

**Cink-oxid nanorészecskék és hibrid vékonyrétegek optikai, szerkezeti és
fényelektromos tulajdonságai**

Ph.D. értekezés

Kunné Pál Edit

okleveles vegyész

Témavezető: Dr. Dékány Imre

Tanszékvezető egyetemi tanár, az MTA rendes tagja

Kémia Doktori Iskola

Kolloidkémiai Tanszék, SZTE TTIK

2009, Szeged

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés és célkitűzések	4
2. Irodalmi áttekintés	6
2.1. A cink-oxidról általában	6
2.2. Szabályozott méretű cink-oxid (nano)részecskék előállításának módszerei	7
2.3. A cink-oxid optikai tulajdonságai és annak módosítása különböző ionokkal történő adalékolással	13
2.3.1. A cink-oxidra, mint félvezető oxidra jellemző abszorpciós tulajdonságok	13
2.3.2. A cink-oxid emissziós tulajdonságai	15
2.3.3. A cink-oxid abszorpciós és emissziós tulajdonságainak módosítása különböző ionokkal történő adalékolással	16
2.4. Félvezető nanorészecske/polielektrolit hibrid vékonyrétegek előállításának módszerei	18
2.5. Napelemek általános jellemzése, napelemekkel kapcsolatos alapvető fogalmak, a cink-oxid/indium-szulfid/réz-indium-szulfid felépítésű napelemek	22
3. Kísérleti rész	26
3.1. Kísérleti anyagok	26
3.2. Előállítási módszerek	27
3.2.1. Cink-oxid és indiumionnal adalékolt cink-oxid nanorészecskék előállítása dimetil-szulfidban	27
3.2.2. Különböző morfológiájú cink-oxid és indiumionnal adalékolt cink-oxid részecskék előállítása hidrotermális módszerrel	27
3.2.3. Hexagonálisan rendezett nanorészecskék előállítása szilícium hordozón	28
3.2.4. Cink-peroxid/poli(akrilsav) vékonyrétegek előállítása önrendeződéses, bemeztéses filmképzéssel	28
3.2.4.1. Cink-peroxid szol előállítása	28
3.2.4.2. Cink-peroxid/poli(akrilsav) vékonyrétegek előállítása bemeztéses, önrendeződéses technikával	29
3.2.5. Cink-oxid/poli(akrilsav) vékonyrétegek előállítása rádiófrekvenciás katódporlasztásos technikával	29
3.2.6. Cink-oxid/indium-szulfid/réz-indium-szulfid napelemek előállítása porlasztásos pirolízissel	30
3.3. Vizsgálati módszerek	31
3.3.1. UV-látható abszorpciós, reflexiós spektrofotometria, UV-diffúz reflexió	31
3.3.2. Fluoreszcenciás vizsgálatok	31
3.3.3. Dinamikus fényszórás (DLS) és elektrokinetikai-potenciál mérés	32
3.3.4. Áramlási potenciál mérések	32
3.3.5. Röntgendiffrakciós mérések (XRD)	32
3.3.6. Röntgen-fotoelektron spektroszkópia (XPS)	33
3.3.7. Atomerő mikroszkópia (AFM)	33
3.3.8. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)	33
3.3.9. Páztázó elektronmikroszkópia (SEM) és energia diszperzív röntgen spektroszkópia (EDX)	34
3.3.10. Termoanalitikai vizsgálatok (TG, DSC)	34
3.3.11. Nitrogén adszorpciós vizsgálatok	34
3.3.12. A kvarckristály mikromérleg (QCM) alkalmazása	35
3.3.13. A relatív viszkozitás	35
3.3.14. A cink-oxid és az indiumionnal adalékolt cink-oxid vékonyrétegek fényelektromos tulajdonságának meghatározása	35
3.3.15. A napelemek áramerősség-feszültség karakterisztikájának meghatározása	36
3.3.16. Rádiófrekvenciás katódporlasztó készülék	37
3.3.17. A plazma-generátor alkalmazása	37

4. Eredmények és értékelésük	38
4.1. Dimetil-szulfoxidban előállított cink-oxid és indiumionnal adalékolt cink-oxid nanorészecskék előállítása és vizsgálata	38
4.1.1. A cink-oxid és az indiumionnal adalékolt cink-oxid nanorészecskék optikai tulajdonságai	38
4.1.2. A cink-oxid és az indiumionnal adalékolt cink-oxid nanorészecskék morfológiai és szerkezeti jellemzése	43
4.1.3. A cink-oxid és az indiumionnal adalékolt cink-oxid nanorészecskék fényelektromos tulajdonságainak vizsgálata	51
4.2. Hidrotermális módszerrel előállított különböző morfológiájú cink-oxid és indiumionnal adalékolt cink-oxid részecskék jellemzése	53
4.2.1. A különböző morfológiájú cink-oxid és indiumionnal adalékolt cink-oxid részecskék optikai tulajdonságai	53
4.2.2. A különböző morfológiájú cink-oxid és indiumionnal adalékolt cink-oxid részecskék szerkezeti és morfológiai tulajdonságai	55
4.2.3. A különböző morfológiájú cink-oxid és indiumionnal adalékolt cink-oxid részecskék fényelektromos tulajdonságai	60
4.3. Hexagonálisan rendezett nanoszerkezetek előállítása és minősítésük	62
4.3.1. A töltött micellák és a részecskék morfológiája és szerkezetvizsgálata	62
4.4. Önrendeződéses technikával előállított cink-peroxid/poli(akrilsav) filmek előállítása és minősítése	68
4.4.1. A cink-peroxid tulajdonságai	68
4.4.2. A poli(akrilsav)-oldatok viszkozitásának és zeta-potenciáljának ionerősség függése	70
4.4.3. A cink-peroxid/poli(akrilsav) filmek épülésének követése optikai és QCM módszerekkel	71
4.4.4. A cink-peroxid/poli(akrilsav) filmek szerkezeti és morfológiai tulajdonságainak vizsgálata	78
4.4.5. A cink-peroxid/poli(akrilsav) filmek vízgőz adszorpciós tulajdonságai	80
4.5. Katódporlasztásos technikával előállított cink-oxid/poli(akrilsav) filmek előállítása, optikai és szerkezeti tulajdonságai	86
4.5.1. A cink-oxid/poli(akrilsav) filmek optikai tulajdonságainak jellemzése	86
4.5.2. A cink-oxid/poli(akrilsav) filmek szerkezeti és morfológiai tulajdonságai	89
4.5.3. A cink-oxid/poli(akrilsav) filmek adszorpciós tulajdonságainak jellemzése	90
4.6. Porlasztásos pirolízissel előállított cink-oxid/indium-szulfid/réz-indium-szulfid napelemek jellemzése	91
4.6.1. A napelemet felépítő rétegek optikai tulajdonságai	91
4.6.2. A napelemek szerkezeti és morfológiai jellemzése	91
4.6.3. A napelemek fényelektromos tulajdonságainak jellemzése	93
Összefoglalás	95
Irodalom	100
Summary	104

1. Bevezetés és célkitűzések

A nanoszerkezetű anyagokkal kapcsolatos kutatási eredményeket és az azokból származó innovációs technológiákat számos tudományterületen ma már a gyakorlatban is alkalmazzák. A kutatások egyik fontos célja a nanodiszperz rendszerek tervezése és szabályozása 1-100 nm mérettartományban, mellyel a tömbi fázisú anyagokhoz képest új tulajdonságok és felhasználási lehetőségek adódnak. Kolloidkémiai módszerek alkalmazásával lehetőségünk nyílik e szabályozott méretű, alakú, nagy fajlagos felülettel és eltérő kristályossági fokkal rendelkező nanorészecskék előállítására.

A nanorészecskék közül kitüntetett figyelmet érdemelnek a félvezető tulajdonsággal rendelkező fém-oxid nanorészecskék, mint például a cink-oxid. Az előállítás módjától függően különböző morfológiájú félvezető nanorészecskék előállítására van lehetőség, melyek más és más optikai, elektromos és katalitikus tulajdonságokkal rendelkeznek. Ezen rendkívüli tulajdonságainak köszönhetően a cink-oxid hatékonyan alkalmazható gáz/gőz szenzorként, katalizátorként, antireflexiós bevonatok alapanyagaként, illetve a napenergia közvetlen elektromos energiává történő átalakítására alkalmas berendezések, azaz napelemek alapanyagaként.

Kutatásaim egyik fontos célja az volt, hogy újszerű fotoemissziós és szerkezeti tulajdonságokkal rendelkező szabályozott méretű cink-oxid nanorészecskéket állítsak elő szerves, illetve vizes közegű diszperziókban. Az optikai tulajdonságok befolyásolását a cinkion koncentráció változtatásával és a cink-oxid rács különböző mértékű indiumionnal való adalékolásával kívántam megvalósítani. Kísérleteim során a minták optikai tulajdonságait UV-látható abszorpció, UV-diffúz reflexió és fluoreszcencia vizsgálatokkal, míg a kristályszerkezet indiumionnal történő adagolásának hatására bekövetkező változását különböző anyagszerkezeti módszerekkel, mint például a röntgendiffrakció, röntgen-fotoelektron spektroszkópia, energia diszperzív röntgen spektroszkópia, szándékoztam jellemezni. A részecskék morfológiáját és méretét transzmissziós és pásztázó elektronmikroszkópiával, illetve dinamikus fényszórás méréssel kívántam meghatározni. Továbbá vizsgálni szándékoztam az indiumionnal történő adalékolás a fényelektromos tulajdonságokra gyakorolt hatását.

A kolloid diszperz rendszerek ismeretén alapuló előállítási módok mellett értekezésem második részében kvázi kétdimenziós szerkezetek létrehozásával kapcsolatos eredményeimet mutatom be. A kétdimenziós szerkezetekkel kapcsolatos munkámat - a diblokk-kopolimer micelláris rendszerek kolloidkémiai viselkedését kihasználva-, szilárd hordozó felületén

hexagonálisan rendezett nanomintázatokat előállításával kezdtem. A nanorészecskék szerkezetét röntgendiffrakciós technikával és röntgen-fotoelektron spektroszkópiával, míg méretüket és morfológiájukat transzmissziós elektronmikroszkóppal és atomerő mikroszkóppal vizsgáltam.

Mivel a kolloid diszperziókban ismert a nanorészecskék és a polielektrolitok között kialakuló kölcsönhatások természete és a kialakuló rendszerek szerkezete, ezért következő célomnak tekintettem, hogy rámutassak, milyen kétdimenziós önszerveződő szerkezetek alakulnak ki, ha ugyanazokat a paramétereket (polielektrolit-oldat elektrolit tartalma, pH-ja) változtatjuk, mint a tömbfázisú rendszerekben. Önrendeződéses, bemerítéses technikával különböző NaCl-tartalmú és különböző pH-jú poli(akrilsav)-oldatok felhasználásával pórusos cink-peroxid/poli(akrilsav) hibrid vékonyrétegeket állítottam elő. Vizsgáltam a filmek felépülését- UV-látható abszorpciós, reflexiós módszerek és kvarckristály mikromérleg segítségével-, illetve szerkezeti, morfológiai, és vízgőz adszorpciós tulajdonságait.

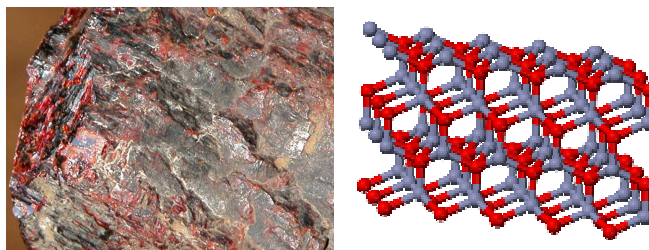
Célom volt rádiófrekvenciás katódporlasztásos eljárással szabályozott szerkezetű cink-oxid/poli(akrilsav) vékonyrétegeket előállítása, majd a filmek optikai, szerkezeti, morfológiai és adszorpciós tulajdonságainak jellemzése.

A cink-oxid megújuló energia technológiában való gyakorlati felhasználásának bemutatásaként dolgozatom utolsó fejezetében cink-oxid, indium-szulfid, réz-indium-szulfid rétegekből felépülő $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2$ napelemek porlasztásos pirolízissel történő előállításával, optikai, szerkezeti és fényelektromos tulajdonságainak jellemzésével foglalkozom.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. A cink-oxidról általában

A cink-oxid finom eloszlású fehér por, a természetben előforduló formája a hexagonális wurtzit rácsszerkezetű cinkit (1. ábra). A cink-oxid már régóta ismert, hiszen a sárgaréz gyártás elkerülhetetlen mellékterméke volt. Amfoter jellegű, savakban való oldásakor a megfelelő cink-só, míg lúgokban való oldásakor $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$ és $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^-$ komplexek képződnek [1]. A cink-oxid n-típusú félvezető oxid, gerjesztési küszöbenergiája 3,37 eV [2-4]. Felhevítve színe sárgára változik, mivel egy nem sztöchiometrikus Zn_{1+x}O fázis keletkezik az oxigén atomok rácsból való kilépése miatt, azonban lehűléskor kristályrácsa visszarendeződik, így színe ismét fehérre változik. Ha a rácsba fölös mennyiségű cinket építenek be, a rácshibaként jelentkező cink atomok a látható fény energiájával gerjeszthetővé válnak, így változatos, zöld, sárga, barna és vörös színű cink-oxid állítható elő. A cink-oxid előállítható a cink levegőn történő hevítésével, cink-hidroxid, cink-karbonát, cink-peroxid vagy cink-oxalát hevítésével.



1 ábra A cinkit és a hexagonális wurtzit típusú atomrács

Felhasználása igen változatos. Egyik legfontosabb ipari felhasználása a gumigyártásban van, ahol a vulkanizálási időt hivatott csökkenteni. Alkalmazzák többek között a műanyagiparban töltőanyagként, a kozmetikai iparban púderek, arcfestékek alapanyagaként, a gyógyszeriparban tabletták és kenőcsök segédanyagaként, illetve jó fedőképessége miatt a festékiparban festékek előállításához. Vegyipari jelentősége a metilalkohol előállításánál jelentkezik, ahol katalizátorként alkalmazzák, illetve egyéb cinktartalmú vegyületek előállításának kiindulási vegyületeként is szolgál. Továbbá félvezető és rendkívüli optikai tulajdonságainak köszönhetően alkalmazzák napelemekben [5-8], gáz szenzorként [9-14], ledekben és vezető vékonyrétegekben (indiumionnal adalékolt cink-oxid réteg, IZO) [15].

2.2. Szabályozott méretű cink-oxid (nano)részecskék előállításának módszerei

A kutatók változatos szintézis módszereket dolgoztak ki szabályozott méretű ZnO nanorészecskék előállítására. A cink-oxid fizikai és kémiai tulajdonságai a részecskemérettel, részecskealakkal erőteljesen befolyásolhatóak, ezért a kutatók törekednek arra, hogy a kidolgozott szintézis módszerek során minél kisebb méretű, monodiszperz részecskéket állítsanak elő.

Az egyik közkezdvelt módszert cink oxid nanorészecskék előállítására Bahnemann és munkatársai dolgozták ki a nyolcvanas évek végén [16]. A szintézis során cink-acetát 2-propanolos oldatának 65 °C-on történő lúgos hidrolízisével állítottak elő ZnO diszperziókat. Az előállítás során folyamatosan követték a részecskék fényelnyelését. Azt tapasztalták, hogy kb. 2 óra elteltével a részecskék abszorpciós spektruma nem változott, azaz a reakció teljesen lejártsódott. Ezek után a mintát transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatnak vetették alá, mely szerint $5\pm 0,5$ nm-es, közel gömb alakú, monodiszperz részecskék keletkeztek.

A kilencvenes évek elején Spanhel és Anderson az ún. szol-gél technológiát alkalmazva állítottak elő különböző stabilitású cink-oxid nanodiszperziókat cink-acetát etanolos oldatának lítium-hidroxiddal való hidrolízisével [17]. Azt tapasztalták, hogy a keletkező diszperziók stabilitását, a részecskék növekedését, méretét, alakját erősen befolyásolja az adagolt LiOH mennyisége, azaz a cinkionok és a lúg sztöchiometriája. Ez az eljárás szintén elterjedt számos laboratóriumban.

A témában szintén jelentős eredményeket értek el Diaz és munkatársai, akik szerves közegű homogén nukleációval állítottak elő fluoreszkáló 2-3 nm átmérőjű ZnO nanorészecskéket. Közegként dimetil-formamidot, illetve dimetil-szulfoxidot, prekursoraként cink-ciklohexán-butirátot, illetve cink-acetátot alkalmaztak [18]. Vizsgálták a cink prekursor anionjának stabilizáló hatását. Azt találták, hogy a ciklohexán-butirátanion stabilizáló hatása nagyobb, mint az acetátionoké, illetve hogy a dimetil-szulfoxid molekulák segítik az anionoknak a nanorészecskék felületén bekövetkező adszorpcióját.

De nemcsak a prekursor anion stabilizálhatja a nanorészecskéket, hanem rétegszilikátokkal is megelőzhető a nagy felületi energiával rendelkező nanorészecskék spontán aggregációja. Németh és munkatársai ún. „in situ” eljárással aluminoszilikátok, mint például kaolinit és montmorillonit, interlamelláris terét nanoreaktorként használva állítottak elő kontrollált méretű ZnO nanorészecskéket [19].

Folyadék közegben történő előállítás során a kutatók gyakran alkalmaznak különféle stabilizáló szereket, amelyekkel elkerülhető a keletkező részecskék aggregációja, továbbá

szabályozott méretű ZnO nanorészecskék állíthatók elő. Ilyen szabályozott méretű nanorészecskéket lehet előállítani, például bór-nitrid nanokapszulákban [20], inverz micellákban [21], mikroemulziókban [22], szuszpenziós polimerizációval [23], tenzidek, mint például a nátrium-dodecilszulfát [24] felhasználásával.

Polimerek alkalmazásával szintén változatos struktúrák állíthatók elő. Guo és munkatársai. poli(vinil-pirrolidon) (PVP) segítségével állítottak elő 2-propanolban gömb alakú, monodiszpez, $3,7 \pm 0,3$ nm-es átmérővel rendelkező ZnO nanorészecskéket [25]. Poli(akril-amid)-ot, illetve karboxilcsoporttal funkcionizált poli(akril-amid)-ot használtak additívként ZnO nanogyűrűk, illetve korong alakú részecskék előállításához vizes közegű szintézis során Peng és munkatársai [26]. A korong alakú részecskék átmérője 1-2 μm volt, míg a nanogyűrűk falvastagsága 70-200 nm, átmérőjük pedig 300-800 nm között változott.

Öner és munkatársai poli(etilén-oxid) (PEO), poli(metil-metakrilát) (PMMA) és poli(etilén-oxid)-blok-poli(metil-metakrilát) (PEO-b-PMAA) diblokk-kopolimer jelenlétében tanulmányozták a cink-nitrát hidrolízise során kialakult ZnO kristallitok morfológiáját vizes közegben [27]. Tapasztalataik szerint a PEO jelenléte nem befolyásolja sem a részecskék morfológiáját, sem a diszperzitás fokát. A PMAA alkalmazásával különböző aggregátumok képződnek, amelyeket a polimer köt össze. Azonban a PEO-b-PMAA jelenléte egyaránt kontrolálja a részecskék morfológiáját és a részecskeméret eloszlást, alkalmazásával a polimer koncentrációtól függően nyújtott prizmák vagy hexagonális prizmás lemezek képződnek.

Szintén vizes közegben, PEO-b-PMAA jelenlétében prizma alakú ZnO részecskéket, míg poli(etilén-oxid)-blok-poli(sztírol-szulfonsav) diblokk-kopolimert felhasználva jellegzetes „palacsinta rakás” alakú kristallitokat állítottak elő Taubert és munkatársai [28,29].

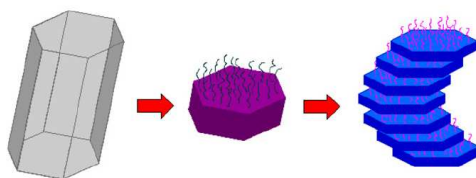
Bai és munkatársai poli(etilén-oxid)-poli(propilén-oxid)-poli(etilén-oxid) ((PEO)₂₀-(PPO)₇₀-(PEO)₂₀) kopolimert alkalmazva gomolyag alakú ZnO szuperszerkezeteket kaptak a cink só hidrolízise során [30]. A polimernek kettős funkciója volt rendszerükben: szabályozni a nanorészecskék irányított csatlakozását, és a szuperszerkezetek stabilizálása.

A kopolimereket szívesen alkalmazzák nemcsak vizes, hanem szerves közegű nanorészecske szintézisek esetén is. Mivel a poláris és apoláris láncrészekből felépülő diblokk-kopolimer láncok hajlamosak a spontán micellaképződésre, és ezek a micellák önrendeződésre képesek, belőlük periodikus nanoszerkezetek, vagyis nanomintázatok állíthatók elő. A micella koronáját a szerves közeget kedvelő apoláros láncrész, a magját pedig a poláros láncrész képezi. Ebbe a poláros magba diffundál be a rendszerhez adott a fémsó, amelyből később a nanorészecske képződik. A töltött micellaoldatból valamely

filmképzési technikával készített monoréteget készítve kapjuk meg a periodikus nanostruktúrát, amelyből redukív vagy oxidatív plazma kezelés hatására eltávozik a polimer és kialakulnak a rendezetten elhelyezkedő nanorészecskék. Mivel valamely hordozó felületén periodikusan vagy aperiodikusan rendezett fém és fém-oxid nanoszerkezetek nanoméretüknél fogva előnyös fizikai, kémia és biológiai tulajdonságokkal rendelkezhetnek, alkalmasak nanoelektronikák [31], adathordozók [32], bioszenzorok és analitikai berendezések [33,34] létrehozására. Azonban fontos feltétel, hogy a nanorészecskék megfelelő méretűek, monodiszperzek, térben pontosan pozícionáltak legyenek [35].

A poli(sztírol)-b-poli(2-vinil-piridin) (PS-b-P2VP) diblokk-kopolimer alkalmazása közkedvelt a szerves közegű szintézisek során. Ezen diblokk-kopolimert és a fent említett módszert felhasználva állítottak elő többek között Möller és munkatársai szabályozott méretű, hexagonálisan rendezett arany nanorészecskéket [36-39]. Azonban nemcsak fém nanorészecskék, hanem oxidok, mint például a ZnO előállítására is megvalósítható különböző diblokk-kopolimerek segítségével. Yoo és munkatársai szintén a PS-b-P2VP diblokk-kopolimer és vízmentes cink-klorid alkalmazásával állítottak elő hexagonálisan rendezett nanoszerkezetek szilícium hordozó felületén [40]. Az alkalmazott töltési faktor 0,5 volt. Oxigén plazmás kezelés során távolították el a polimert és alakították ki a hexagonálisan rendezett cink-oxid részecskéket. Az oxidációs eljárás során 16 nm széles és 8 nm magas ZnO részecskék keletkeztek a hordozó felületén. A kutatók munkájuk során a kémiai összetételt nem, csak a részecskék emissziós tulajdonságait vizsgálták.

Egy másik közkedvelt és egyszerű eljárás különböző morfológiájú (prizma, rúd, virág, gömb stb.) részecskék előállítására az ún. hidrotermális eljárás. A hidrotermális eljárás során a prekursorok vizes oldatát néhány óráig emelt nyomáson történő hőkezelésnek vetik alá, amely során a sztöchiometriától és a kísérleti körülményektől függően különböző alakú, méretű és kristályossági fokú részecskék keletkeznek. Ennél a módszernél is gyakran alkalmaznak különböző segédanyagokat, polielektrolitokat, tenzideket vagy aminosavakat stb. Yu és munkatársai cink-acetát, nátrium-hidroxid és poli(sztírol-szulfonát) (PSS) vizes oldatának 180 °C-on 2 óráig tartó hőkezelése során állítottak elő autoklávban ZnO részecskéket [41]. Kísérleteik során azt tapasztalták, hogy a kezdetben 7 µm-es hosszúságú, rúd alakú részecskék hossza a PSS mennyiségének növelésével 1 µm-re csökkent (ekkor már lemezekről/lapokról beszélhetünk, melyek néhány 10 µm átmérőjű, gömb alakú részecskékké állnak össze), miközben az átmérő (kb. 2 µm) nem változott (2. ábra).



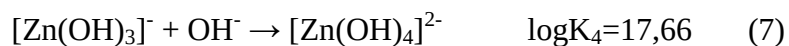
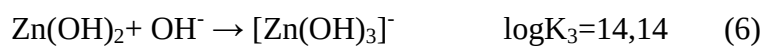
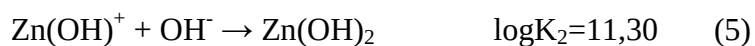
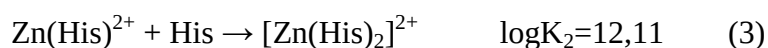
2. ábra A ZnO részecskék alakjának változás a növekvő PSS koncentrációval

A ZnO kristályok poláros Zn^{2+} -terminális (001) és O^{2-} -terminális (00-1) síkokból, illetve nem poláros síkokból (010) épülnek fel. A részecskeméret ezen változását a szerzők a PSS molekuláknak a ZnO részecskék kristályrácsának Zn^{2+} -terminális síkján történő adszorpciójával magyarázzák, melyek a koncentráció növekedésével egyre erősebb kölcsönhatásba lépnek a poláris (001) síkkal, így akadályozva meg a részecskék további növekedését, továbbá szervesetlen/szerves szendvics szerkezetekké rendezik azokat.

Polimerek alkalmazására is találunk példát a szakirodalomban. Wang és munkatársai poli(vinil-alkohol) jelenlétében állítottak elő rúd alakú részecskéket fluorral adalékolt ón-dioxid hordozón úgy, hogy a reakcióeleggyel töltött autoklávba helyezték a hordozót [42]. A hordozó felületén a 8 órás $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on végbemenő reakció során 20-40 nm átmérőjű, 400-500 nm hosszúságú nanorudak keletkeztek.

Nátrium-citrát jelenlétében $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on, 8 órás hőkezelés során állítottak elő 50-70 nm vastagságú nanolemezekből felépülő, $2,5\text{ }\mu\text{m}$ átmérőjű fánk alakú részecskéket Liang és munkatársai [43]. A fánk alakú szerkezet kialakulását a szerzők azzal magyarázzák, hogy a citrátionok képesek a cinkionok szállítására, ezáltal tudják koordinálni a cinkionok megfelelő kristálysíkra történő beépülését.

Wu és munkatársai egy aminosavat, az L-hisztidint használták segédanyagként a különböző morfológiájú (prizma, virág, gömb) részecskék hidrotermális előállításához [44]. Kísérleteik során a cink-, és a hidroxidionok molarányát változtatták, a cinkion és hisztidin molaránya pedig 1:1 volt. A legnagyobb cinkion/hidroxidion molaránynál (1:22) prizma alakú részecskék, 1:10 molaránynál virág alakú, míg 1:2,5 molaránynál lyukas gömb alakú részecskék keletkeztek. A legkisebb cinkion/hidroxidion molarányú rendszerhez kétszeres mennyiségű hisztidint adagolva, a kutatók definiált kristályszerkezettel nem rendelkező, amorf, szintén lyukas gömb alakú részecskék keletkezését tapasztalták. A szerkezetek kialakulását a következőkkel magyarázzák: az összeállított rendszerekben a hisztidin molekulák és a hidroxidionok a cinkionok kompetitív ligandumai, hiszen egyaránt koordinálódhatnak a cinkionokhoz. A komplexképződés lépései a következők:



Amikor a cinkion/hidroxidion mólarány 1:22, a rendszerben döntően hidroxó komplexek vannak jelen, így a hidroxidionok szabályozzák a különböző kristálysíkok növekedését, ami prizma alakú részecskék kialakulásának kedvez. A cinkion/hidroxidion mólarányt csökkentve (1:10, 1:2,5) már a hisztidin molekulák játszanak kulcsfontosságú szerepet a szerkezet kialakításában. Így az 1:10 mólarány esetén virág alakú részecskék keletkeznek, míg a legkisebb mólaránynál a ZnO magok felületén adszorbeálódó hisztidin molekulák közötti hidrogén-hidas kölcsönhatások önrendező képessége miatt a magok üres gömb alakú részecskéket alkotnak. Ha a cinkion/hisztidin mólarány 1:2 (miközben a cinkion/hidroxidion mólarány 1:2,5), a hisztidin molekulák már megfelelően beborítják a ZnO magok felületét ahhoz, hogy megakadályozzák a részecskék további kristályosodását, így hidrotermális kezelés végére amorf, lyukas gömb alakú részecskék képződnek.

Egy mexikói kutatócsoport a reakcióelegy kezdeti és vég pH-ja közötti különbséggel befolyásolta a keletkező ZnO részecskék alakját [45]. A reakció során etilén-diamint használtak. Tapasztalataik szerint, ha a kezdeti és a vég pH között nagy a különbség (kb. 3 pH egység), a részecskeképződés sebessége nagyon gyors, és mivel a prekursor utánpótlás a részecskék felületénél nagy nukleációs sebesség miatt gyorsan kiapad, kb. 125 nm átmérőjű, szabálytalan alakú nanorészecskék keletkeznek. Ha ez a pH különbség kicsi (kb. 1 pH egység), nagyobb méretű rudak képződnek, mivel ekkor a részecskeképződés sebessége kicsi. Ennek a magyarázata a következő: ha a részecskék bizonyos kristálysíkjai képesek elérni azt a méretet, amely kritikus a nukleáció szempontjából, akkor ezek a felületek további nukleációt képesek magukon előidézni, ami által a részecskék tovább növekednek. Közepes pH különbség (kb. 2 pH egység) esetén a részecskeképződés sebessége mérsékelt. Ekkor a részecske tetején és oldalain ismétlődő nukleációk mennek végbe, így a folyamat végére 170 nm-es átlagos átmérőjű, és 2,5 μm hosszúsággal rendelkező rudakból felépülő virág alakú részecskék keletkeznek.

Egy anionos tenzid, a nátrium-dodecil szulfát jelenlétében készítettek nanopelyhekből álló, különböző átmérőjű virág alakú részecskéket cink-acetát só és kálium-hidroxid felhasználásával egy 10 órás 150 °C-os hidrotermális eljárás során Ni és munkatársai [46]. A pelyhek morfológiáját transzmissziós és pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgálták. A TEM és a SEM felvételek tanúsága szerint a kb. 50 nm vastagságú, kb. 150 nm-es kisebb, illetve kb. 600 nm-es átmérővel rendelkező nagyobb pelyhek képződtek, melyek az előállítás során virág alakú nagyobb aggregátumokká rendeződtek.

Kationos tenzidek, úgymint a cetil-trimetil-ammónium-bromid (CTAB) hidrotermális eljárásban való felhasználására is találunk példát [47]. Ezen előállítás során a szerzők 60-200 nm széles, néhány μm széles, kard alakú nanorudakból álló virág alakú részecskék keletkezését írták le. A szerkezet kialakulását azzal magyarázzák, hogy a CTAB felületi adszorpciója során olyan aktív helyeket hoz létre a ZnO magok felületén, melyekből később a virágokat felépítő, kard alakú rudak alakulnak ki.

Azonban adalékanyag nélküli hidrotermális úton történő előállítás is lehetséges. Shao és munkatársai 150-250 nm vastagságú, kb. 20 μm átmérőjű hexagonális nanolemezek rendeződésével állítottak elő rózsza alakú ZnO részecskéket egy rézlemez felületén [48].

A cink-oxid egyszerűen előállítható cink-peroxidból kiindulva. A cink-peroxid szintén egy félvezető oxid, melyet főleg a gumiiparban [49-51], műanyagiparban [52,53], robbanó anyagokban oxigén donorként [54], kozmetikai iparban [55] és a gyógyszeriparban [56] használnak. Gerjesztési küszöbenergiája 4,20 eV [57]. Előállítása viszonylag egyszerű. Sun és munkatársai cink-acetát hidrogén-peroxidos oldatának xenon-lámpával történő bevilágításával állítottak elő cink-peroxidot [58]. A reakciót a rendszer fényelnyelésének mérésével 5 órahosszáig követték. Tapasztalataik szerint a reakció ez idő alatt teljesen lejártszódott, és a folyamat végén kb. 100 nm átmérőjű ZnO_2 részecskék keletkeznek. Vizsgálták a termék kristályszerkezetét különböző hőmérsékleteken történő hőkezelés után: 200 °C alatt csak köbös szerkezetű ZnO_2 fázis van jelen, azonban 200 °C feletti hőmérsékleten kezelve a ZnO_2 tiszta hexagonális rácsszerkezetű, kb. 70 nm-es részecskemérettel rendelkező cink-oxiddá bomlott a következő egyenlet szerint:



Hsu és munkatársai cink-szulfát, ammónia-oldat és hidrogén-peroxid felhasználásával 2 órás, 75-180 °C-os hidrotermális kezeléssel állítottak elő különböző morfológiájú ZnO_2 -ot és ZnO-ot [59]. Megfigyeléseik szerint 120 °C alatt kb. 250 nm-es egyforma, közel gömb alakú részecskékből álló tiszta ZnO_2 fázis, 130-140 °C között ZnO_2 és ZnO gömb és prizma

alakú részecskékből álló kevert fázis, míg 140 °C felett 1-5 µm hosszú és 1 µm vastagságú prizma alakú részecskékből álló, tiszta ZnO fázis volt jelen a keletkezett termékben.

Zhang és munkatársai szintén hidrotermális kezelést alkalmazva állítottak elő 6 nm-es cink-peroxid részecskéket cink-acetátból és hidrogén-peroxidból kiindulva [60]. A terméket szárítás után 180 °C-on 12 óráig hőkezelték, mely során 8-10 nm átmérőjű cink-oxid nanorészecskék keletkeztek.

Cink-peroxid előállítása során is alkalmazhatnak különböző stabilizáló polimereket. Ilyen például a poli(etilén-glikol) (PEG), melynek a részecskék morfológiájára gyakorolt hatását Rosenthal-Toib és munkatársai vizsgálták [61]. Ugyanazon kísérleti körülmények között ún. oxidációs-hidrolízises precipitációval állítottak elő cink-peroxid nanorészecskéket cink-acetátból kiindulva PEG jelenlétében, illetve jelenléte nélkül. Dinamikus fényszórás méréssel határozták meg a keletkezett ZnO₂ részecskék hidrodinamikai átmérőjét, amely a PEG jelenlétében kb. 20 nm, míg PEG nélkül kb. 200 nm volt. A beszárított ZnO₂ pormintákat 300 °C 10 óráig hőkezelték, majd megvizsgálták a keletkezett ZnO részecskék morfológiáját. PEG jelenlétében előállított ZnO₂-ből kalcinálás hatására kb. 10 nm-es átmérőjű primer részecskékből álló pórusos szerkezetű 500 nm-es ZnO aggregátumok, míg a PEG nélkül előállított minta hőbontása során 550 nm-es, tömör szerkezetű aggregátumok keletkeztek.

2.3 A cink-oxid optikai tulajdonságai és annak módosítása különböző ionokkal történő adalékolással

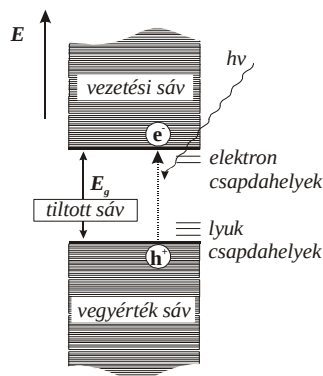
2.3.1. A cink-oxidra, mint félvezető oxidra jellemző abszorpció tulajdonságok

Ahogy a cink-oxid általános jellemzésében (3.1 rész) már említettem, a cink-oxid n-típusú félvezető oxid. A cink-oxidra is, mint minden félvezetőre jellemző, hogy egy bizonyos λ_g hullámhossz alatt elnyeli a fényt. Ez a λ_g hullámhossz az adszorpció küszöbérték, mely fordítottan arányos a gerjesztési küszöbenergiával (E_g) a következő összefüggés alapján [62]:

$$\lambda_g (nm) = \frac{1240}{E_g (eV)} \quad (9)$$

A cink oxid gerjesztési küszöbenergiája 3,37 eV [2-4].

Ha egy félvezető részecskét egy neki megfelelő, $h\nu$ energiájú fotonnal gerjesztjük, a vegyérték sávban levő elektronok egyike a vezetési sávba ugrik, miközben a vegyérték sávban egy pozitív töltésű lyukat (h^+) hagy maga után (3. ábra). Ez a folyamat a töltés szeparáció.



3.ábra A félvezetők fényadszorpció hatására bekövetkező elektrongerjesztése

A fotonok által gerjesztett elektronok és lyukak szétválásuk után egy semleges elektron-lyuk párt alkotnak. Ez az ún. exciton állapot. A félvezetők kristályrácsai azonban tartalmaznak ún. csapdahelyeket is, ahol az elektronok, illetve a lyukak csapdázódhatnak. Ezek lehetnek különböző hibahelyek vagy szennyeződések, melyek legtöbbször a részecskék felületén helyezkednek el. A töltéshordozók rekombinációja történhet az exciton állapotból, illetve a hibahelyekről sugárzással járó vagy sugárzásmentes legerjesztődéssel.

A félvezető nanorészecskék részecskemérete befolyással van azok optikai tulajdonságaira. Ugyanis ha valamely félvezető anyag részecskeméretét csökkentjük, igen kis részecskeméreteknél fellép az ún. méretkvantálási effektus. A méretkvantálási effektus megjelenése akkor várható, ha az exciton Bohr-sugara megegyezik vagy nagyobb, mint a részecske sugara [63]. A cink-oxid exciton Bohr-sugara 2,34 nm [64]. A méretkvantálási effektus azt eredményezi, hogy az energiaszintek diszkrét energiaszintekre hasadnak fel, illetve a részecskeméret csökkenésével fokozatosan nő a gerjesztési küszöbenergia. Ez azt jelenti, hogy az elektron vezetési sávba történő gerjesztéséhez egyre kisebb hullámhosszú, azaz egyre nagyobb energiájú fény szükséges. Ez a részecskék abszorbancia spektrumának a kisebb hullámhosszak felé történő eltolódásában (kék eltolódás) nyilvánul meg. A részecskeméret és a gerjesztési küszöbenergia között L. Brus által megalkotott egyenlet teremt összefüggést [65]:

$$E_g = E_{g,t\ddot{o}mbi} + \frac{h^2}{2d_p^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{3.6e^2}{4\pi\epsilon d_p}, \quad (10)$$

ahol E_g a részecske gerjesztési küszöbenergiája, $E_{g,t\ddot{o}mbi}$ a tömbi fázisra jellemző gerjesztési küszöbenergia, h a Planck-állandó, d_p a részecske átmérője, m_e az elektron effektív tömege, m_h a lyuk effektív tömege, e az elektron töltése, ϵ pedig a félvezető dielektromos állandója.

2.3.2. A cink-oxid emissziós tulajdonságai

A ZnO fotogerjesztett elektronjai képesek fénysugárzás kibocsátásával legerjesztődni, melynek eredményeképpen a ZnO nanorészecskék az UV-, és látható tartományban fluoreszkáló sajátsággal rendelkeznek. Az UV-tartományban megjelenő emisszió az ún. exciton emisszió, amely az excitonok közvetlen rekombinációjából származik, míg a látható tartományban jelentkező sáv megjelenésére több magyarázatot is találhatunk a szakirodalomban. Dijken és munkatársai szerint a látható emissziós sáv annak tulajdonítható, hogy a gerjesztés során kialakult lyukak csapdázódnak egy felületi helyen, majd ez a felületen csapdázódott lyuk alagutazással visszajut a ZnO részecskébe és ott egy hipotetikus $V_o^\bullet$ hibahelyen rekombinálódik egy elektronnal [66,67]. Az excitonok direkt rekombinációja és a lyukak csapdázódása az emissziós folyamat során versenyez egymással. Ha a lyukak csapdázódásának sebessége a részecskék felületén nagyobb, mint a direkt rekombináció sebessége, akkor a látható emisszió intenzitása nagyobb, mint az exciton emisszióé. Természetesen a felületi csapdázódás sebessége összefügg a részecskék méretével: a méret növekedésével csökken a csapdázódás sebessége, így a látható emisszió intenzitása is. A látható emissziót nemcsak a részecskeméret befolyásolja, hanem a közeg molekulái, illetve a felületen kemisorbeálódott molekulák, mint például az oxigén jelenléte is [68]. A fent említett kutatócsoport kutatásaik során azt is megfigyelték, hogy alkoholos közegben az oxigénmentes szuszpenziókban a látható emisszió UV-sugárzás hatására kioltódik. Ez visszavezethető a ZnO részecskék feltöltődésére. Ha a részecskék felületéről UV-sugárzással eltávolítják a megkötődött oxigént, akkor elektron küldő speciesz hiányában a fotogenerált lyukakat a közeg molekulái távolítják el, ami egy negatív töltésű ZnO részecskét eredményez. Ezekben a részecskékben a $V_o^\bullet$ centrumok egy semleges V_o^x centrumokká alakulnak át, ami a látható emisszió kioltását eredményezi.

Xing és munkatársai zöld és a zöld-sárga emissziós sáv megjelenését a fotogenerált elektronoknak a vezetési sávból az oxigén hiány (V_o^+) energiaszintjére történő átmenetéhez,

míg a narancssárga tartományban megjelenő emissziót a rácsközi cinkionok (Zn_i) vagy cink komplexek által okozott hibahelyek rácsban való jelenlétéhez rendelik [69].

Monticone és munkatársai szerint a részecskék felületén adszorbeálódott pozitív töltésű cinkionok segítik elő a látható emissziót [70]. Ugyanis, ha a cinkionok adszorbeálódnak a részecske felületén, egy könnyen torzítható kötés alakul ki, melyek deformációja felelős a látható emisszió kialakulásáért.

2.3.3. A cink-oxid abszorpció és emissziós tulajdonságainak módosítása különböző ionokkal történő adalékolással

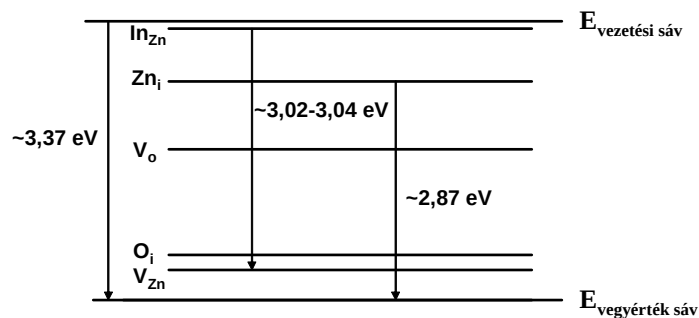
Az irodalomban számos példát találhatunk arra, hogy hogyan lehet a ZnO optikai tulajdonságait különböző ionok rácsba történő beépítésével módosítani, javítani. A kristályrács adalékolásához gyakran alkalmaznak alkáliföldfém ionokat, mint például a magnéziumion, melynek a kristályrácsba való beépítése során a minták abszorpció spektrumai a ZnO spektrumához képest kék eltolódást szenvedtek, illetve a minták gyenge UV-emissziós és a 495-520 nm-es tartományban erőteljesebb zöld emissziós tulajdonsággal rendelkeztek [71-73].

Átmenetifémionokat is előszeretettel alkalmaznak a ZnO rács adalékolásához. Ilyenek például a mangán-, vas-, kobalt-, és kadmiumionok. Mangán-, és vasionok rácsba történő bevitele során a gerjesztési küszöbenergia növekedését és a látható emisszió intenzitásának csökkenését tapasztalták a kutatók [72,74,75]. Wang és munkatársai kadmiumionokkal történő szennyezés esetén azonban a kadmiumion tartalom növekedésével az abszorbancia spektrumok vörös eltolódását, vagyis a spektrumok kisebb energiák, azaz a nagyobb hullámhosszak felé történő elmozdulását figyelték meg [72]. Ennek megfelelően, az excitonok direkt rekombinációjához tartozó emisszió is vörös eltolódást mutatott. Kobaltionnal való adalékolás szintén a gerjesztési küszöbenergia növekedését és egy 690 nm körül megjelenő újabb emissziós sáv megjelenését idézte elő [76].

Számos publikáció foglalkozik különböző fémionok, például az alumínium-, gallium-, ón-, indiumionok felhasználásával is. A ZnO rács alumíniumionokkal történő adagolása során az alumíniumion tartalom növekedésével az exciton emisszió intenzitásának növekedését, illetve a sáv kisebb hullámhosszak felé való eltolódását figyelték meg [77]. Bae és munkatársai a ZnO kristályrács gallium-, és ónionokkal való adalékolása során a gerjesztési küszöbenergia csökkenését és az exciton emisszió kisebb energiák felé történő eltolódását tapasztalták [78].

A fémionokkal történő adalékolás közül kiemelném az indiumionokkal történő adagolást, mivel az indiumionnal adalékolt ZnO vékonyrétegeknek (IZO) a vezető iparban gyakorlati jelentősége van. Ezen felhasználási lehetőség miatt számos kutatócsoport foglalkozik minél jobb optikai- a látható tartományban nagy átlátszóság-, és vezetési sajátságokkal - kis ellenállás-, rendelkező, indiumionnal adalékolt ZnO nanorészecskék, vékonyrétegek előállításával, fejlesztésével [79-94]. Az indiumionnal adalékolt ZnO részecskék, vékonyrétegek szintén rendelkeznek UV-, illetve látható emissziós sajátsággal. Előállítottak már fluoreszkáló tulajdonsággal rendelkező indiumionnal adalékolt ZnO nanoszálakat is [95]. Ezen nanoszálak fotolumineszcenciás vizsgálata során azt tapasztalták, hogy indiumionnal való adalékolás hatására a ZnO UV-tartományban megjelenő emissziója vörös eltolódást szenved. Ezt a szerzők a gerjesztési küszöbenergia csökkenésével magyarázták. Jie és munkatársai indiumionnal adalékolt ZnO nanoöveket állítottak elő [96]. A nanoövek exciton és a látható emissziója az adalékolás hatására szintén a kisebb energiák felé tolódott el. Az UV-tartományban található csúcs eltolódásának oka a gerjesztési küszöbenergia csökkenése, míg a látható emisszió jelenlétét a rácsban levő különböző hibahelyek okozzák. A ZnO rács indiumionnal történő adalékolása során találunk példát a gerjesztési küszöbenergia növekedésére is. Liu és munkatársai dodekaédres korongok emissziós sajátságainak vizsgálata során azt tapasztalták, hogy a ZnO korongok spektrumához képest az indiumionnal adalékolt ZnO korongok exciton emissziója a kisebb hullámhosszak felé tolódott el, és a 498,5 nm-nél található látható emisszió intenzitása jelentősen lecsökkent [97]. A szerzők az exciton emisszió kék eltolódását a gerjesztési küszöbenergia növekedésével, míg a látható emisszió intenzitásának csökkenését az oxigén hiányok koncentrációjának csökkenésével magyarázták.

Nemcsak részecskék, hanem vékonyrétegek emissziós tulajdonságait is próbálták jellemezni különböző kutatócsoportok. Kék-ibolya kettős emissziós csúcs (~410 és ~435 nm) megjelenését figyelték meg Peng és munkatársai indiumionnal adalékolt ZnO vékonyrétegek tanulmányozása során [98]. A szerzők szerint kék emisszió a rácsközi cinkionok (Zn_i) energiaszintjéről vegyérték sávba történő elektronátmentből, míg az ibolya emisszió a rácsban levő indiumionok (In_{Zn}) energiaszintjéről a cinkion hiányok (V_{Zn}) energiaszintjére történő átmenetből származik (4. ábra).



4. ábra A hibahelyek energiaszintjének sematikus ábrázolása az indiummal adalékolt ZnO vékonyrétegben

Ortíz és munkatársai szintén indiummal adalékolt ZnO filmek fluoreszcencia tulajdonságai vizsgálták. Az ő esetükben a filmek emissziós spektrumában 530 nm környékén jelent meg egy zöld emissziós csúcs, melynek megjelenését egy kétszeresen ionizált cink akceptor hiányból (V_{Zn}^{2-}) és egy rácsban levő cinkion helyét elfoglaló indiumionból (In_{Zn}^{+}) kialakuló lumineszcencia centrum jelenlétével magyarázzák [99].

2.4. Félvezető nanorészecske/polielektrolit hibrid vékonyrétegek előállításának módszerei

Napjainkban a ZnO nanorészecskékből felépülő vékonyrétegek felhasználása igen szerteágazó. Mint ahogy azt korábban említettem, gyakran alkalmazzák őket napelemek előállításakor [5-8,100], gázérzékelőként [9-14], vezető vékonyrétegekhez [79-93], továbbá fotokatalitikus lebontásoknál [101,102], antireflektív bevonatok előállításánál [103], membránok készítéséhez [104] stb.

Cink-oxid vékonyrétegek előállítására változatos módszerek állnak a kutatók rendelkezésére, úgymint a kémiai gőzleválasztás (CVD) [105-107], a kémiai fürdő leválasztás [57], az elektrokémiai leválasztás [108,109], a centrifugális erő segítségével történő filmképzés (spin-coating) [110], a Langmuir-Blodgett (LB) technika [111-113], a katódporlasztásos eljárás [114-123] és az önrendeződés, bemeztetéses technika (layer-by-layer self assembly, LbL). Az önrendeződéses technika előnye egyszerűségében rejlik, hiszen nem igényel komoly műszerezettséget, továbbá lehetővé teszi, hogy a félvezető nanorészecskéket a lehető legkülönbözőbb anyagokkal-, mint a polielektrolitok [124], agyagásvány [125], szilika részecskék [126] stb.-, kombináljuk.

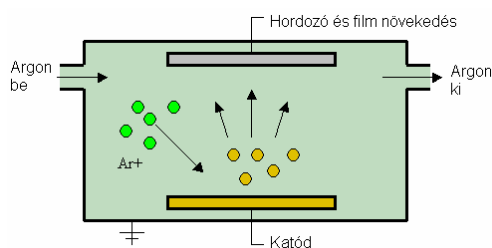
Az önrendeződéses technika alapja az, hogy vonzó kölcsönhatásokat kihasználva ellentétes töltésű A és B komponenseket egymás után adszorbeáltatunk valamely hordozó felületén. Ezek a vonzó kölcsönhatások lehetnek a rövid hatótávolságú kölcsönhatások-, mint a hidrofób vonzás, az ion-dipól, a dipól-dipól kölcsönhatás, a hidrogén-híd kötés -, illetve az elektrosztatikus kölcsönhatás. Egy depozíciós ciklusban az A komponensbe való bemeztetés után az adott komponens feleslegét öblítéssel eltávolítva a hordozó felületén az elektromosan töltött A komponens vékonyrétege marad, ami lehetővé teszi a következő, ellentétes töltésű B komponens megkötődését a felületen. Ezen műveleteket ismételve egy $(A/B)_n$ hibrid filmszerkezetet kapunk, ahol n a bemeztetési ciklusok száma. A filmek felépülése legegyszerűbben UV-látható spektrofotometriás mérésekkel követhető, hiszen az újabb régek kiépülésével nő a filmek fényelnyelése. A filmek rétegvastagságát leggyakrabban ellipszometriával vagy kvarckristály mikromérleggel (QCM) történő mérés segítségével határozzák meg [127]. De a rétegvastagság közvetlen meghatározása atomerő-mikroszkóppal (AFM) [128,129] vagy pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) [130] is történhet.

A nanorészecske/polielektrolit filmek szerkezeti-, és optikai tulajdonságainak megértéséhez elengedhetetlen a polielektrolit vékonyrétegek sajátságainak ismerete. Az irodalomban számos polielektrolit vékonyréteggel kapcsolatos publikáció áll rendelkezésünkre [131-134]. A változó töltéssel rendelkező polielektrolitok tulajdonságai- a töltés és a polimer láncok konformációja-, a pH-val, illetve az ionerősséggel befolyásolható. Ezen két paraméter jelentős befolyással bír a vékonyrétegek épülésére, azaz rétegvastagságra, és a kialakult szerkezetre. Lvov és munkatársai poli(vinil-szulfát)/poli(allilamin-hidroklorid) PVS/PAH filmek épülését vizsgálták különböző nátrium-klorid tartalmú rendszerekben [135]. Azt tapasztalták, hogy a PVS/PAH rétegek vastagsága, illetve a felület érdessége nem lineárisan növekedett a sókoncentrációval. Ezt nagy ionerősségek esetén azzal magyarázták, hogy a polimer láncok, mint globuláris rendszerek maradnak a film felületén, ami növeli a rétegvastagságot, illetve a felületi érdességet is. Cleason és munkatársai a polielektrolit és a felület közötti kölcsönhatásokat ismertették egy összefoglaló munkában [136]. A közeg ionerőssége nagyban befolyásolja a polielektrolit és az ellentétes töltéssel rendelkező felület közötti elektrosztatikus kölcsönhatásokat. Kis ionerősségek esetén a nagy töltéssel rendelkező polielektrolit meglehetősen merev konformációt vesz fel a szegmensek közötti taszítás miatt. De amint az ionerősség növekszik, a monomerek közötti taszítás csökken az árnyékoló hatásnak köszönhetően és a polimer lánc feltekeredik. Ha az adszorpció kis ionerősségű közegből történik, vékony polimer réteg épül ki, és a felületen adszorbeálódott polimer mennyisége közel van ahhoz a mennyiséghez, ami a felület neutralizálásához szükséges. Ha

növeljük az ionerősséget, csökken a közvetlenül a felülethez kötődő szegmensek száma, nő a hurkok és láncvégek hossza. Ezáltal nő az adszorbeált réteg vastagsága, de az adszorbeált mennyiség csökkenhet, vagy növekedhet a közeg és a polielektrolit közötti nem elektrosztatikus kölcsönhatásoktól függően. A polielektrolit töltéssűrűsége szintén befolyásolja a felület és a polielektrolit közötti kölcsönhatást: ha azonos körülmények között csökkentjük a polielektrolit töltéssűrűségét, a felület neutralizálásához több polielektrolit láncra lesz szükség, ami vastagabb adszorbeált réteget eredményez.

Nemcsak az ionerősség, hanem a pH is befolyásolhatja a polielektrolit láncok konformációját és töltését. Rubner és munkatársai a poli(akrilsav) (PAA) és poli(allilamin-hidroklorid) (PAH) rétegek pH-tól függő épülését tanulmányozták [137]. Mindkét polimer semleges pH körül nagy töltéssel rendelkezik. Semleges pH-n történő filmépítés során a polimer láncok nyújtott állapotban vannak, így egy molekulárisan vékony, jól egymásba hatoló adszorbeált réteg alakul ki a hordozó felületén. Azonban ha a pH eltér a semlegestől, az adszorbeált réteg vastagsága drasztikusan megnő mindkét polimer esetén, mivel a polimer láncok ilyenkor összegombolyodnak és egyre több hurkot és láncvéget tartalmazó konformáció alakul ki.

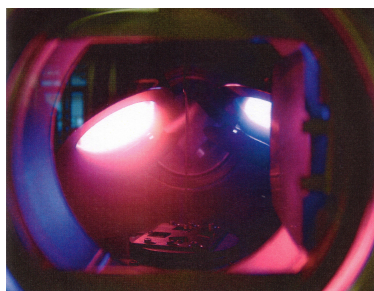
A katódporlasztásos filmképzés már bonyolultabb berendezést igényel, mint az előbb tárgyalt bemeztetéses, önrendeződéses technika. A katódporlasztásos technika alkalmas nano-, és mikrométer vastagságú vékonyrétegek előállítására. A katódporlasztó készülék főbb részei a vákuumozható kamra, az anód és a katód. A kamrát katódporlasztáskor nemesgázzal (legtöbbször argonnal) töltik meg, ekkor a nyomás általában 0,1 és 0,005 mbar között változik. A kamrában a plazma a katódon generálódik. Porlasztás közben a pozitív argonionok becsapódnak a katódra, ahonnan ionokat, molekulákat, ún. klasztereket löknek ki, melyek a kamrába helyezett hordozóra ülepednek ki (5. ábra).



5. ábra A katódporlasztó készülék elvi működése

Porlasztáskor kétféle forrást lehet alkalmazni. Az egyik a DC-forrás (DC, mint direct current), melyre egyenáramot, a másik az RF-forrás (RF, mint rádió frevenciás), melyre váltóáramot kapcsolnak. Azt, hogy melyik forrást alkalmazzák a porlasztás során, a porlasztandó anyag tulajdonságai döntenek el. A DC-forrást általában vezető anyagok (fémek, félvezetők), míg az

RF-forrást szigetelő anyagok porlasztásakor alkalmazzák. Ha szigetelő anyagok porlasztásához DC-forrást alkalmaznának, akkor a katód felülete gyorsan feltöltődne, ami az elektromos mező leárnyékolódásához vezet. Ekkor az argonionok a katódból további anyag porlasztására, kilökésére már nem képesek. Ezért a szigetelő anyagokat RF-forrással porlasztják, mikor az egyik fázisban a váltóáram az ionáram a katódra történő érkezését begyorsítja, míg a másik fázisban töltés kiegyenlítődés megy végbe, így elkerülhető az elektromos mező leárnyékolódása.



6. ábra A katódporlasztó berendezés működés közben
(Fraunhofer Intézet, IFAM, Bréma)

A katódporlasztásnak két fajtája létezik: a passzív és a reaktív porlasztás. Passzív porlasztáskor csak nemesgáz van a kamrában, kémiai reakció nem játszódik le. Reaktív porlasztáskor a nemesgázon kívül egy reaktív gáz (például az oxigén) is jelen van a kamrában, mely reakcióba lép a katód porlasztott részecskéivel.

A katódporlasztás során az alkalmazott teljesítmény, nyomás, a porlasztás időtartama és a gáz áramlási sebessége döntően befolyásolja a keletkező film szerkezetét, morfológiáját. Alacsony nyomáson kevés olyan argonion van a gázfázisban, amely képes a kilökött klaszterekkel ütközni, így egy rendezett, tömör réteg alakul ki a hordozó felületén. Azonban a nyomás emelésével egyre több ion lesz a gázfázisban, melyek képesek a klaszterekkel ütközni, ezáltal azokat egymáshoz kényszeríteni. Így egyre nagyobb klaszterek képződnek, amelyek kevésbé rendezett formában érkeznek a hordozó felületére, ami egy vastagabb, porózus réteg kialakulását eredményezi [138]. A filmek épülésének nyomon követését legtöbbször QCM technikával, a rétegvastagság meghatározását pedig az önrendeződéses filmképzésnél már említett módszerekkel lehet megvalósítani.

A katódporlasztásos filmképzés irodalmában számos, a ZnO vékonyréteg előállításával kapcsolatos közlemény található [114-123]. Ezen a publikációkban főleg a különböző porlasztási körülmények között- mint például a hordozó hőmérséklete [119,121], a porlasztás időtartama [122], reaktív porlasztásnál az oxigén nyomása [123] stb.-, előállított filmek szerkezeti, morfológiai és optikai tulajdonságait vizsgálták.

Polimer vékonyrétegek katódporlasztásos technikával történő előállításával kapcsolatosan már kevesebb publikáció lelhető fel az irodalomban. Azonban fontos megemlíteni Biederman és munkatársai által e témában közölt eredményeket. Kutatómunkájuk során sikeresen állítottak elő poli(etilén) [139-141], poli(tertafluoro-etilén) [141,142], illetve poli(imid) [143,144] vékonyrétegeket rádiófrekvenciás katódporlasztással. Az általuk kidolgozott polimer vékonyréteg előállítási technika alkalmas különböző módosított felületek, továbbá a csomagolóiparban vagy akár a biogyógyászat területén alkalmazható különböző polimer védőrétegek [141] előállítására.

A katódporlasztásos filmképzéssel kapcsolatos irodalmak részletes áttekintése után azonban nem találtam példát ZnO-ból és polimerekből/polieketrolitokból felépülő vékonyrétegek előállítására.

2.5. Napelemek általános jellemzése, napelemekkel kapcsolatos alapvető fogalmak, a cink-oxid/indium-szulfid/réz-indium-szulfid felépítésű napelemek

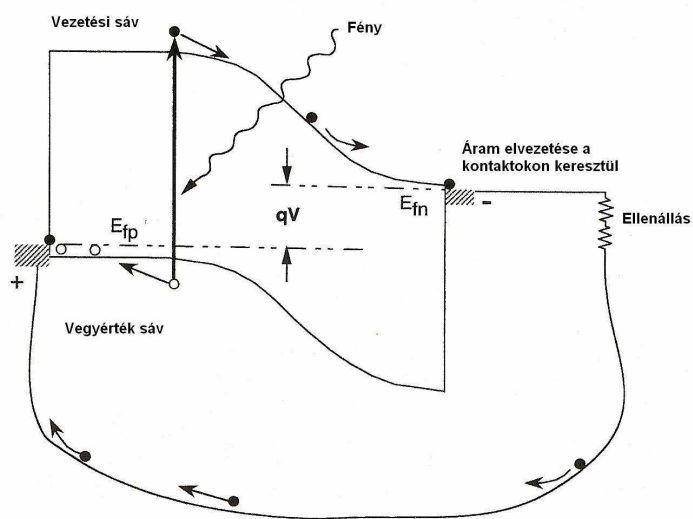
A fosszilis energiahordozók és a nukleáris energia használata mellett alternatívát jelentenek a megújuló energiaforrások, ezek a szélenergia, a biomassa, a geotermikus energia, a vízenergia és a napenergia, melyek felhasználása egyre elterjedtebbé válik napjainkban.

A Nap gyakorlatilag kimeríthetetlen energiaforrásunk, melyből Földünk másodpercenként 50 milliárd kWh energiát kap [145]. A napenergia kiaknázásának egyik módja a napelemek alkalmazása. A napelemek olyan szilárdtest eszközök, amelyek a fénysugárzás energiáját közvetlenül villamos energiává alakítják [146].

A napelem működésének megértéséhez elengedhetetlen a p-n átmenet kialakulásának, jellemzőinek ismerete, mivel ez a legtöbb napelemnek része. A napelemek általában egy n-, és egy p-típusú félvezetéből épülnek fel, melyek összeérintésével alakul ki a p-n átmenet. A p-n átmenet környezetében a töltéshordozók a diffúzió következtében átjutnak a p-, és n-típusú tartományt elválasztó határfelületen. Az elektronok az n-típusú tartományból a p-típusú tartományba, míg a lyukak a p-típusú tartományból n-típusú tartományba diffundálnak át. Azonban az átmeneten átdiffundáló töltéshordozók egy része nem marad „szabad”, hanem legnagyobb részük rekombinálódik: a p-típusú részben az átdiffundált elektronok a lyukakkal, az n-típusú részben az átdiffundált lyukak az elektronokkal. Ezen rekombinációs folyamat következtében a p-n átmenet mindkét oldalán egy szabad töltéshordozókban szegény, ún. kiürített réteg jön létre, melynek vastagsága kb. 10^{-6} - 10^{-7} m. A p-típusú részt az oda

diffundáló elektronok, illetve az eltávozó lyukak negatívvá, az n-típusú részt az eltávozó elektronok, illetve bediffundált lyukak pozitívvá teszik. Így a p-n átmenet p-típusú oldalán negatív, az n-típusú oldalán pozitív töltéssűrűség jön létre. Ennek megfelelően a p-n átmenet n-típusú tartományának elektromos potenciálja pozitívabb, mint az átmenet p-típusú tartományáé. A p-n átmeneten kialakult feszültség végül megakadályozza a töltéshordozók további vándorlását az ellentétes típusú tartományba [146].

Amikor a fény belép a napcellába és elnyelődik, szabad, mobilis elektronok keletkeznek. Az elektronok a vezetési sávba kerülnek, helyükön a vegyérték sávban pedig egy-egy pozitív töltésű lyuk marad. Azonban a napelem működéséhez nem elegendő a mobilis elektronok létrejötte, hanem az is szükséges, hogy ezen elektronok egy külső áramkör segítségével elvezethetők legyenek, hogy munkát végezzenek, azaz áramot termeljenek, miközben a vezetési sávba visszakerülve egy lyukkal rekombinálódnak. A 7. ábrán egy p-n átmenetű napelem energia diagramja látható. A feszültség, melyet a napelem termelni képes, a lyukak és az elektronok kémiai potenciáljának különbsége a vegyérték és a vezetési sávban, azaz a p-oldalon a lyukak Fermi-szintje (E_{fp}) és az n-oldalon az elektronok Fermi-szintje (E_{fn}) közötti különbség [146].



7. ábra A p-n átmenetű napelem energia diagramja

A napelemek jellemzéséhez elengedhetetlen néhány alapvető fogalom ismerete, mellyel a napelemeket, illetve működésüket jellemezni szokták, és amelyek a későbbiekben dolgozatomban is meghatározásra kerülnek a saját előállítású napelemekre vonatkozóan. Ezek a rövidzárási áram, a kapocsfeszültség, a maximális teljesítmény, az áramerősség-feszültség karakterisztika, a kitöltési tényező és a hatásfok. A rövidzárási áram (I_{sc}) a napelemek

elektródáinak összeérintésekor kialakult rövidzáras során fellépő legnagyobb áram, míg a kapocsfeszültség (V_{oc}) napelem nyitott kapcsain megjelenő feszültség, azaz a legnagyobb lehetséges modul feszültség. A maximális teljesítmény (P_{max}) az a munkapont, melyben a napelem a legnagyobb teljesítményt adja le. Ez a három érték jellegzetes pontjai az áramerősség-feszültség karakterisztikának (I-V karakterisztika), amely a feszültség függvényében felvett kimeneti áram minimális és maximális terhelések esetén. Azt, hogy az adott napelemre meghatározott I-V karakterisztika mennyivel tér el az ideálistól, a kitöltési tényező (FF) adja meg. A kitöltési tényező egy jól működő szilícium cellára általában 0,7 és 0,85 között változik. A napelemek hatásfoka (η) pedig megadja, hogy a napelem százalékosan mennyi energiát alakít át villamos energiává [146].

A napelem piacon a kiforrott és viszonylag olcsó technológiája miatt a szilícium alapú napelemek a legelterjedtebbek, melyek lehetnek egykristályos, polikristályos és amorf szilícium alapú napelemek. A napelem fejlesztés során a kutatók törekednek a minél nagyobb hatásfokú és minél olcsóbb napelemek kifejlesztésére. Mivel a szilícium alapú napelemek hatásfokát a szilícium fizikai tulajdonságai behatárolják, a napelem kutatás-fejlesztés a napsugárzás spektrumához jobban igazodó, nagy fényelnyelő képességű félvezetők- a GaAs, $CuInSe_2$, $CuInS_2$ -, felé fordult, mivel ezen anyagok gerjesztési küszöbenergiái ideálisak a napenergia konverziójára [145].

A réz-indium-szulfid ($CuInS_2$) az egyik legígéretesebb, napelemek előállítására alkalmas fényelnyelő réteg, mely tetragonális kristályráccsal, nagy abszorpciós koeficienssel rendelkező, fémszürke színű p-típusú félvezető [147,148]. Gerjesztési küszöbenergiája 1,5 eV [149,150]. Előállítására változatos módszerek állnak rendelkezésünkre, úgymint a fotokémiai leválasztás [151], a hidrotermális [152,153], illetve szolvotermális előállítás [154,155], az elektrokémiai úton történő leválasztás [156], a kémiai gőzdepozíció [157], a porlasztásos pirolízis [147,158] stb.

A nagy abszorpciós koeficienssel rendelkező félvezetőkön alapuló napelemekben ún. puffer réteget alkalmaznak, melyeknek két alapvető szerepe van: a napelem szerkezeti stabilitásának biztosítása, illetve az elektrosztatikus feltételek állandósítása a fényelnyelő rétegben a napelem működéséhez, azaz p-n átmenet kialakulásának biztosítása [159]. A n-ZnO /n-típusú puffer/p- $CuInS_2$ felépítésű napelemeken az n-típusú puffer leggyakrabban CdS [160], ZnS [161,162], illetve In_2S_3 [159,163]. Az In_2S_3 egy ígéretes, nem mérgező puffer anyag, melynek gerjesztési küszöbenergiája az előállítástól függően 2,0 és 3,3 eV között változik [164]. Az ilyen, n-ZnO /n-típusú puffer/p- $CuInS_2$ felépítésű cellákban a ZnO réteg pedig a fényáteresztő réteg szerepét hivatott betölteni.

Az irodalomban fellelhető számos $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$ napelemek előállításával és jellemzésével kapcsolatos értekezés közül kettőt emelnék ki, melyek szorosabban kapcsolódnak az általam elvégzett kísérletekhez. Asenjo és munkatársai különböző rétegvastagságú (140-223 nm) In_2S_3 puffer rétegeket tartalmazó $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$ napelemeket állítottak elő [162]. Az In_2S_3 rétegeket kémiai fürdő leválasztással állították elő tioacetamid és indium-klorid prekursorokból 60 és 70 °C-os hőmérsékleteken. A napelemek fényelektromos tulajdonságainak meghatározása során azt tapasztalták, hogy a kapocsfeszültsége növekedett, a kitöltési tényező értéke pedig csökkent a puffer rétegvastagságának növelésével. A rövidzárási áram eltérően alakult a két hőmérsékleten előállított sorozat esetén: a 60 °C-on előállított napelemek esetén csökkent, míg a 70 °C-on előállítottaké nőtt a puffer réteg vastagságával. Ezt azzal magyarázták, hogy magasabb hőmérsékleten egy valódi p-n átmenet alakul ki a p-típusú CuInS_2 abszorber és az n-típusú In_2S_3 puffer között, így a puffer is hozzájárul a fotoáram termeléséhez. Viszont alacsonyabb hőmérsékleten a fotoáram csak a fényelnyelő rétegben generálódik, amely a rövidzárási áram csökkenéséhez vezet. A napelemek teljesítménye 7,0 és 8,3 % között változott.

Krunks és munkatársai $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2$, illetve $\text{ZnO}/\text{„InS”}/\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2$ napelemeket állítottak elő porlasztásos pirolízist alkalmazásával, ahol a TiO_2 és az „InS” (indium szulfid) a ZnO védőrétegeként szolgált a puffer réteg illetve az abszorber réteg előállítása során [163]. A nanorudakból felépülő (struktúrált) ZnO réteget 500 °C-on cink-klorid vizes oldatának, a puffer réteget 300 °C-on tiokarbamid és indium klorid vizes oldatának (In:S=1:3), míg a CuInS_2 réteget réz(II)-klorid, tiokarbamid és indium-klorid vizes oldatának (Cu:In:S=1:1:3) 300 °C-on történő porlasztásával állították elő. Referenciaként $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2$, illetve „InS”/ $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2$ (nem struktúrált) napelemeket használtak. Kísérleteik során azt tapasztalták, hogy a struktúrált napelemek esetén a rövidzárási áram növekedett a nem struktúrált napelemekre meghatározott rövidzárási áramhoz képest. Ezt azzal magyarázták, hogy a struktúrált napelemekben nagyobb volt az a felület, ahol a p-, és az n-típusú félvezető érintkezett egymással, azaz a p-n átmenet nagyobb felületen tudott kialakulni. A struktúrált napelemek hatásfoka 2,2, illetve 2,5 % volt.

3. Kísérleti rész

3.1. Kísérleti anyagok

A cink-oxid, illetve indiumionnal adalékolt cink-oxid részecskék előállításához kísérleteimben cink-acetát dihidrátot ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Fluka, a.r.) és vízmentes indium-kloridot (InCl_3 , Aldrich, a.r., 98%) használtam. A szerves közegű előállításakor dimetil-szulfidot (DMSO $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$, Fluka, for UV-Vis spectroscopy), míg a hidrotermális előállításakor nagytisztaságú ioncserélt vizet (MilliPore Co., MilliQ, $R=18\text{ M}\Omega\text{cm}$) alkalmaztam közegként. A hidrotermális előállításakor segédanyagként L-hisztidint ($\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$, Sigma-Aldrich, a.r.), illetve nátrium hidroxidot (NaOH , a.r., Molar Chemicals) használtam.

A hexagonálisan rendezett cink-szilikát nanorészecskék szintézisekor az aacheni DWI intézetben élő anionos polimerizációval előállított, tisztított poli(sztírol)₁₃₅₀-blokk-poli(2-vinil-piridin)₄₀₀ (PS₁₃₅₀-b-P2VP₄₀₀) diblokk-kopolimert, cink-acetát dihidrátot ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma, puriss), illetve cink-nitrát hexahidrátot ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Fluka, puriss) használtam. A szintézis közege vízmentes toluol volt (Merck, p.a.). A nanorészecskék hordozója a CrysTech Germany által gyártott szilícium hordozó volt.

A cink-peroxid, illetve a cink-oxid tartalmú vékonyrétegek készítéséhez használt cink-peroxidot cink-acetát dihidrátból ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Fluka, a.r.) és hidrogén-peroxid vizes oldatából (H_2O_2 30 %-os vizes oldat, Ph.Eur.5.0.) állítottam elő, közegként ioncserélt vizet alkalmazva. A cink-peroxid szolgált a cink-oxid prekursoraként a cink-oxid tartalmú filmek előállításakor. A filmek szerves kötőanyaga poli(akrilsav) ((PAA, Sigma, a.r., $M_w\sim 100\,000$) volt. A filmek hordozója Menzel Superfost mikroszkóplemez volt.

A cink-oxid/indium-szulfid/réz-indium-szulfid ($\text{ZnO}/\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2$) napelemek készítésekor a ZnO réteget cink-acetát dihidrát ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Fluka, a.r.), ioncserélt víz és 2-propanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, Molar Chemicals Kft., a.r.) felhasználásával állítottam elő. A puffer réteg előállításához indium-klorid tetrahidrát ($\text{InCl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 97 %) és tiokarbamid ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, Merck, p.a.) vizes oldatát használtam. A réz-indium-szulfid réteget indium-klorid tetrahidrát ($\text{InCl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 97 %), tiokarbamid ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, Merck, p.a.) és réz-klorid dihidrát ($\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Reanal, a.r.) vizes oldatából állítottam elő. A szintézis közben keletkezett réz-szulfid kioldásához kálium-cianid (KCN, Fluka, p.a.) 5 %-os vizes oldatát használtam. A napelemek hordozója 350 nm rétegvastagságú fluorral adalékolt ón-dioxid réteggel bevont (TCO, thin conductive oxide, SPI Supplies, $R=15\ \Omega$) üveglemez volt. A CuInS_2 rétegre

vákuumpárolgatással 7 mm² felületű kör alakú arany kontaktot párolgattam. A réz elektródok felragasztásához Bison Electro ezüst vezető ragasztót használtam.

3.2 Előállítási módszerek

3.2.1. Cink-oxid és indiumionnal adalékolt cink-oxid nanorészecskék előállítása dimetil-szulfoxidban

A ZnO és az indiumionnal adalékolt ZnO nanorészecskéket homogén nukleációval állítottam elő szerves közegben. A szintézisek során a cinkion koncentrációját 0,01 és 0,1 mol/dm³ között, míg egy koncentráció sorozaton belül az In³⁺/Zn²⁺ arányt 0 és 0,1 között változtattam. Egy tipikus szintézisben 10 cm³ DMSO-ban a megfelelő mennyiségű cink-acetát dihidrátot és indium-kloridot feloldottam, majd az oldathoz pillanatszerűen 0,3 cm³ Milli-Q vizet adtam. Ezután az oldatot 50 °C-os vízfürdőben 60 percig kevertettem. A folyamat végére enyhén opálos ZnO szolok és színtelen indiumionnal adalékolt ZnO szolok keletkeztek.

3.2.2. Különböző morfológiájú cink-oxid és indiumionnal adalékolt cink-oxid részecskék előállítása hidrotermális módszerrel

A prizma és virág alakú ZnO és indiumionnal adalékolt ZnO részecskéket cink-acetát lúgos hidrolízisével állítottam elő hidrotermális eljárást alkalmazva. A kísérletek során az In³⁺/Zn²⁺ arányt 0 és 0,1 között változtattam. Egy tipikus szintézisben 0,2195 g (0,001 mol) cink-acetát dihidrátot és a megfelelő mennyiségű indium-kloridot 25 cm³ ioncserélt vízben oldottam fel. 5 perces kevertetés után 0,1552 g (0,001 mol) hisztidint adtam az oldathoz. A prizma alakú részecskék előállításakor 0,88 g (0,022 mol), míg a virág alakú részecskék előállításához 0,4 g (0,01 mol) nátrium-hidroxidot 15 cm³ ioncserélt vízben oldottam fel. A lúgoldatot kevertetés közben lassan csepegtetve a prekursorokat tartalmazó oldathoz adagoltam. Ezt követően az oldatot 50 ml össztérfogatú teflonnal bélelt autoklávba öntöttem, lezártam, majd 10 órán keresztül 150 °C-on tartottam. A keletkezett halványsárga diszperziókat 10 percig 10000 fordulat/perc fordulatszám alkalmazásával centrifugáltam. A mintákat ezután még háromszor mostam ioncserélt vízzel, majd centrifugáltam. A mintákat 60 °C-on levegőn szárítottam.

3.2.3. Hexagonálisan rendezett nanorészecskék előállítása szilícium hordozón

A hexagonálisan rendezett cink-szilikát nanorészecskéket poli(sztírol)₁₃₅₀-b-poli(2-vinil-piridin)₄₀₀ (PS₁₃₅₀-b-P2VP₄₀₀) diblokk-kopolimer micelláris rendszerek felhasználásával állítottam elő szilícium hordozó felületén. Egy tipikus szintézisben 10 mg polimert oldottam fel 2 cm³ vízmentes toluolban, majd az oldatot 24 óráig kevertettem. Ez idő alatt a polimer láncok micellákká rendeződtek: a poláros magot a P2VP-láncok, míg az apoláros koronát a PS-láncok alkotják. Ezt követte a micella poláros magjának megtöltése, mely során a polimer oldathoz adott megfelelő mennyiségű cink-acetát dihidrát, illetve cink-nitrát hexahidrát bediffundál a micella poláros magjába. A töltés után az oldatot 48 óráig kevertettem. A cink só mennyiségét a töltési faktorból (L) számoltam ki, amely a cinkion/piridin molarányt adja meg. A töltés során L 0,1 és 0,6 között változott. A töltött micella monoréteg hordozójaként szilícium hordozót választottam. A hordozót felhasználás előtt ultrahanggal tisztítottam acetont, desztillált vizet és 2-propanolt alkalmazva. A micellák monorétegét a hordozónak a töltött micella-oldatba való egyszeri bemeztése során nyertem. A bemeztés kontrollált sebességgel (10 mm/perc) egy rázkódásmentes motor segítségével történt. A micellákkal borított hordozót levegőn szárítottam. A polimer eltávolítását, illetve a nanorészecskék létrehozását oxigén plazmás kezeléssel valósítottam meg.

3.2.4. Cink-peroxid/poli(akrilsav) vékonyrétegek előállítása önrendeződéssel, bemeztéssel

3.2.4.1. Cink-peroxid szol előállítása

A cink-peroxid szol cink-acetát dihidrát fotolízisével állítottam elő. Egy tipikus szintézisben kvarc edényben 80 cm³ ioncserélt vízben 1,76 g (0,008 mol) cink-acetát dihidrátot oldottam fel, majd 2,72 cm³ 30 %-os hidrogén-peroxid oldatot adtam a rendszerhez. Ezt követően az oldatot 60 °C-os vízfürdőbe helyeztem és kevertetés közben 4 órán át 75 W teljesítményű Xe-lámpával világítottam be. A szintézis félidejében újabb 2,72 cm³ 30 %-os hidrogén-peroxid oldatot adagoltam be. A bevilágítás végére fehér színű diszperzió keletkezett, melynek koncentrációja 1 m/V %, pH-ja 4,95, áramlási potenciálja +13,8 mV volt.

3.2.4.2. Cink-peroxid/poli(akrilsav) vékonyrétegek előállítása bemeztéses technikával

A cink-peroxid/poli(akrilsav) (ZnO_2/PAA) vékonyrétegeket önrendeződéses bemeztéses technikával (LbL) állítottam elő a 3.2.4.1. pont szerint előállított cink-peroxid szol, illetve 0,01 m/V % koncentrációjú poli(akrilsav)-oldat (PAA) felhasználásával. A filmépítés során változtattam a PAA-oldatok pH-ját (pH=5, 6), illetve NaCl hozzáadásával a PAA-oldatok ionerősségét ($C_{\text{NaCl}}=0-0,1 \text{ mol/dm}^3$). A vékonyrétegek hordozójaként mikroszkóp lemezeket, illetve arany/króm QCM kvarckristályokat használtam. A hordozókat a filmépítés megkezdése előtt króm-kénsavban tisztítottam- hogy a lemez felületén megtapadt szennyeződések eltávolítsam-, majd desztillált vízzel mostam, nitrogén gáz áramban szárítottam. A megtisztított, száraz üveglemezeket az 1 m/V %-os ZnO_2 szolba merítettem. A lemezeket tíz perc adszorpciós időt követően 0,3 cm/s kiemelési sebességgel eltávolítottam a szolból, majd ioncserélt vízzel mostam és nitrogén gáz árammal szárítottam. Ezt követően az üveglemezeket 0,01 m/V % koncentrációjú PAA-oldatba merítettem. Az adszorpciós idő (10 perc) letelte után a lemezeket 0,3 cm/s kiemelési sebességgel eltávolítottam az oldatokból, amelyet az ioncserélt vizes öblítés után nitrogén gázzal történő szárítás követett. Ezt a két lépést n -szer ismételtam meg egymást követően, mely során $(\text{ZnO}_2/\text{PAA})_n$ film keletkezett, ahol n a kettős réteg száma, későbbiekben „rétegszám”, értéke pedig 10 és 20.

3.2.5. Cink-oxid/poli(akrilsav) vékonyrétegek előállítása rádiófrekvenciás katódporlasztásos technikával

A cink-oxid/poli(akrilsav) (ZnO/PAA) filmek előállításához cink-oxid prekursoraként cink-peroxidot alkalmaztam, mivel a cink-peroxid hőkezelés, illetve plazmakezelés hatására a (8) egyenlet szerint bomlik. A cink-peroxidot a 3.2.4.1. pontban leírtak szerint állítottam elő, azzal a különbséggel, hogy a cink-acetát dihidrátot és H_2O_2 -oldatot ötszörös mennyiségben alkalmaztam. A szintézist követően a diszperziót 60 °C-on szárítószekrényben, levegőn beszárítottam. A ZnO_2 katód előállításához a diszperzió beszárításával nyert fehér por 1 g-ját 20 cm³ etanolban szuszpendáltam fel, majd nitrogén gázzal történő porlasztással egy kvarc korong egyik oldalára vittem fel úgy, hogy a felvitt ZnO_2 tömege kb. 0,1 g legyen (7. ábra). A PAA-katód előállításakor poli(akrilsav) 15 m/V % -os vizes oldatát porlasztottam fel a kvarc korongra úgy, hogy a felvitt anyag tömege kb. 0,2 g legyen. A vékonyrétegek hordozójaként üveglemezt és szilícium hordozót választottam, melyeket a 3.2.4.2., illetve a 3.2.3. pontokban leírtak szerint tisztítottam meg.



7. ábra A cink-peroxiddal borított kvarc korong

A ZnO réteg előállításakor a reakciókamrában az argon nyomása 0,01 mbar, az áramlási sebessége 5 cm³/perc, az alkalmazott teljesítmény 100 W volt. A katódporlasztás ideje 30 perc volt. Egy ZnO réteg leválasztása után következett egy PAA réteg leválasztása. A PAA réteg létrehozásához a reakciókamrában az argon nyomása 0,04 mbar, az áramlási sebessége 5 cm³/perc, az alkalmazott teljesítmény 50 W, a porlasztás ideje 60 perc volt. Ezt a két lépést (ZnO és PAA réteg előállítását) n -szer ismételt meg a (ZnO/PAA) _{n} film létrehozásához, ahol n a kettős réteg száma, későbbiekben „rétegszám”, értéke 5, 10 és 20.

3.2.6. Cink-oxid/indium-szulfid/réz-indium-szulfid napelemek előállítása porlasztásos pirolízissel

A cink-oxid/indium-szulfid/réz-indium-szulfid (ZnO/In₂S₃/CuInS₂) napelemek előállítását porlasztásos pirolízissel valósítottam meg. 2,195 g (0,01 mol) cink-acetát dihidrátot 100 cm³ térfogatú ioncserélt víz:2-propanol 1:1 arányú elegyében oldottam fel, majd egy üvegporlasztó segítségével 35 cm³ oldatot porlasztottam a 375 °C-ra felmelegített fluorral adalékolt SnO₂-dal réteggel ($t = 350$ nm) borított hordozó felületére úgy, hogy a hőmérsékletet közel állandó értéken tartottam. Az így elkészített ZnO réteget 450 °C-on 4 óráig hőkezelttem (a felfűtés sebessége 10 °C/perc volt). Az In₂S₃ puffer réteg előállításához 2,9324 g (0,001 mol) indium-klorid tetrahidrátot és 0,4567 g (0,006 mol) tiokarbamidot 100 cm³ ioncserélt vízben oldottam fel, melyből az 1. számú napelem esetén 10 cm³-t, a 2. számú napelem esetén 20 cm³-t porlasztottam a ZnO rétegre, miközben a hőmérsékletet 350 °C-on tartottam. A réteg elkészítése után a mintákat 30 percig 350 °C-on tartottam. A CuInS₂ réteg előállításakor 1,7895 g (0,0105 mol) réz-klorid dihidrátot, 2,9324 g (0,01 mol) indium-klorid tetrahidrátot és 3,806 g (0,05 mol) tiokarbamidot 100 cm³ ioncserélt vízben oldottam fel, majd az oldatból 20 cm³-t porlasztottam a puffer rétegre, miközben a hőmérsékletet 350 °C-on tartottam. A porlasztás után a mintákat 30 percig 300 °C-on tartottam, majd szobahőmérsékletűre hűtöttem. Ezután a mintákat 10 cm³ 5 %-os kálium-cianid oldatban 5 percig áztattam, majd ioncserélt vízzel és etanollal mostam. A napelemek levegőn történő

szárítása után vezető ezüst ragasztóval rögzítettem a két elektródot a CuInS₂ réteg felületére porlasztott aranyfelületre, illetve a vezető réteggel bevont üveghordozó felületére.

3.3. Vizsgálati módszerek

3.3.1. UV-látható abszorpció, reflexiós spektrofotometria, UV-diffúz reflexió

Kísérleteim során a szerves közegben előállított ZnO és indiumionnal adalékolt ZnO minták, a ZnO₂ diszperzió, a ZnO és ZnO₂ tartalmú hibrid rétegek, valamint a napelemeket felépítő ZnO, In₂S₃ és CuInS₂ rétegek UV-látható abszorpció és reflexió tulajdonságainak meghatározásához Ocean Optics USB-2000, illetve Micropack NanoCalc 2000 típusú diódasoros, optikai szálak spektrofotométert használtam. A fotométer felbontása 0,3 nm. A diszperziók abszorpciájának meghatározását kvarc küvettában végeztem. A vékonyrétegek reflexiós spektrumának felvételét minden esetben 0 és 45 °-os kísérleti elrendezésben valósítottam meg egy speciális házi tervezésű cellában. A hidrotermális módszerrel előállított indiumionnal adalékolt ZnO porminták diffúz reflexiós spektrumainak felvételéhez fényforrásként Micropack HPX-2000 jelű, 50 W teljesítményű Xe-lámpát, míg detektorként a Micropack NanoCalc 2000 spektrofotométer detektorát alkalmaztam. A spektrumok felvételéhez a pormintákat egy integráló gömbbe helyeztük. A kapott spektrumok rögzítését és feldolgozását OOIBase 32 számítógépes program használatával végeztem el. Referenciaként makrokristályos cink-oxidot (Reanal, p.a.) használtam. A gerjesztési küszöb értékek extrapolációs módszerrel történő meghatározásakor a meghatározás átlagos hibája ± 1,5 nm. A gerjesztési küszöbenergia Tauc-módszerrel történő meghatározásakor meghatározás átlagos hibája ± 3·10⁻³ eV.

3.3.2. Fluoreszcenciás vizsgálatok

A szerves közegben előállított indiumionnal adalékolt cink-oxid diszperziók emissziós spektrumát négyoldalú kvarc küvettában, $\lambda_{\text{ex}}=300$ nm-es gerjesztő hullámhosszat alkalmazva vettem fel egy Hitachi 204 típusú fluoriméterrel (a meghatározás pontossága ±1,0 nm). A vékonyrétegek, illetve a porminták emissziós spektrumát egy Horiba Jobin-Yvon Fluoromax-4 típusú fluoriméterrel vettem fel, egy speciális vékonyréteg-, és por mintatartó segítségével, $\lambda_{\text{ex}}=350$ nm-es gerjesztő hullámhosszat alkalmazva (a meghatározás pontossága ±0,5 nm).

3.3.3. Dinamikus fényszórás (DLS) és elektrokinetikai potenciál mérés

A dinamikus fényszórás méréseket és elektrokinetikai potenciál (zeta-potenciál) méréseket Malvern gyártmányú Zetasizer NanoZs készülékkel végeztem. A beépített hélium-neon lézer a megfigyelés síkjára merőlegesen polarizált, hullámhossza 632,8 nm. A részecskeméret (szám szerinti eloszlás) meghatározásához műanyag, illetve optikai üveg küvetákat, míg az elektrokinetikai-potenciál mérésekhez polisztirolból készült U-alakú kapilláris cellát használtam. A méréseket a Dispersion Technology Software (DTS Nano) 5.02 számítógépes program segítségével rögzítettem, amely a mérési eredmények kiértékelését automatikusan elvégzi.

3.3.4. Áramlási potenciál mérések

A dimetil-szulfidos közegű diszperziókban lévő részecskék töltését, illetve áramlási potenciálját Mütek PCD 02-es töltés meghatározó detektorral határoztam meg. A hengeres teflonedényben periodikusan, 4 Hz frekvenciával függőleges irányban mozgatott teflon-oszlop a diszperziók részecskéit állandó jellegű, változó irányú mozgásban tartja. A részecskék körüli elektromos kettősréteg lenyírásából adódóan a töltésállapotra jellemző és a készülék mérőcellájának geometriai adataitól függő potenciálkülönbség mérhető a tefloncső falába ágyazott aranyelektrodokon. A mérés hibája $\pm 7\%$.

3.3.5. Röntgendiffrakciós mérések (XRD)

Az előállított ZnO , Zn_2SiO_4 , ZnO_2 , In_2S_3 és CuInS_2 minták kristályszerkezetének azonosításához, illetve kristályossági fokuk, továbbá a többrétegű filmek felépülésének követéséhez nagyszögű röntgendiffrakciós berendezést alkalmaztam. A porminták méréseit Philips (PW 1830 generátor, PW 1820 goniométer, $\text{CuK}\alpha$ sugárzás: $\lambda = 0,1542$ nm, 40-50 kV, 30-40 mA, 1 mm-es rés), illetve Bruker D8 Advance röntgendiffraktométerrel ($\text{CuK}\alpha$ sugárzás: $\lambda=0.1542$ nm, 40 kV, 30 mA, 0.1 mm-es rés) $20-70^\circ$ (2Θ) szögtartományban, szobahőmérsékleten mértem. A diffraktogramok kiértékeléséhez a PW1877, illetve a Diffrac^{plus} Basic számítógépes programokat használtam. A Scherrer-egyenlettel (11) az átlagos részecskeátmérő (d) számítható a mintára meghatározott vonalszélesség (β_s) és a makrokristályos anyagra meghatározott vonalszélesség (β_0 , a műszerre jellemző vonalkiszélesedés) különbségével ($\beta = \beta_s - \beta_0$), a röntgensugárzás hullámhosszának (λ), a

részecskealakra jellemző állandónak ($k = 0,9$) és a vizsgált reflexió pozíciójának (Θ) ismeretében:

$$d = k\lambda/\beta \cos\Theta \quad (11)$$

A dimetil-szulfoxidban előállított indiumionnal adalékolt ZnO minták vizsgálata során referenciaként makrokristályos indium-oxidot (Aldrich, 99,99 %) használtam.

3.3.6. Röntgen-fotoelektron spektroszkópia (XPS)

Az XPS vizsgálatok az SZTE TTIK Szilárdtest és Radiokémiai Tanszékén egy PHOIBOS 150 MCD 9 típusú hemiszférikus hengertükör analizátorral felszerelt SPECS röntgen-fotoelektron spektroszkóppal ($\text{MgK}\alpha$ sugárzás ($h\nu=1253,6$ eV), 225 W, 15 kV, 15 mA) történtek. A mérések során a kamrában a nyomás $5 \cdot 10^{-9}$ mbar-nál kisebb volt. Az analízishez a mintákat tabletta (1 cm átmérőjű és néhány tizedmilliméter vastagságú), illetve szilícium/üveg hordozóra felvitt formában voltak jelen. A nagyfelbontású spektrumok felvételénél az áteresztő energia 20 eV volt. Az adatgyűjtés 25 meV lépésközzel, csatornánként 100 ms-ig tartott. A kiértékelés során referenciaként a mintákra ún. véletlenszerűen rákerült szén- amely főleg szénhidrogénekből áll-, C1s vonalát használtuk (B.E.=285,1 eV). Az adatgyűjtés és a spektrumok kiértékelése SpecsLab2, CasaXPS és Origin programok segítségével történt.

3.3.7. Atomerő mikroszkópia (AFM)

A szilícium hordozó felületén hexagonálisan rendezett nanomintázatok és a nanofilmek morfológiai vizsgálatát atomerő mikroszkópia (AFM) segítségével végeztem. A képeket a Digital Instruments (USA) cég által gyártott Nanoscope III típusú készülékkel készítettük, mely pásztázó képessége $12,5 \mu\text{m}$ az x és y , és $3 \mu\text{m}$ az z irányokban. A mérések során tapogató módszernél használt tű (Veeco Nanoprobe Tips RTESP típusú, $125 \mu\text{m}$ hosszú, 300 kHz) szilíciumból készült.

3.3.8. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

Az elektronmikroszkópos vizsgálatokat a 100 kV-os gyorsítófeszültségű CM-10 Philips típusú elektronmikroszkóppal az SZTE Orvostudományi Kar, Anatómia és Pathológiai Tanszék Elektronmikroszkópos Laboratóriumában, illetve 100 kV-os gyorsítófeszültségű Zeiss Libra 120 típusú elektronmikroszkóppal az aacheni DWI Intézetben végeztem. A

mikroszkópok maximális felbontása kb. 0,2 nm. A szerves közegű (DMSO, toluol) minták vizsgálatához szénréteggel borított, míg vizes közegű diszperziókhoz Formwar réteggel bevont, 2 mm átmérőjű mintatartót használtam. A felvételeket Soft Imaging Viewer, illetve Image Tool 3,00 programok segítségével értékeltem ki.

3.3.9. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) és energia diszperzív röntgen spektroszkópia (EDX)

A pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálatok egy Leo Gemini 1530 pásztázó elektronmikroszkóppal, a brémai Fraunhofer Intézet-IFAM Elektronmikroszkóp Laboratóriumában 10 kV gyorsítófeszültség mellett, illetve az SZTE TTIK Elektronmikroszkóp Laboratóriumában egy Hitachi S-4700 típusú téremissziós pásztázó elektronmikroszkóppal, 10 kV gyorsítófeszültség mellett történtek. A mikroszkópok felbontóképessége 1,2-1,5 nm. Az energia diszperzív röntgen spektroszkópia (EDX) vizsgálatok a Hitachi S-4700 típusú SEM készülékbe szerelt Röntec EDX detektorral történtek, 10 kV gyorsítófeszültség mellett.

3.3.10. Termoanalitikai vizsgálatok (TG, DSC)

A porminták termogravimertiai analízisét egy Mettler Toledo TGA/SDTA 851^e típusú készülékkel végeztem. Az 5-10 mg mennyiségű mintákat 70 µl térfogatú alumínium-oxid tégelybe mértem, melyeket 25-1000 °C hőmérséklet tartományban, 5 °C/perc lineáris fűtési sebesség alkalmazása mellett vizsgáltam (érzékenység $\pm 0,01$ mg). A minták differenciál pásztázó kalorimetrikus vizsgálatát egy Mettler Toledo DSC822^e típusú műszerrel végeztem. A fent említett mennyiségű mintákat 40 µl térfogatú, zárható alumínium mintatartóba mérve, a mintákat 25-500 °C hőmérsékleti tartományban, 10 °C/perc szintén lineáris fűtési sebesség alkalmazása mellett vizsgáltam (HSS7 szenzor, felbontás 0,01 µW). A mérési eredmények kiértékelését a Mettler Toledo STAR^e v8.10 mérésvezérlő és értékelő számítógépes programmal végeztem.

3.3.11. Nitrogén adszorpció vizsgálatok

A minták fajlagos felületének meghatározását a Micromeritics cég Gemini 2375 típusú automata gázadszorpció készülékével végeztem. A mintákat a mérőcsőben 50 °C-on, 10^{-2} Torr vákuumban néhány órán át előkezelttem. A nitrogén adszorpció és deszorpció

izotermákat a cseppfolyós nitrogén (77 K) hőmérsékletén határoztam meg. Az adszorpciós izotermák megfelelő pontjaiból számította a program a BET-felületet (a_{BET}^s). A felület meghatározás pontossága a felület nagyságától függően $\pm 2\text{-}6,5\%$.

3.3.12. A kvarckristály mikromérleg (QCM) alkalmazása

A vékonyrétegek felépülésének követését, illetve a vékonyrétegek vízgőz adszorpciós izotermáinak meghatározását a Stanford Research System által gyártott QCM200 típusú kvarckristály mikromérleggel végeztem. A műszer felbontása 0,01 Hz. A vékonyrétegek hordozója egy 5 MHz frekvenciával rezgő króm/arany borítású kvarckristály volt. A tömegnövekedést minden esetben egy nitrogén gázzal töltött zárható, $25,0 \pm 0,1$ °C-on termosztált cellában követtem. Az adatgyűjtést az SrsQcm200 típusú számítógépes program segítségével történt. A vízgőz adszorpciós méréshez használt etilén-glikol-víz elegyek feletti gőznyomás meghatározása egy vákuummérővel és egy vákuumpumpával felszerelt házi készítésű vákuumrendszerben történtek.

3.3.13. A relatív viszkozitás mérése

A különböző pH-jú és NaCl-tartalmú poli(akrilsav)-oldatok relatív viszkozitását kapilláris viszkoziméter segítségével határoztam meg $25 \pm 0,1$ °C hőmérsékleten. Referenciaként minden esetben az oldószert, azaz a megfelelő pH-ra beállított ioncserélt vizet használtam. A meghatározás hibája $\pm 0,5\%$.

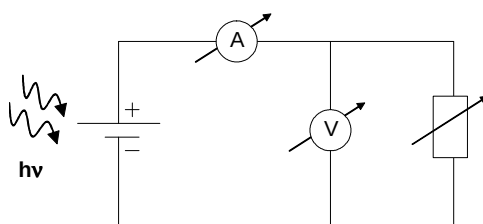
3.3.14. A cink-oxid és az indiummal adalékolt cink-oxid minták fényelektromos tulajdonságának meghatározása

A cink-oxid rétegek fényelektromos vezetését a Mikroelektronika 77 Kft. által, a hagyományos nyomtatott áramkörök készítése technológiája szerint gyártott, egymásba fogazott fésűelektródok (interdigitális elektród) segítségével történt. Az elektróda felszíne polimer, míg az elektróda anyaga néhány μm vastagságú réz, amelyet vékony arany filmmel vontak be. A minták tömény etanolos szuszpenzióját ecsettel vittem fel az elektród felületére. A filmréteg $0,7\text{ cm}^2$ felületen helyezkedett el, a felületi koncentráció $2,5\text{-}3\text{ mg/cm}^2$, a rétegvastagság pedig $50\text{-}55\text{ }\mu\text{m}$ volt a különböző anyagtypusok mérése során. Az elektródra felvitt minták gerjesztése Hamatsu gyártmányú, Lightingcure LC4 L8444-01 típusú, 75 W teljesítményű xenon-higanygőz lámpával történt ($\lambda_{\text{max}}=365\text{ nm}$). A fényforrás és az elektród

távolsága minden esetben 50 mm volt a bevilágítás során. Az áramerősséget Keithly 2400-as precíziós feszültség-, áramerősség-, és ellenállásmérő készülékkel végeztem. Az adatgyűjtés egy házi készítésű számítógépes program segítségével történt. Az alapvonal felvétele sötétben történ („sötétáram”), amely 0,3 - 1 nA között változott a mérések során.

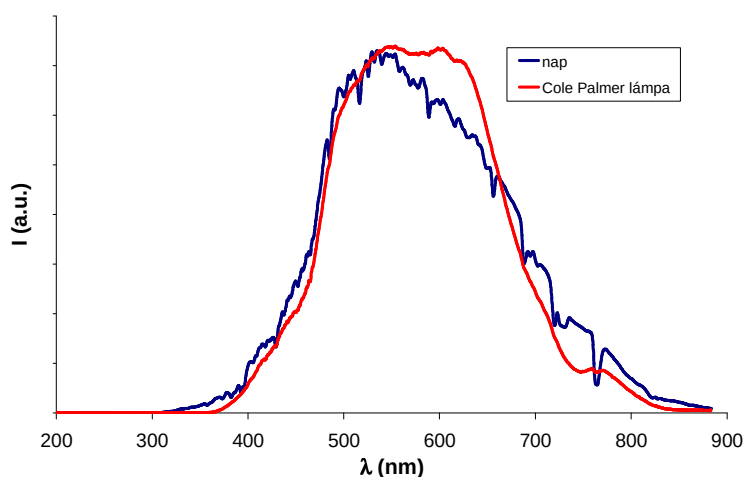
3.3.15. A napelemek áramerősség-feszültség karakterisztikájának meghatározása

A ZnO/In₂S₃/CuInS₂ napelemek áramerősség-feszültség karakterisztikájának meghatározásához a 8.a ábrán bemutatott áramkörben végeztem.



8.a ábra Az áramerősség-feszültség karakterisztika meghatározásához használt áramkör kapcsolási rajza

A napelemeket Cole-Palmer Instrument Company által gyártott 41500-55 típusú, 175 W teljesítményű fényforrással világítottam be 50 mm távolságról. A lámpa spektruma a 8.b ábrán látható.



8.b ábra A nap és a bevilágításhoz használt Cole-Palmer lámpa spektruma

A lámpa fényének intenzitását Thorlabs gyártmányú S302A típusú teljesítménymérővel határoztam meg. A lámpa fényének intenzitása 50 mm távolságban 54 mW/cm². Az áramerősség méréséhez Keithly 2400-as precíziós feszültség-, áramerősség-, és ellenállásmérő készülék, míg a feszültség mérésére az SMA Instruments által gyártott M92A

típusú digitális multiméter szolgált. Az áramerősség-feszültség karakterisztika meghatározása során az áramkörben az ellenállást folyamatosan növeltem.

3.3.16. Rádiófrekvenciás katódporlasztó készülék

A ZnO/PAA filmek előállítását BesTec gyártmányú, egyedi tervezésű rádiófrekvenciás katódporlasztó berendezésben valósítottam meg (Fraunhofer Intézet-IFAM, Bréma). A vékonyrétegek hordozója üveglemez és szilícium hordozó voltak. A porlasztás alatt a hordozó állandó sebességgel forgott. A ZnO rétegek létrehozásakor az argon áramlási sebessége $5 \text{ cm}^3/\text{perc}$, nyomása a reakciókamrában 0,01 mbar, az alkalmazott teljesítmény 100 W volt. A porlasztás alatt a plazma színe rózsaszín volt. PAA réteg építésekor az argon nyomása 0,04 mbar, áramlási sebessége $5 \text{ cm}^3/\text{perc}$, míg az alkalmazott teljesítmény 50 W volt. A plazma színe a PAA katód porlasztásakor fehér színű volt.

3.17. A plazma-generátor alkalmazása

A cink sóval töltött micellák oxidációját oxigén plazmás kezeléssel valósítottam meg egy PVA TePla (America Inc.) plazma-generátorral az aacheni DWI Intézetben. A plazmakezelés során oxigén áramlási sebessége $20 \text{ cm}^3/\text{perc}$, nyomása 0,4 mbar, a plazmakezelés időtartama 60 perc, míg az alkalmazott teljesítmény 150W volt.

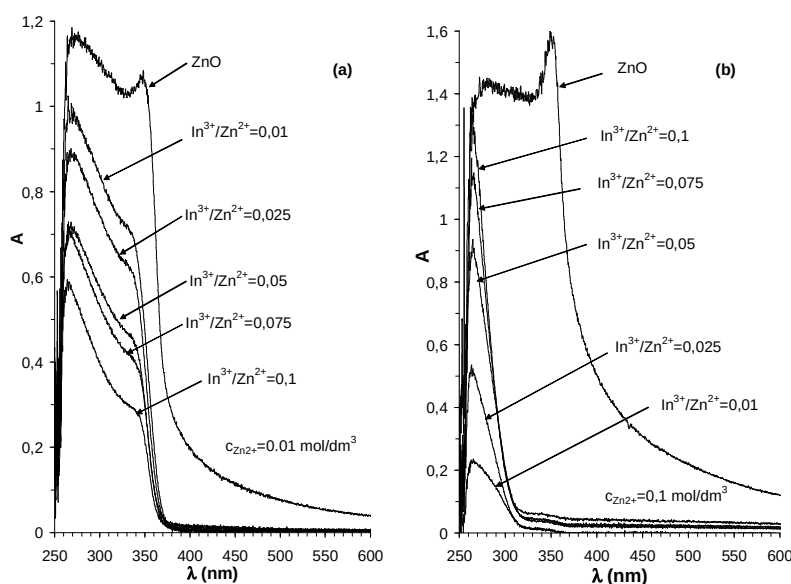
4. Eredmények és értékelésük

4.1. Dimetil-szulfoxidban előállított cink-oxid és indiumionnal adalékolt cink-oxid nanorészecskék előállítása és vizsgálata

A cink-oxid és az indiumionnal adalékolt cink-oxid nanorészecskék szerves közegű előállítását a 3.2.1. pontban leírtak szerint hajtottam végre.

4.1.1. A cink-oxid és az indiumionnal adalékolt cink-oxid nanorészecskék optikai tulajdonságai

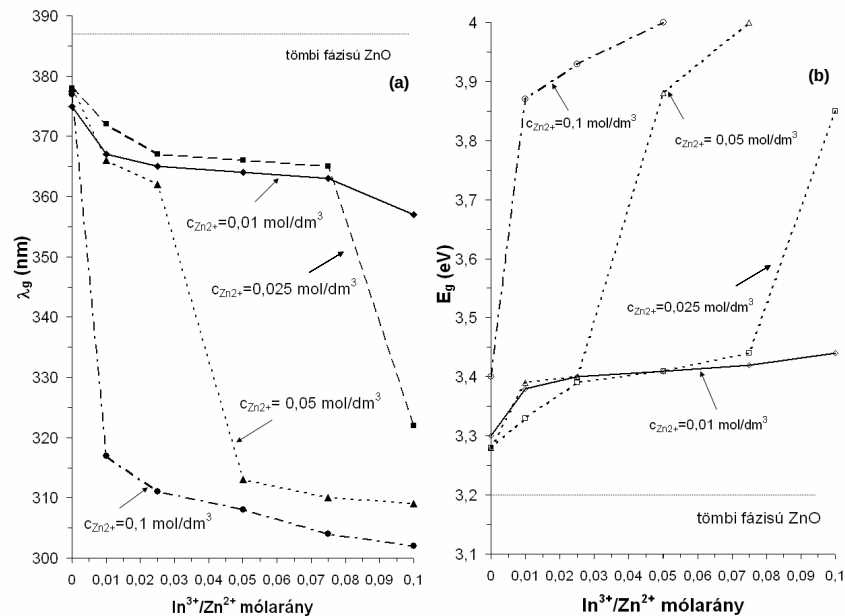
A ZnO nanorészecskék optikai tulajdonságainak szabályozását a cink-acetát koncentrációjának és az indiumionok mennyiségének változtatásával kívántam megvalósítani. A 9. a és b ábrákon a különböző cinkion koncentrációjú sorozatok abszorbancia spektrumai láthatók, melyeken azt kívánom bemutatni, hogy hogyan befolyásolja a cinkion koncentráció, illetve az $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ arány a minták optikai tulajdonságait. A spektrum sorozatokon jól látható, hogy az indiumionnal való adalékolás hatására a részecskék spektrumai kék eltolódást szenvedtek a ZnO spektrumához képest.



9.ábra A ZnO és az indiumionnal adalékolt ZnO részecskék abszorbancia spektrumai különböző cinkion koncentrációk esetén ($c_{\text{Zn}^{2+}} = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ (a), $c_{\text{Zn}^{2+}} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ (b))

Kis cinkion koncentrációnál ($0,01 \text{ mol/dm}^3$) az $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ arány növekedése nem idéz elő nagy mértékű spektrum eltolódást. Növelve a cinkion koncentrációját kezdetben csak a nagyobb

$\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ arányok esetén, majd a legnagyobb cinkion koncentrációnál ($0,1 \text{ mol/dm}^3$) már a legkisebb mennyiségű indiumion jelenlétének hatására is jelentős kék eltolódás következik be (9.b ábra). A spektrumok alakjának változása, illetve azok kék eltolódása egyrészt azzal magyarázható, hogy a ZnO kristályrácsába indiumionok épültek be, másrészt azzal, hogy a keletkezett primer részecskék mérete jelentősen lecsökkent a cinkion koncentráció, illetve az $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ arány növekedésével, mint ahogy ez a későbbiekben a TEM vizsgálatok eredményeinél látható. Ezt a kék eltolódást szemléltetik a 10.a,b ábrák is, amelyeken a spektrumokból extrapolációval meghatározott gerjesztési küszöb (λ_g) és gerjesztési küszöbenergia (E_g) értékek változását ábrázoltam az $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ arány függvényében különböző cinkion koncentrációk esetén. Megfigyelhető, hogy az egyes sorozatokon belül az $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ arány növekedésével nő a gerjesztési küszöbenergia, illetve adott $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ arány esetén a cinkion koncentráció növelése szintén a gerjesztési küszöbenergia növekedését idézi elő. Az általam referenciaként használt makrokristályos ZnO abszorbancia spektrumából meghatározott λ_g értéket tüntettem fel az ábrán a tömbi fázisú ZnO-ra jellemző adatként, amely $\lambda_g=387 \text{ nm}$, ami $E_g=3,20 \text{ eV}$ -nak felel meg.



10. ábra A gerjesztési küszöb (a) és a gerjesztési küszöbenergia (b) változása az $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ aránnyal különböző cinkion koncentrációk esetén

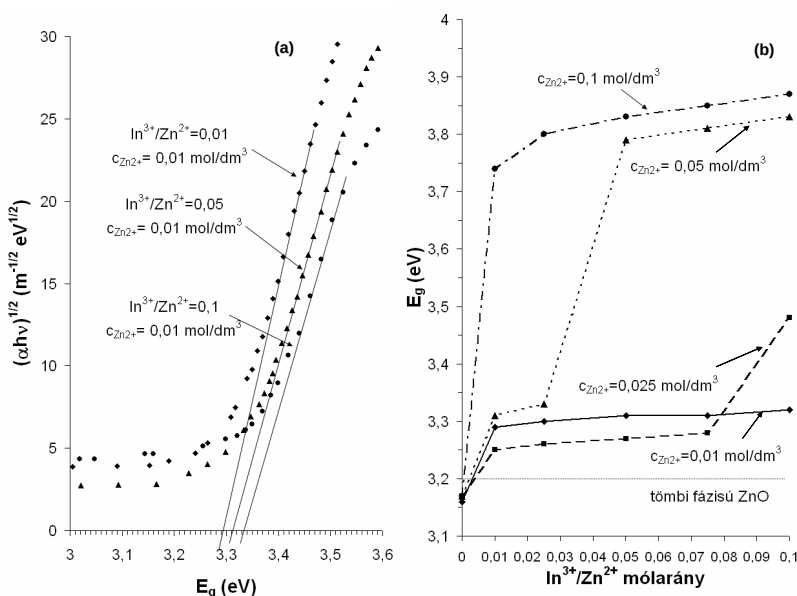
A gerjesztési küszöbenergia értékek abszorbancia spektrumból történő meghatározása más módszerrel is lehetséges. Ilyen módszer az ún. grafikus módszer [165], amely során az $(\alpha h\nu)^{1/2}$ értékeket ábrázoljuk az E_g függvényében. A 11.a ábrán a legkisebb cinkion koncentrációjú ($c_{\text{Zn}^{2+}}=0,01 \text{ mol/dm}^3$) sorozat három tagjának gerjesztési küszöbenergiájának

ezen módszerrel történő meghatározása látható. Az ábrázoláshoz szükséges α értékeket az [166] hivatkozás (5) egyenlete alapján határoztuk meg:

$$\alpha = \frac{2,303 \cdot \rho \cdot 10^3}{l \cdot c \cdot M} \cdot A, \quad (12)$$

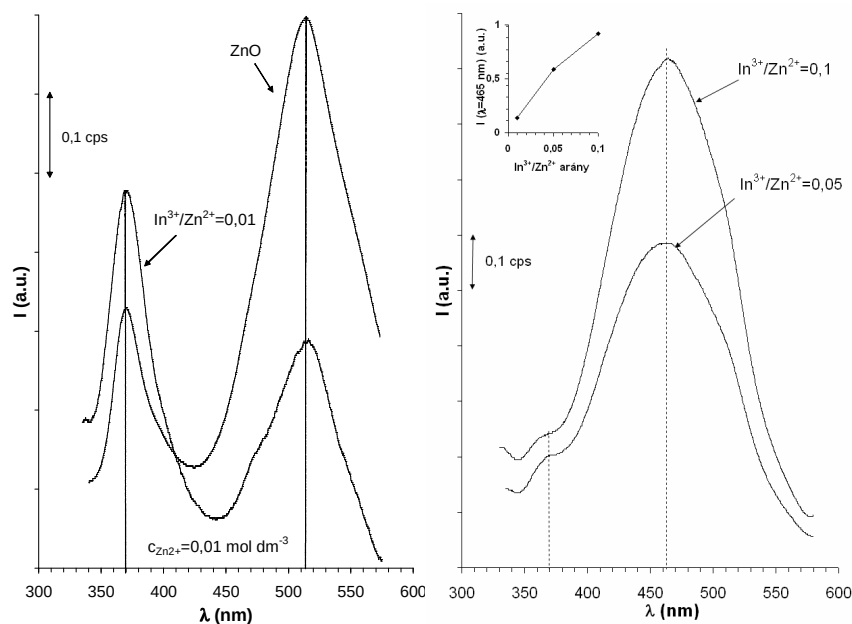
ahol α az adszorpciók együttható, ρ a sűrűség, l az optikai úthossz (1 cm), c a moláris koncentráció, M a móltömeg és A az abszorbancia.

A grafikus módszerrel meghatározott E_g értékek szintén a nagyobb energiák felé történő eltolódást mutatják (11.b ábra), amely az előzőekben az abszorbancia spektrumokból extrapolációval meghatározott adatokkal jó korrelációt mutat.



11. ábra Az indiumionnal adalékolt ZnO nanorészecskék gerjesztési küszöbenergiájának grafikus módszerrel történő meghatározása (a) és a gerjesztési küszöbenergia változása az $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ aránnyal különböző cinkion koncentrációk esetén

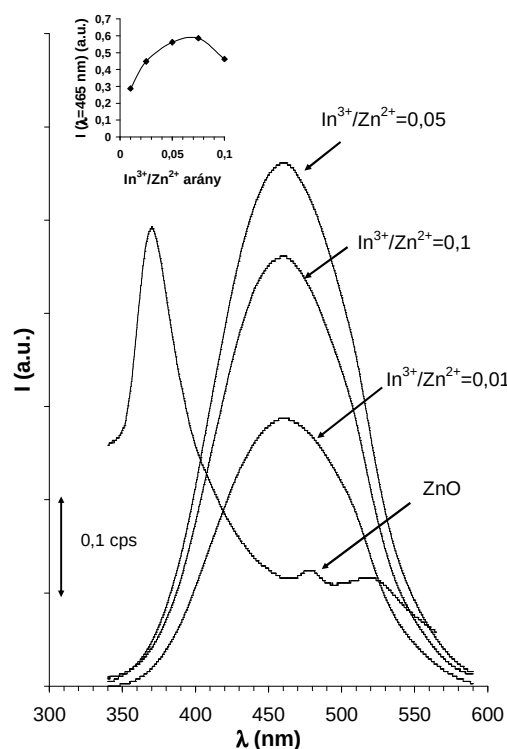
Vizsgáltam a cink-oxid és az indiumionokkal adalékolt ZnO részecskék fluoreszcenciájának koncentráció függését $\lambda_{\text{ex}}=300$ nm hullámhosszú gerjesztő fényt alkalmazva. A legkisebb cinkion koncentrációnál ($c_{\text{Zn}^{2+}}=0,01 \text{ mol/dm}^3$) a ZnO spektrumában az UV-tartományban 370 nm-nél az exciton emissziós, a zöld tartományban 510 nm-nél a látható emissziós csúcs jelenik meg (12. ábra). Ezen két emissziós sáv intenzitása az adalékolás hatására fokozatosan lecsökken, miközben egy új, szélesebb emissziós sáv jelenik meg 465 nm-es maximummal, melynek intenzitása nő az indiumion tartalommal.



12. ábra A ZnO és az indiumionnal adalékolt ZnO és nanorészecskék emissziós spektrumai ($\lambda_{\text{ex}}=300$ nm, $c_{\text{Zn}^{2+}}=0,01$ mol/dm³)

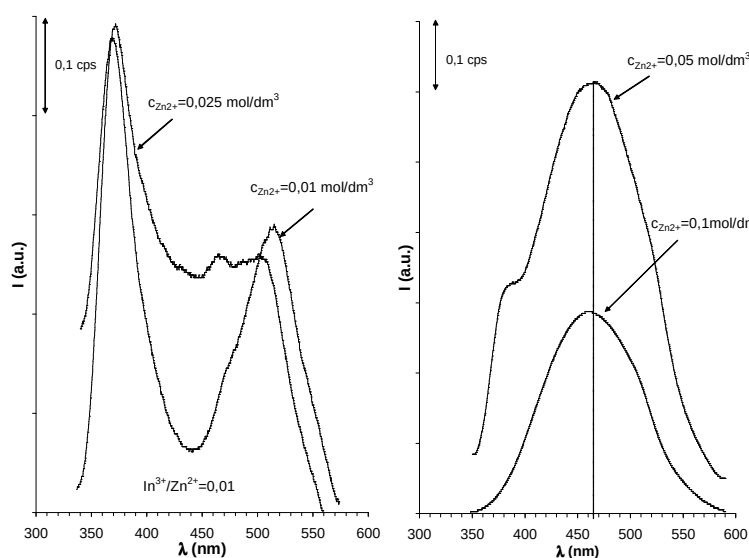
Ha tízszeresére növeljük a cinkion koncentrációját ($c_{\text{Zn}^{2+}}=0,1$ mol/dm³) (13. ábra), a ZnO emissziós spektrumában a jellemző két emissziós sáv (exciton és zöld emisszió) mellett 465 nm-nél egy új, kis intenzitású sáv is megjelenik. Ez a rácsközi cinkionok (Zn_i) megjelenésével magyarázható [98]. Ha ennél a nagyobb cinkion koncentrációnál indiumionokat építünk be a kristályrácsba, az exciton és a zöld emissziós sáv már a legkisebb indiumion tartalomnál eltűnik és egyetlen széles, 465 nm-es maximummal rendelkező emisszió jelenik meg, melynek intenzitása maximum jellegű görbe szerint változik az indiumion mennyiségével.

Az a tény, hogy a tiszta ZnO emissziós spektrumában is megtalálható a 465 nm-es látható emissziós sáv, arra enged következtetni, hogy az indiumionnal való adalékolás hatására megnő a rácsközi cinkionok száma a kristályrácsban, ami a sáv kialakulását, illetve intenzitásának növekedését okozza. Az exciton emisszió intenzitásának csökkenése a részecskék elektromos kettősrétegében található anionok (hidroxid-, acetát-, és kloridionok) jelenlétével magyarázható, amelyek elősegíthetik gerjesztés során kialakuló lyukak csapdázódását a részecskék felületén. Ha pedig ez a csapdázódási folyamat gyorsabban játszódik le, mint a lyukak és elektronok közvetlen rekombinációja, akkor az exciton emissziós csúcs intenzitása lecsökken [66,67].



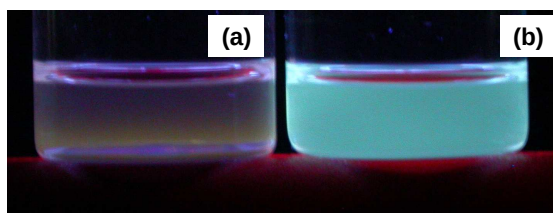
13. ábra A ZnO és az indiumionnal adalékolt ZnO nanorészecskék emissziós spektrumai ($\lambda_{\text{ex}}=300$ nm, $c_{\text{Zn}^{2+}}=0,1$ mol/dm³)

A 14. ábra azt hivatott szemléltetni, hogy hogyan változik meg az emissziós spektrum jellege azonos $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ arány ($\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}=0,01$) esetén, ha növeljük a cinkion koncentrációját. Látható, hogy kis cinkion koncentráció esetén a spektrumban megjelenik a cink-oxid exciton és látható emissziója. A cinkion koncentrációját növelve ez a két sáv fokozatosan eltűnik, miközben megjelenik az új emissziós sáv.



14. ábra Az indiumionnal adalékolt ZnO nanorészecskék emissziós spektrumai azonos $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ arány, de különböző cinkion koncentrációk esetén ($\lambda_{\text{ex}}=300$ nm, $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}=0,01$)

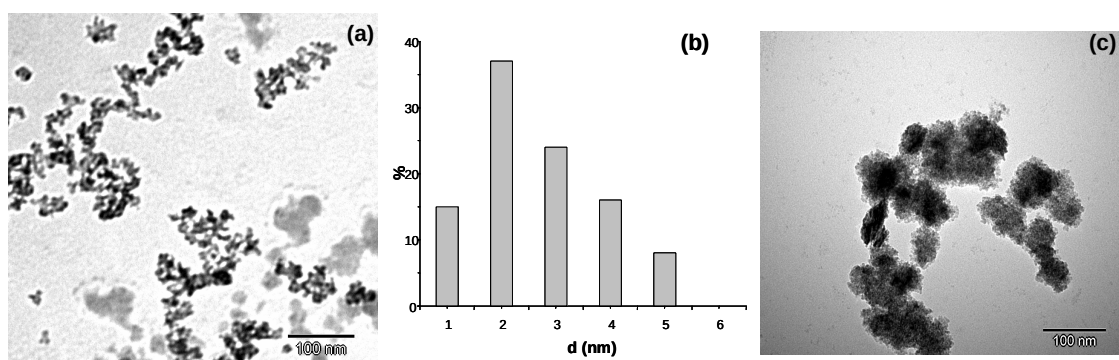
Ez a változás szabad szemmel is láthatóvá válik. Az 15. ábrán a legkisebb és a legnagyobb cinkion koncentrációhoz tartozó, $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}=0,01$ arányú minták emissziója látható UV-lámpával történő gerjesztés hatására.



15. ábra A különböző koncentrációjú, $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}=0,01$ arányban indiumionnal adalékolt ZnO nanorészecskék emissziója UV gerjesztés hatására ($c_{\text{Zn}^{2+}}=0,01 \text{ mol/dm}^3$ (a), $c_{\text{Zn}^{2+}}=0,1 \text{ mol/dm}^3$ (b), $\lambda_{\text{ex}}=364 \text{ nm}$)

4.1.2. A cink-oxid és az indiumionnal adalékolt cink-oxid nanorészecskék morfológiai és szerkezeti jellemzése

A 16.a és c ábrákon indiumionnal adalékolt ZnO nanorészecskék jellegzetes TEM képeit mutatom be. Megfigyelhető, hogy azonos $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ arányok, de különböző cinkion koncentráció esetén a képződő részecskék morfológiája eltérő. Kis prekursor koncentráció esetén (16.a ábra) 10-20 nm-es aggregátumok figyelhetők meg, amelyek közel 3-4 nm-es átlagos részecskeátmérővel rendelkező egyedi részecskékből állnak. Nagyobb prekursor koncentráció esetén ($c_{\text{Zn}^{2+}}=0,1 \text{ mol/dm}^3$) már a primer részecskeméret meghatározása nehézkessé válik, de jól látható, hogy a részecskék kb. 200 nm-es aggregátumokká állnak össze (16.b ábra).



16. ábra Az indiumionnal adalékolt ZnO részecskék ($\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}=0,01$, $c_{\text{Zn}^{2+}}=0,01 \text{ mol/dm}^3$) TEM felvétele (a), az abból meghatározott méreteloszlás (b) és az indiumionnal adalékolt ZnO részecskék ($\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}=0,01$, $c_{\text{Zn}^{2+}}=0,1 \text{ mol/dm}^3$) TEM felvétele (c)

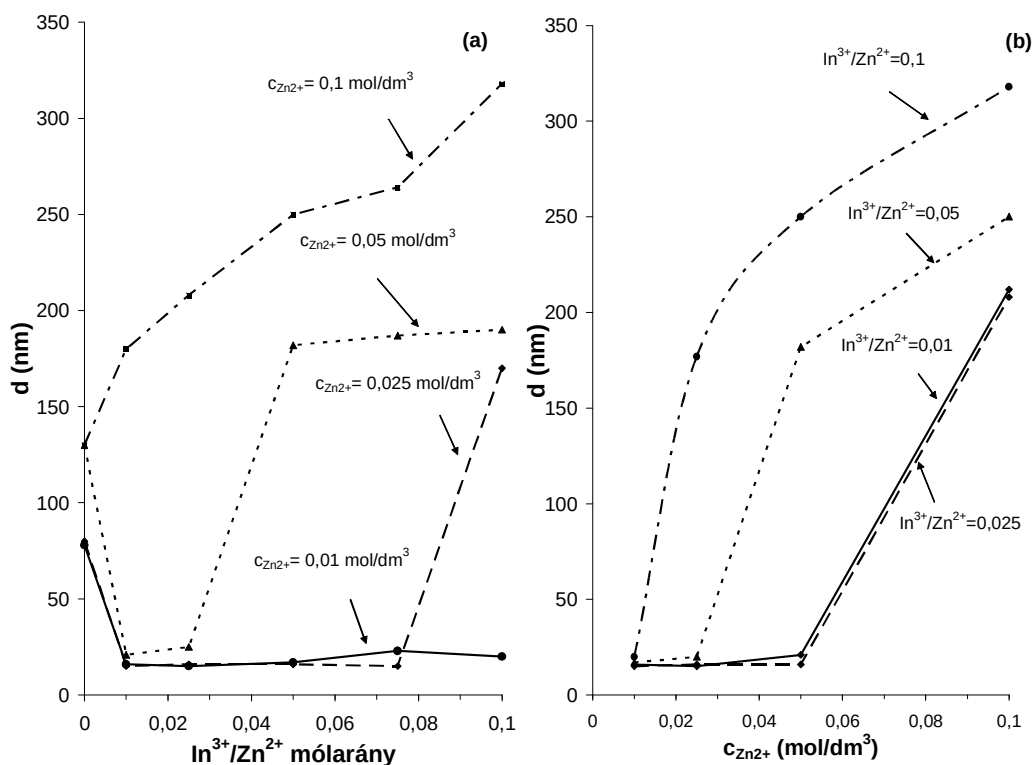
A TEM felvételekből meghatározott átlagos primer részecskeméreteket az 1. táblázatban foglaltam össze. Az adatokból kitűnik, hogy a primer részecskeméret adott prekursor

koncentráció esetén az $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ arány növekedésével az indiumionok stabilizáló hatása miatt csökken, továbbá ugyancsak csökken adott $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ arány esetén a cinkion koncentráció növekedésével.

1. táblázat A TEM felvételekből meghatározott átlagos primer részecskeméret

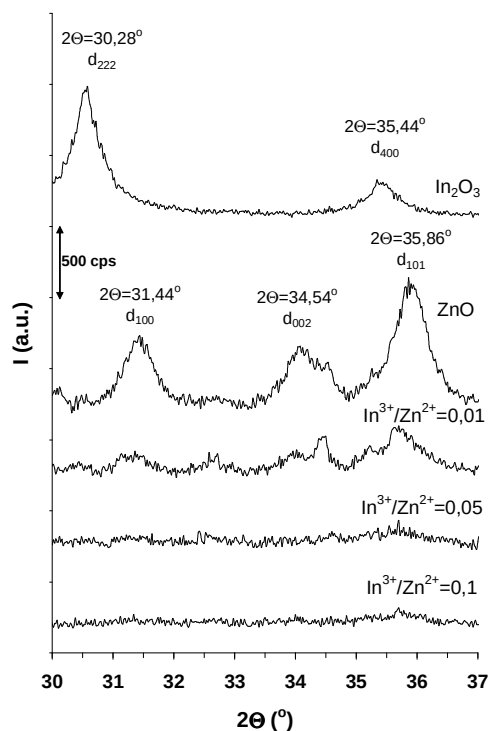
$C_{\text{Zn}^{2+}}$ (mol/dm ³)	$\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ arány	Primer részecskeméret (nm)
0,01	0	3,7±0,19
	0,01	3,4±0,15
	0,05	3,4±0,09
	0,1	3,3±0,21
0,025	0	3,6±0,13
	0,01	2,8±0,14
	0,05	2,4±0,19
	0,1	2,2±0,27
0,1	0	3,4±0,27
	0,01	2,3±0,12
	0,05	1,8±0,23
	0,1	1,5±0,13

A TEM felvételeken is látott aggregátumok méretét dinamikus fényszórás mérésekkel határoztam meg. A 17.a,b ábrákon a fényszórás méréssel meghatározott átlagos részecskeméreteket ábrázoltam az $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ arány, illetve a cinkionok koncentrációjának függvényében. Megfigyelhető, hogy a nagyobb koncentrációknál az $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ arány növekedésével nő az aggregátumok mérete. Ennek az a magyarázata, hogy kisebb prekursor koncentrációknál a keletkező gócok akadálytalanul tudnak növekedni, ami nagyobb primer részecskeméretet eredményez. Nagyobb prekursor koncentrációk esetén már olyan sok góc keletkezik, hogy azok gátolják egymás növekedését– ezáltal a részecskék primer mérete csökken-, és egymással kölcsönhatásba lépve aggregátumokká állnak össze.



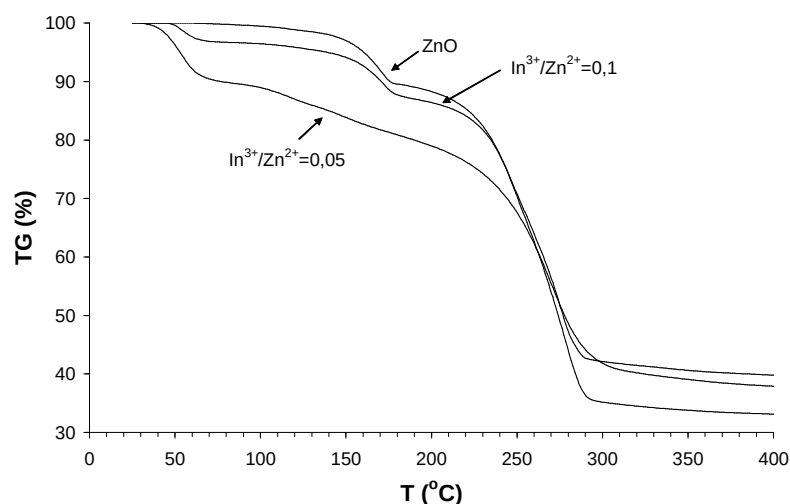
17. ábra Az aggregátumok méretének az $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ aránytól (a), illetve prekursor koncentrációtól (b) való függése

A szolok 50°C -on, levegőn történő beszárításával nyert porminták szerkezetének tanulmányozását röntgendiffrakciós vizsgálatokkal kezdtem. A 18. ábrán az In_2O_3 és a $c_{\text{Zn}^{2+}}=0.025 \text{ mol/dm}^3$ sorozathoz tartozó minták jellemző röntgendiffraktogramjai láthatók. Minden sorozat esetén elmondható, hogy a tiszta ZnO diffraktogramján megjelenik a wurtzit rácsszerkezetre jellemző három diffrakciós csúcs (d_{100} , d_{002} , d_{101}), amelyek intenzitása az indiumion tartalommal fokozatosan lecsökken, majd eltűnik. [167]. Ez azt jelenti, hogy nagyobb $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ arányok esetén a hexagonális rácsszerkezet már nem tud kialakulni az indiumionok rácsba történő beépülése miatt. Ugyanakkor az is megfigyelhető, hogy a nagyobb $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ arányoknál sem jelennek meg a köbös rácsszerkezetű In_2O_3 -ra jellemző reflexiók [168].



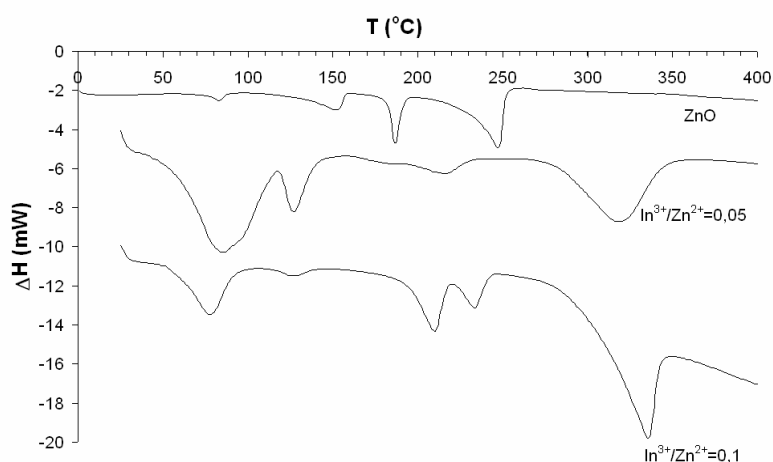
18. ábra Az In_2O_3 , a ZnO és indiumionnal adalékolt ZnO minták diffraktogramjai ($c_{\text{Zn}^{2+}}=0,025 \text{ mol/dm}^3$)

Vizsgáltam a $c_{\text{Zn}^{2+}}=0,1 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációsorozathoz tartozó beszárított minták termikus tulajdonságait. A 19.a ábrán a $c_{\text{Zn}^{2+}}=0,1 \text{ mol/dm}^3$ sorozat tagjainak jellemző bomlás görbéit mutatom be. Az adalékolatlan ZnO minta három lépésben bomlik: 60-120 °C-os, illetve 125-180 °C-os hőmérsékleti tartományban két lépésben távoznak el a felületen adszorbeálódott vízmolekulák, illetve a szerkezetileg kötött víz. A harmadik lépésben 180-290 °C-os tartományban a fiziszorbeált DMSO molekulák távoznak el a felületről, továbbá ebben tartományban következik be a felületen adszorbeálódott acetátionok bomlása is. A minta a tömegállandóságot 290 °C-on éri el. Az $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}=0,05$ arányú minta esetén a minta négy lépésben bomlik. 35-90 °C-ig, illetve 90-132 °C-ig a felületen, illetve a szerkezetileg kötött vízmolekulák távoznak el, ezt követi a DMSO molekulák deszorpciója (132-190 °C), illetve az acetátionok bomlása (190-330 °C). A legnagyobb indiumion tartalmú minta ($\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}=0,1$) az előző mintához hasonlóan bomlik. A 2. táblázatban a minták jellemző bomlási hőmérsékleti tartományait, illetve az ezekhez tartozó tömegveszteségeket foglaltam össze.



19.a ábra A ZnO és adalékolt ZnO minták TG görbéi ($c_{\text{Zn}^{2+}} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$)

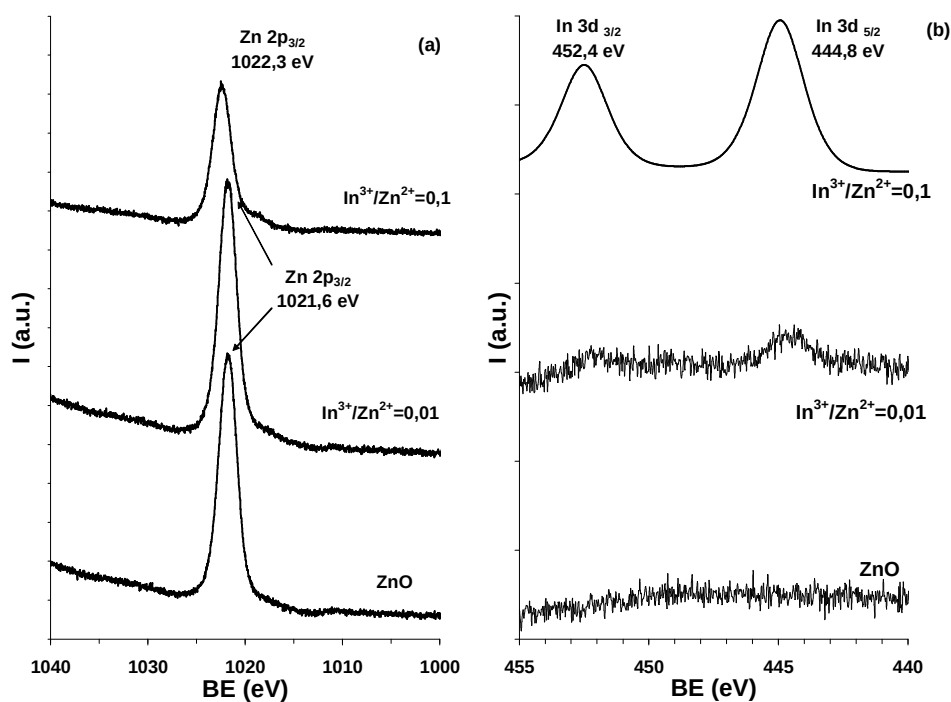
A termogravimetriás méréseknél már megismert minták termikus tulajdonágait differenciális pásztázó kalorimetriás mérésekkel is tanulmányoztam (19.b ábra). A ZnO minta DSC görbéjén 4 endoterm csúcs figyelhető meg. A 83 °C-nál, illetve 152 °C-nál található csúcsok az adszorbeált és a szerkezetileg kötött vízmolekulák, a 187 °C-nál, illetve 247 °C-nél megjelenő csúcsok pedig a DMSO molekulák, illetve az acetátionok eltávozásához rendelhetők. Az $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}=0,05$ arányú minta DSC görbéjén az előzőekben említett négy jellemző csúcs mellett, egy új endoterm csúcs jelenik meg 320 °C-nál, amely a cinkit rácsszerkezet kialakulására jellemző. Az $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}=0,1$ arányú minta esetén a hexagonális kristályszerkezet kialakulása már 15 °C-kal magasabb hőmérsékletre tolódik. A DSC csúcsok maximum helyeit és a hozzájuk tartozó fajlagos entalpiaértékek szintén a 2. táblázatban foglaltam össze.



19.b ábra A ZnO és adalékolt ZnO minták DSC görbéi ($c_{\text{Zn}^{2+}} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$)

2. táblázat A ZnO és az indiumionnal adalékolt ZnO minták termoanalitikai vizsgálatainak eredményei ($c_{\text{Zn}^{2+}}=0,1 \text{ mol/dm}^3$)

$\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ arány	TG hőmérsékleti tartományok ($^{\circ}\text{C}$)	Tömegvesztés (%)	DSC csúcs maximum helyek ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH (mJ mg^{-1})
0	60-125	1,5	83	-15,12
	125-180	19	152	-68,03
	180-290	37,7	187	-58,62
			247	-208,67
0,05	35-90	10,5	87	-249,53
	90-132	3,5	128	-37,59
	132-190	5,3	186	-1,01
	190-330	40,7	218	-17,79
			320	-183,95
0,1	40-85	3	79	-77,30
	85-193	11	126	-8,32
	193-255	20	210	-50,21
	255-350	31	234	-22,04
			335	-162,13

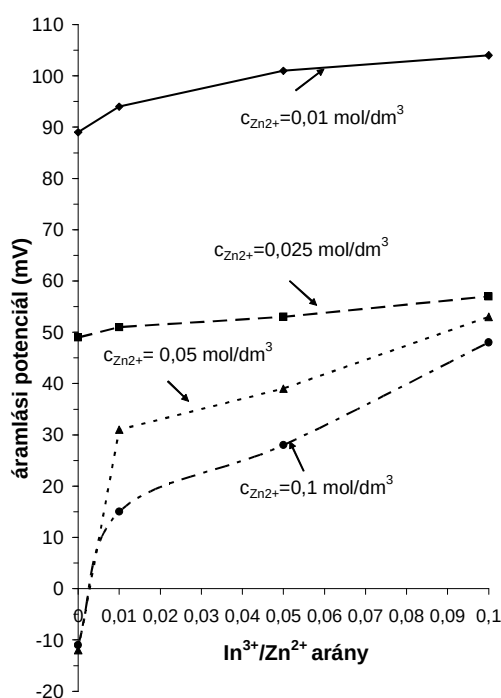


20. ábra A ZnO és adalékolt ZnO minták Zn2p (a) és In 3d (b) röntgen-fotoelektron spektrumai ($c_{\text{Zn}^{2+}}=0,1 \text{ mol/dm}^3$)

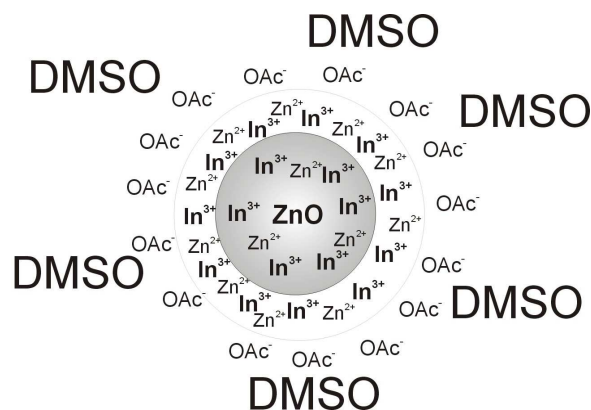
Néhány mintát XPS analízisnek vetettem alá, hogy a részecskék felületi összetételéről információhoz jussak. A 20.a ábra a különböző indiumion tartalmú ZnO minták Zn 2p_{3/2} elektronjainak röntgen-fotoelektron spektrumait szemlélteti. A Zn 2p_{3/2} csúcs 1021,6 eV-nál jelenik meg a tiszta ZnO, illetve az $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}=0,01$ arányú minták esetén, amely a hexagonális rácsszerkezetben levő cinkionokra jellemző kötési energiaérték [41,169]. A $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}=0,1$

arányú mintánál a csúcs eltolódik és magasabb kötési energia értéknél (1022,3 eV) jelenik meg. Az eltolódás oka a cinkionok megváltozott kémiai környezetével magyarázható. Ugyanis ilyen indiumion tartalom esetén, mint ahogy az XRD vizsgálatok is kimutatták, már nem alakul ki a cinkit rácsszerkezet az indiumionok rácsba történő beépülése miatt. A 20.b ábrán a minták In 3d spektrumait mutatom be. Megfigyelhető, hogy In 3d csúcsok intenzitása nő a minták indiumion tartalmával. Ezen eredmények alapján megállapítható, hogy a részecskék felületén cink-, és indiumionok együttesen vannak jelen.

Az áramlási potenciál mérések eredményei alátámasztják azt a feltételezést, hogy az indiumionok feldúsulnak a részecskék felületén (21. ábra). Kis prekursor koncentrációk esetén ($c_{Zn^{2+}}=0,01, 0,025 \text{ mol/dm}^3$) a ZnO részecskék áramlási potenciálja pozitív a felületen adszorbeálódott cinkionok miatt, míg nagyobb prekursor koncentrációk esetén negatív a nagy mennyiségű acetácionok felületi adszorpciója miatt. Mindegyik sorozat esetén igaz, hogy az áramlási potenciál értékek növekednek az In^{3+}/Zn^{2+} aránnyal. Ez azt bizonyítja, hogy az indiumionok adszorbeálódnak a részecskék elektromos kettősrétegében. A részecskék fotolumineszcenciás, XPS és áramlási potenciál vizsgálatai alapján javasolt szerkezete a 21.b ábrán látható.



21.a ábra A ZnO és az indiumionnal adalékolt ZnO nanorészecskék áramlási potenciál értékeinek az In^{3+}/Zn^{2+} aránytól való függése



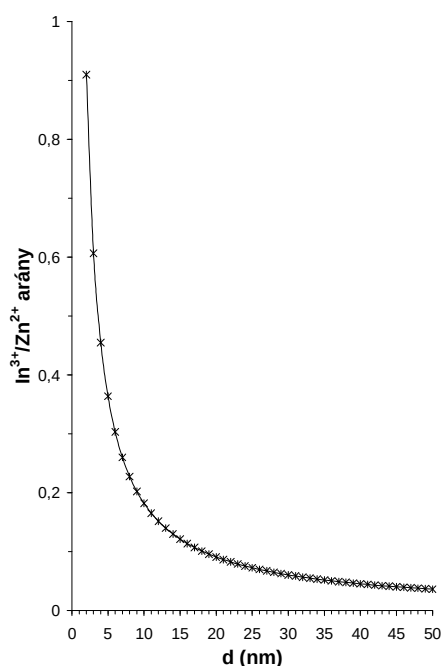
21.b ábra Az indiumionnal adalékolt ZnO nanorészecskék javasolt szerkezete

Elvégeztem egy elméleti számítást, hogy lehetséges-e egy ZnO mag-indiumion héj szerkezet kialakulása. A (13) egyenlet segítségével kiszámolható, hogy adott ZnO magátmérőnél milyen $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ arány esetén alakul ki a részecskék felületén egy indiumion héj.

$$\frac{\text{In}^{3+}}{\text{Zn}^{2+}} = \frac{A_p \cdot M}{r_{\text{In}^{3+}} \cdot V_p \cdot \rho \cdot N_A}, \quad (13)$$

ahol A_p a részecske felülete, V_p a részecske térfogata, $r_{\text{In}^{3+}}$ az indiumion sugara, M a móltömeg, ρ a sűrűség és N_A az Avogadro-szám.

Az elméleti számítások alapján, 3-4 nm primer részecskemérethez 0,3-0,4 $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ arány tartozik (22. ábra). Ami azt jelenti, hogy az általam előállított minták esetén nem alakulhat ki egy összefüggő indiumion héj.



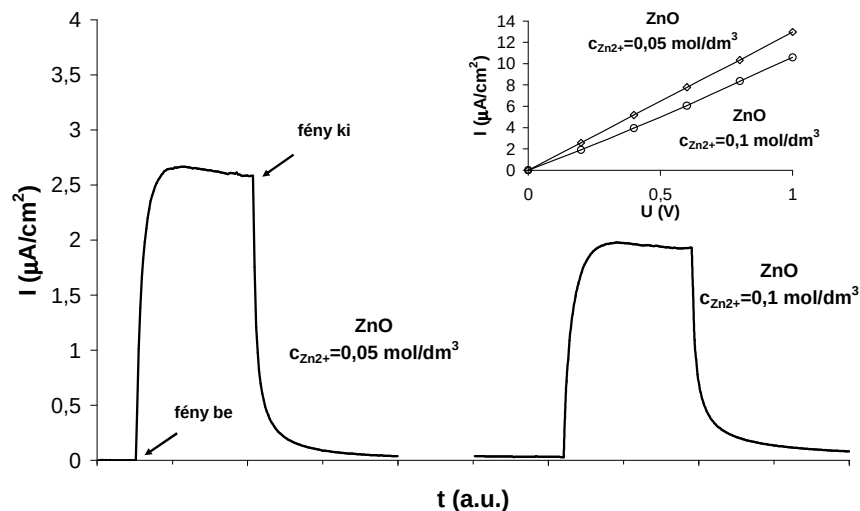
22. ábra A (13) egyenlet szerinti modellszámítás eredménye

4.1.3. A cink-oxid és az indiumionnal adalékolt cink-oxid nanorészecskék fénylektromos tulajdonságainak vizsgálata

Féűelektródok felületén amperometriás méréseket végeztem a 0,05, illetve a 0,1 mol/dm³ cinkion koncentrációjú sorozatok kalcinált (350 °C/1h) ZnO tagjaival. A kalcinálás után ZnO részecskék primer méretét az XRD mérések eredményeiből a Scherrer-egyenlettel (11) határoztam meg. A 0,05 mol/dm³ koncentrációjú sorozathoz tartozó ZnO mintában 23,3 nm, míg a 0,1 mol/dm³ koncentrációjú sorozatból származó ZnO mintában 31,1 nm a krisztallitok mérete.

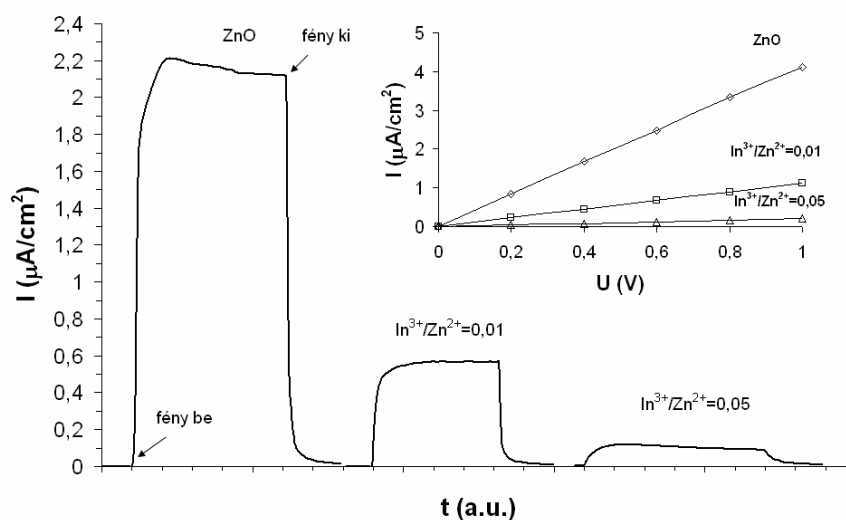
Az elektródokon a minták a felületi koncentrációja $2,57 \pm 0,2$ mg/cm² volt. A „sötétáram” felvétele után az elektródot xenon-higanygőz lámpával világítottam be. Bevilágítás hatására töltéshordozók keletkeztek, melyek az elektródok közé kapcsolt feszültség hatására elmozdultak, így az áramkörben azonnal μ A-es nagyságrendű áramerősségű áram indult meg, amely a néhány másodperc eltelte után telítési értéket ért el. A 23. ábrán a ZnO minták bevilágítása során az áramkörben meginduló fotoáram áramerősségét ábrázoltam 0,2 V feszültség alkalmazása mellett. A kisebb prekursor koncentrációhoz tartozó ZnO minta nagyobb jelet ($I=2,59 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) adott, mint a nagyobb koncentráció sorozathoz tartozó minta ($I=1,93 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Ha a bevilágítást megszüntettem, a mért jel azonnal csökkenni kezdett, majd visszatért az alapvonalra. Mindezen eredményekből arra következtettem, hogy a részecskeméret fontos szerepet játszik mért fotoáram nagyságának kialakításában: a kisebb primer részecskemérettel rendelkező ZnO minta ugyanis közel 40 %-kal nagyobb áramot „termelt”, mint a nagyobb részecskemérettel rendelkező minta. Ennek az a magyarázata, hogy a kisebb részecskeméretű részecskék nagyobb fajlagos felülettel rendelkeznek, melyről nagyobb mennyiségű elektron tud kijutni a külső áramkörbe azonos gerjesztés hatására. A 23. beillesztett ábrán a két ZnO minták áramerősség-feszültség (I-V) mutatom be különböző feszültségek alkalmazása mellett. Megfigyelhető, hogy az elektródokra kapcsolt feszültségek növelésével az áramerősség közel lineárisan változik, azaz minták viselkedése ohmikus.

Vizsgáltam az indiumionnal való adagolás fénylektromos tulajdonágra gyakorolt hatását (24. ábra). Ehhez a kísérlethez a $c_{\text{Zn}^{2+}}=0,1$ mol/dm³ sorozat kalcinált (600 °C/1h) tagjait használtam fel. A minták felületi koncentrációja minden esetben $3 \pm 0,1$ mg/cm² (rétegvastagság kb. $55 \pm 1,8 \mu\text{m}$).



23. ábra A különböző ZnO minták bevilágításának hatására generálódott fotoáram áramerőssége ($c_{\text{Zn}^{2+}}=0,05, 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $U=0,2 \text{ V}$), és a minták I-V karakterisztikái (beillesztett ábra)

Ahogy a 24. ábrán is látható, az indiumion koncentrációjának növekedésével csökkent a bevilágítás és a feszültségkülönbség hatására meginduló áram áramerőssége. Az adalékoltatlan ZnO esetén $2,12 \mu\text{A/cm}^2$, az $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}=0,01$ arányú minta esetén már csak $0,57 \mu\text{A/cm}^2$, míg $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}=0,05$ jelű minta esetén $0,09 \mu\text{A/cm}^2$ volt az áramerősség. Ennek magyarázata, egyrészt lehet a részecskék megnövekedett gerjesztési küszöbenergiája, másrészt a töltéshordozók csapdázódása, rekombinációjuk gátlása. A 600°C -on kalcinált minták áramerősség-feszültség karakterisztikája szintén lineáris, azaz minták ohmikus viselkedést mutatnak (24. ábra, beillesztés).



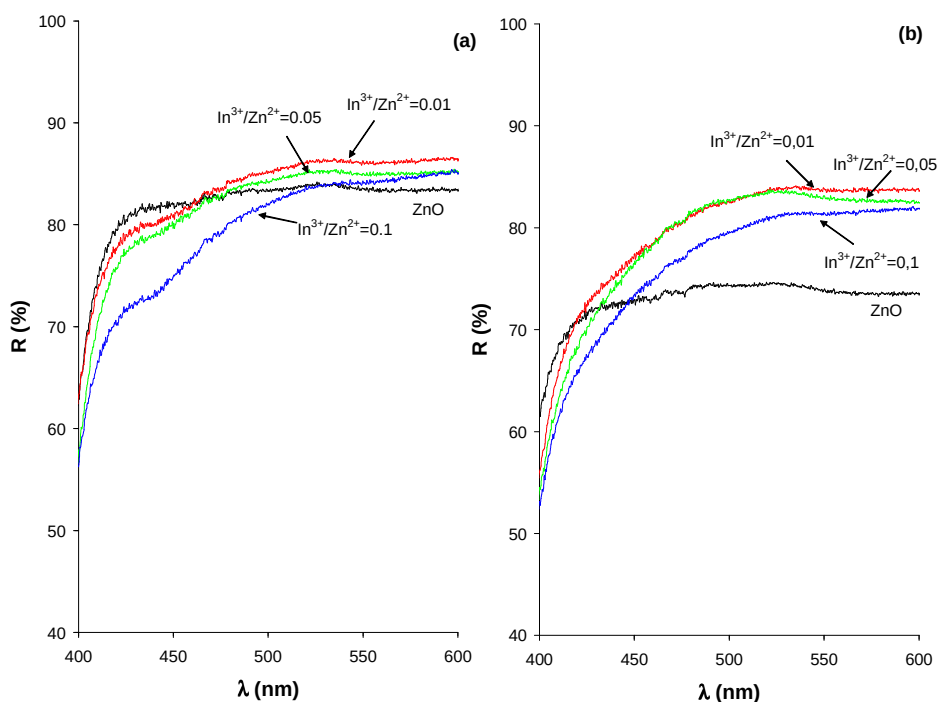
24. ábra Az indiumionnal adalékolt ZnO minták bevilágításának hatására generálódott fotoáram ($c_{\text{Zn}^{2+}}= 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $U=0,5 \text{ V}$), és minták I-V karakterisztikái (beillesztett ábra)

4.2 Hidrotermális módszerrel előállított különböző morfológiájú cink-oxid és indiumionnal adalékolt cink-oxid részecskék jellemzése

A különböző morfológiájú cink-oxid és indiumionnal adalékolt cink-oxid részecskék előállítását a 3.2.2. pontban leírtak szerint valósítottam meg.

4.2.1. A különböző morfológiájú cink-oxid és indiumionnal adalékolt cink-oxid részecskék optikai tulajdonságai

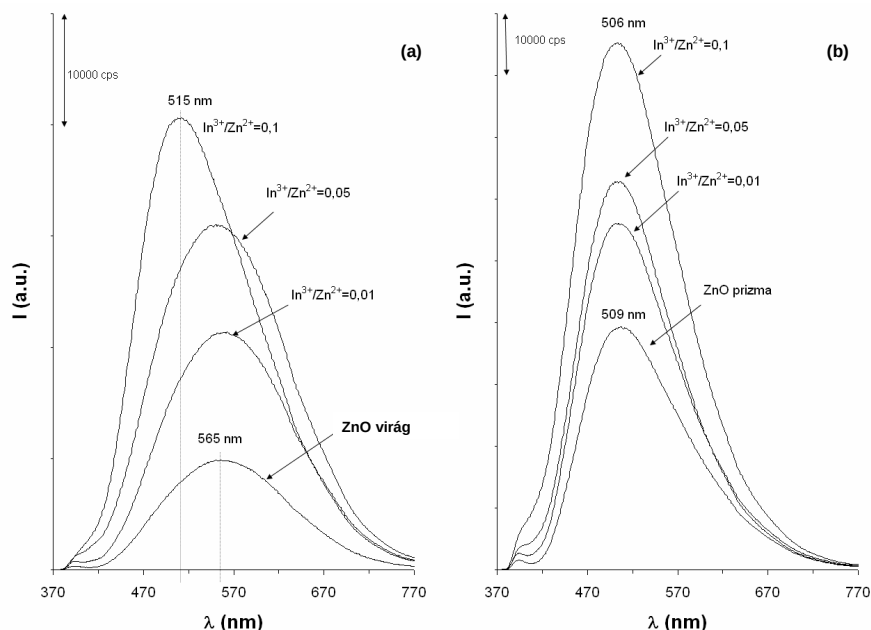
A 25. ábrán a ZnO és az indiumionnal adalékolt virág (a), illetve prizma (b) alakú részecskék UV-diffúz reflexiós spektrumai láthatók. Mindkét spektrum sorozaton megfigyelhető, hogy az indiumionnal adalékolt részecskék spektrumai vörös eltolódást szenvednek a ZnO spektrumához képest. Ez az eltolódás az indiumion tartalom növekedésével egyre jelentősebb. A spektrumokból extrapolációs módszerrel meghatároztam a részecskék gerjesztési küszöb értékeit, illetve a gerjesztés küszöbenergiáját, amely értékeket a 3. táblázatban foglaltam össze. Az adatokból kitűnik, hogy az indiumion tartalom növelésével nő a gerjesztési küszöb, illetve csökken a gerjesztés küszöbenergia. A csökkenés magyarázata az, hogy az indiumionok beépülésével egy új donor energianívó jelent meg a ZnO vegyérték sávjában.



25. ábra A ZnO és az indiumionnal adalékolt ZnO virág (a) és prizma alakú (b) részecskék diffúz reflexiós spektrumai

3. táblázat A különböző morfológiájú részecskék λ_g és E_g értékei

$\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ arány	Virág alakú részecskék		Prizma alakú részecskék	
	λ_g (nm)	E_g (eV)	λ_g (nm)	E_g (eV)
0	412	3,01	410	3,02
0,01	493	2,52	494	2,51
0,05	495	2,51	499	2,48
0,1	503	2,46	504	2,46



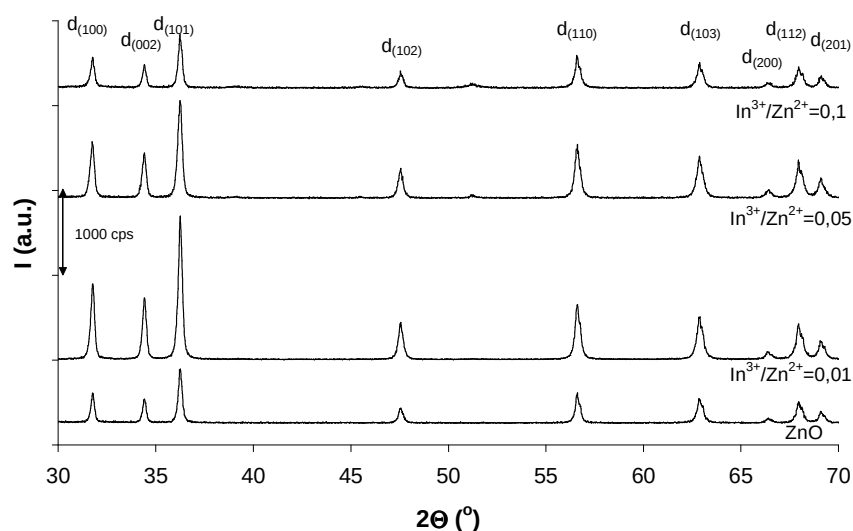
26. ábra A ZnO és az indiumionnal adalékolt ZnO virág (a) és prizma alakú (b) részecskék emissziós spektrumai ($\lambda_{\text{ex}}=350$ nm)

Vizsgáltam a minták emissziós sajátosságait 350 nm-es gerjesztési hullámhossz alkalmazása mellett. A 26. ábrán a virág (a) és a prizma alakú (b) részecskékhez tartozó emissziós spektrumokat mutatom be. A virág alakú részecskék esetén a ZnO minta emissziós spektrumában egy 565 nm-es maximummal rendelkező, zöld-sárga emissziós csúcs jelenik meg. Ez a csúcs az indiumion tartalom növelésével fokozatosan a kisebb hullámhosszak felé tolódik el, miközben intenzitása fokozatosan növekszik. A legnagyobb indiumion tartalmú minta ($\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}=0,1$ arány) esetén ez a csúcs már a zöld tartományban, 515 nm-es maximummal jelentkezik. Mind a zöld-sárga, mind pedig a zöld tartományban megjelenő csúcsok az elektronoknak a vezetési sávból az oxigén hiány (V_o^+) energiaszintjére történő átmenetéből származó emissziók [69]. A prizma alakú részecskéknél szintén megfigyelhető, de jóval kisebb mértékű az emissziós spektrumok kisebb hullámhosszak felé való eltolódása: a ZnO emissziós maximuma a zöld tartományban 509 nm-nél, míg az indiumion $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}=0,1$ arányban tartalmazó ZnO mintáé szintén még a zöld tartományban, 506 nm-nél

jelenik meg. Az indiumion tartalom növelésével emisszió intenzitásában itt is jelentős növekedés figyelhető meg a ZnO emissziójának intenzitásához képest. A látható emisszió intenzitásának növekedése a V_o^+ hibahelyek számának növekedésével, míg az eltolódás a hibahelyek eltérő kémiai környezetével magyarázható. Ha összehasonlítjuk a virág és a prizma alakú részecskék emissziós spektrumait, látható, hogy a különböző morfológiájú minták emissziós sávjai más hullámhossz értékeknél jelennek meg, illetve az emisszió intenzitása is más: a prizma alakú részecskék emissziójának intenzitása kb. háromszorosa a virág alakú részecskék emisszió intenzitásának. Ennek az lehet az oka, hogy a különböző morfológiák esetén eltérő a V_o^+ hibahelyek kémiai környezete, illetve a prizma alakú részecskék kristályrácsában több V_o^+ hibahely alakulhatott ki.

4.2.2. A különböző morfológiájú cink-oxid és indiumionnal adalékolt cink-oxid részecskék szerkezeti és morfológiai tulajdonságai

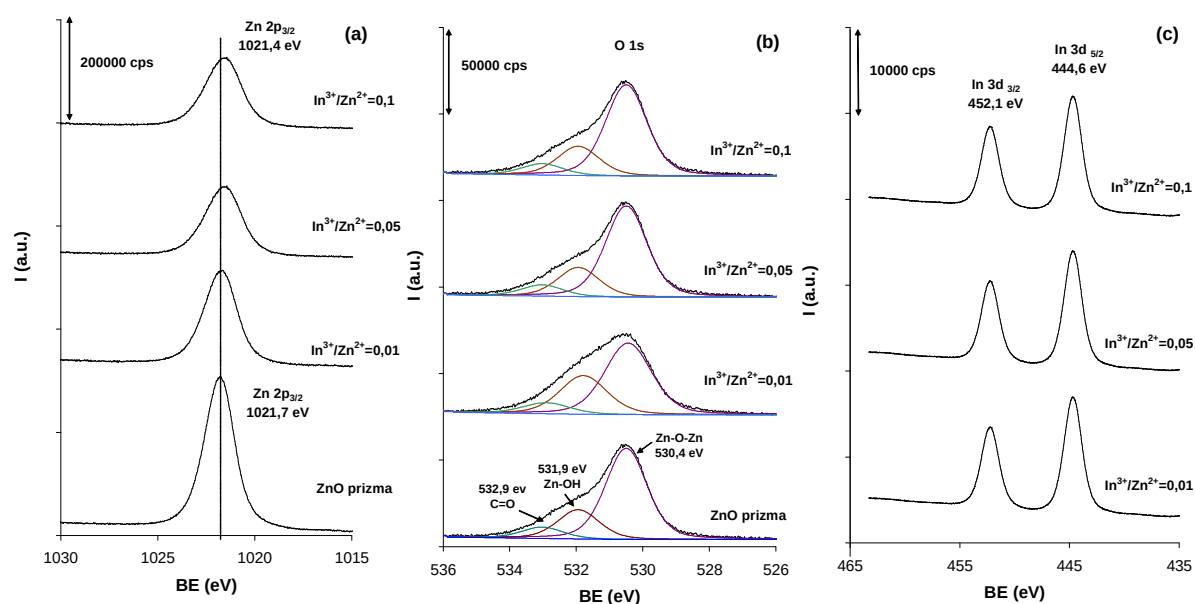
A virág és a prizma alakú minták röntgendiffrakciós vizsgálatoknak vetettem alá. Mind a virág, mind pedig a prizma alakú sorozat röntgendiffraktogramján a hexagonális rácsszerkezetre jellemző reflexiók jelennek meg [167]. A virág alakú sorozat röntgendiffraktogramjait a 27. ábrán mutatom be.



27. ábra A virág alakú sorozat tagjainak röntgendiffraktogramjai

A minták felületi összetételét XPS vizsgálatokkal jellemeztem. A 28. ábrákon a prizma alakú sorozathoz tartozó minták Zn 2p_{3/2}, O 1s és In 3d röntgen-fotoelektron spektrumai láthatók. A Zn 2p_{3/2} csúcs 1021,7 eV-nál, azaz a hexagonális rácsszerkezetű ZnO-ban levő cink ionokra jellemző értéknél jelenik meg [41,169]. Az indiumion tartalom növekedésével ez az érték

kisebbségi kötési energiáknál jelenik meg. A prizma alakú sorozat esetén 1021,7 eV-ról 1021,4 eV-ra, míg a virág alakú sorozat esetén 1021,7 eV-ról 1021,2 eV-ra való eltolódás figyelhető meg. Ez az eltolódás a cinkionok megváltozott kémiai környezetére utal, mely az indiumionnal történő adalékolás következménye. A nagyfelbontású O 1s spektrumokon egy kiszélesedő csúcs figyelhető meg, melyet 3 csúcsra lehet felosztani. Az 530,4 eV-nál a ZnO-ban levő Zn-O-Zn kötésére jellemző, az 531,9 eV-nál a Zn-OH kötésre, míg 532,9 eV-nál megjelenő csúcs a karboxilcsoportok C=O kötésére jellemző [169]. A Zn-OH kötés a ZnO felületén kialakuló hidroxilcsoportoktól, míg a karboxilcsoportok a felületen adszorbeálódott hisztidin molekuláktól származik [44]. Az In 3d_{5/2} csúcs 444,6 eV-nál, míg az In 3d_{3/2} csúcs 452,1 eV-nál jelenik meg, amely az indiumionok felületi jelenlétére utal. Az XPS vizsgálatokból meghatározható a részecskék felületén kialakult In³⁺/Zn²⁺ arány, mely értékeket a 4. táblázatban foglaltam össze. Látható, hogy ezek az arányok jelentősen eltérnek az elméleti In³⁺/Zn²⁺ aránytól. Mindebből arra lehet következtetni, hogy az indiumionok feldúsulnak a részecskék felületén. Továbbá megfigyelhető, hogy ez a feldúsulás a prizma alakú sorozat tagjainál a jelentősebb.

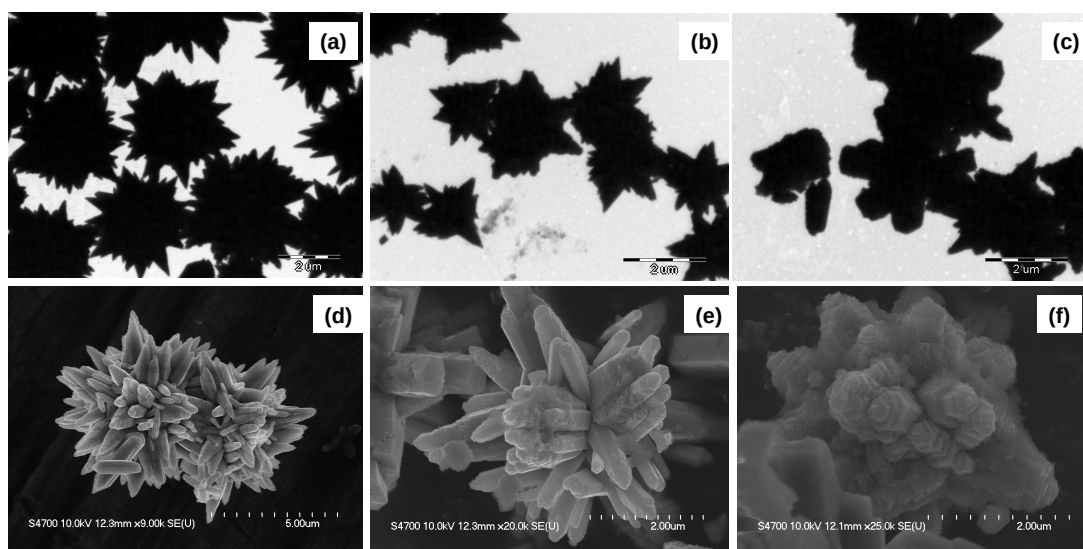


28. ábra A prizma alakú ZnO és az indiumionnal adalékolt ZnO minták Zn 2p_{3/2} (a), az O 1s (b) és az In 3d (c) röntgen-fotoelektron spektrumai

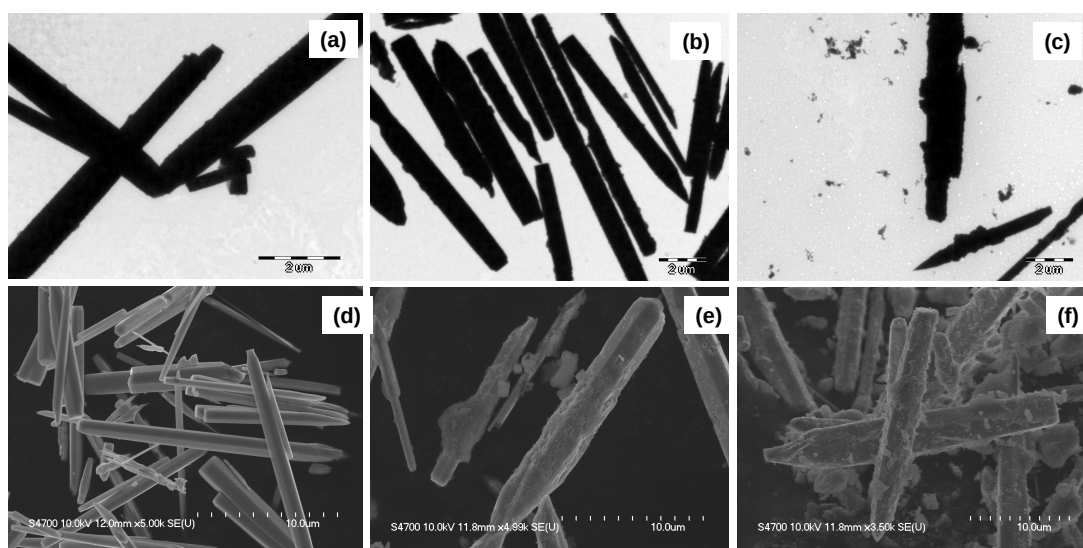
4. táblázat Az XPS mérésekből meghatározott felületi In³⁺/Zn²⁺ arányok

In ³⁺ /Zn ²⁺ arány	Felületi In ³⁺ /Zn ²⁺ arányok	
	Virág alakú részecskék	Prizma alakú részecskék
0,01	0,12	0,16
0,05	0,28	0,47
0,1	0,83	1,28

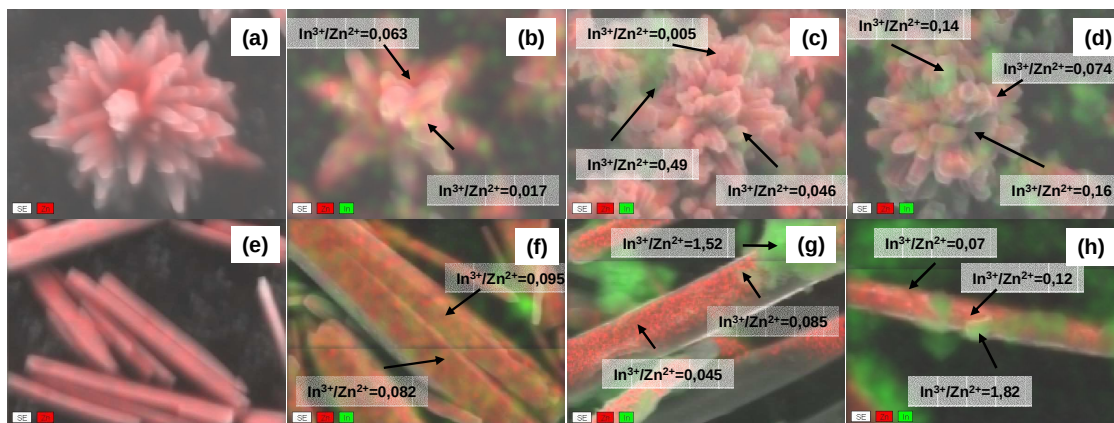
A részecskék morfológiáját transzmissziós és pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam. A vizsgálatot során megállapítottam, hogy kard alakú „szirmokból” felépülő, kb. 5 μm átmérőjű virág alakú (29. ábrák), illetve 10-12 μm átlagos hosszúságú és kb. 1 μm átlagos átmérőjű prizma alakú (30. ábrák) részecskék keletkeztek a szintézisek során. A felvételeken jól látható, hogy mindkét sorozat esetén az eredeti alak torzul, és részecskék felülete kibolyhosodik, ahogy az indiumion tartalom nő.



29. ábra A virág alakú ZnO (a,d), az $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}=0,05$ arányú (b,e), az $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}=0,1$ arányú (c,f) indiumionnal adalékolt ZnO minták TEM és SEM felvételei

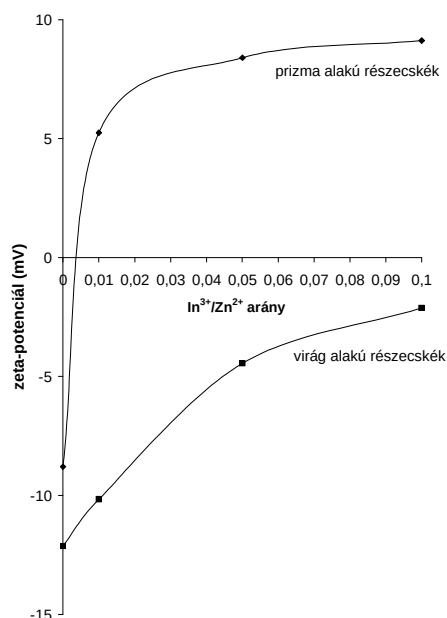


30. ábra A prizma alakú ZnO (a,d), az $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}=0,05$ arányú (b,e), az $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}=0,1$ arányú (c,f) indiumionnal adalékolt ZnO minták TEM és SEM felvételei



31. ábra A virág alakú ZnO (a), az $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}=0,01$ arányú (b), az $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}=0,05$ arányú (c) $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}=0,1$ arányú (d) indiumionnal adalékolt ZnO, és a prizma alakú ZnO (e), az $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}=0,01$ arányú (f), az $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}=0,05$ arányú (g), az $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}=0,1$ arányú (h) indiumionnal adalékolt ZnO minták EDX grafikus elemösszetétel felvételei

A 31. ábrákon a virág és a prizma alakú sorozatok EDX grafikus elemösszetétel felvételei (mapping) felvételei láthatók. A képeken jól látható, hogy a cinkionok és az indiumionok együttesen vannak jelen. Mindkét sorozat tagjainál megfigyelhető, hogy az indiumionok főleg a bolyhocskákból dúsulnak fel lokálisan, azaz eloszlásuk nem homogén. Az eloszlás inhomogenitásának magyarázata lehet az indiumionoknak a kristályok felületén kialakuló hibahelyeken történő specifikus adszorpciója.

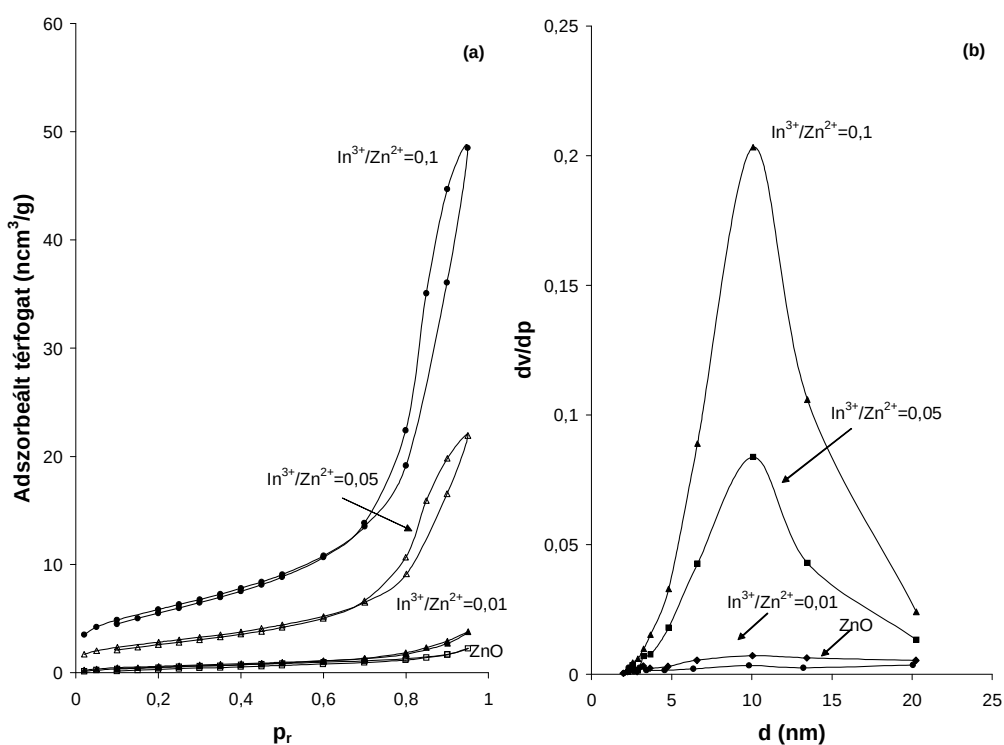


32. ábra A virág és prizma alakú sorozathoz tartozó részecskék zeta-potenciál értékei

A zeta-potenciál meghatározások eredményei szintén az indiumionok felületi feldúsulását támasztják alá (32. ábra). A virág alakú részecskék esetén az indiumionok elektromos kettősrétegében való specifikus adszorpciója miatt indiumion tartalommal nő

részecskék zeta-potenciálja, ám még a legnagyobb indiumion tartalom esetén is ez az érték negatív. Ezzel ellentétben a prizma alakú sorozatban már a legkisebb indiumion tartalmú minta ($\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}=0,01$) esetén is pozitív a detektált zeta-potenciál érték, ami azt jelenti, hogy az indiumionok specifikus adszorpciójuknak köszönhetően áttöltötték a részecskék felületét. Az eredmények összhangban vannak az XPS vizsgálatok eredményeivel.

Alacsony hőmérsékletű nitrogén adszorpciós méréseket végeztem annak érdekében, hogy megtudjam, milyen hatással van az indiumionnal való adalékolás minták fajlagos felületére, és porozitására. A 33. ábrán a virág alakú sorozat tagjainak nitrogén adszorpciós izotermáit mutatom be. Megfigyelhető, hogy a ZnO és a legkisebb $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ arányú indiumionnal adalékolt ZnO minta izotermáin nem jelent meg adszorpciós hiszterézis, azaz a minták nem tartalmaznak pórosokat. Azonban az indiumion tartalom növekedésével megjelenik az izotermákon a pórusos anyagokra jellemző adszorpciós hiszterézis. A prizma alakú sorozat tagjainak nitrogén adszorpciós izotermái a virág alakú sorozatéhoz hasonlóan változnak.



33. ábra A virág alakú sorozathoz tartozó minták nitrogén adszorpciós izotermái (a) és pórusméret eloszlása (b)

Az izotermákból a BET egyenlet segítségével a minták fajlagos felülete, míg a BJH módszer alkalmazásával a pórusméret eloszlása határozható meg. Az 5. táblázatban foglaltam össze mind a virág, mind pedig a prizma alakú minták fajlagos felület, átlagos pórusátmérő és pórustérfogat értékeit. Mindkét sorozat esetén megfigyelhető, hogy a minták fajlagos felülete

jelentősen megnő az indiumion tartalommal, illetve a 0,05 és a 0,1 $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ arányú indiumionnal adalékolt cink-oxid minták 10-11 nm-es átlagos pórusátmérővel rendelkeznek. A minták pórustérfogata szintén nő az indiumion tartalommal. A fajlagos felület növekedése és a pórusok kialakulása az indiumionnal történő adagolás hatására bekövetkező morfológiai torzulás és a bolyhos felület kialakulásának a következménye.

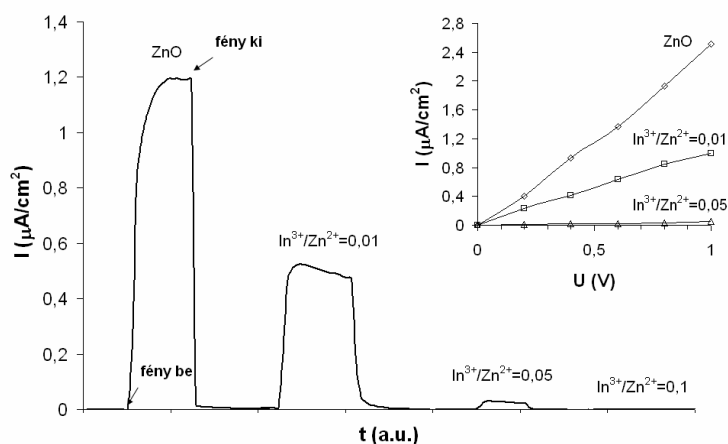
5. táblázat A ZnO és az indiumionnal adalékolt ZnO minták fajlagos felület, pórus átmérő és pórustérfogat értékei

$\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ arány	Virág alakú sorozat			Prizma alakú sorozat		
	$a_{\text{BET}}^s (\text{m}^2/\text{g})$	$d_p (\text{nm})$	$v_p (\text{ncm}^3/\text{g})$	$a_{\text{BET}}^s (\text{m}^2/\text{g})$	$d_p (\text{nm})$	$v_p (\text{ncm}^3/\text{g})$
0	2,1	-	-	1,8	-	-
0,01	2,4	-	-	1,8	-	-
0,05	10,3	10,1	0,03	12,0	11,1	0,04
0,1	21,3	10,1	0,07	27,5	10,5	0,10

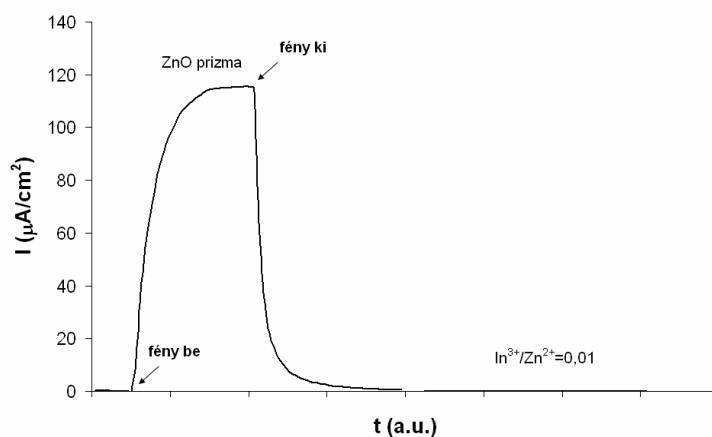
4.2.3. A különböző morfológiájú cink-oxid és indiumionnal adalékolt cink-oxid részecskék fényelektromos tulajdonságai

Vizsgáltam a virág és a prizma alakú részecskék fényelektromos sajátosságait. Fésűelektródok felületén az oxidok felületi koncentrációja minden esetben $3 \pm 0,02 \text{ mg/cm}^2$. A 34.a ábrán a virág alakú sorozathoz tartozó minták bevilágításának hatására generálódott fotoáram áramerősségét ábrázoltam ($U=0,5 \text{ V}$). Megfigyelhető, hogy a minták indiumion tartalmának növelésével az áramerősség fokozatosan csökken. A legnagyobb indiumion tartalmú minta esetén már nem tudtam áramerősséget detektálni. A beillesztett ábrán minták áramerősség-feszültség karakterisztikáit mutatom be. Látható, hogy a feszültség növekedésével közel lineárisan nő az áramerősség, azaz a minták ohmikus sajátosságot mutatnak, illetve az egyenesek meredeksége csökken a minták indiumion tartalmával.

A prizma alakú részecskék vizsgálata során a tiszta ZnO minta esetén 0,5 V feszültség alkalmazása mellett $I=115,28 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ áramerősséget detektáltam, míg a $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}=0,01$ arányú minta esetén ez az érték már csak $0,05 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ (34.b ábra). A sorozat $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}=0,05$, illetve $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}=0,1$ arányú tagjainak gerjesztésekor nem tudtam áramerősséget detektálni.



34.a ábra A ZnO és az indiumionnal adalékolt ZnO virág alakú részecskék bevilágítása során generálódott áram áramerőssége ($U=0,5$ V), és a minták áramerősség-feszültség karakterisztikája (beillesztés)



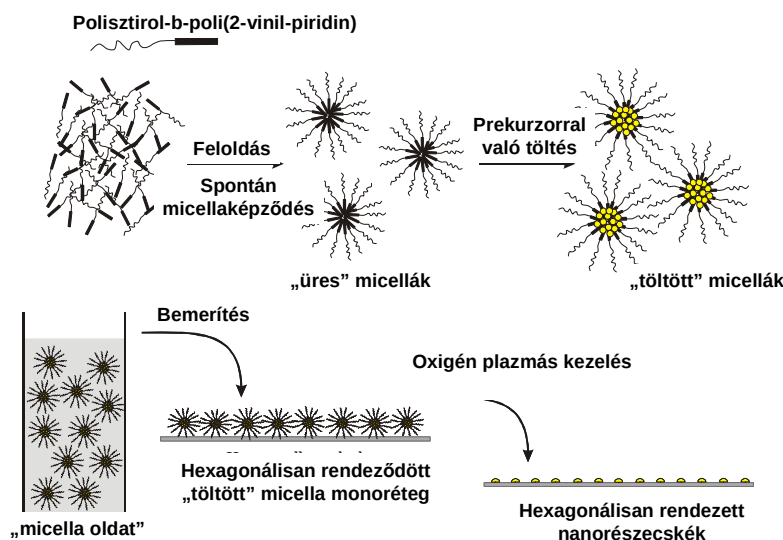
34.b ábra A prizma alakú ZnO és az indiumionnal adalékolt ZnO részecskék bevilágítása során generálódott áram áramerőssége ($U=0,5$ V)

Mivel a minták indiumion tartalmával csökken a gerjesztési küszöbenergia, azt várnánk, hogy a bevilágítás hatására nő a minták fényelektromos vezetése. Azonban a mérések során ennek ellenkezőjét tapasztaltam, azaz a fotoáram áramerőssége az indiummal való adalékolás hatására csökkent. A bevilágítás során detektált áramerősség csökkenése azzal magyarázható, hogy a töltéshordozók rekombinációja gátolt a töltéshordozók valamely hibahelyen bekövetkező csapdázódás miatt. Ezen tapasztalatok összefüggésben vannak a fluoreszcenciás mérések eredményeivel, hiszen a minták látható emissziója is a töltéshordozók csapdázódása miatt alakul ki.

4.3. Hexagonálisan rendezett nanoszerkezetek előállítása és minősítésük

4.3.1. A töltött micellák és a részecskék morfológiája és szerkezetvizsgálata

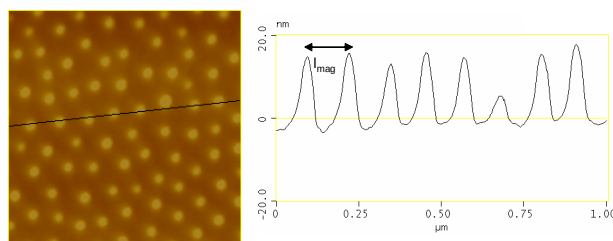
A cink sóval töltött micella-oldatok és hexagonális nanomintázatok előállítását a 3.3. pontban leírtak szerint hajtottam végre. A nanomintázat előállításának folyamatát a 35. ábrán mutatom be. Első lépésben a poli(sztírol)-blokk-poli(2-vinil-piridin) (PS-b-P2VP) diblokk-kopolimert vízmentes toluolban oldottam fel. Mivel a toluol apoláris sajátsága miatt jobban oldja a PS blokkot, mint a poláros P2VP blokkot, a kritikus micellaképződés koncentráció (cmc) felett a PS-b-P2VP polimer láncok spontán micellákat képeznek, melyek az ún. koronáját az apoláros PS láncok, míg a szervesen fémsóval való töltésre alkalmas magját a poláros P2VP láncok alkotják. A töltött micella oldatból bemerítéses technikával hexagonálisan rendezett töltött micella monoréteg készíthető. Ezen monoréteg oxigén plazmás kezelése során a polimer eltávozik a felületről, maga mögött hagyva a magba bediffundált fémsót, amely az oxidációs kezelés hatására az adott fém-oxidá alakul át. Tehát az oxidációs folyamat végén egy hexagonálisan rendezett fém-oxid nanomintázat jön létre.



35. ábra A nanomintázat kialakítása

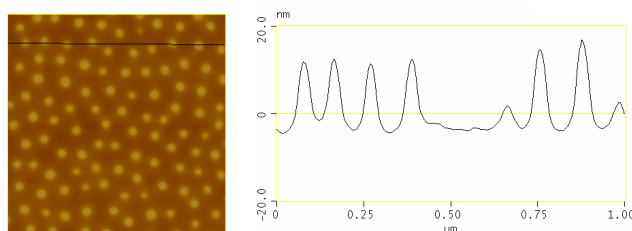
A munkát a különböző mértékben cink-nitráttal és cink-acetáttal töltött ($L=0,1-0,6$) micella monorétegek atomerő mikroszkópos vizsgálatával kezdtem. A 36.a ábrán a cink-nitráttal töltött ($L=0,4$) PS-b-P2VP micellák AFM képe és keresztmetszeti analízise látható. Megfigyelhető, hogy a töltött micellák magjai azonos méretűek, közel gömb alakúak és valóban hexagonálisan helyezkednek a szilícium hordozó felületén. A cink-nitráttal töltött

micellák esetén a micella magok az AFM keresztmetszeti analízis alapján meghatározott átlagos magassága $14,9 \pm 0,8$ nm és $16,9 \pm 1,3$ nm között változik a töltési faktor (L) növelésének hatására (6. táblázat).



36. a ábra A cink-nitráttal töltött micellák AFM képe ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) és keresztmetszeti analízise ($L=0,4$)

A cink-acetáttal töltött micellák szintén hexagonális elrendeződést mutatnak (36.b ábra), azonban a töltött magok átlagos magassága csak $9,3 \pm 1,0$ nm és $12,6 \pm 1,2$ nm között változik a töltési faktor növelésével (6. táblázat). A kétféle prekursor sóval töltött micella magok magasságbeli különbségét okozhatja a cink-nitrát nagyobb kristályvíz tartalma, amely a micella magját nagyobb mértékben beduzzaszthatja.



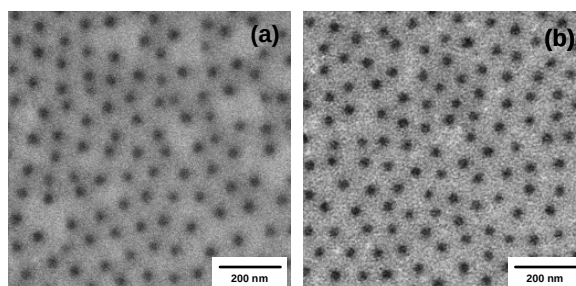
36.b ábra A cink-acetáttal töltött micellák AFM képe ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) és keresztmetszeti analízise ($L=0,4$)

6. táblázat A töltött micella magok és a részecskék geometriai adatai

L	A magok átlagos magassága (AFM) (nm)		A részecskék átlagos magassága (AFM) (nm)		Átlagos részecskeméret (XRD) (nm)	
	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Zn}(\text{OAc})_2$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Zn}(\text{OAc})_2$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{p}$	$\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot$
0,1	$14,9 \pm 0,8$	$9,3 \pm 1,0$	$0,9 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,2$	18,8	20,6
0,2	$15,3 \pm 1,2$	$10,5 \pm 1,7$	$1,4 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,3$	20,9	22,8
0,3	$15,8 \pm 1,4$	$11,2 \pm 1,9$	$3,5 \pm 0,5$	$0,9 \pm 0,2$	24,8	22,3
0,4	$16,2 \pm 0,9$	$12,1 \pm 1,8$	$2,3 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,1$	20,3	21,9
0,6	$16,9 \pm 1,3$	$12,6 \pm 1,2$	$2,5 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,2$	17,7	23,3

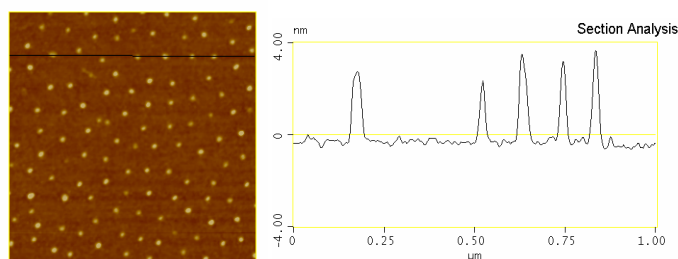
Az AFM képek keresztmetszeti analíziséből meghatározható a magok átlagos távolsága (l_{mag}), amely $98,6 \pm 6,9$ nm-nek adódik, és ami nem változik jelentősen sem a cink só minőségének, sem pedig mennyiségének változtatásával.

Néhány minta esetén a töltött micellamagok morfológiáját transzmissziós elektronmikroszkóppal is megvizsgáltam. A TEM képek szintén monodiszperz eloszlású micella magokról tanúskodnak. $L=0,2$ töltésarány esetén meghatároztam a magok átlagos átmérőjét, amely a cink-nitráttal való töltés esetén $28,4 \pm 2,7$ nm, míg cink-acetát esetén $27,1 \pm 2,6$ nm (37. ábra).



37. ábra A cink-nitráttal (a) és a cink acetáttal (b) töltött micella magok TEM képei ($L=0,2$)

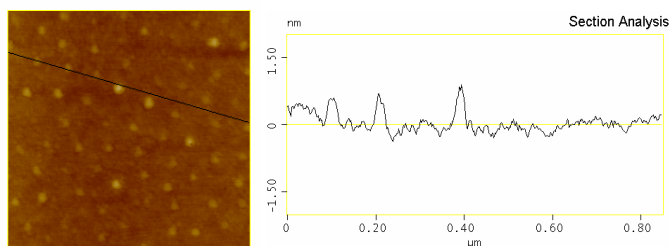
A magok morfológiai vizsgálatát követően a mintákat oxigén plazmás kezelésnek vettem alá, mely során a polimer eltávozik a felületről, maga mögött hagyva a Si-hordozó felületén kialakult, hexagonálisan rendezett oxid részecskéket. A részecskék morfológiáját szintén AFM technikával tanulmányoztam. Az AFM felvételek keresztmetszeti analíziséből meghatároztam a részecskék magasságát, mely értékeket a 6. táblázat tartalmazza. A cink-nitrátból kialakított részecskék magassága nő $L=0,3$ értékig, ahol maximumot ér el, majd L további növelésével csökkenni kezd. Mindez azt jelenti, hogy az $L=0,3$ töltésarány egy ideális mennyiség a cink-nitrát hexahidrát esetén. Ekkor $3,5 \pm 0,5$ nm átlagos magassággal rendelkező részecskék képződtek a hordozó felületén (38.a ábra).



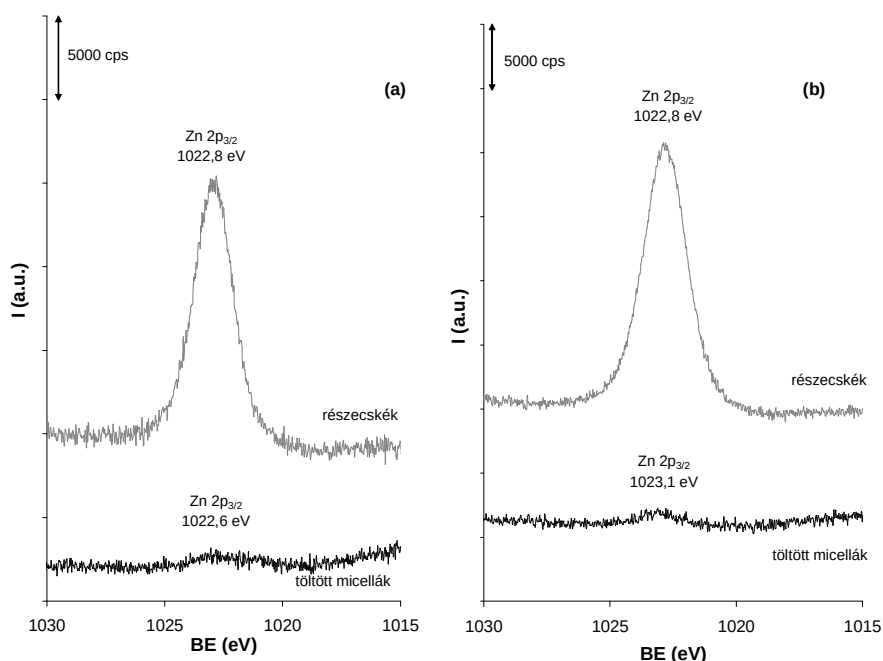
38.a ábra A cink-nitráttal töltött magokból oxigén plazmás kezelés során kialakult részecskék AFM képe ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) és keresztmetszeti analízise ($L=0,3$)

A cink-acetáttal töltött magokból kialakult, szintén hexagonálisan rendezett részecskék kisebb átlagos magassággal rendelkeznek, mint a cink-nitrátból előállított minták (38.b ábra). A

részecskék átlagos magassága a töltésaránytól függetlenül, $0,9 \pm 0,2$, illetve $1,8 \pm 0,2$ nm között változik (5. táblázat).



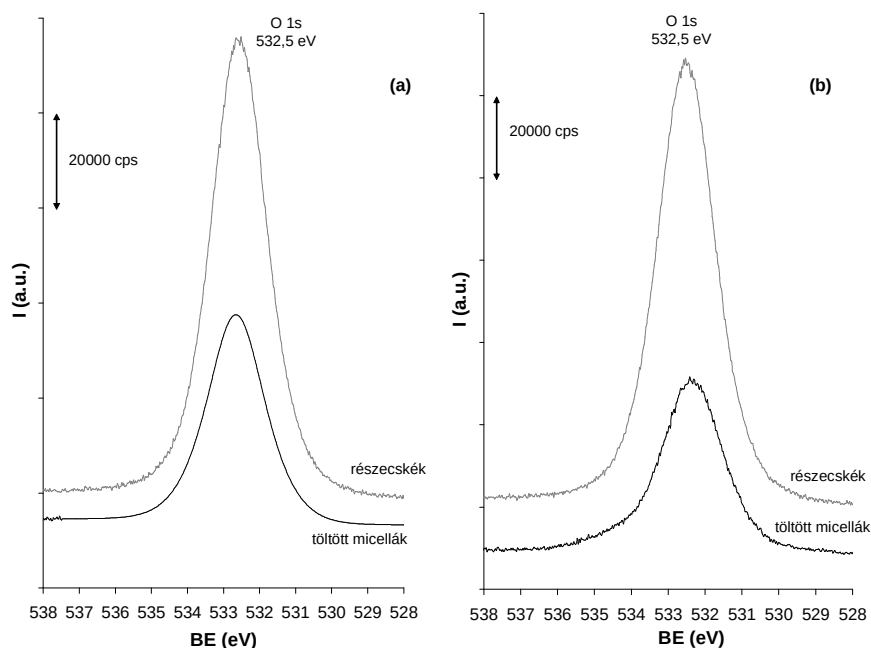
38.b ábra A cink-acetáttal töltött magokból oxigén plazmás kezelés során kialakult részecskék AFM képe ($0,5 \mu\text{m} \times 0,5 \mu\text{m}$) és keresztmetszeti analízise ($L=0,3$)



39. ábra A cink-nitráttal (a) és a cink-acetáttal (b) töltött micellák és a kialakult részecskék Zn 2p_{3/2} röntgen-fotoelektron spektrumai ($L=0,3$)

A töltött micellák és a részecskék kémiai összetételét először XPS módszerrel próbáltam azonosítani. A 39. ábrán a $L=0,3$ töltésarányú, cink-nitráttal (39.a ábra), illetve cink-acetáttal (39.b ábra) töltött micellák és a belőlünk kialakult részecskék Zn 2p röntgen-fotoelektron spektrumai láthatók. A cink-nitráttal töltött micellák esetén 1022,6 eV-nál egy kis intenzitású Zn 2p_{3/2} csúcs jelenik meg. A kis intenzitás oka az, hogy a cink sót beborítja a micellát alkotó polimer. Plazmakezelés után azonban a csúcs intenzitása polimer réteg eltávolításának köszönhetően megnő, illetve eltolódik 1022,8 eV-ra. A cink-acetáttal töltött micellák Zn 2p_{3/2} röntgen-fotoelektron spektrumában szintén egy kis intenzitású csúcs jelenik meg 1023,1 eV-nál, mely a plazmakezelést követően 1022,8 eV-ra tolódik el, miközben intenzitása jelentősen megnövekszik. Ez azt jelenti, hogy a mindkét prekursor esetén ugyanaz

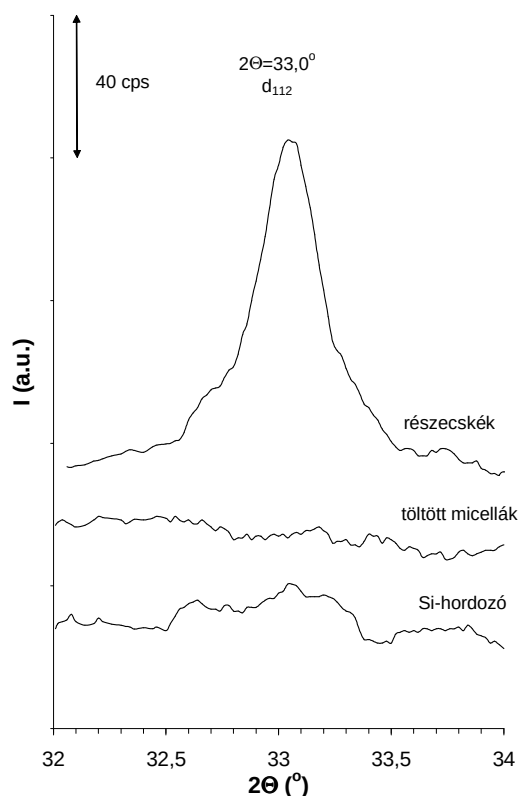
a termék keletkezett, azonban ez a Zn 2p_{3/2} elektronokhoz tartozó kötési energia nagyobb értéket vesz fel, mint ami a ZnO jellemző 1021,8 eV [169]. Ugyanezen minták O 1s spektrumain csak egy csúcs jelenik meg a Si-hordozó felületi oxidos rétegében levő Si-O-Si kötésre jellemző kötési energia értéknél, 535,5 eV-nál (40. ábra) [169]. A ZnO-ban levő Zn-O-Zn kötésre jellemző energiaértéknél (530,4 eV) nem sikerül csúcsot azonosítani. Mindezekből arra következtettem, hogy valószínűleg nem az előállítani kívánt ZnO részecskék keletkeztek a Si-hordozó felületén, hanem valamely más cink vegyület.



40. ábra A cink-nitráttal (a) és a cink-acetáttal (b) töltött micellák, illetve a kialakult részecskék O 1s röntgen-fotoelektron spektrumai (L=0,3)

Hogy meghatározzam a részecskék kristályszerkezetét, a mintákat röntgendiffrakciós vizsgálatnak vetettem alá. A 41. ábrán a hordozó, a cink-nitrát hexahidráttal töltött micellák (L=0,3), illetve a belőlük kialakult részecskék röntgendiffraktogramja látható. Meglepően, a 30-40 ° 2 θ tartományban a hexagonális rácsszerkezetű ZnO-ra jellemző d₍₁₀₀₎, d₍₀₀₂₎ és d₍₁₀₁₎ reflexiók helyett, csak egy csúcs jelent meg 33,0 ° 2 θ értéknél. Ezt a csúcsot a tércentrált kristályrácsú Zn₂SiO₄ d₍₁₁₂₎ reflexiójaként azonosítottam [170]. Ez az eredmény már megmagyarázza, hogy miért volt a Zn 2p_{3/2} elektronok kötési energiája 1,0 eV-tal nagyobb energia értékeknél detektálható, hiszen a Zn₂SiO₄ kristályrácsában a Zn-O-Si kötéshez tartozó Zn 2p_{3/2} elektronok kötési energiája az irodalmi adatok szerint 1022,4 eV-nál található [171]. Az XPS és az XRD vizsgálatok alapján tehát egyértelműen bebizonyosodott, hogy az oxigén plazmás kezelés hatására a cinkionok reakcióba léptek Si-hordozó felületi oxidrétegével, mely során ZnO helyett Zn₂SiO₄ nanorészecskék keletkeztek. A reakció oka a víz jelenléte, hiszen

vízmentes cink-klorid felhasználásakor ZnO nanorészecskék keletkeznek hasonló kísérleti körülmények között [40].



41. ábra A Si-hordozó, a cink-nitráttal töltött micella és a részecskék (L=0,3) röntgendiffraktogramja

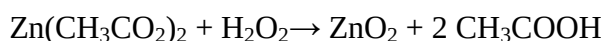
A minták $d_{(112)}$ reflexiójának félérték szélességéből a Scherrer-egyenlet alapján meghatározható az átlagos részecskeméret. A minták átlagos átmérője a töltéсарánytól függetlenül 17-25 nm között változott (6. táblázat). Mivel az AFM képek keresztmetszeti analíziséből nyert értékek csak néhány nm-es magasságról tanúskodnak, arra következtettem, hogy a felületen kialakult Zn_2SiO_4 részecskék nem félgömb, hanem inkább lencse alakúak, vagyis szélesek és laposak. Ez feltételezhetően annak köszönhető, hogy a plazma kezelés során két anyagféleség (hordozó felülete és a részecske) között fellépő adhéziós erők, illetve határfelületi feszültség deformálta az eredeti félgömb alakot.

4.4. Önrendeződéses technikával előállított cink-peroxid/poli(akrilsav) filmek előállítása és minősítése

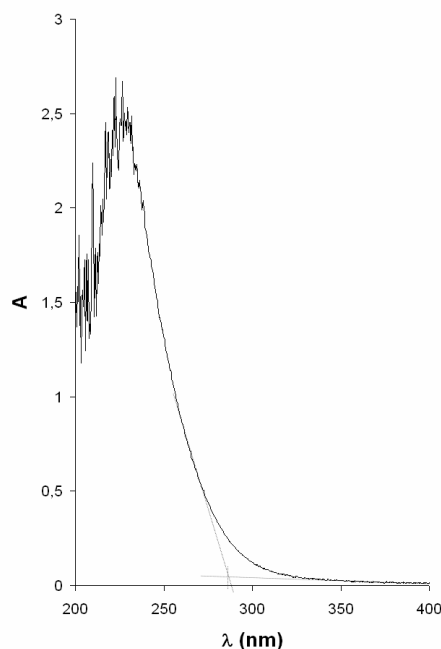
A cink-peroxid/poli(akrilsav) (ZnO_2/PAA) filmek építéséhez elengedhetetlen a filmet alkotó komponensek tulajdonságainak ismerete. Ezért a kísérleteket a ZnO_2 optikai, szerkezeti és morfológiai, illetve a poli(akrilsav) ionerősség függő tulajdonságainak (viszkozitás, zeta-potenciál) meghatározásával kezdtem. Ezen tulajdonságok ismeretében választottam ki a filmépítés kísérleti körülményeit. A filmeket a 3.2.4. fejezetben leírtak szerint állítottam elő.

4.4.1. A cink-peroxid tulajdonságai

A cink-peroxid szolt a 3.2.4.1. pontban leírtak alapján, a cink-acetát fotolízisével állítottam elő [58]. A folyamat során lejátszódó reakció a következő:

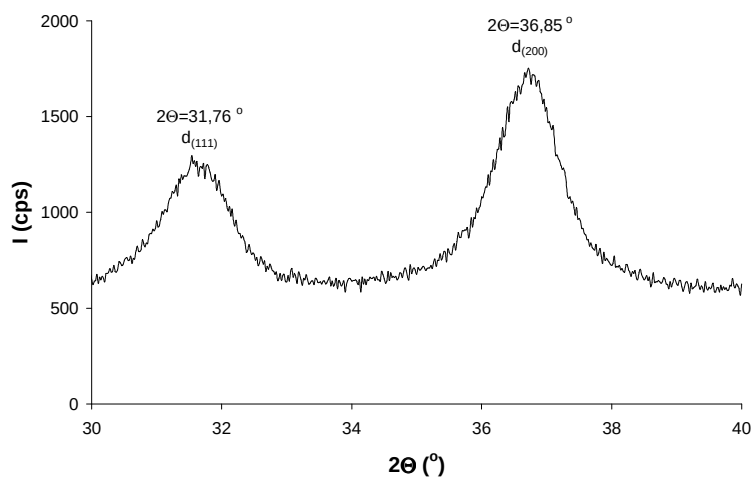


Az 42. ábrán a frissen készített cink-peroxid szol abszorpciós spektruma látható. Ahogy az ábrából is látható, a cink-peroxid az UV-tartományban rendelkezik elnyeléssel. A ZnO_2 gerjesztési hullámhossza a szol abszorpciós spektrumából extrapolációval meghatározható, amely 289 nm-nek, azaz 4,29 eV-nak adódott. Ez kissé magasabb, mint az irodalomból ismert 4,2 eV-os E_g érték [57].

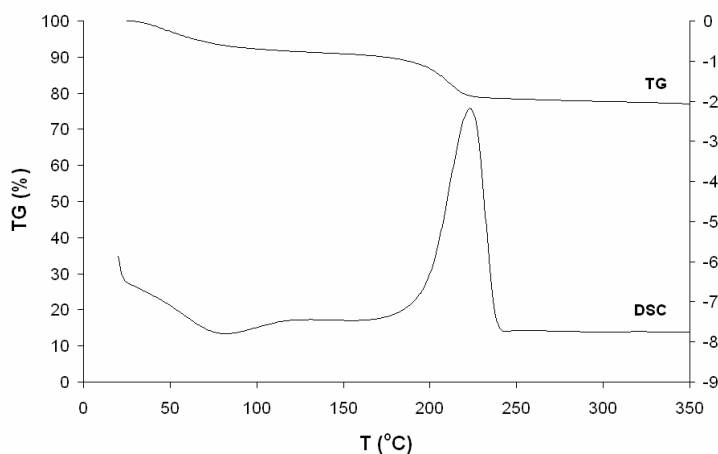


42. ábra A ZnO_2 szol abszorbancia spektruma

A cink peroxid szol 60 °C-on, szárítószekrényben történt beszárításával nyert pormintát XRD vizsgálatnak vetettem alá. A cink-peroxid por röntgendiffraktogramja 43. ábrán látható. A diffraktogramon 30-40 ° 2 Θ tartományban két csúcs jelenik meg: 31,76 °-nál a $d_{(111)}$, míg 36,85 °-nál a $d_{(200)}$ reflexió, melyek a köbös rácsszerkezetű ZnO₂-ra jellemző reflexiók [172].



43. ábra A ZnO₂ por röntgendiffraktogramja

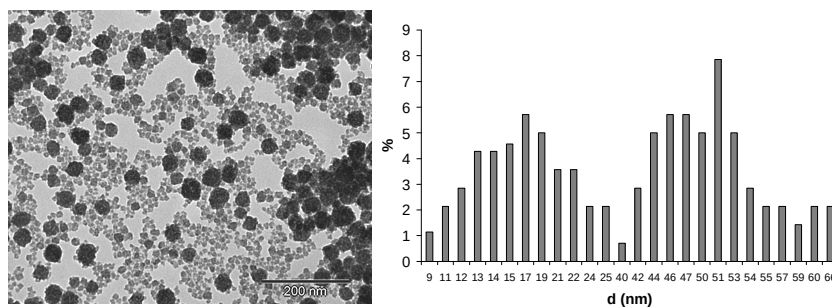


44. ábra A ZnO₂ TG és DSC görbái

A cink-peroxidot termoanalitikai vizsgálatoknak vetettem alá. A cink-peroxid TG görbájén két bomlási lépcső különböztethető meg (44. ábra). Az első 25-125 °C hőmérsékleti tartományban a felületen adszorbeálódott vízmolekulák távoznak el, ebben a tartományban a bemért minta tömege 8,5 %-kal csökken. A második bomlási lépcsőben további kb. 13 %-os tömegcsökkenés megy végbe, ami a cink-peroxid cink-oxiddá történő bomlásának a következménye. Ezután a minta tömegállandóságot ér el. Szintén két csúcs jelenik meg a minta DSC görbájén (43. ábra). Az első csúcs maximuma 85 °C-nál található - amely a víz

deszorpcióhoz tartozó endoterm csúcs, a hozzá tartozó fajlagos párolgási entalpia $-49,45$ mJ/mg-, illetve a cink-peroxid bomlásához tartozó exoterm csúcs maximuma 225 °C-nál jelenik meg, az ehhez tartozó fajlagos bomlási entalpia pedig $+328,88$ mJ/mg.

A cink-peroxid részecskék morfológiáját transzmissziós elektronmikroszkóppal vizsgáltam. A felvételek tanúsága szerint a szolban kétféle frakció van jelen: egy kb. 17 nm-es átlagos átmérővel rendelkező kisebb, illetve kb. 50 nm-es átmérővel rendelkező nagyobb méretű frakció (45. ábra).



45. ábra A ZnO_2 TEM felvétele és részecskeméret eloszlása

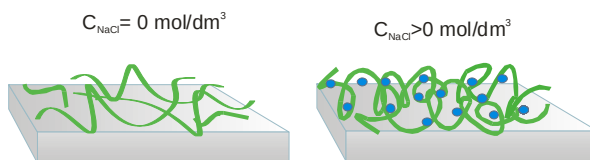
4.4.2. A poli(akrilsav)-oldatok viszkozitásának és zeta-potenciáljának ionerősség függése

A szerves/szerves kolloidokból felépülő hibrid filmek tulajdonságának megismeréséhez először a polielektrolit ionerősségtől függő tulajdonságait (viszkozitás, zeta-potenciál) kell meghatározni. Ennek az az oka, hogy a polimer oldatbeli állapota alapvetően meghatározza a felépülő film szerkezetét és vastagságát.

A 7. táblázatban a különböző pH-jú ($\text{pH}=5, 6$) és elektrolit tartalmú ($c_{\text{NaCl}}=0-0,1$ mol/dm³) $0,01$ m/V % koncentrációjú PAA-oldatok relatív viszkozitás és zeta-potenciál értékeit foglaltam össze. Megfigyelhető, hogy egy adott pH sorozaton belül a növekvő NaCl-koncentrációval a relatív viszkozitás csökken, vagyis a polimer láncok összegombolyodnak. A zeta-potenciál értékek viszont növekednek az elektrolit koncentrációval, azaz kevésbé negatívak lesznek, ami azt jelenti, hogy csökken a polimer láncok töltése a rendszerhez adott elektrolit töltésárnyékoló hatása miatt.

A 46. ábrán a különböző elektrolit tartalmú PAA-oldatból épített vékonyrétegek sematikus ábrázolása látható. Ha a PAA-oldat nem tartalmaz hozzáadott elektrolitot ($c_{\text{NaCl}}=0$ mol/dm³), a polimer láncok kinyúlnak, ezáltal vékonyabb réteg épül ki. Ha PAA-oldat tartalmaz NaCl-ot, akkor a láncok összegombolyodnak, viszkozitásuk lecsökken, csökken a felülethez közvetlenül kapcsolódó szegmensek száma, nő a hurokok és a láncvégek hossza, így egy vastagabb polimer réteg épül ki. De nemcsak a polimer lánc konformációja befolyásolja az

adszorbeált réteg vastagságát, hanem a polimer láncok töltése is, amit szintén a PAA-oldatok elektrolit tartalma befolyásol. Ugyanis a növekvő elektrolit koncentrációval csökken a láncok töltése, ezáltal a felület neutralizálásához nagyobb mennyiségű polimer láncra lesz szükség, ami szintén egy vastagabb adszorbeált polimer réteget eredményez [135,136]



46. ábra A különböző elektrolit tartalmú PAA-oldatból épített polielektrolit réteg sematikus ábrázolása (kék: hidratált ellenionok)

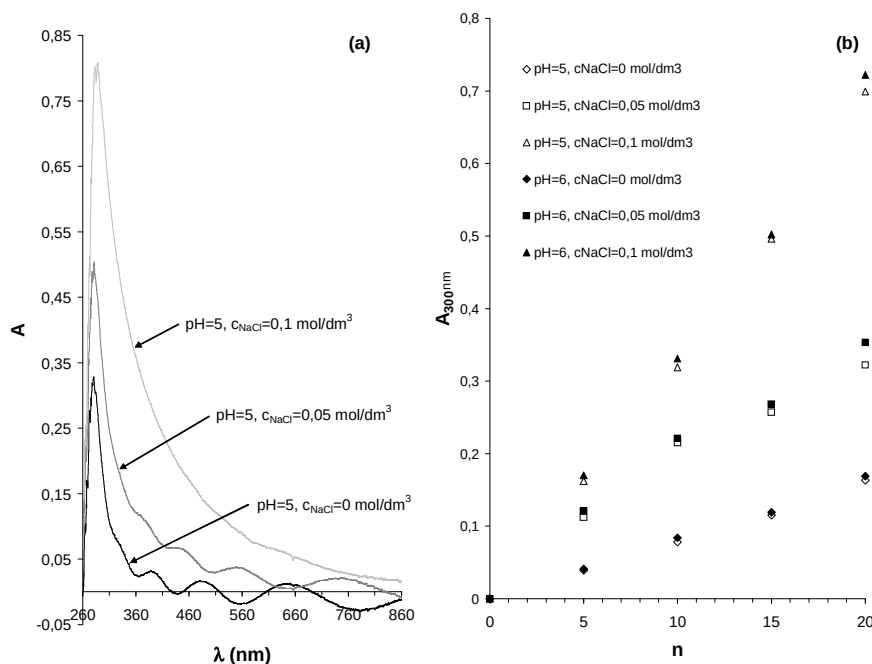
7. táblázat A 0,01 m/V % koncentrációjú PAA-oldatok relatív viszkozitása és zeta-potenciál értékei

pH	C_{NaCl} (mol/dm ³)	Relatív viszkozitás	Zeta-potenciál (mV)
5	0	1,060	-19,2
	0,05	1,040	-11,8
	0,1	1,023	-4,8
6	0	1,079	-24,5
	0,05	1,020	-10,7
	0,1	1,013	-6,85

4.4.3. A cink-peroxid/poli(akrilav) filmek épülésének követése optikai és QCM módszerekkel

A rétegek épülését először UV-látható optikai mérésekkel követtem. A 47.a ábrán pH=5 sorozathoz tartozó 20 réteges filmek abszorbancia spektrumait mutatom be. Az ábrán jól látható, hogy a filmek fényelnyelése, tehát a filmek rétegvastagsága növekszik a növekvő elektrolit koncentrációval. A kisebb rétegvastagságú, vagyis az elektrolitmentes és a 0,05 mol/dm³-es NaCl-koncentrációjú PAA-oldatok felhasználásával épített filmek esetén reflexiós minimumok és maximumok is megjelennek az abszorpciós spektrumokban. A 0,1 mol/dm³-es elektrolit koncentrációjú PAA-oldatból épített film esetén ez a jelenség már nem tapasztalható, melynek oka a megjelenő fényszórási effektus. Ugyanezen jelenségek figyelhetők meg a másik sorozathoz (pH=6) tartozó filmek esetén is. A 47.b ábrán a különböző pH-jú sorozatokhoz tartozó filmek 300 nm-en mért fényelnyelését ábrázoltam különböző rétegszámok esetén. Látható, hogy a filmek abszorbanciája nő a rétegszámmal, illetve mindkét pH sorozat megfelelő tagjainak 300 nm-en mért fényelnyelése közel azonos.

Ez azt jelenti, hogy a filmek hasonlóképpen épülnek, rétegvastagságaik hasonlóak, vagyis épülésük ebben a tartományban független a pH-tól.



47. ábra A pH=5 sorozathoz tartozó 20 réteges ZnO₂/PAA filmek abszorpciós spektrumai különböző elektrolit koncentrációk esetén (a), a filmek 300 nm-en mért abszorbancia értékei különböző rétegszámok esetén (b)

Nemcsak abszorbancia, hanem reflexiós vizsgálatokkal is jól követhető a filmek felépülése, mivel a filmek interferencia sajátssággal rendelkeznek. Ha két koherens fénycsugár egymással találkozik, akkor interferencia alakul ki. Gyengítő interferencia, vagyis intenzitás minimum alakul ki, ha a fénycsugarak fáziskülönbsége (δ) π páratlan egész számú többszöröse, erősítő interferencia, azaz intenzitás maximum pedig akkor, ha δ π páros egész számú többszöröse:

$$\delta = 2\pi \frac{\Delta}{\lambda}, \quad (14)$$

ahol Δ a sugarak közötti az optikai úthosszkülönbség, λ pedig a hullámhossz.

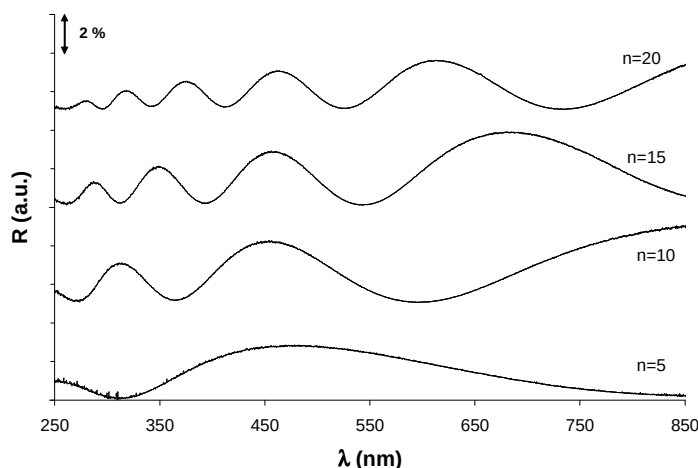
Ez akkor teljesül, ha az optikai úthossz $\lambda/2$ páratlan vagy páros egész számú többszöröse, vagyis:

$$2 \cdot t \cdot \sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha} = \left(m + \frac{1}{2}\right) \cdot \lambda \rightarrow \text{minimum helyek} \quad (15)$$

$$2 \cdot t \cdot \sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha} = m \cdot \lambda \rightarrow \text{maximum helyek}, \quad (16)$$

ahol d a film rétegvastagsága, n a film törésmutatója, α beesési szög, λ a hullámhossz és m az interferencia rendje [125].

A 48. ábrán jól látható, hogy a rétegszám növekedésével egyre több reflexiós minimum és maximum jelenik meg a spektrumokon, melynek oka a rétegvastagság növekedése.

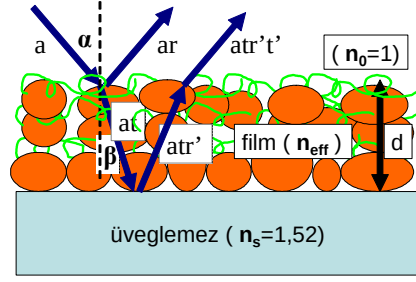


48. ábra A ZnO_2/PAA filmek reflexiós spektrumai különböző rétegszámok esetén ($\text{pH}=5$, $c_{\text{NaCl}}=0,05 \text{ mol/dm}^3$)

A reflexiós spektrumokból a filmek rétegvastagsága, illetve a későbbiekben bemutatásra kerülő effektív törésmutatója egy házi fejlesztésű számítógépes szimuláció segítségével könnyen meghatározható. A számítógépes szimuláció a kiértékeléséhez egy egyszerű modellt használ: interferencia planparalell lemezen (49. ábra). A 49. ábrán a beérkező, transzmittáló és visszaverődő sugarak amplitúdó arányait tüntettem fel. A program az ar és $atr't'$ amplitúdójú sugarak interferenciájának következtében létrejövő intenzitást a komplex amplitúdók módszerével számítja [173,174], azzal az egyszerűsítéssel élve, hogy a reflektáló sugarak közül csak az első kettőt veszi figyelembe (ez elhanyagolható, ezrelék nagyságrendű intenzitásbeli eltérést okoz a szimulált cosinus függvények amplitúdójában). Egy egyszerű harmonikus rezgőmozgás a következő alakban írható le:

$$y = a \cdot e^{i(\omega t - kx)} = a \cdot e^{-i\delta} \cdot e^{i\omega t}, \quad (17)$$

ahol ω a körfrekvencia, k a hullámszám vektor x irányú komponense, $a \cdot e^{-i\delta}$ pedig az ún. komplex amplitúdó.



49. ábra A szimuláció modellje planparalell lemezen

Azonos frekvenciájú hullámok összeadásánál az időfüggő tagnak nincs jelentősége, ezért két ilyen komponens összegzésekor az

$$A \cdot e^{i\Theta} = a_1 \cdot e^{i\delta_1} + a_2 \cdot e^{-i\delta_2} \quad (18)$$

komplex amplitúdók összegét számítjuk ki. Az intenzitás arányos az amplitúdó négyzetével, melyet úgy kapunk, hogy a komplex amplitúdók összegét megszorozzuk a komplex konjugáltjával:

$$I_R \sim A^2 = (A \cdot e^{i\Theta}) \cdot (A \cdot e^{-i\Theta}) \quad (19)$$

A vékonyrétegről visszaverődő fénycsugarak esetén a komplex amplitúdók összege a 49. ábra jelöléseit használva:

$$A \cdot e^{i\Theta} = a \cdot r + atr't' \cdot e^{i\delta}, \quad (20)$$

ahol a a beérkező sugár amplitúdója, r a film felületének amplitúdó reflexiója, t a ritkább közeg felőli áthaladás amplitúdó transzmissziója, r' a hordozó amplitúdó reflexiója, t' a sűrűbb közeg felőli áthaladás amplitúdó transzmissziója.

Ezen konstansokra a következő összefüggések érvényesek:

$$r = \left(\frac{n_{eff} - n_o}{n_{eff} + n_o} \right)^2 \quad (21)$$

$$r' = \left(\frac{n_s - n_{eff}}{n_s + n_{eff}} \right)^2 \quad (22)$$

$$t = 1 - r \quad (23)$$

$$t' = \frac{1 - r^2}{t} \quad (24)$$

Megjegyzendő, hogy mivel $n_0=1 < n_e < n_s=1,52$, ezért a közegek határán duplán lép fel fázisugrás, melyek eredője zéró, ezért a (20) egyenletben szereplő összeadás második tagjában nem szerepel $e^{i\cdot}$ fázisugrásból származó szorzótényező.

Az üveglemezre $n_s=1,52$, a levegőre $n_0=1,00$, a vékonyréteg effektív törésmutatója pedig a három komponensre kiterjesztett Bruggemann-féle effektív közeg-közelítésből kerül meghatározásra a következő módon:

$$z \cdot \frac{n_z^2 - n_{eff}^2}{n_z^2 + 2n_{eff}^2} + p \cdot \frac{n_p^2 - n_{eff}^2}{n_p^2 - 2n_{eff}^2} + b \cdot \frac{n_b^2 - n_{eff}^2}{n_b^2 + 2n_{eff}^2} = 0 \quad (25)$$

$$z + p + b = 1, \quad (26)$$

ahol z a cink-peroxid részecskék, p a pórusok, b a polielektrolit láncok feltételezett térfogathányada, n_z a cink-peroxid, n_p a pórusok, n_b a polielektrolit láncok tömbfázisbeli törésmutatója, n_{eff} pedig a film effektív törésmutatója.

A (20) egyenlet (19) egyenletbe történő beírásával a (24) egyenletet felhasználva a következő összefüggést kapjuk:

$$I \cong a^2 \cdot [r^2 + 2rr' \cdot (1-r^2) \cdot \cos \delta + r'^2 \cdot (1-r^2)^2], \quad (27)$$

ahol δ a két sugár közti fáziskülönbség.

A fáziskülönbség kifejezhető a sugarak közti optikai úthossz különbséggel (14), melyre a 43. ábra jelöléseit felhasználva a következő teljesül:

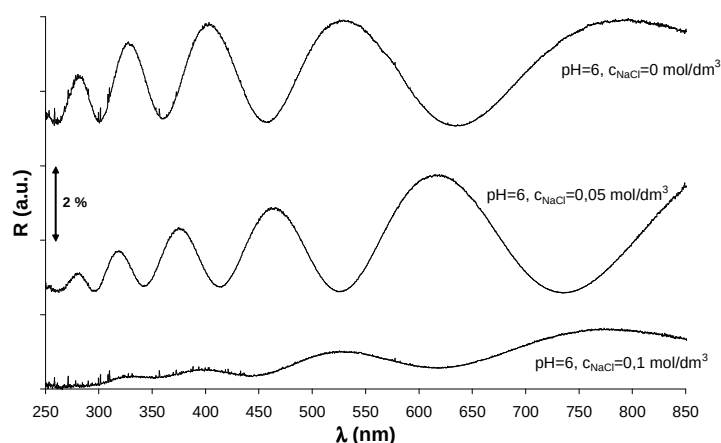
$$\Delta = 2 \cdot n_{eff} \cdot d \cdot \cos \beta, \quad (28)$$

ahol d a rétegvastagság, β pedig a törésszög.

A törésmutatókra, reflexiós és transzmissziós amplitúdókra vonatkozó egyenletek ((14), (27) és (28)) felhasználásával megkapjuk a végső egyenletet, mely alapján a szimulációs program a legjobb illeszkedés megkeresésével kiszámítja a vékonyréteg effektív törésmutatóját és rétegvastagságát:

$$I_R \cong a^2 \cdot \left[r^2 + r'^2 \cdot (1-r^2)^2 + 2rr' \cdot (1-r^2) \cdot \cos \left(\frac{4\pi n_{eff} d \cos \beta}{\lambda} \right) \right] \quad (29)$$

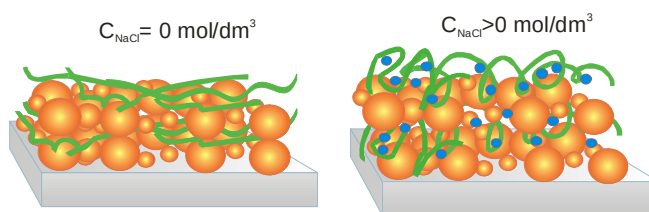
A szimuláció segítségével meghatározott rétegvastagság értékeket (d_{Ref}) a 8. táblázatban foglaltam össze. A rétegvastagság értékekből kitűnik, hogy a filmek vastagsága egy adott pH sorozaton belül nő a rétegszámmal, illetve a növekvő NaCl-tartalommal. Továbbá az is megfigyelhető, hogy azonos rétegszám és sókoncentráció esetén a két sorozathoz (pH=5, 6) tartozó filmek rétegvastagságai között nincs jelentős különbség. Ami szintén filmek pH-tól független épülését támasztja alá ebben a pH tartományban. A 0,1 mol/dm³-es sókoncentráció esetén a filmek rétegvastagság meghatározása ezzel a módszerrel nem lehetséges, ugyanis a filmek reflexiós spektruma ellaposodik a jelentős fényszórási effektus megjelenése miatt (50. ábra).



50. ábra A 20 réteges ZnO₂/PAA filmek reflexiós spektrumai különböző elektrolit koncentrációk esetén (pH=6)

8. táblázat A ZnO₂/PAA filmek különböző módszerekkel meghatározott rétegvastagság értékei

pH	c_{NaCl} (mol/dm ³)	n	$d_{\text{Refl.}}$ (nm)	d_{AFM} (nm)	QCM vizsgálat	
					m_{film} (μg/cm ²)	d_{QCM} (nm)
5	0	10	330	350±20	47,8	212
		20	727	694±32	87,3	388
	0,05	10	424	432±17	95,7	431
		20	846	870±29	174,1	784
	0,1	10	-	504±21	-	-
		20	-	946±25	-	-
6	0	10	362	374±27	-	-
		20	733	726±15	-	-
	0,05	10	435	481±33	-	-
		20	854	890±24	-	-
	0,1	10	-	536±19	-	-
		20	-	987±16	-	-



51. ábra A ZnO₂/PAA hibrid rétegek sematikus ábrázolása (n=2)

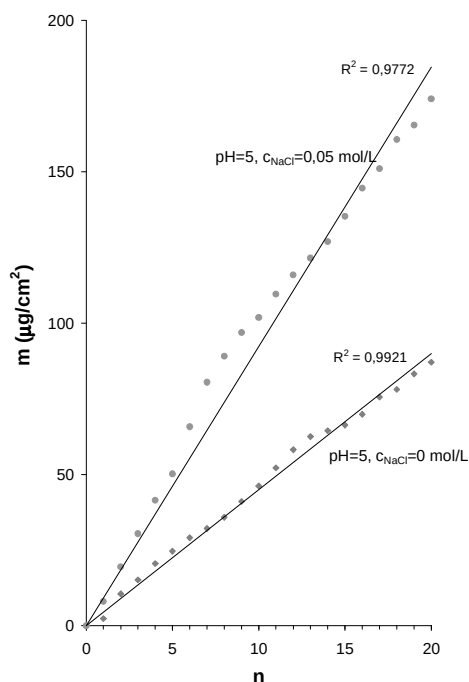
Az 51. ábrán a filmek feltételezett sematikus ábrája látható különböző elektrolit tartalom mellett. Ha a PAA-oldat hozzáadott elektrolitot nem tartalmaz ($c_{\text{NaCl}}=0$ mol/dm³) a láncok nyújtott állapotban vannak, illetve a töltéssűrűségük nagyobb, ami vékonyabb réteg kiépülését teszi lehetővé. Ha azonban a NaCl-koncentráció 0 mol/dm³-től különböző, a polimer lánc

konformációs entrópiát nyer azáltal, ha kiterjed az oldatfázisba, ami a filmek rétegvastagságának növekedéséhez vezet.

Néhány film felépülését QCM mérésekkel is nyomon követtem. A frekvenciacsökkenést minden egyes rétegszámnál regisztráltam, melyből a tömegnövekedést következő összefüggésből egyszerűen meghatározható:

$$\Delta m = -\frac{\Delta f}{C_f}, \quad (30)$$

ahol Δm a tömegváltozás (g/cm^2), Δf a frekvenciaváltozás (Hz), C_f pedig a kristály érzékenységi faktora ($56,6 \text{ Hz cm}^2/\text{g}$).

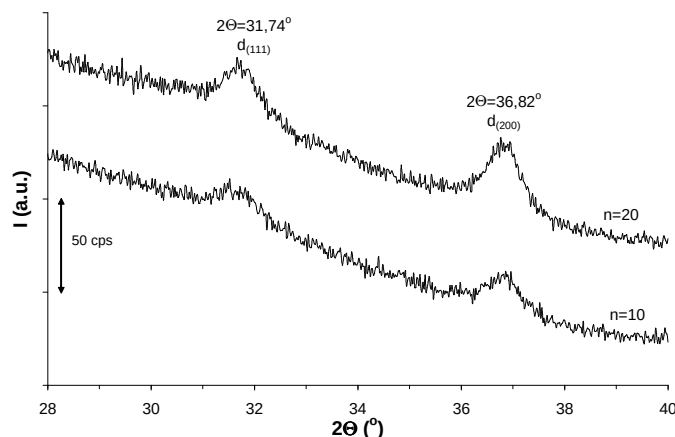


52. ábra A ZnO_2/PAA filmek épülésének követése QCM módszerrel ($\text{pH}=5$, $c_{\text{NaCl}}=0, 0,05 \text{ mol/dm}^3$)

Az 52. ábrán a $\text{pH}=5$ sorozathoz tartozó filmek tömegnövekedését ábrázoltam a rétegszám függvényében. Az ábrából kitűnik, hogy a filmek épülése lineáris, vagyis a rétegszám növelésével nagyjából azonos tömegnövekedés érhető el, illetve ha filmépítéshez használt PAA-oldat hozzáadott elektrolitot tartalmaz, nő az adszorbeált tömeg mennyisége. A film tömegének, felületének, illetve sűrűségének, ismeretében kiszámítható a filmek rétegvastagsága is (d_{QCM} , 8. táblázat). Látható, hogy a $0,05 \text{ mol/dm}^3$ NaCl koncentrációjú PAA-oldatból készült film, kb. kétszer olyan vastag, mint az, amelyik elektrolitmentes PAA-oldatból épült.

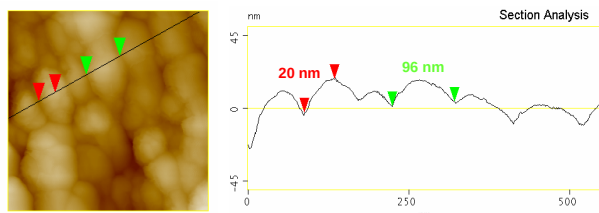
4.4.4. A cink-peroxid/poli(akrilsav) filmek szerkezeti és morfológiai tulajdonságainak vizsgálata

A filmek szerkezetét röntgendiffrakciós módszerrel vizsgáltam. Az 53. ábrán a filmekre jellemző diffraktogramok láthatók különböző rétegszámok esetén. A vékonyrétegek diffraktogramján a köbös rácsszerkezetű ZnO_2 -ra jellemző $d_{(111)}$, és $d_{(200)}$ [172] reflexiók jelennek meg, melyek intenzitása növekszik a rétegszámmal.

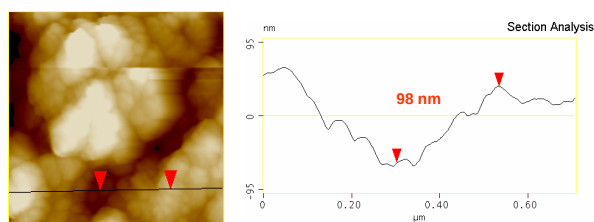


53. ábra A ZnO_2 /PAA film röntgendiffraktogramja ($\text{pH}=5$, $c_{\text{NaCl}}=0,05 \text{ mol/dm}^3$, $n=10, 20$.)

A filmek morfológiáját AFM módszerrel jellemeztem. Az 54.a ábrán a $\text{pH}=5$, $c_{\text{NaCl}}=0 \text{ mol/dm}^3$, $n=20$ jelű film felületének egy jellemző AFM képe látható. A keresztmetszeti analízisből megállapítható, hogy a felület egyenletesen sík: kb. 20 nm magas és 90-100 nm széles „dombok” borítják a felszínt. A film felületének érdessége 41,7 nm. A $\text{pH}=5$, $c_{\text{NaCl}}=0,1 \text{ mol/dm}^3$, $n=20$ jelű film AFM képén megfigyelhető, hogy a film felületén a néhány száz nm széles kiemelkedéseket mély (~100-150 nm) árkok követik. A képen bemutatott felület érdessége 120,2 nm. Mindezekből megállapítható, hogy az elektrolit koncentrációjának növelésével a filmek felülete érdesebbé válik (54.b. ábra), amely magyarázza az UV-látható abszorpciós és reflexiós spektrumokban megjelenő fényszórási effektust.

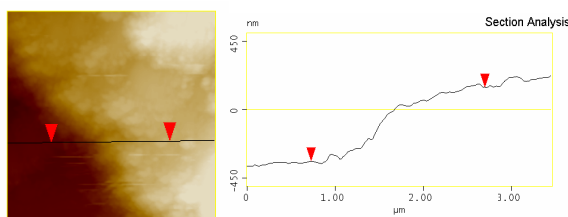


54.a ábra A ZnO_2 /PAA film felületének AFM képe ($0,5\mu\text{m} \times 0,5\mu\text{m}$) és keresztmetszeti analízise ($\text{pH}=5$, $c_{\text{NaCl}}=0 \text{ mol/dm}^3$, $n=20$)

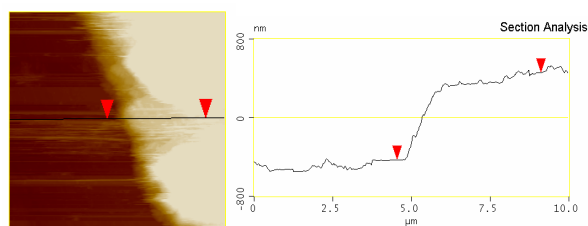


54.b Ábra A ZnO_2/PAA film felületének AFM képe ($0,75 \mu\text{m} \times 0,75 \mu\text{m}$) és keresztmetszeti analízise ($\text{pH}=5$, $c_{\text{NaCl}}=0,1 \text{ mol/dm}^3$, $n=20$)

Az AFM technikával azonban nemcsak a filmek felületéről, hanem a filmek rétegvastagságáról is információt kaphatunk. Az 55. a,b ábrákon a $\text{pH}=5$, $c_{\text{NaCl}}=0,05 \text{ mol/dm}^3$ sorozathoz tartozó 10 és 20 réteges filmek rétegvastagság meghatározása látható. A keresztmetszeti analízisből megállapítható, hogy 10 réteges film átlagos rétegvastagsága 432 nm, míg a 20 rétegesé 870 nm. Ezzel a direkt módszerrel a többi film rétegvastagsága (d_{AFM}) is meghatározható, melyeket a 8. táblázatban foglaltam össze. Az adatokból kitűnik, hogy a filmek rétegvastagsága egy adott pH sorozaton belül növekszik az alkalmazott elektrolit mennyiségével, illetve különböző pH, de azonos sókoncentráció esetén a filmek rétegvastagsága közel azonos. Továbbá az is megfigyelhető, hogy az AFM vizsgálatok során meghatározott rétegvastagság értékek igen jó egyezést mutatnak a reflexiós mérésekből számítógépes szimulációval meghatározott értékekkel. Azonban, ha QCM mérésekből kapott rétegvastagságokat (8. táblázat) összehasonlítjuk az AFM felvételekből kapott értékekkel, megállapítható, hogy a tömegmérésből kapott értékek a $\text{pH}=5$, $c_{\text{NaCl}}=0,05 \text{ mol/dm}^3$ jelű filmek esetén jó egyezést mutatnak, míg a $\text{pH}=5$, $c_{\text{NaCl}}=0 \text{ mol/dm}^3$ jelű filmek esetében a tömegmérés egy sűrűbb réteg kialakulását feltételezik. Ennek oka feltehetően az elektrolit jelenlétében keresendő, mivel az a filmképzés során szintén beépül a PAA rétegekbe. Ezek az ionok a rétegben hidratált állapotban vannak, azaz az elektrolitot nem tartalmazó PAA-oldatból épített filmekhez képest „extra” vizet tartalmaznak, melynek tömegét a QCM mérés során hozzámértem a film tömegéhez. Ez az eltérés okozhatja azt, hogy a $\text{pH}=5$, $c_{\text{NaCl}}=0 \text{ mol/dm}^3$ jelű filmek esetében kisebb rétegvastagságot tudtam meghatározni.



55.a ábra A ZnO_2/PAA film rétegvastagságának meghatározása AFM-mel ($3,5 \mu\text{m} \times 3,5 \mu\text{m}$) ($\text{pH}=5$, $c_{\text{NaCl}}=0,05 \text{ mol/dm}^3$, $n=10$)

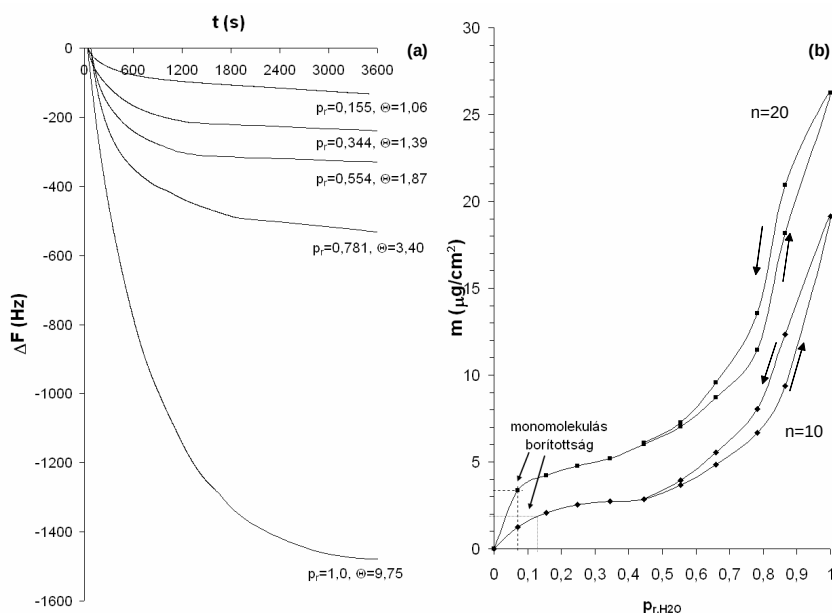


55.b ábra A ZnO_2/PAA film rétegvastagságának meghatározása AFM-mel ($10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$) ($\text{pH}=5$, $c_{\text{NaCl}}=0,05 \text{ mol/dm}^3$, $n=20$)

4.4.5. A cink-peroxid/poli(akrilsav) filmek vízgőz adszorpció tulajdonságai

Különböző összetételű etilén-glikol - víz elegyeket alkalmazva vizsgáltam néhány film vízgőz adszorpcióját QCM és reflexiós méréseket alkalmazva. Az 56.a ábrán 20 réteges $\text{pH}=5$, $c_{\text{NaCl}}=0 \text{ mol/dm}^3$ jelű ZnO_2/PAA filmen történő adszorpció során bekövetkező frekvenciacsökkenést ábrázoltam az idő függvényében különböző relatív nyomások esetén. Megfigyelhető, hogy a rendszer az egyensúlyi állapotot 50-60 perc elteltével éri el, illetve a relatív nyomás növekedésével a frekvenciacsökkenés egyre jelentősebb, ami azt jelenti, hogy nő az adszorbeált vízgőz mennyisége. Az 56.b ábrán a $\text{pH}=5$, $c_{\text{NaCl}}=0 \text{ mol/dm}^3$ jelű 10 és 20 réteges ZnO_2/PAA filmek QCM technikával meghatározott vízgőz-adszorpció izotermáit tüntettem fel. Az izotermákon adszorpció hiszterézis jelenik meg, tehát a filmek pórusos szerkezetűek. Az 57.a ábrán a filmek adszorpció izotermáinak deszorpció ágából a Kelvin-egyenlet segítségével meghatározott pórusméret-eloszlása látható, melyből megállapítottam, hogy a filmek 5-8 nm-es átlagos pórusátmérővel (d_{max}) rendelkeznek (9. táblázat). A $\text{pH}=5$, $c_{\text{NaCl}}=0,05 \text{ mol/dm}^3$ jelű filmek vízgőz adszorpció izotermáit és azokból a filmek pórusméret-eloszlását szintén meghatároztam. A 10 réteges film 6,1 nm-es, a 20 réteges film pedig 3,6 nm-es átlagos pórusmérettel rendelkezik (9. táblázat). A pórusméret eloszlásból arra következtettem, hogy a $\text{pH}=5$, $c_{\text{NaCl}}=0,05 \text{ mol/dm}^3$ jelű hibrid rétegekben több kisebb méretű pórus található.

A linearizált BET egyenlet alkalmazásával meghatározható a filmek monomolekulás borítottsága (n_m^s) (57.b ábra, beillesztés), melyeket a 9. táblázatban tüntettem fel. A kapott eredmények alátámasztják a filmek szerkezetével kapcsolatos feltételezéseket: a kisebb n_m^s értékeket a $\text{pH}=5$, $c_{\text{NaCl}}=0 \text{ mol/dm}^3$ jelű filmek esetén határoztam meg.

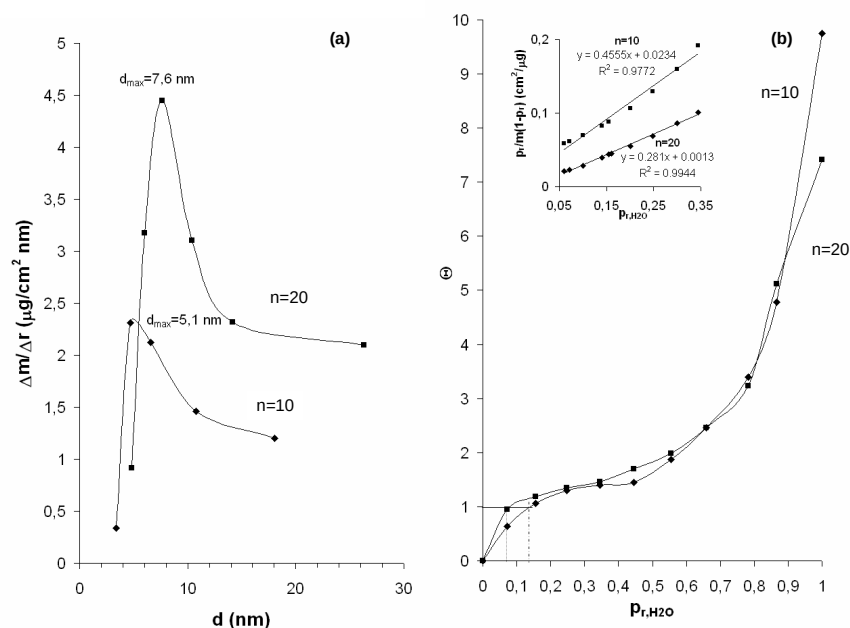


56. ábra A ZnO_2/PAA film vízgőz-adszorpciója során bekövetkező frekvencia csökkenés különböző relatív nyomásokon ($\text{pH}=5$, $c_{\text{NaCl}}=0 \text{ mol}/\text{dm}^3$, $n=20$) (a), és a ZnO_2/PAA filmek vízgőz adszorpcióis izotermája ($\text{pH}=5$, $c_{\text{NaCl}}=0 \text{ mol}/\text{dm}^3$, $n=10, 20$) (b)

A monomolekulás borítottság és az adszorbeált vízmolekulák mennyiségének ismeretében kiszámítható a felületi borítottság (Θ), amely nő az adszorbeált víz mennyiségével (57.b ábra). Ha ismerjük egy vízmolekula felületigényét ($12.5 \text{ \AA}^2/\text{molekula}$ [175]) kiszámítható a filmek fajlagos felülete (a^s). A filmek fajlagos felülete hasonlóképpen változik az ionerősség hatására, mint n_m^s , vagyis nő az ionerősséggel (9. táblázat). A maximálisan adszorbeált víz mennyiségének ismeretében a (31) egyenlet segítségével megadható a filmekre egy elméleti porozitás érték.

$$\varepsilon = \frac{V_t - V_s}{V_t} = \frac{V_v}{V_t}, \quad (31)$$

ahol V_t a film teljes térfogata, a V_s a szilárd fázis térfogata, V_v a maximálisan adszorbeált víz térfogata. A filmek teljes térfogatának meghatározásához a reflexiós mérések során meghatározott rétegvastagság értékeket használtam fel. Az így meghatározott porozitás értékek alapján elmondható, hogy az elektrolitot tartalmazó PAA-oldatból épített filmek porozitása nagyobb, mint a NaCl-ot nem tartalmazó PAA-oldatból épített filmeké (9. táblázat).



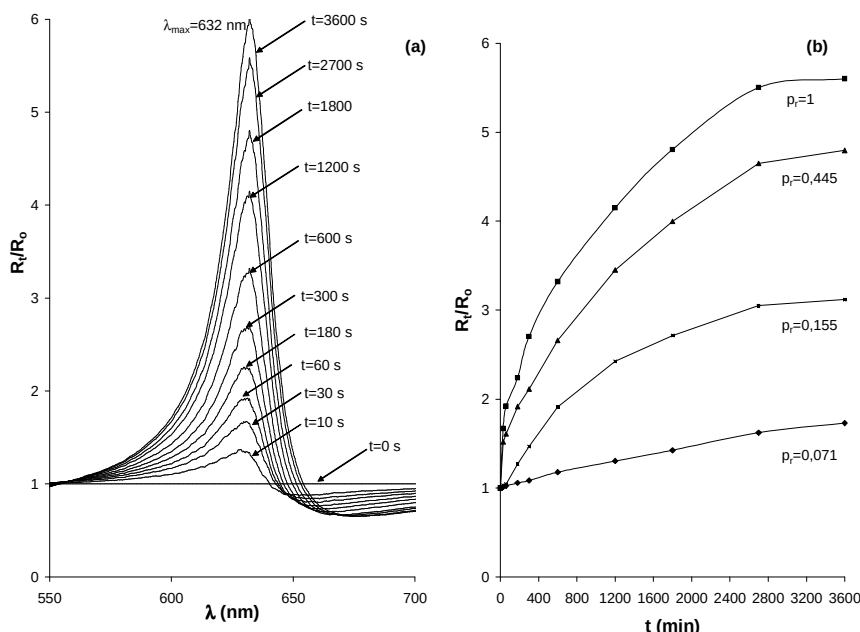
57. ábra A ZnO_2/PAA filmek pórusméret-eloszlása (a), a filmek felületi borítottsága (b) és az n_m^s értékek meghatározása (beillesztés) ($\text{pH}=5$, $c_{\text{NaCl}}=0 \text{ mol}/\text{dm}^3$, $n=10, 20$)

9. táblázat A ZnO_2/PAA filmek átlagos pórusmérete, monomolekulás borítottsága, fajlagos felülete és porozitása

c_{NaCl} (mol/L)	n	d_{max} (nm)	n_m^s ($\mu\text{mol}/\text{cm}^2$)	a^s (m^2/g)	ϵ
0	10	5,1	0,109	144	0,54
	20	7,6	0,197	146	0,38
0,05	10	6,1	0,395	246	0,81
	20	3,6	0,609	227	0,74

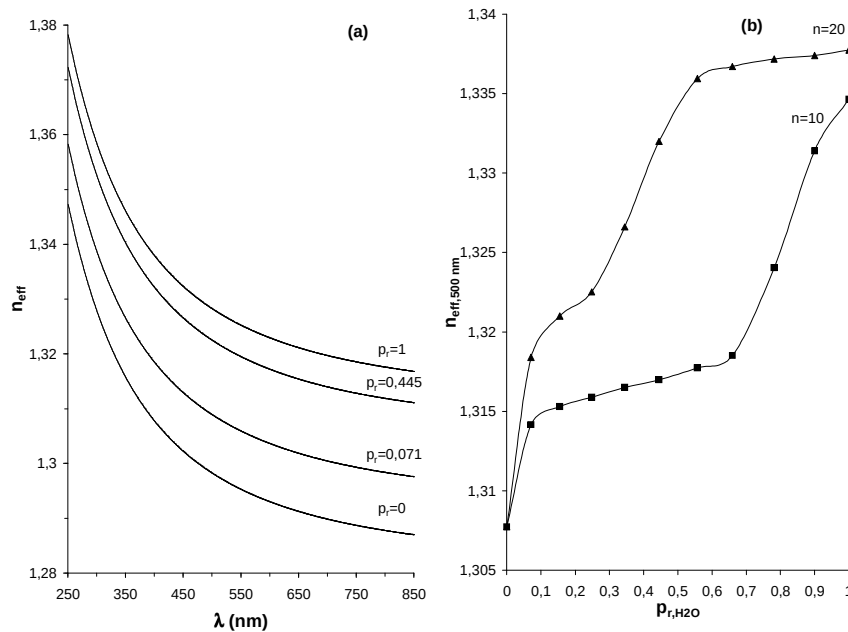
A filmek vízgőz adszorpciója reflexiós mérésekkel is nyomon követhető, mivel gőz adszorpció során a filmek reflexiós spektruma a nagyobb hullámhosszak felé tolódik el. Ez a képességük teszi alkalmassá a ZnO_2/PAA filmeket optikai szenzorként való lehetséges alkalmazásra. Az 58.a ábrán a 20 réteges $\text{pH}=5$, $c_{\text{NaCl}}=0 \text{ mol}/\text{dm}^3$ jelű ZnO_2/PAA film redukált reflexió (R_t/R_0) értékeit ábrázoltam a hullámhossz függvényében telített vízgőz adszorpciója során. R_0 a film reflexiója az adszorpció kezdetekor ($t=0 \text{ s}$), R_t pedig az adott időpillanatokhoz tartozó reflexió. Az ábrán látható, hogy az adszorpciós egyensúly beálltaig az R_t/R_0 értékek növekednek, vagyis a reflexiós spektrum eltolódik. Az egyensúly beállása után a spektrum már nem tolódik tovább, R_t/R_0 egy konstans értéket vesz fel. Az 58.b ábrán a különböző relatív nyomásokhoz tartozó $\lambda=632 \text{ nm}$ -en leolvasott R_t/R_0 értékeket ábrázoltam az idő függvényében. A vízgőz relatív nyomásának növekedésével megnő az R_t/R_0 érték, ami azt jelenti, hogy a spektrum egyre nagyobb eltolódást szenved a vízgőz adszorpció során. Az

eltolódás oka az, hogy az adszorpció során a pórusokban megnő a víz mennyisége, míg a levegőé lecsökken, így megnő a film effektív törésmutatója.



58. ábra A ZnO_2/PAA film redukált reflexiója különböző időpillanatokban telített vízgőz adszorpció során (a), és a film 632 nm-en mért redukált reflexiójának időbeni változása különböző p_r értékek esetén (b) ($\text{pH}=5$, $c_{\text{NaCl}}=0 \text{ mol/dm}^3$, $n=20$)

Az 59.a ábrán a film törésmutatójának hullámhossz függését ábrázoltam különböző relatív nyomások esetén. Látható, hogy a film effektív törésmutatója növekszik a relatív nyomással. Vagyis minél több a pórusokban adszorbeált víz mennyisége, annál inkább növekszik a film effektív törésmutatója. Az 59.b ábrán a $\text{pH}=5$, $c_{\text{NaCl}}=0 \text{ mol/dm}^3$ sorozathoz tartozó filmek 500 nm-en meghatározott effektív törésmutató értékeit ábrázoltam a vízgőz relatív nyomásának függvényében. Ha a filmek 500 nm-en különböző relatív nyomásokon meghatározott effektív törésmutató értékeit a QCM mérésekből meghatározott felületi borítottság függvényében ábrázoljuk, látható, hogy a 10 réteges film esetén az effektív törésmutató kezdetben gyorsan, közel lineárisan növekszik, majd kb. $\Theta \sim 5$ környékén telítést ér el. Ez az érték megközelíti a víz törésmutatóját ($n_{\text{víz}}=1,337$), mivel a pórusokban megjelenik a kondenzált víz. A 20 réteges film esetén a görbe kezdeti szakasza meredekebben fut, az effektív törésmutató a telítési értéket már $\Theta \sim 2$ felületi borítottságnál eléri (60.a ábra).



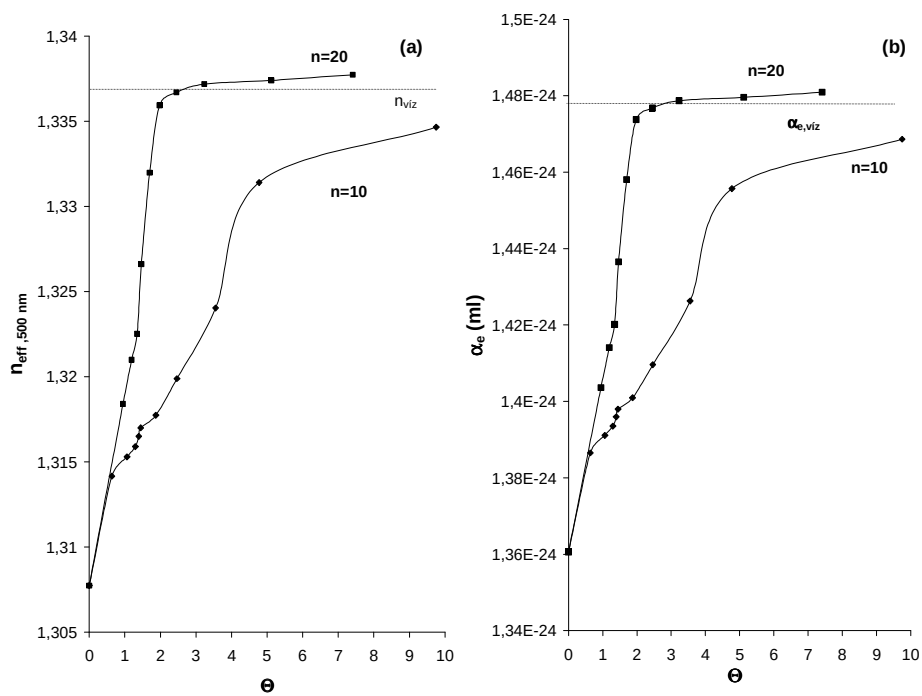
59. ábra A 20 ZnO_2/PAA film effektív törésmutatójának hullámhossz függése különböző p_r értékek esetén (a) ($\text{pH}=5$, $c_{\text{NaCl}}=0 \text{ mol/dm}^3$, $n=20$), és a filmek 500 nm-en meghatározott effektív törésmutatójának p_r függése (b) ($\text{pH}=5$, $c_{\text{NaCl}}=0 \text{ mol/dm}^3$, $n=10, 20$),

Mivel szimmetrikus felépítésű többatomos kovalens molekulákban, mint amilyen például a vízmolekula, nem lép fel sem irányítási, sem pedig ionpolarizáció, ezek mólupolarizációja (P_M) egyenlő lesz az elektronpolarizációval (P_E), vagyis a mólrefrakcióval (R_M), ami a mólupolarizációnak az elektronoktól származó, a látható fény törésmutatója alapján számolt része. Így a film látható tartományban meghatározott törésmutatójának ismeretében a Mosotti-Clausius összefüggés segítségével (32. egyenlet) kiszámítható az adszorbeált vízmolekulák elektronburkának deformálhatóságának, azaz a polarizálhatóságának mértéke α_e .

$$P_M \equiv P_E \equiv R_M \equiv \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi N}{3} \cdot \alpha_e = 2.54 \cdot 10^{24} \cdot \alpha_e, \quad (32)$$

ahol n a törésmutató, M a móltömeg, ρ a sűrűség, N az Avogadro-szám [176].

A 60.b ábrán az adszorbeált vízmolekulák polarizálhatóságát ábrázoltam a felületi borítottság függvényében. A vízmolekulák polarizálhatósága közel lineárisan nő a felületi borítottsággal: a 10 réteges film esetén $\Theta \sim 5$ környékén, míg a 20 réteges film esetén már $\Theta \sim 2$ felületi borítottságnál megközelíti, illetve eléri a folyadék halmazállapotú vízre vonatkozó polarizálhatóságot ($\alpha_{e,\text{víz}}=1.478 \cdot 10^{24} \text{ ml}$). Ez azzal magyarázható, hogy a pórusokban és a film felületén kondenzált állapotú víz jelenik meg, amelyben a vízmolekulák polarizálhatósága közel azonos az irodalomból ismert folyadék halmazállapotú víz polarizálhatóságával.



60. ábra A ZnO_2/PAA vékonyrétegek 500 nm-en számolt effektív törésmutatója (a), és a vízmolekulák polarizálhatósága a felületi borítottság függvényében (b) ($\text{pH}=5$, $c_{\text{NaCl}}=0 \text{ mol/dm}^3$, $n=10, 20$)

4.5. Katódporlasztásos technikával előállított cink-oxid/poli(akrilsav) filmek előállítása, optikai és szerkezeti tulajdonságai

A cink-oxid/poli(akrilsav) (ZnO/PAA) filmek előállítását a 3.2.5. pontban leírtak szerint valósítottam meg.

4.5.1. A cink-oxid/poli(akrilsav) filmek optikai tulajdonságainak jellemzése

A katódporlasztásos technikával előállított ZnO/PAA vékonyrétegek tanulmányozását a filmek optikai (transzmissziós és reflexiós) tulajdonságainak vizsgálatával kezdtem. A különböző rétegszámú filmek az 550-750 nm-es tartományban nagy transzmittanciával, azaz gyenge fényelnyelő képességgel rendelkeznek (61.a ábra). Megfigyelhető, hogy a filmek transzmissziós spektrumai a rétegszám növekedésével a nagyobb hullámhosszak, azaz a kisebb energiák felé tolódik el, ami azt jelenti, hogy a filmek gerjesztési küszöbenergiája csökken a rétegszám növelésével. A 61.b ábrán a filmek reflexiós spektrumait mutatom be. Megfigyelhető, hogy a rétegszám növelésével nő a reflexiós minimumok és maximumok száma, azaz nő a filmek rétegvastagsága. A reflexiós spektrumokból meghatározható a filmek rétegvastagsága, ami rendre 423 nm, 622 nm és 1426 nm az 5, 10, és 20 réteges filmek esetén. A filmek transzmissziós és reflexiós tulajdonságainak ismeretében a Tauc-összefüggést (33. egyenlet) alkalmazva meghatározható a filmek gerjesztési küszöbenergiája.

$$\alpha \cdot h \cdot \nu = A \cdot (h \cdot \nu - E_g)^n, \quad (33)$$

ahol α az abszorpciókoefficiens, $h\nu$ a beeső foton energiája, A konstans, E_g a gerjesztési küszöbenergia és $n=1/2$ [177].

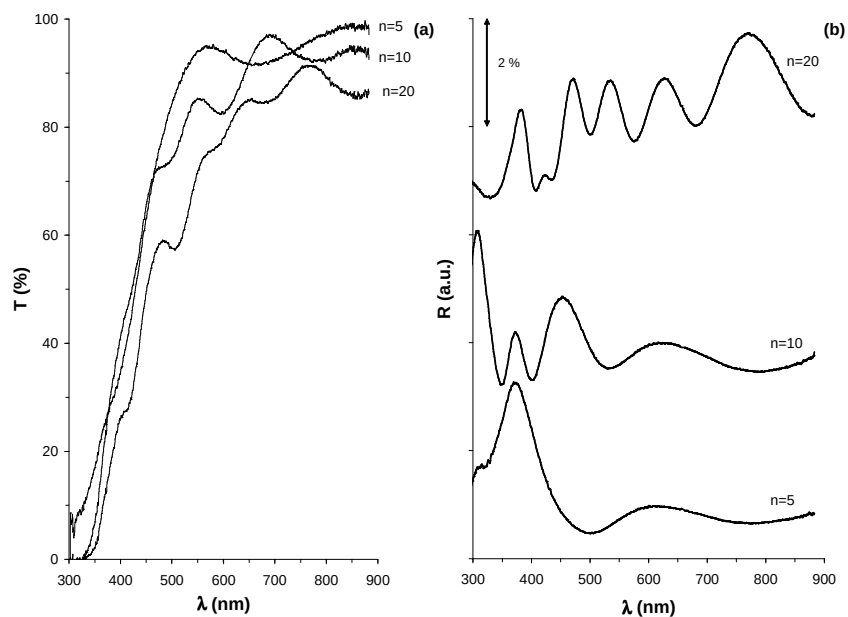
Az abszorpciókoefficiens a következő összefüggésből adható meg:

$$\alpha = \frac{1}{d} \cdot \ln \frac{(1-R)}{T}, \quad (34)$$

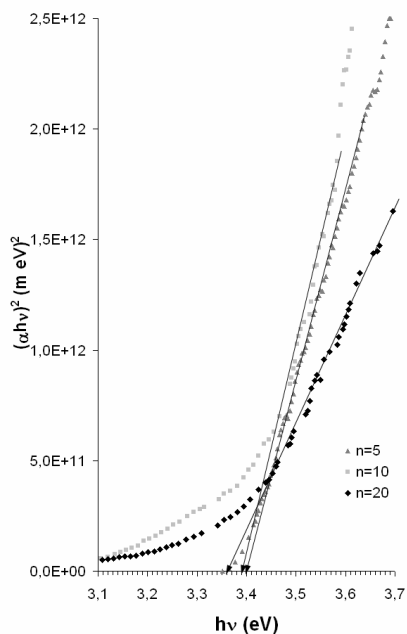
ahol d a rétegvastagság, R a reflexió, T a transzmittancia [118].

A Tauc-módszer lényege, hogy az $(\alpha h\nu)^2$ értéket ábrázolva a $h\nu$ (azaz E_g) függvényében, a függvény lineáris szakaszára extrapolálva meghatározható a vékonyrétegek gerjesztési küszöbenergiája. A 62. ábrán a különböző rétegszámú filmek Tauc-módszerrel történő E_g meghatározása látható. Az 5 réteges film esetén 3,40 eV, a 10 réteges filmre 3,39 eV, míg 20 réteges filmre 3,36 eV gerjesztési küszöbenergia értékeket határoztam meg. Az 5

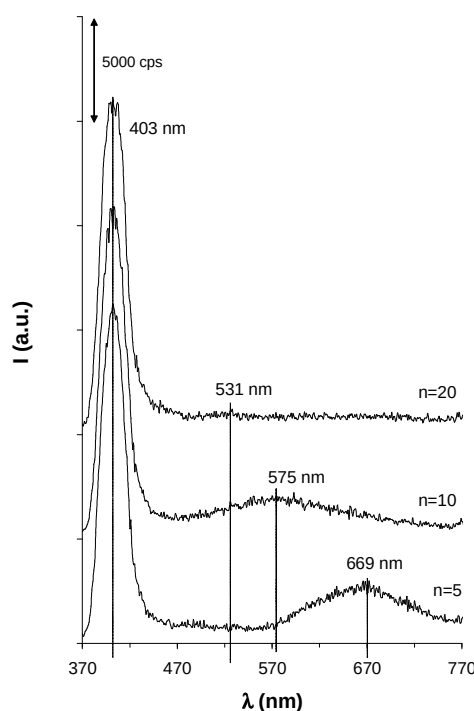
és a 10 réteges filmek E_g értékei között az eltérés nem jelentős, azonban a 20 réteges film esetén a gerjesztési küszöbenergia csökkenése már fizikai jelentőséggel bír.



61. ábra A filmek transzmissziós (a) és reflexiós spektrumai (b) különböző rétegszámok esetén



62. ábra A filmek gerjesztés küszöbenergiájának meghatározása a Tauc-módszerrel

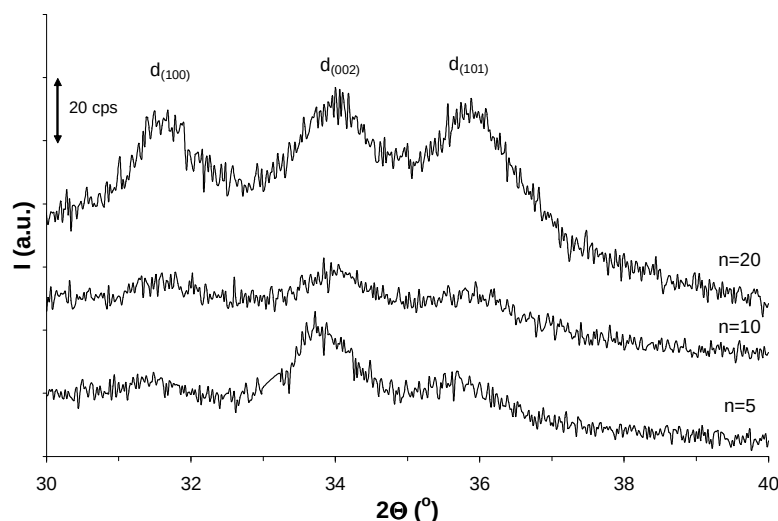


63. ábra A ZnO/PAA filmek emissziós spektrumai ($\lambda_{\text{ex}}=350$ nm)

Az optikai tulajdonságok vizsgálatát a filmek emissziós sajátosságainak meghatározásával folytattam. 350 nm-es gerjesztési hullámhosszat alkalmazva vettem fel a különböző rétegvastagságú filmek emissziós spektrumait, melyeket a 63. ábrán mutatok be. Mindhárom film spektrumában 403 nm-nél egy intenzív sáv jelenik meg, mely az üveghordozóhoz rendelhető. Az 5 réteges film spektrumában megjelenik egy látható, vörös emissziós csúcs 669 nm-nél. Ezen emissziós csúcs a rétegszám növelésével a nagyobb energiák felé tolódik el, miközben intenzitása lecsökken: a 10 réteges film esetén a zöld-sárga tartományban 575 nm-nél, míg a 20 réteges film esetén a zöld tartományban 531 nm-nél jelenik meg. A 669 nm-nél megjelenő vörös emissziós csúcs megjelenése a rácsközi cink (Zn_i) hibahelyek vagy a Zn_i komplexek rácsban való jelenlétéhez rendelhető, míg a zöld-sárga, illetve a zöld tartományban megjelenő sávok a vezetési sávból az oxigén hiány (V_o^+) energiaszintjére történő elektronátmenetből származik [69]. A látható emissziós sáv eltolódása az öregedéssel magyarázható. A filmek ugyanis a filmképzés során különböző időt töltöttek a porlasztókamrában, ahol kb. 120 °C-os hőmérséklet uralkodott. A filmképzés ideje alatt a különböző rétegszámú filmek ZnO rétegeinek kristályrácsa átrendeződhetett, ezáltal különböző minőségű (Zn_i , V_o^+) és mennyiségű hibahely alakulhatott ki, ami a különböző emissziós tulajdonságok kialakulását eredményezte [69].

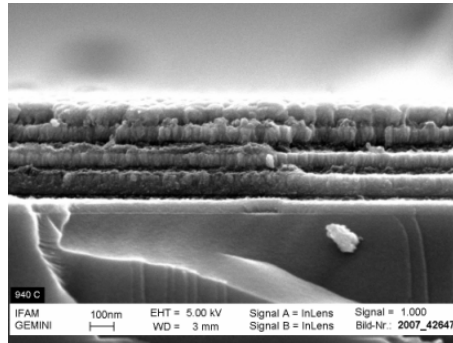
4.5.2. A cink-oxid/poli(akrilsav) filmek szerkezeti és morfológiai tulajdonságainak jellemzése

A ZnO/PAA filmek szerkezetét XRD módszerrel vizsgáltam. A 64. ábrán a különböző rétegszámú ZnO/PAA filmek röntgendiffraktogramjait mutatom be $30\text{--}40^\circ 2\theta$ tartományban. A diffraktogramokon megjelenik a cinkit rácsszerkezetű ZnO-ra jellemző 3 reflexiós csúcs: a $d_{(100)}$ $31,6^\circ$ -nál, a $d_{(002)}$ $34,0^\circ$ -nál, illetve a $d_{(101)}$ $35,8^\circ$ -nál [167], ami azt jelenti, hogy a prekuzorként alkalmazott cink-peroxid elbomlott a katódporlasztásos eljárás során. Továbbá megfigyelhető, hogy a csúcsok intenzitása nő a rétegszámmal. A Scherrer-egyenlet (11) alkalmazásával a $d_{(101)}$ reflexió félérték szélességéből meghatároztam a filmet felépítő ZnO kristályok átlagos átmérőjét, amely 10,1, 13,3, és 17,2 nm volt az 5, 10, és 20 réteges filmek esetén. Ebből megállapítható, hogy a kristallitok mérete nő a rétegszámmal, ami magyarázza a gerjesztési küszöbenergia csökkenését.



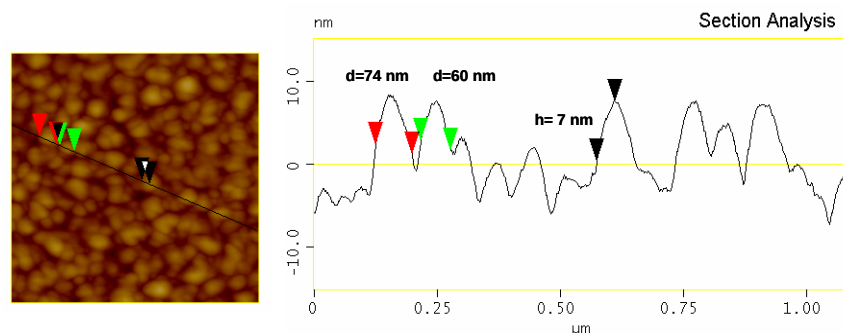
64. ábra A ZnO/PAA filmek röntgendiffraktogramjai

A filmek morfológiáját SEM és AFM módszerekkel vizsgáltam. A 65. ábrán az 5 réteges ZnO/PAA film keresztmetszetének pásztázó elektronmikroszkópos felvétele látható. A képen jól látható a ZnO és a PAA rétegek által létrehozott ún. szendvics struktúra. Megfigyelhető, hogy vastagabb, kb. 60 nm-es ZnO rétegek és vékonyabb, kb. 30 nm-es PAA rétegek váltják egymást a szendvics szerkezetben. A filmek keresztmetszeti SEM felvételei alapján meghatározható a filmek rétegvastagsága, amely az 5, 10, és 20 réteges filmek esetén rendre 430 ± 32 nm, 640 ± 17 nm és 1450 ± 23 nm. Ezek az értékek jó egyezést mutatnak a reflexiós spektrumból meghatározott értékekkel.



65. ábra A ZnO/PAA film keresztmetszetének SEM felvétele (n=5)

Atomerő mikroszkópos módszerrel vizsgáltam a filmek felületét. Mindhárom film felülete hasonló, vagyis a hordozó felülete teljesen borított, és a filmek felülete viszonylag sima, mint ahogyan azt a SEM képek is mutatták. A 66. ábrán az előzőekben már tárgyalt 5 réteges film felületének AFM képét és annak keresztmetszeti analízisét mutatom be. A keresztmetszeti analízisből kiderül, hogy a filmek felületét kb. 60-80 nm széles, kb. 7-10 nm magas kiemelkedések alkotják. Az AFM mérésből meghatározható a felület érdessége, amely ezen minta esetén 24,15 nm-nek adódik.



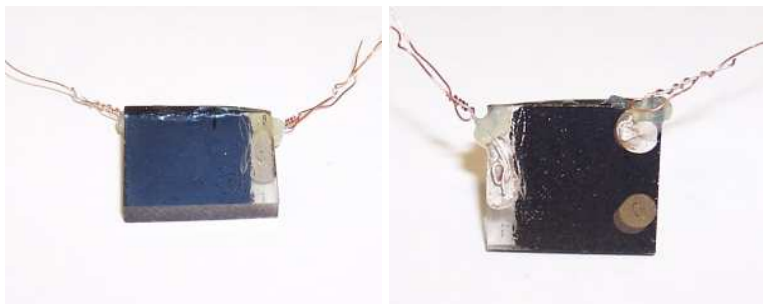
66. ábra A ZnO/PAA film felületének AFM képe (1 μ m $\times$ 1 μ m) és keresztmetszeti analízise (n=5)

4.5.3. A cink-oxid/poli(akrilsav) filmek adszorpciós tulajdonságainak jellemzése

Kísérletet tettem a filmek vízgőz adszorpciós tulajdonságainak meghatározására. Az adszorpciót a filmek reflexiós spektrumának eltolódásával kívántam követni. Azonban a filmek reflexiós spektruma még 2 órás adszorpciós idő eltelte után sem mutatott elmozdulást. Mindebből arra következtettem, hogy a katódporlasztásos technikával készített filmek tömör szerkezetük miatt nem képesek nagy mennyiségű vízgőzt adszorbeálni, tehát nem alkalmazhatók optikai szenzorként, mint az előző fejezetben bemutatott önrendeződéses technikával előállított ZnO₂/PAA filmek.

4.6. Porlasztásos pirolízissel előállított cink-oxid/indium-szulfid/réz-indium-szulfid napelemek jellemzése

A cink-oxid/indium-szulfid/réz-indium-szulfid ($\text{ZnO}/\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2$) napelem előállítását a 3.2.6. pontban leírtak szerint valósítottam meg. A 67. ábrán a 2. számú napelem fényképe látható.



67. ábra A 2. számú napelem fényképe

4.6.1. A napelemet felépítő rétegek optikai tulajdonságai

A napelemet felépítő félvezető vékonyrétegek optikai tulajdonságait meghatározáshoz abszorbancia méréseket végeztem. A spektrumokból extrapolációs módszerrel határoztam meg a gerjesztési küszöb értékeket, illetve a (9) egyenlet alapján számoltam ki a megfelelő gerjesztési küszöbenergiákat. A különböző félvezetőkre meghatározott gerjesztési küszöb, illetve gerjesztési küszöbenergiákat a 10. táblázatban foglaltam össze. Megfigyelhető, hogy ezek az értékek az irodalmi értékekkel jó egyezést mutatnak [2-4, 149,150,164]

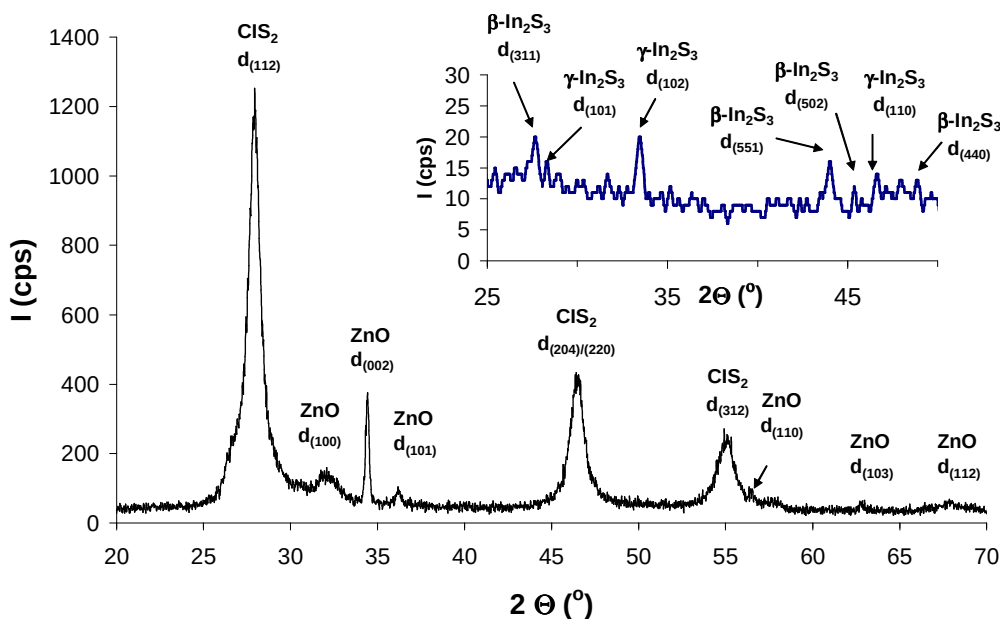
10. táblázat A ZnO , az In_2S_3 és a CuInS_2 λ_g és E_g értékei

Réteg	λ_g (nm)	E_g (eV)
ZnO	395	3,14
In_2S_3	537	2,31
CuInS_2	798	1,55

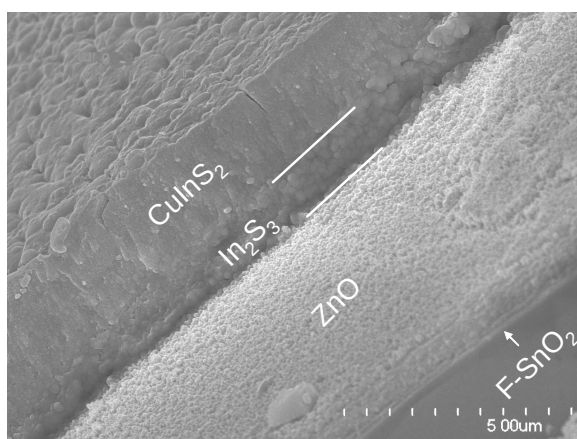
4.6.2 A napelemek szerkezeti és morfológiai jellemzése

Az elkészült rétegeket és a napelemeket XRD vizsgálatnak vetettem alá. A 68. ábrán az 1. számú napelem röntgendiffrakrogramját mutatom be. A diffraktogramon megjelennek a hexagonális rácsszerkezetű cink-oxidra [167], illetve a tetragonális rácsszerkezetű réz-indium-szulfidra jellemző reflexiók [178] (68. ábra). A pufferre, illetve a hordozó anyagára jellemző

reflexiók a diffraktogramon nem voltak azonosíthatóak. A diffraktogramok alapján a Scherrer-egyenlet (11) segítségével meghatároztam a réteget felépítő részecskék méretét, amely a ZnO-ra a $d_{(101)}$ reflexióból számolva 24,4 nm-nek, illetve a CuInS_2 -ra a $d_{(112)}$ reflexióból számolva 8,9 nm-nek adódott. Az In_2S_3 réteg diffraktogramja a 68. ábra beillesztett ábráján látható, melyen a hexagonális rácsszerkezetű $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ -ra [179] és a köbös rácsszerkezetű $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ -ra jellemző reflexiók jelennek meg [180]. Mindez azt jelenti, hogy a puffer réteget vegyes kristályfázisok építik fel.



68. ábra Az 1. számú napelem $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2$ napelem röntgendiffraktogramja, illetve az In_2S_3 réteg röntgendiffraktogramja (beillesztés)



69. ábra A 2. számú napelem keresztmetszeti SEM képe

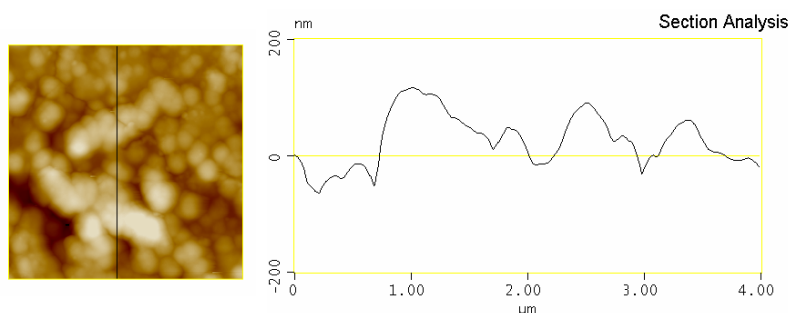
A napelemek morfológiáját SEM és AFM módszerekkel jellemeztem. A 69. ábrán a 2. számú napelem keresztmetszeti SEM felvétele látható. A felvételen jól láthatóak a különböző

rétegek: az üveghordozó felületét borító F-SnO₂ réteg, és a napelemet felépítő ZnO, In₂S₃ és CuInS₂ rétegek. A keresztmetszeti felvételekből könnyen meghatározható a különböző rétegek vastagsága, mely értékeket a 11. táblázatban foglaltam össze. A ZnO réteg vastagsága kb. 4,3 µm, a puffer réteg vastagsága 0,45 µm illetve 0,91 µm, míg a CuInS₂ réteg vastagsága kb. 2 µm-nek adódott.

11. táblázat A SEM felvételekből meghatározott rétegvastagság értékek

Napelem	d _{ZnO} (µm)	d _{In₂S₃} (µm)	d _{CuInS₂} (µm)
1.	4,32±0,03	0,45±0,08	1,92±0,04
2.	4,28±0,07	0,91±0,06	2,04±0,03

A napelemek felületi morfológiáját, azaz a felső CuInS₂ réteg érdességét atomerő mikroszkópiával vizsgáltam. A 70. ábrán a 2. számú napelem felületének AFM felvétele látható. A képen megfigyelhető a SEM felvételen is már bemutatott érdes felszín. A felületet kb. 100 nm magas és több száz (500-800) nm széles aggregátumok alkotják. A felület érdessége 374,1 nm.



70. ábra A 2. számú napelem felületének AFM képe (4 µm x 4 µm) és keresztmetszeti analízise

4.6.3. A napelemek fényelektromos tulajdonságainak jellemzése

A napelemek fényelektromos tulajdonságainak jellemzéséhez meghatároztam azok áramerősség-feszültség karakterisztikáit, melyhez a 8.a ábrán bemutatott kapcsolási rajzú áramkört használtam. A két napelem áramerősség-feszültség karakterisztikái a 71.a és b ábrákon láthatók. Az áramerősség-feszültség karakterisztikákból leolvasható a napelemekre jellemző rövidzárási áram (I_{sc}) és kapocsfeszültség (V_{oc}), illetve kiszámolható a napelemek által leadott maximális teljesítmény (P_{max}). A rövidzárási áram, kapocsfeszültség és a

maximális teljesítmény adatok ismeretében kitöltési tényező (FF) és a hatásfok (η) egyszerűen kiszámítható következő egyenletek segítségével:

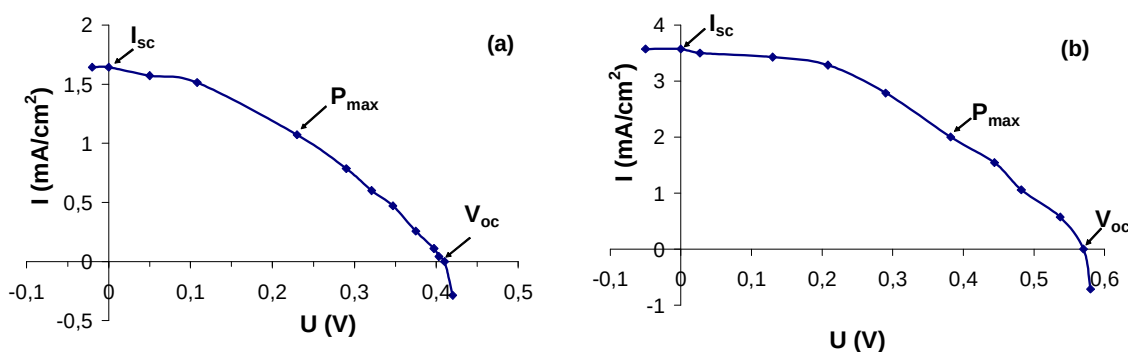
$$FF = \frac{P_{\max}}{V_{oc} \cdot I_{sc}}, \quad (35)$$

ahol FF a kitöltési tényező, $P_{\max}$ a maximális teljesítmény, V_{oc} a kapocsfeszültség és I_{sc} a rövidzárási áram [146].

$$\eta = \frac{FF \cdot V_{oc} \cdot I_{sc}}{P_s}, \quad (36)$$

ahol h a hatásfok, FF a kitöltési tényező, V_{oc} a kapocsfeszültség, I_{sc} a rövidzárási áram és P_s a gerjesztő fényforrás teljesítménye W/m^2 -ben [146].

A napelemekre jellemző rövidzárási áram, kapocsfeszültség, a számított maximális teljesítmény, kitöltési tényező és hatásfok értékeket a 12. táblázatban foglaltam össze.



71. ábra Az 1. (a) és a 2. (b) számú napelem I-V karakterisztikája

Ahogy az a táblázatból is kitűnik, a rövidzárási áram több, mint kétszeresére, a kapocsfeszültség közel kétszeresére, a maximálisan teljesítmény és a hatásfok pedig közel háromszorosára nő, ha a puffer réteg vastagságát kétszeresére növeltem. Mindez azt jelenti, hogy a puffer réteg vastagsága jelentősen befolyásolja a napelem fényelektromos tulajdonságait. Ez a jelenség azzal magyarázható, hogy a vastagabb puffer réteg egy jobb p-n átmenetet képes kialakítani, ami által jobban hozzá tudott járulni a fotoáram termeléséhez [162].

12. táblázat A napelemekre meghatározott rövidzárási áram, kapocsfeszültség, maximális teljesítmény, kitöltési tényező és hatásfok

Napelem	I_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	$P_{\max}$ (mW/cm^2)	FF (%)	η (%)
1.	1,64	0,41	0,25	37	0,5
2.	3,57	0,57	0,76	39	1,5

Összefoglalás

Munkámat cink-oxid és indiumionnal adalékolt cink-oxid nanorészecskék homogén nukleációval történő előállításával kezdtem, közegként dimetil-szulfoxidot alkalmazva. A nanorészecskék optikai tulajdonságainak szabályozását a cink-acetát prekursor és az indiumionok mennyiségének változtatásával valósítottam meg. Kísérleteim során a cinkion koncentrációját 0,01 és 0,1 mol/dm³ között, míg az indiumion/cinkion arányát 0,01 és 0,1 értékek között szisztematikusan változtattam. Az UV-látható abszorpciós vizsgálatok eredményei megmutatták, hogy egy adott sorozaton belül az indiumion tartalommal, illetve egy adott indiumion tartalomnál a prekursor koncentráció növelésével nő a részecskék gerjesztési küszöbenergiája. Ezt a jelenséget a primer részecskeméret csökkenésével és az indiumionok cink-oxid rácsba történő beépülésével magyaráztam. Az előállított részecskék újszerű emissziós tulajdonsággal rendelkeznek: az indiumionnal való adalékolás hatására egy új, 465 nm-es maximummal rendelkező emissziós sáv jelent meg a minták spektrumaiban. Az új sáv megjelenésének oka az, hogy a rácsba beépült indiumionok megnövelték a rácsközi cinkionok számát. A mintákon végrehajtott anyagszerkezeti vizsgálatok kimutatták, hogy az indiumionok nemcsak beépültek a cink-oxid kristályrácsába, hanem specifikusan adszorbeálódtak is a részecskék elektromos kettősrétegében amely szintén hozzájárulhatott ezen új emissziós sajátság kialakulásához. Vizsgáltam az előállított minták fényelektromos tulajdonságait fésűelektródok segítségével. A minták ohmikus viselkedést mutatnak, illetve a fotoáram áramerőssége csökken a minták indiumion tartalmának növelésével. Ez a gerjesztési küszöbenergia növekedésével, illetve a töltéshordozók rekombinációjának gátlásával, azaz a töltéshordozók csapdázódásával magyarázható.

Munkámat különböző morfológiájú (virág és prizma alakú) cink-oxid és indiumionnal adalékolt cink-oxid részecskék hidrotermális módszerrel történő előállításával, valamint optikai és szerkezeti tulajdonságainak meghatározásával folytattam. Az előállítás során a cinkion/indiumion arányt 0 és 0,1 között változtattam. Az UV-diffúz reflexiós mérések eredményeiből megállapítottam, hogy az indiumion mennyiségének növelésével a részecskék gerjesztési küszöbenergiája csökken, melynek oka egy új donor energianívó megjelenése a ZnO vegyérték sávjában. A részecskék látható emissziós sajátsággal rendelkeznek a zöld és a zöld-sárga tartományban. A virág alakú részecskék esetén a tiszta ZnO minta emissziós spektrumában egy 565 nm-es maximummal rendelkező zöld-sárga emissziós csúcs jelenik meg. Ez a csúcs az indiumion tartalom növelésével fokozatosan a kisebb hullámhosszak felé, a zöld tartományba (515 nm) tolódik el, miközben intenzitása növekszik. A prizma alakú

részecskéknél a tiszta ZnO emissziós maximuma a zöld tartományban 509 nm-nél jelenik meg. Ezen sorozat esetén nagyobb mértékű intenzitásnövekedés és kisebb mértékű spektrumeltolódás figyelhető meg. Mind a zöld, mind pedig a zöld-sárga tartományban megjelenő látható emisszió az elektronoknak a vezetési sávból az oxigén hiány (V_o^+) energiaszintjére történő átmenetéből származik. Az emisszió eltolódását a V_o^+ hibahelyek eltérő kémiai környezetével, intenzitásának növekedését pedig a V_o^+ hibahelyek számának a növekedésével magyaráztam. A morfológiai vizsgálatok kimutatták, hogy kard alakú szirmokból felépülő, kb. 5 μm átmérőjű virág, illetve 10-12 μm hosszú, kb. 1 μm széles prizma alakú részecskék keletkeztek a szintézisek során, melyek alakja torzul az indiumion tartalom növelésével. A különböző szerkezetvizsgálati módszerekkel kimutattam, hogy a minták wurtzit rácsszerkezettel rendelkeznek, illetve az indiumionok feldúsulnak a részecskék felületén, eloszlásuk nem homogén. Vizsgáltam a minták fényelektromos sajátosságait. A fotoáram áramerőssége csökken a minták indiumion tartalmának növelésével, illetve a minták ohmikus viselkedést mutatnak. Az áramerősség csökkenése a töltéshordozók rekombinációjának gátlásával magyarázható.

A kétdimenziós szerkezetek tanulmányozásával kapcsolatos munkámat szilícium hordozó felületén hexagonálisan rendezett nanorészecskék előállításával kezdtem. A nanomintázatok létrehozásához poli(sztírol)-b-poli(2-vinil-piridin) diblokk-kopolimert használtam, amely toluolos közegben a kritikus micellaképződési koncentráció felett spontán gömb alakú micellákat alkot. A micellák magját a poláris poli(2-vinil-piridin)-láncok, koronáját az apoláros poli(sztírol)-láncok alkotják. A micellák poláros magjának cink sóval (cink-acetát dihidrát és cink-nitrát hexahidrát) való megtöltése után a micella oldatból szilícium hordozó felületén bemerítéses technikával egy micella monoréteget készítettem. A töltést egy L töltési faktoral jellemeztem, amely a cinkion/piridin arányt jelenti, és melynek értékét 0,1 és 0,6 között változtattam. A monoréteget ezután oxigén plazmás kezelésnek alávetve távolítottam el a polimert és alakítottam ki az oxidrészecskéket. A morfológiai vizsgálatok során megállapítottam, hogy a hordozó felületén valóban hexagonális elrendeződés alakult ki, illetve a töltött micellák magassága nőtt a töltési faktoral. Kimutattam, hogy a cink-nitrát alkalmazásakor az optimális töltés $L=0,3$, ugyanis ekkor érik el a részecskék a legnagyobb magasságot ($3,5 \pm 0,5$ nm). A cink-acetátból készült részecskék ennél kisebb magassággal rendelkeztek, amiből arra következtettem, hogy a cink-acetát nem megfelelő prekursor ilyen kísérleti körülmények között. A szerkezetvizsgálat során fény derült arra a tényre, hogy mindkét cink só az előállítás során elreagált a hordozó felületi oxidrétegével, melynek eredményeképpen cink-szilikát nanorészecskék keletkeztek az

előállítani kívánt cink-oxid nanorészecskék helyett. Továbbá a röntgendiffraktogramokból kiderült, hogy a részecskék a magasságukhoz képest igen nagy, kb. 17-25 nm-es átmérővel rendelkeznek. Ez valószínűleg annak köszönhető, hogy a plazma kezelés során a két anyagféleség (hordozó felülete és a cink só) között fellépő adhéziós erők, illetve a határfelületi feszültség deformálta az eredeti félgömb alakot és lencse alakú részecskék keletkeztek.

A következő fejezetben bemerítéses önrendeződéses technikával ZnO_2 /poli(akrilsav) hibrid vékonyrétegeket előállításával és vizsgálatával foglalkozom. A filmépítés során a PAA-oldatok ionerősségének változtatásával befolyásoltam a ZnO_2 /PAA vékonyrétegek optikai, szerkezeti és adszorpciós tulajdonságait. Mivel polielektrolit láncok konformációját és töltését, nagyban befolyásolja a közeg ionerőssége, a belőlük épített vékonyrétegek rétegvastagságára is hatással lesz a polielektrolit-oldat elektrolit tartalma. Kis ionerősségű oldatból történő filmképzés esetén a nagy töltéssel rendelkező polielektrolit láncok nyújtott állapotban vannak, ami vékony polimer réteg kiépülését teszi lehetővé. Ha a közeg ionerősségét növeljük, a polimer láncok összegombolyodnak, töltésük csökken az elektrolit ionjainak árnyékoló hatása miatt, így csökken a felülethez kapcsolódó szegmenszek száma, amely egy vastagabb adszorbeált réteget eredményez. Kísérleteim során a PAA-oldatok elektrolit tartalmát 0 és $0,1 \text{ mol/dm}^3$ koncentráció között változtattam, illetve a filmépítést két különböző pH értékű (pH=5, 6) PAA-oldat sorozatból is megvalósítottam. Az adszorpciós, reflexiós QCM, és AFM mérésekből megállapítottam, hogy a filmek rétegvastagsága és felületi érdessége nő az elektrolit koncentrációval. Az is bebizonyosodott, hogy ebben a tartományban a pH nincs befolyással a filmek épülésére. A QCM mérések során meghatároztam a filmek vízgőz adszorpciós izotermáit 25°C hőmérsékleten. Az izotermákon hiszterézis hurok jelent meg, ami egyértelműen bizonyítja a filmek pórusos szerkezetét. A filmek 3-8 nm-es átlagos pórusátmérővel rendelkeznek. Az izotermákból meghatároztam a filmek monomolekulás borítottságát, fajlagos felületét és porozitását, amely értékek szintén növekednek az elektrolit koncentrációval. A filmek vízgőz adszorpcióját reflexiós mérésekkel is nyomon követtem. Az adszorpció során a filmek reflexiós spektruma a nagyobb hullámhosszak felé tolódik el, ami a film vízgőz adszorpció hatására bekövetkező effektív törésmutató növekedésnek köszönhető. A filmek ezen tulajdonsága alkalmassá teheti a filmeket optikai szenzorként való lehetséges alkalmazásra. A QCM és reflexiós mérések eredményeit összekapcsolva megállapítottam, hogy az adszorpció során a filmek effektív törésmutatója, illetve a vízmolekulák polarizálhatósága kezdetben meredeken nő a felületi borítottsággal, majd megközelíti, illetve eléri a vízre jellemző törésmutató, illetve

polarizálhatóság értéket, ami azt jelenti, hogy ekkor már a pórusokban a víz kondenzált állapotban van.

Munkámat különböző rétegszámú ($n=5, 10, 20$) ZnO/PAA rétegek rádiófrekvenciás katódporlasztásos technikával történő előállításával folytattam. A cink-oxid réteg előállításához prekürzorként cink-peroxidot használtam, amely a katódporlasztás során cink-oxidra és oxigénre bomlott. A filmek a látható tartományban nagy transzmittanciával, azaz gyenge fényelnyelő képességgel rendelkeznek. A Tauc-módszerrel meghatároztam filmek gerjesztési küszöbenergiáit, melyek a filmek rétegvastagságának növekedésével csökkentek. Ennek oka a ZnO részecskék méretének, illetve kristályosságának növekedése. Vizsgáltam a filmek emissziós sajátosságait. Mindhárom film emissziós spektrumában megjelenik egy látható emissziós csúcs, melynek intenzitása a rétegszám növelésével csökken, illetve a nagyobb energiák felé tolódik el; az 5 réteges film spektrumában 669 nm-nél a vörös tartományban, a 10 réteges film esetén 575 nm-nél a zöld-sárga tartományban, míg a 20 réteges film esetén 531 nm-nél a zöld tartományban található meg. A vörös emissziós csúcs megjelenése az rácsközi cink (Zn_i) hibahelyek vagy a Zn_i komplexek rácsban való jelenlétéhez rendelhető, míg a zöld-sárga, illetve a zöld tartományban megjelenő sávok a vezetési sávból az oxigén hiány (V_o^+) energiaszintjére történő elektronátmenetből származnak. A látható emissziós sáv eltolódása a filmképzés során végbemenő öregedéssel magyarázható, mely során ZnO kristályrácsában eltérő mennyiségű cink és oxigén hibahely alakulhatott ki. A filmek keresztmetszeti SEM felvételein jól látható, hogy valódi réteges, ún. szendvics szerkezet alakult ki, ami vastagabb, kb. 60 nm-es ZnO rétegekből és vékonyabb, kb. 30 nm-es PAA rétegekből épül fel. A keresztmetszeti SEM felvételek alapján meghatározott rétegvastagság értékek jó egyezést mutatnak a filmek reflexiójából meghatározott értékekkel. Kísérletet tettem a filmek vízgőz adszorpciós tulajdonságainak meghatározására a filmek reflexiós spektrumának az adszorpció során bekövetkező eltolódásának követésével. Azonban 2 órás adszorpciós idő eltelte után sem következett be a spektrumok eltolódása. Mindebből arra következtettem, hogy a filmek tömör szerkezetük miatt nem képesek nagy mennyiségű vízgőzt adszorbeálni, tehát optikai szenzorként való alkalmazásuk nem lehetséges.

Dolgozatom utolsó fejezetében a ZnO rétegek megújuló energia technológiában való gyakorlati alkalmazásának bemutatása céljából porlasztásos pirolízis technikával előállított, különböző puffer réteg vastagságú ZnO/ In_2S_3 /CuInS₂ napelemek tulajdonságainak jellemzésével foglalkozom. A rétegek optikai tulajdonságainak vizsgálata során megállapítottam, hogy a rétegek gerjesztési küszöbenergia értékei az irodalomban talált értékekkel egyezést mutatnak. A morfológiai vizsgálatok (SEM) tanúsága szerint a napelemek

kb. 4,3 μm vastagságú ZnO, 0,45 μm , illetve 0,91 μm vastagságú puffer rétegből, illetve kb. 2 μm vastagságú CuInS₂ rétegekből épülnek fel. A napelemek fényelektromos tulajdonságait (I-V karakterisztika) vizsgálva megállapítottam, hogy a puffer réteg vastagsága jelentős befolyással bír: mind a rövidzárási áram, a kapocsfeszültség, a maximális teljesítmény, mind pedig a hatásfok növekedett, ahogy a puffer vastagságát kétszeresére növeltem. Mindez azzal magyarázható, hogy a vastagabb puffer réteg egy jobb p-n átmenet kialakulására adott lehetőséget, mely által a puffer réteg jobban hozzá tudott járulni a fotoáram termeléséhez.

Irodalom

- [1] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, Elemek kémiája, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest (1999)
- [2] R. B. Peterson, C. L. Fields, B. A. Gregg, *Langmuir* 20 (2004) 5114
- [3] L. Z. Zhang, Guo-Qing Tang, *Opt. Mater.*, 27 (2004) 217-220
- [4] F. Xu, Y. Lu, Y. Xie, Y. Liu, *Vacuum*, 83 (2008) 282-285
- [5] W. J.E. Beek, M.M. Wienk, M. Kemerink, X. Yang, R.A.J. Janssen, *J. Phys. Chem. B*, 109(2005) 9505-9516
- [6] J.C. Lee, K.H. Kang, S.K. Kim, K.H.Yoon, I.J. Park, J. Song, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 64 (2000) 185-195
- [7] Y. Gao, M. Nagai, *Langmuir*, 22 (2006) 3936-3940
- [8] R. S. Mane, W.J. Lee, H. M. Pathan, S. H. Han, *J. Phys. Chem. B*. 109 (2005) 24254
- [9] F. Chaabouni, M. Abaab, B. Rezig, *SensorActuat. B*, 100 (2004) 200-204
- [10] V. Musat, A.M. Rego, R. Monteiro, E. Fortunato, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 1512-1515
- [11] T.J. Hsueh, C.L. Hsu, *Sensor Actuat. B*, 131 (2008) 572-576
- [12] T.J. Hsueh, Y.W. Chen, S.J. Chang, S.F. Wang, C.L. Hsu, Y.R. Lin, I.C. Chen, *Sensor Actuat. B*, 125 (2007) 498-503
- [13] T.J. Hsueh, C.L. Hsu, S.J. Chang, I.C. Chen, *Sensor Actuat. B*, 126 (2007) 473-477
- [14] P.K. Basu, P. Bhattachayya, N. Saha, H. Saha, S. Basu, *Sensor Actua. B*, 133 (2008) 357-363
- [15] K. Ramamoorthy, K. Kumar, R. Chandramohan, K. Sankaranarayanan, *Mater. Sci. Eng. B* 126 (2006) 1-15
- [16] D.W. Bahnemann, C. Kormann, M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* 1987, 91, 3789-3798
- [17] L. Spanhel, M.A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 2826-2833
- [18] G. Rodriguez-Gattorno, P. Santiago-Jacinto, L. Rendon-Vázquez, J. Németh, I. Dékány, D. Diaz, *J. Phys. Chem. B*. 2003, 107, 12597-12604
- [19] J. Németh, G. Rodriguez-Gattorno, D. Diaz, A.R. Vázquez-Olmos, I. Dékány, *Langmuir* 20 (2004) 2855-2860
- [20] J.F. Li, L.Z. Yao, C.M. Mo, W.L. Cai, Y. Zhang, L.D. Zhang, *J. Cryst. Growth*, 223 (2001) 535-538
- [21] P. K. Dutta, M. Jakupca, K. S. N. Reddy, L. Salvati, *Nature*, 374 (1995) 44-46
- [22] P. Liu, *Coll. Surf. A: Physicochem. En. Aspects*, 291 (2006) 155-161
- [23] J.W. Shim, J.W. Kim, S.H. Han, I.S. Chang, H.K. Kim, H.H. Kang, O.S. Lee, K.D. Suh, *Coll. Surf. A: Physicochem. En. Aspects*, 207 (2002) 105-111
- [24] A.P.A. Oliveira, J.F. Hochpied, F. Grillon, M.H. Berger, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 3202-3207
- [25] L. Guo, S. Yang, C. Yang, P. Yu, J. Wang, W. Ge, G.K.L. Wong, *Appl. Phys. Lett.*, 76 (2000) 2901-2903
- [26] Y. Peng, A.W. Xu, M. Antonietti, H. Cölfen, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 2988-2993
- [27] M. Öner, J. Norwig, W.H. Meyer, G. Wegner, *Chem. Mater.*, 10 (1998) 460-463
- [28] A.Taubert, D. Palms, Ö. Weiss, M.T. Piccini, D.N. Batchelder, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 2594-2601
- [29] A. Taubert, C. Kübel, D.C. Martin, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 2660-2666
- [30] P. Bai, P. Wu, Z. Yan, J. Zhou, X.S. Zhao, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 9729-9733
- [31] Y. Chang, C.W. Lin, H.H. Shu, J.H. Fang, S.J. Lin, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) C81
- [32] V. Skumryew, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, J. Nogues, *Nature* 423 (2005) 850-855
- [33] M. Arnold, E.A. Cavalcanti-Adam, R. Glass, J. Blümmel, W. Eck, M. Kantlechner, H. Kessler, J.P. Spatz, *Chem. Chem. Phys.*, 5 (2004) 383-387
- [34] A. Csáki, G. Maubach, D. Born, J. Reichert, W. Fitzsche, *Single Mol.* 3 (2002) 275-281
- [35] B. Gorzolnik, P. Mela, M. Möller, *Nanotechnology* 17 (2006) 5027-5032
- [36] J.P. Saptz, S. Mössmer, C. Hartmann, M. Möller, T. Herzog, M. Krieger, H.G. Boyen, P. Ziemann, B. Kabius, *Langmuir*, 16 (2000) 407-415
- [37] J.P. Saptz, T. Herzog, S. Mössmer, P. Ziemann, M. Möller, *Adv. Mater.*, 11 (1999) 149-153
- [38] F. Weigl, S. Fricker, H.G. Boyen, C. Dietrich, B. Koslowski, A. Plettl, O. Pursche, P. Ziemann, P. Walther, C. Hartmann, M. Ott, M. Möller, *Diam. Relat. Mater.*, 15 (2006) 1689-1694
- [39] P. Mela, B. Gorzolnik, M. Bückins, A. Mourran, J. Mayer, M. Möller, *Small*, 3 (2007) 1368-1373
- [40] S.I. Yoo, B.H. Sohn, W.C. Zin, S.J. An, G.C. Yi, *Chem. Commun.*, (2004) 2850-2851
- [41] J. Yu, C. Li, S. Liu, *J. Coll. Int. Sci.*, 326 (2008) 433-438
- [42] Z. Wang, B. huang, X. Liu, X. Qin, X. Zhang, J. Wei, P. Wang, S. Yao, Q. Zhang, X. Jing, *Mater. Lett.* 62 (2008) 2637-2639
- [43] J. Liang, J. Liu, Q. Xie, S. Bai, W. Yu, Y. Qian, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 9463-9467
- [44] Q. Wu, X. Chen, P. Zhang, Y. Han, X. Chen, Y. Yan, S. Li, *Cryst. Growth Des.*, 8 (2008) 3010-3018
- [45] U. Pal, P. Santiago, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 15317-15321
- [46] Y. Ni, G. Wu, X. Zhang, X. Cao, G. Hu, A. Tao, Z. Yang, X. Wei, *Mater. Res. Bull.*, 43 (2008) 2919-2928
- [47] H. Zhang, D. Yang, Y. Ji, X. Ma, J. Xu, D. Que, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 3955-3958
- [48] S. Saho, P. Jia, S. liu, W. Bai, *Mater. Lett.*, 62 (2008) 1200-1203
- [49] L. Ibarra, A. Marcos-Fernandez, M. Alzorizz, *Polymer*, 43 (2002) 1649-1655

- [50] L. Ibarra, J. Appl. Polym. Sci., 84 (2002) 605-615
- [51] L. Ibarra, M. Alzorizz, J. Appl. Polym. Sci., 86 (2002) 335-340
- [52] S. Ohno, N. Aburatani, N. Ueda, DE szabadalom # 2914058 (1980)
- [53] S. Ohno, N. Aburatani, N. Ueda, US szabadalom # 4,247,412 (1981)
- [54] R. Hagel, K. Redecker, DE szabadalom #2952069 (1981)
- [55] M. Farnsworth, C.H. Kline, J.G. Noltes, Zinc. Chem. (1973) 248
- [56] F.L. Meleney, Int. J. Orthodontia, 23 (1937) 932-940
- [57] M. Ortega-López, A. Avila-García, M.L. Albor-Aguilera, V.M.S. Resendiz, Mater. Res. Bull., 38 (2003) 1241-1248
- [58] M. Sun, W. Hao, C. Wang, T. Wang, Chem. Phys. Lett., 443 (2007) 342-346
- [59] C.C. Hsu, N.L. Wu, J. Photoch. Photobio. A., 172 (2005) 269-274
- [60] Y.C. Zhang, X. Wu, X.Y. Hu, R. Guo, J. Cryst. Growth, 208 (2005) 250-254
- [61] L. Risenhal-Toib, K. Zohar, M. Alagem, Y. Tsur, Chem. Eng. J., 136 (2008) 425-429
- [62] M. Grätzel, CRC Press, Baton Rouge, FL, 1988.
- [63] A. Hagfeldt, M. Grätzel, Chem. Rev. 95 (1995) 52-53
- [64] Y. Gu, I.L. Kuskovsky, M. Sin, S. O'Biran, G.F. Neumark, Appl. Phys. Lett., 85 (2004) 3833-3835
- [65] L. Brus, J. Phys. Chem., 90 (1986) 2555-2560
- [66] A. van Dijken, E. A. Meulenkaamp, D. Vanmeakelbergh, A. Meijerink, J. Phys. Chem. B, 104 (2000) 1715-1723
- [67] A. van Dijken, E. A. Meulenkaamp, D. Vanmeakelbergh, A. Meijerink, J. Lumin., 87-89 (2000) 454-456
- [68] A. van Dijken, E. A. Meulenkaamp, D. Vanmeakelbergh, A. Meijerink, J. Phys. Chem. B, 104 (2000) 4355-4360
- [69] G.Z. Xing, B. Yao, C.X. Cong, T. Yang, Y.P. Xie, B.H. Li, D.Z. Shen, J. Alloy. Compd., 457 (2008) 36-41
- [70] S. Monticone, R. Tufeu, A. V. Kanaev, J. Phys. Chem. B, 102 (1998) 2854-2862
- [71] S. Fujihara, Y. Ogawa, A. Kasai, Chem. Mater. 16 (2004) 2965-2968
- [72] M. Zhi, L. Zhu, Z. Ye, F. Wang, B. Zhao, J. Phys. Chem. B., 109 (2005) 23930-23934
- [73] Y. S. Wang, P. J. Thomas, P. O'Brian, J. Phys. Chem. B. Letters, 110 (2006) 21412-21415
- [74] J.H. Li, D.Z. Shen, J.Y. Zhang, D.X. Zhao, B.S. Li, Y.M. Lu, Y.C. Liu, X.W. Fan, J. Lumin., 122-123 (2007) 352-354
- [75] R. Viswanatha, S. Sapra, S.S. Gupta, B. Satpati, P.V. Satyam, B. N. Dev, D. D. Sarma, J. Phys. Chem. B., 108 (2004) 6303-6310
- [76] P. Lommès, P. F. Smet, C. M. Donega, A. Meijerink, L. Piraux, S. Michotte, S. Mátéfi-Tempfli, D. Poelman, Z. Hens, J. Lumin., 118 (2006) 245-250
- [77] R. R. Piticescu, R. M. Piticescu, C. J. Monty, J. Eur. Ceram. Soc., 26 (2006) 2979-2983
- [78] S.Y. Bae, C.W. Na, J.H. Kang, J. Park, J. Phys. Chem. B., 109 (2005) 2526-2531
- [79] S. Ilcan, Y. Caglar, M. Caglar, F. Yakuphanoglu, Physica E, 35 (2006) 131-138
- [80] R. Ferro, J.A. Rodríguez, P. Bertrand, Thin Solid films, 516 (2008) 2225-2230
- [81] J. Weinka, A.S. Booi, Thin Solid Films, 516 (2008) 4508-4512
- [82] E.J. Luna-Arredondo, A. Maldonado, R. Asomoza, D.R. Acosta, M.A. Meléndez-Lira, M.L. Olivera, Thin Solid Films, 490 (2005) 132-136
- [83] M. Miki-Yoshida, F. Paraguay-Delgado, W. Estrada-López, E. Andrade, Thin Solid Films, 376 (2000) 99-109
- [84] A. Maldonado, M. de la L. Olvera, S. T. Guerra, R. Asomoza, Sol. Energ. Mat. Sol. C., 82 (2004) 75-84
- [85] L. Castaneda, A. García-Valenzuela, E.P. Zironi, J. Canetas-Ortega, M. Terrones, A. Maldonado, Thin Solid Films, 503 (2006) 212-218
- [86] N. Ito, Y. Sato, P.K. Song, A. kaijio, K. Inoue, Y. Shigesato, Thin Solid Films, 496 (2006) 99-103
- [87] M.A. Lucio-López, M.A. Lina-Arias, A. Maldonado, M.L. Olvera, D.A. Acosta, Sol. Energ. Mat. Sol. C., 90 (2006) 733-741
- [88] M. A. Lucio-López, A. Maldonado, R. Castaneda-Pérez, G. Torres-Delgado, M. L. Olvera, Sol. Energ. Mat. Sol. C, 90 (2006) 2362-2376
- [89] H. Gómez, A. Maldonado, R. Asomoza, E.P. Zironi, J. Canetas-Ortega, J. Palacios-Gómez, Thin Solid Films, 293 (1997) 117-123
- [90] D.H. Chi, L.T.T. Binh, N.T. Binh, L.D. Khanh, N.N. Long, Appl. Surf. Sci., 252 (2006) 2770-2775
- [91] D.Y. Ku, I.H. Kim, I. Lee, K.S. Lee, T.S. Lee, J.H. Jeong, B. Cheong, Y.J. Baik, W.M. Kim, Thin Solid Films, 515 (2006) 1364-1369
- [92] Y.R. Park, E.K. Kim, D. Jung, T.S. Park, Y.S. Kim, Appl. Surf. Sci, 254 (2008) 2250-2254
- [93] G. Machado, D.N. Guerra, D. Leinen, J.R. Ramos-Barrado, R.E. Marotti, E.A. Dalchiele, Thin Solid Films, 490 (2005) 124-131
- [94] B. Wang, M.J. Callahan, C. Xu, L.O. Bouthillette, N.C. Giles, D.F. Bliss, J. Cryst. Growth, 304 (2007) 73-79

- [95] L. Xu, Y. Su, Y. Chen, H. Xiao, L. Zhu, Q. Zhou, S. Li, J. Phys. Chem. B., 110, (2006) 6637-6642
- [96] J. Jie, G. Wang, X. Han, Q. Yu, Y. Liao, G. Li, J.G. Hou, Chem. Phys. Lett., 387 (2004) 466-470
- [97] J. Liu, Y. Zhang, J. Qi, Y. Huang, X. Zhang, Q. Liao, Mater. Lett., 60 (2006) 2623-2626
- [98] X. Peng, H. Zang, Z. Wang, J. Xu, Y. Wang, J. Lumin., 128 (2008) 328-332
- [99] A. Ortiz, M. García, C. Falcony, Thin Solid Films, 207 (1992) 175-180
- [100] J. Wang, P. Liu, S. Wang, W. Han, X. Wang, X. Fu, J. Mol. Catal. A: Chem., 273 (2007) 21-25
- [101] T. Szabó, J. Németh, I. Dékány, Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 230 (2004) 23-35
- [102] L. Naszályi Nagy, N. Ábrahám, A. L. Kovács, A. van der Lee, V. Rouessac, D. Cot, A. Ayrál, Z. Hórvölgyi, Prog. Coll. Polym. Sci., 135 (2008) 107-118
- [103] Y.J. Lee, D.S. Ruby, D.W. Peters, B.B. Mckenzie, J.W.P. Hsu, Nano Letters, 8 (2008) 1501-1505
- [104] L. Naszályi, F. Bosc, A.E. Mansouri, A. van der Lee, D. Cot, Z. Hórvölgyi, A. Ayrál, Sep. Purif. Technol., 59 (2008) 304-309
- [105] S. Fay, L. Feitknecht, R. Schlüchter, U. Kroll, E. Vallat-Sauvain, A. Shah, Sol. Energ. Mat. Sol. C., 90 (2006) 2960-2967
- [106] S.M. Smith, H. B. Schlegel, Chem. Mater., 15 (2003) 162-166
- [107] B.P. Zhang, N.T. Binh, K. Wakatsuki, Y. Segawa, Y. Yamada, N. Usami, M. Kawaski, H. Koinuma, J. Phys. Chem. B., 108 (2004) 10899-10902
- [108] Y.F. Gao, M. Nagai, Y. Masuda, F. Sato, K. Koumoto, J. Cryst. Growth 286 (2006) 445-450
- [109] T. Oekermann, T. Yoshida, T. Hada, H. Minoura, Thin Solid films, 511-512 (2006) 354-357
- [110] L.Z. Zhang, G.Q. Tang, Opt. Mater. 27 (2004) 217-220
- [111] S. Singh, R.S. Srinivasa, S.S. Talwar, S.S. Major, Thin Solid Films 515 (2007) 8714-8717
- [112] L. Naszályi, A. Deák, E. Hild, A. Ayrál, A.L. Kovács, Z. Hórvölgyi, Thin Solid Films 515 (2006) 2587-2595
- [113] L. Naszályi Nagy, N. Ábrahám, Ö. Sepsi, E. Hild, D. Cot, A. Ayrál, Z. Hórvölgyi, Langmuir, 24 (2008) 12575-12580
- [114] Z. Li, W. Gao, Mater. Lett. 25 (2004) 1363-1370
- [115] Á. Németh, E. Horváth, Z. Lábadi, L. Fedák, I. Bársony, Sensor Actuat. B, 127 (2007) 157-160
- [116] W. Jun, Y. Yintang, Mater. Lett., 62 (2008) 1899-1901
- [117] X.B. Wang, C. Song, K.W. Geng, F. Zeng, F. Pan, Appl. Surf. Sci., 253 (2007) 6905-6909
- [118] W. Lan, Y. Liu, M. Zhang, B. Wang, H. Yan, Y. Wang, Mater. Lett., 61 (2007) 2262-2265
- [119] S. Singh, R.S. Srinivasa, S.S. Major, Thin Solid Films, 515 (2007) 8718-8722
- [120] J. Hüpkens, B. Rech, O. Kluth, T. Repmann, B. Zwaygardt, J. Müller, R. Drese, M. Wuttig, Sol. Energ. Mat Sol. C., 90 (2006) 3054-3060
- [121] S. Mandal, R.K. Singha, A. Dhar, S.K. Ray, Mater. Res. Bull. 43 (2008) 244-250
- [122] P.F. Yang, H.C. Wen, S.R. Jian, Y.S. Lai, S. Wu, R.S. Chen, Microelectron. Reliab., 48 (2008) 389-394
- [123] P. Singh, A.K. Chawla, D. Kaur, R. Chandra, Mater. Lett., 61 (2007) 2050-2053
- [124] N.A. Kotov, I. Dékány, J.H. Fendler, J. Phys. Chem. 99 (1995) 13065-13069
- [125] D. Sebők, K. Szendrei, T. Szabó, I. Dékány, Thin Solid Films 516 (2008) 3009-3014
- [126] R. Kun, M. Balázs, I. Dékány, Coll. Surf. A.: Physicochem.Eng. Aspects 265 (2005) 155
- [127] G. Decher, Multilayer Thin Films Sequential Assembly of Nanocomposite Materials, (szerkesztők: G. Decher, J.B. Schlenoff), Wiley-VCH, Weinheim, 2003, 1 fejezet
- [128] V. Hornok, A. Erdőhelyi, I. Dékány, J. Coll. Int. Sci, 284 (2006) 611-619
- [129] Kun Róbert, Szegedi Tudományegyetem Kolloidkémiai Tanszék, Doktori (Ph.D.) értekezés (2006)
- [130] I. Ichinose, K. Kuroiwa, Y. Lvov, T. Kunitake, Multilayer Thin Films Sequential Assembly of Nanocomposite Materials, (szerzők: G. Decher, J.B. Schlenoff) Wiley-VCH, Weinheim, (2003) 6. fejezet
- [131] X. Arys, A. M. Jonas, B. Laguitton, A. Laschewsky, R. Legras, E. Wischerhoff, Thin Solid Films, 327-329 (1998) 734-738
- [132] J.M.C. Lourenco, P.A. Ribeiro, A.M.B. Rego, M. Raposo, J. Coll. Int. Sci., 313 (2007) 26-33
- [133] R.v. Klitzing, J.E. Wong, W. Jaeger, R. Steitz, Current Opinion in Coll. Int. Sci., 9 (2004) 158-162
- [134] R. Steitz, V. Leiner, R. Siebrecht, R.v. Klitzing, Coll. Surf A: Physicochem.Eng. Aspects, 163 (2000) 63-70
- [135] Y. Lvov, G. Decher, H. Möhwald, Langmuir 9 (1993) 481-486
- [136] P.M. Claesson, E. Poptoshev, E. Blomberg, A. Dedinaite, Adv. Coll. Int. Sci., 114-115 (2005) 173-187
- [137] M.F. Rubner, Multilayer Thin Films Sequential Assembly of Nanocomposite Materials, (szerzők: G. Decher, J.B. Schlenoff) Wiley-VCH, Weinheim, 2003, 5. fejezet
- [138] Henning Kurz, Hochschule Bremen, diplomamunka (2007)
- [139] I. Kholodkov, H. Biederman, D. Slavínská, C. Choukourov, M. Trchova, Vacuum, 70 (2003) 505-509
- [140] H. Biederman, P. Bílková, J. Jezek, P. Hlíděk, D. Slavínská, J. Non-Cryst. Solids, 218 (1997) 44-49
- [141] H. Biederman, D. Slavínská, Surf. Coat.Tech., 125 (2000) 371-376
- [142] H. Biederman, Vacuum, 59 (2000) 594-599

- [143] A. Choukourov, J. Hanus, J. Kousal, A. Grinevich, Y. Pihosh, D. Salvínská, H. Biederman, *Vacuum*, 81 (2006) 517-526
- [144] D. Drabik, J. Kousal, Y. Pihosh, A. Choukourov, H. Biederman, D. Slavinska, A. Mackova, A. Boldyreva, J. Pesicka, *vacuum*, 81 (2007) 920-927
- [145] Nemcsics Ákos, *Elektrotechnika*, 10 (2003) 270-273
- [146] Greg P. Smestad, *Optoelectronics of solar cells*, Spie Press, 2002
- [147] T. T. John, M. Mathew, C. S. Kartha, K. P. Vijayakumar, T. Abe, Y. Kashiwaba, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 89 (2005) 27-36
- [148] I. Luck, J. Kneisel, K. Siemer, J. Burns, R. Scheer, R. Klenk, N. Janke, D. Bräunig, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 67 (2001) 151-158
- [149] S.L. Castro, S.G. Bailey, R.P. Raffaellem K.K. Banger, A.F. Hepp, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 12429-12435
- [150] T. Onishi, K. Abe, Y. Miyoshi, K. Wakita, N. Sato, K. Mochizuki, *J. Phys. Chem. Solids*, 66 (2005) 1947-1949
- [151] J. Podder, T. Miyawaki, M. Ichimura, *J. Cryst. Growth*, 275 (2005) e937-e942
- [152] J. Xiao, Y. Xie, R. Tang, Y. Qian, *J. Solid State Chem.*, 161 (2001) 179-183
- [153] T. Nyari, P. Barvinschi, Radu Baies, P. Vlazan, F. Barvinschi, I. Dékány, *J. Cryst. Growth*, 275 (2005) e2383-e2387
- [154] S. Gorai, S. Chaudhuri, *Mater. Chem. Phys.* 94 (2005) 434-437
- [155] S. Gorai, S. Bhattacharya, E. Liarokapis, D. Lampakis, S. Chaudhuri, *Mater. Lett.*, 59 (2005) 3535-3538
- [156] B. Asenjo, A. M. Chapparro, M.T. Gutiérrez, J. Herrero, *Thin Solid Films*, 511-512 (2006) 117-120
- [157] S. S. Lee, K. W. Seo, J. P. Park, S. K. Kim, I. W. Shim, *Inorg. Chem.*, 46 (2007) 1013-1017
- [158] I. Oja, M. Nanu, A. Katersi, M. Krunk, A. Mere, J. Raudoja, A. Goossens, *Thin Solid Films*, 480-481 (2005) 82-86
- [159] B. Asenjo, A. M. Chaparro, M. T. Gutierrez, J. Herrero, J. Klaer, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 87 (2005) 647-656
- [160] I. Hengel, A. Neisser, R. Klenk, M. Ch. Lux-Steiner, *Thin Solid Films*, 361-362 (2000) 458-462
- [161] M. Rusu, W. Eisele, R. Würz, A. Ennaoui, M. Ch. Lux-Steiner, T. P. Niesen, F. Karg, *J. J. Phys. Chem. Solids*, 64 (2003) 2037-2040
- [162] B. Asenjo, A. M. Chaparro, M. T. Gitierrez, J. Herrero, J. Klaer, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 92 (2008) 302-306
- [163] M. Krunk, A. Katresi, T. Dedova, I. O. Acik, A. Mere, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 92 (2008) 1016-1019
- [164] A. Strohm, L. Eisenmann, R. K. Gebhardt, A. Handing, T. Schlötzer, A. Abou-Ras, H. W. Schock, *Thin Solid Films*, 480-481 (2005) 162 -167
- [165] J. I. Pankove, *Optical Process in Semiconductors*, Dover, New York, (1971) 3. fejezet
- [166] T. Cassagneau, J. H. Fendler, T. E. Mallouk, *Langmuir*, 16 (2000) 241-246
- [167] 36-1451 számú JCPDS kártya
- [168] 44-1087 számú JCPDS kártya
- [169] J. F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, J. Chastain, R.C. King Jr., *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Physical Electronic Inc. Eden Prairie, 1995
- [170] 24-1467 számú JCPDS kártya
- [171] C.M. Lin, Y.Z. Tsai, J.S. Chen, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 7994-7999
- [172] 76-1364 JCPDS kártya
- [173] W. Theiß, *Surface Sci. Reports* 29 (2007) 91-192
- [174] D. Sebők, T. Szabó, I. Dékány, *Optical properties of zinc peroxide and zinc oxide multilayer nanohybrid films*, *Applied Surface Science*, közlésre benyújtva
- [175] A.L. McClellan, H.F. Harnsberger, *J. Coll. Int. Sci.* 23 (1967) 577-599
- [176] H. El-Kashef, *Opt. Mater.* 10 (1998) 207-210
- [177] J. Tauc, *Amorphous and liquid semiconductor*, Plenum Press, New York, (1974) 159
- [178] 85-1575 számú JCPDS kártya
- [179] 33-0623 számú JCPDS kártya
- [180] 32-0456 számú JCPDS kártya

Summary

In first part of present work zinc oxide and indium ion doped zinc oxide nanoparticles were prepared by homogeneous nucleation in dimethyl sulphoxide medium. The optical properties of nanoparticles were influenced by the amount of zinc acetate precursor and the indium ion concentration. The concentration of zinc ions was varied between 0.01-0.1 mol/dm³, while the indium ion/zinc ion ratio was systematically changed from 0 to 0.1. UV-vis absorption measurements showed that for the samples prepared at the same zinc ion concentration the band gap energy increased with the indium ion content. The band gap energy also increased with the zinc ion concentration when indium ion concentration was constant. This phenomenon is explained by the decrease of particle size and the incorporation of indium ions into the crystalline lattice of zinc oxide. The particles have novel emission property: due to the doping a new emission band at 465 nm appears in the emission spectrum of the indium ion doped samples. The formation of this new emission band originates from the higher concentration of interstitial zinc ions, which caused by the incorporated indium ions. Results of structural analyses revealed that the indium ions not only incorporated into the crystal lattice, but also adsorbed in the electric double layer of the nanoparticles, which may have also contributed to the formation of the new emission characteristic. Photoelectric properties of zinc oxide and indium ion doped zinc oxide nanoparticles were investigated using interdigitated microelectrodes. The photocurrent intensity is linearly proportional to the applied voltage, i.e. the samples obey Ohm's law. The current intensity decreased with increasing indium ion concentration, which is caused by the decrease of band gap energy and the suppressed of recombination (i.e. trapping) of charge carriers.

Optical and structural properties of zinc oxide and indium ion doped zinc oxide flower-, and prism-like structures produced by hydrothermal method in presence of L-histidine were studied in the next part of the thesis. Indium ion/zinc ion ratio was changed from 0 to 0.1 during the syntheses. Based on the results of the UV diffuse reflection measurements it was concluded that the band gap energy of particles decreased with increasing indium ion concentration, due to the appearance of a new donor energy level. Particles show visible emission in the green and green-yellow regions. In the emission spectrum of the flower-like undoped zinc oxide particles, a green-yellow emission band located at 565 nm can be found. This emission band shifts towards shorter wavelengths (to 515 nm in the green region) with increasing indium ion concentration, while its intensity increases. The prism-like undoped zinc oxide particles exhibit an emission band at 509 nm in

the green region. For the prism like series a significant intensity increase and a slighter shift towards shorter wavelengths can be observed. The visible emission peaks in the green and green-yellow regions arise from the electron transition from the conduction band to the oxygen vacancy (V_o^+) level. The shift of the visible emissions originates from the different chemical environment of the oxygen vacancies, while the higher emission intensity could be associated with the increasing concentration of the oxygen vacancies. Morphological studies demonstrated that flower-like zinc oxide and indium ion doped zinc oxide particles of 4-5 μm diameter built up from sword-like crystals, and prism-like structures with an average diameter of ca. 1 μm and 10-12 μm long were formed. The shape of which become more and more distorted with increasing dopant concentration. Structural analysis showed that the samples had wurtzite crystalline structure and the surface of the crystals enriched in indium ions, so that is the distribution of the dopant ions was not homogeneous. Investigation of photoelectric properties showed that the samples had ohmic characteristic. It was also found that the photocurrent intensity decreased with increasing indium ion concentration owing to the trapping of charge carriers.

Hexagonally aligned nanoparticles were prepared on the surface of silicon wafer exploiting the self-assembling ability of diblock copolymer into micellar systems. For the preparation of nanopatterns, poly(styrene)-block-poly(2-vinyl-pyridine) was used, which, above the critical micelle concentration, forms spontaneously spherical micelles with a polar P2VP core and a nonpolar PS corona in toluene medium. After loading the micellar cores with zinc salts (zinc acetate dehydrate and zinc nitrate hexahydrate), a monolayer of loaded micelles was prepared on the surface of silicon substrate by immersion method. The degree of loading was characterized by loading factor (L), which is the zinc ion/pyridine unit ratio ranging from 0.1 and 0.6. The monolayer of loaded micelles was treated by oxygen plasma to eliminate the polymer and to oxidize the zinc salt to obtain oxide particles. Morphological investigations revealed that the loaded micelles were hexagonally aligned on the surface and the height of the micellar core increases with L. It was established that the optimal loading for the zinc nitrate hexahydrate was 0.3, where the particles reaches their maximum height (3.5 ± 0.5 nm). Zinc acetate dihydrate afforded smaller particles, suggesting that zinc acetate is not suitable precursor for preparation of particles in this experimental condition. Structural investigations verified that, during the plasma treatment, the zinc ions reacted with the surface of silicon substrate forming Zn_2SiO_4 instead of ZnO nanoparticles. Furthermore, the average diameter of the particles determined from the XRD patterns varies between 17-25 nm, which is much larger than their height. It can be explained both by the adhesion forces between the

support and the zinc precursor, and the interfacial surface tension, which could deform the original hemispherical shape during the oxygen plasma treatment gave particles with lens like morphology.

Zinc peroxide/poly(acrylic acid) (ZnO_2/PAA) ultrathin layers were fabricated by layer-by-layer immersion method. The structure and the optical and adsorption properties of the ZnO_2/PAA films were controlled by changing the ionic strength of the PAA solution used as the deposition liquid. Since the ionic strength determines the charge and conformation of the polyelectrolyte chains, it has a significant influence on the layer thickness of the multilayers. Deposition from media of low ionic strengths renders thin polymer layers due to the stretched conformation of highly charged chains. At increasing ionic strengths, the polymers fold up and their charges are progressively screened by the counter ions. Therefore, the number of trains decreases resulting in the formation of a thick adsorption layer. The electrolyte content of the PAA solutions ranged between 0 and 0.1 mol/dm^3 and two series (at $\text{pH} = 5$ and 6) were deposited. Absorption and reflection spectroscopy, QCM and AFM measurements revealed that the layer thickness and the surface roughness of the films increase with the electrolyte concentration, while the build-up of the films is not affected by the pH in the studied range. Water sorption isotherms of the films were determined by QCM at different relative pressures of water vapour at 25°C . The isotherms were characterized by distinct hysteresis loops, which give clear evidence for the porous nature of the hybrid multilayers. The average pore diameter of the films changes from 3 to 8 nm. The isotherms afforded the monomolecular coverage, which, along with the specific surface area of the films, increase with the electrolyte concentration. Adsorption of water was also followed by reflection measurements; the reflection spectra are shifted towards higher wavelengths upon vapour adsorption due to the increase of the effective refractive index. This phenomenon makes these films feasible for optical sensor application. Combining the results of reflection and QCM measurements, it was found that the effective refractive index and the polarization of the water molecules increased steeply at lower surface coverages. At higher coverages the refractive index and the polarization of bulky water is approached, which means that water is in condensed state inside the pores.

Zinc oxide/poly(acrylic acid) (ZnO/PAA) thin layers with different layer number (n , $n=5, 10$ and 20) were produced by radio frequency magnetron sputtering. For the preparation of ZnO layers zinc peroxide was used as precursor, which decomposes to zinc oxide and oxygen during the sputtering. ZnO/PAA films have a high transmittance in the visible range. The band gap energy value of films determined by Tauc relationship decreases with

increasing layer thickness. It is caused by the increase of particle size and crystallinity of ZnO. A visible emission peak appears in the emission spectrum for all films. This visible emission band shifts towards shorter wavelengths, while its intensity decreases with increasing layer thickness; at bilayer number 5, 10 and 20 it is located at 669 nm (in the red region), at 575 nm (in the green-yellow region) and at 531 nm (in the green region), respectively. The visible emission peak in the red region relates to the interstitial Zn (Zn_i) defects or Zn_i complexes, while the emission peak in the green and green-yellow region could be assigned to the electron transition from the conduction band to the single electron oxygen vacancy (V_o^+) level. The shift of the visible emission peak can be explained by the ageing (deposition time), whereas the concentration of the Zn and O defects in the crystalline lattice changes. Cross section SEM images confirmed the formation of a real sandwich structure, as the films are built up from thicker ZnO layers (~ 60 nm) and thinner PAA layers (~ 30 nm). Film thicknesses determined from the SEM images are in accordance with those calculated from the reflection spectra. Water vapour sorption properties of the films were also investigated. However, no shift in the reflection spectrum was observed after 2 hours adsorption time. From this result it was concluded that the films, owing to their dense structure, could not adsorb large amounts of water vapour in large amount, thus they can not be utilized as optical sensors.

The last part of this thesis describes the characterization of $ZnO/In_2S_3/CuInS_2$ solar cells at different buffer layer thicknesses prepared by spray pyrolysis technique to present a further practical application of zinc oxide layers. It was found that the band gap energy of the different layers correspond with those values found in the literature. Morphological studies (SEM) showed that the present solar cells build up from a zinc oxide layer of $4.3\ \mu m$ thickness, an indium sulphide buffer layer of 0.45 and $0.91\ \mu m$ thickness, and a copper indium sulphide layer of $2\ \mu m$ thickness. Photoelectric investigations (determination of I-V curves) revealed that the thickness of the buffer layer had a great influence on the photoelectric properties of $ZnO/In_2S_3/CuInS_2$ solar cells; the short circuit current, the open circuit voltage, the maximum power and the efficiency increased, when the thickness of buffer layer was doubled. This can be explained by the formation of a real p-n junction device, by which the buffer layer can contribute better to the generation of photocurrent.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton is köszönetemet fejezem ki témavezetőmnek, Dr. Dékány Imre akadémikus Úrnak, aki munkám során hasznos elméleti és gyakorlati tanácsokkal látott el. Köszönöm továbbá, hogy lehetővé tette számomra, hogy doktoranduszi tanulmányaim során külföldi kutatócsoportok munkájába is bekapcsolódjak.

Köszönettel tartozom Ráczné Kuhn Klárának, Hornok Viktóriának, Sebők Dánielnek, Dr. Szekeres Mártának, Dr. Szabó Tamásnak gyakorlati segítségükért és a Kolloidkémiai Tanszék valamennyi munkatársának, akik baráti támogatásukkal segítettek a dolgozat elkészítésében. Továbbá köszönetemet fejezem ki Dr. Oszkó Albertnek az XPS vizsgálatok során nyújtott segítségéért.

Köszönetemet fejezem ki külföldi kollégáimnak, Martin Möller Professzornak, Dr. Petra Melanak, Matthias Busse Professzornak, Dr. Volker Zöllmernek, Torben Seemann-nak, továbbá Nyári Terézia Professzorasszonynak és Radu Banicanak.

Végül, de nem utolsó sorban köszönettel tartozom családomnak és férjemnek, akik mindvégig bíztattak és szilárd hátteret biztosítottak munkám sikeres végrehajtásához.

Tudományos közlemények

Az értekezés témájában megjelent tudományos dolgozatok

1. **Edit Pál**, Imre Dékány

Structural, optical and photoelectric properties of indium-doped zinc oxide nanoparticles prepared in dimethyl sulphoxide

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 318(2008) 141-150

IF₂₀₀₇: 1,601

2. **Edit Pál**, Albert Oszkó, Petra Mela, Martin Möller, Imre Dékány

Preparation of hexagonally aligned inorganic nanoparticles from diblock copolymer micellar systems

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 331 (2008) 213-219

IF₂₀₀₇: 1,601

3. **Edit Pál**, Torben Seemann, Volker Zöllmer, Matthias Busse, Imre Dékány

Hybrid ZnO/polymer thin films prepared by RF magnetron sputtering

Colloid and Polymer Science, nyomtatásban

IF₂₀₀₇: 1,62

4. **Edit Pál**, Dániel Sebők, Viktória Hornok, Imre Dékány

Structural, optical and adsorption properties of ZnO₂/poly(acrylic acid) hybrid thin porous films prepared by ionic strength controlled layer-by-layer method

Journal of Colloid and Interface Science, nyomtatásban

IF₂₀₀₇: 2,309

5. **Edit Pál**, Viktória Hornok, Albert Oszkó, Imre Dékány

Hydrothermal synthesis of prism-like and flower-like ZnO and indium-doped ZnO structures

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, közlésre elfogadva

IF₂₀₀₇: 1,601

ΣIF: 8,732

Az értekezés témájához nem kapcsolódó tudományos dolgozatok

5. Szilágyi István, **Pál Edit**, Horváth László, Labádi Imre

Az N-hidroxietil-glicin kölcsönhatása fémionokkal

Magyar Kémiai Folyóirat, 2 (2005) 83-87

IF: -

6. Labadi I, **Pal E**, Tudose R, Costisor O

Thermal behaviour of complexes antipyrine derivatives – part III.

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 83 (2006) 681-686

IF₂₀₀₆: 1,438

Összesített hatástényező: 10,17

Konferencia részvételek (előadások, poszterek)

1. **E. Pál**, V. Hornok, I. Dékány

Investigation of fluorescent CdS, ZnO, and Cd doped ZnO nanolayers prepared by LBL method

20th Conference of the European Colloid and Interface Society and 18th European Chemistry at Interfaces Conference, 2006. szeptember 17-22, Budapest, Magyarország, (poszter)

Előadás összefoglaló: 391. o.

2. **E. Pál**, K. Szabó, R. Kun, I. Dékány

Adsorption and photocatalytic degradation of acridin orange on TiO₂/layer silicate nanocomposites

20th Conference of the European Colloid and Interface Society and 18th European Chemistry at Interfaces Conference, 2006. szeptember 17-22, Budapest, Magyarország, (poszter)

Előadás összefoglaló: 422. o.

3. **E. Pál**, V. Hornok, I. Dékány

Investigation of fluorescent ZnO and CdS /polymer and Cd doped ZnO/polymer hybrid nanolayers and their photocatalytic activity

12th IACIS International Conference on Surface and Colloid Science, 2006. október 15-20, Peking, Kína, (poszter), Előadás összefoglaló:125. o.

4. I. Dékány, R. Kun, **E. Pál**, L. Körösi, K. Szendrei, D. Sebők

Optical and photocatalytical properties of ZnO and ZnAl double hydroxide nanoparticles stabilized in ultrathin films by LBL method

12th IACIS International Conference on Surface and Colloid Science, 2006. október 15-20, Peking, Kína, (előadás), Előadás összefoglaló: 22. o.

5. Imre Dékány, Rita Patakfalvi, **Edit Pál**

Preparation, stabilization and rheological properties of CdS, ZnS and silver nanodispersion

2nd Vienna International Conference, Micro- and nano Technology, 2007. március 14-16, Bécs, Ausztria, (előadás), Előadás összefoglaló: 181-185 o.

6. I. Dékány, **E. Pál**, V. Hornok, T. Aradi, D. Sebők

Nanostructured ultrathin hybrid layers prepared by LBL method.

COST D43 Meeting, 2007. március 18-21, Krakkó, Lengyelország, (előadás)

7. A. Majzik, R. Patakfalvi, **E. Pál**, D. Sebők, I. Dékány

Surface functionalisation and self-assembly of metal oxide and gold colloids

21th ECIS Conference, 2007. szeptember 10-15. Genf, Svájc, (poszter),

Előadás összefoglaló:330. o.

8. **Edit Pál**, Imre Dékány

Preparation and investigation of In³⁺-doped ZnO fluorescent nanoparticles

9th Conference on Colloid Chemistry, 2007. október 3-5, Siófok, Magyarország, (előadás),

Előadás összefoglaló: 22. o.

9. **Edit Pál**, Dániel Sebők, László Janovák, Imre Dékány

Self-assembled hybrid nanostructured films

Workshop of Cost action D 43 „Functionalizes materials and Interfaces”, 2008. április 2-4, Berlin, Németország (poszter)

10. **E. Pál**, A. Oszkó, P. Mela, M. Möller, I. Dékány

Preparation of hexagonally aligned inorganic nanoparticles from diblock-copolymer micellar systems

22nd ECIS Conference and Workshop of Cost action D 43, 2008. augusztus 31-szeptember 05, Krakkó, Lengyelország, (poszter), Előadás összefoglaló: 595. o.

11. D. Sebők, L. Janovák, **E. Pál**, I. Dékány

Adsorption and reflection properties of functional hybrid nanofilms

22nd ECIS Conference and Workshop of Cost action D 43, 2008. augusztus 31-szeptember 05, Krakkó, Lengyelország, (előadás), Előadás összefoglaló: 606. o.

12. Dániel Sebők, **Edit Pál**, Róbert Kun, Tamás Szabó, Judit Ménesi, Andrea Majzik, Viktória Hornok, Imre Dékány

Functional and reactive surfaces prepared by layer-by-layer assembly of nanohybrid materials

22nd ECIS Conference and Workshop of Cost action D 43, 2008. augusztus 31-szeptember 05, Krakkó, Lengyelország, (poszter), Előadás összefoglaló: 58. o.