# MIKRO- ÉS NANORÉTEGEK KÉSZÍTÉSE ÉS JELLEMZÉSE

# Az előadás vázlata

### Rétegek:

- Mikrorétegek: bevonatok, festékek, galvanizálás, kémiai és elektromos réteg-leválasztás
- Nanorétegek, molekuláris filmek
  - Termál szórás
  - Plazma kezelés
  - "Dipp-coating", "spin-coating"
  - Langmuir-Blodgett film
  - Önszerveződött molekuláris rétegek
- A rétegek jellemzése különböző technikákkal
   A rétegek alkalmazása

# Történelmi áttekintés

•Idősebb Plinius (Gaius Plinius Secundus), AD 23-79 : "that all sea water is made smooth by oil, and so divers sprinkle oil on their face because it calms the rough element and carries light down with them"; . . . *Historia Naturalis*.

- Benjamin Franklin: . . . where the waves began to form, and there the oil, though not more than a teaspoonful, produced an instant calm, . . . perhaps half an acre as smooth as a looking glass"; *Phil. Trans. Roy. Soc.* (1774), *64*, 445.
- Lord Rayleigh: "The earlier part of Miss Pockels' letter covers nearly the same ground as some of my own recent work, ..., raising many important questions. I hope soon to find opportunity for repeating some of Miss Pockels' experiment"
- Agnes Pockels: "MY LORD-Will you kindly excuse my venturing to trouble you with German letter on a scientific subject?...; *Nature* (1891) *43*, 437.
- Irving Langmuir: "The constitution and fundamental properties of solids & liquids. II

Liquids"; J. Am. Chem. Soc. (1917) 39, 1848.

## A felszíni atomok számának alakulása





#### Az egység Au cella mérete:~ 0.4 nm

Össz-atomszám ~ 5.9×10<sup>22</sup> Felszíni atomok száma ~ 1.2×10<sup>15</sup>

A felszíni atomok száma ~ 2×10<sup>-6</sup> % az össz-atomhoz viszonyítva Össz-atomszám ~ 108 Felszíni atomok száma ~ 84

A felszíni atomok száma ~ 78% az összatomhoz viszonyítva

### A nanorétegek jellmézésére leggyakrabban alkalmazott módszerek

### kontakt szög: tenziometer

- összegfrekvenciakeltési spektroszkópia (SFG), IR spektroszkópia
- A XPS
- ellipszométer
- AFM, epifluoreszcens mikroszkópia
- elektrokémiai módszerek (EIS, polarizációs mérések, ciklikus voltammetria)
- 🚓 microkalorimetria

# Statikus és dinamikus kontaktszög mérés



# Atomi erőmikroszkóp (AFM)





# LB filmmérleg, BAM







### A Langmuir filmmérleg működése, LB filmkészítés





#### mono- és multi-réteg

átvitel

A réteg stabil
 Megőrzi rendezett szerkezetét
 kevés hibahely
 A réteget befolyásolja:

 \* a szubfázis
 (pH, dissolved molecules)

rétegátvitel körülményei



## LB technika

két különböző közeg határfelületén kialakított oldhatatlan monomolekulás filmek

a víz felületi feszültségét csökkentik és oldalnyomást fejtenek ki

a felületaktív anyag molekulái irányítottan helyezkednek el:







#### П – A izoterma

a görbe alakja jellemző a filmet felépítő molekulákra és ezek kölcsönhatására

#### Kollapszus

az adott filmre jellemző érték a film elveszti monomolekulás jellegét: törik, gyűrődik

## Langmuir filmek szilárd hordozón





### Hidrofőb felszín

Hidrofil felszín

## Multimolekulás rétegek: váltakozó irányítottság







## Az önszerveződés lehetőségei

- Önszerveződött molekuláris rétegek (SAM)
   Önszerveződött makromolekuláris szerveződések szilárd hordozón
- Poliionok "Layer-by-layer" rétegződése
- Önszerveződött diblokk polimerek
- Önszerveződött makromolekulák

## Az önszerveződés alkalmazási lehetőségei

Integrált áramkörök Katalizátorok Adattárolás Gyógyszerbevitel Bioanyagok Nanorészecskék, funkcionalizált nanorészecskék Mikrofluidika Elválasztás és tisztítás

## Az önszerveződés "mozgatórugója"

• **Statikus rendeződés** (termodinamikailag szabadenergia-minimum) – ha egyszer kialakult, stabil

• **Dinamikus rendeződés** (kinetikailag képződik, nincs feltétlenül a termodinamikai minimumon) – nem szükségszerűen stabil

## Önszerveződött molekuláris szerkezetek

- A legkülönbözőbb hordozókon kialakíthatók
- A "bottom up" és a "top down" technika kombinálásával előre meghatározott felszínek hozhatók létre
- Óriási hatása van új termékek kifejlesztésére

## Alkántiol SAM rétegnövekedés



(a): gázból vagy kis koncentrációjúoldatból(b): koncentráltabb oldatból

## Önszerveződés aranyon



X = -CH3, -OH, -COOH, -SO3-, -PO4H2, N+(CH3)3, -(OCH2CH2)nOH, ...

## Az LB és az Az LB és az önszerveződő technika összehasonlítása

technika		
	előny	hátrány
LB	<ul> <li>egyszerű és gyors</li> <li>rétegszám és szerkezet megválasztható</li> <li>az LB-vel borított szilárd felszín stabil</li> </ul>	<ul> <li>berendezés szükséges</li> </ul>
SAM	<ul> <li>egyszerű, spontán</li> <li>stabil felszín</li> <li>a felületi jellemzők (kémiai, mechanikai)előre meghatározhatók</li> <li>nincs szükség speciális berendezésre</li> </ul>	<ul> <li>a réteg kialakulása időigényes</li> </ul>

### Az LB és a SAM rétegek szerkezetének összehasonlítása

#### LB:egyenletes, rendezett réteg



AFM, C18N rézen (10x10m<sup>-10</sup>)

SAM: defektek, lukak



#### STM, C10SH SAM (250x250m<sup>-10</sup>)

## Amfifil hidroxám- és foszfonsavak

### Hidroxámsavak



### Sztearoil - hidroxámsav C18N



### Foszfonsavak



#### 1– foszfono - oktadekán C18P



## Izotermák és Bam felvételek; a pH hatása



## Az LB és a SAM réteg morfológiájának összehasonlítása









## LB rétegekkel borított réz és vas felszín



## Kétdimenziós Fourier transzformációs





A 2D elemi cella méretei: a = 0.443 ± 0.05 nm b = 0.335 ± 0.04 nm γ = 103 ± 0.5°



 Az LB egyréteg kétdimenziós térbeli elrendeződése ferde rácsnak felel meg
 Anyagtudományi Szeminárium 2014. 04. 14.

## LB rétegek rézen és vason



## XPS mérésből számított rétegparaméterek

vason	Rétegvastagság [nm]			rézen	Rétegvastagság [nm]			
	nincs LB réteg	C18P monoréteg	C18N monoréteg		nincs LB réteg	C18P monoréteg	C18N monoréteg	
Alkil lánc	-	1.9-2.1	1.9-2.1	Alkil lánc	-	2.0-2.2	2.0-2.1	
Fej- csoport	-	0.27-0.31	0.33-0.38	Fej- csoport	-	0.3-0.35	0.3-0.34	
vasoxid	3.3-3.5	3.4-3.5	3.4-3.5	Rézoxid	3.5-4.0	3.9-4.0	3.5-3.7	

## SFG spektrumok



LB rétegek, fejcsoport függés

SAM rétegek, időfüggés



### LB filmek vason és rézen, polarizációs mérések





## Önszerveződött rétegek rézen

polarizációs kísérlet, (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH=3)



C16N-SAM

 $-\Delta$ - C12N-SAM

-\*- C10N-SAM

copper	E <sub>korr</sub> / [mV]	j <sub>korr</sub> / [µA.cm⁻²]	η [%]
blank	- 26	0,91	-
C18N SAM	-40	0,14	85
C16N SAM	-39	0,16	82
C12N SAM	-38	0,17	81
C10N SAM	-36	0,13	76

### A SAM réteg kialakulási idejének hatása (EIS) Cu+C10N (0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; 25°C)



### Rézen SAM réteg időfüggő keletkezésének vizsgálata mikrokaloriméterrel (0.1MHNO<sub>3</sub>; 20oC)

SAM réteg keletkezési idő:	5 min		<b>15 min</b>		30 min		60 min	
	[µW]	η [%]	[µW]	η [%]	[µW]	η [%]	[µW]	η [%]
Cu + C10N	570	37	460	<b>49</b>	200	<b>78</b>	186	79
Cu + C12N	580	36	338	63	190	79	189	80
Cu + C16N	-	-	-	-	-	-	262	<b>82</b>
Cu + C18N	-	-	-	-	-	-	110	88

 $Cu:910\;\mu W$ 

## SAM réteg hatása a lyukkorrózióra

2.00

-1.00

2.00

1116





C10N bevonat 60 óra után

#### Bevonat nélkül 20min után

## Vas hűtővízben, 5 nap után



### A nanorétegek hatása mikroorganizmusok megtelepedésére









C18N LB réteg: néhány kis telep

Réteg nélkül: vastag biofilm

## Korróziógátlás nanorétegekkel


# LB rétegek antikorróziós és mikróba megtapadást gátló hatása



#### Összefüggés a felületi energia és a megtapadt mikroorganizmusok száma között

	<b>felületi energia</b> [ergscm <sup>-2</sup> ]	mikroorganizmusok a biofilmben [sejtcm <sup>-2</sup> ]
vas	62.99	$5.2 \times 10^5 \longrightarrow$
+C18N LB egyréteg	25.06	3.6x10 <sup>3</sup> →
+C18P LB egyréteg	42.39	1,6x10 <sup>5</sup>
réz	56.67	1,2x10⁵ →
+C18N LB egyréteg	25.66	6,8x10 <sup>2</sup>
+C18N LB többréteg	21.28	1,7x10 <sup>2</sup>

### A C18N molekulából kialakított Langmluir rétegek izotermái és BAM képei



Anyagtudományi Szeminárium 2014. 04. 14.

Figure 2. Pressure-area isotherms of C<sub>18</sub>N at pH=4 on different subphases

# Fémionok LB rétegekben

elektród	i [µA cm <sup>-2</sup> ]	hatékonyság [%]
Cu	0.91	
Cu + C18N	0.25	73
Cu + C18N + Ca <sup>2+</sup>	0.19	77
Cu + C18N + Mg <sup>2+</sup>	0.10	85
Cu + C18N + Cu <sup>2+</sup>	0.06	97



# Amfifil anyagok



## Monomolekuláris rétegek jellemzése izotermákkal







Anyagtudom<del>anyı szeminanom 2014. 04. 14.</del>

#### Összegfrekvencia vibrációs spektroszkópia (SFG)











#### palmitinsav

#### sztearinsav





#### elaidinsav



#### olajsav



#### A rétegek hatékonysága korrozív közegben (15 h; 0,5 M NaCl)



## Koncentráció függő LB rétegek készítése



a: 10-5M; b: 10-6M

## Izotermák és BAM képek



## Biomembrán kettősrétegének utánzása

#### Lipáz a SAM rétegben



levegő

#### Anyagbeépülés a vizes fázisból

# Biomembrán modell: A kitozán és a koleszterol

#### hatása a dimirisztoil foszfatidinre



#### 70 % DMPA - 0 - 20 50 80 100 0 100 120 80 140 160 20 40 60 Molecular area (Å<sup>2</sup>)

#### Szubfázis: puffer



#### Szubfázis: kitozán

# Nanorészecskék LB rétegben



Nanorészecskék: 24.9 nm NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er nanogömb, 12.0 nm LiYF<sub>4</sub> nanopolyhedra, 14.1 × 1.8 nm triagonal-shaped LaF<sub>3</sub>, 12.6 nm square CaF<sub>2</sub>, 9.5 × 2.0 nm hexagonal EuF<sub>3</sub>,

Fontos: koncentráció méret szimmetria

# SAM réteg kialakulása





# Molekulák SAM-ben



Si, Al: leggyakrabban alkalmazott hordozó

#### tribológia, súrlódás

# Molekulák SAM-ben











Dithiol Mixed Self-assembled Monolayer

#### Amfifil molekulák a levegő-víz határfelületen Bizonyíték a molekulák rendezettségére (1937)



# SFG spektrumok



LB rétegek, fejcsoport függés

SAM rétegek, időfüggés



## Ideális és nem ideális SAM képődés



## SAM rétegben a molekulák visszahajlásának lehetősége



# A SAM lehetséges alkalmazásai



- A) Biolerakódás gátlás
- B) SAM specifikus receptor kötőhelyek
- C) Natív sejtszaporodás, megfigyelés
- D) Molekuláris elektronika
- E) Mikroberendezések
- F) Elválasztás

# Önszerveződött makromolekuláris szerveződések szilárd hordozón







## Poliionok elektrosztatikus önszerveződése





Alkalmalzási lehetőségek •Bioszenzorok •Szelektív membránok •Katalitikus filmek •Bevonatok

# SAM:Elektrosztatikus önszerveződés nanorészecskéken





Diameter:

300 nm

### Szénnanocsőből kialakított szenzor



# Önszerveződött diblock polimerek

TEM felvételek: polisztirolpolibutadién diblockpolimerekből készült maszk (a,c) és litográfiával módosított szilicium nitrid (b,d).



# Önszerveződött makromolekulák

#### Önszerveződött, dupla rozettás szupermolekulaszerkezet barbituráttal és melaminnal kölcsönhatva



# SAM réteg változása fény hatására



#### Hidrolízises reakció foszfolipid SAM-ot tartalmazó szilika részecskén





## Reakció önszerveződött rétegen



## STM felvétel SAM-ról működés közben



STM képek: (a) diacil 2,6-diaminopiridin (DAP) dekántiol kapcsolóval, dekántiol monomonorétegben. (b)a komplementer elektroaktív Fc-uracil kapcsolása után (c) az electroaktív guest molekula helyettesítve izoláló dodecil funkcionalizált uracillal.

## Tiol-linkerrel Au NP-hez kötött foszfolipid monoréteg



Anyagtudományi Szeminárium 2014. 04. 14.

# Fotolitográfiával módosított felszínek



Au nanorészecskék (3merkaptopropil)trimetoxi szilán monoréteggel módisított SiO<sub>2</sub>-vel borított Sion (SEM)



3-rétegű nanorészecskékkel borított felszín fotoátalakítás után (AFM kép;80 mm x 80 mm)
## Nanorétegek, szilárd felszínek, molekulák

Туре	Molecules	Substrates	
Langmuir – Blodget	Alkyl-acids (R-COOH)	metal-oxides, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AgO	
	others	Any polar or ionic surface	
	Thiols (R-SH)	Au, Ag, Cu (sans oxyde)	
Self Assembly	Phosphonates (R-PO <sub>3</sub> H)	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; TiO <sub>2</sub> ; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ;?	
	Silanes (R-SiX <sub>3</sub> )	Any substrate	
Silanisation	Silanes (R-SiX <sub>3</sub> ; R-R <sub>2</sub> -SiX)	silica hydrated, other oxides	

Anyagtudományi Szeminárium 2014. 04. 14.



## Önszerveződött csövek, gömbök peptidekből, hidrofil-hidrofób molekulák kölcsönhatásával

## Köszönöm figyelmüket

Anyagtudományi Szeminárium 2014. 04. 14.

## A nanorétegek termikus stabilitása

SAM type	Bonding type	Energy
Langmuir- Blodgett	ionic, electrostatic	0.52 eV = 50 kJ/Mol
Self Assembly R-SH on gold	Covalent, d-d	1.87 eV = 177 kJ/Mol
Silanization	Covalent (Si-O) Covalent (Si-C)	4.59 eV = 443 kJ/Mol 3.17 eV = 306 kJ/Mol

Anyagtudományi Szeminárium 2014. 04. 14.