanikai maratás [27], a kémiai maratás [28] vagy akár a lézerabláció is [29].



A nanorészecskéket széles körben alkalmazzák, ahogy azt a 2.1 ábra is szemlélteti:

a polimer alapú nanorészecskéket általában orvosi biológiai eljárásokban, így például gyógyszerhordozóként, rákterápia esetében használják [30]; a szén alapú nanorészecskék rendkívül alkalmasak különböző gázok megkötésére, így környezetvédelmi alkalmazásokban, valamint különböző

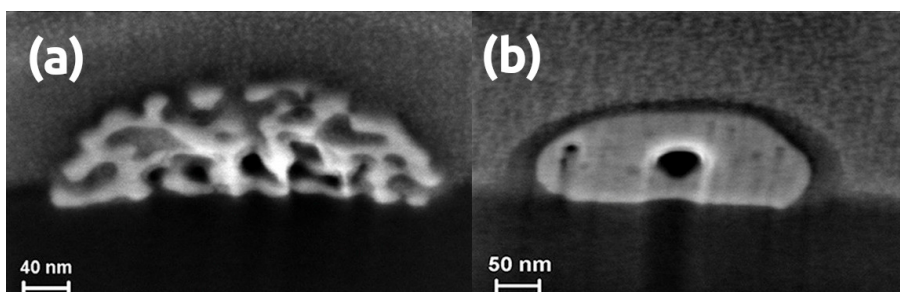
2.1. Ábra A nanorészecskék felhasználási és alkalmazási területei

ző szervesetlen és szerves anyagok hordozójaként [31] is használhatóak; a kerámia alapú nanorészecskék pedig a katalízisben, a fotokatalízisben és képkötési eljárásokban is igen kedveltek [32]. Félvezető alapú nanorészecskéket optikai, elektronikai eszközökben [33], fotokatalízisben alkalmaznak, míg a fém nanorészecskék a látható tartományban kiemelkedő lokális felületi plazmon rezonanciájuk miatt (Localized Surface Plasmon Resonance = LSPR) számos optikai, orvosbiológiai alkalmazás alapját képezik [5–7].

A tömör nanorészecskék mellett egyre nagyobb teret kapnak porózus párjaik is, ugyanis felületük még nagyobb, mint a tömör nanorészecskéknek, illetve optikai tulajdonságaik is bizonyos alkalmazásoknál még kedvezőbbek is lehetnek. Például az arany nanorészecskék esetében a tömör részecskék látható tartományban megjelenő plazmoncsúcsa a pórusok hatására eltolódik a közeli-infravörös tartományba [10]. Ez azt jelenti, hogyha a nanorészecskéket infravörös fényvel világítjuk meg, akkor az arany nanorészecskék energiájukat hő formájában képesek leadni, ami a részecskék felszínén létrejövő elektron-foton, foton-foton kölcsönhatások eredménye. Továbbá, ha az arany nanorészecskéket élő szervezetbe juttatjuk, akkor a lokális hőleadás a sejtek halálát okozza. Mivel az arany nanorészecskék az élő szervezettel nem hatnak kölcsön - biológiailag inerte - ezért leginkább terápiás molekulák szállítására alkalmazzák, így amellet hogy a lokális hipertermia a sejtek halálát okozza, az arany nanorészecskékkal még a tradicionális kemoterápia hatásfokát is képesek növelni [34]. Mivel a közeli infravörös fény behatolási mélysége néhány milliméterre tehető, ezért az arany nanorészecskék ilyen módon történő felhasználása a bőrhöz közeli területeken lehetséges [35].

Többfajta porózus nanorészecskét állítottak már elő sikeresen, mint például porózus szilícium-dioxid nanorészecskéket, amelyeket szintén a

katalitikus eljárásokban alkalmaznak, de gáz adszorbensként és enzimek szervesetlen hordozójaként is népszerűek [36]. Különböző fém porózus nanorészecskéket is használnak ma már, így porózus platina nanorészecskéket is rákterápiás eljárásokban [37], de az egyik legismertebb és sokak által kutatott anyag a porózus arany [38–41]. Shchukin és munkatársai porózus arany mikrorészecskéket már az ezredforduló környékén sikeresen állítottak elő porózus szerves gömbök segítségével [42], Koifman és munkatársai pedig a porozitást befolyásoló tényezőket vizsgálták szintén porózus mikroméretű részecskék esetében [43]. Ezen részecskék azonban kedvező tulajdonságaik ellenére kb. $10\ \mu\text{m}$ méretük miatt nem voltak megfelelőek számos alkalmazás számára. A nanotechnológia és ezáltal a porózus anyagok előállításának fejlődésével és mélyebb megismerésével hamarosan nyitott pórus rendszerrel rendelkező nanorészecskéket is sikeresen állítottak elő Dong és Schaaf Si/SiO₂ hordozón *dewetting* és *dealloying* eljárások segítségével [41].



2.2. Ábra Porózus arany nanorészecske pásztázó elektronmikroszkóppal készült felvételei : **(a)** hőkezelés előtti keresztmetszeti képe **(b)** 1 órán át levegőn 350°C hőkezelt nanorészecske keresztmetszeti képe. [9]

Kosinova és kollégái ugyanilyen *dewetting-dealloying* módszerrel készült porózus arany nanorészecskék termikus tulajdonságait vizsgálták [9] és megmutatták, hogy már alacsony hőmérsékletű (350°C) 1 órás levegőben történő hőkezelés esetén a felületi diffúzió révén üre-

ges nanorészecskék keletkeznek és a kezdeti háromdimenziós struktúra teljesen eltűnik, melyet a 2.2 ábra szemléltet.

Szintén Kosinova és munkatársai mutatták meg azt is, hogy annak ellenére, hogy a porózus arany nanorészecskék relatíve alacsony hőmérsékleten ugyan termikusan nem stabilak, de egy néhány nanométer vastag alumínium-oxid réteggel stabillá tehetőek magas hőmérsékletig (900°C). Mindemellett plazmonikai tulajdonságaikat is vizsgálták és a bevonat hatására a részecskék elnyelési spektrumában megjelenő plazmoncsúcsoknak a hosszabb hullámhossz-tartomány felé történő eltolódását figyelték meg [10]. Rao és társai *dewetting-dealloying* eljárással létrehozott, különböző méretű (54 nm - 393 nm átlagos átmérő) és porozitású (0%-66%) arany nanorészecskék plazmonikai tulajdonságait vizsgálták kísérletileg és elméleti számításokat is végeztek FDTD (finite-different time domain) módszerrel [44].

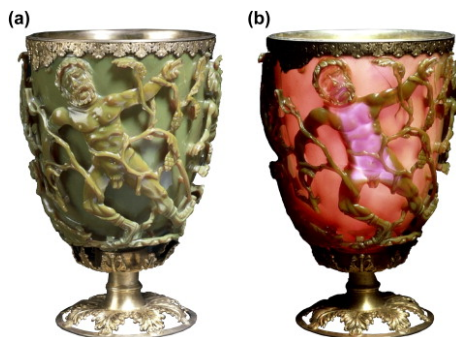
Az említett előállítási módok mind hordozóhoz kötöttek, amely nagyban korlátozza a nanorészecskék felhasználását. Azonban néhány eljárás ismert már a kolloid formában történő porózus arany nanorészecskék előállítása területén is, de ezen részecskék szerkezete jelentősen eltér a *dewetting-dealloying* módszerekkel létrehozott részecskék szerkezetétől. Pedireddy és munkatársai egylépéses oldat fázisú eljárással szobahőmérsékleten hozták létre porózus arany nanorészecskék vizes szuszpenzióját [45]. Hu és kollégái nedves kémiai eljárással ólom-szulfid nanooktaéderek segítségével állítottak elő hierarchikus szerkezettel rendelkező porózus arany nanorészecskék kolloid oldatát [46]. Vékony SiO₂ héjban porózus arany-ezüst ötvözet részecskék szuszpenzióját (nem tisztán aranyat) állítottak elő Liu és kollégái [47], valamint nanolitográfias eljárással is sikerült már porózus arany részecskéket szuszpenzió formájában előállítani, melyek fototermikus és fotoakusztikus tulajdonságait is vizsgálták [48]. Akárcsak tömör párjaik esetében,

a porózus arany nanorészecskékre is igaz az, hogy nem csak kedvező optikai tulajdonságaik miatt kedveltek az orvosbiológiai alkalmazásokban, hanem mert biokompatibilitásuk is kiemelkedő [49, 50].

2.2. A plazmon rezonancia jelensége nanorészecskék esetében

A plazmon rezonancia jelensége már régóta ismert. Az egyik legrégebbi példa erre a rómaiak által készített üvegek, melyek közül talán a legismertebb Lycurgus kupája, ami körülbelül i.sz. 4. században készült [51].

Ez a tárgy reflexióban sötét zöldszínű, míg transzmittált fény esetében piros színre változik, mely az üvegben szétszórta elhelyezkedő koloid arany nanorészecskék optikai válaszával magyarázható (2.3 ábra). Hasonló jelenség figyelhető meg a templomok ablakainak üvegeinél is, ahol szintén, általában pénzveréshez használt, arany vagy réz részecskéket juttattak az üvegbe. Habár ezek a jelenségek már régóta is-

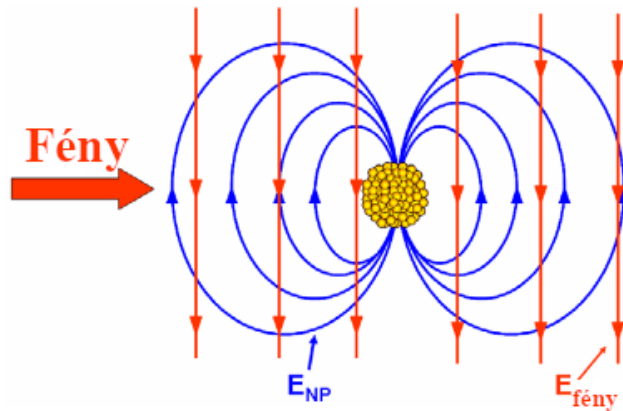


2.3. Ábra Lycurgus kupája **(a)** reflexióban **(b)** transzmittált fény esetében. [51]

mertek, a színváltozás oka a 19. század közepéig rejtély volt. Elsőként Faraday próbált magyarázatot adni a jelenségre, majd munkásságától motiválva és azt követve további elméletek születtek a fém nanorészecskék fizikai viselkedéséről és optikai válaszáról. Ezek közül kiemelkedik Gustav Mie munkássága, aki a Mie-elmélet megalkotója [52, 53].

A fém nanoszerkezetek egyik egyedülálló optikai tulajdonsága a felületi plazmon rezonancia (SPR) jelensége, amikor is a megvilágító fény elektromágneses terének hatására a vezetési sávban lévő szabad elektronok kollektív rezgése figyelhető meg. Fém nanorészecskék esetében

az elektronok 3D-ben korlátozottak, így oszcillációjuk elektromos teret indukál a nanorészecske körül, ami jóval erősebb lehet mint a megvilágító fényé. A felületi plazmon rezonancia jelensége lehetőséget nyújt a fény nanométerű skálán történő felerősítésére, módosítására és ezáltal számos alkalmazás alapjául is szolgál, ahogy azt a 2.1 fejezetben ismertettem.



2.4. Ábra A megvilágító fény elektrosztatikus tere és egy nanorészecske esetében a fény hatására indukált elektrosztatikus tér sematikus rajza [8]

A plazmont (a fonon, illetve foton analógiájára) egy bozonikus kvázirészecskének tekintjük, ami a vezetési sávban lévő szabadelektronok plazma oszcillációjának kvantuma. A felületi plazmonokat két csoportra lehet bontani: egyik esetben lokalizált plazmon rezonanciáról beszélhetünk (lásd 2.4 ábra), amikor is a megvilágító fény abszorbálódik vagy szóródik a fém nanorészecskékben kialakuló elektromos dipólon; a másik esetben felületi plazmon polaritonokról lehet szó, ami hullámszerűen végig fut a fém felszínén majd lecseng. A lokalizált felületi plazmonok különösen fontosak a lokális tér tulajdonságait tekintve, hiszen fokozzák a lineáris és nemlineáris optikai hatásokat a fémfelület közelében. Fontos megjegyezni, hogy a fém nanostruktúráknál mindkét eset elő-

fordulhat és nagyon nehéz elkülöníteni a két jelenséget egymástól.

Amikor egy nanorészecskét megvilágítunk a megvilágító fény elektromágneses tere erőt fejt ki a vezetési sávban lévő szabad elektronokra és ezek az elektronok a nanorészecske felszínéig mozognak. Mivel ezek az elektronok a nanorészecskébe "vannak zárva", negatív töltés halmozódik fel az egyik oldalon és pozitív töltés a másik oldalon, így egy elektromos dipól keletkezik. Ez a dipól a megvilágító fénnel ellentétes elektromos teret kelt a nanorészecskén belül, amely az elektronok egyensúlyi állapotba juttatására törekszik. Minél nagyobb az elektronok elmozdulása, annál nagyobb az elektromos dipól is és következményként ez az erő is. Ha az elektronok elmozdultak az egyensúlyi helyzetükből és a teret megszüntetjük, akkor oszcillálni fognak egy bizonyos frekvenciával, amit rezonancia frekvenciának hívunk, vagy a felületi plazmon rezonancia esetén plazmon frekvenciának. A valóságban azonban ez az oszcilláció csillapítottan jelenik meg, ugyanis az ionrács és a nanorészecske felszíne részben csillapítja ezt a rezgést, s ezáltal a rendszer egy csillapított lineáris oszcillátorként kezelhető.

Az arany nanorészecskék kiemelkedő szerepet töltenek be plazmonikai tulajdonságaik miatt a nanotechnológiában [5–7], optikai válaszuk azonban számos tényező által befolyásolt, így például alakjuk, méretük, a részecskéket körülvevő közeg mind befolyásolja plazmon rezonanciájukat [8]. Matematikailag a részecskék optikai válaszát a Mie-elmélet írja le, így a következő alfejezetben ezt ismertetem.

Mie-elmélet

Gustav Mie 1908-ban született leghíresebb munkájában a Maxwell-egyenleteket oldotta meg arra az esetre, amikor egy bejövő hullám gömb alakú kolloid részecskékkel hat kölcsön [52]. A megoldáshoz Mie síkhullámot feltételezett, ami egy valós törésmutatójú, folyadék

közegben lévő, gömb alakú részecskével találkozunk. Ha fémes nanorészecskéről van szó, akkor azok képesek abszorbeálni is a fényt és törésmutatójuk egy komplex szám. Ez lényegében ahhoz vezet, hogy az elektromágneses mező multipoláris járulékokkal jelenik meg, a szórási és extinkciós együtthatók pedig - megfelelő határfeltételek mellett a részecskék és az őket körülvevő közeg közti határfelületre - kiszámíthatóak. Mivel a számításai során gömbi koordináta-rendszert használt és bevezette a dimenzió nélküli $x = \frac{2\pi m R}{\lambda}$ paramétert, ahol R a részecske sugara, m a törésmutató valós része és λ a megvilágító fény hullámhossza. A megoldás során Mie bevezette az extinkciós (Q_{ext}), a szórási (Q_{sca}) és az abszorpció (Q_{abs}) együtthatókat, melyeket az extinkciós és szórási keresztmetszetekből a nanorészecskék felületével elosztva kapott meg. Ezeket Mie együtthatóknak is szokás nevezni és a következőképpen adhatóak meg:

$$Q_{ext} = \frac{\sigma_{ext}}{\pi R^2} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) \Re(a_n + b_n) \quad (2.1)$$

$$Q_{sca} = \frac{\sigma_{abs}}{\pi R^2} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) (|a_n| + |b_n|) \quad (2.2)$$

$$Q_{abs} = Q_{ext} - Q_{sca}$$

Az a_n és b_n tagok tartalmazzák a gömbi Riccati-Bessel függvényeket, amelyeket a $\psi(x)$ és $\xi(x)$ függvények jelölnek:

$$a_n = \frac{\psi_n(x)\psi'_n(mx) - \psi_n(mx)\psi'_n(x)}{\xi_n(x)\psi'_n(mx) - m\psi_n(mx)\xi'_n(x)}$$

$$b_n = \frac{m\psi_n(x)\psi'_n(mx) - m\psi_n(mx)\psi'_n(x)}{m\xi_n(x)\psi'_n(mx) - \psi_n(mx)\xi'_n(x)}$$

A $\psi(x)$ és $\xi(x)$ függvények a következőképpen írhatóak fel, ahol J_n és Y_n az első- és másodrendű Bessel-függvények:

$$\begin{aligned}\psi_n(x) &= \sqrt{\frac{\pi x}{2}} J_{n+\frac{1}{2}}(x) \\ \xi_n(x) &= \sqrt{\frac{\pi x}{2}} [J_{n+\frac{1}{2}}(x) + i Y_{n+\frac{1}{2}}(x)]\end{aligned}$$

Ezek az egyenletek nehezen kezelhetők, így általában közelítésekkel élnek a megoldás során. Az egyik lehetséges közelítés a dipoláris közelítés, amikor azzal a feltételezéssel élünk, hogy a megvilágító fény hullámhossza sokkal nagyobb, mint a részecskék mérete, ami $\sim 50\text{nm}$. Ez matematikailag azt jelenti, hogy a 2.1 egyenletben az x elegendő kicsi ahhoz, hogy csak az elsőrendű ($n=1$) járulékokat vegyük figyelembe. Ekkor az extinkciós keresztmetszetet a következőképpen írhatjuk fel

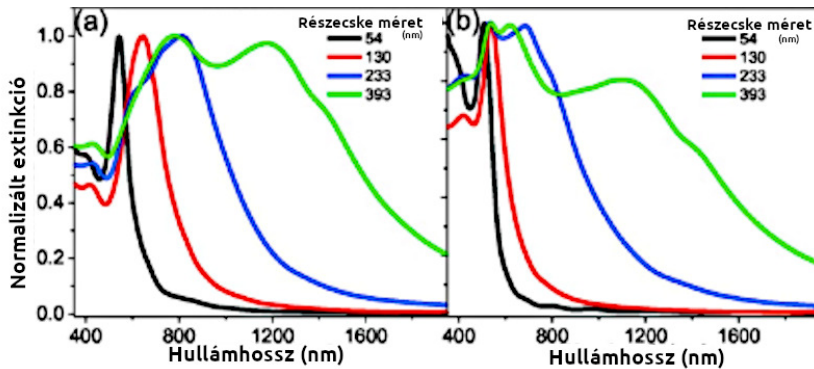
$$\sigma_{ext} = \frac{24\pi^2 R^3 \epsilon_m^{\frac{3}{2}}}{\lambda} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 3\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2}, \quad (2.3)$$

ahol $\epsilon_1 + i\epsilon_2$ a komplex dielektromos állandó, míg az ϵ_m a részecskét körülvevő közeg dielektromos állandója.

Amennyiben a részecskeméret nagyobb 50 nm-nél, akkor a 2.1 egyenletet további rendekig kell figyelembe venni, ami multipoláris járulékokat ad.

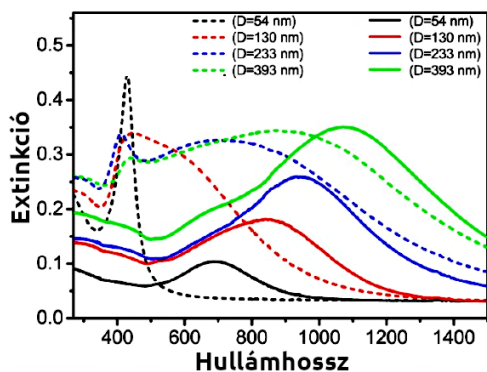
A részecskék méreteloszlásának is jelentős szerepe van az elnyelési spektrum tekintetében. Ha a részecskék méretének nagy a szórása akkor az a plazmoncsúcs kiszélesedését okozhatja [8].

A részecskék optikai válasza nagy mértékben függ a részecskék alakjától is. A legszembetűnőbbben ezt a jelenséget a nanorudaknál figyelhetjük, amikor is a lokális plazmon rezonancia két-dimenzióban is ki tud alakulni, így transzverzális és longitudinális plazmonok is megjelennek, melynek eredményeképp két, a plazmon rezonanciára jellemző hullámhosszon jelenik meg maximum az elnyelési spektrumban [8].



2.5. Ábra (a) Különböző méretű porózus arany nanorészecskék szimulált elnyelési spektruma, **(b)** Különböző méretű tömör arany nanorészecskék szimulált elnyelési spektruma. [44]

Eddig tömör fém részecskékről volt szó. Amennyiben a nanorészecske porózus, úgy optikai tulajdonságai is változnak. A 2.5 ábra szimulált elnyelési spektrumokat szemléltet tömör arany illetve porózus arany nanorészecskékre 20 nm átlagos pórus méretet és 66% porozitást feltételezve. Tömör részecskék esetében kis részecskeméret (≤ 50 nm) esetében általában csak a dipól plazmon rezonanciához tartozó csúcs jelenik meg a spektrumban (lásd 2.5 (b) ábra fekete és piros vonala), azonban nagyobb részecskék esetében (> 50 nm) már további rendek is megjelennek, így a kvardupól esetleg oktopól csúcsok (lásd 2.5 (b) ábra kék és zöld vonala). A részecskék méretnövekedése a dipól csúcs pozíciójában a hosszabb hullámhosszak felé történő eltolódást is okoz, mely jól látható ha összehasonlítjuk ugyanezen ábra legkisebb részecskeméretre tartozó (fekete) vonalát a legnagyobb részecskeméretre tartozó (zöld) vonalával.



2.6. Ábra Különböző méretű tömör arany-ezüst ötvözet (szaggatott vonal) és porózus arany nanorészecskék (folytonos vonal) elnyelési spektruma [44]

szecskék esetében is igaz az, hogy a dipól plazmoncsúcs a részecske-méret növekedésével a hosszabb hullámhossz-tartomány felé tolódik el.

Kosinova és munkatársai Al_2O_3 vékonyréteggel bevont porózus arany nanorészecskék extinkciós spektrumait és hőkezelések hatására bekövetkező változásait vizsgálták [10]. A porózus arany nanorészecskék spektrumában két plazmoncsúcsot különböztettek meg: a közeli-infravörös tartományban található dipól plazmoncsúcsot, valamint a látható tartományban megjelenő kvadrupól plazmoncsúcsot. A bevonás után ezen csúcsok pozíciója megváltozott, mindkettő a vörös irány felé tolódott a bevonó réteg hatására. Azt is megmutatták, hogy minél vastagabb a bevonó réteg, annál nagyobb ez az eltolódás.

Rao és kollégáinak eredményeit szemléletli a 2.6 ábra, ami tömör arany-ezüst ötvözet nanorészecskék és porózus arany nanorészecskék extinkciós spektrumait 54 nm - 393 nm átlagos részecske-átmérő esetében mutatja. Jól megfigyelhető, hogy a porózus részecskék esetében a dipól plazmoncsúcs jelentősen eltolódik a közeli-infravörös tartományába a pórusok megjelenése miatt [44]. Fontos megjegyezni azt is, hogy a porózus arany nanorészecskék

3. fejezet

Anyag és módszer

3.1. Porózus arany nanorészecskék előállítása

A porózus arany nanorészecskéket *dewetting-dealloying* eljárás segítségével állítottam elő [9], melyhez először magnetronos porlasztással vékony ezüst és arany réteget választottam le a hordozó felületén, így elsőként ezeket a módszereket és eljárásokat mutatom be.

3.1.1. Magnetronos porlasztás

A magnetronos porlasztásnál a mintakészítés előtt a berendezésben néhányszor 10^{-6} – 10^{-7} mbar nyomást hozunk létre. Ezután a porlasztási teret nagy tisztaságú argon gázzal töltjük fel, majd megfelelő gáznyomás mellett a céltárgy (target) és a minta közötti potenciálkülönbségnek köszönhetően gázkisülés (plazma) jön létre. Ennek hatására a pozitív argon ionok bombázzák a negatív targetet és rugalmas ütközéseik során átadják energiájukat a target atomjainak, amelyek kilépnek az anyagból és a minta felületére válnak le. Magnetronos porlasztás esetén a target anyag mögött egy erős, speciális kiképzésű mágnes

helyeznek el. A magnetronos porlasztás esetében a mágneses tér okozta Lorentz-erő az elektronokat spirális pályára kényszeríti, ezáltal hatékonyabbá téve az argon gáz ionizálást, valamint stabilabb plazmát és kontrollálhatóbb porlasztási sebességet hoz létre.

3.1.2. Dewetting-dealloying eljárások

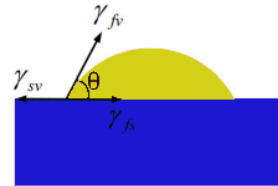
A porózus arany nanorészecskék előállítására a *dewetting* és *dealloying* eljárások egymást követő alkalmazásával tehető meg.

A *dewetting* folyamat során a vékonyréteg átalakul egy energetikailag kedvezőbb részecske halmazná. A jelenséget régóta tanulmányozzák, viszont pontos mechanizmusa még a mai napig sem ismert. Abban a legtöbbben egyetértenek, hogy a mechanizmus a felületen lejátszódó diffúziós folyamatok által befolyásolt, tehát a réteg és a hordozó között a határfelület energiájának minimalizációjára törekszik a rendszer [54–56].

A vékonyrétegek általában termikusan instabil rendszerek, ami azt jelenti, hogy hőkezelés hatására szigetekre eshetnek szét. Izotróp filmek egyensúlyi morfológiáját hordozón a Young-egyenlettel [57] lehet leírni:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{fs}}{\gamma_{fv}}, \quad (3.1)$$

ahol θ a egyensúlyi illeszkedési szöveget, a γ_{sv} és γ_{fv} a felületi feszültséget a hordozó és a vékonyréteg esetében, valamint a γ_{fs} a vékonyfilm és a hordozó közti határfelületi szabadenergiát jelenti. Az illeszkedé-



3.1. Ábra Az ábra egy szigetes vékonyréteg morfológiáját szemlélteti sematikus módon az egyensúlyi állapotban θ illeszkedési szöveggel

si szög értékéből következtethetünk a nedvesítés milyenségére. A 3.1 ábra sematikusan ábrázolja egy egyensúlyi állapotban lévő vékonyfilm morfológiáját.

Az irodalom szerint a *dewetting* jelenség egyik lehetséges módja a heterogén nukleáció és a lyuk növekedés. A mechanizmus a határfelületi szabadenergia (ΔG) vastagság-függése (h) által meghatározott, ami azt jelenti, hogyha $\frac{d^2(\Delta G)}{d^2h} < 0$, akkor a film termodinamikailag instabil a perturbációkkal szemben és következményeképp a perturbáció spontán növekedhet, mely a réteg felszakadásához vezet. Ezt nevezzük *spinodális dewettingnek*.

Ha a $\frac{d^2(\Delta G)}{d^2h} > 0$, akkor a kis felületi perturbációk elhalnak és ebben az esetben a *dewetting* folyamat a lyuk nukleációval kezdődik, amely általában a film vagy a szubsztrát inhomogenitásának következménye. Néhány újabb munka bizonyította, hogy ebben az esetben a határfelületi diffúzió és a szemcsehatárok nagyban befolyásolhatják a folyamat végbemenetelét [58–61].

A *dewetting* eljárás esetében a hőkezelési hőmérséklet jócskán az anyag olvadáspontja alatt van, tehát a hőkezelés alatt a vékonyréteg végig szilárd állapotban marad. A vékonyfilmen először lyukak keletkeznek, majd ezek a lyukak növekednek tovább mindaddig, ameddig a vékonyfilm izolált részecskékre esik szét. Fontos megjegyezni azt is, hogy a hőkezelési paraméterek (hőmérséklet, idő, illetve atmoszféra) nagy hatással vannak a *dewetting* eljárás végeredményére. [61]

Általában ezt az eljárást alkalmazzák részecske halmazok létrehozására kémiai illetve biológiai szenzorok gyártása esetében [62, 63], szén nanocsövek növekedésének katalizálásra [64, 65], félvezető nanoszálak előállítása esetében is [66, 67] valamint különböző fotonikai és optikai kialakítására [68–70].

A nanoporozus fémek előállításának egyik lehetséges módja a *deal-*

loying eljárás, amely során egy, általában homogén ötvözetből szelektíven oldanak ki egy vagy több komponenset. A kioldás során a megmaradó komponens szabadon mozoghat az ötvözet és az oldószer határfelületén és ha az ötvözet egy speciális összetételi tartományban van, akkor a megmaradó komponens egy nyitott pórusos szerkezettel rendelkező, három-dimenziós szerkezetté képes újraparendeződni. A kioldás és az újraparendezés sebességének összehangolásával néhány nanométertől néhány 10 mikrométerig szabályozhatóvá válik a kialakuló 3D struktúra morfológiája [9, 42]. A *dealloying* eljárás során a diffúzió a kezdeti kristályrács mentén zajlik le, így az ötvözet kezdeti szemcse szerkezete is megőrződik. Ez a két tulajdonság tünteti ki a *dealloying* eljárást a nagy felületű anyagok előállításának módszerei között.

A *dealloying* eljárás már több, mint egy évszázada ismert, de a pontos mechanizmus itt sem tisztázott. A sárgarézből a cink kioldása már a 20. század közepétől tanulmányozott eljárás volt [71], később pedig az arany alapú ötvözetek *dealloying* folyamatait is elkezdtek vizsgálni [72]. Az 1970-es évek végén, az elektronmikroszkópia fejlődésének köszönhetően, sikerült *dealloying* eljárással készült mikroszerkezetekről képet alkotni [73]. Ezek az eredmények vezettek ahhoz, hogy még inkább fontosabbá vált a *dealloying* módszer a 3D-s struktúrák előállításának területén.

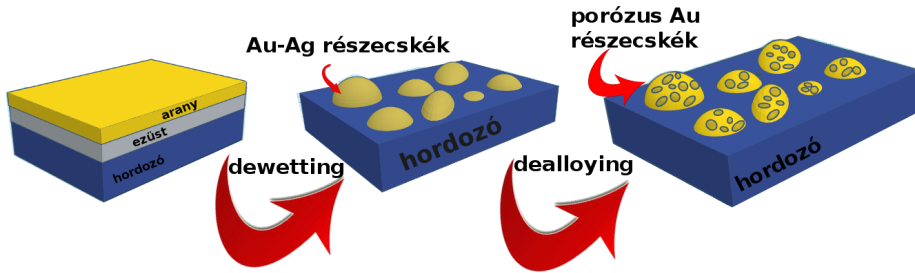
A *dealloying* folyamat egyik legnépszerűbb magyarázata szerint a morfológiát meghatározó fizikai folyamatok az ötvözet és az oldószer határfelületére korlátozódnak, a pórusos szerkezet kialakulása fázisszeválasztás eredménye. A folyamatot kvalitatívan arany-ezüst ötvözet esetén a következőképp lehet leírni: Amikor az ötvözetet az oldószerbe merítjük akkor a felületen lévő ezüst atomok kioldása kezdődik meg elsőként. Az ezüst atomok, amelyek a felületen helyezkednek el (esetleg terasz, lépcső vagy adatom formájában) kevesebb kötéssel rendelke-

nek, mint a tömbi ezüst atomok, így ennek köszönhetően ezek az ezüst atomok könnyen kioldódnak. Ez az oka annak, hogy a marási front először laterálisan mozog. A felületen lévő arany atomok nem oldódnak ki, viszont klaszterekbe agglomerálnak, lokálisan megakadályozzák a további ezüst kioldódását. Ezután a következő réteg kioldása kezdődik meg, az arany atomok agglomerációja jelentősebbé válik. Amikor a második réteg ezüst atomjai is kioldódnak az arany atomok erről a rétegről is el tudnak mozdulni és a legközelebbi arany klaszterhez diffundálnak. Egy bizonyos számú réteg kioldása után az arany atomoknak egyre messzebb kellene diffundálniuk egy arany klaszterig így kedvezőbb új klasztert képezniük. A felület ekkor már két részre bontható ugyanis kialakulnak olyan tartományok, ahol az arany atomok lokálisan passziválják a felületet valamint lesznek olyan területek, ahol az eredeti arany-ezüst ötvözet van jelen. Az arany klaszterekkel nem lefedett területek esetében tovább folytatódik a korábban leírt folyamat. Az arany klaszterek viszont nem tisztán aranyat tartalmaznak, hanem csak aranyban gazdagok.

Ez a folyamat vezet a lyukak és nyílt pórusos hálózat kialakulásához. Fontos hozzátenni, hogy a leírás középpontjában az a megfigyelés áll, hogy az arany adatomoknak kedvező a stabil klaszterekké történő halmozódása. A szigetek közötti távolság a kezdeti állapotban közel áll a ligamendumok méreteihez a végső porózus szerkezetben. A fizikai megértés szempontjából a mechanizmust érdemes úgy kezelni, mintha egy, monoréteg-vastagságú határfelületi rétegre korlátozott két-komponensű reguláris oldat lenne jelen, melynek egyik komponense az arany adatomok, a másik komponens pedig maga az oldószer.

A *dealloying* módszerrel előállított anyagok közül talán a legismeretebb a porózus arany, amelyet az ezüstben gazdag arany-ezüst ötvözetből állítanak elő az ezüst szelektív kioldásával. Azonban más ötvözetek

esetén is ismert már a jelenség, így például nanoporózus platina [74], ezüst [75], nikkel [76] és réz [77] is előállítható ezzel az eljárással.



3.2. Ábra Az ábrán a *dewetting* illetve *dealloying* folyamatok sematikus rajza látható. Az eljárás során alkalmazott hőkezelés hatására a hordozó felületén tömör arany-ezüst ötvözet nanorészecskék keletkeznek. Ezekből az ötvözet nanorészecskékből kémiai úton, salétromsavas maratással, eltávolítjuk az ezüstöt, így a *dealloying* folyamat végeredményeként porózus arany nanorészecskéket kapunk.

A *dewetting-dealloying* folyamatok megismerése azért volt fontos, mert porózus arany nanorészecskéket a két eljárás egymás utáni alkalmazásával tudunk létrehozni. A porózus arany nanorészecskék létrejöttét sematikusán a 3.2 ábra szemlélteti.

Porózus arany nanorészecskék előállításának körülményei

Porózus arany nanorészecskéket két különböző hordozón hoztunk létre. Az optikai vizsgálathoz 5 mm x 5 mm x 0.5 mm, mindkét oldalán polírozott zafír (Crytec GmbH., Berlin) hordozót használtunk, ugyanis a zafír átlátszó mind az ultraibolya, a látható és az infravörös tartományban is. Ezenkívül (111) orientációjú szilícium hordozót is használtunk, melyre a rétegek magnetronos porlasztása előtt termikusan, kb. 200 nm vastag szilícium-oxid (SiO_x) réteget növesztettünk. Ehhez a szilícium hordo-

zót 1000°C hőmérsékleten 4 órán keresztül levegőn hőkezeltünk. Az oxid réteg nélkül - pusztán a szilíciumon található natív oxid réteggel - az ezüst és a szilícium a *dewetting* eljárás során szilárdtest reakciók révén kölcsönhat egymással, így megakadályozza a *dealloying* lépésben az ezüst szelektív kioldását.

A magnetronos porlasztás esetében először $\sim 10^{-7}$ mbar vákuumot hoztunk létre. Ezután a porlasztási teret 5×10^{-3} mbarig nagy tisztaságú argon gázzal töltöttük fel. A porlasztási sebességméréséhez 2 percre 20 W teljesítményen porlasztottunk arany és ezüst rétegeket, melyekhez arany (METAL-ART Nemesfémipari Rt 99,8% tisztaságú) és ezüst (Kurt. J. Lesker, 99,99% tisztaságú) targeteket használtam. A porlasztás előtt alkoholos filccel vonalakat húztam az üvegdarabokra. A porlasztás után alkoholban szonikálva azokat, az alkoholos filces területek kioldódtak - a porlasztott réteggel együtt -, ezáltal keletkeztek olyan területek, amelyek már nem borítottak a vékonyréteggel. Ezután AM-BIOS XP-1 típusú profilométerrel megmértem a rétegek vastagságát, mely alapján az arany porlasztási sebességét átlagosan $0.45 \frac{nm}{s}$ -nak, míg az ezüst porlasztási sebességét $0.6 \frac{nm}{s}$ -nek mértem. Ezek ismeretében a rétegvastagságot a porlasztási idővel tudtam szabályozni. A nanorészecskék létrehozásához 6 nm arany és 16 nm ezüst réteget porlasztottam.

A *dewetting* eljárás során az arany-ezüst biréteget 850°C hőmérsékleten 30 percre dinamikus atmoszférában (5% H₂- 95 %Ar) hőkezelttem. Ennek eredményeképp kb. 300 nm átlagos átmérőjű arany-ezüst ötvözet nanorészecskék keletkeztek a hordozó felületén.

A *dealloying* során 65 m/m% salétromsavat használtam, melyben 15 percre hevertettük a mintákat, így nyerve porózus arany nanorészecskéket.

3.2. Atomi rétegleválasztás módszere

Munkám során a porózus arany nanorészecskéket néhány nanométer vastagságú fém-oxid réteggel vontam be az atomi rétegleválasztás módszerének segítségével, így a jelen fejezetben ezt a vékonyréteg előállítási eljárást ismertetem.

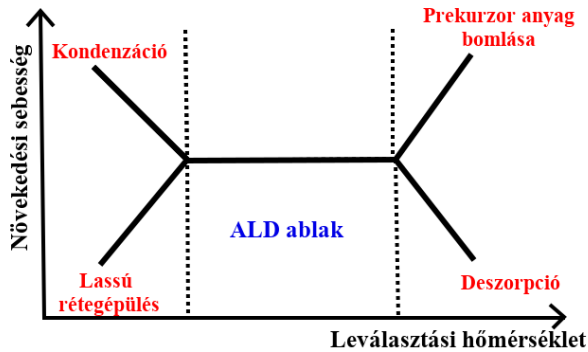
Az atomi rétegleválasztás (Atomic Layer Deposition = ALD) módszere az utóbbi évtizedekben egyre népszerűbbé vált a vékonyréteg előállítás területén. A vékonyrétegek készülhetnek fizikai rétegleválasztással (Physical Vapor Deposition = PVD) vagy kémiai rétegleválasztással (Chemical Vapor Deposition = CVD). A fizikai rétegleválasztási módszerek közé tartozik például az előző fejezetben ismertetett magnetronos porlasztás, de ilyen technika a vákuumpárologtatás is, ahol a kezdetben szilárd anyagot szintén gőzfázisba juttatják, majd újra kondenzálják vékonyréteggé a hordozó felületén. Ezzel szemben a kémiai rétegleválasztás esetében a vékonyréteg kémiai reakciók eredményeként jön létre.

Az ALD a kémiai rétegleválasztási módszerek egyike, melynek legnagyobb előnye, hogy extrém vékony (néhány nanométernyi), folytonos réteg leválasztása is atomi szinten kontrollálható. Az ALD esetében a leválasztás gázfázisú kémiai reakciók sorozataként történik, a folyamatban résztvevő anyagokat pedig prekursor anyagoknak nevezzük. Az eljárás során a különböző prekursor anyagok szekvenciálisan lépnek a reaktorkamrába, ahol telítésig reagálnak a szubsztrát felületével így képezve egyenletes filmet. Amikor a reakció befejeződik a hátramaradt prekursor anyagokat vivőgáz (általában N_2 , Ar) segítségével eltávolítják a következő prekursor anyag beáramlása előtt (ezt a lépést nevezzük *purgenek*, átöblítésnek), így biztosítva azt, hogy a prekursor anyagok ne találkozzanak a reakciótérben. Mivel a leválasztás gázfázisú prekur-

zor anyagok segítségével történik, így a kémiai folyamatok – megfelelő áramlási kép esetén – a reaktorkamrában mindenhol azonos valószínűséggel játszódhatnak le, ami lehetővé teszi bonyolult háromdimenziós szerkezetek folytonos vékonyréteggel történő bevonását is.

Termikus ALD

A valóságban viszont nem olyan egyszerű a rétegépülés mechanizmusa, mint ahogy az előző bekezdésből tűnhet. Számos kritériumnak kell egyszerre teljesülnie a rétegépülés során, a megfelelő leválasztási hőmérséklet megválasztása elengedhetetlen a folyamat szempontjából. A

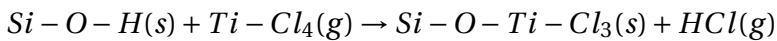


3.3. Ábra Sematikus rajz az ALD-ablakról.

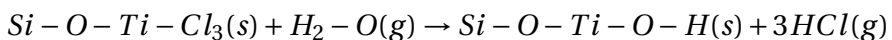
termikus ALD esetében a kémiai reakciókhoz szükséges energiát reaktorkamra és a minta néhány száz °C fűtésével érhetjük el. Azonban, ha leválasztási hőmérséklet túl alacsony akkor az adszorbeált prekurzor molekuláknak nem lesz elegendő energiájuk ahhoz, hogy a felülethez tudjanak kötődni, emiatt a réteg növekedési sebessége is drasztikusan le fog csökkenni. Másrészt viszont, ha a leválasztási hőmérséklet túl magas, akkor a prekurzor molekulák (különösen olyan prekurzorok esetében, ahol nagyok a molekulák) széteshetnek, ami CVD-hez hasonló

leválasztást fog eredményezni. Ezen megfontolások miatt törekedni kell az optimális leválasztási hőmérséklet-tartomány megtalálására, az úgy nevezett ALD-ablakra, amelyet 3.3 ábra szemléltet sematikusán.

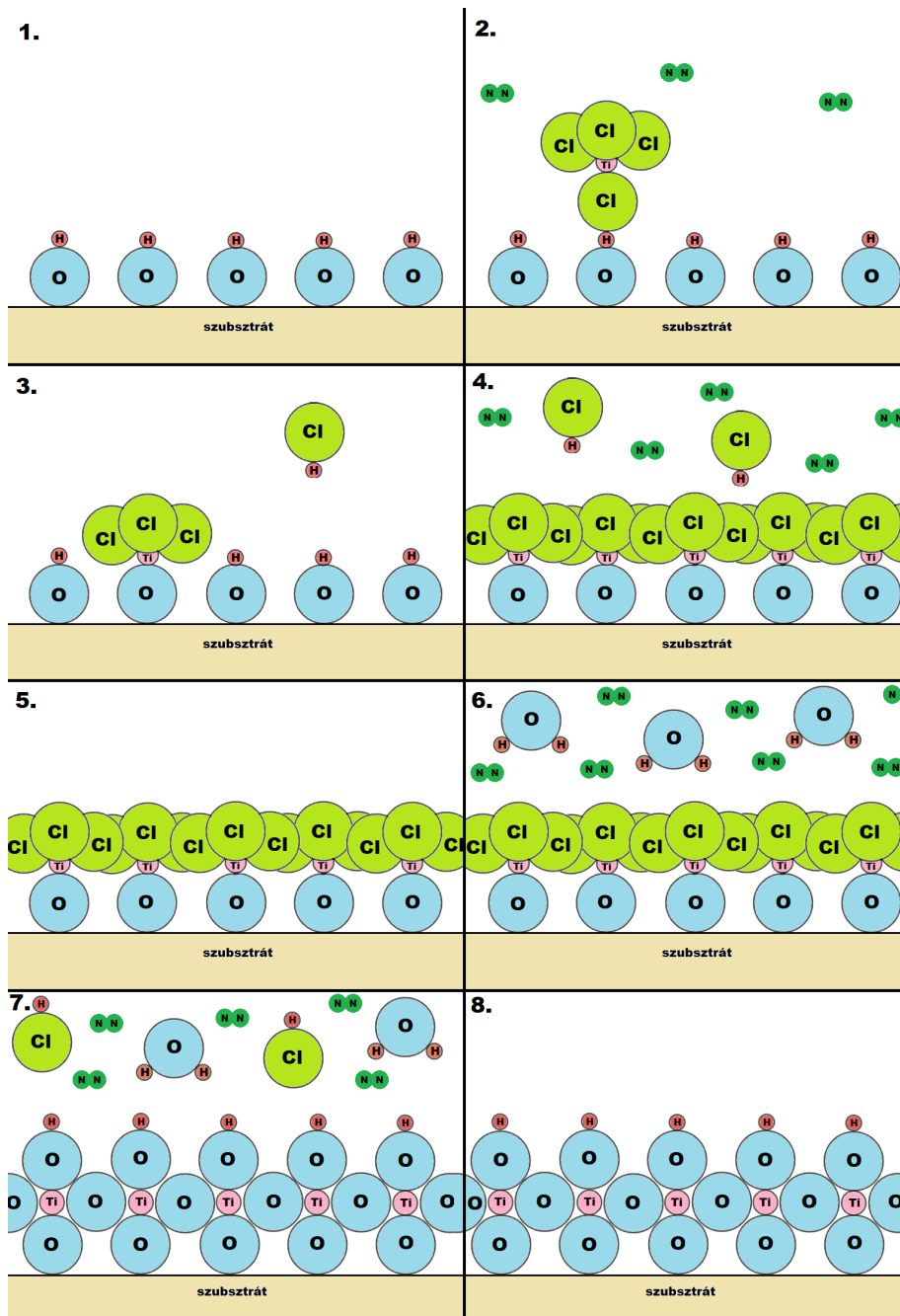
A következő bekezdésben egy tipikus termikus ALD ciklust fogok bemutatni az titán-dioxid esetében. Ma már számos prekursor anyag áll rendelkezésre, hogy ALD eljárással titán-dioxid réteget állítsunk elő, de a leggyakrabban titán-tetraklorid ($TiCl_4$) és víz segítségével történik a folyamat, melynek ALD ciklusa a következőképpen épül fel: Az első lépésben a $TiCl_4$ -t injektáljuk a reakciókamrába, ami a felületen lévő funkciós csoportokkal (általában hidroxil csoportok) reagál (3.4 ábra 1., 2. kép), és ennek eredményeképpen a prekursor anyagból az egyik klór helyet cserél a felületen lévő funkciós csoport egyik hidrogén atomjával (3.4 ábra 3. kép), így $TiCl_3$ kötődik be. A reakció során sósav (HCl) keletkezik. Ezt a lépést a következő reakcióegyenlet írja le, ahol (s) a szilárd, míg (g) gőz fázist jelöli.



A prekursor telítésig reagál a felületen, majd vivőgáz segítségével eltávolítjuk a reakciókamrából a felesleges prekursor anyagot, illetve a keletkezett sósav gázt, kitisztítva így a kamrát (3.4 ábra 4., 5. kép). A következő lépés során vizet juttatunk a kamrába, ami reakcióba lép a felületen lévő $TiCl_3$ csoporttal és a klór helyére hidroxil-csoportok lépnek be. Ezt a lépést a következő reakcióegyenlettel írhatjuk le valamint 3.4 ábra 6., 7. képe illusztrálja.



A folyamat során ismételten sósav keletkezik, majd utolsó lépésként ismét átöblítjük vivőgázzal a reakciókamrát. Ezt a ciklust addig ismételtjük amíg el nem érjük a kívánt rétegvastagságot.

3.4. Ábra TiO₂ ALD ciklusának sematikus rajza

Plazma-segített ALD

A felületi kémiai reakciókhoz szükséges energia termikus ALD esetén a reaktorkamra és a minta néhány száz °C fűtésével érhető el. Van azonban olyan minták (pl. polimerek), amelyek esetében a termikus ALD nem alkalmazható a reakciókhoz szükséges magas hőmérséklet miatt. Ilyen esetekben a szükséges energiát más úton kell elérnünk. Egyik lehetséges módszer lehet a plazma segített ALD (Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition = PE-ALD), ahol a reakciókhoz szükséges energiát rádiófrekvenciás plazmagerjesztés segítségével érik el. Ha a termikus gyártás során használt víz prekursor helyett oxigén forrásként például oxigén plazmát használunk a leválasztási hőmérsékletet akár szobahőmérsékletre is csökkenthetjük.

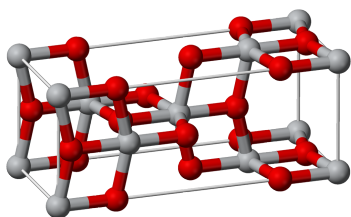
Attól függően, hogy a PE-ALD folyamat alatt a minta felülete közvetlenül érintkezik-e a plazmával, vagy attól távolabb helyezkedik el, két különböző gyártási módot különböztetünk meg: *direct* és *remote* PE-ALD.

A DE-ATOMKI közös laboratórium egy BENEQ TFS-200 ALD készülékkel rendelkezik, amely termikus és plazma segített gyártást (*direct* és *remote* módban) egyaránt lehetővé tesz. Jelenleg három féle fém-oxid (Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO) valamint ezek keveréke állítható elő. A doktori munkám során TiO_2 illetve Al_2O_3 és TiO_2 keverékből álló 5-7 nm vastag rétegekkel vontam be a porózus arany nanorészecskéket. Mivel a PGN már alacsony hőmérsékleten (350°C) sem stabilak termikusan [9, 78], ezért az említett rétegeket PE-ALD módszerrel választottam le 45°C-on.

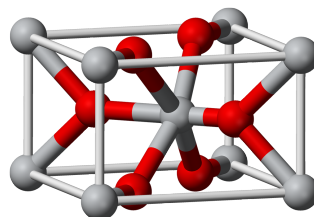
A leválasztás minden esetben 45°C hőmérsékleten történt. A rétegek előállításánál a kamra nyomás ~ 7 mbar, a reaktor nyomás pedig ~ 1 mbar volt. Az Al_2O_3 réteg gyártásánál egy ciklus 0.45 s TMA, 3 s nitrogénes átöblítés, 6 s oxigén plazma 50 W-n és 3 s nitrogén átöblítés

lépéseiből áll. A növekedési sebesség az Al_2O_3 rétegnél 0.2 nm/ciklus volt, így 25 ciklus szükséges 5 nm réteg leválasztásához.

A TiO_2 réteg esetében 0.6 s TiCl_4 pulzus, 3.5 s nitrogénes átöblítés, majd 10 s oxigén plazma 50 W-n és végül 3.5 s nitrogénes átöblítés követett. A TiO_2 réteg növekedési sebességét 0.07 nm/ciklus nak mértük, így 100 ciklus esetén 7 nm réteget választottunk le. A leválasztási sebességmérés a 3.1 fejezetben ismertett porlasztási sebességméréshez hasonlóan történt.



3.5. Ábra Az elemi cella illusztrációja a TiO_2 anatóz fázisa esetén.



3.6. Ábra Az elemi cella illusztrációja a TiO_2 rutil fázisa esetén.

Mivel a TiO_2 réteggel bevont porózus arany nanorészecskék termikus stabilitását 350°C - 900°C között vizsgáltuk, így fontos megjegyeznem a következőt. A PE-ALD eljárás alacsony hőmérsékletű gyártási lehetőségének köszönhetően a TiO_2 réteg a leválasztás után amorf. Azonban hőkezelve a réteget levegőn a TiO_2 fázisátalakulása figyelhető meg és ennek következtében a kezdetben amorf réteg először tetragonális anatóz, majd magasabb hőmérsékleten ($\sim 700^\circ\text{C}$) rutil fázissá alakul át. Ezt azért fontos kiemelni, mert ezen allotróp fázisátalakulások jelentős hatással lesznek a részecskék termikus stabilitására is. A 3.5 ábra a TiO_2 elemi celláját illusztrálja a tetragonális anatóz, míg a 3.6 ábra a tetragonális rutil fázisban.

3.3. Elektronmikroszkópos vizsgálatok és mintaelőkészítés

Ahhoz, hogy nyomon tudjuk követni a nanoszerkezetű anyagok morfológiáját és annak változásait, olyan berendezésekre van szükségünk, amelyek nanométer tartományban képesek feltérképezni az adott anyagot. Ilyen berendezések az elektronmikroszkópok.

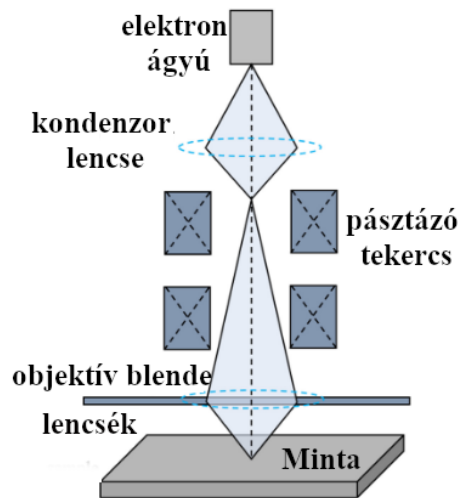
Doktori munkám során különböző elektronmikroszkópokat használtunk a nanorészecskék vizsgálatához, így pásztázó elektronmikroszkópokat és transzmissziós elektronmikroszkópot. Néhány esetben szükség volt a minták keresztmetszeti vizsgálatára és/vagy transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálathoz alkalmas minta preparálására is. Ezekben az esetekben fókuszált ionnyalábbal (Focused Ion Beam = FIB) történő megmunkálást alkalmaztunk. Az elektronmikroszkópia illetve a fókuszált ionnyalábbal történő mintakészítés alapjait ismertetem ezen fejezetben.

3.3.1. Elektronmikroszkópia

Pásztázó elektronmikroszkópia

A pásztázó elektronmikroszkópban (Scanning Electron Microscope = SEM) a minta felületének egy darabját egy jól fókuszált elektronnyaláb pásztázza pontról pontra. A besugárzó elektronnyaláb és a minta anyaga közti kölcsönhatás során keletkező jeleket detektáljuk és egy monitoron jelenítjük meg. A 3.7 ábrán látható egy konvencionális pásztázó elektronmikroszkóp sematikus rajza. Az elektronokat az elektronágyúban állítják elő, melynek fő alkotórésze az anód és az elektronokat emittáló katód, amely lehet termikus W, LaB₆, CeB₆ vagy téremissziós.

Az elektronágyúban jön létre az ún. első fókuszolt, amit az elektromágneses lencséből álló lencserendszer a minta felületére kicsinyít. A mintát ezzel a kis méretű (≤ 1 nm) folttal pásztázza végig a berendezés. A katód megfelelő működéséhez és ahhoz, hogy az elektronok eljussanak a mintáig vákuumra van szükség, így a berendezés részét képezik a vákuumszivattyúk és vákuummérők. Az elektronnyaláb és a minta kölcsönhatásában keletkező jeleket detektálására különböző detektorokat használunk, melyeket a vákuumrendszerben helyeznek el.



3.7. Ábra A SEM felépítése [79]

A mintának azt a térfogatát, ahol ezek a jelek keletkeznek kölcsönhatási, azt a térfogatrészt pedig, ahonnan a jeleket detektáljuk, információs térfogatnak nevezük. A SEM képalkotásának elsődleges jeleit a szekunder elektronok szolgáltatják. Ezek az elektronok rugalmatlan ütközések során keletkeznek és átlagosan néhány eV energiával rendelkeznek, így körülbelül 5-10 nm mélységből érkeznek, ezért elsősorban topográfiai információt szolgáltatnak a mintáról. Detektálásukra Everhart-Thornley detektorokat használnak.

A visszaszórt elektronok rugalmas ütközések során keletkeznek és hozamuk a rendszám növekedésével monoton növekszik, így ezek a jelek topográfiai információ mellett kémiai információt is hordoznak, a képalkotás során rendszám-kontrasztot is látunk. A kölcsönhatás során

végbemenő rugalmatlan ütközésekben keletkező karakterisztikus röntgensugárzást detektálva a minta elemösszetételét is meghatározhatjuk. Az ehhez alkalmazott detektorokban az energia diszperzív (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy = EDS) illetve a hullámhossz diszperzív (Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy = WDS) eljárásokat használják erre a célra.

Az optikai vizsgálatokhoz a porózus arany nanorészecskéket zafír hordozón készítettem el. A zafír hordozó elektromosan szigetelő így a pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatokat nehezítette, viszont alacsony gyorsítófeszültség és kis munkatávolság használatával nagyfelbontású képeket tudtam készíteni még szigetelő minták esetében is a fentebb leírtak alapján.

A konvencionális elektronmikroszkópia esetében 5-30 kV gyorsítófeszültség használatával történik a képalkotás. A pásztázó elektronmikroszkópia egy speciális területe az alacsonyfeszültségű pásztázó elektronmikroszkópia, amikor is 0,2-5 kV közötti gyorsítófeszültséget használnak a vizsgálat során. Az elektronnyaláb átmérője a minta felületén korlátot szab a potenciálisan elérhető felbontásnak, így ha nagyfelbontású képet szeretnénk alkotni, akkor nagyon kis (~ nanométer alatti) nyalábátmérőt kell használnunk. Ehhez téremissziós-pásztázó elektronmikroszkópot (Field Emission Scanning Electron Microscope = FESEM) használnak. A nagyobb felbontás egyrészt köszönhető annak, hogy a téremissziós katódok fényességük szempontjából felülmúlják a termikus elektronforrásokat, másrészt annak, hogy az elektronágyúból kilépő elektronok első fókuszfoltjának mérete töredéke a termikus források első foltméretének, azaz a lencserendszernek ezt a kisebb foltot kell a minta felületére kicsinyíteni. Fontos megjegyezni, hogy alacsony gyorsítófeszültségű vizsgálatok esetében a minta legfelső rétegéről kapunk információt, hiszen a kis gyorsítófeszültségnek köszönhetően az

elektronok úthossza a mintában 10-100 nm körül mozog. 1 kV-s gyorsítófeszültség esetében a nyalábátmérő akár 1 nm-re is csökkenthető, így jobb laterális felbontás is elérhető. A nyaláb átmérőjét az alkalmazott katód mellett azonban az elektromágneses lencsék hibái is befolyásolják. A lencsehibák egy része függ a gyorsítófeszültségtől, nagyobb gyorsítófeszültségen kisebbek így az alacsony gyorsítófeszültségű vizsgálatok során a lencsehibák rontják a berendezés felbontását.

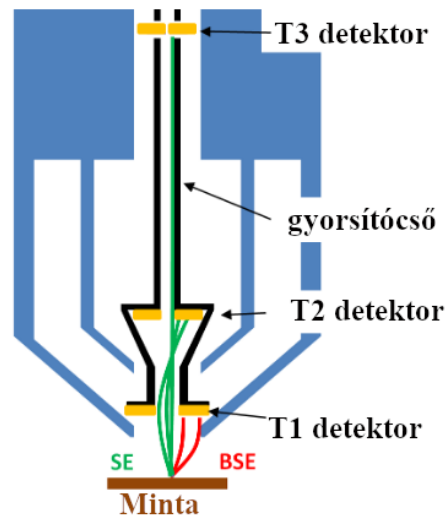
A felbontást, vagyis az információs térfogat méretét, két tényező befolyásolja. Egyrészt kis nyalábátmérőre van szükség, másrészt, hogy a mintát érő elektronok ne jussanak túl mélyre. Az elsőt nagy, a másodikat kis gyorsítófeszültség alkalmazásával lehet elérni.

A fenti ellentmondás kiküszöbölésére, a pásztázó elektronmikroszkópokban egy speciális gyorsítócsövet alkalmaznak, amely 5 kV alatti gyorsítófeszültség használata esetén lép működésbe. Tegyük fel például, hogy a katód és az anód közé 1 kV gyorsítófeszültséget kapcsolunk. Ekkor a lencserendszerbe 1 kV-ra gyorsított elektronok lépnek be. Itt azonban a beépített gyorsítócső még 8 kV feszültséggel tovább gyorsítja az elektronokat, vagyis azok a lencserendszeren ezzel a nagy energiával haladnak, csökkentve a lencsehibákat.

A lencserendszer végére a 9 kV-tal érző elektronokat egy elektrosztatikus lencse lassítja vissza 1 kV energiára. Az elektrosztatikus lencse terének köszönhetően a mintából kilépő szekunder és visszaszórt elektronok visszajutnak az elektronoptikai oszlopba, ahol úgynevezett *in-lens* detektorokat helyeznek el mind a szekunder, mind a visszaszórt elektronok detektálására (lásd 3.8 ábrát).

Doktori munkám során Hitachi S-4300 hideg téremissziós katóddal felszerelt pásztázó elektronmikroszkópot, valamint ThermoFisher Scientific Scios 2 típusú Schottky-katóddal rendelkező FIB-SEM berendezést használtam.

A hideg téremissziós katóddal felszerelt SEM berendezés esetében a nagyfelbontású és nagy nagyítású képek készítéséhez kis munkatávolságot (~ 5 mm) és 1-2 kV gyorsítófeszültséget, valamint a Trinity in lens detektorrendszer felszerelt [80] Schottky-katóddal rendelkező mikroszkópot használtam az alacsony feszültségű nagyfelbontású SE illetve BSE képek készítéséhez. Érdeemes megjegyezni, hogy az utóbbi berendezés alkalmas pásztázó transzmissziós (STEM) képek készítésére is.

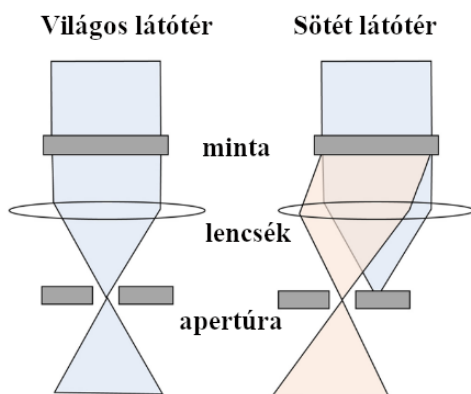


3.8. Ábra A FIB-SEM berendezés trinity detektorrendszere. A tanszéki berendezés T1 és T2 detektorokkal rendelkezik, amelyek nagyfelbontású BSE és SE képek készítését teszik lehetővé alacsony gyorsítófeszültség használata mellett.

Transzmissziós elektronmikroszkópia

Az elektronmikroszkópia másik fontos berendezése a transzmissziós elektronmikroszkóp (Transmission Electron Microscope = TEM), melyben 100 - 400 kV energiájú elektronnyalábot használnak a képkalkotáshoz. Ebben a berendezésben az elektronnyaláb áthatol a mintán és a

lencserendszer által alkotott képet egy fluoreszcens ernyőn fogják fel. A keletkező kép, amely akár atomi felbontású (nm alatti) is lehet. Az objektív lencse képsíkját az ernyőre képezve képet, a lencse hátsó fókusz síkját leképezve diffrakciós képet kapunk a mintáról. Amennyiben az elhajlás nélküli elektronnyalábot használjuk a képalkotáshoz világos, ha egy elhajlást szenvedett elektronnyalábot akkor sötét látóterű képalkotásról beszélünk (3.9 ábra). Sötét látóteres képalkotás során a nagy szögben szóródó elektronokkal úgynevezett HAADF (High-angle annular dark-field) képet alkothatunk.



3.9. Ábra A TEM képalkotása sematikusán: világos és sötét látótér [79]

addig a diffrakciós mód esetében az objektív lencse hátsó fókusz síkjának a leképezését használjuk, így megjelenítve az adott anyagra jellemző diffrakciós mintázatot.

Ma már gyakran használnak pásztázó transzmissziós elektronmikroszkópiát (Scanning Transmission Electron Microscopy = STEM).

A HAADF képalkotás során használt elektronok általában 5° -nál nagyobb szögben szóródnak (Rutherford-szórás), a rendszámkontrasztot a különböző területek közötti intenzitáskülönbség tükrözi, ugyanis HAADF képek intenzitása $\sim Z^{1.7}$, ahol Z az adott elem rendszáma [81]. A TEM esetében lehetőség van szerkezeti vizsgálatra is, ha az TEM-et diffrakciós üzemmódban használjuk. Míg az objektív lencse képsíkjának leképezése nagyított képet eredményez (képi üzemmód),

Ilyenkor a vékony mintát pásztázza a fókuszált elektronnyaláb. A mintán áthaladó nyaláb és a minta kölcsönhatásában keletkező jeleket a SEM-nél alkalmazott detektorokkal detektálják és a képalkotás is ugyanazon elv alapján történik. Az ilyen komplex berendezésekkel a mintáról még több információ gyűjthető.

Fontos megjegyezni, hogy ideális, ha a minta vastagsága 100 nm és 300 nm közé esik (atomi feloldáshoz viszont még ennél is vékonyabb kb. 5-20 nm vastag lamellát preparálnak), hogy az az elektronnyaláb számára átlátható legyen. A minták vékonyítása többféle módszerrel történhet, így például mechanikus vékonyítást követő ionsugaras vékonyítással vagy akár fókuszált ionnyalábbal történő vékonyítással is.

Doktori munkám során JEOL-2000 FX-II transzmissziós elektronmikroszkópot használtunk.

3.3.2. Fókuszált ionnyalábbal felszerelt pásztázó elektronmikroszkópia

A FIB és SEM rendszerek külön-külön is használható berendezések. Mind az elektronnyaláb, mind az ionnyaláb segítségével alkothatunk képet, viszont a FIB lehetőséget ad a minták mikro- és nano skálán történő megmunkálására is. A FIB esetében (általában) gallium ionokból fókuszálunk nyalábot, ami a SEM-hez hasonlóan végigpásztázza a minta felszínét és ezen ionok rugalmatlan ütközések során átadják energiájukat a minta atomjainak. Azonban a gallium ionok tömege jóval nagyobb az elektronokénál, így képesek atomokat is kiszakítani a mintából, porlasztják az adott anyagot.

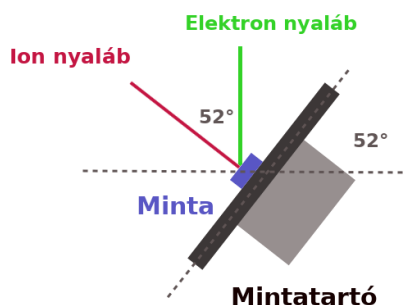
Ez azt is jelenti, hogy az ionnyalábbal történő képalkotás során minden egyes pásztázás alatt roncsoljuk a mintát, ami sokszor igen nagy hátrány, viszont egy jól fókuszált ionnyalábbal megfelelő gyorsítófeszül-

ség és áramérték megválasztása mellett mikro- és nanoszinten tudjuk módosítani az adott mintát.

A SEM és FIB rendszerek integrálása óriási előrelépés volt, hiszen az ionnyalábbal történő megmunkálás nyomon követhető vált az elektronnyaláb segítségével. Napjainkban számos elrendezés létezik a FIB-SEM berendezések esetében, de a legtöbb konfigurációban a két optikai oszlop egymáshoz képest 52° szöget zár be, ennek megfelelően a mintatartót 52° -ba döntjük, amikor az ionnyalábbal a minta megmunkálása történik, ezzel biztosítva azt, hogy az ionnyaláb merőlegesen essen a mintára miközben az elektronnyalábbal nyomon követjük a megmunkálás folyamatát. (Lásd 3.10 ábra!)

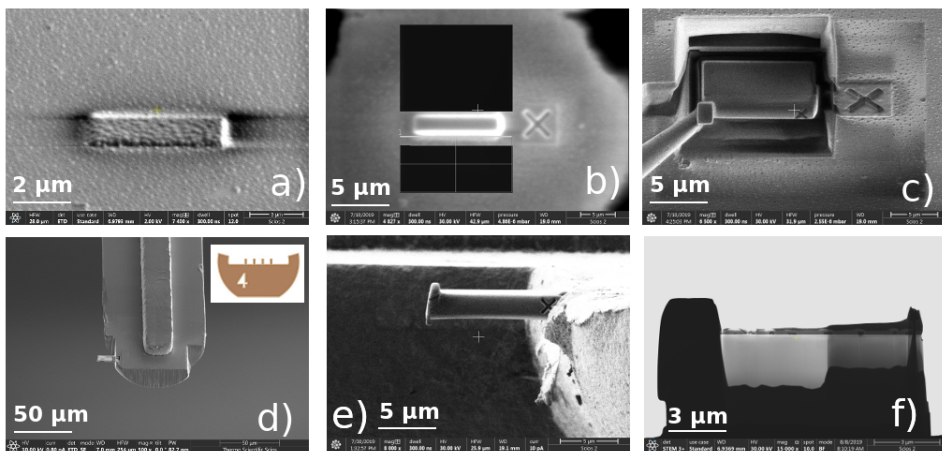
Az, hogy az ionnyalábbal okozott változások megfigyelhetők az elektronnyalábbal, számos felhasználást tesz lehetővé, pl. minták gyors keresztmetszeti vizsgálatát, TEM minta preparálását vagy akár nanostruktúrák leválasztását. A FIB-SEM berendezések általában gáz injektáló rendszerrel (Gas Injection System = GIS) felszereltek, amely különböző prekursor anyag beáramlását biztosítja a minta felületére. Ezek a prekursor anyagok mind az ion-, mind az elektronnyaláb hatására

bomlanak, így különböző anyagokat tudunk leválasztani a felületre. Ez amiatt fontos, mert a számunkra érdekes és vizsgálni kívánt területet egy vékony réteggel boríthatjuk, ami védelmet biztosít a mintáknak



3.10. Ábra Az ionnyaláb és az elektronnyaláb helyzete ionnyalábbal történő megmunkálás során.

az ionnyalábbal történő megmunkálás során. A leválasztott anyagok általában (Pt, W, C) elektromosan vezetők is, így a minta lokális vezetőképességét is megnövelhetjük ezáltal. Fontos megjegyezni, hogy ezek a prekursor anyagok eltérő sebességgel választhatóak le attól függően, hogy az elektron- vagy az ionnyalábot használjuk. A leválasztás kb. 100-szor gyorsabb az ionnyalábbal történő leválasztás (Ion Beam Induced Deposition = IBID) során, mint az elektronnyalábbal történő leválasztás (Electron Beam Induced Deposition = EBID) esetén.



3.11. Ábra a) Elektronnyalábbal történő Pt védőréteg leválasztása b) Árok marása a Pt réteggel ellátott terület előtt és után c) A mikromanipulátorra rögzített lamella d) A speciális TEM rácshoz rögzített lamella SEM képe e) A speciális TEM rácshoz rögzített lamella FIB képe f) A lamella az ionnyalábbal történő vékonyítás után

A STEM/TEM esetében nagyon vékony (néhány száz nanométer vastag), az elektronok számára átlátszó mintákat, úgy nevezett lamellákat vizsgálunk, melyek preparálása igazi kihívást jelentő feladat. A FIB-SEM berendezések rendkívül alkalmasak tömbi anyagokból történő vékony lamellák készítésére. A lamella készítés folyamata a következő:

A vizsgálandó területre kb. 300 nm vastag Pt védőréteget választunk le elektronnyalábbal, majd kb. 1 μm vastag Pt védőréteget ionnyaláb segítségével (3.11 (a) ábra). Ezután két kb. 10-20 μm széles és mély árkot marunk ionnyalábbal a Pt réteggel borított terület elé és mögé (3.11 (b) ábra), illetve a mintát 0 fokba döntve a lamellát részlegesen körbevágjuk. Mielőtt a lamellát teljesen elválasztanánk a mintától egy mikromanipulátor tűjéhez "ragasztjuk" néhány μm vastag Pt réteggel. Ezután már a lamellát teljesen elválaszthatjuk a mintától és a mikromanipulátor segítségével egy speciális TEM rácshoz mozgatjuk (3.11 (c), (d), ábra). Ezután a lamellát újabb Pt-leválasztással a rácshoz erősítjük (3.11 (d), (e), ábra). Az utolsó lépésben az ionnyaláb segítségével, csökkenő nyalábáramot használva vékonyítani kezdjük a lamellát, egészen addig, amíg az az elektronnyaláb számára átlátható nem lesz (3.11 (f), ábra).

Doktori munkám során ThermoFisher Scientific Scios 2 típusú fókuszált ionnyalábbal felszerelt pásztázó elektronmikroszkópot használtunk.

3.4. Optikai tulajdonságok vizsgálata

3.4.1. Elnyelési spektroszkópia

A porózus arany nanorészecskék optikai tulajdonságait elnyelési spektrumokkal szokás jellemezni, ezért munkám során a részecskék extinkciós spektrumait vizsgáltam.

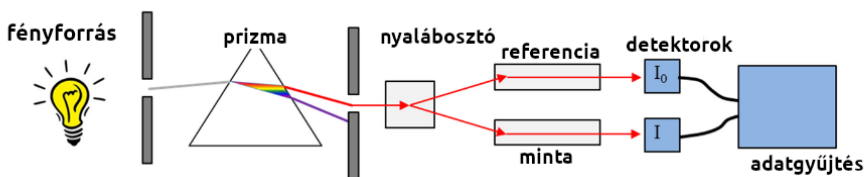
Egy általános elnyelési spektroszkópiai mérés esetében a transzmittancia segítségével tudjuk megmondani azt, hogy a megvilágító fény hányad része jutott át a mintán.

Mérve a referencián illetve a mintán áthaladt fény intenzitását könnyen megkaphatjuk a transzmittanciát:

$$T = \frac{I}{I_0}. \quad (3.2)$$

Ebből a transzmittancia értékből definíció szerint az extinkciót a következőképpen kapjuk:

$$k = -\log \frac{I}{I_0}. \quad (3.3)$$



3.12. Ábra Elnyelési spektroszkópiai mérés általános összeállítása

Egy tipikus mérési elrendezés látható a 3.12 ábrán. Attól függően, hogy milyen típusú fényforrást (deutérium vagy wolfrám lámpa) használunk széles hullámhossz-tartományon mérhetjük egy minta elnyelési

spektrumát, egészen az ultraibolya tartománytól (Ultraviolet = UV) a láthatón keresztül a közeli infravörös tartományáig (Near Infrared = NIR).

Az arany nanorészecskék optikai tulajdonságait extinkciós spektrumuk segítségével szokás jellemezni. A porózus arany nanorészecskék optikai tulajdonságainak vizsgálatához SHIMADZU UV-vis-NIR 3600 kétutas spektrofotométert használtam, amely 350 nm - 2000 nm közötti elnyelési spektrumok mérését tette lehetővé. A mérések során a hordozóval megegyező, zafír hordozót alkalmaztam referenciaként.

3.4.2. Dinamikus fényszórás mérés

A porózus arany nanorészecskéket a hordozóról leoldva vizes oldatba is vittük. Ennek részleteit a 4.5 szakaszban fogom ismertetni.

Részecskék kolloid oldatban történő vizsgálatánál egy általános módszer a dinamikus fényszórás (Dynamic Light Scattering = DLS) mérés (van, ahol egybeírják a fényszórásmérést, de külön is szokták), mely a kolloid oldatban megtalálható részecskék méretének meghatározására alkalmas eljárás. A mérési módszer a gömb alakú nanorészecskék folyadékban történő viszkozus áramlásán alapszik. A részecskék a folyadékban véletlenszerűen bolyonganak, Brown-mozgást végeznek. A DLS esetében egy meghatározott szögben beeső lézerefénnyel világítják meg a részecskéket tartalmazó folyadékot. A mérés során detektált intenzitás-fluktuációkból, autokorrelációs függvények segítségével, megadható a részecskék bolyongási diffúziós együtthatója. Ha ismerjük a részecskéket körülvevő közeg viszkozitását, akkor a Stokes-Einstein egyenlet segítségével kiszámítható a részecskék mérete.

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta R_H}, \quad (3.4)$$

ahol k a Boltzman faktor, T a hőmérséklet valamint η a viszkozitás.

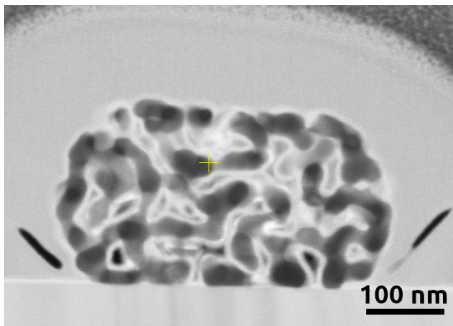
A valóságban azonban a részecskék sugara eltérő lehet, ezért nem egy sugarat ad ezen számítás, hanem egy sugár-eloszlást. Ehhez hozzájárul még az is, hogy a részecskék mozgásuk során a körülöttük lévő folyadékból "magukkal ragadnak" egy vékony réteget is, ami szintén áramlik a részecskével. Ezt a sugarat hidrodinamikai sugárnak nevezük, ami nagyobb, mint például egy mikroszkópos felvétel alapján kalkulált sugár. Továbbá, a DLS - mint a legtöbb intenzitásmérésen alapuló technika - R_H^6 -nal súlyoz, ami a nagyobb részecskék dominanciáját erősíti az eloszlásban. Ezenkívül, mivel nem tökéletesen gömb alakú részecskékről van szó, ezért a hidrodinamikai sugár még inkább eltérhet a részecskék klasszikus értelemben vett sugarától.

A dinamikus fényszórás kísérleteket Malvern zetasizer Nano ZS berendezéssel 632.8 nm He-Ne lézerral 173° beesési szögben végeztük. Minden mérésnél 1.5 ml térfogattal, 10 mm úthosszal rendelkező egyszerhasználatos polisztirol küvettát használtunk. A DLS mérések során 10-15 elemzést végeztünk 10 s-ig, 3 ismétléssel. A mérések 25°C hőmérsékleten történtek. A mérési adatokat Zetasizer szoftver segítségével gyűjtöttük össze és részecske méreteloszlási görbéket közvetlenül a beépített CONTIN algoritmus segítségével az autokorrelációs függvényekből kaptuk.

4. fejezet

Eredmények és értelmezésük

4.1. TiO_2 réteggel bevont porózus arany nanorészecskék termikus stabilitása



4.1. Ábra TPGN keresztmetszeti STEM-HAADF felvétele FIB-es preparálás után.

a szakirodalomból, hogy ezen nyitott pórusos szerkezettel rendelkező arany nanorészecskék legnagyobb hátránya az, hogy termikusan már

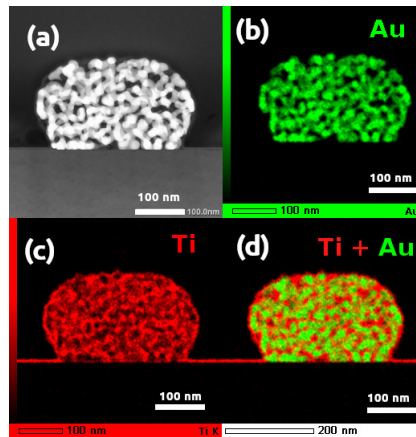
A fejezetben a TiO_2 réteggel bevont porózus arany nanorészecskék (TiO_2 coated porous gold nanoparticles = TPGN) termikus stabilitására vonatkozó eredményeimet ismertetem.

A porózus arany nanorészecskék különleges helyet foglalnak el a nanotechnológia területén, többek között átjárható, 3D-s szerkezetük, valamint kiemelkedő optikai tulajdonságaik miatt. Ismert

alacsony hőmérsékleten rövid idő alatt (350°C 1 óra) elvesztik 3D-s szerkezetüket, tömör arany részecskékké válnak. Kosinova és munkatársai megmutatták, hogy egy néhány nanométer vastag Al_2O_3 réteg a részecskéknél mind a morfológiai, mind az optikai tulajdonságait képes megtartani magas hőmérsékletű (900°C) hőkezelések esetén is [10]. Célunk az volt, hogy TiO_2 réteggel vonjuk be a porózus részecskéket és vizsgáljuk ezen részecskék termikus stabilitását 350°C - 900°C hőmérséklet-tartományon. A TiO_2 számos kedvező tulajdonsága miatt (fotokatalitikus aktivitása, antibakteriális hatása, optikai tulajdonságai) került a kutatásunk fókuszába.

A 3.1 fejezetben ismertetett dewetting-dealloying eljárások segítségével Si/SiO_2 valamint az optikai vizsgálatokhoz alkalmas, zafír hordozókon porózus arany nanorészecskéket hoztam létre, melyet 7 nm vastag TiO_2 réteggel borítottam az atomi rétegleválasztás módszerének segítségével.

A részecskék átmérőjét SEM felvételek alapján NI Vision szoftver segítségével határoztuk meg és átlagosan ~ 300 nm találtuk.



4.2. Ábra FIB berendezéssel preparált 350°C 1 órában át levegőn történő hőkezelés után TPGN minta **(a)** világos látóterű STEM felvétele és **(b)**, **(c)**, **(d)** elemeloszlási térkép EDS mérés alapján.

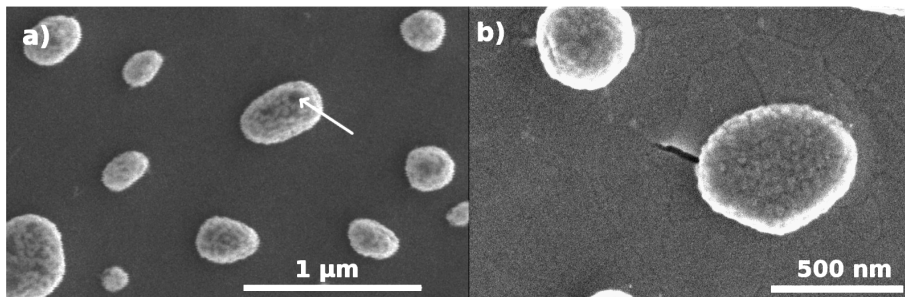
A mintákat 350°C-900°C hőmérséklet-tartományon 30 percig, majd ismételten 30 percig (= 60 perc) hőkezelttem levegőn. A morfológiai változásokat pásztázó elektronmikroszkóppal követtem, az optikai vizsgálatokat pedig 350 nm-2000 nm hullámhossz-tartományon végeztem kétutas spektrofotométer segítségével. Néhány minta esetében fókuszált ionnyalábbal keresztvékonyított metszetet készítettünk és transzmissziós elektronmikroszkóppal is megvizsgáltuk a nanorészecskék szerkezetét.

Ezekben az esetekben a minta preparálás a 3.3.2 alfejezetben ismertetett módon történt.

A 4.2 ábra 350°C hőmérsékleten 1 órán keresztül levegőn hőkezelt, 7 nm TiO₂ réteggel borított porózus arany nanorészecske STEM felvételét, illetve EDS vizsgálatának eredményét szemlélteti. Az elektronmikroszkópos vizsgálatok után megállapítottuk, hogy 350°C hőmérsékleten történő hőkezelés esetén a morfológiai tulajdonságok nem változnak, a szerkezet változatlan marad a bevonás utáni állapothoz képest.

A 4.2 (b), (c) és (d) ábrája az arany és a titán elemeloszlását mutatják. Fontos kiemelnem, hogy a TiO₂ réteg a hőkezelés után is folytonosan vonja be a 3D szerkezettel rendelkező részecske külső és belső (pórusok) felületét is. Megfigyelhető, hogy a 7 nm vastag oxid réteg a hordozót is egyenletesen és folytonosan borítja a hőkezelés után is (lásd 4.2 (c) ábra).

A szerkezet ~600°C hőmérsékletig nem változik jelentősen, viszont 600°C felett sötét és világos területek jelennek meg a SEM felvételeken a részecskék felületén (lásd 4.3 (a) ábra.). Az EDS vizsgálatok megerősítettek, hogy a világos részek aranyban gazdag területek, míg a sötét részek nem tartalmaznak aranyat. 750°C hőmérsékleten történő 1 órás hőkezelés esetében már a porózus szerkezet teljesen eltűnik, mely 4.3 (b) ábrán látható. Szembetűnő az is, hogy a TiO₂ réteg sem marad

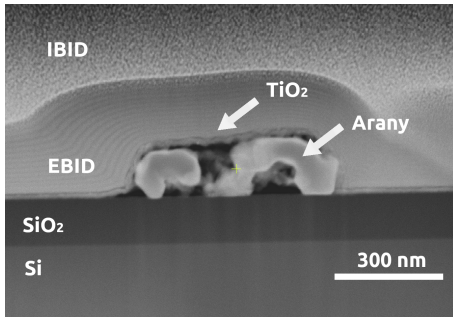


4.3. Ábra (a) 750°C hőmérsékleten 1 órán át levegőn hőkezelt TPGN SEM felvétele. A részecskék felületén sötét és világos területek jelentek meg a SEM felvételeken, melyek az arany diffúzióját jelzik. A sötét területek nem tartalmaznak aranyat; egy ilyen területet mutat a fehér nyíl. **(b)** 750°C hőmérsékleten 1 órán át levegőn hőkezelt TPGN SEM felvétele. A hőkezelés után teljesen eltűnt a részecske porózus szerkezete.

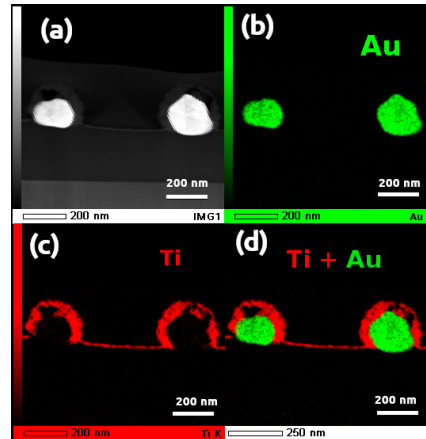
folytonos, a hőkezelés hatására fragmentálódik.

A 4.4 ábra 700°C hőmérsékleten 1 órán át levegőn hőkezelt minta fókuszált ionnyalábbal történő keresztvékonyítása utáni STEM-HAADF felvételét mutatja. Jól látható, hogy az eredeti porózus szerkezet a hőkezelés hatására kezd eltűnni, mindemellett a bevonó réteg vastagsága ezen a hőmérsékleten még változatlan marad.

A 4.5 ábra képei 900°C hőmérsékleten 1 órán át levegőn hőkezelt két nanorészecske fókuszált ionnyalábbal történő keresztvékonyítása utáni, világos látóterű STEM felvételét, illetve az elemeloszlási vizsgálat eredményeit mutatják. Megfigyelhető, hogy a részecske eredeti porózus szerkezete teljesen eltűnt, tömör arany nanorészecskék jelentek meg (4.5 (b) ábra), míg a részecskét körülvevő folytonos TiO_2 réteg a kezdeti 7 nm helyett ~50 nm vastaggá és fragmentálttá vált (4.5 (c) ábra, és 4.3 (b) ábra) valamint egy mag-héj szerkezetű TiO_2 -tömör arany nanorészecske szerkezet alakult ki (4.5 (d) ábra).



4.4. Ábra FIB berendezéssel keresztvékonyított, 700°C hőmérsékleten 1 órán át levegőn hőkezelt minta STEM-HAADF felvétele. Jól látható, hogy a hőkezelés eredményeként a porózus szerkezet kezd eltűnni.

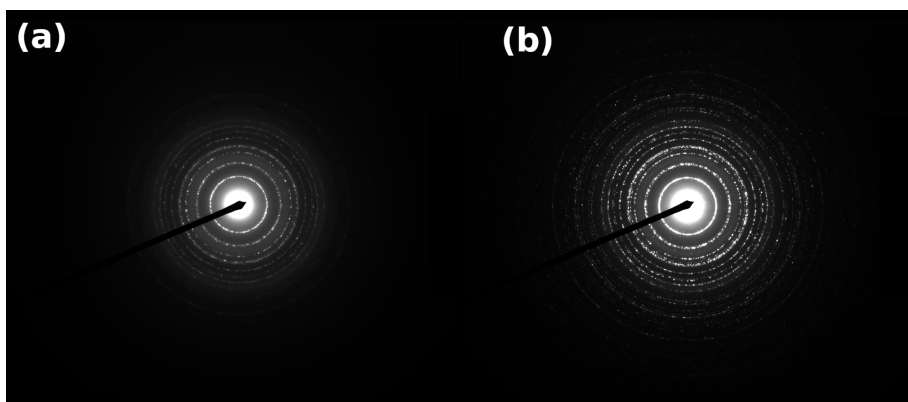


4.5. Ábra (a) 900°C hőmérsékleten 1 órán át levegőn hőkezelt minták világos látóterű keresztmetszeti STEM felvétele, (b),(c) és (d) ugyanezen minta elemeloszlási térképe EDS mérés alapján.

A kísérleti eredményeink alapján a morfológiai változásokat 3 tartományra tudjuk osztani:

1. *Alacsony hőmérsékletű hőkezelési tartomány (350°C-600°C)* : ezen a tartományon nem tapasztaltunk változást a részecskék morfológiai tulajdonságaiban; a részecskék termikusan stabilak. A kezdetben amorf TiO₂ réteg anatóz fázissá kezd átalakulni.
2. *Átalakulási tartomány (600°C-800°C)*: az arany lassú diffúziója megkezdődik, sötét és világos részek jelennek meg a SEM felvételeken a részecskék felületén. Ezen a tartományon megkezdődik a TiO₂ réteg anatóz fázisból rutil fázissá alakulása.
3. *Magas hőmérsékletű hőkezelési tartomány(800°C-900°C)*: A porózus nanorészecskék szerkezete teljesen eltűnik és helyette tömör

arany nanorészecskék jelennek meg, melyet egy vastagabb (~50 nm) és fragmentált TiO_2 réteg borít. Ezen a hőmérsékleti tartományon a TiO_2 anatáz fázisból rutil fázisba alakul át, amely térfogatváltozással (lásd 3.5 és 3.6 ábrák az anatáz és rutil TiO_2 elemi celláiról.) és törésmutatójának megváltozásával is jár.

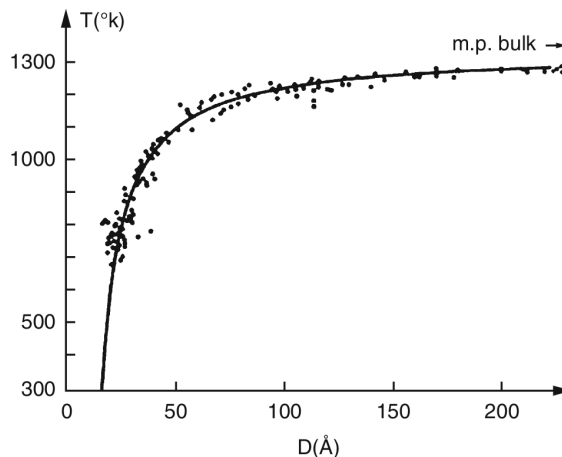


4.6. Ábra (a) Polikristályos anatáz és **(b)** polikristályos rutil határolt területű diffrakciós képe

A TiO_2 bevonat fázisátalakulását TEM diffrakciós vizsgálatokkal követtük nyomon, melyhez amorf szénhártyával borított TEM rácstra ~20 nm vastag amorf TiO_2 réteget választottunk le atomi rétegleválasztás módszerével. Ezt a mintát először 650°C , majd 900°C hőmérsékleten 1 órán keresztül levegőn hőkezeltünk, majd szerkezetüket eletron-diffrakcióval határoztuk meg. A 4.6 (a) ábra a 650°C hőkezelés után a polikristályos anatáz határolt területű (SAD = Selected Area Diffraction) eletron-diffrakciós képét mutatja, míg az ábra (b) része már a magasabb hőmérsékletű hőkezelés után a rutil SAD eletron-diffrakciós képét, mely alátámasztja a magas hőmérsékleten bekövetkező fázisátalakulást.

Ezen eredményeink alapján úgy gondoljuk, hogy a morfológiai változásokat két tényező befolyásolja jelentősen. Az első a TiO₂ fázisátalakulása a vizsgált hőmérsékleti tartományon.

Azonban a TiO₂ olvadáspontja 1846°C - ami kétszer nagyobb, mint a kísérleteink során alkalmazott maximális hőkezelési hőmérséklet - így nyilvánvaló, hogy a TiO₂ diffúziója nem lehet elég gyors ahhoz, hogy magyarázza a ~50 nm vastagra növekedett TiO₂ réteg és a tömör arany nanorészecskék megjelenését. A második, a kísérleteket befolyásolható jelenség lehet az a tény, hogy az arany nanorészecskék méretének csökkenésekor olvadáspontjuk is jelentősen csökken [82–84]. Ez a szakirodalomban jól ismert jelenség, mely a porózus arany nanorészecskék 7-10 nm vastag ligamendumai miatt magyarázhatja az arany felületre kerülését.



4.7. Ábra Az arany olvadáspontja a részecskeméret függvényében. Megfigyelhető, hogy csökkenő részecskeméret esetén a tömör arany esetén ismert olvadáspont jelentősen csökken [82].

Irodalmi adatok alapján (lásd 4.7 ábra) tudjuk, hogy a 7-10 nm ligamendum méret esetén az arany olvadáspontja csupán 100°C fokkal

magasabb, mint a kísérleteinkben használt maximális hőkezelési hőmérséklet (900°C). Továbbá az arany felületi diffúziója is igen jelentős ($\sim 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$) a vizsgált tartományon [84]. Ezek alapján azt gondoljuk, hogy az alacsony és magas hőmérsékleten történő hőkezelések során (a fenti felsorolás 1. és 3. pontja) a következő átalakulás történik: az arany olvadáspontjához közeli hőkezelési hőmérsékleten, gyors felületi diffúziójának köszönhetően, az arany atomok tömör nanogömböt formálnak, és ezáltal az allotróp fázisátalakulás során fragmentálódott rutil lemezeket a tömör részecske felületére nyomják. Ezen eredményeink alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a folyamat hajtóereje a TiO_2/Au határfelület minimalizálása. Fontos azonban kiemelni, hogy elengedhetetlen feltétel az, hogy a TiO_2 réteg rutil fázisban és ezáltal fragmentált formában vegye körül a nanorészecskét.

A fejezet összefoglalása

A TiO_2 réteggel bevont porózus arany nanorészecskék termikus stabilitását és morfológiai változásait vizsgáltam 350°C - 900°C hőmérséklet-tartományon. Ehhez az atomi rétegleválasztás módszerének segítségével 7 nm TiO_2 réteggel vontam be a 3D-s szerkezettel rendelkező porózus arany nanorészecskéket, majd a bevont részecskéket 350°C - 900°C hőmérséklet-tartományon 1 órán keresztül levegőn hőkezelttem.

Megállapítottam, hogy a 7 nm vastag TiO_2 réteg $\sim 800^{\circ}\text{C}$ hőmérsékletig képes megőrizni a részecskék termikus stabilitását. A részecskék morfológiai vizsgálata alapján a vizsgált hőmérséklettartományt három tartományra oszthatjuk. Eszerint, 600°C hőmérsékletig a részecskék szerkezete a bevonás utáni állapottal megegyező, ezt a tartományt alacsony hőmérsékletű hőkezelési tartománynak nevezzük. 600°C feletti hőkezelések után a részecskéken világos és sötét területek jelennek meg a SEM felvételeken, amely az arany lassú diffúzióját jelzik, illetve

megkezdődik a TiO₂ réteg anatáz fázisból rutil fázissá történő allotróp fázisátalakulása, ez az átalakulási tartomány. 800°C hőmérséklet felett az eredetileg porózus szerkezet teljesen eltűnik, helyette tömör nanorészecskék jelennek meg, amelyet mintegy ~50 nm vastag TiO₂ bevonat borít. Ez a morfológiai változás a TiO₂ allotróp fázisátalakulásának és az arany ligamendumok - a tömbi aranyhoz viszonyított - alacsonyabb olvadáspontjának következménye. Megmutattam, hogy az adott hőmérsékleti tartományon a kezdetben amorf TiO₂ először tetragonális anatázzá, majd 800°C felett tetragonális rutillá alakul. Emellett a vizsgált hőkezelési tartományon az arany felületi diffúziója igen gyors, így ennek eredményeképpen az arany atomok diffundálnak és tömör arany nanorészecskék jönnek létre, miközben a tömör részecske felszínére nyomják a fragmentált réteg rutil lemezeit. A folyamat hajtóereje a TiO₂/Au határfelület minimalizálása, ehhez viszont elengedhetetlen feltétel, hogy a TiO₂ réteg rutil fázisban és ezáltal fragmentált formában vegye körül a nanorészecskét.

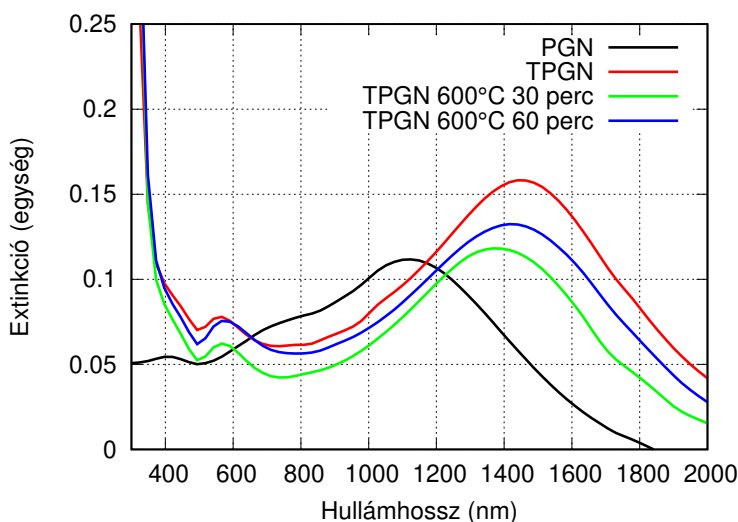
4.2. TiO_2 réteggel bevont porózus arany nanorészecskék optikai tulajdonságainak vizsgálata

A következő fejezetben a TiO_2 réteggel bevont porózus arany nanorészecskék optikai tulajdonságait, valamint ezek 350°C - 900°C hőkezelési tartományon bekövetkező változásait mutatom be.

Ahogy azt a 2.2 fejezetben ismertettem a nanorészecskék optikai válaszát rendkívül sok tényező befolyásolhatja, így például a részecskék mérete, alakja, eloszlása, a részecskéket körülvevő közeg, stb. [8]. Amikor TiO_2 réteggel vonjuk be a porózus nanorészecskét, akkor az azokat körülvevő közeg törésmutatója jelentősen megváltozik, hiszen a levegő (~ 1) helyett a ~ 2.3 törésmutatójú TiO_2 veszi körül [85]. A bevonás előtt majd a bevonás után spektrofotométer segítségével mértem a részecskék optikai elnyelési spektrumát $350\text{ nm} - 2000\text{ nm}$ hullámhossztartományon.

A minták extinkciós spektrumát a hőkezelések után is mértük és összehasonlítottuk a bevonás, valamint a hőkezelés előtt mért spektrumokkal.

A 7 nm TiO_2 réteggel történő bevonás hatására a részecskék spektrumában legdominánsabb dipól plazmoncsúcs minden esetben $\sim 400\text{ nm}$ -omérettel tolódott a hosszabb hullámhossz-tartomány felé, amely összhangban van a Mie-elmélettel jószolt eredményekkel. Az irodalom szerint Al_2O_3 bevonó réteg hatására ez az eltolódás $\sim 100\text{-}150\text{ nm}$ szintén a vörös irányba. A TiO_2 réteg törésmutatója jóval nagyobb (~ 2.3), mint az Al_2O_3 rétegé (~ 1.6), emiatt az eltolódás is jelentősebb [85].

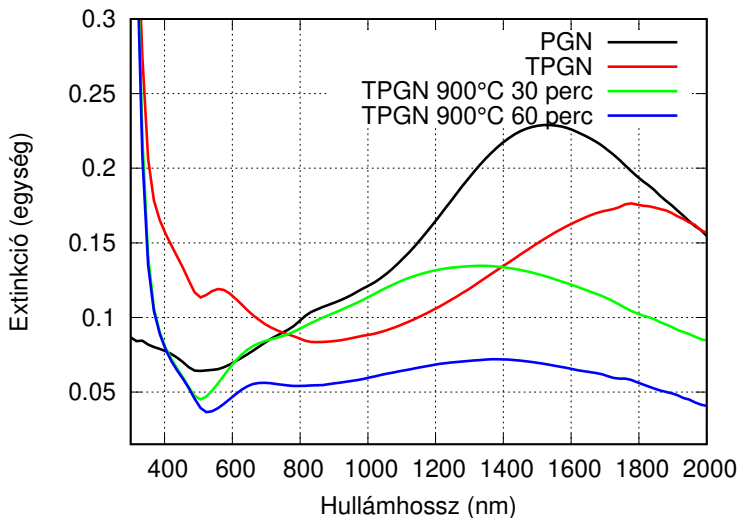


4.8. Ábra PGN és TPGN elnyelési spektrumai: a fekete vonal a bevonás előtti (PGN), a piros vonal a bevonás utáni, a zöld és a kék vonalak pedig 600°C hőmérsékleten 30 percig és 60 percig történő hőkezelések után mért spektrumokat mutat.

600°C hőkezelési hőmérsékletig nem tapasztaltunk változást a részecskék elnyelési spektrumában, a hőkezelés után a dipól plazmoncsúcs pozíciója a bevonás utáni állapottal megegyező.

600°C hőmérséklet felett már változást tapasztalunk az elnyelési spektrumban. A 4.8 ábra a 600°C hőmérsékleten hőkezelt TPGN elnyelési spektrumait ábrázolja. Az ábra fekete vonala a porózus arany nanorészecskék extinkciós spektrumát mutatja a bevonás előtt, majd a bevonás utáni állapotot az ábra piros vonala jelzi. Jól látható az a ~400 nm eltolódás a dipól plazmoncsúcs pozíciójában a hosszabb hullámhossz-tartomány felé, amelyet a TiO₂ réteggel történő bevonás eredményez (Ld. fekete és piros vonalak!). Az ábra zöld és kék vonalai pedig a 30 percig majd a 60 percig, 600°C hőmérsékleten levegőn történő hőkezelések hatását szemlélteti. A dipól plazmoncsúcs pozíciójá-

ban enyhe eltolódás figyelhető meg a rövidebb hullámhosszak felé, míg a spektrum látható hullámhossz-tartományában megjelenő kvadrupól plazmoncsúcs enyhén a hosszabb hullámhossz-tartomány felé tolódik.

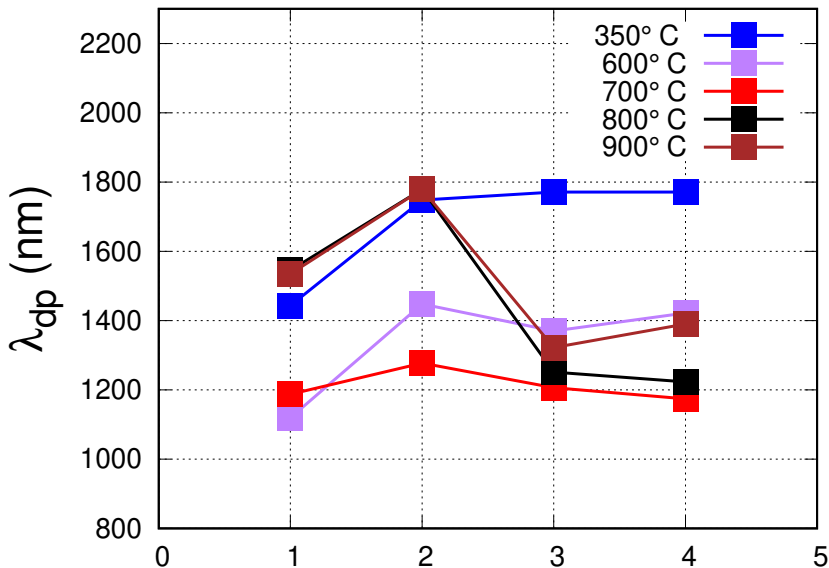


4.9. Ábra PGN és TPGN extinkciós spektrumai: a fekete vonal a részecskék elnyelési spektruma bevonás előtt (PGN), majd a piros a bevonás után. A zöld és kék vonalak pedig 30 illetve 60 percig 900° hőmérsékleten történő hőkezelések hatását szemléltetik.

A 4.9 ábra a 900°C hőmérsékleten hőkezelt minta elnyelési spektrumait mutatja. Hasonlóan a 4.8 ábrához, a fekete vonal szintén a bevonás előtti spektrumot mutatja, míg a piros a bevonás utáni állapotot. A bevonás hatása ismét ~400 nm eltolódás a dipól plazmoncsúcs pozíciójában a hosszabb hullámhossz-tartomány felé. A 900°C-s hőkezelés hatása már 30 perc után egy jelentős (~500 nm) eltolódást eredményez a kék irányba a dipól plazmoncsúcs pozíciójában, míg a kvadrupól plazmoncsúcs szintén jelentősen (~100 nm), de a vörös irány felé tolódik.

A 4.10 összefoglaló ábra a dipól plazmoncsúcs pozíciójának változását mutatja be a minták 4 különböző állapotában különböző hőkezelési

hőmérsékletek esetében. A részecskék különböző állapotait a következőképp jelöltem: 1 - a bevonás előtt állapot (PGN), 2 - a bevonás utáni állapot (TPGN), 3, 4 - 30, illetve 60 perces hőkezelések utáni állapot.



4.10. Ábra TPGN dipól plazmoncsúcs pozíciójának változása a minták 4 különböző állapotában, különböző hőkezelési hőmérsékletek esetében. 1 - a bevonás előtti állapot (PGN), 2 - a bevonás utáni állapot (TPGN), 3, 4 - 30, illetve 60 perces hőkezelések utáni állapot.

Az összefoglaló ábrán jól látható, hogy a 350°C hőmérsékleten hőkezelt minta esetében nincs változás (4.10 ábra kék vonala): A bevonás hatására ~400 nm eltolódás figyelhető meg a hosszabb hullámhosszak irányába a dipól plazmoncsúcs pozíciójában (1 és 2 állapot összehasonlítása), mely a hőkezelések hatására sem változik meg ezen a hőmérsékleten (2 állapot hasonlítása a 3,4 állapothoz).

600°C és 700°C hőmérsékleteken történő hőkezelt minták esetében a bevonás hatása a korábbiakkal megegyező, viszont a hőkezelés

hatására enyhe eltolódás (2 állapot összehasonlítása a 3, 4 állapottal) figyelhető meg a rövidebb hullámhossz-tartomány felé (4.10 ábra lila és piros vonalai).

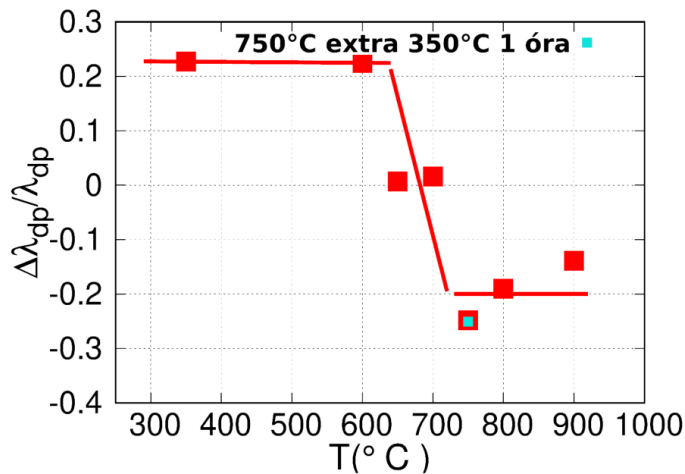
800°C feletti hőkezelések esetében a hőkezelések eredménye egy rendkívül jelentős (~500 nm) eltolódás a kék irány felé (fekete és barna vonalak 2 állapotát hasonlítjuk össze a 3,4 állapottal.)

A részecskék optikai tulajdonságainak változását a hőkezelések hatására - hasonlóan és összhangban a termikus stabilitás vizsgálatnál tapasztaltakkal - 3 csoportba tudjuk besorolni:

1. *Alacsony hőmérsékletű hőkezelési tartomány (350°C-600°C):* Ezen a tartományon nem tapasztalunk változásokat a TiO₂ borított pórusos arany nanorészecskék elnyelési spektrumaiban.
2. *Átalakulási tartomány (600°C-800°C):* Ezen a tartományon már megfigyeltünk enyhe változásokat az extinkciós spektrumokban. A dipól plazmoncsúcs pozíciója a hőkezelések hatására enyhén a kék irány felé tolódott, míg a kvadrupól csúcs esetében enyhe vörös irányú eltolódást figyeltünk meg.
3. *Magas hőmérsékletű hőkezelési tartomány (800°C-900°C):* A hőkezelés hatására a részecskék elnyelési spektrumában rendkívül jelentős eltolódás (~500 nm) eltolódás figyelhető meg a rövidebb hullámhossz-tartomány felé, míg a kvadrupól plazmoncsúcs pozíciója ~100 nm-rel tolódik a vörös irány felé.

A 4.11 és 4.12 ábrák mutatják a dipól és kvadrupól plazmoncsúcsok relatív változását mutatja a hőkezelési hőmérséklet függvényében.

A dipól plazmoncsúcsot szemléltető 4.11 ábra esetében a változásokat mindig a plazmoncsúcs bevonás előtti állapotához viszonyítottuk, így az ábra a következőképp értelmezhető. Az alacsony hőmérsékletű hőkezelések tartományán a bevonás után megfigyelt eltolódás a

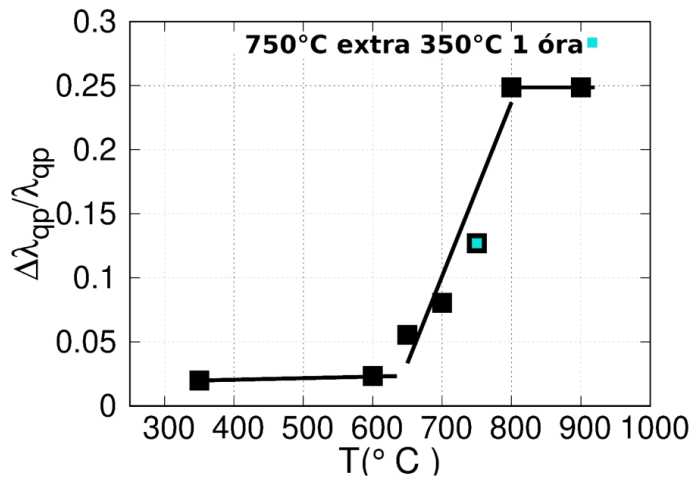


4.11. Ábra TPGN dipól plazmoncsúcsának relatív változása a hőkezelési hőmérséklet függvényében. A kék pont a 750°C hőmérsékleten hőkezelt minta újbóli, alacsony hőmérsékleten (350°C) történő hőkezelésének eredményét szemlélteti mindkét ábrán.

hosszabb hullámhosszak felé tovább már nem változik, ezért a relatív eltolódás a kezdeti állapothoz képest pozitív. Az átalakulási tartomány esetében a plazmoncsúcs a hőkezelések hatására elkezdi a rövidebb hullámhosszak felé tolni, így a csúcs relatív eltolódása kezdetben csökken, majd negatívvá válik. A magas hőmérsékletű hőkezelések tartományában a kezdeti állapothoz képest a dipólcsúcs a rövidebb hullámhossz-tartomány felé tolódott, így a relatív változása negatív lesz.

A kvadrupól plazmoncsúcs esetében az átalakulási szakaszon jelentős eltolódás figyelhető meg a vörös irány felé, ami pozitív relatív eltolódást eredményez, azonban ez az eltolódás a magas hőmérsékletű hőkezelések tartományában már nem nő tovább (4.12 ábra.)

Ezekből az eredményekből az következik, hogy a hőkezelések segítségével folytonosan hangolhatjuk a részecskék elnyelési spektrumait a hosszabb hullámhossz-tartomány felől a rövidebb hullámhossz-



4.12. Ábra TPGN kvadrupól plazmoncsúcsának relatív változása a hőkezelési hőmérséklet függvényében. A kék pont a 750°C hőmérsékleten hőkezelt minta újbóli, alacsony hőmérsékleten (350°C) történő hőkezelésének eredményét szemlélteti mindkét ábrán.

tartomány felé. Kíváncsiak voltunk arra, hogy a már hőkezelt részecskék, a hangolás után megőrzik-e tulajdonságaikat újbóli, alacsony hőmérsékleten történő hőkezelés esetében, ezért 350°C hőmérsékleten 60 percig levegőn újra hőkezeltük a már korábban 750°C hőmérsékleten hőkezelt mintát. A 4.11 és 4.12 ábrákon látható kék pontok szemléltetik, hogy az újbóli alacsony hőmérsékletű hőkezelés hatására sem a dipól (4.11 ábra kék pont), sem a kvadrupól (4.12 ábra kék pont) plazmoncsúcs pozíciója nem változott.

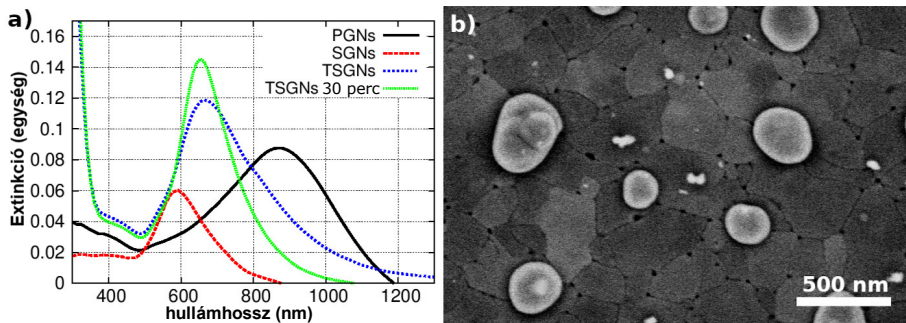
A hőkezelés hatására bekövetkező optikai változások összhangban vannak az előző 4.1 fejezetben ismertetett, a részecskék termikus stabilitására vonatkozó eredményeinkkel, melyet a 4.1 táblázatban foglalok össze.

4.1. Táblázat A TPGN morfológiai és optikai tulajdonságainak összefoglaló táblázata

Hőkezelési tartomány	Morfológia	Optikai tulajdonságok
Alacsony hőmérsékletű hőkezelések tartománya 350°C-600°C	Nincs változás	Nincs változás
Átalakulási tartomány 600°C-800°C	Sötét és világos tartományok megjelenése a részecskék felületén a SEM felvételeken	Enyhe eltolódás a kék irány felé a dipól plazmoncsúcs pozíciójában, és eltolódás a vörös irányba a kvadrupól csúcs esetén
Magas hőmérsékletű hőkezelések tartománya 800°C-900°C	Eltűnik a porózus szerkezet, tömör arany nanorészecskék jelennek meg melyet ~ 50 nm TiO ₂ réteg borít	A dipól plazmoncsúcs jelentősen (~500 nm) a kék irány felé tolódik.

A táblázat utolsó sorának ellenőrzésére egy mesterségesen előállított 50 nm TiO₂/tömör arany nanorészecske (TSGN) mag-héj szerkezetet hoztunk létre, majd 30 percig 900°C hőmérsékleten levegőn hőkezeltük, azért, hogy az ugyanilyen körülmények között hőkezelt porózus párjával összehasonlítsuk. Ehhez először porózus arany nanorészecskéket hoztam létre a zafír hordozó felületén, majd 500°C hőmérsékleten 30 percig hőkezelttem ezeket a részecskéket, hogy az arany gyors felületi diffúziója miatt újból tömör nanorészecskévé (SGN) váljanak.

A 4.13 (a) ábra fekete vonala a porózus, míg a vörös vonala a tömör arany nanorészecskék elnyelési spektrumait mutatják. Látható, hogy a porózus nanorészecskék spektrumában az infravörös tartományban megjelenő dipól plazmoncsúcs a hőkezelés hatására a látható tartományba tolódik. Ezután 50 nm TiO_2 réteget választottunk le atomi rétegleválasztás módszerével, majd 900°C hőmérsékleten levegőn hőkezeltük a mag-héj szerkezetet. Megfigyelhető, hogy a bevonás hatására enyhén a hosszabb hullámhossz-tartomány felé tolódott a plazmoncsúcs (4.13 (a) ábra kék vonala), azonban további hőkezelések hatására pozíciója jelentősen nem változik (4.13 (a) ábra zöld vonala).

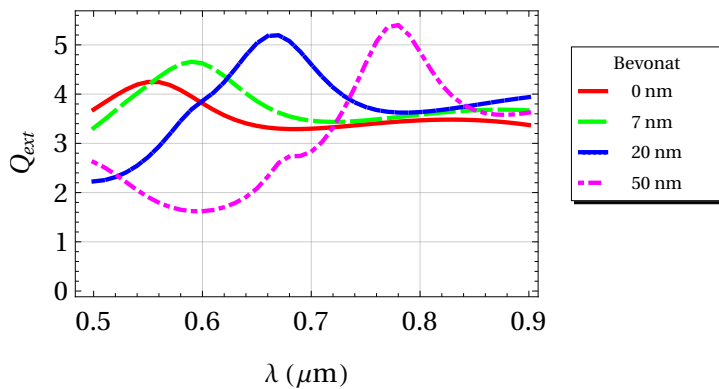


4.13. Ábra (a) Porózus és tömör nanorészecskék elnyelési spektrumai 50 nm TiO_2 réteggel történő bevonás és hőkezelés után. **(b)** 50 nm TiO_2 réteggel bevont tömör arany nanorészecskék SEM felvétele 900°C hőmérsékleten 30 percig történt hőkezelés után.

A 4.13 (b) ábra a mesterségesen előállított 900°C hőmérsékleten 30 percig hőkezelt minta SEM felvétele, ahol jól látható, hogy az 50 nm TiO_2 réteg a hőkezelés hatására fragmentálódott.

A kísérleti eredményeket modellszámítással is alátámasztottam. A Mie-elmélet matematikai modellezésével számos munka foglalkozik. Egyik ezek közül a *Modern introduction of Surface Plasmons - Theory, Mathematica Modeling, and Applications* könyv, melyben a szer-

zók *Wolfram Mathematica* kódokat is elérhetővé tettek nanorészecskék Mie-elmélettel számolt optikai válaszárol [86]. A *Mathematica* kódban tömör arany nanorészecskék elnyelési spektrumát szimulálták különböző törésmutatójú közegek esetében. A kódokat úgy módosítottam, hogy tömör részecskéket különböző vastagságú, rutil fázisú TiO₂ törésmutatójú közeg vegye körül - ahogy azt a hőkezelés utáni állapotban feltételeztük.



4.14. Ábra *Wolfram Mathematica* szofver segítségével készített illusztráció a tömör arany nanorészecskék elnyelési spektrumáról a TiO₂ bevonó réteg vastagságának függvényében.

A 4.14 ábrán jól látható, hogy a tömör részecskék esetében bevonat nélkül a dipól plazmoncsúcs pozíciója a látható tartományban található (lásd 4.14 ábra piros vonala). 7 nm vastag bevonó réteg hatására a csúcs pozíciója enyhén a vörös irányba tolódik, míg 50 nm bevonó réteg esetében jelentős eltolódás figyelhető meg a plazmon csúcs pozíciójában. A szimuláció jó egyezést mutat a 4.13 (a) ábrán bemutatott kísérleti eredményeinkkel.

Ezen eredmények alapján kijelenthetjük, hogy a TiO₂ réteggel bevont porózus arany nanorészecskék optikai tulajdonságai a morfológia

változtatásával kontrollálhatóan hangolhatóak; az optikai tulajdonságok változása a morfológiai változások közvetlen következményei.

A fejezet összefoglalása

Vizsgáltam a TiO_2 réteggel bevont arany nanorészecskék optikai tulajdonságait, illetve 350°C - 900°C hőmérséklet-tartományon történő hőkezelések hatására bekövetkező változását.

Megmutattam, hogy az atomi rétegleválasztás módszerével bevont porózus arany nanorészecskék optikai válasza jelentősen megváltozik a bevonás hatására. Egy 7 nm vastag TiO_2 réteg eredményeként a spektrumban legjelentősebb dipól plazmoncsúcs pozíciója ~ 400 nm-t tolódik a hosszabb hullámhossz-tartomány felé, amely körülbelül négyszer nagyobb változást jelent a szakirodalom által ismert Al_2O_3 réteggel bevont porózus arany nanorészecskék esetében tapasztaltakkal. Ez a jelentős eltolódás a részecskéket körülvevő közeg törésmutatójának megváltozása miatt lép fel. Mivel a TiO_2 réteg törésmutatója ~ 2.2 jóval nagyobb mint a levegő (~ 1), vagy akár az Al_2O_3 réteg törésmutatója (~ 1.6), így sokkal nagyobb változást is okoz a részecskék optikai elnyelési spektrumában, amely összhangban áll a Mie-elmélettel jóslottakkal.

Megállapítottam, hogy a hőkezelés hatására bekövetkező morfológiai változások összefüggenek az optikai elnyelési spektrumban történő változásokkal. 800°C hőmérséklet felett a dipól plazmoncsúcs jelentősen eltolódik a rövidebb hullámhossz-tartomány felé, amely a morfológiai változások következménye. Mesterségesen előállítottam ~ 50 nm TiO_2 réteggel bevont tömör nanorészecskéket, majd mértem elnyelési spektrumukat. Azt találtam, hogy ezen mesterségesen létrehozott részecskék spektruma közel azonos a 900°C hőmérsékleten hőkezelt TiO_2 réteggel bevonatolt porózus arany nanorészecskék spektrumával.

Ez azt jelenti, hogy a porózus arany nanorészecskék optikai válasza a

hőkezelés hatására bekövetkező morfológiai változtatás következtében folytonosan hangolható.

Bemutattam azt is, hogy a magas hőmérsékleten hőkezelt porózus arany nanorészecskék további 350°C hőmérsékleten 1 órán át történő hőkezelése nem változtatja meg az optikai extinkciós spektrumát a részecskéknek; a hangolás után a részecskék mind optikailag, mind termikusan stabilak maradnak alacsony hőmérsékleten történő hőkezelés esetén.

4.3. Porózus arany nanorészecskék optikai tulajdonságainak hangolása kevert fém-oxid rétegekkel

Ebben a fejezetben a porózus arany nanorészecskék optikai tulajdonságainak kevert fém-oxid réteggel történő hangolását mutatom be.

Jól ismert tény, hogy a nanorészecskék optikai válaszát számos tényező befolyásolja, így például a részecskék mérete, eloszlása, az azokat körülvevő közeg, stb. [8]. Ismert az is, hogy a részecskeméret növekedésével a részecskék dipól plazmoncsúcsának pozíciója a vörös tartomány felé tolható.

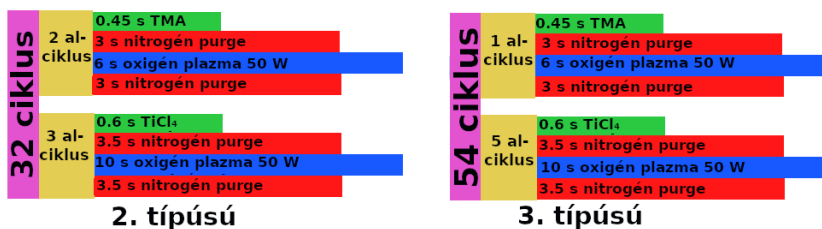
Célunk az volt, hogy a részecskeméretet nem változtatva, csupán a részecskéket bevonó réteggel az optikai tulajdonságaikat folytonosan hangoljuk. A módszer nagy előnye, hogy bevonó réteg segítségével kontrollálhatóan és reprodukálhatóan tudjuk folytonosan finomhangolni a részecskék elnyelési spektrumát.

Porózus arany nanorészecskéket $200 \text{ nm} \pm 50 \text{ nm}$ átmérővel és $\sim 10\text{-}20 \text{ nm}$ pórus mérettel a 3.1 fejezetben ismertetett módon állítottunk elő Si/SiO₂ valamint zafír hordozókon. A részecskék méretét és porozitását NI Vision szoftverrel határoztuk meg SEM/STEM felvételek alapján. A porózus nanorészecskéket előállításuk után 5-7 nm vastag fém-oxid rétegekkel vontuk be plazma-segített atomi rétegleválasztás módszerével. Négy különböző típusú mintát készítettünk: Az 1. típusú minta esetében a bevonó réteg tiszta Al₂O₃, a 2. típusú réteg 35% TiO₂ és 65% Al₂O₃ keveréke, a 3. típusú réteg 65% TiO₂ és 35% Al₂O₃ keveréke és a 4. típusú réteg tiszta TiO₂.

4.2. Táblázat A különböző típusú bevonó rétegek pontos összetétele

Típus	Al ₂ O ₃ tartalom	TiO ₂ tartalom
1.típusú	100 %	0%
2.típusú	65 %	35%
3.típusú	35 %	65%
4.típusú	0%	100%

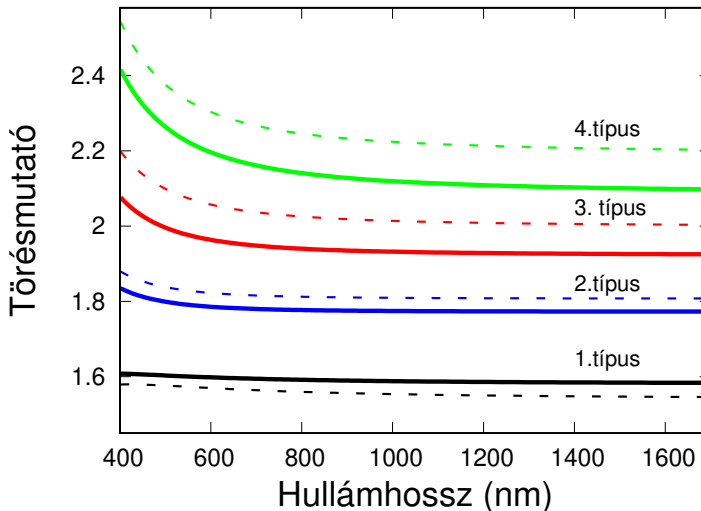
A bevonó réteget plazma segített atomi rétegleválasztás módszerével választottuk le a minták felszínére. Az 1. és 4.típusú bevonó rétegeket a 3.2 fejezetben ismertetett receptek segítségével hoztuk létre. A kevert rétegek esetében a megfelelő arány eléréséhez új recepteket konstruáltunk, melyek paramétereit a 4.15 ábra és a 4.2 táblázat szemlélteti.



4.15. Ábra A kevert réteg előállításánál használt ALD recepteket összefoglaló táblázat

A 4.16 ábra mutatja a 4 különböző típusú bevonó réteg törésmutatóját 400 nm - 1700 nm hullámhossz-tartományon. A folytonos vonalak a különböző típusú bevonó rétegek leválasztás utáni (még hőkezelés nélküli), míg a szaggatott vonalak 650°C hőmérsékleten levegőn 1 órán át történő hőkezelés utáni törésmutatóját mutatják. A rétegek

törésmutatóinak mérése ellipszométerrel (Woollam M-2000DI) történt, mely azért volt szükséges, mert ismert korábbi eredményeinkből és az irodalomból [87–89], hogy a TiO_2 fázisátalakuláson megy keresztül a vizsgált hőmérsékleti tartományon, ami jelentős változást eredményez törésmutatójában is. A leválasztás után a TiO_2 réteg amorf köszönhetően annak, hogy alacsony (45°C) hőmérsékleten választottuk le a rétegeket. A kezdetben amorf TiO_2 először anatázzá, majd $\sim 700^\circ\text{C}$ felett rutillá alakul. Ezt transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálataink is megerősítették, melyet a 4.1 fejezetben ismertettem.

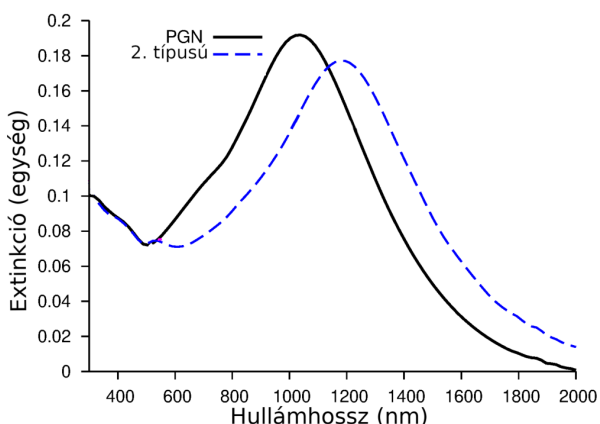


4.16. Ábra A bevonó rétegek törésmutatója hőkezeletlen (folytonos vonalak), 650°C -n egy órán keresztül hőkezelt (szaggatott vonalak) bevonó rétegek esetében.

Jól látható, hogy a hőkezelés hatására az 1. típusú tiszta Al_2O_3 (4.16 ábra fekete folytonos és szaggatott vonala) valamint a kevesebb TiO_2 -t tartalmazó 2. típusú (4.16 ábra kék folytonos és szaggatott vonala) rétegek esetében a törésmutató nem változik jelentősen a vizsgált hullámhossz-tartományon. Azonban a 3. típusú magasabb TiO_2 tartal-

lomú (4.16 ábra piros folytonos és szaggatott vonala) illetve a 4.típusú tiszta TiO_2 (4.16 ábra zöld folytonos és szaggatott vonal) rétegek esetében a törésmutató jelentősen változik, amelyet a TiO_2 fázisátalakulása okoz.

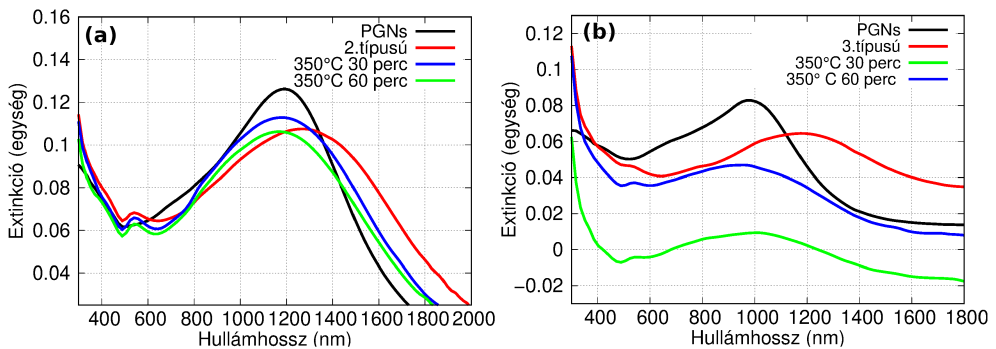
A 4.17 ábra a 2.típusú réteggel bevont PGN elnyelési spektrumát mutatja. Megfigyelhető, hogy a PGN dipól plazmoncsúcsa bevonás előtt (4.17 ábra fekete vonala) ~ 1050 nm-nél található, ami 2.típusú réteggel történő bevonás (4.17 ábra kék szaggatott vonala) hatására a vörös irányba tolódik el ~ 200 nm-t.



4.17. Ábra PGN elnyelési spektrumai bevonás előtt (PGN), 2.típusú réteggel történő bevonás után. A bevonás hatására a dipól plazmoncsúcs a vörös irányba tolódott ~ 200 nm-t.

A 4.18 (a) ábrája a 2.típusú bevonó réteggel bevont PGN elnyelési spektrumait mutatja. Az ábra fekete vonala mutatja a bevonás előtti extinkciós spektrumot. A bevonás hatására, a korábbi esetben tapasztalt, ~ 150 nm eltolódást figyelhetünk meg a hosszabb hullámhossztartomány felé, mely jól látható ha a 4.18 (a) ábra fekete és piros vonalait összehasonlítjuk. A kék és zöld vonalak a hőkezelés hatását szemléltetik. Megfigyelhető, hogy 350°C hőmérsékleten 30 perces

hőkezelés után a dipól plazmoncsúcs enyhén a rövidebb hullámhossz-tartomány felé tolódik. Újbóli 30 perces hőkezelés nem változtat jelentősen a csúcs pozícióján.

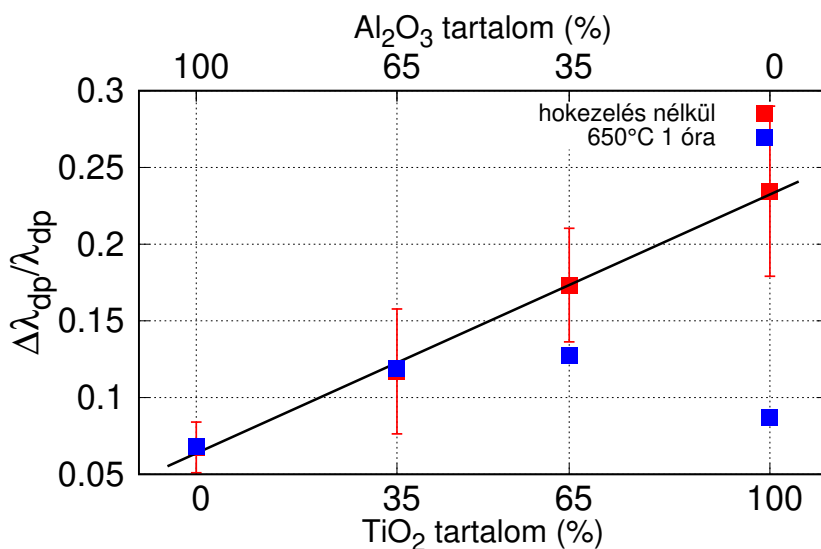


4.18. Ábra (a) 2.típusú bevonó réteggel borított PGN elnyelési spektrumai. **(b)** 3.típusú bevonó réteggel borított PGN elnyelési spektrumai.

3.típusú bevonó réteggel borított részecskék extinkciós spektrumait szemlélteti a 4.18 (b) ábrája. Szintén a fekete vonal jelöli a bevonás előtti elnyelési spektrumát a porózus arany nanorészecskéknek, a piros vonal pedig a bevonás utáni állapotot. Az eltolódás most ~ 250 nm a bevonás hatására a hosszabb hullám-hossztartomány felé. Ez a réteg nagyobb átlagos törésmutatójának eredménye (lásd. 4.16 ábra). A kék és zöld vonalak a hőkezelés hatását szemléltetik. Ebben az esetben 350°C hőmérsékleten történő hőkezelések hatására egy jelentősebb, ~ 300 nm eltolódás figyelhető meg a rövidebb hullámhosszak felé. Ez a hőkezelés során lejátszódó morfológiai változásoknak köszönhető, amelyet a következő fejezetben részletezek.

A 4.19 ábra piros pontjai mutatják a dipól plazmoncsúcs pozíciójának relatív eltolódását a különböző arányú bevonó rétegek esetében - leválasztás után, még hőkezeletlen minták esetében. Jól látható, hogy minél nagyobb a bevonó réteg TiO_2 tartalma, annál jelentősebb relatív eltolódást figyelhetünk meg a dipól plazmoncsúcs pozíciójában. A

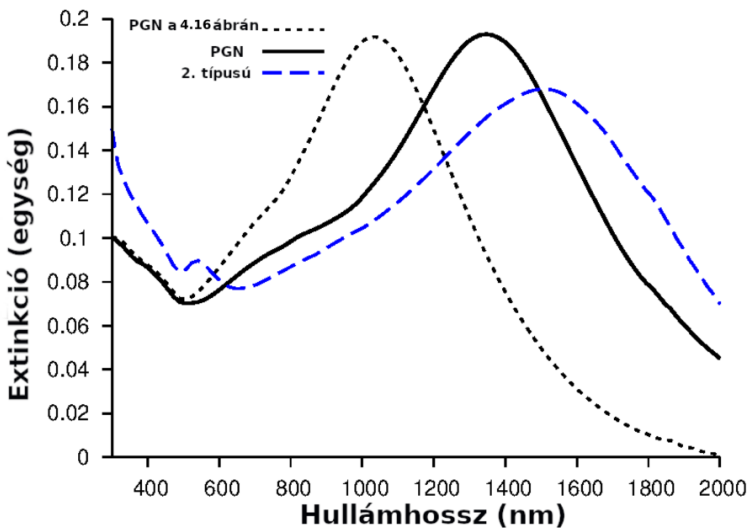
nanorészecskék optikai válaszát sok tényező befolyásolja, melyek közül jelentős szerepet tölt be a részecskéket körülvevő közeg. Az irodalom szerint az ALD eljárással leválasztott Al_2O_3 rétegek törésmutatója ~ 1.6 érték körül mozog [90], míg a TiO_2 törésmutatója jóval nagyobb ~ 2.3 [85]. A bevonat nélküli részecskék esetében a körülvevő közeg a levegő, melynek törésmutatója 1, így a törésmutató megváltozása miatt az Al_2O_3 réteggel bevont részecskék esetében a dipól plazmoncsúcs ~ 100 nm-t tolódik a vörös irányba, míg ez a nagyobb törésmutatójú TiO_2 réteggel bevont TPGN esetében ~ 400 nm [91].



4.19. Ábra A bevonó rétegek $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ tartalmának függvényében a dipól plazmoncsúcs pozíciójának relatív eltolódása. A piros pontok jelölik a hőkezeletlen minták esetében mért eltolódást, míg a kék pontok a $\sim 650^\circ\text{C}$ hőmérsékleten 1 órát levegőn hőkezelt minták esetében mért relatív változást mutatják.

A 4.19 ábra kék pontjai szintén a bevont minták esetében mutatják

a dipól plazmoncsúcs pozíciójának relatív eltolódását, de már 650°C hőmérsékleten levegőn hőkezelt minták esetében. Megfigyelhető, hogy a tiszta Al_2O_3 (1. típusú) és a magasabb Al_2O_3 tartalmú (2. típusú) réteggel bevont részecskék esetében nem változik az eltolódás mértéke a hőkezelés után sem. Azonban a magasabb TiO_2 (3. típusú) és tiszta TiO_2 réteggel bevonatolt részecskék esetében a csúcs pozíciója megváltozott, enyhén csökkent. Ez azt jelenti, hogy ezen minták esetében a bevonás után a dipól plazmoncsúcs pozíciójában enyhe eltolódás figyelhető meg a rövidebb hullámhossz-tartomány felé. Ez a rétegek magasabb TiO_2 tartalmának és a TiO_2 fázisátalakulásának következménye.



4.20. Ábra Illusztráció a nagyobb részecskeméretű porózus arany nanorészecskék spektrumáról bevonás előtt és 2. típusú réteggel történő bevonás után. A szaggatott fekete vonal a kisebb részecskeméretű PGN elnyelési spektruma a 4.17 ábráról.

Ellenőrizni akartuk, hogy a finomhangolás mértéke függ-e a kezdeti részecskemérettől, ezért nagyobb részecskemérettel

($\sim 470 \text{ nm} \pm 140 \text{ nm}$), de a korábbiakhoz hasonló porozitással, készítettünk porózus arany nanorészecskéket. Ezen részecskék spektrumát mutatja a 4.20 ábra folytonos vonala, amelynek dipól plazmoncsúcsa a részecskeméret növekedése miatt eltolódott $\sim 1400 \text{ nm}$ -re. Ezután ezeket a részecskéket is 2.típusú bevonó réteggel vontuk be, melynek hatására, hasonlóan a kisebb részecskeméret esetében tapasztaltakkal, szintén a vörös irány felé tolódott el a dipól plazmonrezonanciához tartozó csúcs (4.20 ábra kék, szaggatott vonala). Ez azt mutatja, hogy a bevonó réteg segítségével különböző méretű nanorészecskék optikai tulajdonságait is kontrolláltan és reprodukálhatóan tudjuk hangolni.

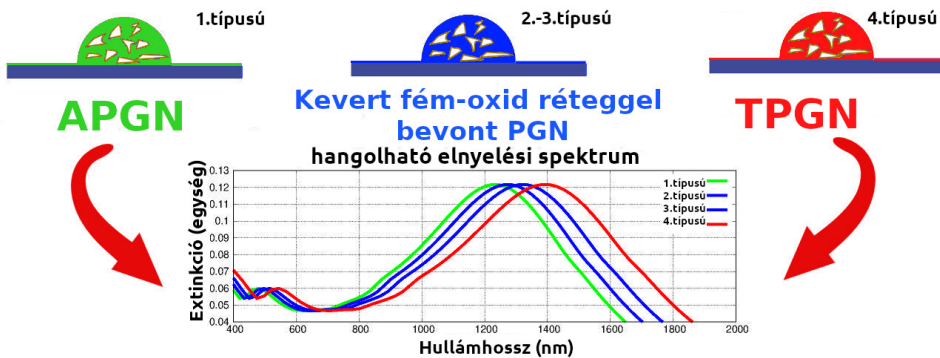
Jelentősebb, ám kevésbé kontrollálható változás érhető el az elnyelési spektrumban, ha a részecskék méretét, porozitását, eloszlását, stb. változtatjuk. Ezzel nagy léptékben, kevésbé pontosan lehetséges a PGN elnyelési spektrumának módosítása, míg a bevonó réteg egy finomhangolási lehetőséget biztosít.

Fontos kiemelni azt, hogy a két különböző fém-oxid törésmutatója közötti jelentős különbség adja meg a hangolás lehetőségét, így ez maximalizálja is annak mértékét. A tiszta Al_2O_3 (1.típusú) réteg esetében $\sim 150 \text{ nm}$, míg a tiszta TiO_2 (4.típusú) réteg esetén $\sim 400 \text{ nm}$ eltolódást figyeltünk meg a hosszabb hullámhossz-tartomány felé. Ez azt is jelenti, hogy ezen két érték közötti különbség maximalizálja a bevonó réteggel történő hangolás értékét, ami esetünkben $\sim 250 \text{ nm}$ relatív hangolhatóságot jelent. Meg kell jegyezni azt is, hogy a TiO_2 fázisátalakulása tükröződik a részecskék elnyelési spektrumában is, azonban a hangolást a két fém-oxid törésmutatója közötti különbség biztosítja (4.19 ábra piros pontjai). A 4.19 ábrán jól látható, hogy $\sim 650^\circ\text{C}$ hőkezelés után a rövidebb hullámhossz-tartomány felé tolódik a dipól plazmoncsúcs pozíciója a magasabb TiO_2 tartalmú bevonó rétegek esetében (lásd piros és kék potok összehasonlítása az ábrán!), ami a TiO_2

fázisátalakulásával magyarázható.

A fejezet összefoglalása

Ismertettem a porózus arany nanorészecskék optikai elnyelési tulajdonságainak kevert fém-oxid réteggel történő finomhangolását.



4.21. Ábra Illusztráció a nanorészecskék elnyelési spektrumának különböző típusú fém-oxid réteggel történő hangolásáról, ahol APGN az Al₂O₃-al, míg a TPGN a TiO₂ bevont részecskéket jelöli.

Bemutattam, hogy a különböző arányú Al₂O₃-TiO₂ kevert rétegekkel bevont porózus arany nanorészecskék extinkciós spektruma folytonosan és reprodukálhatóan változtatható. Ez a relatív hangolhatóság a tiszta Al₂O₃ és tiszta TiO₂ réteg által okozott eltolódás között mozog, amely a hosszabb hullámhossz-tartomány felé történő ~250 nm relatív eltolódást jelent a dipól plazmoncsúcs pozíciójában (Lásd 4.21. ábra!).

Vizsgáltuk a bevonó réteg hatását a különböző kiindulási részecskeméret függvényében is (~200 nm és ~470 nm). Azt tapasztaltuk, hogy a különböző részecskeméret ellenére a dipól plazmoncsúcs közel megegyező relatív eltolódást mutat a különböző bevonó rétegek hatására.

Megmutattam azt is, hogy magas hőmérsékleten (700°C - a TiO_2 fázisátalakulási hőmérséklete felett) történő hőkezelés hatására nem változnak jelentősen az 1. és 2. típusú rétegekkel bevont részecskék optikai tulajdonságai. A 3. (magasabb TiO_2) és 4. típusú (tisztá TiO_2) rétegek esetén a fázisátalakulási hőmérséklet felett a dipól plazmoncsúcs a rövidebb hullámhossz-tartomány felé tolódik, amely a TiO_2 réteg törésmutatójának változásának következménye.

4.4. Kevert fém-oxid rétegekkel bevont porózus arany nanorészecskék morfológiai tulajdonságai

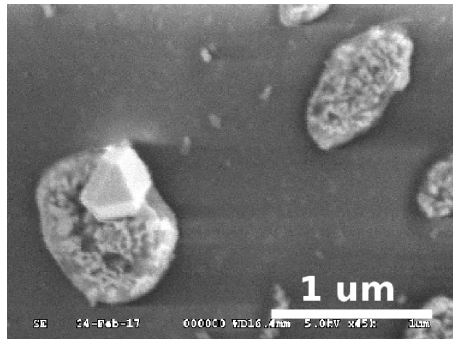
Ahogy a korábbi fejezetekben ismertettem, a porózus arany nanorészecskék legnagyobb hátránya az, hogy termikusan csak alacsony hőmérsékletig stabilak. Ahogy a 4.1 és 4.2 fejezetekben megmutattam egy néhány nanométer vastag, folytonos, fém-oxid réteg termikus stabilitást képes nyújtani a porózus arany nanorészecskéknek $350^{\circ}\text{C} - 900^{\circ}\text{C}$ hőmérséklet-tartományon. Ebben a fejezetben be fogom mutatni a kevert fém-oxid réteggel bevont nanorészecskék termikus stabilitására vonatkozó eredményeimet.

A termikus stabilitás vizsgálatához a kevert fém-oxid rétegekkel bevont porózus arany nanorészecskéket $350^{\circ}\text{C} - 900^{\circ}\text{C}$ között különböző hőmérsékleten 1 órán keresztül levegőn hőkezeltük. A morfológiai változásokat SEM berendezéssel követtük nyomon, valamint spektrofotométerrel vizsgáltuk az optikai tulajdonságokat.

Alacsony hőmérsékleten történő hőkezelés után nem történt jelentős változás a nanorészecskék szerkezetében. A morfológia 600°C hőmérsékletig nem változott jelentősen.

A 4.típusú (tiszta TiO_2) réteggel bevont részecskék spektrumában 650°C hőmérsékleten történő hőkezelés után jelentős eltolódás volt megfigyelhető a dipól plazmoncsúcs pozíciójában a rövidebb hullámhossz-tartomány felé, ahogy azt a 4.1 és 4.2 fejezetben ismertettem. Az 1.típusú réteggel bevont részecskék szerkezete és optikai tulajdonságai magas hőmérsékletű hőkezelésig megőrződnek ($<900^{\circ}\text{C}$).

900°C hőmérsékleten történő hőkezelés után az arany az üres Al_2O_3 héjra diffundál és egy tömör arany nanorészecskét képez (lásd 4.22

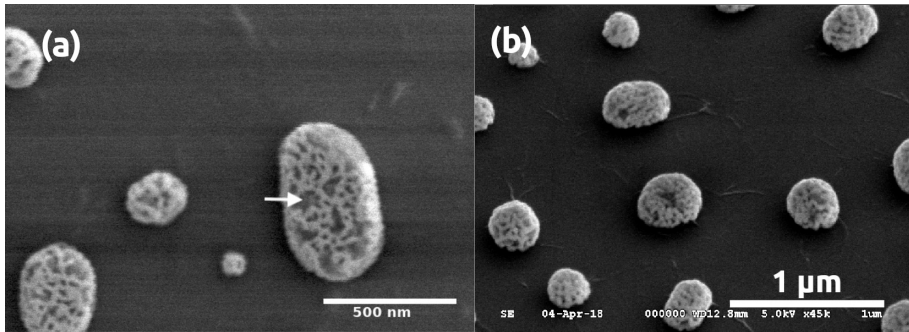


4.22. Ábra 900°C hőmérsékleten 1 órán át levegőn hőkezelt 5 nm Al₂O₃ réteggel bevont porózus arany nanorészecske SEM felvétele. Az arany az üres Al₂O₃ héjra diffundált, amely megőrzi az eredeti porózus szerkezetet.

ábra). Fontos megjegyezni, hogy az üres Al₂O₃ héj megőrzi az eredeti porózus arany nanorészecske szerkezetét.

A 2. és 3. típusú kevert rétegekkel bevont részecskék a bevonó rétegben dominánsabb fém-oxiddal bevont részecskékéhez hasonló tulajdonságokat mutatnak. A 2. típusú kevert fém-oxid réteggel bevont porózus arany nanorészecskék, hasonlóan a Al₂O₃ bevonó réteghez, magas hőmérsékleten történő hőkezelés esetén is megőrzik a részecskék morfológiai és optikai tulajdonságait, köszönhetően a bevonó réteg magasabb Al₂O₃ tartalmának. 800°C hőmérsékleten azonban a rövidebb hullámhosszak felé történő eltolódást látunk az elnyelési spektrumban is. Az eltolódást két dologgal magyarázzuk.

Az első befolyásoló tényező lehet a törésmutató enyhe megváltozása a hőkezelés hatására (lásd 4.16 ábra), mindemellett a morfológia is jelentősen változik, hiszen az arany lassú diffúziója is megkezdődik ezen a hőmérsékleti tartományon. Ennek eredményeképpen sötét és világos részek jelennek meg a részecske felületén a SEM felvételeken. EDS mérésekkel megbizonyosodtunk arról, hogy a sötét területek aranyban szegények, míg a világos részek aranyban gazdagok (lásd 4.23 (a) ábra.)



4.23. Ábra (a) 700°C hőmérsékleten 1 órán keresztül levegőn hőkezelt 2.típusú minta SEM felvétele. Jól látható, hogy az arany ezen a hőmérsékleten diffundálni kezd, a sötét területek nem tartalmaznak aranyat, míg a világos területek aranyban gazdagok. A fehér nyíl egy aranyat nem tartalmazó, sötét területre mutat. **(b)** 550 °C hőmérsékleten 1 órán keresztül levegőn hőkezelt 3.típusú minta SEM felvétele.

A 4.23 (b) ábra 3. típusú réteggel bevont részecskék SEM felvételét mutatja 550°C hőmérsékleten 1 órán át levegőn történő hőkezelés után. Megfigyelhető, hogy a részecskéken ismét megjelentek világosabb és sötétebb területek a SEM felvételeken, amelyek azt jelzik, hogy az arany lassú diffúziója megkezdődött. Fontos kihangsúlyozni, hogy az arany diffúziója a 3.típusú réteggel bevont részecskék esetében sokkal alacsonyabb hőmérsékleten (550°C) megkezdődött, mint a 2.típusú réteggel bevont nanorészecskék esetében (700°C).

Fontos megjegyezni, hogy minél nagyobb a bevonó réteg TiO_2 tartalma, annál nagyobb a törésmutató változás is. Ahogy az a 4.16 ábrán jól látható, az Al_2O_3 törésmutatója alig változik a mért hullámhossztartományon. Ezzel szemben a TiO_2 törésmutatója jelentősen megváltozik, amely szorosan összefügg a TiO_2 allotróp fázisátalakulásával is, hiszen a kezdetben amorf réteg először anatáz fázissá, majd rutil fázissá alakul, amelyet TEM segítségével elektrondiffrakciós vizsgálattal

bizonyítottunk is (lásd 4.6 ábrák!).

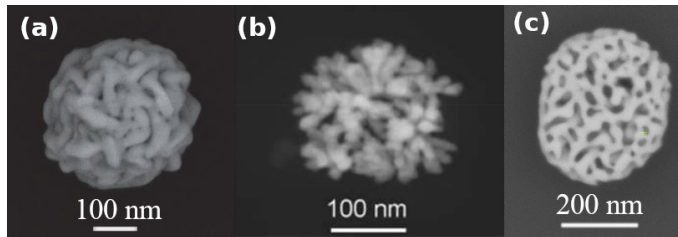
A fejezet összefoglalása

Jelen fejezetben az $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ fém-oxidok keverékével bevont nanorészecskék termikus stabilitására vonatkozó vizsgálatok eredményeit összegeztem.

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 2.típusú bevonó réteg magas Al_2O_3 tartalmának köszönhetően magas hőmérsékletű hőkezelések esetében is stabilitást kölcsönöz a részecskéknek, mind termikusan, mind az optikai tulajdonságok tekintetében. Ezzel szemben a 3.típusú réteggel bevont részecskék már alacsonyabb ($\sim 700^\circ\text{C}$) hőmérsékleten történő hőkezelés hatására elvesztik stabilitásukat, világos és sötét részek jelennek meg a SEM felvételeken a részecskék felszínén, továbbá optikai tulajdonságaikat sem képesek megőrizni. Ez a TiO_2 allotróp fázisátalakulásának következménye, hiszen a kezdetben amorf TiO_2 először tetragonális anatózá, majd magasabb hőmérsékleten tetragonális rutillá alakul, amely törésmutatójának jelentős növekedését is jelenti.

4.5. Pórusos arany nanorészecskék hordozómentes szintézise

A porózus arany nanorészecskék felhasználását limitálja az a tény, hogy a részecskék hordozóhoz kötötten állíthatóak elő. Arany nanorészecskék kolloid oldatát már számos módszerrel létrehozták és rendkívül széles körben alkalmazzák, így például gyógyszerhordozóként [92, 93], orvosi diagnosztikai képalkotásnál [94], valamint rákterápiás eljárásoknál is [95–98]. Ezzel szemben porózus arany nanorészecskék kolloid oldatáról alig néhány tanulmány jelent meg [45–48] és ezen részecskék szerkezete jelentősen eltér a *dewetting-dealloying* módszerrel létrehozott "szivacszerű" részecskék szerkezetétől (lásd a 4.24 ábrán). Célunk az volt, hogy a korábban ismertetett *dewetting-dealloying* módszerek segítségével létrehozott részecskéket eltávolítsuk a hordozóról és vízben szuszpendáljuk.

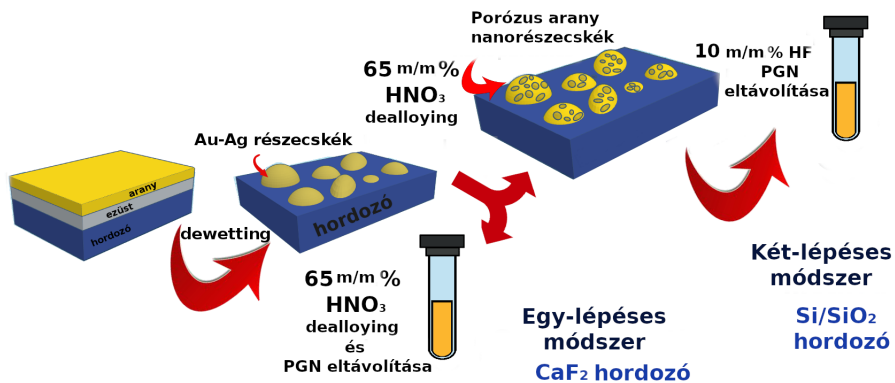


4.24. Ábra Különböző módszerekkel előállított porózus arany nanorészecskék elektronmikroszkópos felvétele : **(a)** Egy-lépéses oldat fázisú eljárással előállított, gombolyagszerű kolloid PGN [45], **(b)** Nedves kémiai eljárással előállított hierarchikus szerkezettel rendelkező kolloid PGN [46], **(c)** Az általunk, *dewetting-dealloying* módszerrel előállított szivacszerű kolloid PGNs

Kétféle eljárást fejlesztettünk ki a *dewetting-dealloying* módszerekkel létrehozott PGN-k vízben szuszpendált, kolloid oldatának létreho-

zására. Az egyik esetben CaF_2 , míg a másik esetben Si/SiO_2 hordozót használtunk és kémiai eljárások segítségével eltávolítottuk ezekről a nanorészecskéket, a leoldott savas szuszpenziót centrifugáltuk, a felesleges sav eltávolítás után a maradék oldatot vízzel szuszpendáltuk.

Mindkét típusú hordozóra a 3.1.1 és 3.1 fejezetekben ismertetett módon tömör arany-ezüst nanorészecskéket hoztunk létre. A hordozóról történő leoldás előtt a nanorészecskékről SEM felvételeket készítettem és képelemző szoftver (NI Vision) segítségével meghatároztam a részecskék átlagos átmérőjét.



4.25. **Ábra** A két leoldási eljárás sematikus rajza

CaF_2 hordozó esetében a mintákat ezután 1.5 ml 65 *m/m*% salétromsavba merítettük és ultrahangos berendezés segítségével 30 percig szonikáltuk, aminek két célja volt :

1. Az ezüst kioldása az ötvözet nanorészecskékből.
2. A porózus arany nanorészecskék leoldása a hordozó felületéről, hiszen a salétromsav a CaF_2 hordozót is marja.

Ennél a módszernél tehát egy-lépésben történt a porózus arany na-

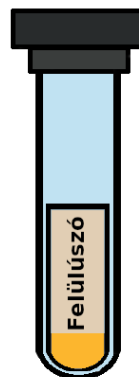
norészecskék keletkezése és leoldása a hordozóról, így a PGN a salétromsavba kerültek a folyamat végén.

A második módszer esetében a PGN-t a korábban is használt szilícium-oxiddal fedett szilícium hordozóra készítettük el (3.1 szakasz). Ezután a mintát 1.5 ml 10 *m/m*% HF oldatába merítettük és szonikáltuk 30 percig, melynek során a HF vizes oldata megmarta a termikusan növesztett szilícium-oxidot, így a porózus arany nanorészecskék a HF vizes oldatába kerültek. A két különböző módszer sematikus rajza a 4.25. ábrán látható.

Azért, hogy meggyőződjünk a leoldás sikerességéről a PGN savas oldatain dinamikus fényszóródási méréseket (Dynamic Light Scattering = DLS, Malvern Zetasizer Nano ZS, 632.5 nm, 173°), illetve elem-analitikai vizsgálatokat is végeztünk. Az oldat arany koncentrációjának meghatározása induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry = ICP-OES, Agilent Technologies ICP-OES 5100) segítségével történt. A leoldott részecskék optikai elnyelési spektrumát is vizsgáltam, amihez UV-VIS-NIR spektrofotométert (SHIMADZU, UV-VIS-NIR 3600) használtam.

A következő lépés a PGN szeparációja és tisztítása volt a savtól, melyet centrifugálással értünk el. Kezdetben műanyag labor-eszközöket használtunk, ám a centrifugálás során észleltük, hogy magas fordulatszámon (13 300 rpm) végzett centrifugálás után a PGN a műanyag centrifugacsőbe ágyazódott. Ezért a műanyag laboreszközök helyett üveg laboreszközök használatára tértünk át, valamint optimalizáltuk a centrifugálás folyamatát. Az optimalizálás centrifugálási paramétereknek a 2900 rpm (1272 × g) fordulatszámot és 15 percet találtuk (Orto Alresa Digicen 21 R).

Kétkörös centrifugálást végeztünk, amely során első körben a centrifugált oldat 80 %-át eltávolítottuk (ezt nevezzük felülúszónak), míg a maradék oldatot 1.7 ml vízzel szuszpendáltuk, majd a visszaszuszpendált oldatot újra centrifugáltuk ugyanolyan körülmények között. Az újból centrifugált oldat 80 %-át ismét felülúszóként kezeltük és a maradék $\sim 300 \mu\text{l}$ oldatot ismételten vízzel szuszpendáltuk.



A szuszpenzió előállításának minden lépése (hordozóról történő leoldás, centrifugálás, stb.) után, mind a felülúszóból, mind a szuszpendált oldatból mintát vettünk elemanalitikai mérésekre, a részecskeméret meghatározására DLS méréseket végeztünk 3.4.2 fejezetben ismertetett módon, valamint az oldatok extinkciós spektrumát is megmértük. Az oldatok elnyelési spektrumának mérését egy 1 mm -s úthosszal rendelkező kvarc kivetta segítségével végeztem. A mérés során mindig megfelelő koncentrációjú salétromsav (vagy a két-lépéses eljárásnál hidrogénfluorid) vizes oldatát használtam referenciaként.

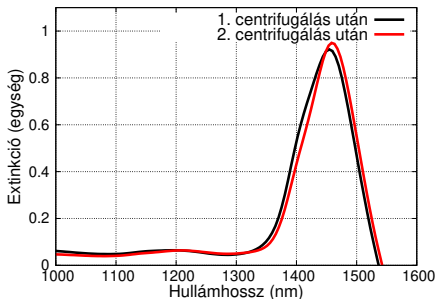
A DLS méréseket a 3.4.2 fejezetben ismertett módon végeztük. Az elemanalízishez minden lépés után $200 \mu\text{l}$ oldatot használtunk, azért hogy tudjuk a centrifugálás előtti és utána arany koncentrációt a szuszpenziókban. Három különféle eljárás segítségével készítettük elő a szuszpenziókat az elemanalitikai vizsgálatokhoz, azért hogy ezeket összehasonlítva megtaláljuk az optimális mérési paramétereket. Az első módszernél, az úgynevezett roncsolás mentes módszernél, közvetlenül porlasztottuk be az ICP-OES berendezés atomizáló egységébe az oldatokat. A másik két módszer esetében atmoszférikus illetve mikrohullám-segített nedves roncsolási módszereket alkalmaztunk. Az

4.26. Ábra Illusztráció a centrifugált oldatról a felülúszó szemléltetésével.

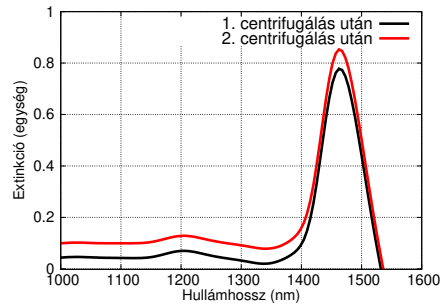
irodalomban roncsolásnak nevezzük az arany királyvízzel történő feloldását. Az atmoszférikus roncsolás esetében 200 μl szuszpenziót salétromsavval előkezelt főzőpohárba mértünk és 2.0 ml királyvízzel 80°C-on 4 óráig melegítettük. A roncsolás után a mintát 3.0 ml térfogatra hígítottuk. A mikrohullám-segített roncsolásnál szintén 200 μl szuszpenziót mértünk PTFE edénybe és 0.8 ml királyvízzel roncsoltuk 200°C-on 20 percig. Ezután hagytuk kihűlni a mintát majd ismét 3.0 ml-re hígítottuk a szuszpenziót.

A roncsolás nélküli, illetve roncsolással előkészített mintákat ugyanolyan protokollt követve mértük. 3 független, párhuzamos mérés eredményét átlagoltuk és számoltuk a mérések relatív szórását. Az arany mennyiségét egy lapkára vonatkoztatva 7.2 μg -nak becsültük a rétegvastagság alapján - feltételezve, hogy a porlasztott arany sűrűsége 80 % -a a tömbi aranyénak és a leoldás során történő veszteség mintegy 20 %. A többféle módon roncsolt minták közül a legsikeresebbnek a mikrohullám-segített roncsolással előkészített mintákat találtuk, ugyanis ezzel az előkészítéssel az elméletileg számolt arany mennyiség 102 \pm 3 %-t sikerült detektálni. Ezután minden analitikai mérést a mikrohullám-segített roncsolással végeztünk, ugyanis a roncsolás nélküli és az atmoszférikus nedves roncsolás esetében csupán 50 %-át mértük a várt elméleti értéknek.

A 4.27 ábra mutatja az egy-lépéses előállítási módszerrel leoldott PGN vizes oldatának extinkciós spektrumát az első és második centrifugálás után. Jól látható, hogy egy szignifikáns csúcs található az elnyelési spektrumban ~1450 nm hullámhossznál az infravörös tartományban, ami a két-körös centrifugálás (piros vonal) során sem változik jelentősen.

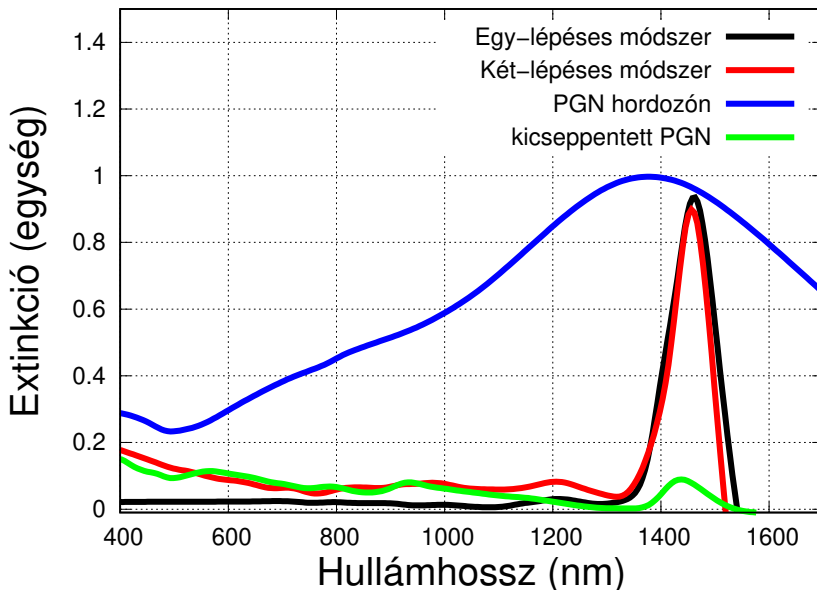


4.27. Ábra Egy-lépéses módszerrel leoldott vízzel szuszpendált PGN extinkciós spektruma



4.28. Ábra Két-lépéses módszerrel leoldott vízzel szuszpendált PGN extinkciós spektruma

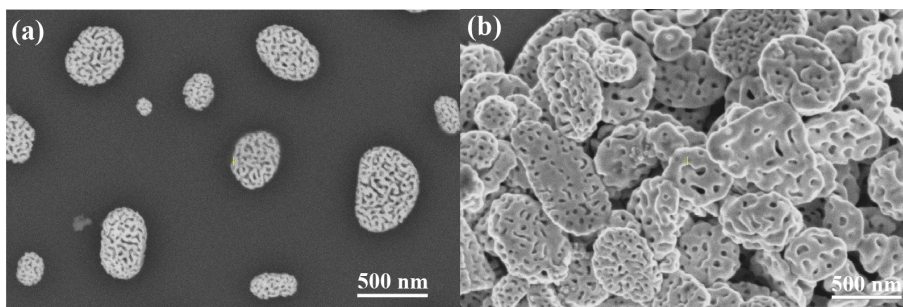
A két-lépéses módszerrel leoldott porózus arany nanorészecskék vízzel szuszpendált oldatának is mértem az elnyelési spektrumát és a 4.28 ábrán látható spektrumokat kaptam. Hasonlóan az egy-lépéses módszerrel leoldott PGN spektrumához, a két-lépéses módszer során leoldott részecskék elnyelési spektrumában is egy jelentős csúcs figyelhető meg az infravörös tartományban, amely szintén nem változik a 2. körös centrifugálás hatására. A 4.27 és a 4.28 összehasonlításával láthatjuk, hogy az egy-lépéses és két-lépéses leoldás után szuszpenzált PGN vizes oldatának spektrumai megegyeznek, a szignifikáns csúcs a két különböző módszerrel leoldott részecskék spektrumában közel azonos hullámhossznál található. Fontos megjegyezni azt is, hogy PGN oldatban mért spektrumaiban a dipól plazmoncsúcs félértékszélessége sokkal kisebb, mint a hordozón mérté. Ennek magyarázata nem teljesen tisztázott. Egyrészt ez történhet a részecskék centrifugálásának hatására, amikor is a részecskék a centrifugálás hatására deformálódnak, de egy másik ok lehet, hogy a részecskékből hasonló méretű aggregátumok keletkeznek, melynek következményeként "elveszítjük" a szélsőségesen nagy és kicsiny részecskéket az eloszlásból.



4.29. Ábra A PGN vízben és zafír hordozón mért optikai extinkciós spektruma

A szuszpenzióból zafír hordozóra kicseppentettünk $250 \mu\text{l}$ -t és beszárítottuk levegőn 60°C -n, majd megmértük az elnyelési spektrumát. A 4.29 ábra a mért extinkciós spektrumok összehasonlítását mutatja. Jól látható, hogy az egy-lépéses módszerrel (fekete vonal) valamint a két-lépéses módszerrel (piros vonal) előállított részecskék spektruma közel azonos. A 4.29 ábra kék vonala a PGN spektrumát mutatja zafír hordozón. Összehasonlítva a kék és a piros/fekete vonalakat megfigyelhető, hogy a részecskék elnyelési maximuma a hordozón valamint vízben is hasonló hullámhossznál jelenik meg. A beszárított szuszpenzió (zöld vonal), illetve a PGN vízben mért spektruma (piros/fekete vonal) is ugyanannál a hullámhossznál jelenik meg, annyi különbséggel, hogy a kicseppentett részecskék elnyelési maximuma kevésbé intenzív, ami a részecskéket körülvevő közeg törésmutatójának megváltozásával magyarázható.

A hordozón előállított PGN, valamint a kicseppentett és beszárított szuszpenzióból származó PGN SEM felvételei láthatóak a 4.30 ábrán.



4.30. Ábra (a) A PGN SEM felvétele Si/SiO₂ hordozón. **(b)** A kicseppentett és beszárított szuszpenzióban lévő PGN SEM felvétele

Képelemzést is végeztünk a leoldás előtt NI Vision szoftver segítségével a SEM felvételek alapján. Az ezüst kioldása előtti részecskékről készítettünk felvételeket, így az arany-ezüst ötvözet nanorészecskék átmérőjét tudjuk meghatározni, amely az egy-lépéses módszer esetében leoldás előtt átlagosan ~ 316 nm, relatív szórása pedig közel ± 136 nm. A két-lépéses módszer esetében kezdetben a részecskék mérete ~ 370 nm és a relatív szórás kisebb, ± 100 nm.

A továbbiakban a részecskeméretet és a relatív szórást a DLS mérések segítségével határoztuk meg. Ismételten hangsúlyoznom kell azonban azt a tényt, hogy a részecskék SEM felvétele alapján mért átlagos átmérő és a DLS által megadott átmérő nem azonos. A DLS mérések esetében ugyanis a folyadékban véletlenszerűen bolyongó nanorészecskék hidrodinamikai sugarát mérjük, amely jelentősen eltérhet a SEM felvételek alapján kapott eredményektől (lásd 3.4.2 alfejezet).

Az egy-lépéses módszer esetében leoldás után az átlagos részecske méret 447 nm, míg a relatív szórás ± 64 nm. Az eljárás végére a részecske méret 851 nm-re nő, míg a relatív szórás ± 110 nm-re csökken.

Ezen eredményeket a 4.3 táblázatban foglaltam össze.

4.3. Táblázat Átlagos részecskeméret (PGNs) a szintézis különböző állapotaiban. A kezdeti részecskeméret a SEM felvételek alapján került meghatározásra NI Vision szoftver használatával. A leoldás után a szuszpenzióból DLS méréssel történt a részecskeméret meghatározása.

A szintézis fázisa	Átmérő (nm)
A PGN hordozón mért átmérője	316 ± 136 (képelemzés)
A PGN hidrodinamikai átmérője a savban, leoldás után	447 ± 64 (DLS)
A PGN hidrodinamikai átmérője egy körös centrifugálás után	765 ± 149 (DLS)
A PGN hidrodinamikai átmérője két körös centrifugálás után	851 ± 110 (DLS)

A fejezet összefoglalása

Ebben a fejezetben bemutattam, hogyan hozhatjuk létre *dewetting-dealloying* módszerekkel előállított porózus arany nanorészecskék vizes szuszpenzióját.

Kétféle előállítási módszert fejlesztettünk ki a nanorészecskék hordozóról történő leoldására. Az egy-lépéses leoldási eljárásnál a 3.1 szakaszban ismertetett *dewetting* eljárással létrehozott arany-ezüst ötvözet nanorészecskéket, CaF₂ hordozóról salétromsav segítségével távolítjuk el, egyidejűleg kioldva (*dealloying*) az ezüstöt is az ötvözet részecskékből. A másik módszer esetében hidrogén-fluorid híg oldatának segítségével távolítottuk el a porózus arany nanorészecskéket a Si/SiO₂ hordozóról. A két különböző eljárással létrehozott porózus arany na-

norészecske vizes szuszpenzióját analitikai (ICP-OES), illetve optikai (SEM, DLS, spektrofotometria) módszerek segítségével elemeztük.

A leoldás után vízben mértük a porózus arany nanorészecskék elnyelési spektrumát. A spektrumot meghatározó dipól plazmoncsúcs a leoldás előtt és utána is ~ 1450 nm hullámhossznál található. A szuszpenzióból kicseppentettünk és beszárítottunk $250 \mu\text{l}$ -t és ismételten mértük az extinkciós spektrumot, melynél a dipól plazmoncsúcs pozíciója nem változott jelentősen a leoldás előtt és a szuszpenzió esetén mért pozícióhoz képest.

Az irodalomban ismert porózus arany nanorészecskék kolloid formába történő előállítására, azonban ezen részecskék szerkezete teljesen eltér a *dewetting-dealloying* eljárásokkal előállított nyitott pórusrendszerű nanorészecskék szerkezetétől, ahogy az a 4.24.ábrán is látható.

Mindkét eljárással egy-egy eddig nem ismert, új technikát mutatunk be a *dewetting-dealloying* eljárásokkal előállított, porózus arany nanorészecskék vizes szuszpenziójának nedves kémiai eljárással történő előállítására.

5. fejezet

Összefoglalás

A doktori dolgozatomban első részében TiO_2 réteggel bevont porózus arany nanorészecskék előállításának eljárásával, majd optikai tulajdonságainak és termikus stabilitásának vizsgálataival foglalkoztam.

Az atomi rétegleválasztás módszerével sikeresen állítottam elő TiO_2 réteggel bevont porózus arany nanorészecskéket. Megmutattam, hogy a bevonás jelentős hatással van a részecskék optikai válaszára. 7 nm TiO_2 réteggel történő bevonás után a részecskék extinkciós spektrumában a közeli infravörös tartományban megjelenő dipól plazmoncsúcs ~400 nm-t tolódik a hosszabb hullámhossz-tartomány felé, mely összhangban van a Mie-elmélettel jószolt eredményekkel.

A TiO_2 réteggel bevont porózus arany nanorészecskéket különböző hőmérsékleten (350°C-900°C között) 1 órán keresztül levegőn hőkezelttem, és a változásokat pásztázó és transzmissziós elektronmikroszkópok segítségével követtem nyomon. Megállapítottam, hogy ~800°C hőmérsékletig a részecskék termikusan stabilak. 600°C hőmérsékleten történő hőkezelés után a bevonás utáni állapottal megegyező a szerkezet, azonban ezen hőmérséklet felett világos és sötét területek jelennek meg a részecskék felületén. Ez az arany lassú diffúzióját jelzi, hiszen a

sötétebb területek nem tartalmaznak aranyat, amelyet EDS vizsgálataink is megerősítettek. 800°C hőmérséklet felett az eredetileg porózus szerkezet teljesen eltűnik, helyette tömör nanorészecskék jelennek meg, melyet ~50 nm vastag TiO₂ réteg vesz körül. Megmutattam, hogy ez a változás a TiO₂ réteg allotróp fázisátalakulásainak és az arany ligandumok - a tömbi aranyhoz viszonyított - alacsonyabb olvadáspontjának köszönhető. A vizsgált hőkezelési tartományon az arany diffúziója igen gyors, így az arany atomok a hordozó felé diffundálnak, tömör arany nanorészecskét képeznek, miközben a tömör nanorészecske felszínére nyomják a fragmentált rutil lemezeit. A folyamat hajtóereje a TiO₂/Au határfelület minimalizálása.

A morfológiai változások mellett vizsgáltam a TiO₂ réteggel bevont porózus arany nanorészecskék optikai tulajdonságainak a hőkezelés hatására bekövetkező változásait is. A hőkezelés hatására bekövetkező változások nyomon követhetők az optikai elnyelési spektrumban is. Megállapítottam, hogy 600°C hőmérsékletig a nanorészecskék elnyelési spektruma változatlan, 600°C felett pedig enyhén a kék irány felé tolódik. 800°C hőkezelési hőmérséklet felett a nanorészecskék dipól plazmoncsúcsa jelentősen eltolódik a rövidebb hullámhossz-tartomány felé, amely a morfológiai változások következménye. Megmutattam, hogy a TiO₂ réteggel bevont porózus arany nanorészecskék optikai tulajdonságai folytonosan és kontrollálhatóan hangolhatóak a morfológiai változások segítségével. Bizonyítottam, hogy a magas hőmérsékleten hőkezelt minták esetében (amelyeknél jelentős morfológiai változás következett be), további 350°C 1 órán át történő hőkezelés már nem változtatja meg a nanorészecskék tulajdonságait.

A dolgozatom második részében Al_2O_3 és TiO_2 keverék rétegével bevont porózus arany részecskék létrehozásával és vizsgálataival kapcsolatos eredményeimet ismertettem. Négy különböző összetételű (tisztá Al_2O_3 = 1 típusú, 35% TiO_2 65% Al_2O_3 = 2.típusú és 65% Al_2O_3 -35% TiO_2 = 3. típusú, tisztá TiO_2 = 4. típusú) kevert fém-oxid réteggel vontam be a részecskéket.

Megmutattam, hogy a különböző kevert rétegekkel bevont porózus arany nanorészecskék elnyelési spektrumai folytonosan és reprodukálhatóan hangolhatóak a bevonó rétegek segítségével. A hangolhatóság mértéke a dipól plazmoncsúcs pozíciójában maximálisan ~ 250 nm lehet, ami a tisztá Al_2O_3 és tisztá TiO_2 réteg által okozott eltolódás különbsége.

Vizsgáltam a bevonó réteg hatását különböző kiindulási részecskeméret (~ 200 nm és ~ 470 nm) esetében is. Azt tapasztaltam, hogy a különböző részecskeméret ellenére a dipól plazmoncsúcs közel megegyező relatív eltolódást mutat a bevonó rétegek hatására.

Végeztem termikus stabilitás vizsgálatára irányuló méréseket is és megmutattam, hogy a kevert rétegekkel bevont porózus arany nanorészecskék termikus stabilitása a két fém-oxid arányától függ és mindig a rétegben dominánsabb fém-oxidra jellemző tulajdonságokat mutat. Ez azt jelenti, hogy a 2.típusú bevonó réteg magas Al_2O_3 tartalmának köszönhetően magas hőmérsékletű hőkezelések esetében is stabilitást kölcsönöz a részecskének, mind termikusan, mind az optikai tulajdonságok tekintetében. Ezzel szemben a 3.típusú réteggel bevont részecskék már alacsonyabb ($\sim 700^\circ\text{C}$) hőmérsékleten történő hőkezelés hatására is elvesztik stabilitásukat, világos és sötét részek jelennek meg a részecskék felszínén, továbbá optikai tulajdonságaikat sem képesek megőrizni.

Megmutattam azt is, hogy magas hőmérsékleten ($<700^{\circ}\text{C}$ - a TiO_2 fázisátalakulási hőmérsékleténél) történő hőkezelés hatására nem változnak jelentősen az 1. és 2.típusú rétegekkel bevont részecskék optikai tulajdonságai. A 3.típusú (magasabb TiO_2) és 4.típusú (tisztá TiO_2) 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 doktori értekezés harmadik részében két új eljárást ismertettem porózus arany nanorészecskék vízben történő szuszpendálására. Az egylépéses leoldási eljárásnál *dewetting* eljárással létrehozott arany-ezüst ötvözet nanorészecskéket, CaF_2 hordozóról salétromsav segítségével távolítottunk 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 szuszpenziókat két körben centrifugáltuk, majd a részecskéket vízzel szuszpendáltuk. A két különböző eljárással létrehozott porózus arany nanorészecskék vizes szuszpenzióját analitikai (ICP-OES), illetve optikai (SEM, DLS, spektrofotometria) módszerek segítségével elemeztük.

A leoldás után vízben mértük a porózus arany nanorészecskék elnyelési spektrumát. A spektrumot meghatározó dipól plazmoncsúcs a leoldás előtt és utána is ~ 1450 nm hullámhossznál található. A szuszpenzióból kicseppentettünk és beszárítottunk $250 \mu\text{l}$ -t zafír hordozóra, majd ismételten mértük az extinkciós spektrumot, melynél a dipól plazmoncsúcs pozíciója nem változott jelentősen a leoldás előtt és a szuszpenzió esetén mért pozícióhoz képest.

Mindkét eljárással egy-egy eddig nem ismert, új technikát mutattam be a *dewetting-dealloying* eljárásokkal előállított porózus arany nanorészecskék vízben történő szintézisére.

6. fejezet

Tézispontok

- **[T1.1]:** Vizsgáltam a TiO_2 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 TiO_2 réteg $\sim 800^\circ\text{C}$ hőmérsékletig megőrzi a részecskék morfológiáját. Efelett a porózus arany nanorészecskék tömör nanorészecskékké válnak, amelyet ~ 50 nm vastag TiO_2 bevonat borít. Megállapítottam, hogy ez változás a TiO_2 allotróp fázisátalakulásának és az arany ligamendumok - a tömbi aranyéhoz viszonyított - alacsonyabb olvadáspontjának következménye. A TiO_2/Au határfelület minimalizálására való törekvés miatt tömör arany nanorészecskék jönnek létre, miközben a felszínükre nyomják a fragmentált réteg lemezeit.

A tézispontokhoz 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 tézispontozhoz 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 tézispontozhoz 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 fejlesztettünk 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/SiO₂ hordozóról. A két különböző eljárással létrehozott porózus arany nanorészecskék vizes szuszpenzióját analitikai (ICP-OES), illetve optikai (SEM, DLS, spektrofotometria) módszerek segítségével elemeztem.

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

7. fejezet

Summary

In the first part of my PhD thesis I presented a way to fabricate TiO₂ coated porous gold nanoparticles, afterwards studies of their thermal stability measurements and optical properties were reported.

TiO₂ coated porous gold nanoparticles were successfully prepared using plasma enhanced atomic layer deposition method. It was shown that a few nanometer thick titania layer has a major impact on the optical properties of PGN. Extinction spectra of TPGNs have changed drastically due to the covering: 400 nm shift to the longer wavelength has been detected in the position of dipole plasmon peak, which is in good agreement with the expected results of Mie's theory.

Samples were annealed at different temperature (350°C-900°C) for 1 hour in air to investigate the thermal stability of titania coated porous gold nanoparticles. Changes in the morphology were followed using scanning and transmission electron microscopy.

It was found that TiO₂ coated porous nanoparticles are thermally stable up to 800°C. Up to 600°C structure of nanoparticles remains unchanged, however, above 600°C light and dark parts appear on the surface of coated nanoparticles in the SEM images. EDS measure-

ments confirmed that dark parts are poor in gold, which indicate the slow diffusion of gold. Above 800°C the porous structure has totally disappeared, solid gold nanoparticles formed, which is covered by ~50 nm TiO₂ layer. It was presented that this change in the morphology is a consequence of the allotropic phase transition of TiO₂ and the low melting temperature of gold ligaments - compared to the melting point of bulk gold. Another interesting fact is that the surface diffusivity of gold is extremely high at this temperature range. That is the reason why gold atoms diffuse inwards and form a solid gold nanosphere and at the same time push the rutile flakes out of its surface. The main driving force of the process is to reduce the TiO₂/Au interface. However, it is important to note that the TiO₂ layer should be in the fragmented rutile phase.

Besides the morphological changes, the effect of heat-treatment in the optical properties was followed as well. It is important to note that the changes in the morphology can be absolutely correlated to the changes in the optical properties. It was found that extinction spectra of TPGN are stable, there is no change in the optical properties up to 600°C. However, above 600°C the position of dipole plasmon peak has slightly shifted to the blue direction. Above 800°C the position of dipole plasmons peak has drastically shifted to the shorter wavelength, which is caused by the morphological changes. We can conclude, that the optical extinction spectra of TPGN can be tuned a controllable and continuous way by the morphological changes. It was also proved that samples which were annealed at high temperature preserve their morphological and optical properties after post-annealing at 350°C for an hour.

In the second part of my thesis, fabrication of Al₂O₃-TiO₂ mixed oxide layer coated porous gold nanoparticles is presented using plasma

enhanced atomic layer deposition. 4 different composition of mixed layer were investigated (pure Al_2O_3 = type 1, 35% TiO_2 -65% Al_2O_3 = type 2 és 65% Al_2O_3 -35% TiO_2 = type 3, pure TiO_2 = type 4) .

It was shown that the absorption spectra of PGNs can be continuously tuned using a few nanometer thick metal-oxide covering layer due to their different refractive indices. Maximum value of tuning is limited by the difference of the pure metal-oxide layers, which is about 250 nm.

It was also shown that the initial size of PGN does not affect the tuning of the dipole plasmon peak. PGN with different initial diameter 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.

Thermal stability of mixed-oxide coated porous gold nanoparticles were also investigated. It was observed, that thermal stability depends only on the composition of mixed metal-oxide layer i.e., the dominant metal-oxide layer define 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 type 3 (higher TiO_2) coated porous gold nanoparticles has changed after low temperature ($\sim 700^\circ\text{C}$) heat-treatment, i.e. light and dark parts appeared on the surface of the nanoparticles in the SEM images. Furthermore, there is a change in the optical properties as well; position of the dipole plasmon peak has slightly shifted to the blue direction.

It was shown that the optical properties of type 1 and 2 coated porous gold nanoparticles remain unchanged after high temperature heat-treatment (up to 700°C - the phase transition temperature of TiO_2). However, the dipole plasmon peak's position of type 3 and 4

coated porous gold nanoparticles has significantly shifted to the shorter wavelength after annealing above 700°C. These phenomenon was indicated by the changing of titania's refractive index as well as the morphological changes.

In the third part of my thesis, I reported two methods we developed to synthesize porous gold nanoparticles in water. Gold and silver alloy nanoparticles were detached from CaF₂ 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/SiO₂ substrate using a low concentration of HF. Afterward, acidic suspension of PGN was centrifuged and resuspended using deionized water. Both types of suspension were investigated using analytical (ICP-OES) and optical (SEM, DLS, spectrophotometer) method.

Extinction spectra of PGN 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 dehydration does not cause any alteration in the optical spectrum of the support-free particles.

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.

8. fejezet

Köszönetnyilvánítás

Elsőként szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, *Dr. Cserháti Csabának*, nélkülözhetetlen szakmai és emberi támogatásáért. Az irántam tanúsított türelme, bizalma, rendkívüli szakmai tudása és kíváncsisága nélkül nem valósulhatott volna meg ezen dolgozat elkészülése. Hálásan köszönöm, hogy az elmúlt négy évben tudását és tapasztalatait maximálisan próbálta megosztani és átadni nekem.

Köszönettel tartozom *Prof. Dr. Erdélyi Zoltán* tanszékvezetőnek és a Szilárdtest Fizikai Tanszék összes dolgozójának, akik a tanszékre érkezésemkor rögtön befogadtak és támogattak.

Külön köszönet illeti *Gargya Józsefnét* a vegyi laborban valamint az adminisztratív feladatokban nyújtott segítségéért, illetve *Bakóné Kósa Katalint*, akihez szintén bizalommal fordulhattam bármilyen problémámmal. Köszönettel tartozom *Kosztyu Mihálynénak* és *Csikós Juditnak* a munkámat megkönnyítő segítségükért.

Köszönettel tartozom társszerzőimnek, kiemelve közülük *Dr. Kalmár Józsefet*, a Debreceni Egyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékének egyetemi docensét, illetve *Herman Petra* és *Moldován Krisztián* doktorandusz hallgatókat, akik a közös munka során szakmai kíváncsiságukkal és lelkesedésükkel még inkább motiválttá tettek.

Nem felejtetem el megköszönni *Dr. Csík Attilának*, az ATOMKI tudományos főmunkatársának, önzetlen segítségét az Anyagtudományi Laboratóriumban történő munkám során. Köszönöm, hogy végig támogatta munkám és mindig készséggel segített a felmerülő technikai problémák megoldásában.

Köszönettel tartozom *Dr. Csarnovics Istvánnak* az optikai mérések során nyújtott segítségéért!

Külön köszönettel tartozom *Dr. Barkóczy Dr. Gyöngyösi Szilviának* és *Kalmárné Dr. Bolgár Melindának*, akik a Szilárdtest Fizika Tanszékre kerülésemkor mind szakmailag, mind barátilag támogattak, tanácsaikkal és példamutatásukkal segítették munkámat.

Hálásan köszönöm barátaim támogatását és türelmét, külön kiemelve *Dr. Andó Szilviát* illetve *Dr. Kárai Bettinát*, akik folyamatosan biztattak és támogattak, közös időtöltéseink által kiegyensúlyozottabbá tették a doktori tevékenységem alatt.

Végül, de nem utolsó sorban leírhatatlan hálával tartozom családomnak, különösen *Édesanyámnak*. Köszönöm neki, hogy tanulmányaim során türelemmel és megértéssel támogatott, megteremtette a biztos anyagi körülményeket, valamint hogy minden helyzetben mellettem állt.

9. fejezet

Irodalomjegyzék

- [1] M. Bhatt and A. Tanna, „A review on electrochromic materials for smart window applications : Past, present and future,” 09 2020.
- [2] D. Ristau and H. Ehlers, *Thin Film Optical Coatings*, pp. 373–396. New York, NY: Springer New York, 2007.
- [3] S. Yook, H. Park, H. Park, S.-Y. Lee, J. Kwon, and H. Youn, „Barrier coatings with various types of cellulose nanofibrils and their barrier properties,” *Cellulose*, vol. 27, 05 2020.
- [4] H. Çalışkan, P. Panjan, and C. Kurbanoglu, *Hard Coatings on Cutting Tools and Surface Finish*, pp. 230–242. 01 2017.
- [5] C. L. Nehl and J. H. Hafner, „Shape-dependent plasmon resonances of gold nanoparticles,” *J. Mater. Chem.*, vol. 18, pp. 2415–2419, 2008.
- [6] H. Liao, C. L. Nehl, and J. H. Hafner, „Biomedical applications of plasmon resonant metal nanoparticles,” *Nanomedicine*, vol. 1, no. 2, pp. 201–208, 2006. PMID: 17716109.
- [7] I. Tokarev and S. Minko, „Tunable plasmonic nanostructures from noble metal nanoparticles and stimuli-responsive polymers,” *Soft Matter*, vol. 8, pp. 5980–5987, 2012.

- [8] M. A. Garcia, „Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications,” *Journal of Physics D Applied Physics*, vol. 44, p. 283001, Jul 2011.
- [9] A. Kosinova, D. Wang, P. Schaaf, O. Kovalenko, L. Klinger, and E. Rabkin, „Fabrication of hollow gold nanoparticles by dewetting, dealloying and coarsening,” *Acta Materialia*, vol. 102, pp. 108 – 115, 2016.
- [10] A. Kosinova, D. Wang, E. Baradács, B. Parditka, T. Kups, L. Klinger, Z. Erdélyi, P. J. Schaaf, and E. Rabkin, „Tuning the nanoscale morphology and optical properties of porous gold nanoparticles by surface passivation and annealing,” *Acta Materialia*, vol. 127, pp. 108–116, 2017.
- [11] C. I. Crucho and M. T. Barros, „Polymeric nanoparticles: A study on the preparation variables and characterization methods,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 80, pp. 771 – 784, 2017.
- [12] T. Patel, J. Zhou, J. M. Piepmeier, and W. M. Saltzman, „Polymeric nanoparticles for drug delivery to the central nervous system,” *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 64, no. 7, pp. 701 – 705, 2012. Delivery of Therapeutics to the Central Nervous System.
- [13] W. Sigmund, J. Yuh, H. Park, V. Maneeratana, G. Pyrgiotakis, A. Daga, J. Taylor, and J. C. Nino, „Processing and structure relationships in electrospinning of ceramic fiber systems,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, no. 2, pp. 395–407, 2006.
- [14] A. Astefanei, O. Núñez, and M. T. Galceran, „Characterisation and determination of fullerenes: A critical review,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 882, pp. 1 – 21, 2015.
- [15] A. Aqel, K. M. A. El-Nour, R. A. Ammar, and A. Al-Warthan, „Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 5, no. 1, pp. 1 – 23, 2012.

-
- [16] I. Khan, A. Abdalla, and A. Qurashi, „Synthesis of hierarchical WO₃ and Bi₂O₃/WO₃ nanocomposite for solar-driven water splitting applications,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 5, pp. 3431 – 3439, 2017.
- [17] S. Ali, I. Khan, S. A. Khan, M. Sohail, R. Ahmed, A. ur Rehman, M. S. Ansari, and M. A. Morsy, „Electrocatalytic performance of Ni@Pt core-shell nanoparticles supported on carbon nanotubes for methanol oxidation reaction,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 795, pp. 17 – 25, 2017.
- [18] L. M. Liz-Marzán, „Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles,” *Langmuir*, vol. 22, no. 1, pp. 32–41, 2006. PMID: 16378396.
- [19] C. Noguez, „Surface plasmons on metal nanoparticles :The influence of shape and physical environment,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 10, pp. 3806–3819, 2007.
- [20] B. García-Pinel, C. Porras-Alcalá, A. Ortega-Rodríguez, F. Sarabia, J. Prados, C. Melguizo, and J. M. López-Romero, „Lipid-based nanoparticles: Application and recent advances in cancer treatment,” *Nanomaterials*, vol. 9, p. 638, Apr 2019.
- [21] A. V. Rane, K. Kanny, V. Abitha, and S. Thomas, „Chapter 5 - Methods for synthesis of nanoparticles and fabrication of nanocomposites,” in *Synthesis of Inorganic Nanomaterials* (S. M. Bhagyaraj, O. S. Oluwafemi, N. Kalarikkal, and S. Thomas, eds.), Micro and Nano Technologies, pp. 121 – 139, Woodhead Publishing, 2018.
- [22] L. P. Singh, S. K. Bhattacharyya, R. Kumar, G. Mishra, U. Sharma, G. Singh, and S. Ahalawat, „Sol-gel processing of silica nanoparticles and their applications,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 214, pp. 17 – 37, 2014.

- [23] N. Smith, C. Raston, M. Saunders, and R. Woodward, „Synthesis of magnetic nanoparticles using spinning disc processing,” *TechConnect Briefs*, pp. 343 – 346, 01 2006.
- [24] G. Mogilevsky, O. Hartman, E. D. Emmons, A. Balboa, J. B. DeCoste, B. J. Schindler, I. Iordanov, and C. J. Karwacki, „Bottom-up synthesis of anatase nanoparticles with graphene domains,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, no. 13, pp. 10638–10648, 2014. PMID: 24937354.
- [25] Y. Wang and Y. Xia, „Bottom-up and top-down approaches to the synthesis of monodispersed spherical colloids of low melting-point metals,” *Nano Letters*, vol. 4, no. 10, pp. 2047–2050, 2004.
- [26] G. Zhang and D. Wang, „Fabrication of heterogeneous binary arrays of nanoparticles via colloidal lithography,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 17, pp. 5616–5617, 2008. PMID: 18384201.
- [27] C. Lam, Y. Zhang, Y. Tang, C. Lee, I. Bello, and S. Lee, „Large-scale synthesis of ultrafine Si nanoparticles by ball milling,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 220, no. 4, pp. 466 – 470, 2000.
- [28] G. Priyadarshana, A. Senaratne, A. de Alwis, V. Karunaratne, and N. Kottegoda, „Synthesis of magnetite nanoparticles by top-down approach from a high purity ore,” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2015, pp. 1–8, 09 2015.
- [29] M. Kim, S. Osone, T. Kim, H. Higashi, and T. Seto, „Synthesis of nanoparticles by laser ablation: A review,” *KONA Powder and Particle Journal*, vol. advpub, 2017.
- [30] A. Kirtane and J. Panyam, „Polymer nanoparticles: Weighing up gene delivery,” *Nature nanotechnology*, vol. 8, pp. 805–6, 11 2013.
- [31] S. Maleki Dizaj, A. Mennati, S. Jafari, K. Khezri, and K. Adibkia, „Anti-microbial activity of carbon-based nanoparticles,” *Advanced pharmaceutical bulletin*, vol. 5, pp. 19–23, 03 2015.

-
- [32] S. Thomas, H. Sharma, P. Mishra, and S. Talegaonkar, „Ceramic nanoparticles: Fabrication methods and applications in drug delivery,” *Current pharmaceutical design*, vol. 21, 10 2015.
- [33] S. Shouheng, C. Murray, D. Weller, L. Folks, and a. Moser, „Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices,” *Science (New York, N.Y.)*, vol. 287, pp. 1989–92, 04 2000.
- [34] C. W. Song, „Effect of local hyperthermia on blood flow and microenvironment: A review,” *Cancer Research*, vol. 44, no. 10 Supplement, pp. 4721s–4730s, 1984.
- [35] C. Ash, M. Dubec, K. Donne, and T. Bashford, „Effect of wavelength and beam width on penetration in light-tissue interaction using computational methods,” *Lasers in Medical Science*, vol. 32, 09 2017.
- [36] J.-F. Chen, H.-M. Ding, J.-X. Wang, and L. Shao, „Preparation and characterization of porous hollow silica nanoparticles for drug delivery application,” *Biomaterials*, vol. 25, no. 4, pp. 723 – 727, 2004.
- [37] N. Liu, Z. Wang, and Z. Ma, „Platinum porous nanoparticles for the detection of cancer biomarkers: what are the advantages over existing techniques?,” *Bioanalysis*, vol. 6, no. 7, pp. 903–905, 2014. PMID: 24806898.
- [38] X. Lang, L. Qian, P. Guan, J. Zi, and M. Chen, „Localized surface plasmon resonance of nanoporous gold,” *Applied Physics Letters*, vol. 98, pp. 093701 – 093701, 03 2011.
- [39] N. Sardana, T. Birr, S. Schlenker, C. Reinhardt, and J. Schilling, „Surface plasmons on ordered and bi-continuous spongy nanoporous gold,” *New Journal of Physics*, vol. 16, p. 063053, 06 2014.
- [40] A. Chen, Y. Qiu, Y. Zhu, D. Wang, J. Yang, X. Wang, and X. Xie, „Facile fabrication of nanoporous gold with bimodal pore structure,” *Materials Letters*, vol. 184, pp. 282 – 285, 2016.

- [41] D. Wang and P. Schaaf, „Nanoporous gold nanoparticles,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, pp. 5344–5348, 2012.
- [42] D. G. Shchukin and R. A. Caruso, „Template synthesis of porous gold microspheres,” *Chem. Commun.*, pp. 1478–1479, 2003.
- [43] M. Koifman Khristosov, S. Dishon, I. Noi, A. Katsman, and B. Pokroy, „Pore and ligament size control, thermal stability and mechanical properties of nanoporous single crystals of gold,” *Nanoscale*, vol. 9, pp. 14458–14466, 2017.
- [44] W. Rao, D. Wang, T. Kups, E. Baradács, B. Párditka, Z. Erdélyi, and P. Schaaf, „Nanoporous gold nanoparticles and Au/Al₂O₃ hybrid nanoparticles with large tunability of plasmonic properties,” *ACS applied materials & interfaces*, vol. 9, p. 6273—6281, February 2017.
- [45] S. Pedireddy, H. K. Lee, W. W. Tjiu, I. Y. Phang, H. R. Tan, S. Q. Chua, C. Troadec, and X. Y. Ling, „One-step synthesis of zero-dimensional hollow nanoporous gold nanoparticles with enhanced methanol electrooxidation performance,” *Nat Commun*, vol. 5, 2017.
- [46] J. Hu, R. Jiang, H. Zhang, Y. Guo, J. Wang, and J. Wang, „Colloidal porous gold nanoparticles,” *Nanoscale*, vol. 10, pp. 18473–18481, 2018.
- [47] K. Liu, Y. Bai, L. Zhang, Z. Yang, Q. Fan, H. Zheng, Y. Yin, and C. Gao, „Porous au–ag nanospheres with high-density and highly accessible hot-spots for sers analysis,” *Nano Letters*, vol. 16, no. 6, pp. 3675–3681, 2016. PMID: 27192436.
- [48] J. Park, H. Kang, Y. H. Kim, S.-W. Lee, T. G. Lee, and J.-S. Wi, „Physically-synthesized gold nanoparticles containing multiple nanopores for enhanced photothermal conversion and photoacoustic imaging,” *Nanoscale*, vol. 8, pp. 15514–15520, 2016.

-
- [49] K. C. Kwon, J. Ryu, J. Lee, E. Lee, I. Kwon, K. Kim, and J. Lee, „Proteinticle/gold core/shell nanoparticles for targeted cancer therapy without nanotoxicity,” *Advanced Materials*, vol. 26, 10 2014.
- [50] J. Zhao, P. Lee, M. Wallace, and M. Melancon, „Gold nanoparticles in cancer therapy: Efficacy, biodistribution, and toxicity,” *Current pharmaceutical design*, vol. 21, 08 2015.
- [51] M. Loos, „Chapter 1 - Nanoscience and nanotechnology,” in *Carbon Nanotube Reinforced Composites* (M. Loos, ed.), pp. 1 – 36, Oxford: William Andrew Publishing, 2015.
- [52] G. Mie, „Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen,” *Annalen der Physik*, vol. 330, no. 3, pp. 377–445, 1908.
- [53] T. Wriedt, *Mie Theory: A Review*, pp. 53–71. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [54] D. J. Srolovitz and S. A. Safran, „Capillary instabilities in thin films. i. energetics,” *Journal of Applied Physics*, vol. 60, no. 1, pp. 247–254, 1986.
- [55] D. J. Srolovitz and S. A. Safran, „Capillary instabilities in thin films. ii. kinetics,” *Journal of Applied Physics*, vol. 60, no. 1, pp. 255–260, 1986.
- [56] A. Presland, G. Price, and D. Trimm, „Kinetics of hillock and island formation during annealing of thin silver films,” *Progress in Surface Science*, vol. 3, pp. 63 – 96, 1972.
- [57] P. Potejanasak and S. Duangchan, „Gold nanoisland agglomeration upon the substrate assisted chemical etching based on thermal annealing process,” *Crystals*, vol. 10, p. 533, Jun 2020.
- [58] O. Kovalenko, J. Greer, and E. Rabkin, „Solid-state dewetting of thin iron films on sapphire substrates controlled by grain boundary diffusion,” *Acta Materialia*, vol. 61, no. 9, pp. 3148 – 3156, 2013.

- [59] D. Amram, L. Klinger, N. Gazit, H. Gluska, and E. Rabkin, „Grain boundary grooving in thin films revisited: The role of interface diffusion,” *Acta Materialia*, vol. 69, pp. 386 – 396, 2014.
- [60] A. Kosinova, L. Klinger, O. Kovalenko, and E. Rabkin, „The role of grain boundary sliding in solid-state dewetting of thin polycrystalline films,” *Scripta Materialia*, vol. 82, pp. 33 – 36, 2014.
- [61] A. Kosinova, O. Kovalenko, L. Klinger, and E. Rabkin, „Mechanisms of solid-state dewetting of thin Au films in different annealing atmospheres,” *Acta Materialia*, vol. 83, pp. 91 – 101, 2015.
- [62] L. Armelao, D. Barreca, G. Bottaro, A. Gasparotto, S. Gross, C. Maragno, and E. Tondello, „Recent trends on nanocomposites based on cu, ag and au clusters: A closer look,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 250, pp. 1294–1314, 06 2006.
- [63] Z. Li, G. Zhou, C. Li, and T. Cheng, „Effect of pr on copper-based catalysts for ethane oxychlorination,” *Catalysis Communications*, vol. 40, pp. 42 – 46, 2013.
- [64] M. Chhowalla, K. B. K. Teo, C. Ducati, N. L. Rupesinghe, G. A. J. Amaratunga, A. C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, and W. I. Milne, „Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition,” *Journal of Applied Physics*, vol. 90, no. 10, pp. 5308–5317, 2001.
- [65] S. J. Randolph, J. D. Fowlkes, A. V. Melechko, K. L. Klein, H. M. M. III, M. L. Simpson, and P. D. Rack, „Controlling thin film structure for the dewetting of catalyst nanoparticle arrays for subsequent carbon nanofiber growth,” *Nanotechnology*, vol. 18, p. 465304, oct 2007.
- [66] V. Schmidt, J. V. Wittemann, S. Senz, and U. Gösele, „Silicon nanowires: A review on aspects of their growth and their electrical properties,” *Advanced Materials*, vol. 21, no. 25-26, pp. 2681–2702, 2009.

-
- [67] A. Colli, A. Fasoli, P. Beecher, P. Servati, S. Pisana, Y. Fu, A. J. Flewitt, W. I. Milne, J. Robertson, C. Ducati, S. De Franceschi, S. Hofmann, and A. C. Ferrari, „Thermal and chemical vapor deposition of si nanowires: Shape control, dispersion, and electrical properties,” *Journal of Applied Physics*, vol. 102, no. 3, p. 034302, 2007.
- [68] A. Muslimov, A. Butashin, A. Konovko, I. Smirnov, B. Roshchin, Y. Volkov, A. Angelutz, A. Andreev, A. Shkurinov, V. Kanevskii, and V. Asadchikova, „Ordered gold nanostructures on sapphire surfaces: Fabrication and optical investigations,” *Crystallography Reports*, vol. 57, no. 3, pp. 415–420, 2012.
- [69] A. Konovko, B. Nabatov, A. Muslimov, E. Kekkonen, A. Andreev, and V. Kanevsky, „Plasmonic features in the absorption spectrum of a monodisperse ensemble of gold nanoislands on sapphire,” *Crystallography Reports*, vol. 63, no. 5, pp. 812–814, 2018. cited By 0.
- [70] S. Morawiec, M. J. Mendes, S. Mirabella, F. Simone, F. Priolo, and I. Crupi, „Self-assembled silver nanoparticles for plasmon-enhanced solar cell back reflectors: correlation between structural and optical properties,” *Nanotechnology*, vol. 24, no. 26, p. 265601, 2013.
- [71] G. C. Bond and G. Webb, „408. dissolution of metals and alloys. part ii. the dissolution of iron, cobalt, and copper, and of some nickel–copper alloys in solutions of sodium persulphate,” *J. Chem. Soc.*, pp. 2122–2132, 1962.
- [72] H. W. Pickering, „The role of electrode potential distribution in corrosion processes,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 198, no. 1, pp. 213 – 223, 1995.
- [73] A. J. Forty, „Corrosion micromorphology of noble metal alloys and depletion gilding,” *Nature*, vol. 282, pp. 597–598, Dec. 1979.

- [74] J. Snyder, T. Fujita, M. Chen, and J. Erlebacher, „Corrosion micromorphology of noble metal alloys and depletion gilding,” *Nature Materials*, Nov. 2010.
- [75] R. Zhang, X. Wang, J. C. Huang, F. Li, Z. Zhang, and M. Wu, „Formation mechanism of nanoporous silver during dealloying with ultrasonic irradiation,” *RSC Adv.*, vol. 9, pp. 9937–9945, 2019.
- [76] L. Sun, C.-L. Chien, and P. C. Searson, „Fabrication of nanoporous nickel by electrochemical dealloying,” *Chemistry of Materials*, vol. 16, no. 16, pp. 3125–3129, 2004.
- [77] J. R. Hayes, A. M. Hodge, J. Biener, and A. V. Hamza, „Monolithic nanoporous copper by dealloying mn,” 2006.
- [78] H. Masataka and M. Mamoru, „Thermal coarsening of nanoporous gold: Melting or recrystallization,” *Journal of Materials Research*, vol. 24, no. 2, p. 301–304, 2009.
- [79] K. Morrison, *Characterisation Methods in Solid State and Materials Science*. 2053-2563, IOP Publishing, 2019.
- [80] P. Wandrol, „Trinity detection system for SEM and FIB/SEM.,” *Microscopy and Microanalysis*, vol. 25, no. S2, p. 458–459, 2019.
- [81] M. D. Shannon, *Applications of Aberration-Corrected Scanning Transmission Electron Microscopy*, ch. 8, pp. 211–240. John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
- [82] P. Buffat and J.-P. Borel, „Size effect on the melting temperature of gold particles,” *Phys. Rev. A*, vol. 13, pp. 2287–2298, Jun 1976.
- [83] Q. Jiang, S. Zhang, and M. Zhao, „Size-dependent melting point of noble metals,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 82, no. 1, pp. 225 – 227, 2003.

-
- [84] W. Zhang, Y. Liu, D. Zhou, L. Zheng, J. Wen, W. Liang, and F. Yang, „Diffusion kinetics of gold in TiO₂ nanotube arrays for formation of Au@TiO₂ nanotube arrays,” *RSC Adv.*, vol. 6, 01 2016.
- [85] I.-S. Yu, Y.-W. Wang, H.-E. Cheng, Z.-P. Yang, and C.-T. Lin, „Surface passivation and antireflection behavior of ALD TiO₂sa on n-type silicon for solar cells,” *International Journal of Photoenergy*, vol. 7, p. 431614, 11 2013.
- [86] D. Sarid and W. A. Challener, *Localized surface plasmons*, p. 201–255. Cambridge University Press, 2010.
- [87] D. Saha, R. Ajimsha, K. Rajiv, C. Mukherjee, M. Gupta, P. Misra, and L. Kukreja, „Spectroscopic ellipsometry characterization of amorphous and crystalline tio₂ thin films grown by atomic layer deposition at different temperatures,” *Applied Surface Science*, vol. 315, pp. 116 – 123, 2014.
- [88] J. Aarik, A. Aidla, H. Mändar, T. Uustare, M. Schuisky, and A. Hårsta, „Atomic layer growth of epitaxial TiO₂ thin films from TiCl₄ and H₂O on α -Al₂O₃ substrates,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 242, no. 1, pp. 189 – 198, 2002.
- [89] A. Niilisk, M. Moppel, M. Pars, I. Sildos, T. Jantson, T. Avarmaa, R. Jaaniso, and J. Aarik, „Structural study of TiO₂ thin films by micro-raman spectroscopy,” *Central European Journal of Physics - CENT EUR J PHYS*, vol. 4, pp. 105–116, 03 2006.
- [90] P. Kumar, M. Wiedmann, C. Winter, and I. Avrutsky, „Optical properties of al₂o₃ thin films grown by atomic layer deposition,” *Applied optics*, vol. 48, pp. 5407–12, 10 2009.
- [91] L. Juhász, B. Parditka, S. Shanda 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," *Journal of Applied Physics*, vol. 128, no. 5, p. 054303, 2020.

- [92] F.-Y. Kong, J.-W. Zhang, R.-F. Li, Z.-X. Wang, W.-J. Wang, and W. Wang, „Unique roles of gold nanoparticles in drug delivery, targeting and imaging applications,” *Molecules (Basel, Switzerland)*, vol. 22, 08 2017.
- [93] H. Daraee, A. Eatemadi, E. Abbasi, S. F. Aval, M. Kouhi, and A. Akbarzadeh, „Application of gold nanoparticles in biomedical and drug delivery,” *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, vol. 44, no. 1, pp. 410–422, 2016. PMID: 25229833.
- [94] K. P. U. N'deh, G.-J. Kim, K.-H. Chung, J.-S. Shin, K.-S. Lee, J.-W. Choi, K.-J. Lee, and J. H. An, „Surface-modified industrial acrylonitrile butadiene styrene 3D scaffold fabrication by gold nanoparticle for drug screening,” *Nanomaterials*, vol. 10, p. 529, Mar 2020.
- [95] G. Pasparakis, „Light-induced generation of singlet oxygen by naked gold nanoparticles and its implications to cancer cell phototherapy,” *Small*, vol. 9, no. 24, pp. 4130–4134, 2013.
- [96] D. Kirui, D. Rey, and C. Batt, „Gold hybrid nanoparticles for targeted phototherapy and cancer imaging,” *Nanotechnology*, vol. 21, p. 105105, 02 2010.
- [97] Y. Hu, R. Wang, S. Wang, L. Ding, L. Jingchao, Y. Luo, X. Wang, M. Shen, and X. Shi, „Multifunctional Fe₃ O₄ @ Au core/shell nanostars: A unique platform for multimode imaging and photothermal therapy of tumors,” *Scientific Reports*, vol. 6, 06 2016.
- [98] Q. Chen, Q. Chen, H. Qi, L. Ruan, and Y. Ren, „Experimental comparison of photothermal conversion efficiency of gold nanotriangle and nanorod in laser induced thermal therapy,” *Nanomaterials*, vol. 7, p. 416, Nov 2017.

10. fejezet

Publikációsjegyzék

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. Fábán, 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**

A megjelent közleményekben a következő feladatok elvégzésében vettem részt: minta preparálás (magnetronos porlasztás, atomi réteglevél-

lasztás, kémiai maratás, hőkezelés, fókuszált ionnyalábbal transzmissziós elektronmikroszkópiához alkalmas minta készítése), a minták pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálata, elnyelési spektrumok felvétele, a mérési eredmények kiértékelése és értelmezése, valamint a kéziratok írása.

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-oxiddal 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 tulajdonságait?*, 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 tu-*

lajdonságait?, Magyar Fizikus Vándorgyűlés, Sopron, Magyarország, 2019.augusztus 21.-24.