

A GINOP-2.3.2-15-2016-00041 azonosítószámú Regionális Anyagtudományi Kiválósági Műhely – Kutatási Program és Infrastruktúra projekt beszámolója

A Debreceni Egyetem (DE) anyagtudománnyal foglalkozó részlegei és az Atommagkutató Intézet (Atomki) évtizedes együttműködésre tekintenek vissza. Ezeken az alapokon az elmúlt évtizedekben egy anyagtudományi kutatói-ipari együttműködési bázis alakult ki, amelyet, mint kiválósági kutatóközpontot, kutatóműhelyt kívántunk tovább fejleszteni a pályázat keretein belül úgy, hogy az kelet-magyarországi szinten egyedülálló, és országosan, valamint határokon túl is elismert fontosságú infrastruktúrával és tudásbázissal rendelkezzen, és nyitva álljon kutatók, ipari partnerek és az oktatás számára is. A konzorciumi partnerek több évtizedes anyagtudományi kutatásaikat elsősorban a Fizikai Intézet Szilárdtest Fizikai, valamint Kísérleti Fizikai tanszékein, a Kémia Intézet Alkalmazott Kémiai Tanszékén, valamint az Atomki laboratóriumaiban végezték és végzik. Az itt működő kutatócsoportok a vékonyfilmek, multirétegek előállításában, ezen nanoszerkezetek termikus tulajdonságainak és kinetikai viselkedésének (stabilitás, szilárdtest-reakciók, diffúzió nanoskálán) vizsgálatában, kalkogenid vékonyfilmek és multirétegek optoelektronikai tulajdonságainak vizsgálatában, vezető és alakemlékező polimerek, valamint aerogélek előállításában és minősítésében szereztek nemzetközi hírnevet. Kiterjedt vizsgálatokat végeztünk szénszállal, valamint titán-dioxid nanorészecskékkel erősített hétköznapi polimerek készítésével és részletes mechanikai vizsgálatával kapcsolatban. A szintetikus háttér mellett fokozatosan kiépítettük a különböző kompozitok előállítására és vizsgálatára alkalmas infrastruktúrát is. Kutatócsoportjaink egyik fő profilja az alakmemória ötvözetek és polimerek fejlesztése, amelyek jelentős szerepet játszanak az úrkutatásban és a sportban egyaránt. Nagy jártasságot szereztünk továbbá különleges tulajdonságú (fényemittáló és öngyógyító polimerek) előállításában és vizsgálatában is. Ezeknek az eredményeknek az eléréséhez a kutatócsoportok között számos együttműködés alakult ki, és a fent említett anyagtudományi kutatói bázist, a már meglévő és több tekintetben közösen működtetett infrastruktúra segítségével érték el. A GINOP pályázat ennek a kutatói együttműködésnek és az ipari partnerek igényei jobb kielégítésének kiteljesítését célozta meg. Az infrastrukturális fejlesztések a partnerek közötti együttműködést még szervezettebbé és hatékonyabbá tették. Immáron olyan alapvető, mindennapos rutinméréseket is végre tudunk hajtani az anyagtudományi vizsgálatokban és kutatásokban az infrastrukturális fejlesztések végrehajtása után, melyek eddig nem voltak hozzáférhetőek számunkra a régió belül. Összességében a debreceni anyagtudományi kutatások egy jelentős infrastrukturális és tematikai megújuláson mentek keresztül, melynek köszönhetően egy nemcsak regionálisan, de országosan és nemzetközileg is magas szintű anyagtudományi kiválósági kutatóműhely jött létre. Ez a kiadvány a pályázat keretein belül létrejött eredményekbe kíván betekintést nyújtani az érdeklődő olvasó számára.

I Funkcionális nanoszerkezetek

I.1 Funkcionális rétegek, bevonatok

A laboratóriumokban kutatott vagy az iparban alkalmazott vékonyrétegek vagy bevonatok, legyenek akár folytonosak vagy szigetesek, egyszerű vagy multiréteges szerkezetűek, több területen is hozzájárulnak az anyagtudomány fejlődéséhez, illetve az alkalmazott ipari késztermékeinek továbbfejlesztéséhez. Legyen szó akár elektronikai kontakt anyagok fejlesztéséről, új akkumulátor struktúrák létrehozásáról, vagy azok továbbfejlesztéséről, új típusú szenzorokról, elektronikai vagy számítástechnikai egységek fejlesztéséről, vagy épp napelemekről, a vékonyrétegek előbb-utóbb előkerülnek.

A félvezető ipar egyik legfontosabb alapanyaga, a szilícium esetében – melyet az ipar a tranzisztoroktól a napelemekig széleskörűen alkalmaz – igen jelentős szerepe van az alapanyag kristályos mivoltának. Napelemek esetében például a végtermék hatékonysága nagymértékben függ attól, hogy az amorf, polikristályos, vagy éppen egykristályos. A napelemek hatékonysága az amorftól az egykristályos szilícium irányában növekszik, így értelemszerű választásnak tűnhet csupán egykristályos szilícium napelemek gyártása, azonban ennek a típusnak igen magas gyártási költségeit figyelembe véve, gyakran mind a kutatók mind az ipar, más lehetőségek felé fordul. Az egyik ilyen lehetőség a teljesen új anyagból felépülő napelemek kifejlesztése (lásd: réz-indium-gallium-szelenid, Perovszkit, DYE-sensitised), másik lehetőség a már meglévő, kisebb hatékonyságú, amorf szilícium napelemek hatékonyságának feltornázása, mely például a szilícium átkristályosításával érhető el. Ez azonban ismét magas gyártási költségekkel jár, az a kvarcüveg hordozó igénye miatt drága. A folyamat magas hőmérsékletigénye csökkenthető, amennyiben az átkristályosítás során a szilícium mellett fémek is jelen vannak. A fenti folyamatot röviden MIC-nek (Metal-Induced Crystallization), azaz fém-indukált kristályosodásnak nevezik. Ezen folyamat révén lényegesen lecsökkenthető az átkristályosításhoz szükséges idő és hőmérséklet azáltal, hogy egy a kristálynövekedés alapjául, kiindulási felületül szolgáló fém-szilicid réteget választanak le az amorf szilícium és a hordozó közé. Ahhoz, hogy a folyamatot jól kézben lehessen tartani ismerni kell annak kezdeti lépéseit, majd az azt követő szakaszait.

A kutatásunk során ennek a folyamatnak a kezdeti fázisát vizsgáltuk mélységi kémiai analízist végezve SNMS-sel (Secondary Neutral Mass Spectrometer), azaz Másodlagos Neutrális Tömegspektrométerrel. Megfigyeltük a Cu és Si keveredését és a Cu_3Si fázis létrejöttét a 150-200°C közötti hőmérséklet tartományban. Megfigyeléseink alapján elmondhatjuk, hogy a folyamat időben hatvány függést követ 165-200°C tartományban, míg 150°C -on egy lineáris-parabolikus átmenet figyelhető meg.¹ A kapott eredmények jól kiegészítik korábbi, 135°C -on végzett, kutatási eredményeinket, melyek lineáris kinetikát mutattak.

Elmondhatjuk, hogy magasabb hőmérsékleteken, a keveredést a bulk diffúzió dominálja a szilicid fázis növekedése révén, míg alacsonyabb hőmérsékleten a fázisnövekedés három fázisra tagolódik: egy gyors nukleációs fázisra, melyet egy határréteg kontrollált és végül egy diffúzió kontrollált szakasz követ. Meghatároztuk továbbá mind a lineáris mind a parabolikus taghoz tartozó aktivációs energiákat. Eredményeink összevethetőek illetve megfelelnek az irodalomban található értékeknek és elméleti leírásoknak. A Cu_3Si fázisra irányuló kutatások alkalmazási területe kiterjed mind az lítium-ion akkumulátorokra, azok élettartamának növelésére, mind pedig a napelemek hatékonyságának növelését megcélzó kutatásokra is többek között.

¹ Parditka, B., Zaka, H., Erdélyi, G., Langer, G., Ibrahim, M., Schmitz, G., Balogh-Michels, Z., Erdélyi, Z.: The transition from linear to-parabolic growth of Cu_3Si phase in Cu/a-Si system. *Scr. Mater.* 149, 36-39, 2018.

A vékonyrétegek használata csökkentheti az iparban, tömeggyártásban létrehozott termékek nyersanyag szükségleteit, vagy épp a szükséges energiabevitel mennyiségét. Mindemellett javíthatja a végtermék egyes fizikai tulajdonságait, vagy csak meghosszabbíthatja a termékek élettartamát.

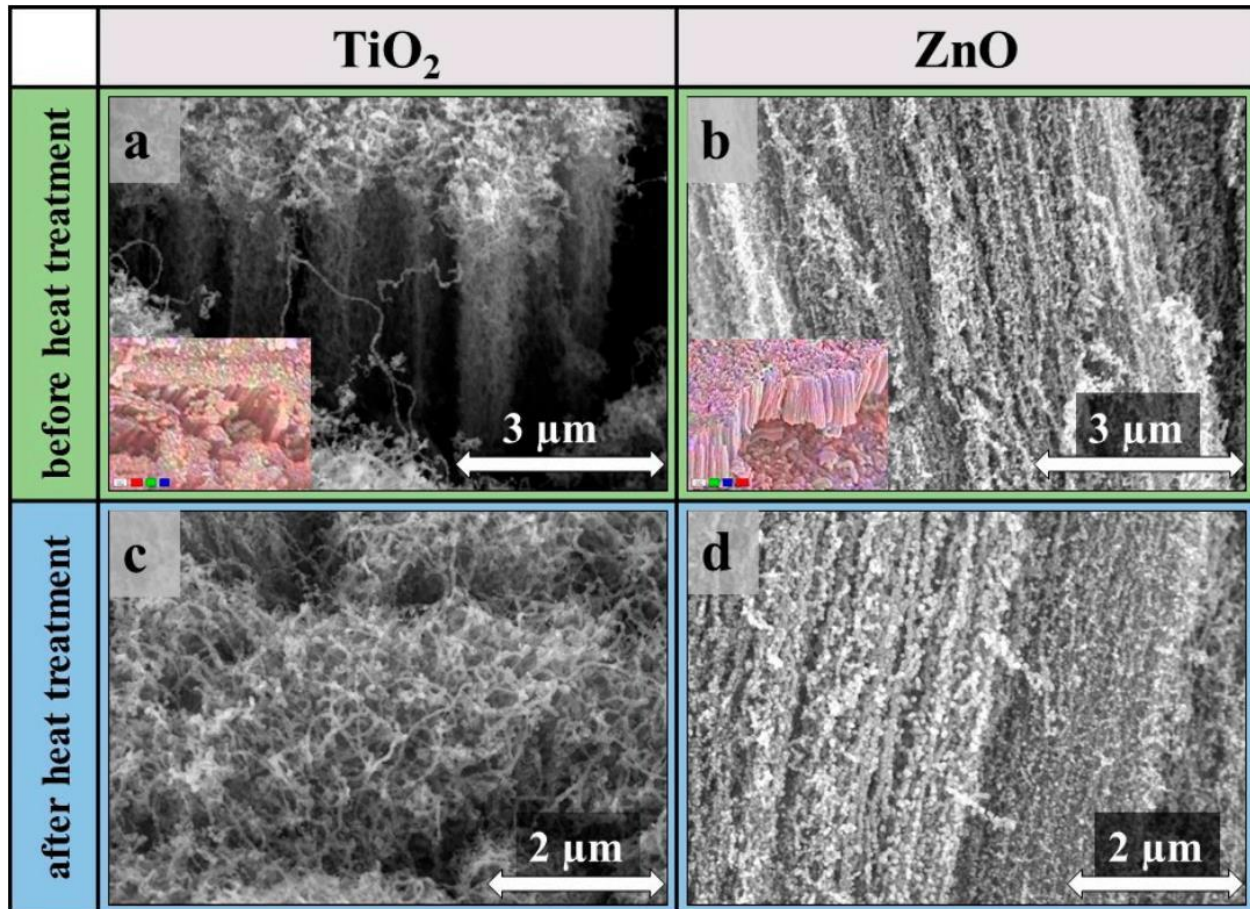
Amennyiben elrugaszkodunk a sík bevonatoktól, rétegektől, a nanoskálán létrehozott háromdimenziós szerkezetek területére kerülünk, melyek lehetnek specifikus mintát követő pontszerű képződmények, erdőszerű szálak képződmények, vagy szivacsos, pórusokkal átjárt testek. Ezek használatával merőben új és előnyös tulajdonságokkal ruházhatjuk fel a végterméket, növelhetjük annak aktív felületét, illetve további funkcióval láthatjuk el a már meglévő termékeinket.

A szén nanocsőerdők (CNT forest vagy VACNT – vertically aligned carbon nanotubes) illetve ezek bevonatokkal ellátott vagy kompozit formái igen sok kutatási és ipari területen vannak jelen mára. Ez nagyban a CNT-k bámulatos tulajdonságainak köszönhető, mint például hangolható vezetőképesség, hatalmas szakítószilárdság és felület, skálázható méret, biokompatibilitás, hordozóként történő alkalmazásairól nem is beszélve. Jövőbeli alkalmazási területeiknek szinte csak a képzelet, illetve az előállításuk, illetve módosított formáik előállításának nehézségei szabhatnak határt. Az elektronika, optika vagy épp fotonika területén számos folyóirat foglalkozik a területben rejlő lehetőségekkel és nehézségekkel. Ilyen probléma például, komplex, nagy oldalarányú CNT erdők félvezető réteggel történő bevonása. A témához kapcsolódó számos irodalomból kiderül, hogy a nehézség a CNT felületének gyenge nedvesíthetőségéből adódik, melynek következtében a megszokott impregnálási módszerek gyakran kudarcot vallanak. Ezen probléma kiküszöbölése céljából ALD (atomic layer deposition – atomi rétegleválasztó) technikát alkalmaztunk a CNT erdő bevonására. Bevonás céljából Zn és Ti alapú prekursorokat használtunk.

A TiO_2 az egyik leggyakrabban kutatott félvezető anyag köszönhetően különböző kristályos állapotainak és azok előnyös tulajdonságainak. Ideális fotokatalitikus anyag (tiltott sávjának energiatartománya a látható fény energiatartományához közel esik $\sim 380-400nm$), relatíve olcsó és nem mérgező, mindemellett nagy mennyiségben rendelkezésre áll, így ideális ipari alkalmazási célokra is. A ZnO hasonlóan sokoldalúan alkalmazható, legyen szó akár optikai alkalmazásokról, elektronikáról vagy épp fotonikáról. Mindezek mellett az UV tartományban fotokatalitikai célokra - például szerves anyagok bontására (pl: víztisztítás, lásd később) - is kiválóan alkalmazható.

Ezen tulajdonságokat párosítva a CNT-k nagy felületével, igen hatékony fotokatalitikus eszközt kaphatunk. Kutatásainkkal bizonyítottuk, hogy CNT erdők nagy oldalaránnyal rendelkező felületei egyenletesen bevonhatóak a megfelelő technika, azaz ALD alkalmazásával és így létrehozható a kívánt félvezető/CNT nanokompozit. A kapott cink-oxiddal illetve titándioxiddal dekorált CNT felületeket számos technikával minősítettük (SEM, XRD, HRTEM, Raman spektroszkópia). A dekorált CNT erdőket hőkezeléssel további teszteknek vetettük alá, mely tesztek további szerkezeti változásokat mutattak $400^\circ C$ felett, melyek elsősorban a CNT saját szerkezetét érintette, nem pedig a felvitt félvezetőket.²

² Szabó, A., Bakos, L., Karajz, D., Gyulavári, T., Tóth, Z., Pap, Z., Szilágyi, I., Igricz, T., Parditka, B., Erdélyi, Z., Hernádi, K.: Decoration of Vertically Aligned Carbon Nanotubes with Semiconductor Nanoparticles Using Atomic Layer Deposition. Materials. 12 (7), 1-13, 2019.

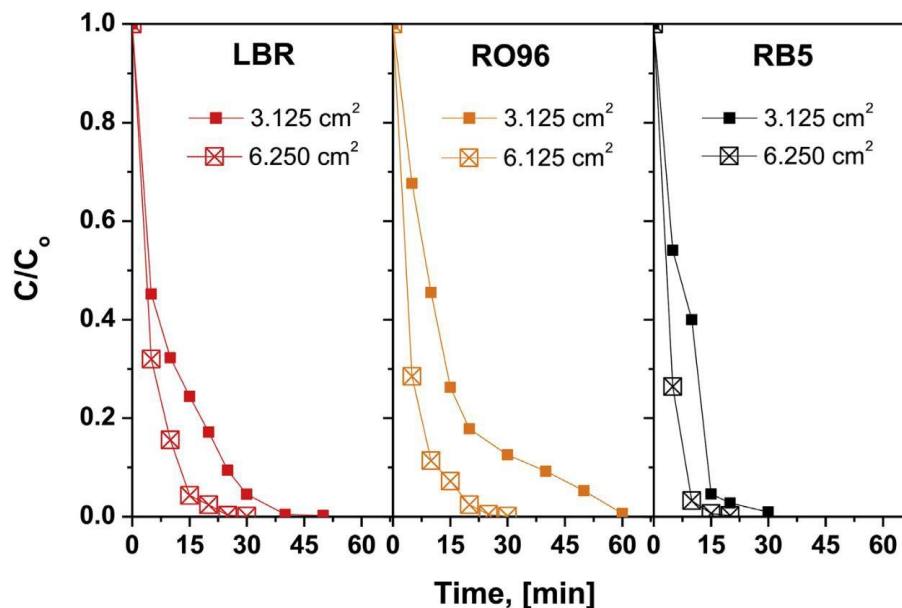


1. ábra Pásztázó elektronmikroszkópos képek a TiO₂-dal (a,c) és ZnO-dal (b,d) bevont szén nanocső erdőkről hőkezelés előtt és után. Az alábbi képen látható elem térképek színmagyarázata: (a) piros-Ti, zöld-C, kék-O; (b) piros-Zn, zöld-C, kék-O

Csakúgy, mint a szén nanocsövek, a szén alapú aerogélek szintén ideális alapul szolgálhatnak fotokatalitikus alkalmazások szempontjából például elektron akceptor természetükből adódóan. Míg a CNT esetén az elektron akceptor természettel relatíve hatalmas külső felület párosul, addig az aerogélek a szivacsokhoz hasonló belső felülettel, pórusos járáshálózzal érnek el hasonló mértékű felületnövelést, mely igen hasznos tulajdonságnak mutatkozik a szenzorika területén. Szén alapú aerogélek elektronszerkezetét jelentős mértékben lehet hangolni, amennyiben az aerogélt nitrogénnel dópoljuk. A dópolás következtében tovább növekszik a felület aktivitása, a hibahelyek száma, ami a fent említett fotokatalitikus aktivitás szempontjából igen előnyös. Kutatásunk célja ZnO illetve TiO₂ rétegekkel bevont, nitrogénnel dópolt szén-aerogélek előállítás volt, valamint a bevonatok vastagságának hangolása illetve hatásának vizsgálata. A kapott termékeket számos analitikai eljárással (pl: XRD, TEM) megvizsgáltuk. A bevonatok anyaga egyrészt közvetlenül hatással van a szerkezet fotokatalitikus aktivitására másrészt, közvetve, a belső pórusok méretét (pórustérfogatát) csökkentve, hangolják a pórusok átjárhatóságát. A szervesanyagok fotokatalitikai bontásának hatékonyságát metil narancssal vizsgáltuk, mely bizonyította,

hogy a minták mindegyike fotokatalitikusan aktív, aktivitásuk mértéke pedig a bevonatok jelenlététől és vastagságától függően változik.³

További kutatásaink kimutatták, hogy az Al_2O_3 melyet általánosan fotokatalitikusan inaktív anyagként tartanak számon, alumíniumban dús, ultravékony rétegben felhordva, hatékony fotokatalitikus felületek hozhatók létre. Vizsgálataink céljára 8-38nm vastagágban készítettünk Al_2O_3 rétegeket plazma segített módban alkalmazott ALD berendezéssel. Meglepő módon a vékonyabb 8 nm-es rétegek jóval hatékonyabbnak bizonyultak, mint vastagabb társaik. A válasz erre a szokatlan viselkedésre a rétegépítési technikában és annak a tiltott sávra gyakorolt hatásában keresendő. A gyártási technológia sajátosságából adódóan a vékonyabb rétegek Al koncentrációja magasabb a bulk rétegekhez képest, ehhez párosul a tiltott sáv alacsonyabb értékek felé történő elcsúszása, melyet tovább erősít a megnövekedett oxigén vakancia helyek jelenléte az alapvetően amorf Al_2O_3 rétegben. Az ily módon megnövelt hibahelyek mennyisége a fény hatására létrejött töltéshordozók élettartamát lényegesen megnöveli, melyeknek így már lehetősége nyílik elérni a vékonyréteg felületét elősegítve ezáltal a fotokatalitikus hatás létrejöttét. A vékonyrétegek szervesanyag lebontó képességét sikerrel teszteltük 3 különböző, szerves festékanyagon (LBR, RO96 és RB5).⁴



2. ábra A katalitikus filmfelület nagyságának hatása a fotodegradációs folyamatra három különböző szerves festékanyag esetén.

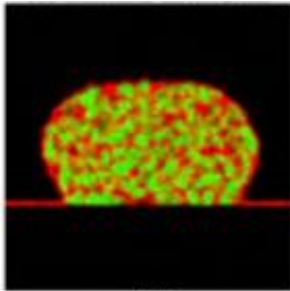
³ Bakos, L., Mensah, J., László, K., Párditka, B., Erdélyi, Z., Székely, E., Lukács, I., Kónya, Z., Cserhádi, C., Zhou, C., Seo, J., Halasi, G., Szilágyi, I.: Nitrogen doped carbon aerogel composites with TiO_2 and ZnO prepared by atomic layer deposition. *J. Mater. Chem. C* 8 (20), 6891-6899, 2020.

⁴ Shenouda, S., Hussien, M., Párditka, B., Csik, A., Takáts, V., Erdélyi, Z.: Novel amorphous Al-rich Al_2O_3 ultra-thin films as active photocatalysts for water treatment from some textile dyes. *Ceram. Int.* 46 (6), 7922-7929, 2020.

I.2 3D fém-oxid nanoszerkezetek vizsgálata

A fém nanorészecskék már régóta ismertek és használtak a nanotechnológiai alkalmazásokban, melynek egyik oka az, hogy mutatják az ún. lokális plazmonrezonancia (Localized Surface Plasmon Resonance =LSPR) jelenségét. A folyamat során a megvilágító fény hatására a vezetési sávban lévő szabadelektronok kollektív oszcillációja figyelhető meg. Ez azt jelenti, hogy a fém nanorészecskék képesek fényt elnyelni és ezt az energiát hővé alakítani. A tömör, fém nanorészecskékhez képest porózus párjaik bizonyos esetekben még kedvezőbb elnyelési tulajdonságokkal rendelkeznek. Szerkezetük miatt a fényt a közeli infravörös tartományban képesek elnyelni. Ez számos orvosi biológiai alkalmazás szempontjából lehet kedvező, hiszen az infravörös fény behatolási mélysége a szervezetbe akár néhány mikrométer is lehet.

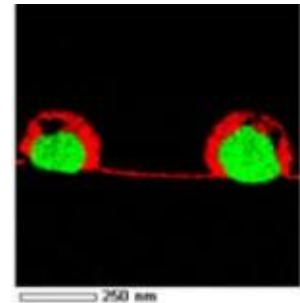
A porózus szerkezetek azonban már alacsony hőmérsékleten is instabilak, levegőn, illetve vákuumban 150°C-on 30 percig hőkezelve, szerkezetük feldurvul, a porózus struktúra eltűnik. Megmutattuk, hogy néhány atomsor vastagságú (~5nm) Al₂O₃ réteg akár 900°C-ig stabilizálja a porózus nanoszerkezetet. Mivel az Al₂O₃ törésmutatója nagyobb (~1.6), mint a levegőé, így a lokális törésmutató-változás miatt a nanorészecskék optikai válasza még inkább az infravörös tartomány felé tolódik.⁵ A részecskék méretének, porozitásának, illetve a bevonó réteg vastagságának változtatásával mind kísérletileg, mind szimulációk segítségével megmutattuk, hogy az optikai tulajdonságok folytonosan és kontrolláltan változtathatóak.⁶



3. ábra Hibrid TiO₂/porózus arany nanorészecske elemeloszlási térképe (zöld=arany, piros=TiO₂)

TiO₂/porózus arany nanoszerkezeteket is előállítottunk és vizsgáltuk ezen szerkezetek tulajdonságait. A TiO₂ törésmutatója még az Al₂O₃-nál is nagyobb (~2.3), melynek következtében az elnyelés még inkább a hosszabb hullámhossztartomány felé tolódott. A TiO₂ réteg azonban csak 700°C hőmérsékletig képes stabilizálni a szerkezetet. Ennek oka, hogy ezen hőmérséklet felett az anyag allotróp fázisátalakuláson megy keresztül. 700°C felett mag-héj szerkezet jelent meg, melyről fókuszált ionnyalábos mintapreparálás után transzmissziós elektronmikroszkópia és elemösszetétel vizsgálatok segítségével megállapítottuk, hogy az arany tömör részecskét képez egy megvastagodott (~50 nm) TiO₂ réteg alatt. Ennek a morfológiai változásnak az optikai

válaszra is hatása van, az elnyelési maximum a tömör részecskék megjelenése és a vastagabb TiO₂ réteg miatt a látható tartományra tolódik vissza. Ezzel megmutattuk, hogy a morfológia változtatásával a hibrid nanoszerkezet optikai válasza széles hullámhossz-tartományon, kontrollált módon hangolható.⁷



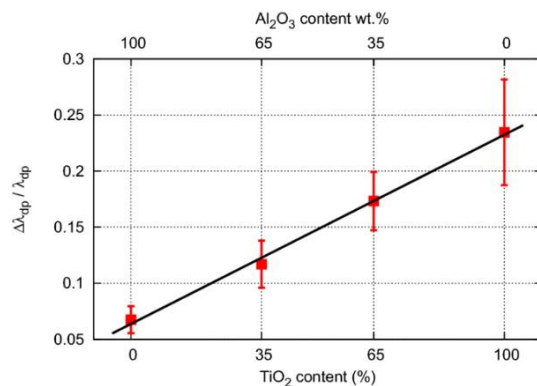
4. ábra 700°C hőkezelés után kialakult mag-héj szerkezet elemeloszlási térképe (zöld=arany, piros=TiO₂)

⁵ Kosinova, A., Wang, D., Baradács, E., Parditka, B., Kups, T., Klinger, L., Erdélyi, Z., Schaaf, P., Rabkin, E.: Tuning the nanoscale morphology and optical properties of porous gold nanoparticles by surface passivation and annealing. *Acta Mater.* 127, 108-116, 2017.

⁶ Rao, W., Wang, D., Kups, T., Baradács, E., Parditka, B., Erdélyi, Z., Schaaf, P.: Nanoporous Gold Nanoparticles and Au/Al₂O₃ Hybrid Nanoparticles with Large Tunability of Plasmonic Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9(7), 6273-6281, 2017.

⁷ Juhász, L., Parditka, B., Shenouda, S., Kadoi, M., Fukunaga, K., Erdélyi, Z., Cserhádi, C.: Morphological and in situ local refractive index change induced tuning of the optical properties of titania coated porous gold nanoparticles. *J. Appl. Phys.* 128(5), 1-8, 2020.

Az optikai válasz hangolására egy másik módszer, ha a részecskéket körülvevő közeg törésmutatóját változtatjuk. Az Al_2O_3 és TiO_2 törésmutatójának jelentős különbsége adja meg annak a lehetőségét, hogy a két réteg keverékével folytonosan és kontrolláltan hangoljuk az részecskék elnyelési spektrumát. Megmutattuk, hogy különböző összetételek esetében a törésmutató-változás miatt eltolódik a plazmonrezonancia maximuma. Mivel az eltolódás mértékét a törésmutató különbség határozza meg, így az limitálja is annak a nagyságát.⁸

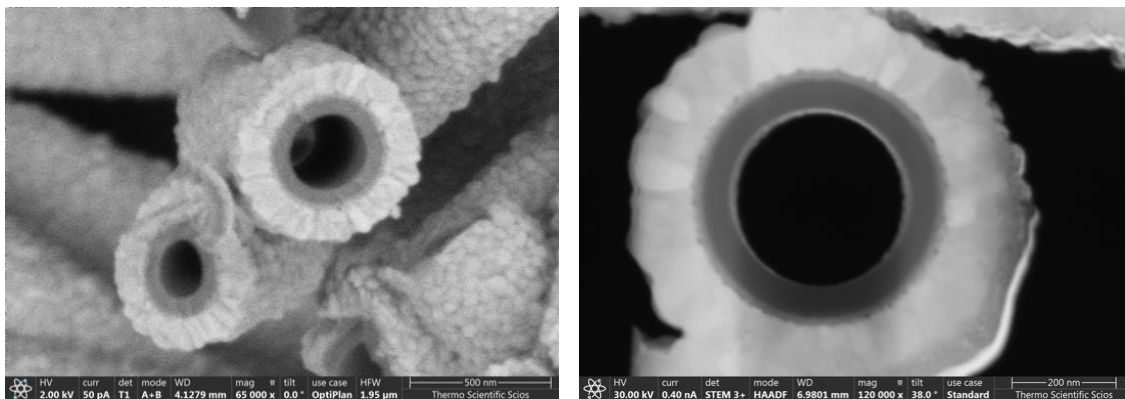


5. ábra A dipól plazmoncsúcs pozíciójának változása a bevonó réteg összetételének függvényében

A porózus arany nanorészecskék gyakorlati alkalmazását korlátozza, hogy hordozóhoz kötötten állíthatók elő. A projekt során két új eljárást fejlesztettünk ki porózus arany nanorészecskék hordozómentes szintézisére vízben. Az oldatok elnyelési spektrumát mérve és azt találtuk, hogy a plazmonrezonancia maximumának helye megegyezik a

hordozóhoz között részecskék elnyelési maximumával, ráadásul a csúcs félértékisélessége jelentősen csökken, mely a felhasználhatóság szempontjából szintén különösen fontos.⁹

Nanoméretű hengeres geometriájú szerkezeteken vizsgáltunk atommozgási folyamatokat elméleti és kísérleti¹⁰ módon is. Kémiai úton előállított nanocsövek felületét ALD (Atomic Layer Deposition) eljárással oxidokból álló biréteggel vontuk be és vizsgáljuk az oxidok közt végbemenő diffúziós folyamatot. A munka eddigi legfontosabb és az elmélettel megegyező eredménye az, hogy az oxidok között végbemenő diffúziós folyamatot a leválasztott rétegek szekvenciája nagyban befolyásolja.



6. ábra 700°C-on 4 h-t hőkezelt kétrétegű oxid nanocsövek pásztázó elektronmikroszkópos képe

⁸ Juhász, L., Parditka, B., Petrik, P., Cserhádi, C., Erdélyi, Z.: Continuous tuning of the plasmon resonance frequency of porous gold nanoparticles by mixed oxide layers. *J. Porous Mat.* 27, 1583-1588, 2020.

⁹ Juhász, L., Moldován, K., Herman, P., Erdélyi, Z., Fábrián, I., Kalmár, J., Cserhádi, C.: Synthesis and Stabilization of Support-Free Mesoporous Gold Nanoparticles. *Nanomaterials* 10(6), 1107, 2020.

¹⁰ Vecsei, G., Juhász, L., Jáger, G., Odhiambo, V., Szilágyi, I., Erdélyi, Z., Cserhádi, C.: Diffusion Studies in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ Cylindrical Nanostructures. DIMAT2021 International Conference, Debrecen, Hungary, 2021.

I.3 Számítógépes modellfejlesztések és alkalmazásai

Az anyagtudomány komplex jelenségeinek megértése sokszor komoly kihívás elé állítja a kutatókat. Bár a kísérleti módszerek fejlődése elképesztő ütemű, a vizsgált rendszerekben lezajló folyamatokat befolyásoló paramétereket sokszor lehetetlen különállóan szabályozni, sőt gyakran mérni is. A kísérletekben tapasztalt jelenségekre pontos magyarázatot adni emiatt sokszor lehetetlen. A számítógépes modellszámítások esetében azonban a paraméterek kiválóan kontrollálhatóak, és fizikai ismereteinket használva olyan információk is kinyerhetők, amik mérésére nincs fizikai módszer. Kellően alapos és körütekintő számítógépes "kísérletsorozattal" feltérképezhető a különböző körülmények és paraméterek hatása, ezáltal egy sokkal pontosabb képet kaphatunk a folyamatokról. Ez a mélyebb megértés természetesen azt is szolgálja, hogy az ipari alkalmazásokban jobban tervezhetővé és szabályozhatóvá válnak az előállítási körülmények és azok eredményei.

A projekt egyik célja új szimulációs módszerek és eljárások kifejlesztése, illetve ezek alkalmazása anyagtudományi problémákban volt. A fentebb írtak miatt a számítógépes modellezés elválaszthatatlan részévé vált a tudomány ezen ágának. Csoportunk kiemelkedő új eredményeket ért el kontinuum és atomisztikus modellek fejlesztése terén, ezekről adunk itt egy rövid tájékoztatást.

A korábbi, gömbi geometriára felállított kontinuum modell továbbfejlesztéseként egy teljesértékű matematikai leírást adtunk arra, hogy a szilárdtestreakciók hogyan zajlanak le többrétegű nanoszálakban és nanocsövekben, tehát hengeres geometriában.¹¹ A modell külön érdekessége, hogy a szilárdtestreakció során felépülő mechanikai feszültségek mellett a szálaban külső erőhatások következtében jelen lévő, hosszirányú feszültségek hatását is figyelembe veszi. Megmutattuk, hogy külső hatásokból származó, a diffúziós irányra merőleges, tehát a szálab/csövek hosszirányú tengelyével párhuzamos feszültségek szignifikánsan befolyásolják a reakciókinetikát. Kezdetben háromrétegű nanoszálakban a határfelületeken különböző sebességgel zajlik a vegyületfázis növekedése. Külső mechanikai feszültségek kontrollált használatával a fázisnövekedési kinetikában jelentkező aszimmetria szabályozhatóvá válik.

Egy másik munkában a kontinuum modell egy további fejlesztését publikáltuk.¹² Ebben a cikkben a szilárdtestreakciók korai szakaszában megfigyelhető, időben lineárisan növekedő reakcióréteg és a későbbi növekedési szakaszban jól ismert, az idő négyzetgyökével arányos, parabolikus fázisnövekedési szakaszok közötti átmenet analitikus leírását tűztük ki célul. A reakcióréteg határfelületein, a kétfázisú összetétel tartományban formálisan lecsökkentett diffúziós együttható alkalmazásával a modell reprodukálja a határfelületi anyagtranszport-gátak tulajdonságait. Megmutattuk, hogy a bevezetett lassítási együttható fordítottan arányos a fenomenologikus gátegyütthatóval, így a modell hatékonyan skálázható.

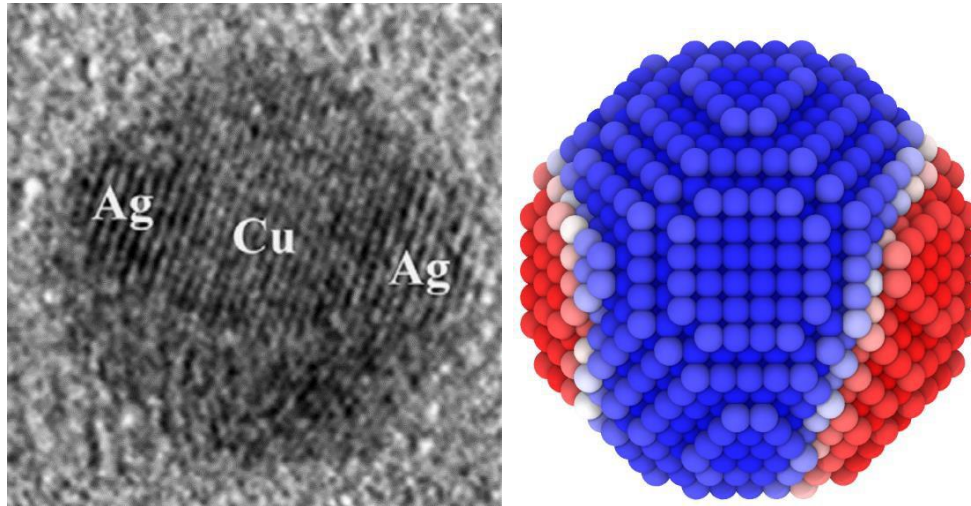
A spinodális bomlás a fáziszevárációs folyamatok egyik legérdekesebb formája. Mivel ekkor az anyagok szeparálódása spontán zajlik le, és a keletkező, különböző összetételű fázisok térbeli eloszlása egy karakterisztikus távolsággal jellemezhető, a folyamat az önszerveződő rendszerek csoportjába sorolható. Réz és ezüst egyszerre történő porlasztásával előállított, kétkomponensű nanorészecskékben lezajló fáziszevárációt vizsgáltuk.¹³ Atomisztikus szimulációkkal megmutattuk, hogy az olyan kis méretű

¹¹ Roussel, M., Erdélyi, Z., Schmitz, G.: Reactive diffusion and stresses in nanowires or nanorods. *Acta Mater.* 131, 315-322, 2017.

¹² Tomán, J., Schmitz, G., Erdélyi, Z.: Linear-parabolic transition in reactive diffusion: a concept of kinetic modelling. *Comput. Mater. Sci.* 138, 183-191, 2017.

¹³ Radnóczy, G., Bokányi, E., Erdélyi, Z., Misják, F.: Size dependent spinodal decomposition in Cu-Ag nanoparticles. *Acta Mater.* 123, 82-89, 2017.

nanorészecskékben, amiknek a mérete kisebb, mint a spinodális bomlás karakterisztikus távolsága, a fázisszeparáció nem megy végbe.¹⁴ Ez megerősítette a projekt keretében korábban közölt munkában a kísérleti eredmények értelmezésére adott elméleti magyarázatot. Ezen túl megmutattuk, hogy a nagyobb részecskék esetében a modellszámolásokban a fázisszeparáció eredményeképp a kísérletekben látott szerkezetű, három jól elkülöníthető tartományt tartalmazó, kétkomponensű nanorészecskék is keletkeznek.



7. ábra Kétkomponensű Ag-Cu nanorészecske nagyfelbontású elektronmikroszkópos képe (balra) és egy fázisszeparálódó nanorészecske szimulációs eredménye (jobbra).

Következő munkánk szintén a réz-ezüst kétkomponensű rendszerben spinodális bomlás útján lezajló fázisszeparációval foglalkozik, ezúttal azonban végtelen méretű rendszerben, és a rendszer termodinamikai modelljét a CALPHAD adatbázis alapján állítottuk elő. Ehhez az atomisztikus modell továbbfejlesztésére volt szükség, bevezettük az összetételfüggő kölcsönhatási paramétereket, és eredményül sikerült a kísérleti, aszimmetrikus fázisdiagramot kiváló egyezéssel reprodukálnunk.¹⁵ Megmutattuk, hogy a reguláris szilárdoldatokhoz képest, amikor a fázisdiagram szimmetrikus, a réz-ezüst rendszerben az összetétellel változó kölcsönhatási paraméter következtében a spinodális bomlás kinetikáját jellemző gradiensenergia együttható is összetételfüggő kell, hogy legyen. Ennek jelentősége abban rejlik, hogy számos szimulációs módszer esetében, ami a gradiensenergia együtthatót mint bemeneti paramétert használja, még az aszimmetrikus fázisdiagrammal rendelkező esetben is konstansként kezelik ezt a paramétert.

Az atomisztikus modelljeinkhez használt sztochasztikus kinetikus átlagtér modell a nevének megfelelően átlagtér közelítéssel él. Megvizsgáltuk, hogy a modellbe bevezetett sztochaszticitás által okozott összetételfluktuációk hogyan viszonyulnak az időben átlagolt kinetikus Monte Carlo szimulációkban jelentkező összetételfluktuációkhoz.¹⁶ A vizsgálatainkat a magas hőmérsékletű, egyensúlyi esetekben végeztük, amikor a kémiai kölcsönhatás nem képes uralkodni a rendszeren, tehát a rendszer keverék marad, és nem rendeződik vegyületfázisba, vagy nem történik fázisszeparáció. Ezekben az esetekben az

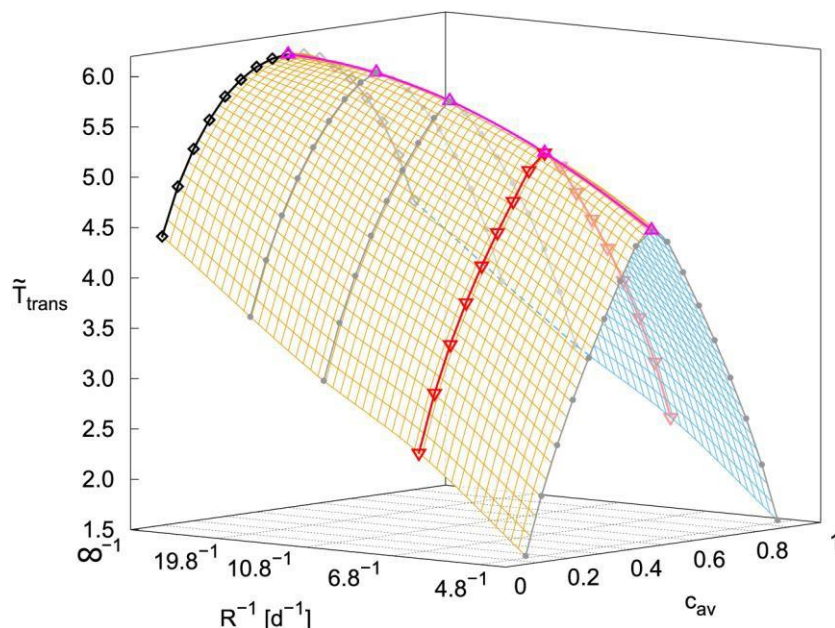
¹⁴ Gajdics, B., Tomán, J., Misják, F., Radnóczy, G., Erdélyi, Z.: Spinodal decomposition in nanoparticles: Experiments and simulation. *Defect Diffus. Forum.* 383, 89-95, 2018.

¹⁵ Gajdics, B., Tomán, J., Erdélyi, Z.: Composition dependent gradient energy coefficient: How the asymmetric miscibility gap affects spinodal decomposition in Ag-Cu?. *Calphad.* 67, 1-8, 2019.

¹⁶ Zaporozhets, T., Taranovskyy, A., Jáger, G., Gusak, A., Erdélyi, Z., Tomán, J.: The effect of introducing stochasticity to kinetic mean-field calculations: Comparison with lattice kinetic Monte Carlo in case of regular solid solutions. *Comput. Mater. Sci.* 171, 1-7, 2020.

átlagtér modellbe bevezetett zaj által okozott összetételfluktuációk szórása megegyezik véges számú, egymástól függetlennek tekinthető Monte Carlo állapot átlagaként kapott rendszerben jelentkező összetételfluktuációkéval. Ami még ettől is érdekesebb, hogy a szomszédos rácshelyek között az összetételfluktuációk korrelációjának viselkedése is azonos a két modellben.

Egy további munkánk szintén egyensúlyi állapotokkal foglalkozik, azonban itt térben véges, és az atomi méretekkel összemérhető a rendszer térbeli kiterjedése, nevezetesen gömb alakú nanorészecskéket vizsgáltunk.¹⁷ Az atomisztikus modell céljának megfelelően módosított változatával azt a kérdéskört kutattuk, hogy a kétkomponensű, fázisszeperálódó rendszerek fázisdiagramja hogyan módosul, ha a rendszer kiterjedése térben véges. Vizsgálataink során azt találtuk, hogy a nanorészecskék esetében a rendszer viselkedését nem lehet egyetlen fázisdiagrammal leírni, mint a makroszkopikus méretű minták esetében. Az egyfázisú és kétfázisú állapotok közötti fázisátmenethez tartozó hőmérséklet átlagösszetételtől való függését más függvény írja le, mint az adott hőmérsékleten megjelenő egyensúlyi fázisok összetételét. Ez a két grafikon a makroszkopikus mintáknál kényelmesen egybeesik. Megmutattuk továbbá, hogy a kétfázisú állapotban az egyensúlyi fázisok összetétele függ a fázisok kiterjedésétől, illetve a mérési módszertől, amivel vizsgáljuk. Munkánkkal rávilágítottunk több olyan jelenségre, amit a kutatók jelentős része jelenleg nem vesz figyelembe, amikor fázisdiagramokat kísérel meg előállítani nanorészecskék esetében.



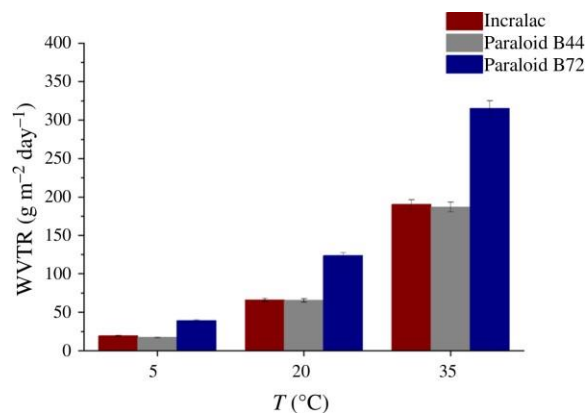
8. ábra Fázisszeperálódó anyagokból készült kétkomponensű nanorészecskék egyik 3D fázisdiagramja. A három tengelyen a nanorészecske átlagösszetétele, sugara és a kötési energiákkal normált hőmérséklet van. A felület felett a részecskék egyfázisú, ötvözet állapotban vannak, alatta viszont kétfázisú, szeparált állapotban.

¹⁷ Taranovskyy, A., Tomán, J., Gajdics, B., Erdélyi, Z.: 3D phase diagrams and the thermal stability of two-component Janus nanoparticles: effects of size, average composition and temperature. Phys. Chem. Chem. Phys. 23(10), 6116-6127, 2021.

I.4 Vékonyrétegek pára- és gázáteresztése

A vékonyrétegek pára- és gázáteresztő képességének kiemelkedő jelentősége van a csomagolástechnikában, állagmegőrzésben, elektromos eszközök tokozásában. A csomagolóanyagok felszínére épített vékonyrétegek javíthatják azok áteresztési jellemzőit, melynek nyomán nagyobb hatásfokú lesz a termék degradációja elleni védelem. Modern korrózióvédelmi technikák, műkincsvédelem szintén használják a vékonyrétegeket, ezen alkalmazásokban is fontos szerep jut a felvitt réteg permeabilitásának, hiszen az alattuk lévő, különleges értéket képviselő műkincs korróziójának elsődleges kiváltói a bevonaton átjutott víz és oxigén gáz.

A projekt keretében akril alapú, a restaurációs gyakorlatban is alkalmazott műgyanta bevonatok páraáteresztésének, diffúziós paramétereinek meghatározását hajtottuk végre.¹⁸ A kutatás során a három bevonó anyag, a Paraloid B44, Paraloid B72 és Incralac páraáteresztő képességének (WVTR) meghatározásához egy szabványos eljárást (EN ISO 7783-1), a gravimetriai vagy csésze módszert alkalmaztuk. A műgyanták áteresztésének vizsgálatához szükséges volt egy megfelelő hordozóanyag kiválasztására, valamint egy jól reprodukálható és szabályozható, ugyanakkor gyors és egyszerű mintafelviteli módszer kidolgozására. A számos tesztelt hordozóanyag közül a legalkalmasabbnak a papír alapú hordozók bizonyultak, a kidolgozott forgótárcsás mintafelvitel (spin-coating) megfelelő minőségű, vastagságú, homogén rétegek előállítását tette lehetővé. A hordozó, továbbá a hordozó/vékonyréteg szerkezetben a vízpára oldékonyságának (S) elemzéséhez szintén gravimetriai, tömegmérésen alapuló módszert alkalmaztunk. Analitikai modellt vezettünk be a vékonyréteg saját diffúziós jellemzőinek számítására. Ennek segítségével meghatároztuk a vékonyréteg permeabilitását (P). A permeabilitás és oldékonysági adatok ismeretében a réteg saját diffúziós együtthatóját (D) is megadtuk, valamint a kísérletek különböző hőmérsékleteken (5, 20 és 35 °C) történő ismétlésével, az Arrhenius-összefüggés alapján preexponenciális tényezőket, a vízpára diffúzió aktiválási energiákat is megállapítottuk. A legmagasabb páraáteresztéssel, permeabilitással és diffúziós együtthatóval minden hőmérsékleten a Paraloid B72 rendelkezik. Az oldékonyság értékek a hőmérséklet növekedésével mindhárom anyagtípus esetén csökkennek, legjelentősebb változás az Incralac esetén figyelhető meg. A vízpáradiffúzió aktiválási energiája az Incralac esetében a legmagasabb, míg a Paraloid B72 esetén a legalacsonyabb, a Paraloid B44-re jellemző érték utóbbi kettő közé esik.



9. ábra A három vizsgált bevonat vízpára áteresztő képességének összehasonlítása három különböző hőmérsékleten.

¹⁸ Kovács, R.L., Daróczy, L., Barkóczy, P., Baradács, E., Bakonyi, E., Kovács, S., Erdélyi, Z.: Water vapor transmission properties of acrylic organic coatings. Journal of Coatings Technology and Research 18, 523–534, 2021.

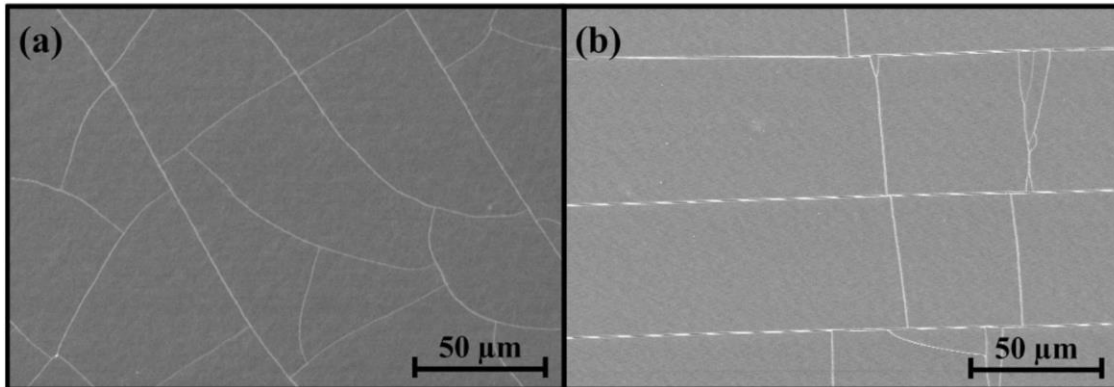
A Magyar Nemzeti Múzeum Múzeumkertjében található Arany János-szoborcsoport átfogó restaurálásakor a megfelelő bevonó anyag kiválasztásánál a projekt keretében végrehajtott vizsgálatok eredményeit vették alapul, mely jól szemlélteti az ilyen irányú kutatások gyakorlati jelentőségét, hasznosságát.

Napjainkban a protoncsere-membrános tüzelőanyag-cellák (PEMFC), a flexibilis elektronika és az új generációs áramforrások aktívan kutatott területek. Az atomi rétegleválasztással (ALD) előállított vékony oxidrétegek ultraalacsony gázáteresztésüknek köszönhetően jelentős potenciállal rendelkeznek ezeken a területeken. Azonban a filmekben jelen lévő tűhibák, illetve mechanikai igénybevételek hatására megjelenő hibahálózatok, repedések diffúziós rövidzárként működnek, rajtuk keresztül az anyagtranszport nagyságrendekkel gyorsabb lehet, mint hibamentes állapotban. A protoncsere-membrános tüzelőanyag-cellákban az elektrolitmembrán meggátolja tüzelőanyag és az oxidálószer közvetlen keveredését. A membrán-elektrod rendszerben található polimer elektrolit membrán biztosítja a protonvezetést, elválasztja a katódot és az anódot, ezzel megakadályozza a közvetlen elektronátmenetet, illetve a gázok keveredését az anód és a katód között. A membrán nedvességének fenntartása kulcsfontosságú a cella megfelelő működéséhez. A membrán felületére leválasztott oxidrétegekben megjelenő repedések nanoszelepként képesek szabályozni a vízfelvételt. A hibákat tartalmazó vékonyfilm áteresztésének analízise kulcsfontosságú az eszközök élettartamának, hatékonyságának optimalizálása érdekében.

A kutatómunkánk során a plazma segített atomi rétegleválasztó (PE-ALD) berendezéssel flexibilis polimer hordozóra felvitt, 25, 50, 75 és 100 nm vastagságú Al_2O_3 rétegek gázáteresztési tulajdonságainak megismerését, a rétegben megjelenő hibák gázáteresztésre gyakorolt hatásának feltárását tűztük ki célul. Ehhez szükséges volt egy eszköz és mérési módszer fejlesztésre, hogy megvalósíthassuk ezen oxidrétegek kontrollált módon, gázáteresztés méréssel összekötött in-situ repesztését.¹⁹ A fejlesztés kvadrupól tömegspektrometrián, és a hordozó/vékonyréteg szerkezet túlnyomósos deformációján alapszik, kiküszöböli a minták kontrollálhatatlan mechanikai változásait, például a minták mozgását vagy újbóli rögzítését az egyes lépések között, mely lehetővé teszi a kísérletek nagy érzékenységgel, megbízhatósággal és reprodukálhatósággal történő végrehajtását. A kísérleti adatsorok rögzítésével párhuzamosan végesem módszerrel (FEM) felépített számítógépes szimulációk, továbbá matematikai modell készült annak megértése érdekében, hogy a rétegben jelen lévő pontszerű tűhibák, mechanikai behatások miatt kialakult párhuzamos és keresztrepedések hogyan módosítják a rendszeren keresztüli gázdifúziót. Az oxidok repesztés előtti állapota esetén a rétegvastagság növekedésével exponenciális csökkenés figyelhető meg a gázáteresztésben, melyet a rétegben jelen lévő tűhibák sűrűségének csökkenésével magyaráztunk. Ugyanazon mechanikai terhelés alkalmazása után, a szén-dioxid áteresztő képesség aránya exponenciálisan csökken a filmvastagsággal. A rétegekben a túlnyomósos repesztés után kialakult repedéshálózat pásztázó elektronmikroszkópiás (SEM) elemzése, a felvételek képelemző szoftverrel végrehajtott analízise nyomán megállapítottuk, hogy a túlnyomósos deformációs technika alkalmazása esetén is igaz, hogy a repedéssűrűség fordítottan arányos az alumínium oxid rétegvastagság négyzetgyökével. Az irodalomban egyedülálló módon sikerült megbecsülni keresztrepedések hatását a gázáteresztésre, s így valóságnak megfelelő, gyakorlati szempontokból fontos esetekben tudunk iránymutatást adni a nanofilmekkel bevont flexibilis polimerek gázáteresztésének alakulásáról.²⁰

¹⁹ Kovács, R.L., Langer, G., Gyöngyösi, S., Erdélyi, Z., A versatile technique for in situ investigation of the effect of thin film cracking on gas permeation of coated flexible polymers. Review of Scientific Instruments 92, 015120, 2021.

²⁰ Kovács, R.L., Gyöngyösi, S., Langer, G., Baradács, E., Daróczy, L., Barkóczy, P., Erdélyi, Z.: Effect of nanoscopic defects on barrier performance of thin films deposited by plasma-enhanced atomic layer deposition on flexible polymers. Thin Solid Films 738, 138960, 2021.



10. ábra 50 nm-es (a) és 75 nm-es (b) vastagságú Al_2O_3 rétegeken kialakuló repedéshálózatok pásztázó elektronmikroszkópos képei.

I.5 Vegyületfázisok előállítása vékonyrétegekben

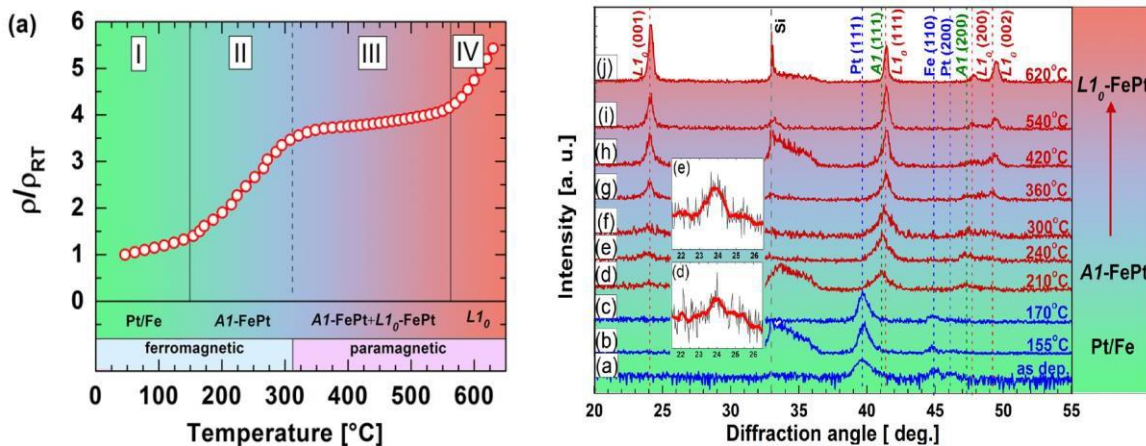
A szemcsehatárok menti kölcsönös diffúzió a szemcsehatárok eltoldásához vezethet: Szemcsehatár Diffúzió Indukált Szemcsehatár Mozgás (DIGM) formájában, olyan rendszerekben, amelyek széles összetétel tartományban szilárd oldatot alkotnak, illetve Szemcsehatár Diffúzió Indukált Szilárdtest Reakciók (GBDIREAC) formájában, olyan rendszerekben, amelyek intermetallikus vegyületeket képeznek. Ha a fenti folyamatok során a minta szemcsemérete kisebb, mint a határ-eltolódás kétszerese, teljes homogenizáció érhető el (hideg homogenizáció). Az ilyen ötvözőzés atomi mechanizmusait foglaltuk össze és általános fenomenológikus leírását adtuk. A fő hajtóerő, alacsony hőmérsékleteken, ahol a térfogati diffúzió teljesen elhanyagolható, a szemcsehatár atomi áramsűrűségek különbségéből származik, amely feszültségek felhalmozódásához vezet. A hideg homogenizáció az ilyen feszültségek relaxációjának következménye. A kísérleti adatok összefoglalásából megmutattuk, hogy DIGM a kétalkotós AB vékony filmek mindkét oldalán lejátszódik, az DIGM-zónában az ötvöző koncentráció a magasabb olvadáspontú oldalon (azaz a lassúbb komponensben) a nagyobb. Intermetallikus fázisokat tartalmazó kétalkotós rendszerekben a hideg homogenizáció az adott sztöchiometrikus vegyület fázis képződéséhez, illetve az egyensúlyi állapotábrával összhangban lévő kétfázisú egyensúlyra vezethet (kiindulási összetételétől függően). Ezen túl a különféle lehetséges alkalmazásokat is összefoglaltuk.²¹

A Fe/Pt alapú vékonyfilmek kiemelt jelentőségűek a mágneses adattárolás, valamint a spintronika területén. Ennek oka, hogy magas telítési mágneszettséggel, jelentős koercitív erővel, kiemelkedő mágneses anizotrópiával és termikus stabilitással rendelkeznek. A modern adattárolási technikákkal, mint a hőkezelés támogatta adatrögzítés (heat-assisted magnetic recording) kiemelkedően magas adattárolási sűrűséget lehet elérni. A kívánt tulajdonságokkal az L_{10} rendezett szerkezetű FePt fázis rendelkezik, azonban ennek előállítása nem egyszerű. Az előállítási módszerek között szerepel a fűtött hordozóra történő rétegépítés illetve utólagos hőkezelés. A hőkezelési hőmérséklet csökkentése, valamint a mágneses tulajdonságok javítása érdekében ötvöző elemek hozzáadását szokták alkalmazni. Ilyen ötvöző komponens lehet többek között az arany, réz, ezüst, titán, molibdén. Korábban is számos ilyen rendszerben vizsgáltuk a fázisok kialakulásának kinetikáját, valamint az alacsony hőmérsékletű

²¹ Beke, D.L., Kaganovskii, Yu., Katona, G.L.: Interdiffusion along grain boundaries – Diffusion induced grain boundary migration, low temperature homogenization and reactions in nanostructured thin films. Progress in Materials Science 98, 625, 2018.

fáziskialakulás lehetőségeit. Az alábbiakban a legújabb ilyen vizsgálatok közül mutatunk be néhányat röviden.

Megvizsgáltuk, hogy Fe/Pt biréteg hőkezelése során a vékonyfilm ellenállásának mérésével nyomon követhető-e a lejátszódó fázisátalakulás.²² Ehhez DC magnetronos porlasztással készítettünk Fe és Pt réteget termikusan oxidált Si/SiO₂ hordozóra. Az elkészült filmet 620°C-ig hőkezeltük 0,5°C/s fűtési sebességgel. Eközben mértük a vékonyfilm ellenállását és bizonyos hőmérsékleti pontokon megállva szerkezetvizsgálatot (röntgen diffrakció, XRD), mélységi összetétel profil meghatározást (szekunder semlegesrész tömegspektrométer, SNMS) és mágneses méréseket végeztünk (rezgőmintás magnetométer, SQUID-VSM). Az ellenállás- és röntgen diffrakciós mérések eredményét az alábbi ábra mutatja.



11. ábra Fe/Pt biréteg hőkezelése során elvégzett ellenállás- és röntgen diffrakciós mérések eredménye.

Látható, hogy az ellenállás-hőmérséklet görbe segítségével nyomon lehet követni a rendszer fázisátalakulását. A görbe egyes szakaszait az XRD, SNMS és SQUID-VSM mérések adatait felhasználva feleltettük meg a különböző szerkezeteknek és fázisoknak. Látható, hogy keveredés 150°C felett indul meg (II. szakasz). Ennek során a kiindulási rétegek szemcsehatár diffúzióval összekeverednek és kialakul egy rendezetlen FePt szilárdoldat. A hőmérséklet további emelésével (III. szakasz) egyre dominánsabban jelenik meg a rendezett FePt fázis, ami végül 620°C-on gyakorlatilag egyeduralgódóvá válik. A IV. szakaszon megfigyelhető jelentős ellenállás emelkedés oka jelentős részben a minta felületének durvulása, amit AFM vizsgálatok is igazoltak.

A mangán szintén egy szóba jöhető ötvöző a FePt rendszer tulajdonságainak befolyásolására. Ebben az esetben nehezítő tényező, hogy a Mn különböző bináris és ternér fázisokat alkot, valamint a Fe és Mn közötti antiferromágneses csatolás a mágneses tulajdonságokat is jelentősen tudja befolyásolni. A rendszer tulajdonságainak vizsgálatára Fe/Mn/Pt felépítésű vékonyfilmeket készítettünk DC magnetronos porlasztással termikusan oxidált Si/SiO₂ hordozóra.²³ A mintákat 620°C-os hőmérsékletig hőkezeltük 0,5°C/s fűtési sebesség mellett. A hőkezelés során 280°C-on rendezett L1₀MnPt fázis alakult ki jelentős Mn felületi szegregációval kísérve. Ezen a hőmérsékleten a Fe réteg még gyakorlatilag érintetlen, a

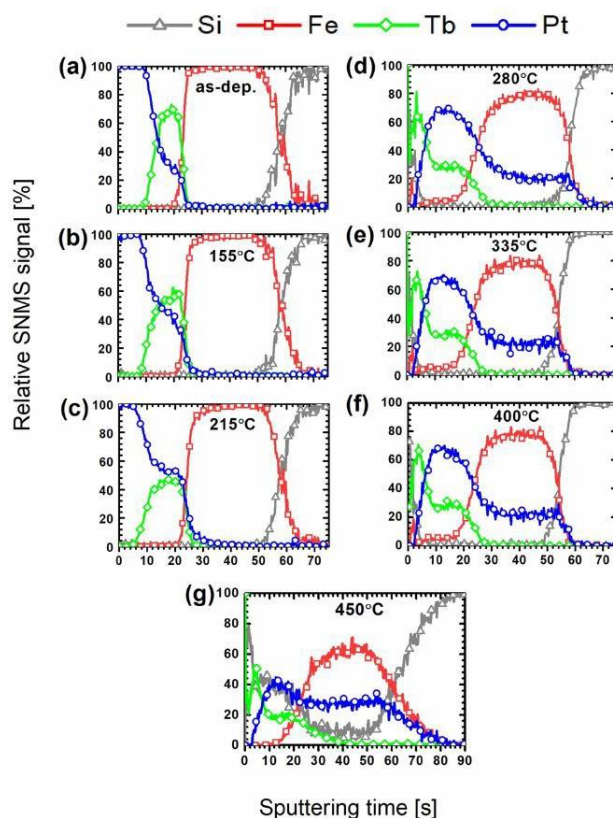
²² Shamis, O.V., Safonova, N.Y., Voron, M.M., Burmak, A.P., Sidorenko, S.I., Katona, G.L., Gulyas, S., Beke, D.L., Albrecht, M., Vladymyrskyi, I.A.: Phase transformations in Pt/Fe bilayers during post annealing probed by resistometry. *J. Phys. Condens. Matter.* 31(28), 285401, 2019

²³ Kruhlov, I.O., Shamis, O.V., Schmidt, N.Y., Karpets, M.V., Gulyas, S., Hadjixenophontos, E., Burmak, A.P., Sidorenko, S.I., Katona, G.L., Schmitz, G., Albrecht, M., Vladymyrskyi, I.A.: Structural phase transformations in annealed Pt/Mn/Fe trilayers. *J. Phys. Condens. Matter* 32(36), 365404, 2020.

mágneses tulajdonságokat is ez a réteg dominálja. A 450°C-ig történő hőkezelés eredménye, hogy a Fe egy része beépül a MnPt rácsba és ternár L₁₀-FeMnPt fázist alkot, míg a Fe maradék része a Pt egy részében bcc Fe₃Pt fázist hoz létre. A hőmérséklet 50°C-os növelése után 500°C-on a Fe₃Pt fázis bcc szerkezetűből paramágneses fcc szerkezetűvé változik. Végül 620°C-on a Fe₃Pt fázis L₁₂ rendezett szerkezetűvé válik. A végeredményként kapott fázisok megfelelnek a rendszerben várhatóknak, azonban a kialakulásuk lépései meglepőek.

FePt-Ag multiréteg rendszerek vizsgálatával megállapítottuk, hogy a rendszerbeli mechanikai feszültségeken keresztül az Ag-réteg pozíciója befolyásolja a rendeződést, a szerkezetet és ebből kifolyólag a mágneses tulajdonságokat.²⁴

A ritkaföldfémekkel ötvözés különösen érdekes alkalmazási lehetőségeket nyithat meg a ritkaföldfém ötvöző és a Fe közötti mágneses csatolás miatt bekövetkező jelentős mágneses tulajdonságváltozás miatt. Például nehéz ritkaföldfémekkel, mint pl. Tb történő ötvözés során antiferromágneses csatolás jön létre, ami a mágnesezettség jelentős csökkenését okozza. Ez hasznos lehet spintronikai alkalmazásokban.



Fe/Tb/Pt vékonyréteg rendszerben hőkezelés során vizsgáltuk a kialakuló fázisokat. A minták hasonlóan készültek, mint az előző esetekben és a fázisátalakulásokat ebben az esetben is számos technika együttes alkalmazásával követtük: SNMS, XRD, SQUID-VSM, AES. TEM.²⁵ A hőkezelés során bekövetkező mélységi profil változásokat a 12. ábrán lehet látni a hőkezelési pontok egy részére vonatkozóan. A 215°C-on történő hőkezelés eredménye a Pt és Tb rétegek keveredése, aminek Pt₂Tb fázis a végeredménye. Ehhez csatlakozik 280°C-on a rendezetlen szerkezetű FePt fázis. További hőkezelés során a Tb egy része a felületre szegregál és ott oxidálódik, amit a rendszerben megjelenő TbO₂ fázis is mutat. A rendezett FePt fázis 450°C-on kezd megjelenni, párhuzamosan a Pt₂Tb fázis mennyiségének csökkenésével. Végül állapotban 620°C hőkezelés után a rendszert L₁₀-FePt fázis és TbO₂ alkotja. A koercitivitás jelentős növekedéséhez a keménymágneses FePt fázis megjelenésén túl a szemcsehatárok Tb/TbO₂-vel való részleges telítése is hozzájárul, ami szétcsatolja a FePt szemcséket.

12. ábra A Fe/Tb/Pt vékonyréteg rendszer hőkezelése során bekövetkező mélységi profil változások

²⁴ Makushko, P.V., Shamis, M.N., Schmidt, N.Y., Kotenko, I.E., Gulyas, S., Katona, G.L., Verbytska, T.I., Beke, D.L., Albrecht, M., Makogon, I.M.: Formation of ordered L₁₀-FePt phase in FePt–Ag thin films. Applied Nanoscience 10(12), 4809-16, 2020.

²⁵ Kruhlov, I.O., Shamis, O.V., Schmidt, N.Y., Gulyas, S., Lawitzki, R., Burmak, A.P., Konorev, S.I., Katona, G.L., Schmitz, G., Albrecht, M., Vladymyrskyi, I.A.: Thermally-induced phase transitions in Pt/Tb/Fe trilayers. Thin Solid Films 709, 138134, 2020.

I.6 Fotonikai nanoszerkezetek

A projekt teljesítése révén olyan új anyagtudományi kutatási-fejlesztési területekhez zárkóztunk fel, amelyek tartalmazzák a világon ma és a jövőben is aktuális kutatási és fejlesztési programokat, és ezek további fejlesztéséhez biztosítottunk műszerezettség, technikai és elméleti alapokat a Debreceni Egyetemen. Az ilyen témákhoz tartozik a nanotechnológia, nanostrukturált anyagok előállítása és vizsgálata, valamint azok alkalmazási lehetőségeinek felmérése. Kiemelendő az anyag és az elektromágneses sugárzás (fény, töltött részecskék) kölcsönhatása és ennek különböző alkalmazási irányzatai. Ez utóbbiak között szerepelnek az anyagtudomány fizikai-kémiai, szerkezeti alapjai, a fotonika, a szenzorika, az energetika, az információs technika elemei és folyamatai, valamint a nanotechnológia orvosi alkalmazásai is, amelyek a Nanoszerkezetek Fotonikai Kutatócsoport eredményeit jellemzik.

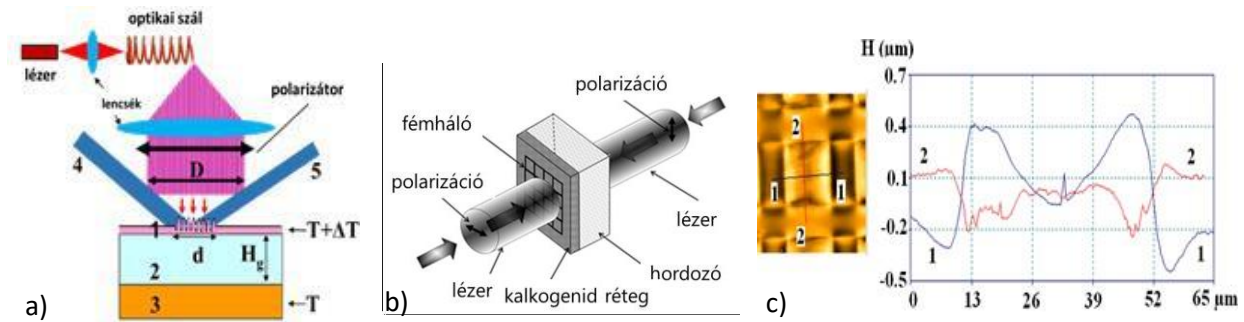
Alapvető célunk volt különleges tulajdonságokkal rendelkező anyagok kutatása, fejlesztése amorf, vagy nanostrukturált rétegek formájában, melyek többségének funkcionális paraméterei közé tartozik a sugárzás – fény, ionok, elektronok – által indukált szerkezeti, térbeli, elektromos és optikai tulajdonságainak reverzibilis vagy irreverzibilis változása. Ezen anyagok részeit képezhetik az arany és ezüst fém nanoszerkezetek, amelyekben megfigyelhetőek a fényvel gerjesztett plazmonikai effektusok. Ezek új távlatokat nyitnak a szenzorok és a fotonikai elemek fejlesztésében. Fontos tulajdonságuk a biokompatibilitás és az orvosi alkalmazhatóságuk is, amivel ugyancsak foglalkoztunk a kutatásaink során. Az optikai, fotonikai, és mikro- és nanolitográfiai célokra használható anyagcsoportokhoz tartoznak az amorf kalkogénid, azon belül is a Ge-As-S(Se) rendszerből kiválasztott amorf rétegek, valamint az említett arany és más nanorészecskéket tartalmazó polimer nanokompozitok. Ezek új, fotoindukált tömegátviteli és optikai effektusokat, két- és háromdimenziós fotonikai struktúrák egy lépéses kialakítását mutattuk ki a kutatómunkánk során. Mindezekhez a meglévő optikai, lézertechnikai és szerkezetük kutatásához szükséges műszerparkunkat használtuk, amihez hozzátartoznak az újonnan beszerzett atomerő-mikroszkóppal bővített Raman mikroszkóp, valamint a DE és az ATOMKI által közösen létrehozott Anyagtudományi Laboratóriumhoz tartozó berendezések, valamint az ATOMKI által rendelkezésünkre bocsátott ionsugár források és más berendezések.

I.6.1 Stimulált tömegátvitel amorf kalkogénidekben.

A fotonikai struktúrák - diffrakciós rácsok, két- és háromdimenziós optikai elemek egy lépéses, maratás nélküli litográfiáját, azaz *in situ* kialakítását hagyományosan amorf kalkogénid rétegeken végeztük korábban lézerek segítségével. A pályázat kereteiben a lézertechnikából a fókuszált ionsugaras írás felé fejlődöttünk tovább. Ezek alapján sikerült tovább haladni az amorf rétegben történő optikai és tömegátviteli folyamatok gyakorlati alkalmazásában és azok fizikai alapjainak leírásában.

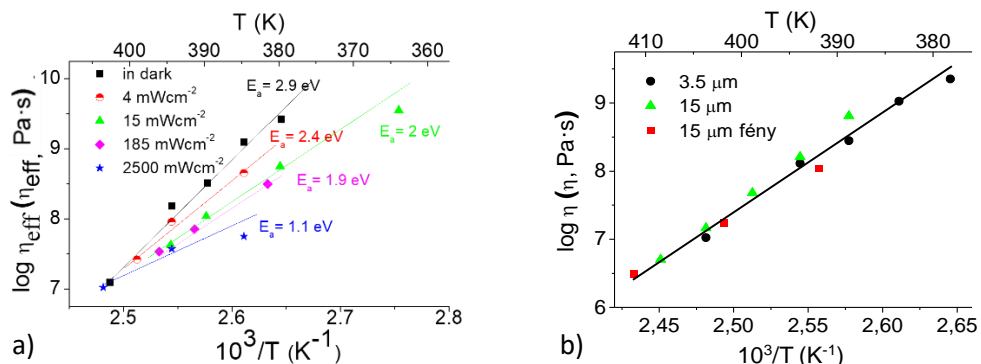
Kimutattuk és elemeztük a fókuszált He-Ne lézernyaláb felületi reliefet létrehozó hatását amorf kalkogénid félvezető mintákon különböző fényintenzitások és polarizációk mellett, mely során a felületi struktúrák kialakulásában hőindukált anyagtranszport folyamatok is végbemennek. Ennek megfelelően egy hőmérsékleti modellt alkottunk a besugárzott pont környezetére vonatkozóan, amit mikro-Raman vizsgálatokkal is bizonyítottunk. Ez által a felületi struktúrák keletkezése során előforduló hő- és fényindukált jelenségek elkülöníthetővé váltak. Két új kísérleti módszert fejlesztettünk ki a fotoindukált anyagtranszport hatásfokának és irányának meghatározására amorf kalkogénid üvegekben, rétegekben a felületi relief kialakulásának folyamata során (lásd 13. számú ábra). Kimutattuk, hogy az anyagtranszport iránya függ mind az író lézernyaláb polarizációjától, mind az anyag összetételétől.²⁶

²⁶ Molnar, S., Bohdan, R., Takats, V., Kaganovskii, Y., Kokenyesi, S.: Stimulated Surface Relief Erasing in Amorphous As-Se Layers: Thermal- and Light Induced Effects. Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci. 215, 24, 1–7, 2018.



13. számú ábra. a) Holografikus rács írás-törlés módszer. 1-kalkogenid réteg holografikus ráccsal (d - rácsméret), 2 - üveg hordozó, 3 - melegítő berendezés, 4 - felülettel kölcsönható kék lézernyaláb, 5 - első diffrakciós csúcs. b) Maszk-módszer. c) Polarizáció hatása az anyagtranszportra: az anyag a világos vagy sötét térbe mozog.

Mindkét kifejlesztett módszer egyszerűsíti a korábban már meglévő módszereket a fotostimulált anyagtranszport tulajdonságainak meghatározására amorf kalkogenidekben, ami szükséges az optikailag írott fotonikai struktúrák gyártásánál-vizsgálatánál és felhasználható a fényérzékeny amorf anyagban végbemenő folyamatok leírására. Első ízben mutattuk ki, hogy a holografikus rácsok termikus törlése közvetlen módszerként használható az amorf kalkogenid rétegek viszkozitásának meghatározására adott hőmérsékleti tartományokban. Egyik eredményt a 14. számú ábra mutatja be.



14. számú ábra. $As_{20}Se_{80}$ réteg viszkozitás függvényei különböző megvilágításnál (a), valamint két, 3,5 és 15 μm periódusú felületi rács esetében, $I = 1.2 \text{ W/cm}^2$ lézertenzitású leolvasásnál (b).

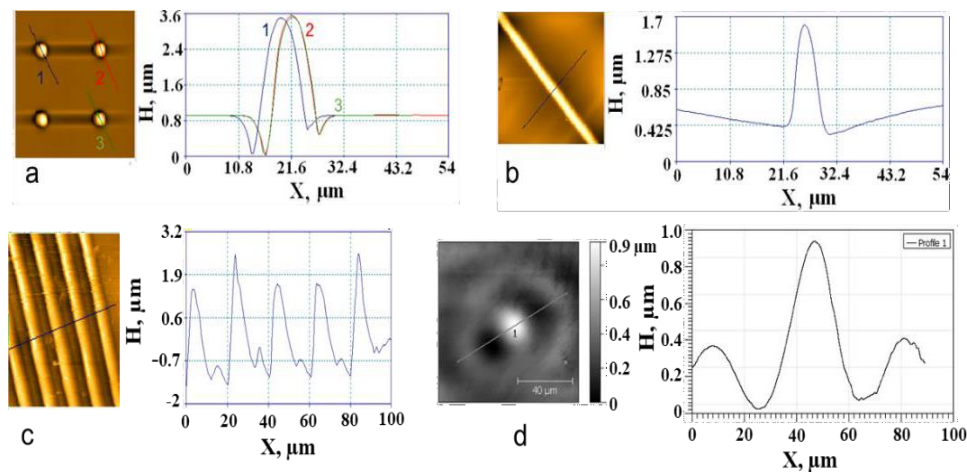
Ez a törlési folyamat viszkozus folyás által megy végbe. A vizsgálatok kimutatták, hogy ez a törlési folyamat gyorsítható tiltott sáv közeli energiával rendelkező fénykvantumok besugárzásával, és a folyamat aktivációs energiája 2.9–1.1 eV között változott a fény intenzitásától függően a vizsgált Se-alapú kalkogenid rendszerben. A felületi rácsok hőmérséklet általi törlése emellett függ mind a rács periódusától, mind a megvilágító fény polarizációjától.

A nagy, 15 μm periódusú rácsok törlése (felületi domborzatok lapulása) viszkozus folyás alapján megy végbe, melynek lapulási koefficiense a periódus Λ^{-1} függvénye, viszont a 3,5 μm periódusú rácsok törlése során ez a koefficiens Λ^{-3} . 15 μm periódusú rács törlésének aktivációs energiája független a fény intenzitásától. A kis, 3,5 μm periódusú rács törlése során az effektív viszkozitás csökkenthető a fotoindukált diffúzió által, ami jelentősebb a p -polarizált, valamint depolarizált fény hatására, mint s -polarizált fény esetén, és egyenlő a magas, T_g közeli hőmérsékleteken. A fotoindukált diffúzió hozzájárulása a hőmérsékleti törléshez csökken a magas hőmérsékleteken, miközben a viszkozus folyás hozzájárulása nő. E két mechanizmus elválasztásával a vizsgált anyagtranszport folyamat során meghatározhatók a fotoindukált diffúziós együtthatók és azok hőmérsékletfüggése. Kimutattuk, hogy a

tiltott sáv szélességhez közeli energiájú fénykvantumok csak a kalkogenid rétegek effektív viszkozitását változtatják meg.

További kísérleteket folytattunk fény-anyag kölcsönhatás vizsgálatának céljából, nagyon rövid impulzusú, fs, lézernyalábokat használva. A kísérletek során 0.8 és 1.05 μm hullámhossztartományban sugárzó lézereket alkalmaztunk. Elsőként a besugárzási paramétereket optimalizáltuk a BME-vel együttműködve, majd az eredményeket felhasználtuk az ITMO University-vel közösen végzett nem-lineáris optikai effektusok vizsgálataiban amorf kalkogenideket tartalmazó polimer nanokompozitokban.

A fotonikai elemek egylépéses, maratás nélküli, mikro- és nanofelbontású litográfiájában fontos szerepe lehet az elektronos- vagy ionsugaras írásnak. Folytatva a korábbi sikeres elektronsugaras írás kutatását-fejlesztését az ATOMKI-vel együttműködve, és kihasználva az ott működő ionforrásokat, gyorsítókat, kimutattuk, hogy 2 MeV energiájú, H^+ és He^+ ionok felhasználhatóak felületi reliefek kialakítására Se, $\text{As}_6\text{Se}_{94}$, $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$, As_2S_3 és $\text{As}_{30}\text{Ge}_{20}\text{S}_{50}$ kalkogenid üvegeken és amorf vékonyrétegeken.²⁷ Ezek a látható, a közeli IR és az IR tartományokban működő diffrakciós elemek, lencsemátrixok készítésére alkalmasak. Ezen kísérletek során pont- és vonal struktúrákat alakítottunk ki egylépéses módszerrel, nedves litográfia nélkül (15. számú ábra).



15. számú ábra. Ionsugarakkal írt felületi struktúrák AFM képei: a) Pontok a-Se rétegen (ITO-val borított hordozó), He^+ ionok (2 MeV, $I=80\text{pA}$), 0.18 nC dózis (0.36 mJ) b) Vonal $\text{As}_6\text{Se}_{94}$ rétegen (üveg hordozó), H^+ ionok, 40000 nC/ mm^2 dózis; c) Rács vonalak, a-Se, He^+ ionok. d) Lézerrel írt pont $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$ rétegen (expozíció 0.54 J).

Kimutattuk, hogy nagy energiájú ionok hatására a legnagyobb hatékonysággal amorf szelénben jönnek létre felületi pont- és vonal struktúrák. Ennek az anyagnak a legalacsonyabb a lágyulási hőmérséklete és a vizsgált minták között az egyik legjobban alkalmazható anyag optikai írásra. Kimutattuk, hogy az ionok által generált töltés-felhalmozódás segíti a relief-képződést. Mivel ez az anyag a legkönnyebben kristályosodó - hiszen akár szobahőmérsékletek közelében is megtörténhet a fázisátalakulás-, ezért stabil, illetve további funkcionalizálásra alkalmas elemek előállításának céljából további amorf szilárd oldatokat vagy nanokompozitokat kell alkalmazni.

Az olyan anyagjellemzők, mint a ridegség, üvegesedési hőmérséklet (T_g), hő- és elektromos vezeték befolyással lehetnek a létrehozott felületi mintázatok, optikai hatásfokára a vizsgált anyagokban.

²⁷ Molnar, S., Bohdan, R., Nagy, G., Rajta, I., Illes, L., Csik, A., Kokenyesi, S.: Direct surface patterning of amorphous chalcogenide layers with high- energy H^+ and He^+ ion beams. J. Mater. Sci. Mater. Electron. 30, 16, 15331–15338, 2019.

Legnagyobb hatásfokkal a Se mintákon volt lehetséges felületi struktúrákat kialakítani, ezt követték az As-Se és végül az As-S-(Ge) tartalmú struktúrák. Ez azzal magyarázható, hogy az As-Se rendszer rugalmasabb lineáris-réteges szerkezeti elemekkel rendelkezik az As-S,Se-(Ge) tartalmú anyagokhoz képest, amelyekben fontosak a tetraédres szerkezeti elemek, de ezek bizonyos koncentrációk felett kristályosodáshoz vezetnek.

A felületi geometriai mintázatok kialakítása során a besugárzás típusától függetlenül azonos folyamatok jelennek meg: töltés- és hőgradiensek, anyagtranszport ezen gradiens terekben, lokálisan indukált rendezetlenség és szerkezeti átalakulás. A fent említett okok miatt az ionnyalábos relief-létrehozás energetikailag kedvezőbbnek tűnik a fény- vagy elektronnyaláb által létrehozott struktúráknál.

Az ionnyaláb által okozott lokális hőmérséklet emelkedést is figyelembe kell venni, mint a felületi mintázatot kialakító effektust, mivel a csökkentett viszkozitás segíti az anyagtranszportot. Ez a jelenség erőteljesebb lehet alacsonyabb hőmérsékleten lágyuló anyagoknál. A minta túlmelegítése viszont a lokális hőmérséklet T_g fölé emelésével és a felületi struktúra törlésével, vagy akár a bizonyos kalkogenidekből készült rétegstruktúra kristályosodásával is járhat. Tehát az összetétel-hőmérséklet-megvilágítás paraméterek alapján szelektálhatjuk az adott célra legalkalmasabb anyagokat, megelőzhetjük olyan, a fotonikai elemekre ható lehetséges negatív folyamatokat, mint a kristályosodás és a fotonikai struktúra öntörlése. Viszont maga a kristályosodási effektus is felhasználható hőmérséklet jelzőként megfelelő összetételű, alacsony lágyulási hőmérséklettel rendelkező kalkogenid összetételekben, vagy orientált nanoszemcsés elemeket tartalmazó optikai metafelületek kialakítása során.

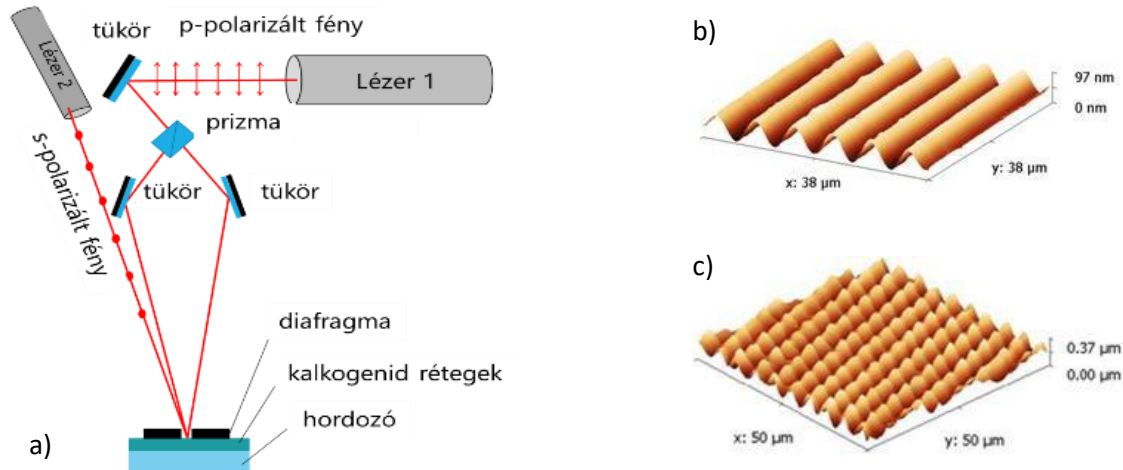
Ezért a kutatás során sikeresen kialakítottunk Ge-Se-ből álló felületi struktúrákat, különböző összetételű vékony rétegeken.^{28,29} Kimutattuk, hogy mind a gyártási technológia típusa, mind a Se mennyisége kihatással van a kialakított struktúrák paramétereire. Növelve a vékonyrétegek Se tartalmát, növelhető a struktúrák modulációs magassága. Az impulzusos lézerrel történő vékonyréteg leválasztási módszer jobbnak bizonyult a termikus párologtatáshoz képest. A kutatás első lépéseként a Ge_x-Se_{100-x} ($x=24, 28, 30$ és 33) rendszerben a fényindukált optikai, szerkezeti és térfogati változásokat vizsgáltuk, amelyekre kihatott az összetétel, a szerkezet és az előállítás technológiája. A kiinduló tömbi anyagok és a létrejött vékonyrétegek összetételének összehasonlításával kimutattuk, hogy az impulzusos rétegleválasztás módszere hatékonyabban használható komplex összetételű vékonyrétegek előállítására, mint a termikus párologtatás módszere. A $Ge_{24}Se_{76}$ összetételű vékonyrétegnél tapasztaltuk a legjelentősebb fényindukált térfogatváltozást. Kimutattuk, hogy a felületi struktúra szerkezetében található heteropoláris kötések, azon belül is a szerkezetet alkotó tetraéderek közös élein található kötések a rács vastagabb részeiben dominálnak, tehát ott, ahol az anyag összegyűlt. Kijelenthető, hogy a vastagabb részek a vékonyréteg megvilágított részén alakultak ki, vagyis az anyag a tömegtranszport során a megvilágítás irányába áramlik. A 16. ábrán láthatóak az amorf kalkogenid vékonyréteg felületén kialakított struktúrák AFM felvételei, illetve a holografikus írás elvi elrendezése.

A továbbiakban a $Ge_{24}Se_{76}$ összetételű amorf kalkogenid anyagban az arany nanorészecskék által stimulált fényindukált optikai, térfogati és szerkezeti változásokat vizsgáltuk. Kimutattuk, hogy a fény által gerjesztett plazmontér stimulálja a $Ge_{24}Se_{76}$ típusú kalkogenidekben megfigyelhető fotoindukált optikai és szerkezeti, valamint térfogati változásokat: az optikai áteresztőképesség növekedéshez – világosodáshoz és nagyobb felületi struktúrák kialakulásához vezet. A tiszta kalkogenid réteg felületén létrehozott struktúra magassága 320 nm volt, miközben az arany nanorészecskéket tartalmazó mintánál

²⁸ Csarnovics, I., Veres, M., Nemeč, P., Latif, M.R., Hawlova, P., Molnár, S., Kökényesi, S.: Surface patterning in Ge-Se amorphous layers. *Journal of Non-Crystalline Solids* 459, 51-56, 2017.

²⁹ Csarnovics, I., Veres, M., Nemeč, P., Molnár, S., Kökényesi, S.: Surface plasmon enhanced light-induced changes in Ge-Se amorphous chalcogenide – gold nanostructures. *Journal of Non-Crystalline Solids* 553, 120491, 2021.

435 nm. A felületerősített Raman-szórás effektusa is megfigyelhető volt a nanostruktúrákat tartalmazó mintákban, ezáltal pontosabban vizsgálhattuk a folyamat során tapasztalt szerkezeti változásokat, így a fényindukált térfogatváltozás mechanizmusát is. A fém nanorészecskék fény által gerjesztett plazmon tere stimulálta a kötések átrendeződését – több homopoláros kötés szakadt fel és nagyobb számú heteropoláros kötés alakult ki.



16. számú ábra. Felületi struktúra kialakítása amorf kalkogenid vékonyrétegeken. a) Holografikus rács írás elvi elrendezése. b) 1D felületi struktúra AFM képe. c) 2D felületi struktúra AFM képe.

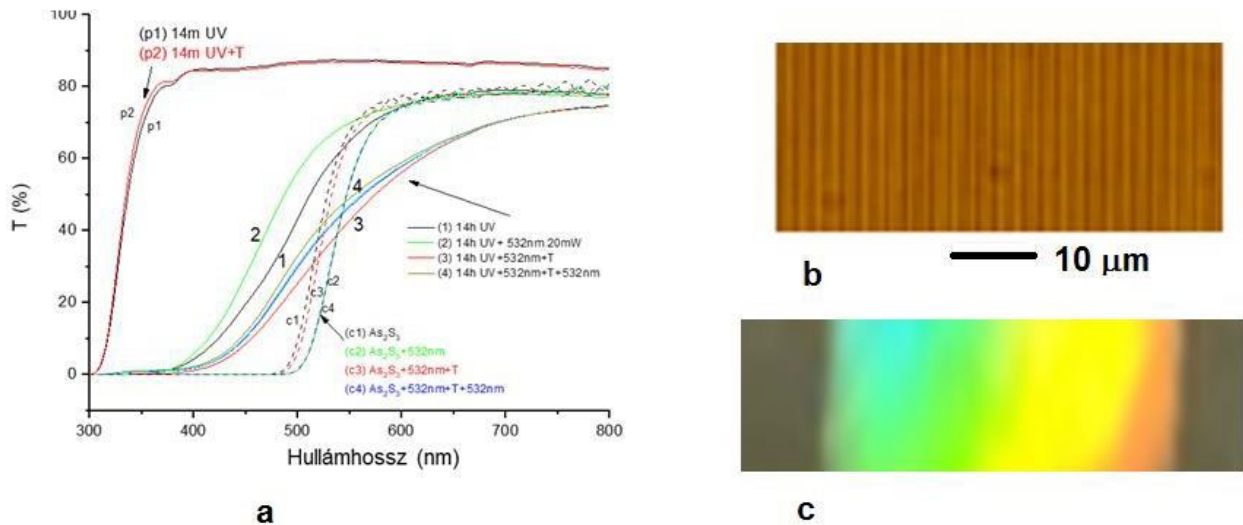
I.6.2 Fényérzékeny polimer-szervetlen anyag nanokompozitok

Folytatva az új optikai fényérzékeny anyagok kutatását, továbbfejlesztettük az uretán-akril monomer alapú nanokompozitok technológiáját, kiegészítve a SiO_2 és ZnO nanoszemcsék katalitikus és mechanikai, optikai, adatrögzítési alapszerepét a nanokompozitokban további funkcionális (iniciátor, luminofor, plazmongenerátor) anyagokkal: Au, Er-, Yb-oxidok-nanoszemcsékkel. Egyik fontos eredményünk az arany nanorészecskékben gerjesztett plazmonok hatásának megállapítása volt a fotoiniciátor-arany nanorészecske komplexum fénystabilitására, a fény indukált konverzió hatásfokára a gerjesztési körülmények függvényében, amely által sikerült megnövelni a két- és háromdimenziós fotonikai struktúrák, rácsok írási hatásfokát a látható spektrális tartományban.

Külön kiemelendő az említett polimer nanokompozitok további funkcionálizálása As-S és Se alapú fényérzékeny kalkogenid nanoszemcsékkel, amely eredményeképp, további lehetőségek nyíltak meg az optikai írás hullámhosszában, törésmutató tér- és időbeni változásában, sík vagy adott formájú, rideg vagy flexibilis hordozókon. Az 17. ábrán látható az optikai áteresztőképesség változtatási lehetősége kalkogenid-polimer nanokompozit rétegben, ami az optikai írással összefüggő paraméterek változtatása mellett lehetőséget nyújt a kész funkcionális elem-optikai rács, metafelület paramétereinek hozzáadott változtatására is.

Kiemelt figyelmet szenteltünk olyan nanokompozitoknak, amelyekben az átlátszó, de alacsony törésmutatójú fotopolimerek pozitív jellemzői egyesíthetők a fényérzékeny és magas törésmutatójú $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$, As_2S_3 és más kalkogenid üvegek hasznos tulajdonságaival. Ezekben a nanokompozitokban felületi és térfogati holografikus rácsokat, geometriai alakzatokat hoztunk létre, mértük a fotoindukált változások hatásfokát. As_2S_3 polimer-kalkogenid nanokompozitokban 20%, az $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$ polimer-kalkogenid

nanokompozitokban pedig 47%-os diffrakciós hatásfokú térfogati szinuszoidális rácsot alakítottunk ki a VIS és NIR leolvasási tartományra.³⁰



17. számú ábra. Polimer-As₂S₃ kalkogenid nanokompozit optikai spektrumai megvilágítás-hőkezelési ciklusokban. (a) mátrix polimer p1-p2, tiszta As₂S₃ réteg áteresztése c1-c4, nanokompozit spektrumai 1-4. (b) felületi relief rács AFM képe, (c) rács diffrakciója.

A törésmutató-változás oka a rácsformálódás során a kalkogenid nanorészecskék és monomerek diffúziója, melyek periodikus törésmutató-eloszlást és fázismodulációt hoznak létre, valamint a kalkogenid nanorészecskék fény általi változtathatósága. Az így létrehozott kalkogenid nanokompozitok és a belőlük készített elemek optikai tulajdonságai megváltoztathatóak fény besugárzással vagy hőhatással, akár a polimerizációs folyamat után is, azaz fény-hő vezérelt fotonikai elemek gyárthatók rideg vagy flexibilis hordozókon. Arany nanoszemcsék hozzáadásával a kompozitok s így a kész elemek optikai vezérelhetősége tovább növekszik a párhuzamosan gerjeszthető plazmontereknek köszönhetően³¹.

Ugyancsak új kompozit anyagot állítottunk elő porózus kvarcüvegből, mint alacsony törésmutató mátrixból és As₂S₃ kalkogenid üvegből, mint széles optikai spektrumban magas törésmutatóval rendelkező anyagból nanoszemcsés formában, amelyet ezen pórusokba impregnáltuk. A technológia magába foglalja a nanoporózus üvegmátrix vegyi maratással történő előállítását, a kalkogenid nanoszemcsék előállítását folyékony oldatban, az oldat impregnálását, amelyet hőkezeléssel fixáltunk a pórusokban. Az ilyen új optikai-fotonikai anyag funkcionalitásait a 3D térben elosztott, méretkorlátozott kalkogenid szemcsék adják, amelyekben megfigyelhető a reverzibilis optikai paraméterek (törésmutató, elnyelés) változása fény- hő- ciklikus hatására. Ilyen anyagokban megvalósítható a két-és háromdimenziós optikai elemek, mint hullámvezetők, csatolók, nemlineáris elemek, szenzorok előállítása.

Folytatva a polimer nanokompozitok optikai kutatásait újabb sorozatban hoztunk létre akrilát alapú nanokompozitokat arany, oxid, kalkogenid komponensekkel és vizsgáltuk azok optikai nem-lineáris

³⁰ Burunkova, J., Molnar, S., Sitnikova, V., Shaimadiyeva, D., Alkhalil, G., Bohdan, R., Bako, J., Kolotaev, F., Bonyar, A., Kokenyesi, S.: Polymer–chalcogenide glass nanocomposites for amplitude–phase modulated optical relief recording. J. Mater. Sci. Mater. Electron. 30, 10, 9742–9750, 2019.

³¹ Burunkova, J., Alkhalil, D., Svjashina, D., Bonyár, A., Csarnovics, I., Kokenyesi, S.: Influence of gold nanoparticles in polymer nanocomposite on space-temporal-irradiation dependent diffraction grating recording. Polymer 214, 123240, 2021.

paramétereit, figyelembe véve a kalkogenidek nagy optikai nem-lineáris együttthatóit a közeli infravörös optikai tartományban. Mivel ezen anyagok alkalmasak különböző optikai elemek kis intenzitású lézersugaras írására, fontos a roncsolási küszöbök megállapítása és azok alatt a nemlineáris effektusok parametrizálása. A közeli, 0.7-1.0 μm optikai tartományban ezek egyenlőek kb. 0.8 és $13 \cdot 10^{-3} \text{ J/cm}^2 \text{ fs-os}$ és ns-os lézerimpulzusok esetében. A kompozitok nemlineáris törésmutató komponense n_2 pedig a $2 \cdot 10^{-15}$ érték körül változik. Kísérleti alapon kimutattuk a kalkogenid-fotopolimer nanokompozit megnövelt optikai nem-linearitását, ami hő- és fényvezérelt, multifunkcionális reverzibilis fotonikai elemek előállítását szolgálhatja.

További mikrokristályos-amorf anyagok típusait is kutattuk, fejlesztettük, különböző alapismereti szintekig. Itt megemlíthető az ionvezetésű, szuperionos anyagok előállítása és paramétereinek vizsgálatai. Ezek nátrium halogéntiofoszfátok és halogénmentes $\text{Na}_6\text{PS}_5\text{Br}$, $\text{Na}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, Na_7PS_6 vegyületekre³², $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) mikrokristályos anyagokra vonatkoztak. Az elektronos és ionos vezetések lineáris Arrhenius függvényei a termoaktivációs folyamatok jelenlétét mutatják, és egyes vegyületekben a rekristályosodási folyamatok a Cu-Ag kation cseréről tanúskodnak a kation sub-rácsban. Optikai, SEM, TEM, XRD és Raman spektroszkópiai módszerekkel vizsgáltuk az anyagok szerkezeti stabilitását tömbi, vékonyrétegek és por formájában, ami szükséges a lehető új kapacitás- és áramforrás alkalmassági vizsgálatokhoz, lítiumot tartalmazó anyagok helyettesítésére.

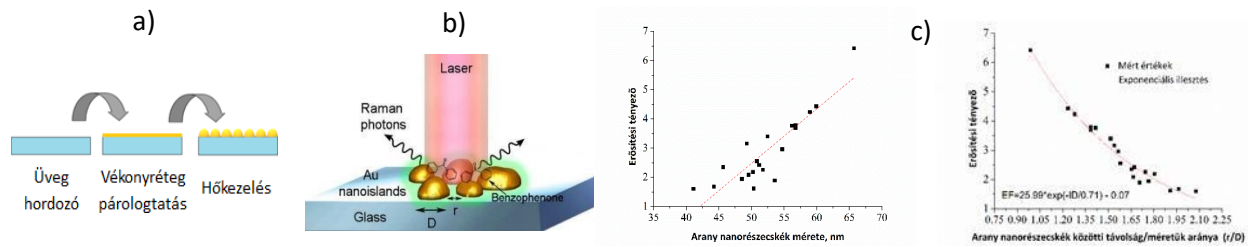
1.6.3 Plazmonikai struktúrák optimalizálása.

Visszatérve a bevezetésben említett, szilárd hordozófelületeken kialakított arany és ezüst fém nanoszemcsés rétegekhez melyekben megfigyelhető a fénnel gerjesztett plazmonikai effektusok, mondhatjuk, hogy új kutatási-fejlesztési távlatokat nyitottunk a szenzorikai és a fotonikai, de akár az orvosi biológiai kutatási területeken is. Kutatómunkánk fontos részévé vált a fém, azon belül is arany és ezüst nanorészecskék előállítása, paramétereinek vizsgálata, valamint érzékelőkben történő alkalmazási lehetőségeinek kiaknázása. Munkánk során megvizsgáltuk, hogy az előállított fém nanorészecskék mérete, a közöttük lévő távolság, felületi plazmon rezonancia, valamint a gerjesztő lézer hullámhossza miképp befolyásolja az érzékelés hatékonyságát.

Munkánk során kimutattuk, hogy a részecskék méretének növelésével, és a közöttük lévő távolság csökkentésével növelhető a lokalizált felületi plazmon rezonancia (LSPR) érzékenysége. Ez jól korrelál azzal, hogy a két részecske közötti távolság csökkenése a közeli tér intenzitásának jelentős növekedését eredményezi. Az érzékenység és a távolság/méret hányados közötti összefüggés exponenciális jelleggel bír, ami összhangban van az előzetes elméleti modellezéssel. Kimutattuk, hogy három technológiai paraméter van hatással a fém nanorészecskék méretére és a közöttük lévő távolságra: a kiinduló rétegvastagság, a hőkezelési idő és hőmérséklet. A kiinduló rétegvastagság növelése megnöveli a kialakuló fém nanostruktúrák méretét. Azonos hőkezelési idő és hőmérséklet esetén (550 °C és 15 perc) a részecskék mérete és érzékenysége a kiinduló rétegvastagság függvényében rendre: 6 nm - 65 nm és 65 nm/RIU, 9 nm – 90 nm és 82 nm/RIU, 12 nm – 105 nm és 90 nm/RIU, 12 nm – 210 nm és 205 nm/RIU. Hasonló nanostruktúrák előállításához általában alacsony hőmérsékletknél hosszabb, míg magasabbaknál rövidebb hőkezelési idővel célszerű dolgozni. Azonos kiinduló rétegvastagság (12 nm) mellett a legjobb érzékenységek a hőkezelési idő és hőmérséklet függvényében: 400 °C és 60 perc – 70 nm/RIU, 450 °C és 30 perc – 78 nm/RIU, 500 °C és 30 perc – 80 nm/RIU, 550 °C és 15 perc – 103 nm/RIU. Kimutattuk továbbá, hogy az LSPR érzékenységhez hasonlóan a felületerősített Raman-szórás (SERS) hatásfoka is függ az arany és az ezüst nanorészecskék átlagos méretétől és a közöttük lévő átlagos

³² Studenyak, I.P., Pogodin, A.I., Studenyak, V.I., Kokhan, O.P., Azhniuk, Yu.M., Solonenko, D., Daróczi, L., Kökényesi, S., Zahn, D.R.T.: Structural, electrical and optical properties of ion-conducting $\text{Na}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, $\text{Na}_6\text{PS}_5\text{Br}$, and Na_7PS_6 compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 159, 110269, 2021.

távolságtól. Elmondható, hogy a távolság/méret hányados csökkentésével növelhető a SERS-effektus hatásfoka. A 18. számú ábrán látható a SERS effektus mérésének elvi elrendezése, illetve az említett távolság-méret hatása annak hatásfokára.



18. számú ábra. Felület-erősített Raman szórás vizsgálata fém nanostruktúrákon. a-b) A SERS effektus mérésének elvi elrendezése. c) A SERS erősítési tényezőjének az arany nanorészecskék méretétől és közöttük lévő távolságtól való függése (a méret növelésével lineárisan nő az erősítés, a távolság csökkentésével exponenciálisan nő az erősítés).

Arany és ezüst nanoszigetes minták optimalizálását a továbbiakban is vizsgáltuk. A kutatási eredmények alapján kimutattuk, hogy a fém nanostruktúrák mérete, közöttük lévő távolságon túl fontos szerep jut a gerjesztési hullámhossznak és a plazmon rezonancia hullámhosszának. Az arany nanoszigetek esetén az 532 nm-es, az ezüst nanoszigetek esetén a 488 nm-es gerjesztésű lézerrel értük el a maximális erősítési tényezőt. Jelen esetben is a nanostruktúrák méretével lineárisan növelhető az erősítési tényező, miközben annak növekedéséhez csökkenteni kell a struktúra elemei közötti távolságot. Tehát mindkét anyag esetében fennáll, hogy nagyobb és közelebb elhelyezkedő nanoszemcséknél nagyobb érzékenység érhető el. Az arany esetében ezt vékonyabb kiinduló réteggel (6 nm), alacsonyabb hőkezelési hőmérséklettel (450°C) és hosszabb hőkezelési idővel (30-60 perc) lehet elérni. Az ezüst esetében vastagabb kiindulási réteg (25 nm), alacsony hőkezelési hőmérséklet (350°C) és hosszabb idő (60-120 perc) használata vezetett nagyobb érzékenységhez.

1.6.4 Nanostrukturált felületek fejlesztése orvosi biológiai alkalmazásokra.

Kutatómunkánk során fém, azon belül is ezüst nanorészecskék által funkcionizált anyagok lehetséges orvosi biológiai alkalmazásaival is foglalkoztunk. A munkánkban egyrészt ilyen nanorészecskék előállítását tűztük ki célul fogászati titánötvözetek felületén, továbbá fém nanorészecskéket tartalmazó szerves uretánalapú nanokompozitok paramétereit vizsgáltuk. Ezek a vizsgálatok egy széleskörű, debreceni együttműködéshez, valamint egy nemzetközi együttműködéshez kapcsolódtak.^{33,34,35}

A fogászatban széles körben hasznosított orvosi titánötvözet felületén létrehozott ezüst nanorészecskék vizsgálatával igazoltuk, hogy ezekkel borított titánfelület minden további eljárás nélkül kialakítható. Meghatározott alkalmazás függvényében további kísérletek segítségével létrehozhatóak adott méretű és részecskék közötti megfelelő távolsággal rendelkező ezüst nanostruktúrák, ezzel is bizonyítva, hogy

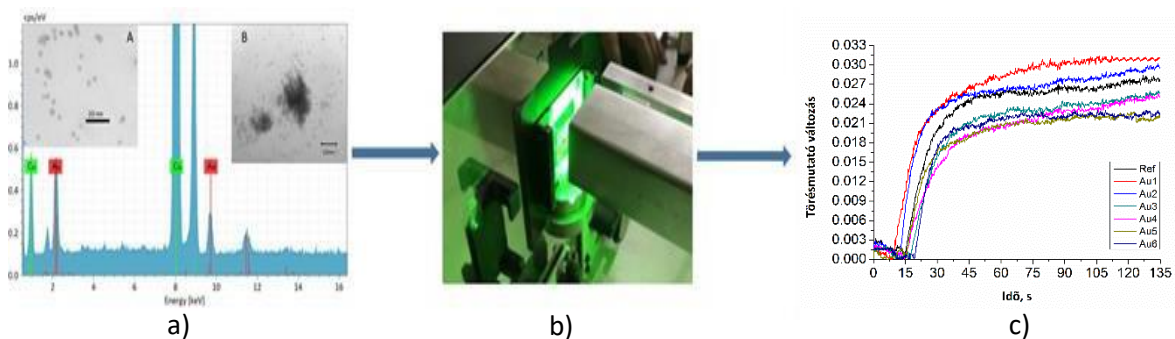
³³ Hajdu, P., Lampé, I., Rác, R., Biri, S., Csik, A., Tóth, F., Szalóki, M., Hegedűs, V., Dombrádi, Z., Varga, I., Csarnovics, I., Kökényesi, S., Beke, D.L., Hegedűs, C.: Optimized Size and Distribution of Silver Nanoparticles on the Surface of Titanium Implant Regarding Cell Viability. *Appl. Sci.* 10 7063, 2020.

³⁴ Csarnovics, I., Burunkova, J., Sviazhina, D., Oskolkov, E., Alkhalil, G., Orishak, E., Nilova, L., Szabó, I., Rutka, P., Bene, K., Bácsi, A., Kökényesi, S.: Development and Study of Biocompatible Polyurethane-Based Polymer-Metallic Nanocomposites, *Nanotechnol Sci Appl.* 13 11-22, 2020.

³⁵ Bukovinszky, K., Szalóki, M., Csarnovics, I., Bonyár, A., Petrik, P., Kalas, B., Daróczy, L., Kéki, S., Kökényesi, S., Hegedűs, C.: Optimization of Plasmonic Gold Nanoparticle Concentration in Green LED Light Active Dental Photopolymer, *Polymers (Basel).* 13(2), 275, 1-17, 2021.

ezüsttel könnyen funkcionalizálható a titán ötvözet felülete. A kutatás során igazoltuk azt is, hogy a funkcionalizált titánfelület antibakteriális jelleggel bír, miközben toxikus jelleget nem mutatott. A titán implantátumok antibakteriális tulajdonságainak javítása céljából továbbfejlesztettük az ezüst nanoszemcsék előállítását, vizsgáltuk azok paramétereinek összefüggését a hordozó Ag ionokkal történő implantálással ECR ionforrásból, ami elősegíti a következő lépésben (újabb felületi ezüst réteg termikus kezelése) keletkező ezüst nanorészecskék stabilizálását a titán felületén. Kimutattuk, hogy az 58 nm átlagméretű Ag nanoszemcsék 25% fedési tényezővel a titán felületén, jelentős, 64,6 % antibakteriális hatásfokkal rendelkeztek a mechanikai, kötési paraméterek javulása mellett, ami csökkenti a nanorészecskék lehető citotoxikus hatását is.

Különböző fém nanorészecskék által funkcionalizált szerves uretán alapú anyagok tulajdonságait vizsgálva igazoltuk, hogy ezek az anyagok nem toxikusak, gyulladós folyamatot nem indítottak el a vizsgált sejtekben, és a különböző szerves anyagból és nanorészecskéből álló nanokompozit összetételével befolyásolható azok mikrokeménysége és felületi nedvesítése. A felületeken különböző mikroorganizmusok tapadását vizsgálva azt tapasztaltuk, hogy a felületi nedvesítéssel, azaz az anyag összetételével befolyásolható a mikroorganizmusok kitapadása, és a fém nanorészecskék hozzáadásával jellemzően csökkenthető ennek mértéke. Kimutattuk, hogy a monomer különböző nanorészecskékkel történő funkcionalizálása nem változtatta meg, vagy kis mértékben növelte a mikrokeménységet és felületi nedvesítést, és a fém nanorészecskékkel adalékolt polimer nanokompozit különböző orvosi biológiai alkalmazásokra potenciálisan alkalmas anyag. A 19. számú ábra szemlélteti az arany nanorészecskékkel adalékolt fényérzékeny monomer nanokompozit vizsgálatának lépéseit.



19. számú ábra. Fogászati fényérzékeny monomer anyag arany nanorészecskékkel történő adalékolása: a) Az adott arany nanorészecskék kimutatása SEM és EDX segítségével. b) A fényindukált polimerizációhoz szükséges LED mátrix. c) A fényindukált törésmutató-változás időbeli változásának vizsgálata: nagyobb és gyorsabb változás érhető el arany nanorészecskék hozzáadásával.

Összegezve a fentiek megállapítható, hogy sikeresen kutattunk és fejlesztettünk fotonikai, valamint orvosi biológiai célokra új nanostrukturált anyagokat, eljárásokat.

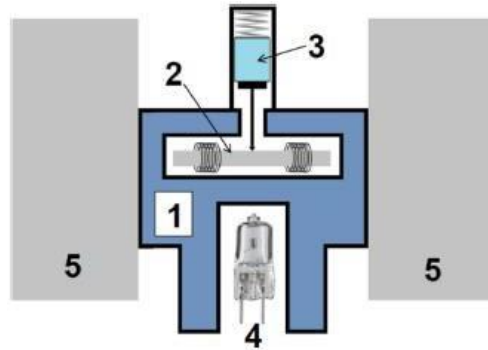
II Fémek alakemlékező ötvözetek

Számos mai technológiában kiterjedten használják a fémek alakemlékező anyagokat: hegesztés-mentes kötések, kapcsolók, műemlékvédelem és járműipar, fogászati, ortopédiai alkalmazások stb. Így ez az anyagcsalád a modern funkcionális anyagok fontos csoportját alkotja és alap kutatásuk számos alkalmazási paraméterük javítását és új funkciók megvalósítását eredményezi.

A feladatkitűzésben a következők szerepeltek: „Fémek alakemlékező ötvözetek esetén célunk a rendeltetésekhez tartozó szerkezeti átalakulásoknak, a martenzites állapotban az ikerhatárok mozgásával megvalósuló szuperképlékeny viselkedésnek, a rugalmas és disszipatív járulékok szerepének és a folyamatok mágneses és akusztikus zajokat is eredményező statisztikus viselkedésének jobb megértése. Ehhez differenciális pásztázó kaloriméteres, röntgenes és TEM szerkezet-vizsgálatokra, valamint mágneses és akusztikus zajok kifinomult észlelésére és feldolgozásra van szükség. Eddigi eredményeink alapján tervezzük a mágneses (és akusztikus) zajok lavina-alakjának vizsgálatát, mágneses térrel kiváltott ikerhatár mozgás vizsgálatát Ni_2MnGa , és nagy-szilárdságú könnyen megmunkálható $NiFeGaCo$ és $FeNiCoTa$ ötvözetekben. Tervezzük a deformáció/feszültség indukált ikerhatár-mozgások vizsgálatát technológiailag fontos anyagokban (TWIP acélok) és új típusú, ígéretes mechanikai tulajdonságokat mutató (nagy entrópiájú) anyagokban.”

A legfontosabb elért eredmények a következők:

Ni_2MnGa , $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$, $Ni_{51}Fe_{18}Ga_{27}Co_4$, illetve $Ni_{45}Co_5Mn_{36.6}In_{13.4}$ alakemlékező ferromágneses egykristályok martenzites átalakulása során szimultán vizsgáltuk a kibocsátott termikus, akusztikus és mágneses zajokat. Ez világszínvonalon is újdonságnak számító mérési kombináció. Az anyagok kiválasztását a következő szempontok indokolták: a Ni_2MnGa volt az első ötvözet, amelyen 1996-ban először mutatták meg, hogy az alakemlékezés elérhető nagyságú külső mágneses térrel is kiváltható, és bár elég rideg, még jelenleg is elterjedten kutatott, mint fontos modellanyag. A $NiFeGaCo$ egykristályok kevésbé ridegek és megfelelő kezeléssel akár 10-14% százalékos kétutas alakemlékezést, illetve alacsony hőmérsékletű szerkezetében (martenzites állapotban) hasonló mértékű gumyszerű viselkedést képesek mutatni. A minta összetétele alapján az ún. nagy entrópiájú anyagok családjába is sorolható. A $Ni_{45}Co_5Mn_{36.6}In_{13.4}$ egykristály pedig ún. metamágneses anyag, amelyben az alakemlékezést biztosító szerkezet átalakulás (ausztenit/martenzit átalakulás) nagy mágnesszettség ugrással jár (az ausztenit fázis ferromágneses, míg a martenzit gyengén mágneses), és ez szenzorikai illetve magnetokalorikus alkalmazásokra teszi alkalmassá. A Ni_2MnGa , illetve $NiFeGaCo$ egykristályokat a tomszki egyetemről (Prof. Y. Chumljakov csoportjától), illetve a $Ni_{45}Co_5Mn_{36.6}In_{13.4}$ egykristályokat a texasi A&M egyetemről (Prof. I. Karaman csoportjától) kaptuk. Akusztikus emissziós méréseket végeztünk $Fe(MnCr)$ tartalmú TWIP/TRIP acélokban termikusan indukált ausztenit/martenzit átalakulás során (ehhez mintákat a Miskolci Egyetemről, Prof. Mertinger Valéria csoportjától kaptunk). Az alkalmazott mérési módszerek a következők voltak: DSC mérések, mágneses permeabilitás, akusztikus, illetve mágneses emissziós mérések házi fejlesztésű elrendezésben, ahol a megkívánt széles hőmérséklet tartományban tudtunk mérni. Az 1. ábra mutatja példaként a szimultán akusztikus és mágneses jelek mérésre szolgáló elrendezést.



1. ábra Kísérleti elrendezés akusztikus és mágneses emisszió mérésekre: **1)** Al-blokk; **2)** a minta érzékelő tekercsekkel; **3)** akusztikus emissziós szenzor acél hullámvezetővel; **4)** halogén lámpa a melegítéshez; **5)** mágnes-fejek

Az alakemlékező ötvözetekben lezajló szerkezet átalakulások (martenzites átalakulás, variáns határok mozgása martenzites állapotban általában szakaszos (megindul-megáll, önhasnó jellegű) folyamat, amely az ún. vezérelt kritikusságra jellemző hatványfüggvény szerint viselkedő paraméter-eloszlást mutat:

$$P(x) \sim x^{-\delta} \exp\left(-\frac{x}{x_c}\right),$$

ahol δ a jellemző hatványkitevő és x_c az ún. levágási érték. Szinte valamennyi alább szereplő eredményleírásban erre fogunk hivatkozni.

A részletes eredményeket a megjelent publikációk időrendjében foglaljuk össze.

II.1 Szimultán akusztikus és mágneses emissziós vizsgálatok Ni_2MnGa egykristályban mágneses térrel kiváltott szerkezetváltozások során

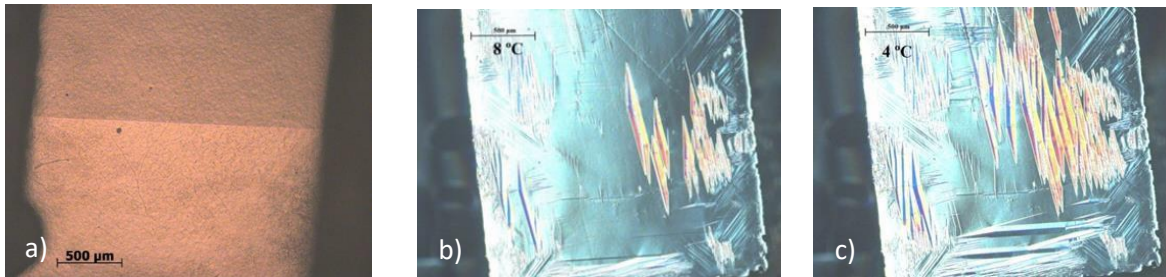
Egyetlen martenzit variánst tartalmazó Ni_2MnGa egykristályban külső mágneses térrel kiváltott martenzit variáns és mágneses domén átrendeződés során emittált akusztikus és mágneses zajokat vizsgáltunk. Megmutattuk, hogy egy kritikus tér fölött a martenzit variánsok átrendeződése okozza a zajt. Ennél kisebb tér értékeknél (a mágneses domének átrendeződéséből származó) klasszikus Barkhausen zajt is detektáltunk. A mágneses és akusztikus zajok közötti korrelációt vizsgálva azt kaptuk, hogy azt egy közös (összeskálázott) hatványfüggvény írja le $-1,25$ -ös kitevővel.³⁶

II.2 Mikro- és nanokiválások martenzites átalakulásra gyakorolt hatásának vizsgálata

Megmutattuk, hogy γ kiválások jelenléte $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ egykristályokban befolyásolja a martenzit képződését: homogén (kiválás-mentes) mintában a transzformáció egyetlen határfelület mozgásával ment végbe, míg a kiválásokat tartalmazó mintában sok martenzites tú keletkezett és nőtt két speciális irányban (2. ábra). Hasonlóan a hiszterézis görbék alakja és területe is különböző volt, valamint az akusztikus és termikus emissziós jelek energia eloszlása is különbözött. Sőt az eloszlásokat jellemző exponensek hűtésre és fűtésre szintén eltérőek voltak (aszimmetria). Homogén mintában pozitív, míg az 5-15 μm -es kiválásokat tartalmazó kristályban negatív aszimmetriát figyeltünk meg (pozitív az

³⁶ Daróczy, L., Piros, E., Tóth, L.Z., Beke, D.L.: Magnetic field induced random pulse trains of magnetic and acoustic noises in martensitic single-crystal Ni_2MnGa . Phys. Rev. B 96, 014416, 2017.

aszimmetria, ha a zaj teljes energiája (az egyes csúcsergiák összege) hűtéskor nagyobb, mint fűtéskor: $\frac{E_{-E} - E_c}{E_c} > 0$.³⁷



2. ábra. (a) Egy határfelület mozog a homogén mintában, (b,c) sok martenzit tú növekszik két irányban.

II.3 A martenzites átalakulás aszimmetriájának értelmezése

Az alakemlékező ötvözetekben, a 2. pontban is említett, aszimmetria (pozitív aszimmetria esetén az esemény szám és a zaj teljes energiája nagyobb hűtéskor, amíg az energia és az amplitúdó eloszlások kitevői fordított tendenciát mutatnak) értelmezését adtuk³⁸ a rugalmas energiák hűtéskor és fűtéskor történő eltérő relaxációja alapján. Megmutattuk, hogy ha a teljes rugalmas energia (amely relaxáció nélkül tárolódna) relaxált hányada hűtéskor nagyobb, mint melegítéskor, akkor az aszimmetria pozitív. Az akusztikus és mágneses zajok aszimmetriája függ a külső mágneses tértől is.

II.4 Kis mágneses terek hatása a martenzites átalakulások során emittált mágneses jelekre

Az I.2-ben leírt eredmények kiegészítéseként mágneses emissziós jeleket is mértünk egykristályos $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ (at. %) minták fázisátalakulása során.³⁹ Szemben a korábban Ni_2MnGa mintákban kapott eredményekkel, az akusztikus és mágneses jellemző zajkitekők kismértékben eltértek egymástól. A nanoméretű γ kiválások megnövelték a zaj aktivitást és bipoláris mágneses jeleket eredményeztek, szemben ez egyirányú polaritást mutató homogén mágneses jelekkel, amelyeket Ni_2MnGa egykristályban figyeltünk meg. Kis mágneses tér (20.9 mT) alkalmazása csökkentette a zaj bipoláris jellegét, amelyet kvalitatíve a magnetoelasztikus csatolással, valamint rendezettebb mágneses domén-szerkezettel magyaráztunk. A nano méretű kiválások a határfelület-mozgás finomabb lépéseit eredményezték és akadályokat képeztek a mágneses szerkezet könnyű átalakulásával szemben.

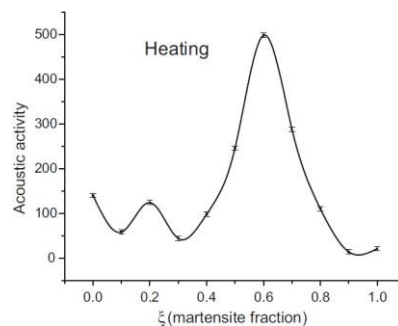
³⁷ Bolgár, M.K., Daróczy, L., Tóth, L.Z., Timofeeva, E.E., Panchenko, E.Y., Chumlyakov, Y.I., Beke, D.L.: Effect of γ precipitates on thermal and acoustic noises emitted during austenite/martensite transformation in NiFeGaCo single crystals. *Journal of Alloys and Compounds* 705, 840, 2017.

³⁸ Beke D.L., Bolgár M.K., Tóth L.Z., Daróczy L.: On the asymmetry of the forward and reverse martensitic transformations in shape memory alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 741, 106, 2018.

³⁹ Bolgár M.K., Daróczy L., Tóth L.Z., Timofeeva E.E., Panchenko E.Y., Chumlyakov Y.I., Beke D.L.: Magnetic noises emitted during martensitic transformation in $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ single crystalline shape memory alloys. *Intermetallics* 107, 103, 2019.

II.5 Akusztikus jelek erős aszimmetriája TWIP acélok martenzites átalakulása során

Megmutattuk, hogy két különböző TWIP/TRIP acélban termikusan indukált fázisátalakulás során nagy aszimmetria figyelhető meg akusztikus emisszióban:⁴⁰ a zaj aktivitás jóval nagyobb volt fűtéskor, mint hűtéskor. Ezt az ausztenitben hűtés során fellépő plasztikus alakváltozással és az ausztenitben a deformáció indukált martenzit nukleációjával (amely rendszerint jóval kisebb akusztikus jelekkel jár) magyaráztuk. Az akusztikus emissziós amplitúdó és energia kitevők melegítéskor a két különböző mintára hibahatáron belül megegyeztek ($\alpha = 2.4 \pm 0.2$, $\varepsilon = 1.7 \pm 0.1$), a várható univerzális jellegnek megfelelően. Az akusztikus aktivitás az átalakult martenzit hányad függvényében 60%-nál maximumot mutatott fűtéskor, amely valószínűleg a martenzit variánsok elasztikus tereinek felépülése és azt követő relaxációja miatt lép fel (3. ábra).



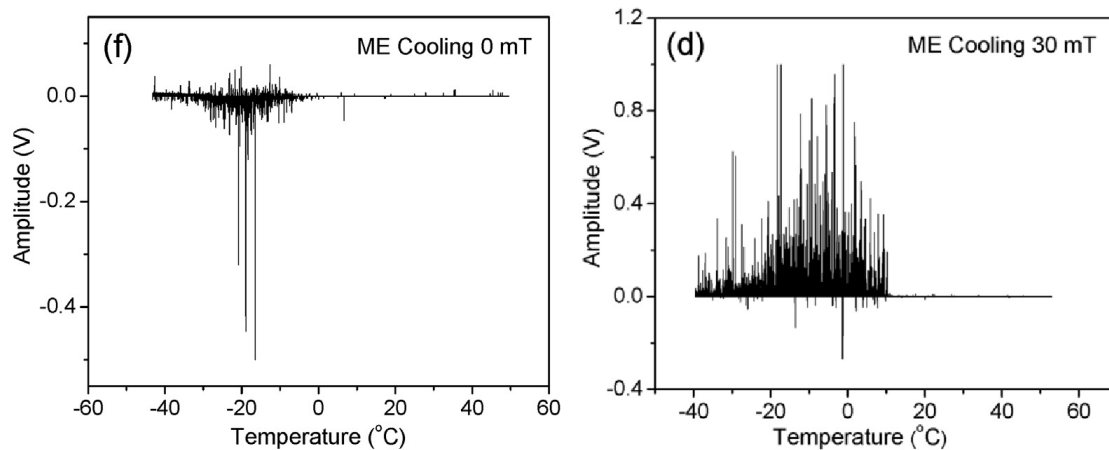
3. ábra Akusztikus aktivitás az átalakult hányad függvényében Fe(Mn_{17.7}Cr_{6.12}Co_{0.08}Si_{0.06}S_{0.025}P_{0.003}) w% acélban.

II.6 Termikus, akusztikus és mágneses emissziós jelek metamágneses alakemlékező ötvözet martenzites átalakulásakor

Az irodalomban először, martenzites átalakulás közben kibocsátott termikus, akusztikus és mágneses jelek statisztikus analízisét végeztünk el metamágneses Ni₄₅Co₅Mn_{36.6}In_{13.4} egykristályon.⁴¹ Azt kaptuk, hogy a DSC csúcsok (1K/min hűtési sebességek alatt) felhasadnak, és $\varepsilon=2.0 \pm 0.3$ kitevőjű hatványfüggvényű energia eloszlást mutatnak. Ez jó egyezésben van az akusztikus, illetve mágneses emissziós jelek energia kitevőivel (1.7 ± 0.1 , 1.7 ± 0.2 , megfelelően). Ezek a kitevők függetlenek voltak a külső mágneses tértől a B=1-230mT tartományban, de növekvő térrel a mágneses jelek aktivitása megnőtt, és a jelek egyre jobban egyirányúvá váltak, amit az ausztenit megnövekedett mágnesezettségével értelmeztünk (4. ábra).

⁴⁰ Bolgár, M.K., Nagy, E., Daróczy, L., Benke, M., Mertinger, V., Beke, D.L.: Acoustic Emission During Austenite \rightarrow ε Martensitic Phase Transformation in TWIP/TRIP Steels. Metallurgical and Materials Transactions 50A, 3495, 2019.

⁴¹ Samy, N.M., Bolgár, M.K., Barta, N., Daróczy, L., Tóth, L.Z., Chumlyakov, Y.I., Karaman, I., Beke, D.L.: Thermal, acoustic and magnetic noises emitted during martensitic transformation in single crystalline Ni₄₅Co₅Mn_{36.6}In_{13.4} meta-magnetic shape memory alloy. Journal of Alloys and Compounds 778, 669, 2019.



4. ábra Mágneses emissziós jelek két különböző külső térnél hűtéskor $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.4}$ egykristályon

II.7 Alakemlékező ötvözetek zajemissziós aszimmetriájának értelmezése az eltérő jelalakok alapján

Összefoglaltuk⁴², hogy alakemlékező fémes, ferromágneses ötvözetek szerkezeti átalakulásai (martenzites átalakulás, variáns átrendeződés martenzites fázisban) során a kibocsátott termikus, akusztikus és mágneses zajok az ismert hatványfüggvényt követik és kitevőik hibahatáron belül megegyeznek, összhangban azzal, hogy mindegyik eredete a lokális deformációk szakaszos mozgásának következménye. Ráműtöttük arra is, hogy a fenti univerzális jellege mellett a hűtésben és fűtésben megfigyelt aszimmetriát, a szokásos hatványkitevők értelmezésére koncentráltó elméleti leírás mellett, a jelalakok különbözőségén alapuló ún. AE klaszterezési eljárás segíthet értelmezni. Hasonlóan a mágneses, illetve akusztikus jeleken belüli, illetve közötti időkorrelációk vizsgálata is hasznos lehet: az akusztikus, illetve mágneses jeleken belüli korrelációk miatt az események nem Poisson-eloszlást mutatnak, hanem jellegzetes közös (minkét zajtípusra azonos) hatványkitevőjű eloszlással jellemezhetők.

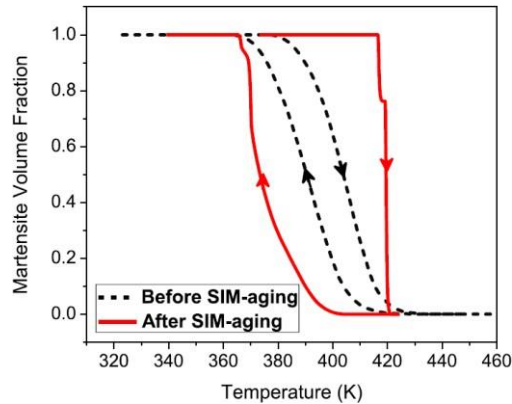
II.8 Feszültség alatti hőkezeléssel stabilizált (SIM-aged) martenzites minták zaj-jellemzőinek vizsgálata

A következő három közleményben az újabban bevezetett ún. SIM-aging eljárással előkezelt minták meglepően jó kétértelmű, illetve gumyszerű tulajdonságainak, illetve az esetenként fűtésben megfigyelt ugrás-szerű viselkedésének vizsgálatával foglalkoztunk. (A SIM aging monovariáns martenzit szerkezet egytengelyű feszültség alatti stabilizáló hőkezelését jelenti: az adott variáns szimmetria viszonyaihoz igazodó rövidtávú rendeződés játszódik le, és ez stabilizálja ezt a variánst.) DSC-vel és akusztikus emisszióval hasonlítottuk össze a nem-SIM-kezelt és SIM-kezelt $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}$ egykristályokat.⁴³ A várakozással ellentétben a hiszterézis gyakorlatilag nem tolódott el magasabb hőmérsékletek felé, de a szélessége megnőtt és az átalakulások élesebbek lettek (5. ábra) a SIM-kezelt mintában. Az akusztikus jelek energia eloszlása a szokásos hatványfüggvény viselkedést mutatta kis aszimmetriával, melynek előjele eltérő volt a kétfajta mintán. Fűtéskor, egyezésben a DSC-vel megfigyelt élesebb átmentnek, két

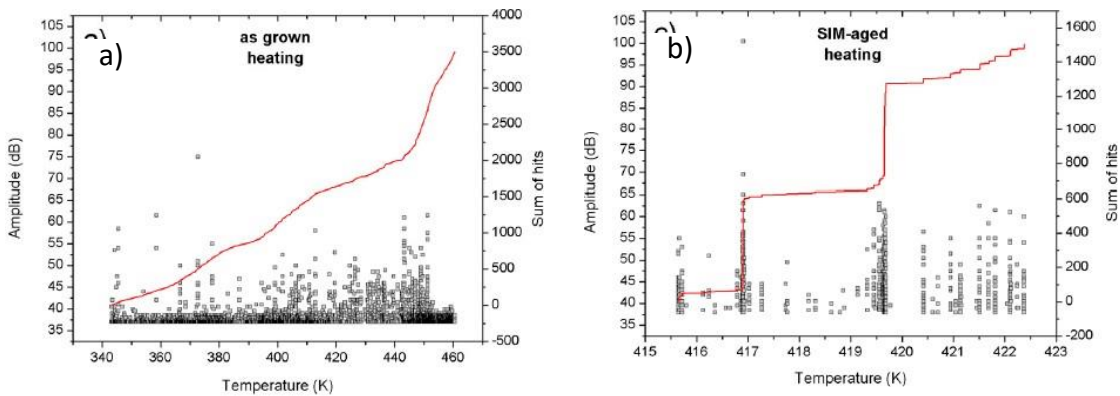
⁴² Beke, D.L., Daróczy, L., Tóth, L.Z., Bolgár, M.K., Samy, N.M., Hudák, A.: Acoustic Emissions during Structural Changes in Shape Memory Alloys. *Metals* 9, 58, 2019.

⁴³ Tóth, L.Z., Daróczy, L., Panchenko, E., Chumlyakov, Y., Beke, D.L.: Acoustic Emission Characteristics and Change the Transformation Entropy after Stress-Induced Martensite Stabilization in Shape Memory $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}$ Single Crystal. *Materials* 13, 2174, 2020.

jól azonosítható csúcs figyelhető meg az akusztikus események összesített számában (6. ábra). A SIM-kezelt mintán az átalakulási entrópia 36%-kal kisebb volt.



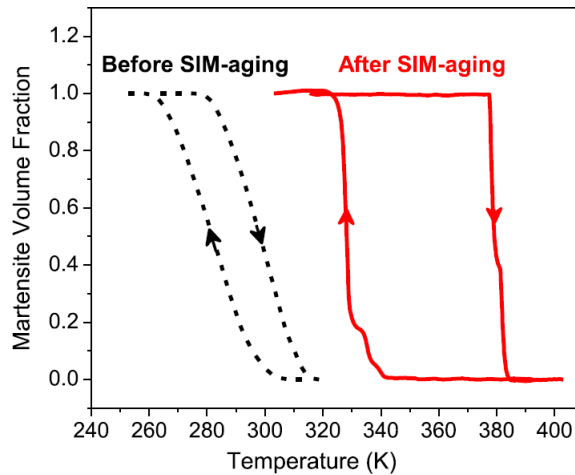
5. ábra A DSC mérésekből szerkesztett histerézis görbék $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}$ egykristályokban



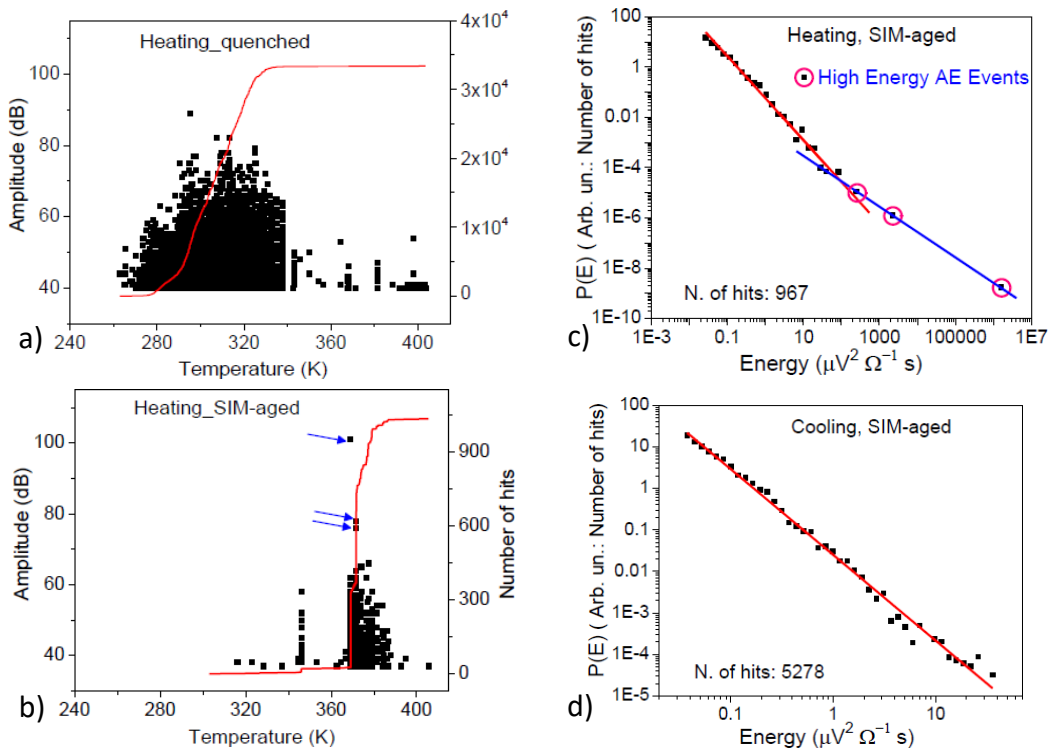
6. ábra Akusztikus emissziós események fűtés során nem SIM-kezelt (a), illetve SIM-kezelt $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}$ egykristályokban (b). A b) jelű ábrán az összesített eseményszámot mutató (piros) görbén két éles ugrás látható.

Hasonló vizsgálatokat végeztünk metamágneses $\text{Ni}_{51}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_4$ egykristályon.⁴⁴ Itt az átalakulási hőmérsékletek felfelé tolódtak el és az átmenetek is élesebbek lettek a SIM-kezelés hatására (6. ábra). A SIM-kezelt mintán ugrás-szerű átmenetet figyeltünk meg fűtéskor: a DSC-ben megfigyelt két csúcshoz két nagy energiájú AE emissziós esemény is társult (7. ábra), míg a többi akusztikus esemény energia-eloszlása hasonló kitevőt adott, mint hűtésre. Az átalakulási entrópia ausztenit stabilizáció hatására nem változott, míg a SIM-kezelt mintán itt is 36%-kal kisebb lett.

⁴⁴ Samy, N. M., Daróczy, L., Tóth, L.Z., Panchenko, E., Chumlyakov, Y., Surikov, N., Beke, D.L.: Effect of Stress-Induced Martensite Stabilization on Acoustic Emission Characteristics and the Entropy of Martensitic Transformation in Shape Memory $\text{Ni}_{51}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_4$ Single Crystal. *Metals* 10, 534, 2020.



7. ábra A DSC görbékéből szerkesztett hiszterézis görbék $\text{Ni}_{51}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_4$ egykristályban



8. ábra Akusztikus jelek fűtéskor $\text{Ni}_{51}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_4$ egykristályon a) és b). Minden pont egy akusztikus eseménynek felel meg és a folytonos vonal, ami az átmenetet is jelzi, az események összeadott számát mutatja. A három ugrásszerű átmenethez tartozó pontokat a nyilak jelzik. A c) és d) ábrák az energia-eloszlásokat jellemzik fűtésben, illetve hűtésben a SIM-kezelt, illetve nem SIM-kezelt mintákra.

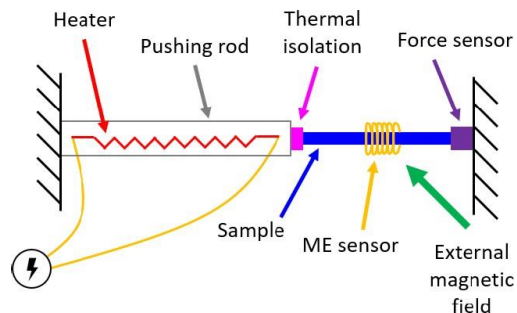
A martenzit stabilizáló kezelések általános termodinamikai tárgyalását adtuk, saját mérési eredményeinkre támaszkodva.⁴⁵ Megmutattuk, hogy a martenzites átalakulás előre, illetve vissza történő

⁴⁵ Beke, D.L., Daróczy, L., Samy N.M., Tóth L.Z., Bolgár, M.K.: On the thermodynamic analysis of martensite stabilization treatments. Acta Materialia 200, 490–501, 2020.

átmenetei arányosak a rugalmas energiának az átalakult martenzit hányad szerinti második deriváltjával. Mechanikai kezeléssel (pl. a minta felületének érdesítésével) martenzit stabilizált $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ egykristályokban (ahol egyetlen határfelület mozgásával ment végbe a fázisátalakulás) a termoelasztikus leírás megfelelőnek bizonyult, míg $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ egykristályban (ahol a szokásos multivariáns martenzit szerkezet alakult ki) nem csak a disszipatív energia, de a rugalmas energia második deriváltja is megváltozott felületi érdesítés hatására és a hiszterézis szélességéhez is van egy rugalmas energia járulék. SIM-kezelt mintákban az átmenetek eltolódása, a kémiai járuléknak az egyensúlyi átalakulási hőmérséklethez való járulékán kívül, függhet a rugalmas, illetve disszipatív energiajárulékoknak a SIM-kezelés hatására bekövetkező változásától is. A SIM-kezelés $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}$ és $\text{Ni}_{51}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_4$ egykristályokban aszimmetrikus változást eredményezett a rugalmas energia második deriváltjában: az átmenet élesedése nagyobb volt fűtésre, mint hűtésre. A termoelasztikus egyensúly feltétele nem teljesült a SIM-kezelt mintákban, sőt az átalakulási hőmérsékletek eltolódásához adódó rugalmas energia járulékok még az egyensúlyi átalakulási hőmérséklet növekedését (amit a rövidtávú rendezettség növekedése okozott) is kompenzálni tudta. Azt is megmutattuk, hogy az egy ciklusra átlagolt disszipatív energia még akkor is csökkenhet, ha a hiszterézis területe megnőtt.

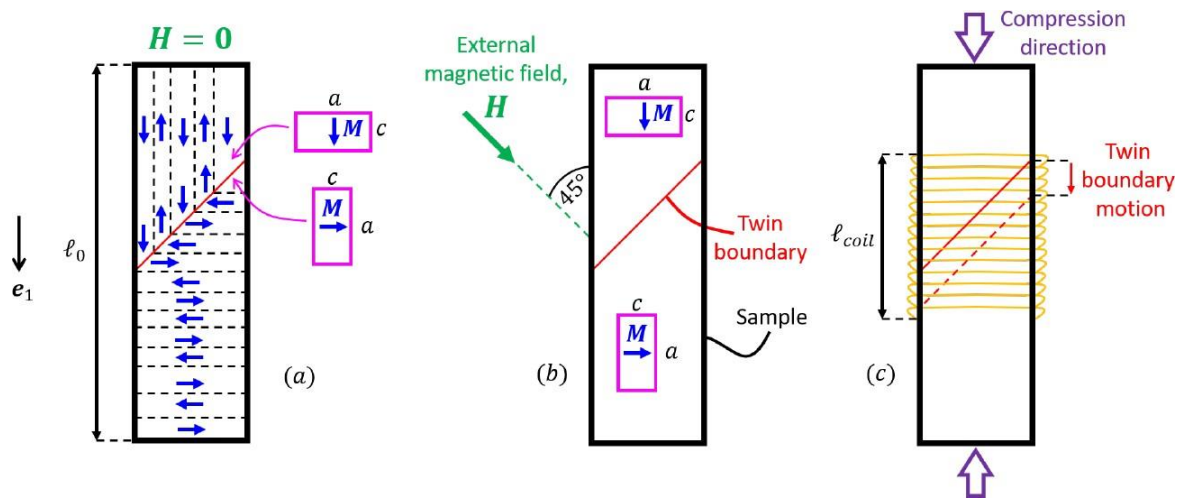
II.9 Egyetlen ikerhatár mozgása során fellépő feszültség-esések és mágneses emisszió vizsgálata

Egyetlen ikerhatár külső, kis deformáció sebességgel hajtott mozgása során szimultán mértük a feszültség eséseket és mágneses emissziót Ni_2MnGa egykristályon martenzites állapotban (9. ábra).⁴⁶ Olyan elrendezést használtunk, amelyben meghatározott irányú külső mágnes térrel biztosítottuk, hogy az egyetlen ikerhatár mindkét oldalán ugyanolyan irányú volt a mágnesezettség (nem voltak az ikerhatárhoz kapcsolódó „határ” mágneses domének) (10. ábra). Közéltőleg lineáris összefüggést tapasztaltunk a mágneses emissziós jelek és a nm-skálájú átalakult térfogat hányad változások között (11. ábra), amelyek mikroszekundumos események során játszódtak le. Megmutattuk, hogy a mágneses jelek eloszlása ugyan olyan a feszültség-esések alatt, illetve az ezek közötti tartományokban. Az eloszlások hatványfüggvény viselkedést mutattak, viszonylag kis levágási értékekkel. Megmutattuk, hogy ezek a levágási értékek a vizsgált problémára jellemző fizikai tulajdonságokkal vannak kapcsolatban.

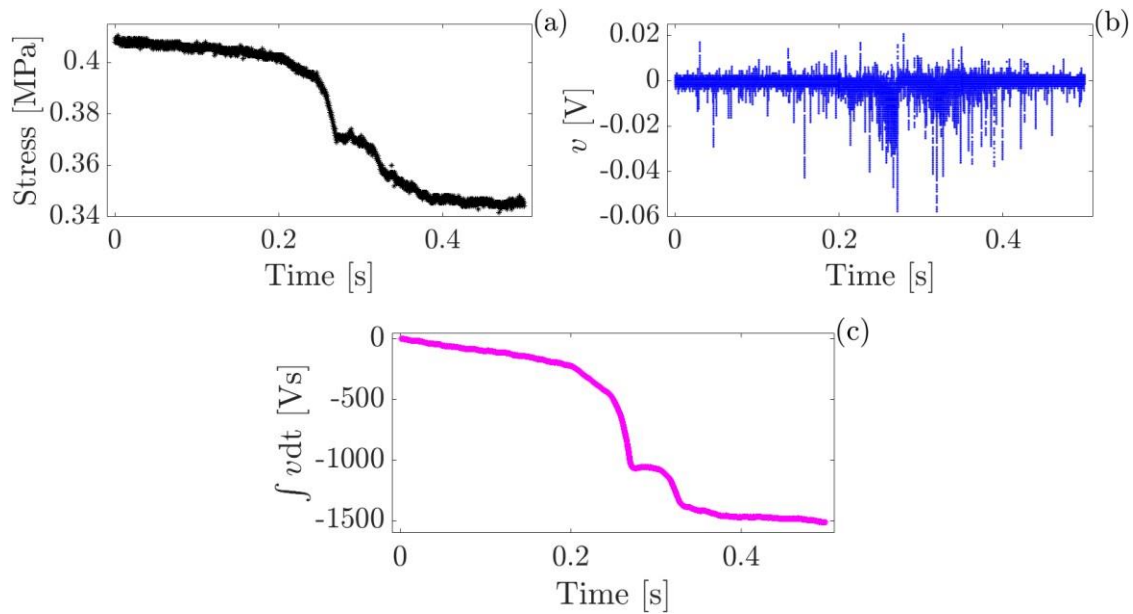


9. ábra A kísérleti elrendezést mutatja: a minta lassú összenyomását a rúd hőtágulása biztosította.

⁴⁶ Bronstein, E., Tóth, L.Z., Daróczy, L., Beke D.L., Talmon R., Shilo D.: Tracking twin boundary jerky motion at nanometer and microsecond scales. *Adv. Funct. Mater.* 2106573, 2021.



10. ábra (a) A minta külső mágneses tér nélkül, (b) 45° -ban alkalmazott külső mágneses térben és (c) az ikerhatár mozgásának illusztrációja.



11. ábra (a) A feszültségesés, (b) a feszültségesésnek megfelelő mágnes emisszió, (c) a mágnes jelek integrálja a feszültségesés időtartamára. Látható a jó egyezés (a) és (c) között.

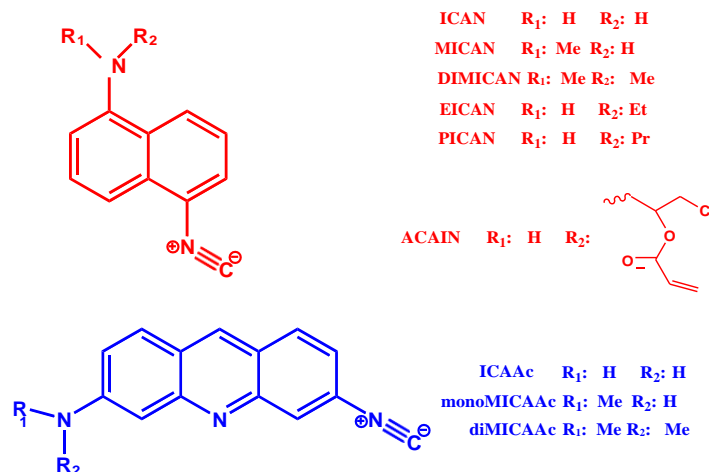
A csoportban 2018-ban két sikeres PhD védés történt (Tóth László és Bolgár Melinda), egy védésre (Nora Samy Sdky Mohareb) a projekt zárása utáni hónapban kerül sor.

III Polimerek

A 20. század egyértelműen a szintetikus anyagok kora volt és joggal mondhatjuk, hogy a 21. században ez folytatódik. Az anyagtudomány fejlődésével manapság célzott felhasználásra állítunk elő különböző anyagokat (polimereket, ötvözeteket), melyek tulajdonságait tudatosan befolyásoljuk. Az anyagtudomány egyik legújabb kutatási iránya az olyan anyagok fejlesztése, melyek képesek válaszolni a környezeti hatásokra, például hőmérsékletváltozásra, elektromos áram hatására, fényre, mágneses térre vagy akár valamilyen kémiai ingerre. Ezeket az anyagokat intelligens anyagoknak nevezzük, továbbá ezeket már most is széles körben alkalmazzák az orvostudománytól az űrtechnikáig.

III.1 Új izocianocsoportot tartalmazó fluorofórok fejlesztése és alkalmazása

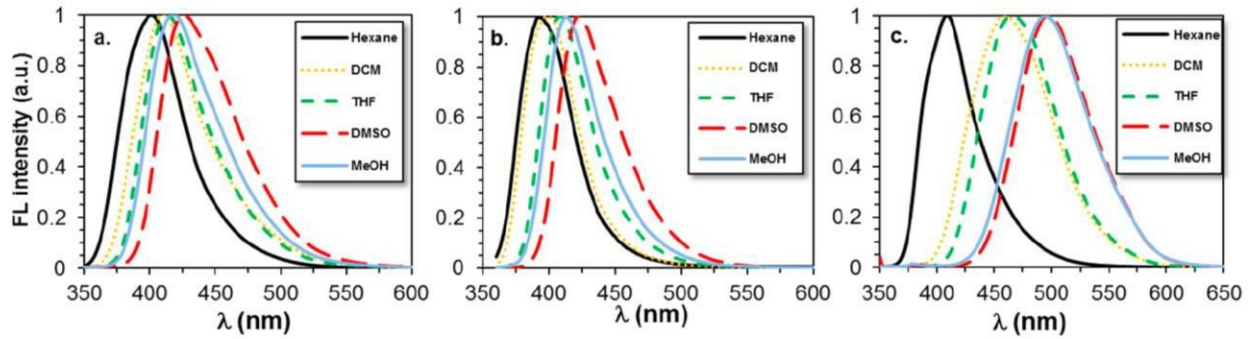
Kutatócsoportunk egy új szolvatokróm, fluorofór vegyületcsaládot (izociano-amino naftalin és akridin származékok) fejlesztett ki. A szolvatokróm tulajdonság azt jelenti, hogy a molekula környezetének polaritása határozza meg a pl. fluoreszcencia során emittált fény hullámhosszát. Ez a különleges tulajdonság alkalmazható szenzorokban, biológiai rendszerekben vitális festékként, fényemittáló diódákban akár kémiai rendszerek tulajdonságainak feltérképezésére is. A következő ábrán az eddig előállított és vizsgált molekulák szerkezete látható.



1. ábra Az előállított és tanulmányozott izociano-amino naftalin és akridin származékok szerkezete

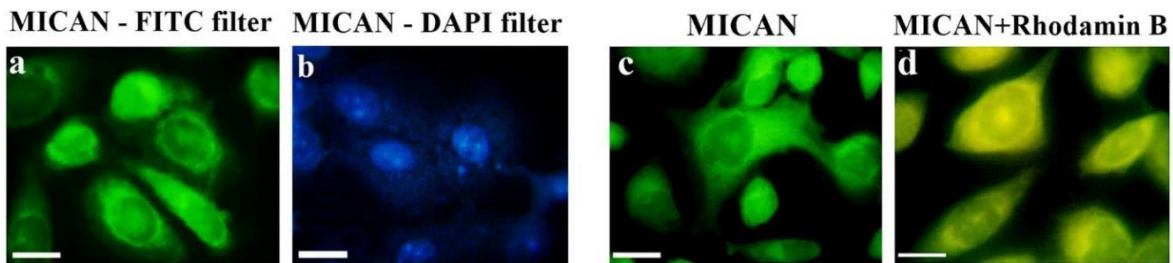
Ezek a vegyületek úgynevezett „push-pull” fluorofórok, melyeknek egy elektrondonor (amin csoport) és egy elektronszívó csoportjuk van (izociano csoport). A szolvatokróm tulajdonságok az amin csoport módosításával, illetve a szubsztituensek helyzetével hangolhatók. Részletesen vizsgáltuk az 1,5-ICAN, 2,6-ICAN és 1,4-ICAN (ICAN: izociano-aminonaphthalin) izomerek fluoreszcenciás tulajdonságait.⁴⁷ A 2. ábra a különböző ICAN izomerek fluoreszcenciás emissziós spektrumait mutatja néhány oldószerben.

⁴⁷ Kovács, S., Nagy, M., Fehér, P., Zsuga, M., Kéki, S.: Effect of the Substitution Position on the Electronic and Solvatochromic Properties of Isocyanamionaphthalene (ICAN) Fluorophores. *Molecules*. 24 (13), 1-15, 2019.



2. ábra Az 1,4-ICAN (a), 2,6-ICAN (b), és 1,5-ICAN (c) normalizált fluoreszcenciás emissziós spektrumai különböző oldószerekben.

Kimutattuk továbbá, hogy az előállított fluoreszcens vegyületek felhasználhatók sejtek vagy sejt részek festésére fluoreszcenciás mikroszkópos vizsgálatokhoz.⁴⁸ Vizsgálatainkat lúdfűn (*Arabidopsis thaliana*) és dohányon (*Nicotiana tabacum*) végeztük. Megállapítottuk, hogy az ACAIN (1. ábra) szelektíven a perifériás tonoplaszthoz kapcsolódik. Ennek oka, hogy az ACAIN a ciszteiben gazdag fehérjékhez kötődik, melyek rendelkeznek hidrofób egységgel. Az ACAIN mivel nem egy specifikus fehérjéhez kötődik, így ennek a festéknek az alkalmazásával lehetőség adódik a tonoplaszt fehérjéinek feltérképezésére, melyek ciszteiben gazdagok.



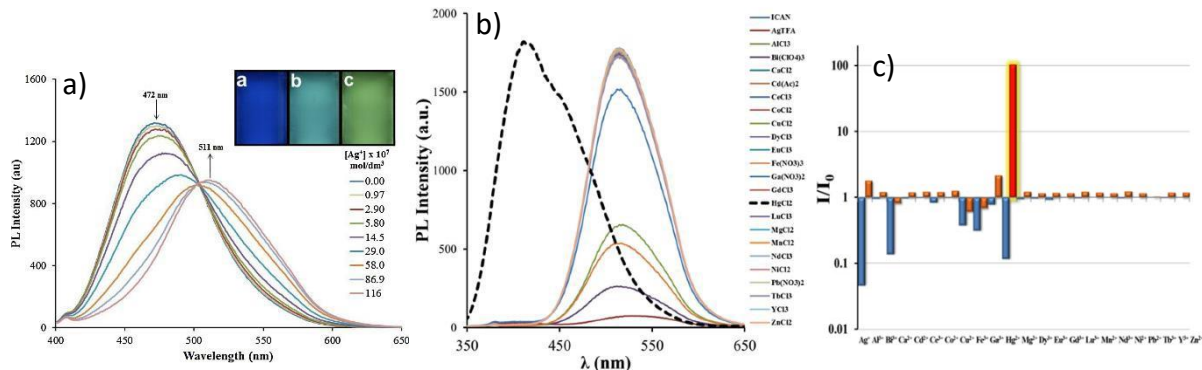
3. ábra A MICAN alkalmazása a HaCaT sejtek festésére különböző körülmények között (a, b). A MICAN és MICAN Rhodanin keverék alkalmazása sejtfestésre (c, d).

Az ACAIN mellett a MICAN is kiváló fluoreszcens festéknek bizonyult. Ezt a vegyületet humán sejteken teszteltük. A vizsgálatok során a sejtek 0,5-10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ tartományban jól tolerálták a MICAN vegyületet. Ebben a koncentráció tartományban, a nagy kvantumhasznosítási tényezőnek köszönhetően, a MICAN nagy intenzitású fluoreszcenciás jelet ad. Ennek további előnye, hogy a gerjesztő fény intenzitását ezáltal minimalizálhatjuk, kiküszöbölve a fototoxicitást. Eredményeink bizonyítják, hogy az ICAN vegyületcsalád tagjai alkalmazhatók vitális fluoreszcens festékként is. Az ICAN származékok mellett előállítottunk izociano-amino akridin származékokat is (ICAAC, izociano amino akridin, monoMICAAC, isociano monometil amino akridin, diMICAAC, izociano dimetil amino akridin). Az izociano csoport beépítésével az akridin molekula bázikussága csökken, így ezen vegyületek pH szenzorokként alkalmazhatók fiziológias pH körülmények között (6-8 pH). A detektálás UV és fluoreszcenciás módszerrel egyaránt történhet. Kimutattuk azt is, hogy Ag(I) ionok hozzáadásával az akridin származékok komplexet képeznek, mellyel az optikai tulajdonságok hangolhatók. További biológiai vizsgálatok során meghatároztuk, hogy ezek a

⁴⁸ Nagy, M., Rácz, D., Nagy, Z., Fehér, P., Kalmár, J., Fábrián, I., Kiss, A., Zsuga, M., Kéki, S.: Solvatochromic isocyanonaphthalene dyes as ligands for silver(I) complexes, their applicability in silver(I) detection and background reduction in biolabelling. *Sens. Actuator B. Chem.* 255 (3), 2555-2567, 2018.

festékek 0.3 $\mu\text{g}/\text{mL}$ koncentrációban nem toxikusak és alkalmasak epifluoreszcens képalkotós vizsgálatokhoz és sejtek egészségének detektálásához is.

Kimutattuk, hogy az előállított izociano-amino naftalin származékok szolvatokróm tulajdonsága érzékeny az $\text{Ag}(\text{I})$ és a $\text{Hg}(\text{II})$ ionokra, így ez a jelenség felhasználható ezen ionok kvantitatív meghatározására. Az 1,5-ICAN származékok az ezüst ionnal komplexet képeznek, mely hatására a spektrumokon jelentős batokróm eltolódás figyelhető meg, míg a $\text{Hg}(\text{II})$ ionok és az ICAN származékok között kémiai reakció játszódik le, ellentétes irányú változást okozva a fluoreszcencia spektrumokban. Kimutattuk, hogy a $\text{Hg}(\text{II})$ ionok jelenlétében az izociano csoport aminná redukálódik. A különböző ICAN származékok $\text{Ag}(\text{I})$ és $\text{Hg}(\text{II})$ ionok jelenlétében felvett emissziós spektrumait a 4. ábra mutatja be.



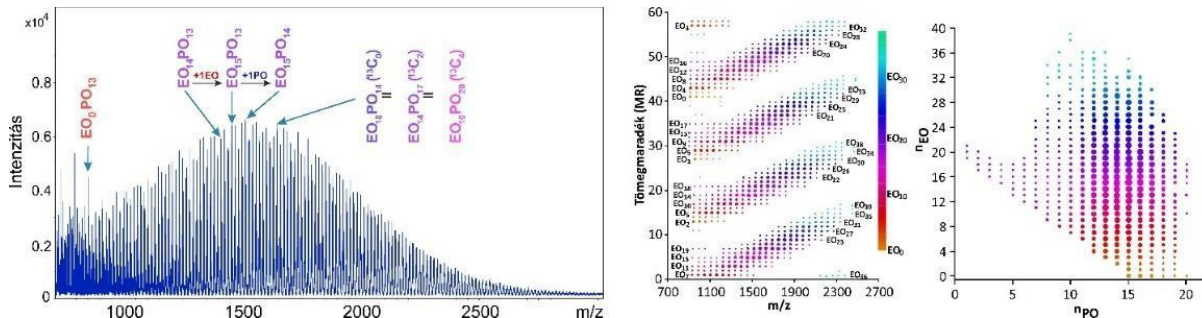
4. ábra (a) Az ACAIN spektrumának változása $\text{Ag}(\text{I})$ ionok hozzáadására, a kiegészítő ábrán az ACAIN dioxánban, dioxán:víz 9:1 elegyben és dioxán:víz 9:1 elegyben 2 ekvivalens $\text{Ag}(\text{I})$ hozzáadása után látható. (b) Az ICAN spektrumának változása különböző fém ionok jelenlétében, 337 nm-en gerjesztve. (c) Az ICAN oldat intenzitásának arányai a fém ionok hozzáadása előtt és után, kék oszlopok 513 nm-en mérve, piros oszlopok 406 nm mérve.

Az emissziós maximumokon mért intenzitások arányának felhasználása egy kimagaslóan szelektív és érzékeny módszert eredményez a higany ionok kimutatására. Lineáris összefüggést találtunk az intenzitások aránya és a higany ion koncentráció között a 170 nM-50 μM tartományban. Detektálási és kimutatási határnak $< 6\text{ nM}$ és $< 17\text{ nM}$ állapítottunk meg.

III.2 Tömegmaradék analízis (MARA) kifejlesztése és alkalmazása

Ahhoz, hogy különleges tulajdonságokkal célzottan fel tudjunk ruházni egy anyagot, meg kell értenünk annak működését, melyhez elengedhetetlen a minél részletesebb karakterizálás. Ezért az intelligens anyagok és funkcionális polimerek fejlesztésével párhuzamosan a vizsgálati módszereknek is fejlődniük kell. A kopolimerek tulajdonságainak változatossága azok szerkezetének és összetételének szinte végtelen kombinációjából fakad. Minél több monomer egységet tartalmaz egy kopolimer, annál több különböző lánc fogja alkotni azt, ezért az ilyen összetett rendszerek jellemzése során a legtöbb analitikai módszer esetében csak átlag értékeket tudunk meghatározni, mely gyakran nem elégséges. Ezzel szemben a tömegspektrometriás módszerek a különböző elemi összetételű komponenseket elválasztják egymástól azok fajlagos tömegük alapján. Egy kopolimer tömegspektrumában akár több ezer csúcs is megjelenhet, mely a változatos elemi összetétel mellett a különböző izotopológoknak köszönhető. Ezért egy kopolimer tömegspektrumának kiértékeléséhez megfelelő adatkezelő módszer szükséges. Kidolgoztuk a Tömegmaradék analízist (Mass-Remainder analysis, MARA), mely alkalmas kopolimer sorozatok szűrésére

és azonosítására.⁴⁹ A módszer maradék számításán alapul, például egy **A** és **B** monomer egységet tartalmazó kopolimer esetében az **A** monomer egység tömegét alapegységnek tekintve azok a kopolimer sorozatok, melyekben a **B** monomeregységek száma azonos egyforma maradékkal rendelkeznek majd. Ez lehetőséget teremt a sorozatok azonosítására és vizuális megjelenítésére is. Erre egy példát mutat az 5. ábra, melyen egy etilénoxid-propilénoxid-etilénoxid triblokk kopolimer tömegspektruma és ebből meghatározott tömegmaradék grafikonja látható.



5. ábra A PE3500 típusú etilénoxid-propilénoxid-etilénoxid triblokk kopolimer tömegspektruma, tömegmaradék grafikonja, valamint az etilénoxid (n_{EO}) és propilénoxid (n_{PO}) egységek számának eloszlása.

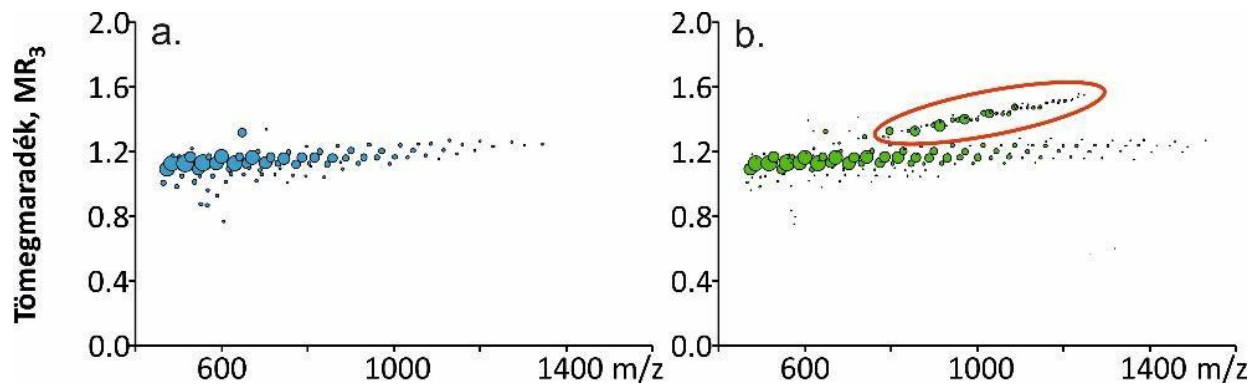
A 5. ábra tömegmaradék grafikonja jól mutatja, hogy az összetett tömegspektrum konvertálásával, egyszerű ábrához jutunk. Ez az egyszerűsítés lehetővé teszi a manuális kiértékelést is, de jelentősen csökkenti a számítási kapacitást, mely az elemzéshez szükséges. A módszer alkalmazását további összetett rendszer a nyers kőolaj vizsgálatára is alkalmaztuk. A kőolaj az egyik legösszetettebb minta, akár több 10000 komponens is alkothatja. Ezeknek az elválasztása kromatográfiai módszerekkel nem lehetséges, részletes elemzéshez csak az úgynevezett direkt MS (DIMS, direct infusion mass spectrometry) módszerek alkalmazhatók. Az elemzés alapvető problémája a nagyszámú csúcs megjelenése, melynek kezelése valamilyen adatkezelési módszert igényel. A CH_2 csoport tömegét választva alapegységnek hatékony rendezés érhető el a kőolaj komponensei között. Az így meghatározott komponens csoportok osztályozhatók és azok eloszlása meghatározható.

Összetett tömegspektrumot kaptunk az epoxidált zsírsavak esetében is. Ezek a komponensek megújuló forrásból származnak, felhasználásuk csökkenti a kőolaj függőséget. Ezek az anyagok több komponensből állnak, melyek aránya változhat a forrástól függően. Ezért a megfelelő felhasználáshoz elengedhetetlen azok összetételének pontos ismerete. A MARA módszer alkalmasnak bizonyult különböző minták tömegspektrometriás elemzésére.

Abban az esetben, ha kettőnél több monomer egység is található a rendszerben vagy az ismétlődő egységek nem definiálhatók könnyen, akkor a többlépéses tömegmaradék analízist kell alkalmazni (M-MARA, Multistep Mass-Remainder Analysis).⁵⁰ Kimutattuk, hogy ez a módszer alkalmas akár kopolimer keverékek megkülönböztetésére is, melyet a 6. ábra szemléltet, ahol egy politejsav/kaprolakton és politejsav/kaprolakton-EO/PO kopolimer keverék 3 lépéses tömegmaradék grafikonja látható.

⁴⁹ Nagy, T., Kuki, Á., Nagy, M., Zsuga, M., Kéki, S.: Mass-Remainder Analysis (MARA): An Improved Method for Elemental Composition Assignment in Petroleomics. *Anal. Chem.* 91 (10), 6479-6486, 2019.

⁵⁰ Nagy, T., Kuki, Á., Hashimov, M., Zsuga, M., Kéki, S.: Multistep Mass-Remainder Analysis and its Application in Copolymer Blends. *Macromolecules* 53, 4, 1199–1204, 2020.



6. ábra a) A Politejsav/polikaprolakton kopolimer; b) Politejsav/polikaprolakton — EO/PO kopolimer keverék harmadik MARA lépés utáni tömegmaradék grafikonja.

A megfelelő rendezési lépések alapján a két különböző kopolimer komponensek könnyen elkülöníthetők, azok azonosíthatók. A módszer továbbfejlesztése során további összetett mintákat is vizsgáltunk. Ilyenek voltak a növényi extraktok és különböző használati tárgyakon fellelhető adalékok, katalizátor maradványok. Ezen vizsgálatok jelentősége, hogy a megfelelő adatkezelési módszerrel a hosszadalmas mintaelőkészítési folyamatok sokszor kihagyhatók, jelentősen gyorsítva az analízist.

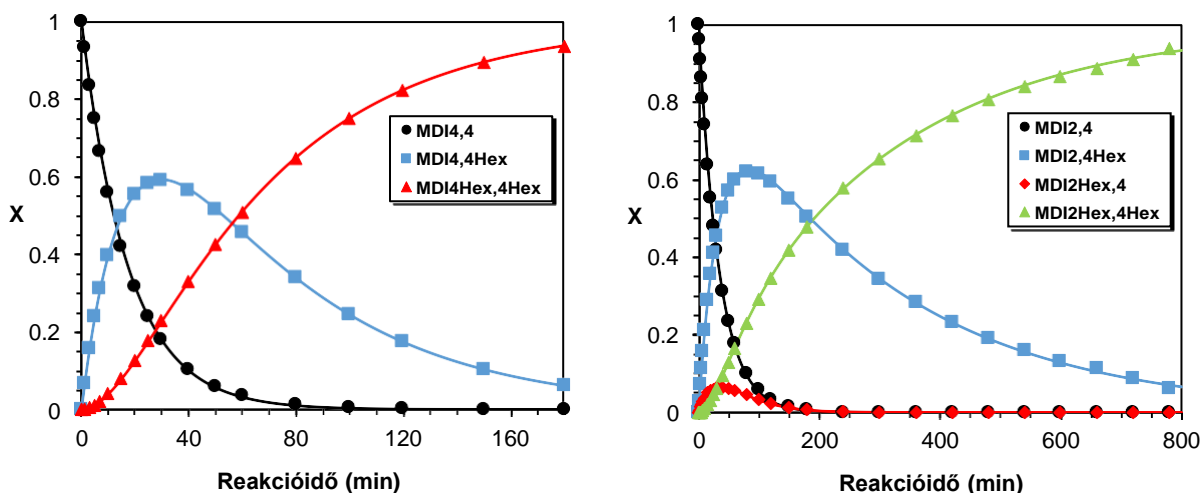
III.3 Izocianátok kinetikai vizsgálata poliolorok jelenlétében és alakemlékező polimerek szintézise

A poliuretánok napjaink egyik fontos anyagai, melyek széles körben alkalmazhatók. A hagyományos felhasználások mellett (mint például az autóipar vagy az építőipar) fontos területté váltak a különböző orvosi biológiai alkalmazások, valamint mint alakemlékező (shape-memory) polimerek. A speciális felhasználási területek azonban célzottan kialakított, tervezett tulajdonságokat követelnek meg, amelyek kialakításához elengedhetetlen a reakciómechanizmus minél pontosabb ismerete, valamint az izocianát és poliolor között lejátszódó nukleofil addíciós reakció sebességének kontrollálása. Ennélfogva munkánk során célunk volt, hogy néhány iparban is alkalmazott izocianát származék (pl. metilén-difenil-diizocianát, MDI, 2,4' és 4,4' izomerek) kinetikai vizsgálatának tanulmányozása révén feltérképezzük az izocianát csoportok reaktivitását, valamint a reakciókörülmények hatását (pl. katalizátor, hőmérséklet). A reakciókat az alkohol oldaláról is vizsgáltuk, ennek érdekében primer és szekunder alkoholokat, poliolorokat, valamint izomereiket is tanulmányoztuk.

III.4 MDI-50 (2,4'-MDI és 4,4'-MDI izomerkeverék) kinetikai vizsgálata primer és szekunder alkoholok jelenlétében

Az izocianátok közül először az MDI-50 kinetikai vizsgálatát végeztük el, amely a poliuretán ipar egyik legjelentősebb, legnagyobb mennyiségben felhasznált aromás izocianát, az MDI izomereit tartalmazza. A reakciók követése, az MDI izomerek UV elnyelését felhasználva HPLC-UV technikával történt, a reakciókinetika egyszerűbb matematikai kezelése érdekében pszeudo-elsőrendű kinetikát alkalmaztunk, amelyet az alkohol reakciópartner (1-propanol, 2-propanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 3-metoxi-1-propanol, 1-metoxi-2-propanol) nagy mólféleslegben történő adagolásával valósítottunk meg. A reakciók befagyasztása minden esetben metanollal történt. Kimutattuk, hogy az MDI izomerek elnyelését lényegesen nem befolyásolja a reakcióban résztvevő alkohol anyagi minősége, így például 4,4'-MDI esetén a reakciótermékek móltörtjeit a kromatogramban megjelent csúcsterületek alapján, a reakciók pszeudo-

elsőrendű sebességi állandóit pedig illesztésekből határoztuk meg. A 7. ábrán, amely a 4,4'-MDI és a 2,4'-MDI izomerek 2-hexanollal végrehajtott reakciója során képződött reakciótermékek móltörtjeinek változását mutatja az idő függvényében, jól látható, hogy a kromatogramokból meghatározott adatpontok jól illeszkednek a pszeudo-elsőrendű reakciót feltételező kinetikai egyenletekből kapott görbékre.



7. ábra Az MDI-50 2-hexanollal képződött reakciótermékeinek változása az idő függvényében 4,4'-MDI (bal), valamint 2,4'-MDI (jobb) izomerek esetén.

Az illesztésekből meghatároztuk a pszeudo-elsőrendű sebességi állandókat és megállapítottuk, hogy mindkét izomer esetén a primer alkoholokra kapott pszeudo-elsőrendű sebességi állandók 1-hexanol > 1-propanol > 3-metoxi-1-propanol sorrendben változnak. Továbbá a szekunder alkoholok (amelyek 2-6-szor kisebb reaktivitást mutattak a primer alkoholokhoz képest) közül is az 1-metoxi-2-propanol bizonyult a legkevésbé reaktívnak, ez azt mutatja, hogy a metoxi csoport jelenléte csökkenti az alkohol reakciókészségét az izocianát-alkohol reakcióban, amely a metoxi csoport negatív induktív effektusára utal. Az eredmények arra is rávilágítottak, hogy az MDI izomerekben a két izocianát csoport reaktivitása nem független egymástól: 4,4'-MDI esetén a második izocianát csoport közel 1,5-szer lassabban reagált az elsőnél, míg 2,4'-MDI pszeudo-elsőrendű sebességi állandói azt mutatták, hogy a második izocianát csoport reaktivitása nő vagy csökken attól függően, hogy először a 2-es vagy a 4' helyzetben lévő NCO csoport reagál.⁵¹

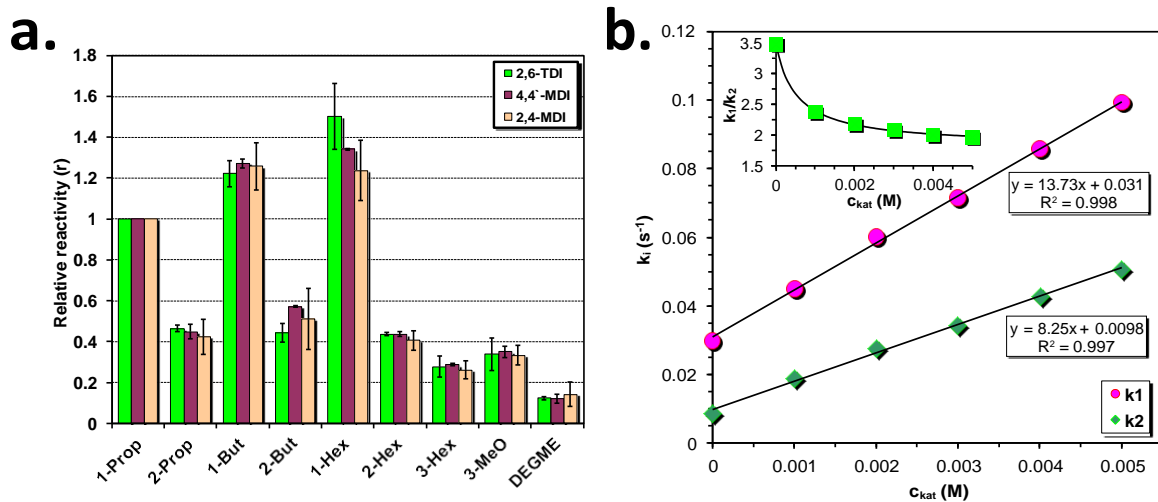
III.5 Toluilén-diizocianát (2,6-TDI) és xililén-diizocianát (1,3-XDI) kinetikai vizsgálata primer és szekunder alkoholok, valamint oligomerek jelenlétében

Az MDI izomerek kinetikai tanulmányozásának folytatásaként vizsgáltuk a reakciókörülmények (pl. katalizátor, hőmérséklet) hatását a 2,6-toluilén-diizocianát (2,6-TDI) és az 1,3-xililén-diizocianát kinetikájára. Az említett izocianátok választását az ipari jelentőségük, ugyanakkor ezzel szemben a lényegesen kevesebb (pl. a 4,4'-MDI-hez vagy a 2,4-TDI-hez viszonyítva) szakirodalmi háttér indokolta. A 2,6-TDI-t gyakran a 2,4-TDI izomerrel együtt (TDI-65, amely 65 %-ban tartalmaz 2,4-TDI-t) alkalmazzák, míg az 1,3-XDI átmenetet képez az aromás és az alifás izocianátok között egyesítve azok előnyös

⁵¹ Nagy, L., Nagy, T., Kuki, Á., Purgel, M., Zsuga, M., Kéki, S.: Kinetics of Uncatalyzed Reactions of 2,4'- and 4,4'-Diphenylmethane-Diisocyanate with Primary and Secondary Alcohols. Int. J. Chem. Kinet. 49 (9), 643-655, 2017.

tulajdonságait, mint például az alifás izocianátoktól nagyobb reakciósebesség (kevesebb katalizátor szükséges), valamint az aromás izocianátokhoz képest jobb UV-állóságú poliuretánok előállítása.

A reakciók során pszeudo-elsőrendű kinetikát valósítottunk meg, a reakciók követése és az adatok kiértékelése pedig az MDI izomereknél leírt módon HPLC-UV mérésekkel, csúcsterületek alapján történt.⁵² 2,6-TDI esetén kimutattuk, hogy a primer alkoholok közel háromszor gyorsabban reagálnak, mint a szekunder alkoholok, továbbá, hogy az egyik NCO csoport reakciója után a másik reaktivitása jelentősen (harmadára-negyedére) csökken, emellett összehasonlítottuk a különböző izocianátok reaktivitásának változását, az alkohol reakciópartnerrel függően (8a ábra). Megállapítottuk továbbá, hogy ón-oktanoát katalizátort alkalmazva a reakciósebesség lineárisan növekszik a katalizátor koncentrációjának növelésével (8.b ábra).



8. ábra (a) A 2,4'-MDI, a 4,4'-MDI és a 2,6-TDI reaktivitásának változása különböző alkohol (1-propanol (1-Prop, referencia), 2-propanol (2-Prop), 3-metoxi-1-propanol (3-MeO), 1-butanol (1-but), 2-butanol (2-but), 1-hexanol (1-hex), 2-hexanol (2-hex), 3-hexanol (3-hex), dietilén-glikol-monometil-éter (DEGME)) reakciópartner esetén. (b) A 2,6-TDI pszeudo-elsőrendű sebességi állandóinak változása a katalizátor koncentrációjának (c_{kat}) függvényébe. A b ábra sarkában a sebességi állandók arányának (k_1/k_2) változása látható a c_{kat} függvényében

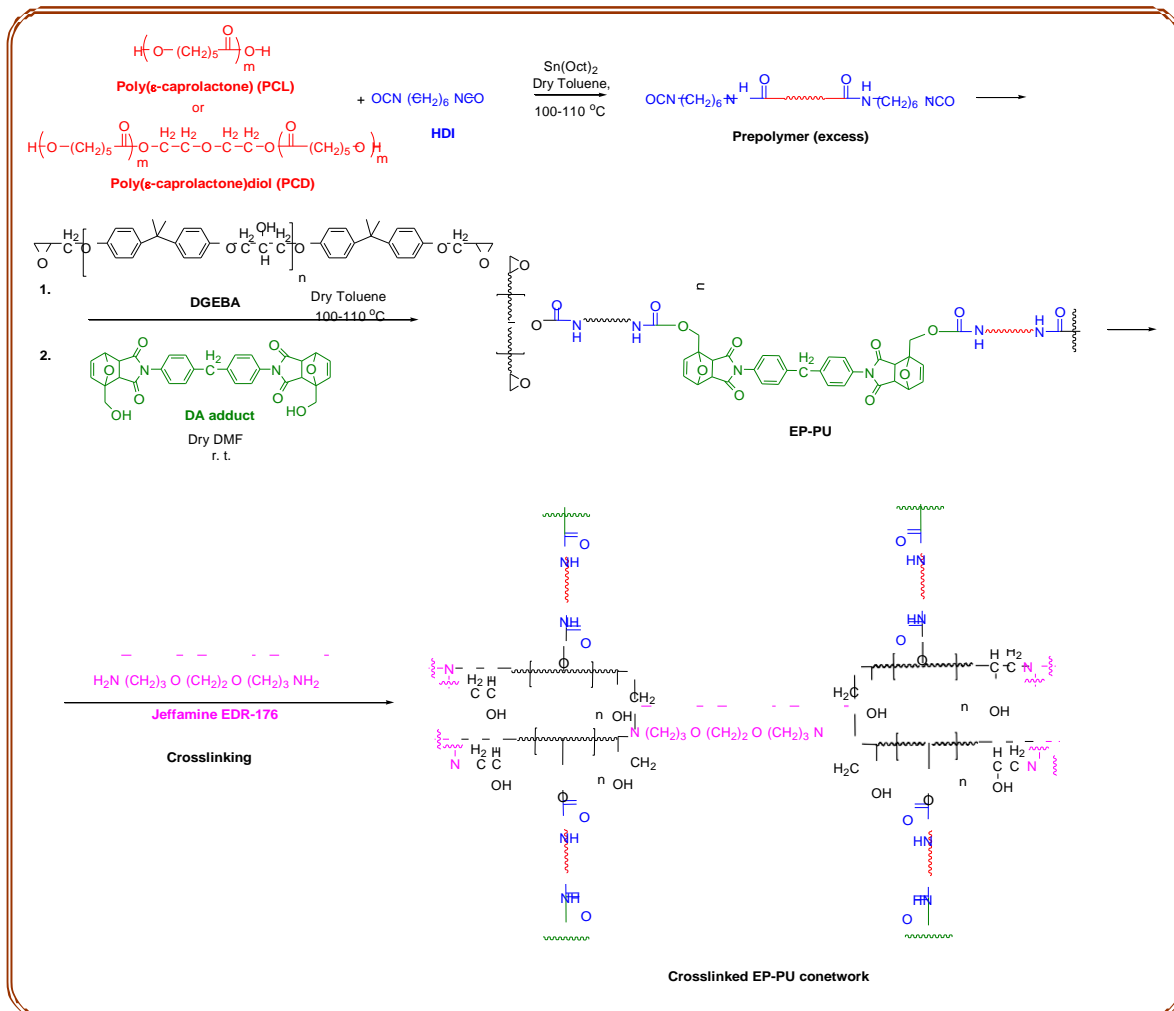
Az 1,3-XDI kinetikai vizsgálata során kimutattuk, hogy az alkohol szénláncának növekedésével a primer alkoholok reaktivitása növekszik (hasonló tendenciát kaptunk a többi vizsgált izocianát esetén is). Megállapítottuk, hogy a DEGME alkalmas a poli(etilén-glikol)-lal végzett reakciók modellezésére. Tanulmányoztuk a reakciók hőmérséklet-függését és meghatároztuk az aktiválási energiákat, amely 25-40 kJ/mol között változott a vizsgált primer alkoholokra.⁵³

⁵² Nagy, L., Nagy, T., Kuki, Á., Oláh, R., Lakatos, C., Zsuga, M., Kéki, S.: Reactions of 2,6-Toluene Diisocyanate with Alcohols: Kinetic Studies in the Absence and Presence of Catalysts. *ChemistrySelect*, 2, 11302, 2017.

⁵³ Nagy, L., Juhász, A., Zsuga, M., & Kéki, S.: Uncatalyzed urethane forming reaction of 1,3-xylylene diisocyanate with aliphatic alcohols of varying chain lengths and polyols. *Express Polymer Letters*, 14(4), 336–347, 2020.

III.6 Poliuretán alapú alakemlékező polimerek szintézise

Az izocianát-poliol reakciók kísérleti tapasztalatait, eredményeit poliuretán alapú alakemlékező polimerek előállításához használtuk fel. Epoxi-poliuretán kotérhálókat (EP-PU 1-24) állítottunk elő poli(ϵ -kaprolakton)-diol, hexametilén-diizocianát, bisfenol A diglicidil-éter, valamint Jeffamine EDR-176 felhasználásával. Az előállított térhálós polimerek alakemlékező tulajdonságát részben a térhálóban lévő Diels-Alder kötések reverzibilis jellege biztosította. A minták előállításának reakciólépéseit a 9. ábra mutatja.



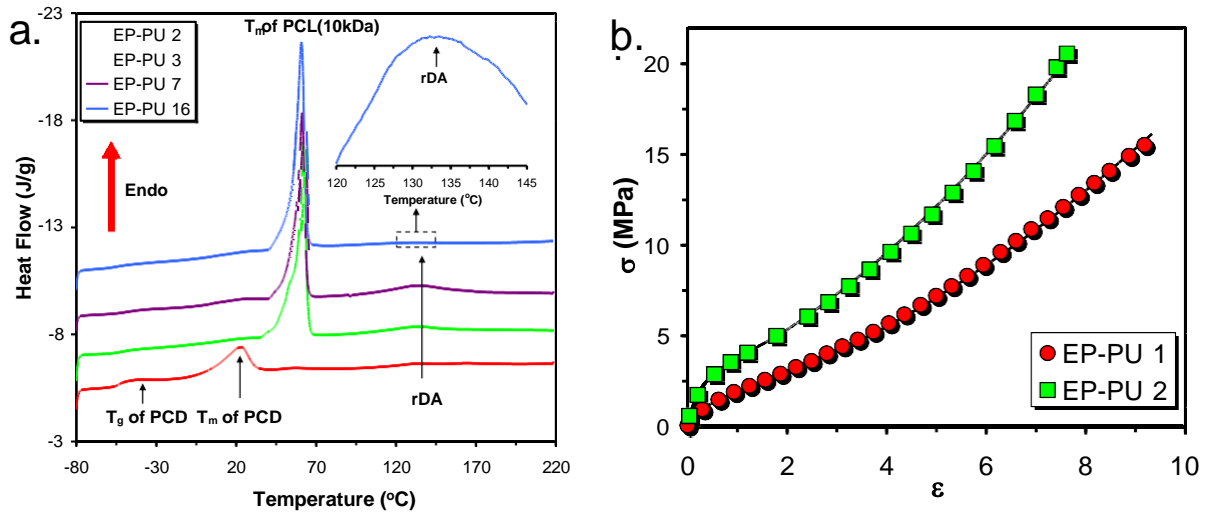
9. ábra Az EP-PU minták szintézisének lépései

Az előállított minták mechanikai és morfológiai tulajdonságait differenciális pásztázó kalorimetriával (DSC, 10.a ábra) dinamikus mechanikai analízissel (DMA) és pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) végeztük.⁵⁴ A szakítógörbék (10.b ábra) matematikai modellezéséhez, az anyag viszkoelasztikus viselkedésének

⁵⁴ Czifrák, K., Lakatos, C., Karger-Kocsis, J., Daróczy, L., Zsuga, M., Kéki, S.: One-Pot Synthesis and Characterization of Novel Shape-Memory Poly(ϵ -Caprolactone) Based Polyurethane-Epoxy Co-networks with Diels-Alder Couplings. *Polymers*. 10 (5), 504-1-19, 2018.

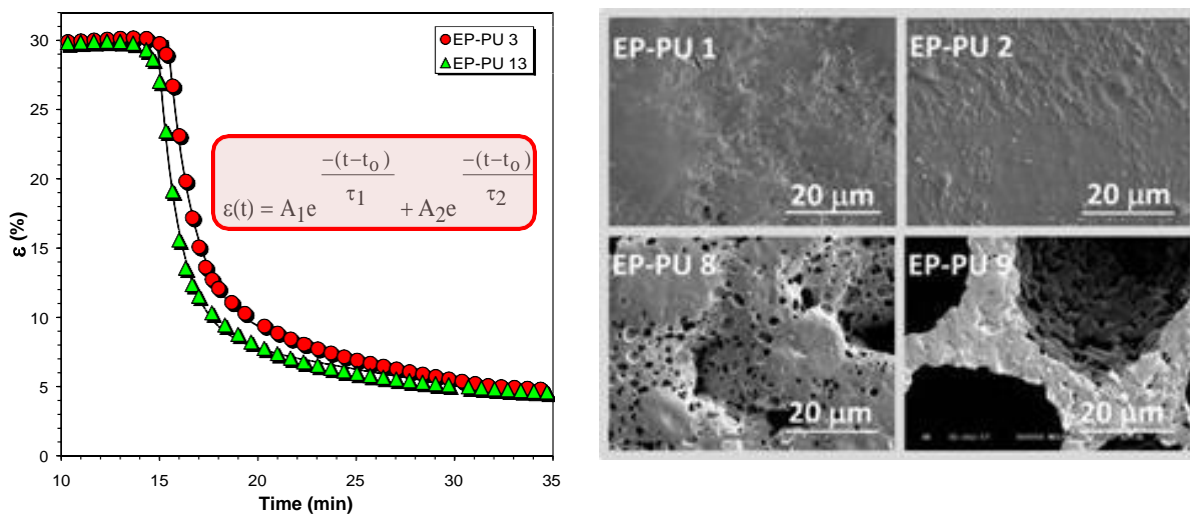
leírására sikeresen alkalmaztuk az SLS (Standard Linear Solid) modellt az alábbi matematikai egyenlet szerint:

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \frac{1}{a_1} \frac{d\varepsilon}{dt} (a_2(\varepsilon)\varepsilon + a_3 \frac{d\varepsilon}{dt} - \sigma)$$



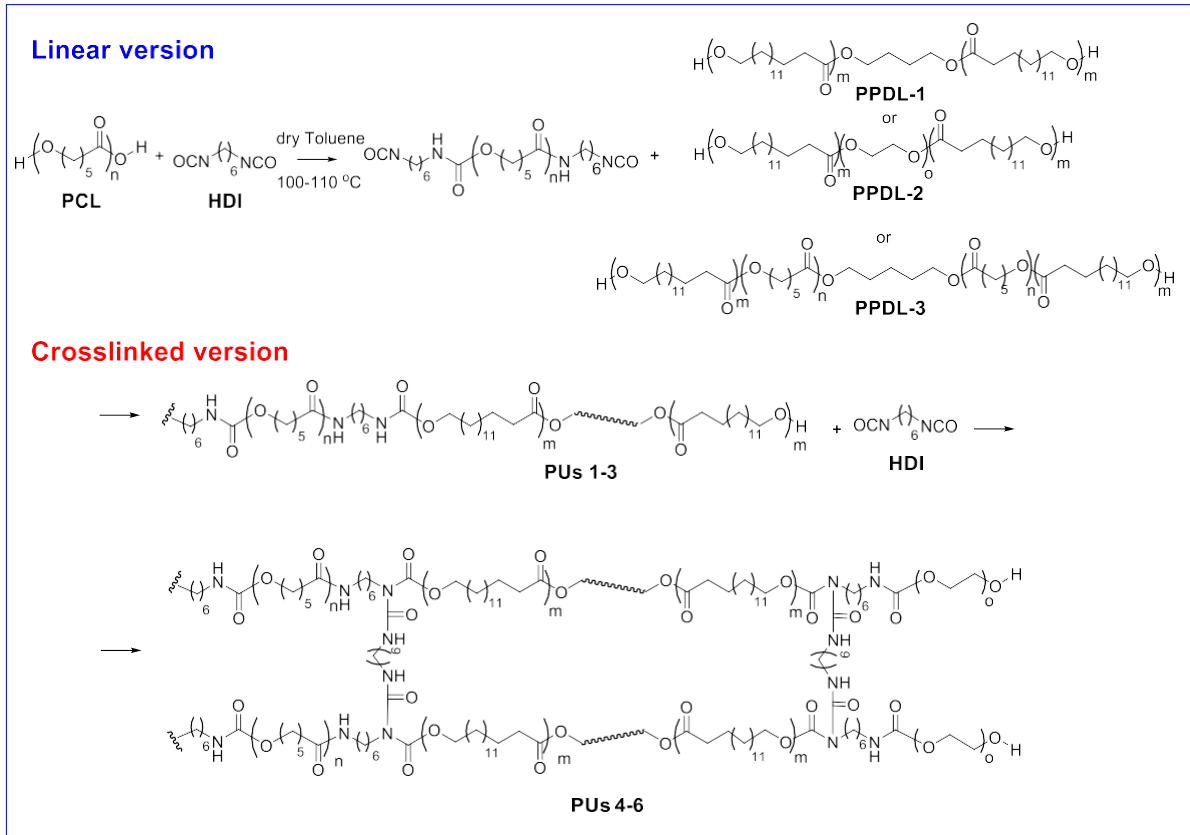
10. ábra Az EP-PU minták DSC eredményei (a) és szakítógörbéi (b)

A DSC mérések alapján meghatároztuk a minták üvegesedési hőmérsékletét és az olvadáspontját, továbbá kimutattuk, hogy az olvadáspont a poli(ε-kaprolakton) molekulatömegének növekedésével emelkedik. Sikeresen detektáltuk a retro Diels-Alder reakcióhoz tartozó hőváltozást (10.a ábra). Az alakemlékező tulajdonságok matematikai leírásához kettős exponenciális közelítést alkalmaztunk (11. ábra).



11. ábra Alakvisszanyerési görbék (bal) és pásztázó elektronmikroszkópos felvételek (jobb) néhány EP-PU mintáról

Sikeresen szintetizáltunk és karakterizáltunk lineáris és térhálós polimereket poli(ϵ -kaprolakton)-diol, poli(ω -pentadecalakton)-diol (PPDL, melyet gyűrűfelnnyílásos polimerizációval állítottunk elő), valamint hexametilén-diizocianát felhasználásával (poliuretán, PU minták), a reakciólépéseket a 12. ábra mutatja.⁵⁵



12. ábra A lineáris PPDL és térhálós poliuretán minták szintézisének lépései.

A kapott térhálós termékek jó alakvisszanyeréssel rendelkező alakmemória tulajdonságokat mutattak. Az alakrögzítés (shape fixicity, R_f) 99 %-nak, míg az alakvisszanyerés (shape recovery, R_s) 81 %-nak adódott. Az alakvisszanyerés időbeli alakulását ebben az esetben is sikeresen közelítettük matematikailag két exponenciális tag alkalmazásával.

III.7 Poliuretán alapú aerogélek előállítása és tulajdonságainak vizsgálata

Az Alkalmazott Kémiai Tanszék kutatóival együttműködve olyan aerogél és alakmemória polimer kompozitokat hoztunk létre, amelyek az alakvisszanyerési képességeiket megőrizték, de a hőmérsékleti stabilitásuk megnövekedett. A poliuretán alapú polimerek előállítása a vizsgálatok egyik részében a kompozit képzését megelőzően történt, ekkor a vendég részecskéket (125 μ m alatti szemcseméretű

⁵⁵ Czifrák, K., Lakatos, C., Kordován, M., Nagy, L., Daróczy, L., Zsuga, M., Kéki, S.: Block Copolymers of Poly(ω -Pentadecalactone) in Segmented Polyurethanes: Novel Biodegradable Shape Memory Polyurethanes. *Polymers*. 12 (9), 1-17, 2020.

hidrofil, illetve hidrofób szilika aerogélt) a polimerizáció után juttatuk a toluolos oldatba. A vizsgálatok másik részénél a polimerizációt az aerogélek jelenlétében végeztük. Ez utóbbi esetben az ón-oktanoát katalizátor mennyiségét jelentősen meg kellett növelni, ugyanis az adszorbeálódott, és ezáltal inaktíválódott a folyamatban.

A kapott memóriapolimer-aerogél kompozitok alakvisszanyerését egy saját fejlesztésű, programozható fűtési sebességű légtermosztátban vizsgáltuk, amely a próbadarabok változásának videó rögzítését lehetővé tette. A W-idomok szögértékei hőmérsékletfüggését egymással összehasonlításban vizsgáltuk. A legjobb alakvisszanyerést a HN44 jelű, flexibilis aerogélt tartalmazó kompozit adta.



13. ábra A HN44 memóriapolimer-aerogél kompozit alakvisszanyerése fényképeken.

A kompozitok műszeres vizsgálatát, a DMA és DSC méréseket a BMGE kutatóival együttműködésben végeztük. Ami egyedivé teszi az előállított kompozitot az az, hogy hiányzik a megfolyásra jellemző lefutás (a tárolási modulusz hirtelen zuhanása), illetve a veszteségi tényező meredek emelkedése. Ez annak a következménye, hogy az aerogélek mezo- és makropórusait átszövik a polimer láncok, amelyek számára a szűk pórus egyfajta mechanikai támogató szerepet tölt be, de a kémiai degradációtól is védheti a láncokat.

A Brno-i CEITEC kutatóival együttműködésben olyan cirkónia aerogélek előállítását végeztük, amelyek a nagy hőállóságuknál fogva alkalmasak lehetnek például turbina alkatrészek védelmére. Az aerogélek előállítását sav katalizálta szol-gél eljárással végeztük. A kísérleti adatok alapján kidolgoztuk a gélesedés speciális savfüggésének a molekuláris értelmezését.⁵⁶

Vizsgáltuk az előállított aerogélek szerkezetét, porozitását, termikus tulajdonságait. A vizsgálatok során megállapítottuk, hogy a tetragonális és monoklin fázisok között a hőmérséklet függvényében egy kedvezőtlen átalakulás történik, amely dópolási eljárással kiküszöbölhető.⁵⁷

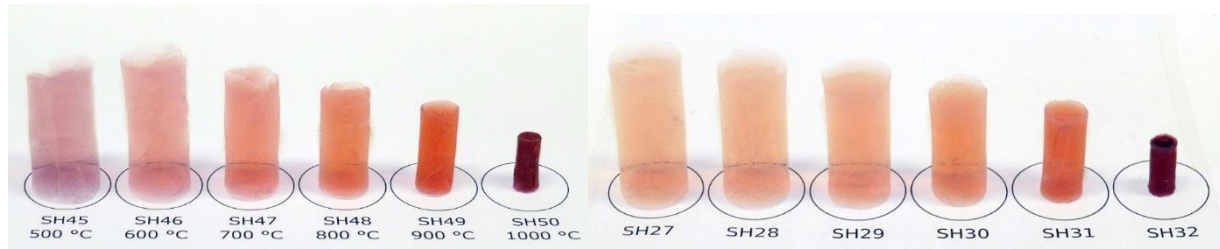
Citráttal stabilizált arany nanorészecskék (2 nm és 10 nm) felhasználásával nanoarany-szilika aerogél nanokompozit előállítására végeztünk vizsgálatokat. A kutatások során kimutattuk, hogy a nanorészecskék aggregációja történik különböző oldószerek, illetve környezeti gázok hatására. UV-Vis fotometriás eljárással meghatároztuk, hogy az egyes oldószerek közül melyek azok, amelyek a gömbszerű részecskék átmérőjének növekedését, és melyek azok, amelyek hosszanti irányú összekapcsolódását okozzák.⁵⁸

⁵⁶ Torres-Rodríguez, J., Kalmár, J., Menelaou, M., Čelko, L., Dvořák, K., Cihlář, J., Cihlař Jr., J., Kaiser, J., Győri, E., Veres, P., Fábrián, I., Lázár, I.: Heat treatment induced phase transformations in zirconia and yttria-stabilized zirconia monolithic aerogels. *The Journal of Supercritical Fluids* 149, 54–63, 2019.

⁵⁷ Torres-Rodríguez, J., Gutierrez-Cano, V., Menelaou, M., Kaštyl, J., Cihlář, J., Tkachenko, S., González, J., Kalmár, J., Fábrián, I., Lázár, I., Čelko, L., Kaiser, J.: Rare-Earth Zirconate Ln₂Zr₂O₇ (Ln: La, Nd, Gd, and Dy) Powders, Xerogels, and Aerogels: Preparation, Structure, and Properties. *Inorg. Chem.* 58 (21), 14467-14477, 2019.

⁵⁸ Lázár, I., Szabó, H.J.: Prevention of the Aggregation of Nanoparticles during the Synthesis of Nanogold-Containing Silica Aerogels. *Gels* 4, 55, 2018.

Poli-vinil-pirrolidon védő polimer alkalmazásával eljárást dolgoztunk ki az aggregáció megakadályozására, és sikerrel állítottunk elő katalitikus reakciók futtatására alkalmas aerogél kompozitokat. Kimutattuk, hogy az aggregáció okozta méretnövekedést vissza lehet fordítani egy „reverse engineering” termikus folyamatban.



14. ábra A „reverse engineering” eljárás hatása a bal oldalon látható, szürkés árnyalatú aerogélre.

A színváltozásból is látható, hogy a hőmérséklet emelkedésével visszafordul az aggregáció, és újra kisebb méretű nanoarany részecskék keletkeznek (újra rózsaszínű/vörös lesz). Ez az eljárás elvi lehetőséget teremt szilika aerogél-arany nanokompozitok előállítására.⁵⁹

Szol-gél technika alkalmazása során kovalens kötéssel a szilika mátrixhoz rögzítettünk 4-aminofenil-porfirin vas(II), réz(II) és mangán(II) komplexeket, majd monolitikus aerogéleket állítottunk elő belőlük. Vizsgáltuk a katalitikus kémiai alkalmazhatóságukat Fenton-típusú reakciókban, a kapott komponensek minőségét LC-MS technikával határoztuk meg. Kimutattuk, hogy a poliklórozott fenolok vizes oldatban, a pH szabályozása nélkül, 'zöld' oxidálószerrel, azaz hidrogén-peroxiddal teljes egészében lebonthatók és rövid szénláncú, a környezetre nem ártalmas karbonsavakká alakíthatók.⁶⁰

Különbéle biopolimerekkel, így a tejben lévő alapvető fehérjével, a kazeinnel hibrid szilika-kazein aerogéleket állítottunk elő, majd NMR és SANS technikával vizsgáltuk azok szerkezeti tulajdonságait.⁶¹

Hidrofil és hidrofób aerogélek felhasználásával részletesen vizsgáltuk, hogy szuperkritikus széndioxidos extrakciós technikával, illetve összehasonlításként alkalmazott etanolos extrakcióval hogyan változik a vizsgált öt fűszer- és gyógynövény extraktumának az összetétele. Megállapítottuk, hogy aromaanyagokat lehet szelektíven dúsítani hidrofil, illetve hidrofób típusú aerogélekben.⁶²

A tanulmány elkészítését a GINOP-2.3.2-15-2016-00041 számú projekt támogatta. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával valósult meg.

⁵⁹ Lázár, I., Szabó, H.J., Daróczy, L.: Stabilization and reverse-engineering of gold nanoparticles in silica aerogels for static and continuous-flow catalytic applications. Athens Conference on Advances in Chemistry, 10-14 March, 2021, Athens, Greece

⁶⁰ Győri, E., Kecskeméti, Á., Fábián, I., Lázár, I., Environment-friendly mineralization of phenols with Cu- and Fe-5,10,15,20-tetrakis(4-aminophenyl)-porphyrin complexes immobilized in a silica aerogel matrix. MDPI Molecules, Publikációra beküldve, kézirat száma: molecules-443071

⁶¹ Lázár, I., Forgács, A., Horváth, A., Király, G., Nagy, G., Len, A., Dudás, Z., Papp, V., Balogh, Z., Moldován K., Juhász, L., Cserhádi, C., Szántó, Z., Fábián, I., Kalmár, J.: Mechanism of hydration of biocompatible silica-casein aerogels probed by NMR and SANS reveal backbone rigidity. Applied Surface Science 531, 147232, 2020.

⁶² Győri, E., Varga, A., Fábián, I., Lázár, I.: Supercritical CO₂ extraction and selective adsorption of aroma materials of selected spice plants in functionalized silica aerogels. The Journal of Supercritical Fluids 148, 16–23, 2019.