



**BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM**  
**VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR**

# **TDK dolgozat**

Biológiai felületek módosítása atomi réteg leválasztással

**Készítette: Gáber Fanni**

Vegyéssz mérnök MSc Analitika és szerkezetvizsgálati szakirány  
II. évf

**Témavezető: Dr. Szilágyi Imre Miklós**

Tudományos munkatárs

BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

MTA-BME Műszaki Analitikai Kémiai Kutatócsoport

**2015**

# Tartalom

1. RÖVIDÍTÉSJEGYZÉK .....	4
2. BEVEZETÉS .....	5
3. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ .....	7
3.1. Szerkezeti színek .....	7
3.1.1. A fényinterferencia .....	8
3.1.2. Diffrakció (fényelhajlás).....	10
3.1.3. Fényszórás.....	10
3.1.4. Fotonikus kristályok.....	11
3.2. A madártollak felépítése.....	12
3.3. Szerkezeti színek a madártollakon .....	13
3.4. Atomi réteg leválasztás (ALD) .....	14
3.5. Atomi réteg leválasztás biológiai felületeken .....	17
4. KÍSÉRLETI RÉSZ.....	20
4.1. Kísérleti terv .....	20
4.2. A vizsgált madártoll minták eredete és fajtái .....	20
4.3. Alkalmazott analitikai módszerek .....	23
4.3.1. Pásztázó elektronmikroszkópia és elektronsugaras mikroanalízis (SEM-EDX).....	23
4.3.2. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) .....	24
4.3.3. UV-Vis spektrofotometria .....	26
4.3.4. Termikus analízis (TG/DTA-MS).....	27
4.4. Atomi réteg leválasztás .....	27
4.5. A diplomázó által egyedül illetve segítők által elvégzett kísérletek .....	28
5. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS KIÉRTÉKELÉSÜK .....	29

5.1. A madártollak felületi morfológiájának vizsgálata SEM méréssel.....	29
5.1.1. A felületi nanostruktúrával rendelkező madártollak kiválasztása.....	29
5.1.2. Madártoll/150 nm Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bionanokompozitok felületi struktúrái.....	35
5.1.3. Madártoll/50 nm Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bionanokompozitok felületi struktúrái.....	39
5.2. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ALD film kimutatása a madártollak felületén EDX méréssel.....	40
5.3. A madártollak UV-Vis spektruma az ALD filmnövesztés előtt és után.....	43
5.4. A madártollak degradációjának vizsgálata TG/DTA-MS méréssel.....	47
5.5. Szerkezeti szint okozó felületi nanostruktúrák a szajkó tollának felületén.....	50
5.6. A szajkótoll vizsgálata TEM méréssel.....	52
6. ÖSSZEFOGLALÁS.....	57
7. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....	59
8. IRODALOMJEGYZÉK.....	60

## 1. RÖVIDÍTÉSJEJYZÉK

<b>Rövidítés</b>	<b>Angol megfelelő</b>	<b>Magyar megfelelő</b>
ALD	Atomic layer deposition	Atomi rétegleválasztás
BME		Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
CVD	Chemical vapor deposition	Kémiai gőz leválasztás
DTA	Differential thermal analysis	Differenciális termikus analízis
MFA		Műszaki Anyagtudományi és Fizikai Kutató Intézet
MS	Mass spectrometry	Tömegspektrometria
MTA-EK		Magyar Tudományos Akadémia Természettudományi Kutatóközpont
SEM-EDX	Scanning electron microscope and electron beam microscopy	Pásztázó elektronmikroszkóp és elektronsugaras mikroanalízis
TEM	Transmission electron microscope	Transzmissziós elektronmikroszkóp
TG	Thermogravimetry	Termogravimetria
TMA	Trimethyl Aluminium	Trimetil-alumínium
UV-VIS	Ultra Violet and Visible	Ultra-viola és látható

## 2. BEVEZETÉS

A természetben található színek jelentős részét pigmentek okozzák. Tudósok azonban felfedezték, hogy nem csak pigmentek miatt jöhet létre a szín, hanem okozhatja az adott felület szerkezete is, ezért ezeket a színeket szerkezeti színeknek nevezzük. Ilyen színek például az élővilágban található kék és zöld színek egy része. A szerkezeti szín a fény és a felület kölcsönhatása során jön létre, és okozhatja interferencia, diffrakció, fényszórás és fotonikus kristályszerkezet. Az autóipar, textilipar és a festékipar egyre inkább érdeklődik az ilyen jellegű színek iránt. A madártollak felületén is vizsgálták a szerkezeti színek kialakulását. A vizsgálatok során kiderült, hogy a tollak belseje üreges, és valószínűleg a belső cellák és a pigment szemcsék szabályozott elrendeződése okozzák a szerkezeti színeket. Azonban felmerült a kérdés, hogy a belső struktúra mellett vajon a felületen található szerkezet is okozhatja-e a madaraknál a strukturális szín kialakulását. A biológiai felületi nanostruktúrák megismerése már nagyon régóta foglalkoztatja a kutatókat, mivel a nanotechnológiai számára fontos kiindulópont az élőlényekben található számos rendezett mintázatot tartalmazó finomszerkezet. Elsődleges cél, hogy különböző biológiai felületeket lemásolva hasznosíthassuk azok tulajdonságait. Ezen okból kifolyólag vizsgáltuk meg különböző madártollak felületét. Célunk az volt, hogy tanulmányozzuk, hogy a madártollak belső szerkezete mellett a felülete is segíti-e a szerkezeti szín kialakulását.

Számos madártollat gyűjtöttem össze a vizsgálatokhoz, melyekről először pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) készítettem felvételeket. A műszer segítségével szabályos szerkezetet kerestem a főként kék és zöld színű tollak felületén. Ennek eredményeként sikerült három tollat kiválasztani (ara, szajkó, páva), melyeken további vizsgálatokat kívántunk végezni. A pávának barna színe miatt referenciaként volt fontos szerepe, az ara és a szajkó tolla kék színű volt, így ezeken szerkezeti színt feltételeztünk.

A kutatás során a kérdéseinkre a választ indirekt módon kerestük. A tollakat nanométer nagyságrendű filmréteggel vontuk be atomi réteg leválasztással (ALD) azon okból, hogy a filmréteg elfedje az esetleges felületi struktúrákat, így megváltoztatva a tollak optikai tulajdonságait. A tollakat 50 és 150 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filmmel vontam be  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  és víz prekursorokat használva. Fontos, hogy a tollak hőérzékenysége miatt az ALD reakciót csak alacsony hőmérsékleten, 100 °C-on lehetett véghezvinni, mivel a madártollak könnyen degradálódhatnak magasabb hőfokon. Emiatt a tollak stabilitását termikus

analízissel (TG/DTA-MS) ellenőriztük. A leválasztás megkezdése előtt a tollak felületének optikai tulajdonságait UV-Vis spektrofotométerrel vizsgáltam, reflexiós spektrumokat készítve. A mérést közvetlenül a reakció után is megismételtük. Feltételeztük, hogy a spektrum változása valamilyen felületi nanostruktúra jelenlétére utal, amely befolyásolhatja a szerkezeti színek kialakulását. Ha a spektrum nem változik, az kizárólag pigmentek jelenlétére utal. A film jelenlét pásztázó és transzmissziós elektronmikroszkóppal, valamint elektronsugaras mikroanalízissel mutattuk ki (SEM-EDX, TEM).

### 3. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ

Az irodalmi összefoglalóban először a szerkezeti színeket és azok kialakulását mutatom be. Ezután szemléltetem a madarak felépítését, majd pár példát hozok fel a strukturális színek kialakulásának mechanizmusára az élővilágban. A második részben az atomi réteg leválasztás (ALD) működésének elvét, jelentőségét ismertetem. Emellett összefoglalom, hogy milyen biológiai felületeken alkalmaztak eddig atomi réteg leválasztást, és milyen eredményeket értek el.

#### 3.1. Szerkezeti színek

Az emberi szem számára látható elektromágneses hullámhossztartomány 360-780 nm-ig terjed, az ibolya és a vörös szín közötti tartományt magába foglalva.<sup>1</sup> Akkor látunk valamilyen színt, amikor az anyag arra a bizonyos színre jellemző hullámhossztartományt visszaveri, a többit pedig elnyeli. Ha fehér színt látunk, akkor az összes hullámhossztartomány egyszerre jelentkezik. A fekete éppen ennek az ellentettje, érzékelésekor a vizsgált felszín az összes hullámhosszú sugárzást elnyeli. Léteznek kevert színek is, ekkor eltérő intenzitással verődnek vissza a különböző hullámhosszú sugarak a felületről.<sup>2</sup>

A színek kétféleképpen jelentkezhetnek a természetben: hullámhosszfüggő fényabszorpció útján pigmentekben, vagy a fény felülettel való kölcsönhatása miatt bekövetkező szóródás, interferencia és diffrakció eredményeképpen.<sup>3</sup> Az utóbbiakat szerkezeti vagy strukturális színeknek nevezzük. Az ilyen színek iránt egyre nagyobb az érdeklődés, mivel szép látványuknak köszönhetően felfigyelt rájuk az autó, textil és festékipar. A kutatók már régóta tanulmányozzák az ilyen fajta struktúrákat. Az első cikket Hooke írta róluk 1665-ben.<sup>4</sup> Hooke cikke után egyre több tudós kezdte el vizsgálni áthatóbban a szerkezeti színeket (Newton, Hertz, Walter). Újabb előrelépést Lord Rayleigh többrétegű vékonyréteginterferencia felfedezése hozta.<sup>5,6</sup> A szerkezeti színek kialakulásának oka csak az elektronmikroszkóp feltalálása után lett egyértelmű. A mai elméletek szerint a strukturális színeket öt különböző optikai jelenség vagy ezek kombinációja okozza: 1, vékonyréteg-interferencia 2, többrétegű vékonyréteg-interferencia 3, diffrakció 4, fotonikus kristályok és 5, fényszórás.<sup>5</sup>

### 3.1.1. A fényinterferencia

A különböző hullámok találkozásánál észlelt jelenséget interferenciának nevezzük.<sup>7</sup> Az eredő fény intenzitását hullámok fázisa és polarizációja határozza meg. Világos sávokat eredményez, ha a fénysugarak azonos fázisban találkoznak. Ekkor a sugarak egymást erősítik. Ellenkező esetben sötét sávokat tapasztalunk, mert az ellentétes fázisban levő fénysugarak gyengítik egymást. Ilyen jelenséget tapasztalunk a szappanhártyákon és az olajcseppeken is. Ha a szappan és az olajréteget egyaránt egy vékony lemezként vizsgáljuk, akkor interferencia lép fel, ha a lemez vastagsága a hullámhossz nagyságrendjébe esik.<sup>8</sup> A fény ekkor mind a külső, mind a belső felületről visszaverődik. A kétféle úton haladó fény útkülönbsége okozza az interferenciát.

Az élővilágban ez a jelenség az oka az irizáló színek kialakulásának. Irizáló színekről beszélünk, ha különböző színeket látunk attól függően, hogy mekkora a ráeső fény intenzitása, valamint hogy milyen szögből nézzük a felületet. Ilyen színjelenséget láthatunk a kagylókon, madártollakon és számos üveg- és kerámiafajtán.

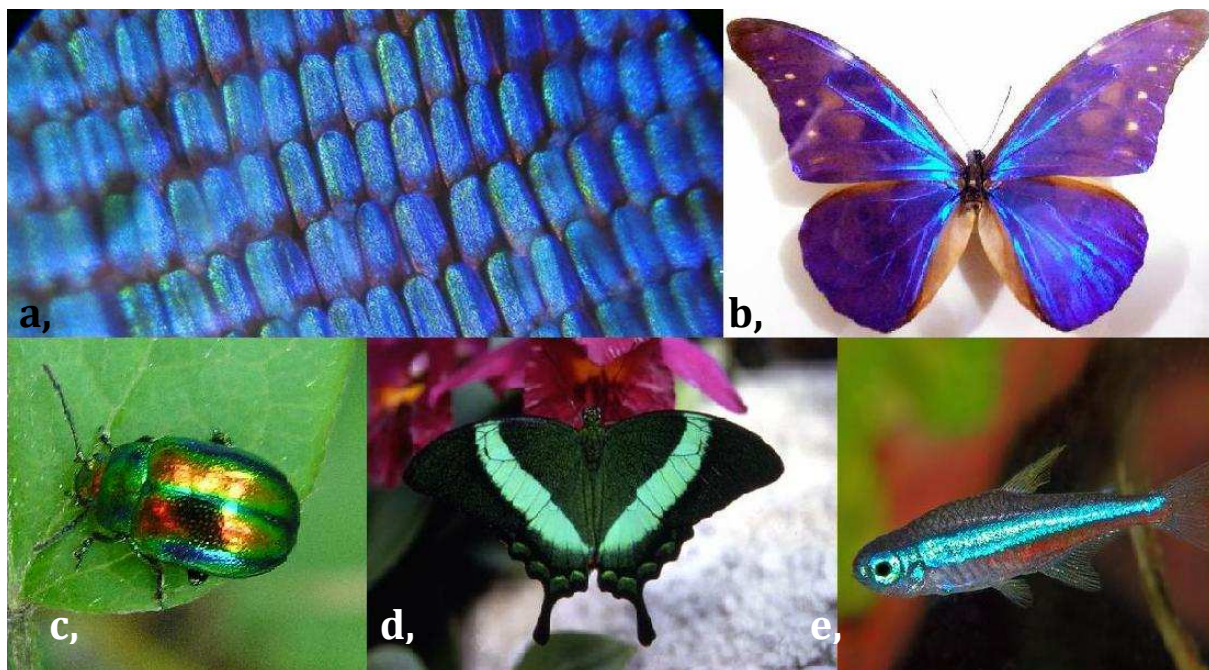
A réteg vastagságától függően kétféle típusát különböztetjük meg az interferenciának: vékonyréteg-interferencia és többrétegű vékonyréteg-interferencia. Ha vékonyréteg-interferenciáról beszélünk, akkor csak néhány hullámhossznyi egyrétegű felületről, a többrétegű vékonyréteg-interferencia esetében kettő vagy annál több rétegű felületről történik az interferencia. Ez utóbbi jelenségről Lord Rayleigh publikált először.<sup>6</sup> A többrétegű vékonyréteg-interferencia felfedezése kísérletek végtelen sorozatát indította el a biológiai felületek kutatásában. Onslow<sup>9</sup> különböző lepkefajok tanulmányozása során rájött, hogy a szárnyakat pikkelyek, jobban mondva pikkelyrétegek fedik **(1. ábra/a)**. Az elektronmikroszkóp feltalálása<sup>10</sup> után láthatóvá vált, hogy a pikkelyek tetőcserépszerűen, rendezetten helyezkednek el a szárnyak felületén, és feltehetően ez a szabályos szerkezet okozza a ragyogó színek visszaverődését a felületről. Később a többrétegű vékonyréteg-interferencia elméletét felhasználva vizsgálták meg egy pikkelyréteget.<sup>11</sup> A vizsgálat során különböző hullámhosszúságú fényvel világították meg a pikkelyt, és bebizonyosodott, hogy a szög és a hullámhossz befolyásolja a szárnyak visszaverőképességét. Határozottan kijelenthető, hogy a Morpho pillangók **(1. ábra/b)** kék színét a pigmentek, az interferencia és/vagy a fényelhajlás együttes jelenléte okozza.<sup>12,13</sup>

Más fajoknál is könnyen belátható, hogy a szín kialakulása nem csak a pigmentációtól függ. Ha megváltozik a nézőszög, a beesési szög, vagy egy nagy törésmutatójú oldatba



tesszük a mintánkat, a színváltozás nem a pigment roncsolódásának köszönhető. Az *Morpho didius* lepkefaj szárnyait optikai és elektronmikroszkópos vizsgálatoknak is alávetették. A vizsgálatok során láthatóvá vált, hogy a szárnyakat két pigmentréteg borítja. Ez a két réteg az elülső és a hátulsó szárnyon egyaránt megtalálható. A fedőréteg a vékonyréteg-interferenciának köszönhetően alakít ki strukturális színeket. Azonban a szerkezeti szín kialakításában az alsóbb réteg játszik nagyobb szerepet. Itt a szerkezeti szín a többrétegű vékonyréteg-interferencia hatására alakul ki.

A többrétegű vékonyréteg-interferencia a legfőbb okozója a természetben megtalálható szerkezeti színek többségének. Emellett csupán „kisegítő” jelenséggént jelentkezik a vékonyréteg-interferencia. A többrétegű vékonyréteg-interferenciára a legjobb példa a bogarak szárnyain látható metálszínű fényvisszaverés. Ha a nézőszöveget változtatjuk, a szárnyak színe a szárnyfedőtől a fark részéig zöldessárgából sötétkékre változik. Ugyanez megfigyelhető a hasi részen, csak itt barnászöröses színből zöldbe vált át. Már nagyobb nagyítás alatt mikroszkóppal is látható, hogy a szárnyfedőt parányi mintázat borítja, amely körülbelül 10 µm nagyságú. Elektronmikroszkóppal számos bogárfaj szárnyfedőjének a keresztmetszetéről készítették felvételeket. Megállapították, hogy a külső része epikutikulából áll, a belső része exokutikulából.<sup>14,15</sup> A levélbogárfélék **(1. ábra/c)** esetében a rétegvastagság körülbelül 3-5, esetleg 10 µm nagyságrendbe esik. Az epikutikula öt különböző rétegből épül fel. Ezeknek a rétegeknek a vastagsága határozza meg, hogy a szárnyfedő milyen szerkezeti színekben fog pompázni. A szárnyfedők egészen a feketés kéktől indulva a pirossal bezárólag bármilyen színűek lehetnek. A zöld indonéziai *Papilio palinurus* **(1. ábra/d)** lepkefajnál a többrétegű vékonyréteg-interferencia egy érdekes módosulását láthatjuk megnyilvánulni.<sup>16,17</sup> A kék és a sárga szín a felületen eltérőképpen verődik vissza, így a két szín keveréke okozza a számunkra látható zöld színt. A legérdekesebb többrétegű vékonyréteg-interferencia, amivel valaha találkoztak a tudósok, az a neonhal **(1. ábra/e)** felületéről származott.<sup>18,19</sup> Az ilyen fajta halaknak a felületén egy nagyon vékony, szabályos (nem nagyobb, mint 5 nm) guanin kristályréteg okozza a neon szín megjelenését.



1. ábra. (a) Tetőcserépszerű pikkelyréteg a lepkék szárnyain<sup>20</sup> (b) *Morpho didius* pillangó<sup>21</sup>, (c) Csalán levélbogár<sup>22</sup>, (d) *Papilio palinurus* pillangó<sup>23</sup> (e) Neonhal<sup>24</sup>

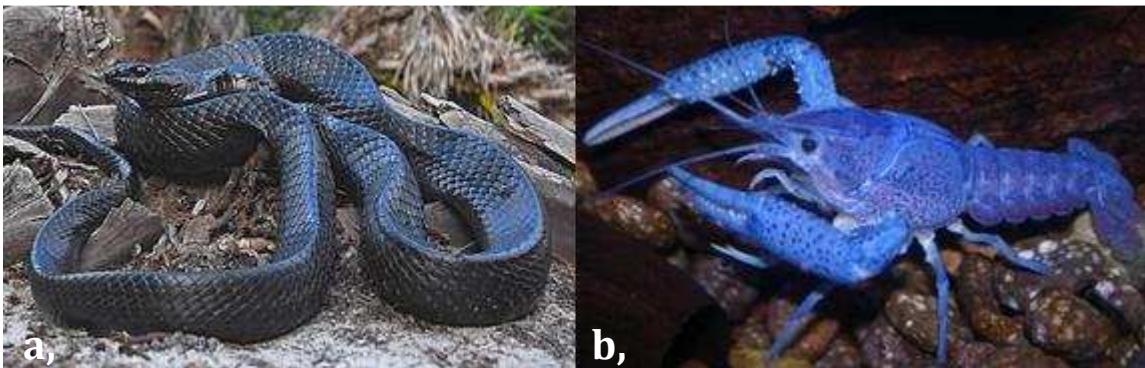
### 3.1.2. *Diffrakció (fényelhajlás)*

Ha a hullámterjedés útjába a hullámhosszal összemérhető nagyságú akadály kerül, akkor az akadály mögött is észlelünk hullámjelenséget. A jelenség az elhajlás vagy diffrakció. A fényelhajlás jelensége optikai réssel, ráccsal tanulmányozható. Ha a periodikus szerkezetről visszavert fény interferenciája eredményezi az elhajlási képet, akkor az elhajlás reflexiós diffrakciós rácsról történt. Periodikus szerkezeteken történő elhajlásra, diffrakcióra az élővilágban is találunk, példát pl. az indigókígyó bőre diffrakciós rácsként működik.<sup>3</sup> (2. ábra/a)

### 3.1.3. *Fényszórás*

Amikor a fény valamilyen apró részecskékből álló anyagi halmazzal érintkezik, akkor a fény ezekkel a parányi részecskékkal kölcsönhatásba lép. A kölcsönhatás során az adott részecske elektronjai rezgésbe jönnek, és másodlagos hullámokat bocsátanak ki. Ezeket a másodlagos hullámokat fényszórásnak nevezzük, melyek a részecskemérettől és a hullámhossztól függenek. Ezt a jelenséget Lord Rayleigh tanulmányozta részletesen a múlt század elején. Rayleigh-szórásnak nevezzük, ha a részecske mérete a fény hullámhosszánál sokkal kisebb. Rayleigh törvénye szerint az intenzitás fordítottan

arányos a szórt fény hullámhosszának negyedik hatványával. Az égboltot is azért látjuk kék színűnek, mert a levegőben található apró részecskéken a napfény szóródik. Ha nagyobb részecske van a levegőben (vízcsepp), akkor a felületükről visszavert fény fehér színű lesz. Ez az oka a felhők fehér színének. A fényszórás természetesen nem csak a levegőben, hanem különböző felületeken is létrejöhet.<sup>25</sup> Főképp olyan részecskéken jelentős, amelyek átmérője 1-300 nm-es tartományba esik. Rayleigh-szórással jön létre a naplemente piros színe is, valamint az állatvilágban jellegzetes Tyndall-kék. Ez a jellegzetes szín pl. a kék homáron látható.<sup>26</sup> **(2. ábra/b)**



**2. ábra (a) Indigókígyó<sup>27</sup>, (b) Kék homár<sup>28</sup>**

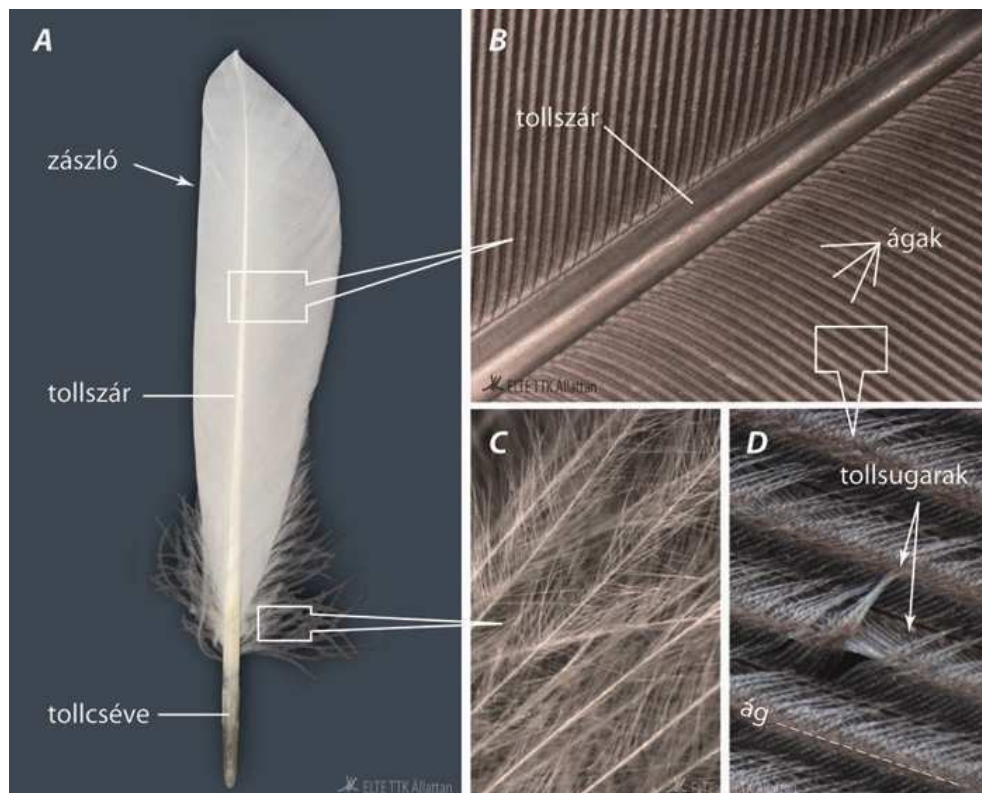
### **3.1.4. Fotonikus kristályok**

Kristálynak az olyan fizikai rendszert nevezzük, amelynek jellemző tulajdonságai térben periodikusan változnak (azaz a tökéletes kristály térbeli eltolással önmagával fedésbe hozható). A hullám fogalom pedig valamilyen fizikai tulajdonság térben és időben periodikus változását jelenti. Ha valamely kristályhullám kölcsönhatásnál a hullám hullámhossza a kristálybeli periódushossz nagyságrendjébe esik, akkor a kristály lényegesen befolyásolja a hullám szóródását: a szórás erőteljesen irány- és hullámhosszfüggő lesz. Bizonyos hullámhosszú sugárzás szabadon áthatol a kristályon, de lesznek olyan hullámhossztartományok is – ezeket a tartományokat nevezzük tiltott sávnak –, amelyekbe eső hullámok nem haladnak át a kristályon, hanem visszaverődnek. Ha a kristály periodicitása a 100 nm – 1  $\mu$ m nagyságrendbe esik, akkor ez a látható fény tartományában (továbbá a közeli ultraibolya- és infravörös-tartományban) okoz diffrakciós jelenségeket. A fénydiffrakciót okozó kristályok – az úgynevezett fotonikus kristályok – olyan fizikai rendszerek, amelyekben térben periodikusan változik a

törésmutató.<sup>29</sup> Tipikusan fotonikus kristályszerkezet figyelhető meg egyes lepkefajok felületén, ilyen a *Morpho didius* nevű pillangófajta.

### 3.2. A madártollak felépítése

A tollak számtalan méretben és színben előfordulnak a természetben. Különböző típusait különböztetjük meg: pehelytollak, fedőtollak, evezőtollak és dísztollak. A pehelytollak a madarak bőre felett helyezkednek el. Feladatuk a madarak hőszigetelése. A pehelytollak felett helyezkednek el a fedőtollak. Az evezőtollak a repülést segítik, míg a dísztollak a párzás szempontjából fontosak. Függetlenül attól, hogy milyen fajta tollról beszélünk, a felépítésük azonos. A toll közepén hosszú vezetősár fut végig. Ez a szár a toll „építőköve”. A szárból ágaznak ki a tollágak. A tollágak összessége alkotja a tollzászlót. A tollágak további tollágacskákból (tollsugarak) épülnek fel. **(3. ábra)** A tollágacskák végein kampók helyezkednek el, melyekkel egymásba kapaszkodnak. A kampók feladata, hogy még összetartóbbá, erősebbé tegyék a tollat. A toll belülről üreges, hogy kis súlya a repülést segítse.<sup>30</sup>



3. ábra A toll felépítése<sup>31</sup>

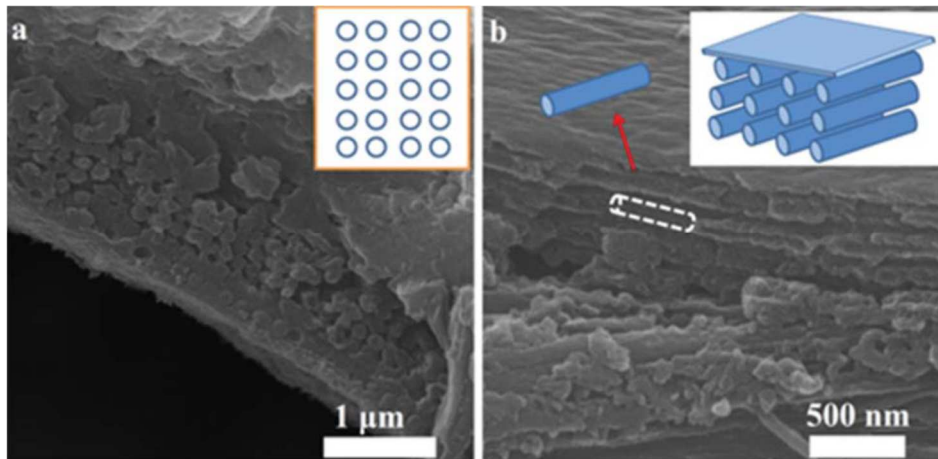
### 3.3. Szerkezeti színek a madártollakon

Amióta a természettudomány felfedezte, hogy az élővilágban található megannyi csodálatos szín nem csak pigmentek segítségével jöhet létre, számos kísérletet tettek arra, hogy az ilyen színek laboratóriumi körülmények között is előállíthatók legyenek. Ezt azonban számos kutatás előzte meg, melyek során a biológiai felületek szerkezetét, felépítését vizsgálták. Kutatták, hogy a szerkezet szabálytalansága és szabályossága mennyiben járul hozzá különböző színek kialakulásához.

A 20. század elején Mason<sup>32,33</sup> kísérleteket végzett madártollakon. Hasonlóságot vélt felfedezni az irizáló színek kialakulása és a vékonyrétegek jelenléte között. Az elektronmikroszkóp feltalálásával meglepő eredmény került napvilágra. A pávatoll rengeteg tollágból épül fel, amelyek még kisebb tollágacsákra ágaznak szét. Az ágacsák a hossz tengelyük mentén ívelték, keresztmetszetük sarló alakú, a végeik érdekesen görbültek. **(4. ábra/a)** Ezeket a görbületeket kampóknak hívjuk. Az ágacsák a kampókkal egymásba kapcsolódva tartják össze a tollat. Ha megvizsgáljuk ezeket a kapcsolódási pontokat, körülbelül 20-30 nm nagyságrendbe esnek. A pompázatos színek valószínűleg ebből a részből származnak. A pávatoll vizsgálata során a következő eredményre jutottak. Megfelelő nagyításban látható, hogy a felszíni szerkezet alatt a részecskék szabályos, szubmikron nagyságú periodikus szerkezetbe rendeződnek. A strukturális periodicitás a látható fényvel összemérhető. Ez a jelenség egy új optikai interferencia eredete, amelyet fotonikus kristályok okoznak.<sup>34,35,36,37,38,39</sup>

Ez a „rácyszerű” szerkezet 8-12 részecskerétegből épül fel, amelyeknek az átmérője körülbelül 110-130 nm. A rétegek távolsága határozza meg a madártollak kék, zöld illetve sárga színét. Ezzel szemben a rácyszerkezet alatt a részecskék már meglehetősen szabálytalanul helyezkednek el. A keresztmetszettel ellentétben, hosszirányban elhelyezkedő részecskék megnyúlt alakot vesznek fel, melyek kb. 0,7  $\mu\text{m}$  hosszúak és szabálytalanul rendeződnek. **(4. ábra/b)** Ezek a hosszúkas, vékony részecskék, valójában melanin szemcsék. Ha az ágacsákon keresztül nézünk, a melanin szemcsék miatt sötétbarna színt láthatunk. Így a pávában a fotonikus kristályok egy 2 dimenziós négyzet alapú kristályszerkezetet alkotnak.<sup>40</sup> Hasonló szerkezetet találtak kolibri, fácán és galamb tollak vizsgálata során.

Érdekes módon a páva a Morpho pillangóhoz hasonló módon alakítja ki szerkezeti színt, azzal a különbséggel, hogy a lepkéknél a pigment, a szabályos tetőcserépszerű réteg alatt, míg a pávánál a melanin szemcsék a réteg felületén helyezkednek el.<sup>5</sup>



4. ábra FESEM felvételek a páva tollairól: (a) keresztmetszeti kép a tollágacsokról (b) hosszszemzeti kép a tollágacsokról. A kis képek a 2D fotonikus kristályok illusztrációi<sup>40</sup>

Az alábbi kutatások is igazolják, hogy a szerkezeti színek kialakítását a tollak belső szerkezete okozza. Kérdés, hogy vajon a felületi szerkezet is befolyásoló tényező a strukturális színek kialakításában. Biológusok az év különböző szakaszaiban vizsgáltak meg eltérő típusú tollakat. A vedlés és a tollak kopása során a tollakról készített reflexiós spektrumok változtak. Nem volt tisztázott, hogy ez a változás felületi szerkezetnek vagy a tollban található melanin (esetleg karotinoid) szemcsék károsodásának köszönhető.<sup>41</sup>

### 3.4. Atomi réteg leválasztás (ALD)

Az atomi réteg leválasztás (ALD) elveiről S.I. Koltsov publikált először az 1960-as években. Később Finnországban, az 1970-es években Tuomo Suntola és munkatársai kísérelték meg a ma már világszerte elismert, atomi réteg leválasztási technika létrehozását, és ipari szintre emelését.

Az „atomi” elnevezés onnan származik, hogy kezdetben csak elemi prekursorokat alkalmaztak, de az elvárások miatt kénytelenek voltak bővíteni a felhasználható anyagok palettáját molekuláris prekursorokra is. A laboratóriumi kísérletek és az alapelvek kidolgozása után megalkottak egy atomi réteg leválasztásra alkalmas reaktort, amelyet később számos iparágban kezdtek el alkalmazni világszerte. Azóta az ALD az egyik legfontosabb nanotechnológiai eljárás, amellyel vékony, irányított filmvastagságú felületeket tudunk létrehozni. Fő ipari hajtóereje a Si-alapú mikroelektronika.<sup>42,43</sup>

Az ALD azon az elven alapszik, hogy a hordozó felületére egymást követően adagolunk gázfázisú reagenseket, amelyek ott reagálnak, és felületkontrollált módon telítik azt, és

ezzel a szubsztrát felületén atomi vagy molekularéteg vastagságú filmréteget hoznak létre.<sup>44,45</sup>

Az ALD a kémiai gőz leválasztáshoz (CVD) nagyon hasonló rétegleválasztási technika. Bár a két technika alapelve hasonló, nagy különbség közöttük, hogy az ALD során a reagenseket felváltva engedjük a hordozó felületére, elkerülve a gázfázisú reakciójukat. Ez úgy lehetséges, hogy az egyes reagensek adagolása után inert gázt engedünk a reakciókamrába, ezzel megtisztítva a hordozót és a reaktorteret a felesleges reagenstől és az esetleges melléktermékektől. A reakció során a megfelelő kemiszorpció és reaktivitás eléréséhez a szubsztrátot elő kell melegíteni. A filmleválasztás négy lépésből tevődik össze. Első lépésben egy pl. fémes prekuzort juttatunk be a reaktorba. A hordozó felülete és a fémes prekuzor érintkezése során kemiszorpció következik be. Ekkor a szubsztrát funkciós csoportjai és a prekuzor között kémiai reakció jön létre. Ezután inert gázt (tipikusan nitrogént vagy argont) juttatunk a kamrába, hogy a maradék prekuzort és az esetleges melléktermékeket kiöblítsük, kitisztítsunk a reakciókamrából. Az öblítés után a második, pl. nemfémes prekuzort (tipikusan valamilyen oxidálószer vagy reagens) fúvatjuk be a kamrába, hogy a hordozó felületén az első pulzus során megtapadt prekuzorral reakcióba lépjen. A második reakció után ismét inert gázzal öblítjük át a kamrát, hasonló megfontolásból, mint az előbb tettük. Ez a ciklus utolsó lépése. **(5. ábra)** Egy ciklus során körülbelül 0,05-0,2 nm vastagságú monofilmréteg alakul ki. A ciklusok számát aszerint választjuk meg, hogy milyen vastagságú filmet szeretnénk létrehozni. A gázfázisú prekuzorok így két lépésben, felületkontrollált módon telítik a szubsztrátum felületét. Az eljárás során általában (100-500 °C) hőmérsékletet és nagy vákuumot alkalmazunk, de van már példa ennél alacsonyabb hőmérsékletű és atmoszférikus nyomású ALD-re is.<sup>46</sup>

Az eljárás alkalmazása jelentős előnyökkel bír. A reakció során az összetétel precíz szabályozásával a filmnövekedés atomi szinten megy végbe. A film vastagságát pontosan és egyszerűen tudjuk befolyásolni, mivel a rétegvastagság csak a ciklusok számától függ. A réteg vastagsága az egész felületen homogén, még a bonyolult, strukturált felületeken is. A precíz kialakítás miatt nagy tisztaságú, szennyezésmentes filmeket tudunk előállítani, amely tovább csökkenti a selejtszámot.<sup>47</sup>

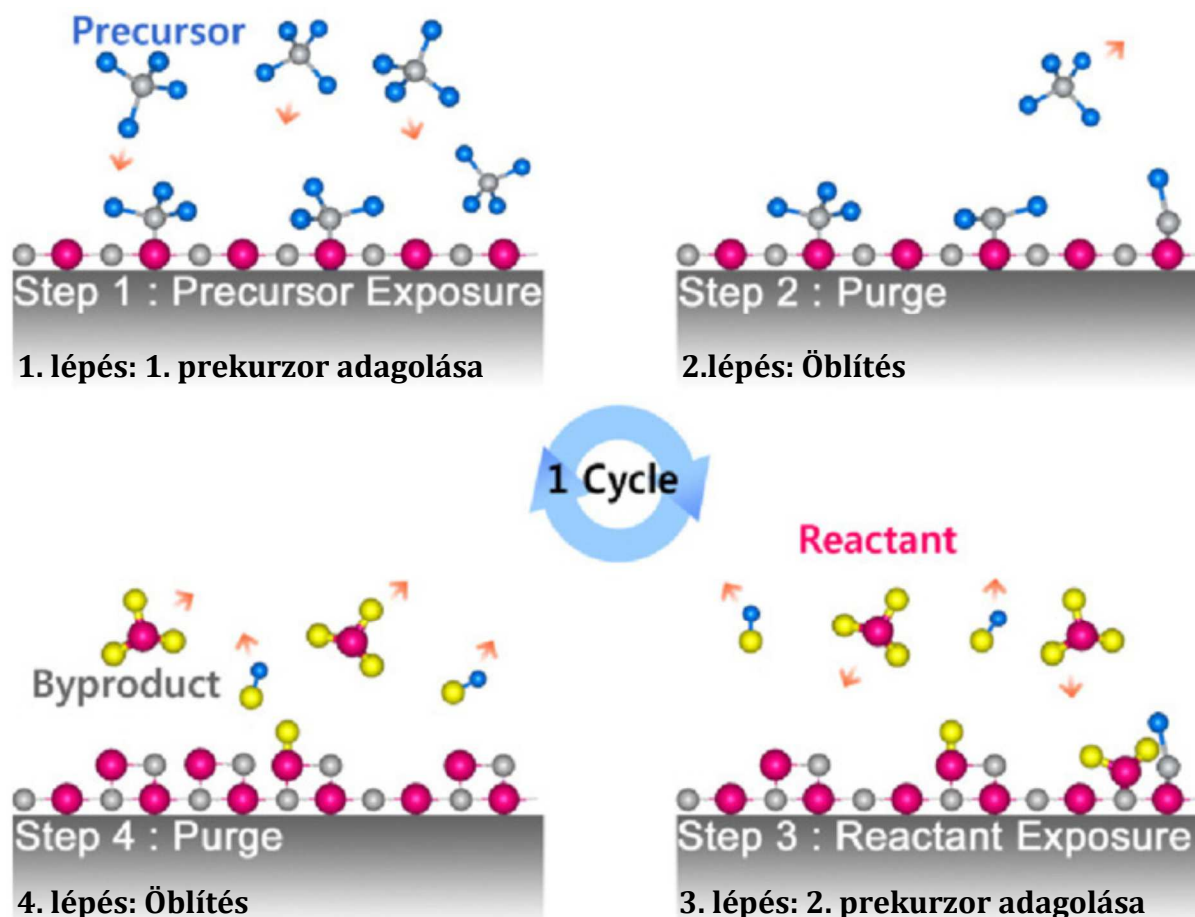
A prekuzorok megválasztása során azonban bizonyos kikötéseket figyelembe kell vennünk. Ha szilárd vagy folyékony prekuzort használunk, kellő tenzióval kell rendelkezniük szobahőmérsékleten vagy valamivel magasabb hőmérsékleten.

Elpárologtatásuk és reakciójuk során nem következhet be termikus degradáció. A szubsztráttal önszabályozó reakcióban kell reagálniuk. A prekursor maga és az esetleges melléktermékei nem roncsolhatják a hordozó és a kialakuló film felületét. Ha nem megfelelően állítjuk be a gázok áramlási sebességét, a filmnövekedés instabillá válhat.

A prekursorok tulajdonságai mellett más fontos paraméterek is befolyásolhatják a leválasztás minőségét. Az ALD limitáló folyamata a kemiszorpció. A szubsztrátumnak a reakció létrejöttéhez reaktív funkciós csoportokkal kell rendelkeznie. Az adszorbeált molekulák kötődési helye és mérete is fontos befolyásoló tényező. A molekulák térbeli gátlása miatt lehetséges, hogy a filmvastagság az esetlegesen elvártnál kisebb lesz. A részecskeáramlás, az adszorpció-deszorpció és a felszíni diffúzió sebessége a prekursor telített adszorpcióját befolyásolja, ami egy másik lényeges jellemző. Az optimális hőmérséklet és öblítési idő megválasztásával állandó és stabil folyamat hozható létre.

Az ALD az alábbiakban felsorolt tulajdonságai, előnyei miatt egy igen jelentős, reprodukálható ipari technológiává nőtte ki magát. Napjainkban a mikroelektronikai iparban alkalmazzák számottevően, de számos iparág érdeklődik iránta. Főként olyanok, ahol naponta kell nagy mennyiségben vékony bevonatokat előállítani. Jelenleg főként a félvezetőiparban alkalmazzák tranzistorok, kapacitív memóriák előállításánál. Emellett optikai szűrőket, rácsokat, hőelvezető bevonatokat, napelemeket, kopásálló és korrózióálló bevonatokat is gyártanak atomi réteg leválasztással. Számos kutatás folyik abból a célból, hogy jövőben még több területen, további eszközök előállítására használják fel ezt a korszerű technológiát. Nagyszámú kísérlet folyik pl. a katalizátoripar és a műanyagipar területén is.<sup>46</sup>





5. ábra ALD ciklus sematikus ábrázolása<sup>46</sup>

### 3.5. Atomi réteg leválasztás biológiai felületeken

A biomimetika vagy biomimikri a görög bios (élet) és a mimézis (utánzás) szóból tevődik össze. Olyan tudományág, amely a természetben található szerkezeteket, mechanizmusokat vizsgálja, és megpróbálja azokat lemásolni laboratóriumi körülmények között.<sup>48</sup> A biológiai felületek érzékenysége miatt olyan technológiát kell alkalmazni, amely nem károsítja az adott felületet, és alacsony hőmérsékleten is lehetővé teszi a reakciók lejátszódását. Egy ilyen lehetséges technológia az ALD, és több kísérlet is történt biológiai felületek, növények (rózsaszirm<sup>49</sup>, hüvelyesek<sup>50</sup>) felületének módosítására, lemásolására atomi réteg leválasztással. A felületi nanostruktúrával rendelkező állatoknál, növényeknél, nagyon kell ügyelni arra, hogy az eljárás során ne károsodjon a felület. Az alacsony hőmérséklet alkalmazása lehetővé teszi a hőre érzékeny biológiai felületekre ALD film növesztését. Az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ALD eljárás tipikusan víz és TMA (trimetil alumínium) prekuzort használ a reakció során.<sup>51</sup> Ezzel az eljárással már akár 33 °C-on is tudtak filmréteget növesztetni a kívánt felületre.<sup>46</sup>

A biológiai felületek atomi réteg leválasztását két csoportba sorolhatjuk. Az egyik, amikor az anyag szerkezetébe szeretnénk fémet bejuttatni, hogy valamely tulajdonságát módosítsuk. A másik, amikor a felületet vonjuk be egy vékony filmréteggel, hogy elfedjük az esetleges nanoszerkezeteket, így módosíthatjuk és egyben le is „másolhatjuk” a felületi struktúrát. Az előbbire példa a pókfonál szerkezetének módosítása. Az amúgy is igen erős, rugalmas anyag proteinszerkezetébe juttattak be különböző fémeket, pl. titánt, cinket és alumíniumot, és már parányi szerves szennyeződések (fémek) beépülése is a protein struktúrába szokatlan mechanikus tulajdonságokat eredményezett. A fémek bejuttatása a proteinszerkezetbe ALD reakció segítségével többszörös gázbefúvatással történt. Így egy nagyon erős szerves-protein mátrixot tudtak létrehozni, amely a pókfonál amúgy is előnyös mechanikai tulajdonságait tovább javította.<sup>52</sup>

Biológiai felületek replikációja lehetővé teszi stabil, magas hőmérsékleti toleranciával rendelkező szerves nanoszerkezetek előállítását. A természetben megannyi élőlénynek van olyan tulajdonsága, amely valamely módon segíti a túlélésben. Ilyen például a sivatagban található növények homoklepergető képessége. Számos iparág próbálja ezeket a szerkezeteket hasznosítani. A természetes szálas anyagok alakhú replikációja nanométernyi oxidréteggel egy aránylag egyszerű, alacsony költségvetésű, környezetbarát eljárás korszerű nanostruktúrák előállítására során. Cellulóz rostok nagy fajlagos felületű szabadon álló TiO<sub>2</sub> másolatai fotokatalitikus sajátságokkal bírnak. Egyetlen probléma lép fel az alkalmazásukat illetően: nagyon törékenyek.<sup>53</sup>

Más természetes anyagok felhasználásával is előállítható fotokatalitikus tulajdonságokkal bíró anyag. A pillangók és bogarak felületén található mikro-nanostruktúra remek kiindulópont fotonikus szerkezetek előállításához. Atom réteg leválasztással megoldható, hogy ne csupán az adott sablon morfológiáját, hanem fotonikus tulajdonságait is le tudjuk másolni. Reflexiós spektrumok mérésével pedig bebizonyítható, hogy a felület nem csupán megőrzi fotonikus tulajdonságait, hanem a színt okozó réteg vastagságával összemérhető szerves réteget lehet létrehozni a reakció során. Feltehetően a jövőben pillangók és különböző bogárfajok felületi struktúrája lesz a fotonikus integrált áramkörök sablonjainak alapja.<sup>54</sup>

A lótuszlevél is a pillangókhoz hasonlóan biológiai sablonként alkalmazható megannyi iparágban, mivel felületén nanocsövekből és mikrométer nagyságrendű dombokból álló speciális struktúra található, amely a növényt szuperhidrofób tulajdonsággal ruházza fel.

Atomi réteg leválasztás segítségével elérhető, hogy a felületi szerkezet teljes mértékben reprodukálható és fotokatalitikus legyen. Így ennek az eljárásnak a segítségével különböző vízlepergető felületeket tudtak létrehozni és hasznosítani.<sup>55</sup>

Atomi réteg leválasztás segítségével lehetőség nyílik akár nagyon apró, szabad szemmel nem látható biológiai felületek módosítására is. Ekkor az apró makromolekula felületi struktúráját teljes mértékben lemásolhatjuk és tanulmányozhatjuk. Az első makromolekula, amely felületét megpróbálták ALD-vel módosítani a dohány mozaik vírus volt. A vírus igen stabil szerkezetű anyag, de magas hőmérsékleten degradálódik, ezért alacsony hőmérsékletű  $\text{Al}_2\text{O}_3$  technológiát kellett alkalmazni a reakció során. A vírus után hasonló körülmények között sikerült a ferritin molekulát is  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filmréteggel bevonni.<sup>56</sup>

## 4. KÍSÉRLETI RÉSZ

A kísérleti részben először röviden összefoglalom a kísérletek célját. Ezután részletezem a minták begyűjtésének és kiválasztásának menetét, valamint jellemzem őket. Majd bemutatom a kísérlet során alkalmazott analitikai eszközöket és használatuk célját.

### 4.1. Kísérleti terv

Az ALD módszer elterjedése komoly fejlődést eredményezhet a nanotechnológia területén. A nanotechnológia fejlődésével a biológiai nanoszerkezetek megismerése iránt is megnőtt az igény. A természetben lévő szerkezetek kiindulópontjai lehetnek számos iparágnak, ahol apró felületek készítése, bevonása a cél. A pillangószárnyak felületén található pikkelyszerű réteg mind a fotonikus áramkörök, mind a szerkezeti színek ipari előállításában lehet kezdőpont. Kutatásunk célja hasonló felületi struktúra keresése volt madártollakon.

A kísérlet első lépése minél több különböző madártoll összegyűjtése volt. Az összegyűjtött tollaknál lényeges szempont, hogy minél több tartalmazzon kék vagy zöld színt, mivel ez a két szín a felelős főként a szerkezeti színekért. A tollakat először pásztázó elektronmikroszkóppal kívántuk megvizsgálni a tollak felületi szerkezetének megismerése végett. Ekkor olyan tollakat is meg akartunk vizsgálni, amelyek színeit biztosan pigmentek okozzák, hogy láthassuk az esetleges különbségeket a minták között. Ezután azoknak a tollaknak a felületét, amelyeken felületi struktúrát vélünk felfedezni, atomi réteg leválasztással szeretnénk volna módosítani.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ALD filmmel alacsony hőmérsékleten kívántuk bevonni a mintákat, mivel feltételeztük, hogy a tollak érzékeny biológiai anyagként magas hőmérsékleten elbomlanának. A madártollak stabilitását termikus analízissel (TG/DTA-MS) akartuk ellenőrizni. SEM-EDX és TEM méréssel szeretnénk volna alátámasztani, hogy kimutatható a filmréteg a tollak felületén. A filmnövesztés után a bevont tollak felületét UV-Vis spektrofotometriával kívántuk megvizsgálni. Ha a film hatására spektrum változik, akkor feltételezhető, hogy a felületi struktúra befolyásolja a szerkezeti színek kialakulását.

### 4.2. A vizsgált madártoll minták eredete és fajtái

A kutatás kezdetekor elsődleges feladat volt minél több madártoll begyűjtése, és felületének vizsgálata pásztázó elektronmikroszkóppal. Mivel én Gyöngyösről származom, ezért egyszerű volt felvenni a kapcsolatot a mátrafüredi Mátra Erdészeti,

Mezőgazdasági és Vadgazdálkodási Szakképző Iskola és Kollégiummal. Az itteni diákok a természetről, ezen belül a madarokról is jelentős mértékben folytatnak tanulmányokat. Iskolai feladatuk volt, hogy különböző madarak tollait összegyűjtsék, majd rendszerezék. A feladat elvégzése után az iskola felajánlotta ezeket a tollakat a vizsgálatokhoz. A kapcsolatot a Nyíregyházi Állatkerttel is felvettük, ahonnan további tollakat küldtek kutatási célra. A kutatási munka során az ELTE-TTK Biológiai, Állatrendszertani és Ökológiai Tanszék dolgozóival is konzultáltunk, és tőlük is kaptunk tollakat. Emellett ismerősök, barátok és saját gyűjtés is gyarapította a kollekción. A gyűjteményben különböző fajta madarak voltak: galamb, szajkó, páva, fácán, ara, veréb, lúd, strucc, tőkésréce, tyúk, gyöngytyúk, cinege, kékcinege, kacska, szalakóta... stb.

A kísérlet kezdetekor számos tollat tanulmányoztam. A tollakat a munka kezdete előtt rendszerezni kellett aszerint, hogy látható-e rajtuk kék illetve zöld szín vagy nem. Ezek alapján egyes tollakat további vizsgálatoknak vetettünk alá. Fontos megjegyezni, hogy olyan tollakat is analizálni kellett, amelyek színét biztosan pigmentek okozzák. Ez azért volt lényeges, mert össze kellett hasonlítanunk a pigmentált tollakat az esetleges felületi struktúrával rendelkezőkkel, hogy láthassuk, van-e különbség a kettő között. A tollakra a válogatás és későbbi mérések során is nagyon kellett ügyelni. Csak kesztyűvel volt szabad hozzájuk érni, mivel a kézen található szennyeződések és zsírok lerakódhatnak a felületükön, és később az ALD filmnövekedést meggátolhatják.

Az alábbi mintákon végeztünk vizsgálatokat (**6. ábra**):

**Tőkésréce** (*Anas platyrhynchos*): A madár nyaktollát vizsgáltuk, amely irizáló színű volt. Az alapvetően fekete toll mozgathatóság hatására kékeszöldes árnyalatot vett fel.

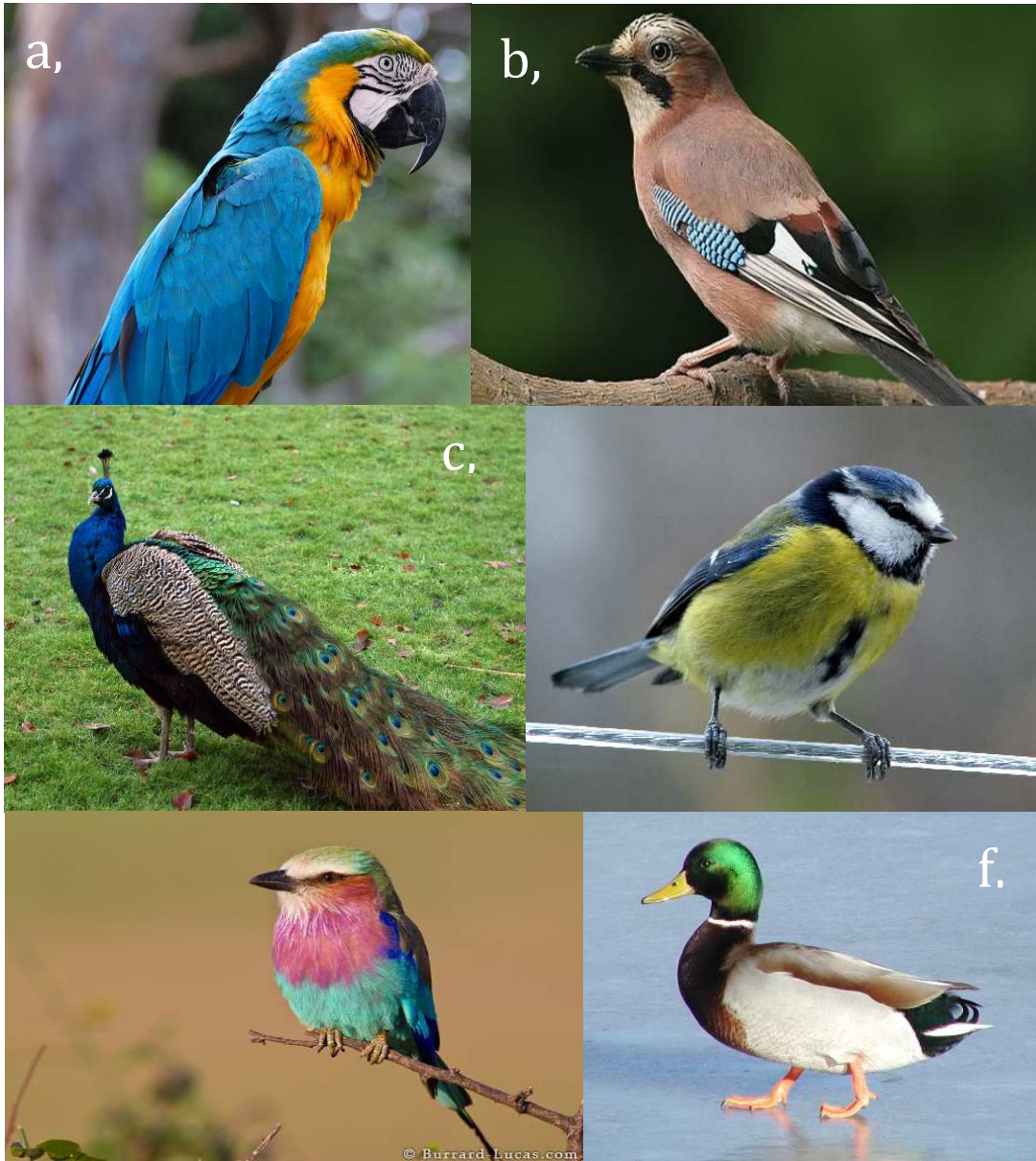
**Páva** (*Pavo cristatus*): A pávának többféle tolltípusa került elemzésre. Először a kék és zöld színben pompázó fark tolla, majd a szintén fark részen található barna színű. Ez utóbbit referenciaként használtuk, hogy különbséget tehesünk a kék illetve zöld és a többi színű toll között.

**Villásfarkú szalakóta** (*Coracias caudata*): A madár világoskék és sötétkék színű fedőtollát analizáltuk.

**Szajkó** (*Garrulus glandarius*): A szajkónál a kék és fekete csíkos evezőtollakat tanulmányoztuk.

**Ara** (*Ara ararauna*): A papagáj sötétkék és sárga színű evezőtollán végeztünk méréseket.

**Kékcinege** (*Cyanistes caeruleus*): A kék színű pihetollakat és farktollakat vizsgáltuk.



6. ábra (a) Arapapagáj, (b) Szajkó, (c) Páva, (d) Kékcinege,  
(e) Villásfarkú szalakóta, (f) Tőkés réce

### 4.3. Alkalmazott analitikai módszerek

#### 4.3.1. Pásztázó elektronmikroszkópia és elektronsugaras mikroanalízis (SEM-EDX)

A pásztázó elektronmikroszkópia és az elektronsugaras mikroanalízis (SEM-EDX) az anyagtudományi módszerek csoportjába tartozik. Fő feladata, hogy információt szolgáltatson a minták felületéről, és a felszínük alatt található néhány nano- illetve mikrométerről. Előnye, hogy az optikai mikroszkópnál lényegesebb nagyobb nagyításban tudjuk a mintákat vizsgálni. Ez amiatt van, mert az optikai mikroszkóppal ellentétben itt egy elektronágyúban található izzó katód állít elő elektronokat. A katód általában hajtű alakú izzó volfrám szál, de készülhet lantán-hexaboridból is. Emellett léteznek csúcskategóriás téremissziós katódok is, amelyek a  $\text{LaB}_6$ -ból készülteknél is fényesebbek. A készülékben nagy vákuum uralkodik, hogy a kilépő elektronok a levegő atomjaival érintkezve ne szóródjanak, illetve hogy a katód ne égjen ki. Vannak olyan készülékek, amelyekben az atmoszféra nem levegő, hanem valamilyen gőz vagy gáz (pl. nitrogén). A termikus volfrám katóddal rendelkező készülékben általában  $10^{-3}$  Pascal a nyomás, míg a lantán-hexaboridból készülteknél jóval nagyobb vákuumra van szükség:  $10^{-5}$  Pascal. A téremissziós katóddal ellátott készülékek (FE-SEM) ultranagy vákuumot ( $10^{-7}$  Pa) igényelnek. Az elektronokat nagyfeszültséggel (0,2-30kV) gyorsítjuk, majd egy elektromágnesekből álló lencserendszer fókuszálja őket vékony nyalábbá, amit a minta felületére irányít. A vizsgálat során a tűhegynyi nagyságú nyalábbal az egész mintát végig tudjuk pásztázni, erről kapta az eljárás a nevét.

A pásztázó elektronmikroszkóppal főként elektromosan vezető anyagokat lehet vizsgálni. Ez azért fontos, mert a minta felületére jutó elektronokat el kell vezetnünk a jó minőségű kép érdekében. A nem vezető mintáinkat épp ezért egy vezető réteggel kell a vizsgálatok előtt bevonnunk. Általában arannyal, arany-palládium ötvözzel vagy szénnel porlasztjuk be a mintáinkat a mérés előtt. Kisebb vákuumot alkalmazó (LV-SEM) vagy környezetszimuláló (E-SEM) készülékekkel ma már megoldható nem vezető minták vizsgálata is. Ekkor a mintatérben lévő gáz segít eltávolítani a minta felületén felgyülemlt elektronokat.

Az információt az elektronok és a minta kölcsönhatása során létrejött jelekből nyerjük. Ilyenek a visszaszórt elektronok, a szekunder elektronok, röntgensugárzás, röntgenfluoreszcencia, stb.. Ezek a jelek a minta felületének valamely tulajdonságát tükrözik vissza, amelyet különböző féle detektorokkal tudunk mérni. A készülék előnye, hogy egy televíziós képernyő segítségével az adott minta pontról-pontra

feltérképezhető. Ennek segítségével akár a minta egy kiemelt részéről is készíthetünk felvételeket.

A pásztázó elektronmikroszkóp gyakran használt feltétje a röntgenspektrométer, amellyel a karakterisztikus röntgenfluoreszcens sugárzást detektáljuk. A karakterisztikus röntgensugárzás mérésével információt kapunk a mintában található kémiai elemekről. A röntgensugárzás hullámhossza vagy az energiája az adott elemre jellemző, míg az intenzitása a koncentrációval arányos. Elektronsugaras mikroanalízis segítségével elemeloszlások térképezésére is képesek vagyunk, ezen belül koncentráció-térképeket is létrehozhatunk.<sup>57</sup>

Az elektronmikroszkópos vizsgálatok során a cél a tollak felületének vizsgálata volt. A felvételek alapján olyan tollakat választottunk ki, amelyek felületén valamilyen nanoszerkezetet véltünk felfedezni.

A méréseket három típusú készüléken végeztük el. A BME Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéken a SEM-EDX méréseket egy JEOL JSM-5500 LV készülékkel hajtottuk végre. További SEM-EDX felvételeket egy FEI Inspect S 50 SEM készülékkel és a hozzá csatlakoztatott Burker Quantax 200 EDX analizátorral készítettük a BME Elektronikai Technológia Tanszéken. További pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatokat egy LEO 1540XB típusú RÖNTEC Quantax EDX detektorral ellátott téremissziós SEM készülékkel végeztünk az MTA-EK Energiatudományi Kutatóközpontban. A nagyszámú madártoll felületi struktúráinak szűrését a JEOL készülékkel végeztük, a JEOL berendezés EDX detektorának szervizelése miatt az FEI készülékkel történtek a SEM-EDX mérések. A legnagyobb felbontású SEM képeket a LEO műszerrel vettük fel.

#### ***4.3.2. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)***

A transzmissziós elektronmikroszkópia segítségével nagyobb felbontású kép készíthető, mint a pásztázó elektronmikroszkóppal, körülbelül 0,2-0,3 nm nagyságú. Hátránya azonban, hogy csak nagyon vékony mintákról készíthetünk felvételeket, így gyakran egy lenyomatkészítés vagy egy beágyazás előzi meg a vizsgálatot. Ezen tulajdonsága a módszernek a felépítésével hozható összefüggésbe. A transzmissziós elektronmikroszkóp nagymértékben hasonlít az optikai mikroszkóphoz. Az egyik különbség, hogy lámpa helyett elektronágyút alkalmaz a megvilágításhoz. Az elektronsugár által kibocsátott elektronnyalábot kondenzorlencse segítségével fókuszálhatjuk a minta síkjába. Valódi, nagyított kép hozható létre a mintán áthaladt



elektronok segítségével. Ez megmagyarázza a minta vastagságára tett kitételt, hiszen az elektronoknak át kell jutniuk a mintán ahhoz, hogy felvételt, képet tudjunk készíteni. A kép az objektív hátsó fókusz síkjában jön létre. Ezt követően lencsék segítségével fókuszáljuk a fluoreszcens ernyőre, amelyen megjelenik az általunk vizsgált anyag képe<sup>57</sup>. A módszer biológiai minták esetében úgynevezett biológiai metszetek vizsgálatára alkalmas. Ez azt jelenti, hogy magát a mintát valamilyen gyanta segítségével beágyazzák, így később nagyon vékony metszet készíthető belőle, amely már vizsgálható transzmissziós elektronmikroszkóp segítségével. Így ezzel az eljárással lehetőségünk nyílik nem csak a felületi struktúra, hanem a belső szerkezet megismerésére is. A módszer nagy hátránya azonban, hogy a beágyazott minták készítése időigényes és sokszor csak többszöri ismétléssel állítható elő.

#### **4.3.2.1. Beágyazás menete**

A tollakat először egy különleges gyantába kellett beágyazni, majd metszetet kellett készíteni róluk. Ez abból a szempontból nehéz feladat, hogy a toll egy igen masszív biológiai szerkezet, amely a madarak életmódjából adódóan nagyon ellenálló és vízlepergető hatású.

##### **A beágyazás menete:**

- a) a toll felső és alsó 1-1cm-t kellett levágni, hogy mindkét része tartalmazzon kék színt
- b) 0,25M NaOH, 0,1 % Tween-20, hangyasav-etanol 2:3-as keverékébe tettük a mintánkat először, majd 2-szer 30 percig rázatógépben ráztattuk
- c) ezt követően 100 %-os etanolba helyeztük a mintákat és 2-szer 15 percet ráztattuk
- d) majd 15percig ráztattuk 100 %-os propilén-oxidban
- e) Spurr 15; 50; 70; 100 oldattal 24-48 órát áztattuk
- f) ezt követően kiöntőben orientálva disztrális végével felfelé polimerizáltattuk 60 °C-on egy napon keresztül
- g) metszés, 200 mesh réz grid Formvar hárttyával
- h) kontrasztosítás ozmium- és ólom-citráttal

A beágyazás menete azzal volt ellenőrizhető, hogy a tollat folyadékba helyeztük. Ha lesüllyedt a folyadék aljára, akkor a gyanta már nagy valószínűséggel átjárta, így hamarosan metszet volt készíthető belőle.

### **4.3.3. UV-Vis spektrofotometria**

Ha egy vékony réteget valamilyen fénnel világítunk meg, akkor a beeső fény energiáját megkaphatjuk a visszavert, áteresztett és az elnyelt energia összegeként. Ha megvizsgáljuk a visszavert és az áteresztett fény intenzitását és hullámhosszát, következtethetünk az elnyelt részre. A vizsgálatokhoz az Avantes cég által gyártott Avaspec-2048 típusú spektrofotómetert alkalmaztunk. Mivel a készüléket újonnan vásárolta az MTA-BME Műszaki Analitikai Kémiai Kutatócsoport, ezért elsődleges feladat a készülék beüzemelése volt, amit én végeztem.

A készülék előnye, hogy nem helyhez kötött, könnyen hordozható, így akár terepen is végezhetünk vele méréseket. A másik nagy előnye a készüléknek, hogy különböző tartozékokból épül fel, így a felhasználó maga állíthatja fel a kívánt méréshez szükséges elrendezést. A mintát egy halogén és deutérium lámpát tartalmazó fényforrással világítjuk meg, amely a teljes kívánt hullámhossz-tartományt lefedi. A spektrofotómetér száloptikával rendelkezik, amely diffrakciós ráccsal bontja az érkező fényt színeire, majd CCD detektorra vetíti. A diffrakciós ráccsal 200-1100nm közötti hullámhosszakat tudunk mérni. A detektort egyszerűen a számítógéphez tudjuk csatlakoztatni, és a kívánt mérést egy szoftver segítségével tudjuk elvégezni.<sup>58</sup>

A visszavert és az áteresztett spektrumot a látható fény tartományában érdemes vizsgálni a madártollaknál. A mérést merőleges elrendezésben végeztem. Ekkora egy szonda-tartó eloxált alumíniumtömbbe helyeztem a szondánkat, amely segítségével mérni tudtam a merőleges tükrös visszaverést. Mivel a műszer előírja, hogy csak egy bizonyos beütésszám alatt lehet megfelelően mérni, ezért először be kellett állítani a maximális beütésszámot. A zajtényező (average) és az integrálási idő (integration time) változtatásával, valamint a szonda folyamatos fel-le mozgásával kerestem meg ezt a maximális értéket (kb. 16000). Ezt úgy lehet könnyen megtalálni, hogy a szonda folyamatos fel-le mozgása során elérünk egy maximális értéket, amely után a beütésszám ismét csökkenni fog. Ekkor a szondát egy arra alkalmas szerszámmal rögzíteni kell. Ezután a mérés megkezdése előtt fel kell venni a sötétáramot, amelyet egyszerűen a lámpák elsötétítésével meg lehet tenni. Ezt követően kell felvenni a referenciát, amelyet a gyártó minden készülékhez biztosít. A referencia egy úgynevezett WS-2 fehér színű teflontömb. A mérés során a mintáról visszavert és áteresztett fény intenzitásának arányát kívántunk meghatározni a megvilágító fényhez viszonyítva. Ahhoz, hogy teljes mértékben a minta reflexiós spektrumát tudjam felvenni, a tollakat

fekete lapra helyeztem. A mérést tiszta és bevont madártollakon is elvégeztem. Azt feltételeztük, hogy ha változik a spektrum, akkor az a felületi struktúra miatt van.<sup>59</sup>

#### **4.3.4. Termikus analízis (TG/DTA-MS)**

A termikus analízis során egy anyag valamely fizikai tulajdonságát, illetve annak változását vizsgáljuk a hőmérséklet függvényében. A leggyakrabban alkalmazott módszereknél a minta energia vagy tömegváltozását analizáljuk.

Termogravimetria segítségével az utóbbit tudjuk vizsgálni. Meghatározott hőmérsékleti program beállítása után mérjük a hőmérséklet függvényében a minta tömegének változását. A magas hőmérsékleten végzett bomlás során előre beállítható a gázatmoszféra, így akár nitrogénben is vizsgálhatóak a mintáink, nem csak levegő jelenlétében.

A DTA mérés a minta és a referencia folyamatos hőmérséklet mérésén alapszik. Ha a mintában valamilyen reakció/bomlás/fizikai átalakulás zajlik le, akkor a hőmérséklete megváltozik, nő (exoterm) vagy csökken (endoterm) a referenciához képest.

A TG/DTA mérések fontos kiegészítője lehet a fejlődőgáz-analízis, amivel a bomlás során fejlődő illékony termékeket lehet azonosítani tömegspektrométerrel vagy infravörös spektroszkópiával.

A méréseket egy STD 2960 Simultaneous (TA Instruments Inc.) szimultán TG/DTA készülék segítségével végeztük, az on-line fejlődőgáz-analízist Thermostar GSD 200 (Balzers Instruments) kvadrupól tömegspektrométer tette lehetővé. A két műszert egy 200 °C-ra fűtött 0,15mm belső átmérőjű, 1m hosszúságú, metil-csoportokat 100%-osan deaktivált kvarc kapilláris kötötte össze. A tömegspektrométerrel Multiple Ion Detection (MID) üzemmódban mértük a képződő gázok fragmenseit 1-64 m/z értékekig.<sup>45</sup>

#### **4.4. Atomi réteg leválasztás**

Az  $Al_2O_3$  nanofilm növesztést egy Picosun SUNALE R-100 típusú ALD reaktorral végeztük az MTA-EK Energiatudományi Központ és a BME VBK közös Kémiai Nanoszerkezetek Laboratóriumában. Trimetil-alumínium (TMA) és víz volt a két alkalmazott ALD prekursor. A reaktorban 100 °C hőmérsékletet alkalmaztunk. Alacsony hőmérsékletre azért volt szükség, hogy a biológiai mintáink ne bomoljanak el. A tollakat Si-lapra ragasztva tettük be a készülékbe. Ügyelni kellett arra, hogy a tollnak csak nagyon kis felületét ragasszuk oda a Si-lapra. Leragasztani azért kellett, mert tartottunk

attól, hogy a készülékben esetleg lerepülnek a mintáink a lemezről, mivel a toll nagyon könnyű, tömege kb. 1-2 g. Első lépésben 1500 ciklus alatt választottunk le  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanofilmet a tollak felületére. Ciklusonként 1 másodperc volt a pulzus és 5 másodperc az öblítés mindkét prekursor esetén. Így először egy kb. 150 nm vastagságú filmréteget hoztunk létre a tollak felületén. Második lépésben új minták felületére 500 ciklus alatt választottuk le a nanofilmet. Ebben az esetben is 1 másodperc volt a pulzus és 5 másodperc az öblítés. Így kb. 50 nm vastagságú filmréteget tudtunk növesztetni a tollak felületén. Az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filmek vastagságát Si egykristály lapokra a fenti módon növesztett  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filmekben mértük UV-Vis reflektometriával, ugyanazzal a készülékkel, amivel a tollak UV-Vis spektrumait is felvettük.

#### **4.5. A diplomázó által egyedül illetve segítők által elvégzett kísérletek**

A kísérleti tervet a témavezetőmet együtt készítettük el, továbbá a tanszéken található mérőkészülékeket az ő segítségével tanultam meg működtetni. A továbbiakban szeretném összefoglalni, hogy mely kísérleteket végeztem önállóan és melyek azok, amelyeknél más személy közreműködésével történt a munka.

A SEM-EDX méréseket a BME Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéken (BME SZAKT) végeztem. SEM-EDX felvételeket készítettem még a BME Elektronikai Technológia Tanszéken Rigler Dániel segítségével. A képeket ő készítette, az eredményeket azonban én értékeltem ki. További SEM képek készítésében Lukács István segédkezett az MTA-EK Energiatudományi Kutatóintézetben. A mérés alatt én is jelen voltam és a kiértékeléseket szintén én végeztem el. Az ALD reakciókat az MTA-EK Energiatudományi Kutatóintézet és a BME VBK közös nanolaboratóriumában Baji Zsófia közreműködésével vittük véghez. Az UV-Vis spektrofotométert a Firkala Tamás PhD hallgató segítségével üzemeltük be (BME SZAKT). A beüzemelés után a méréseket önállóan végeztem. A TG-DTA-MS vizsgálatokban Hunyadi Dávid PhD hallgató segédkezett (BME SZAKT). A madártollak beágyazását az ELTE TTK Anatómiai, Sejt- és Fejlődésbiológiai Tanszék munkatársával Truszka Mónikával végeztem el, a TEM felvételeket Dr. Lőw Péter segítségével készítettem.

## 5. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS KIÉRTÉKELÉSÜK

Ebben a részben először leírom, hogy mi alapján sikerült a három különböző típusú (ara, szajkó, páva) madártoll kiválasztása. Ezt követően ismertetem az ALD reakció eredményességét. A film jelenlétét SEM-EDX vizsgálattal igazolom. A tollak optikai tulajdonságát a bevonás előtt és után UV-Vis spektrofotometria segítségével tanulmányozom. A tollak hő hatására bekövetkezett degradációját a TG-DTA-MS görbék alapján elemzem. Legvégül a szajkó tollról FE-SEM és TEM felvételeket is bemutatok.

### 5.1. A madártollak felületi morfológiájának vizsgálata SEM méréssel

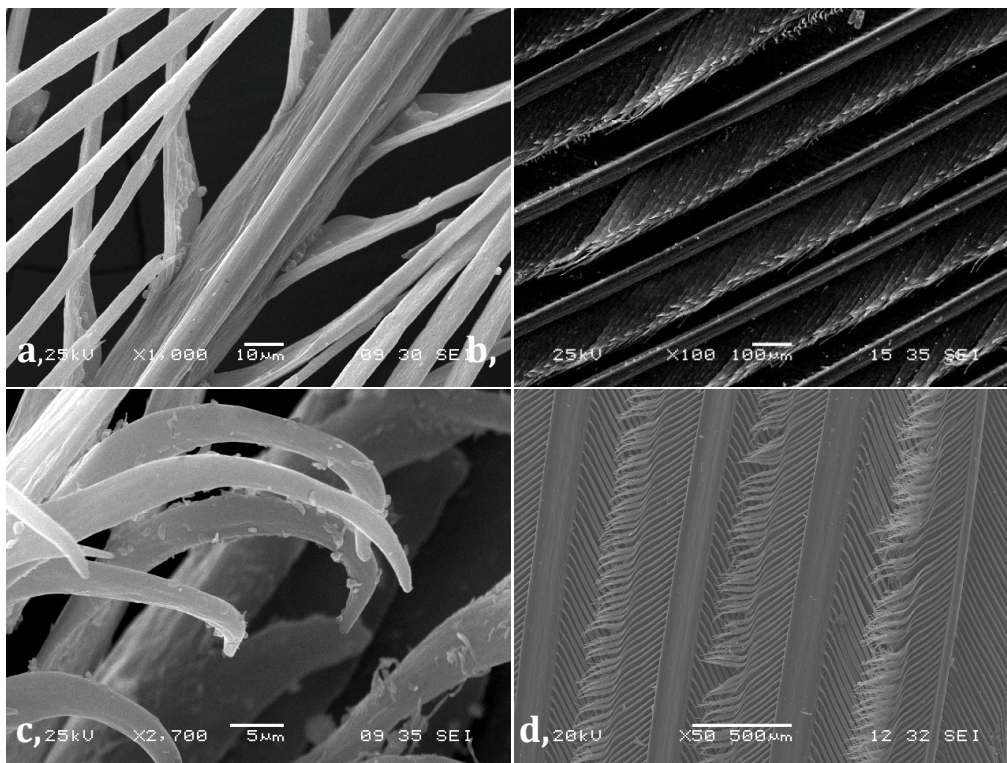
#### 5.1.1. A felületi nanostruktúrával rendelkező madártollak kiválasztása

A mintákat először pásztázó elektronmikroszkóp segítségével vizsgáltam meg. Célunk az volt, hogy az esetleges nanostruktúráról felvételeket készítssek, majd kiválasszuk azokat a tollakat, ahol szerkezeti színekért felelős felületi struktúrát feltételezünk.

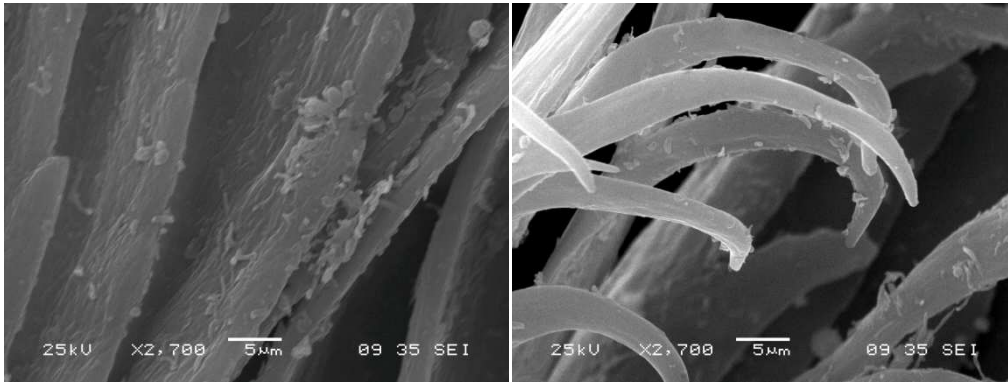
A korai felvételek főként a toll szerkezetének megismerésében segítettek munkánkat. Ekkor a tollmintákon beazonosítottuk a már az irodalomból ismert részegységeket: tollág, tollágacska, kampó. **(7. ábra)** Miután megismerkedtünk a felépítéssel, elkezdhettem a felületi nanoszerkezetek utáni kutatást. Sajnos az már az elején kiderült, hogy a pillangókkal ellentétben itt nem olyan látványos felületi szerkezettel van dolgunk. Éppen emiatt megannyi toll vizsgálatára sor került, hogy össze tudjuk hasonlítani a róluk készült felvételeket, láthassuk a különbségeket, hasonlóságokat. Méréseket végeztem villásfarkú szalakóta, ara, tőkés réce, páva, szajkó és kék cinege tollakon. Egyik tollnál sem találtam szabályos szerkezetet a tollágon. Ennek felülete sima volt, csak az esetleges felületi sérülések és deformálódások voltak láthatóak. **(7. ábra/a)** Ez nem meglepő, mivel az irodalom is a tollágacskákat nevezi meg a szerkezeti színek okozójaként. A tollágacska elemzése során különféle szerkezeteket fedeztem fel. Az kijelenthető, hogy minden tollnál látható volt valamilyen felületi struktúra, de többszörös nagyításban észrevettem apróbb különbségeket. **(8-15. ábra)** A villásfarkú szalakóta tollánál is látszik, hogy bár látható valamilyen felületi struktúra, ez egyáltalán nem szabályos elrendezésű. **(8-9. ábra)** A tőkésréce tollának felületén nem találtunk rendezett struktúrát, és a páva kék színű tollán sem találtunk ígéretes struktúrát. **(10-11. ábra)** Bár a kék cinege tollán érdekes szerkezet látszódott, sajnos kevés mintával rendelkezünk és nem sikerült újabbakat beszerezni, ezért ezt a tollat nem vizsgáltuk

tovább. **(12-13. ábra)** Emellett megjegyzendő, hogy további kísérletek kiindulópontjai lehetnek a kékcinke kék színű tollai.

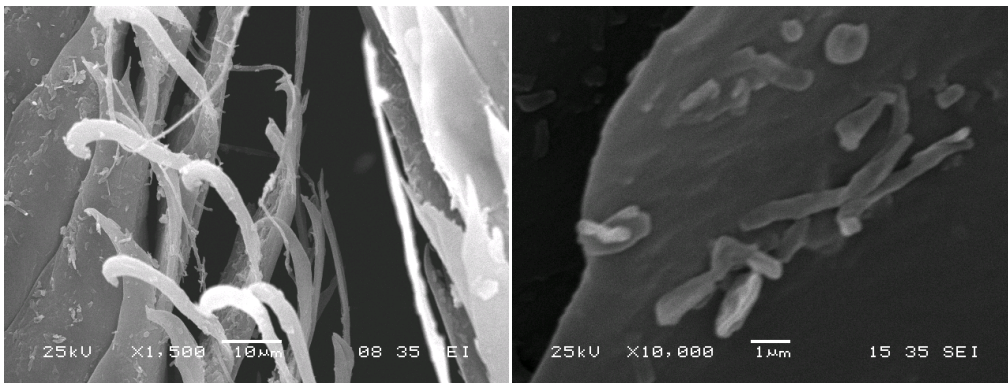
A minták hosszas tanulmányozása után három fajta tollat választottunk ki, amelyekre a továbbiakban atomi réteg leválasztással filmeket szerettünk volna növeszteni. Ez a három toll az ara, a páva és a szajkó tolla volt. A kiválasztott tollak közül csak az ara és a szajkó tolla tartalmazott kék színt. Az ara tolla sötétkék, míg a szajkó tolla világosabb kék színű volt. Vizsgálatuk során mindkét tollon érdekes struktúrát találtam a tollágacsokán. Az ara tollánál kevésbé, a szajkónál azonban szabályosabb szerkezetet fedeztem fel. A pávatoll barna színű volt. A felvételek során nem látszott semmilyen érdekes szerkezet a toll felületén, ami bebizonyította, hogy a barna színt csak pigmentek okozzák. Azért választottuk ki ezt a tollat, mert úgy gondoltuk, hogy kiválóan tudjuk alkalmazni referenciaként a többi toll mérése során. **(14-16. ábra)**



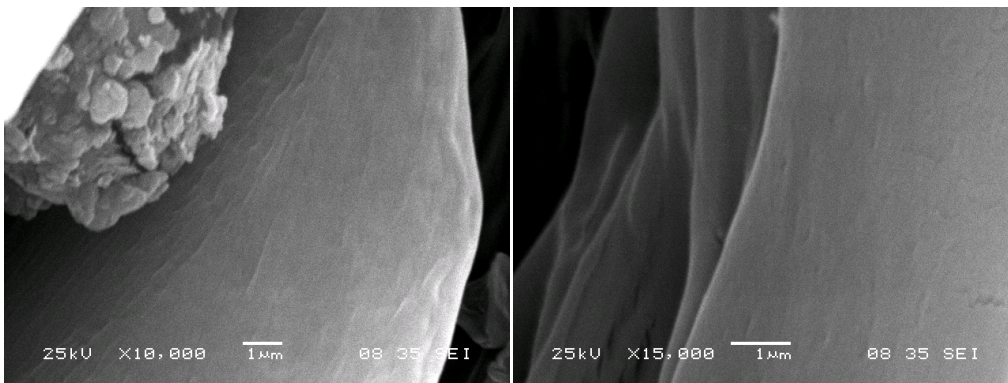
**7. ábra (a) Kék cinege tollág és tollászló-, (b) Villásfarkú szalakóta toll-, (c) Villásfarkú szalakóta tollágacsokái végén található kampó-, (d) Pávatoll- SEM felvételei**



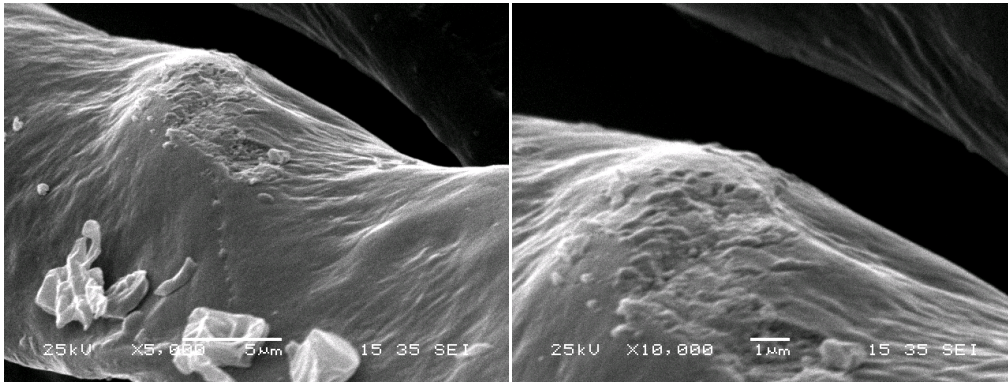
**8. ábra Sötétkék színű villásfarkú szalakóta tollágacska SEM felvételei**



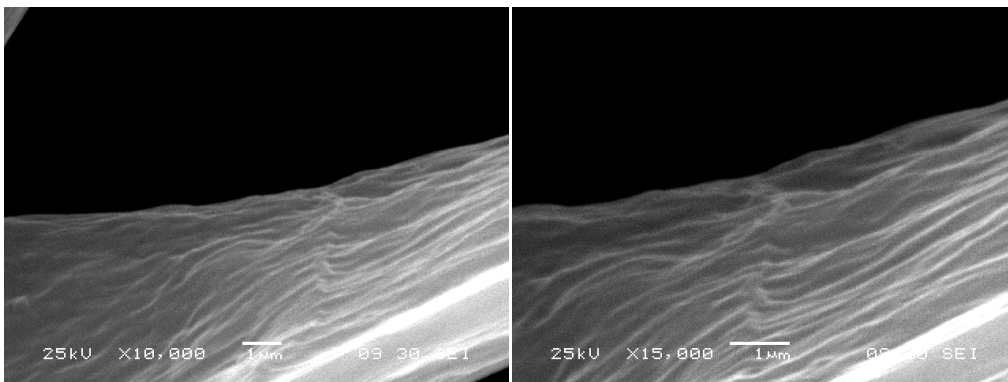
**9. ábra Világoskék színű villásfarkú szalakóta tollágacska SEM felvételei**



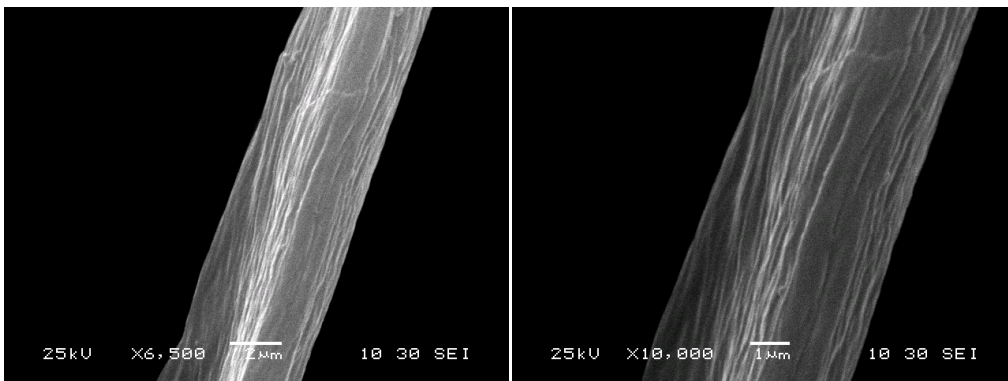
**10. ábra Tókésréce tollágacska SEM felvételei**



**11. ábra Kék színű páva tollágacska SEM felvételei**

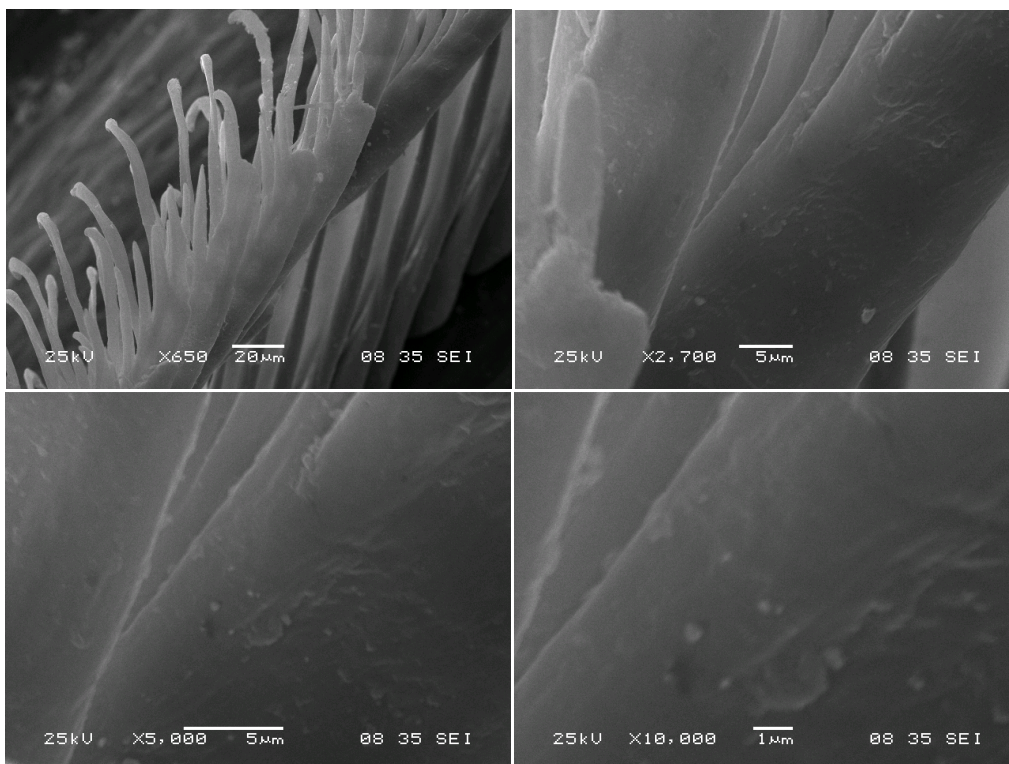


**12. ábra Kék cinege pihetoll tollágacska SEM felvételei**

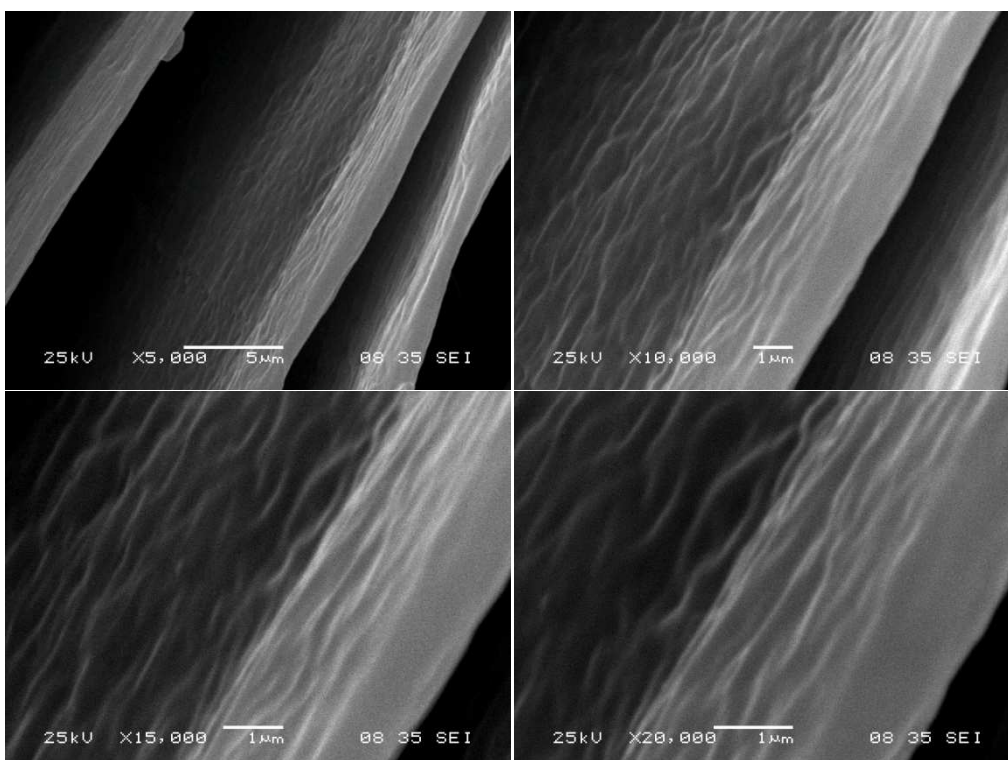


**13. ábra Kék cinege farktoll tollágacska SEM felvételei**

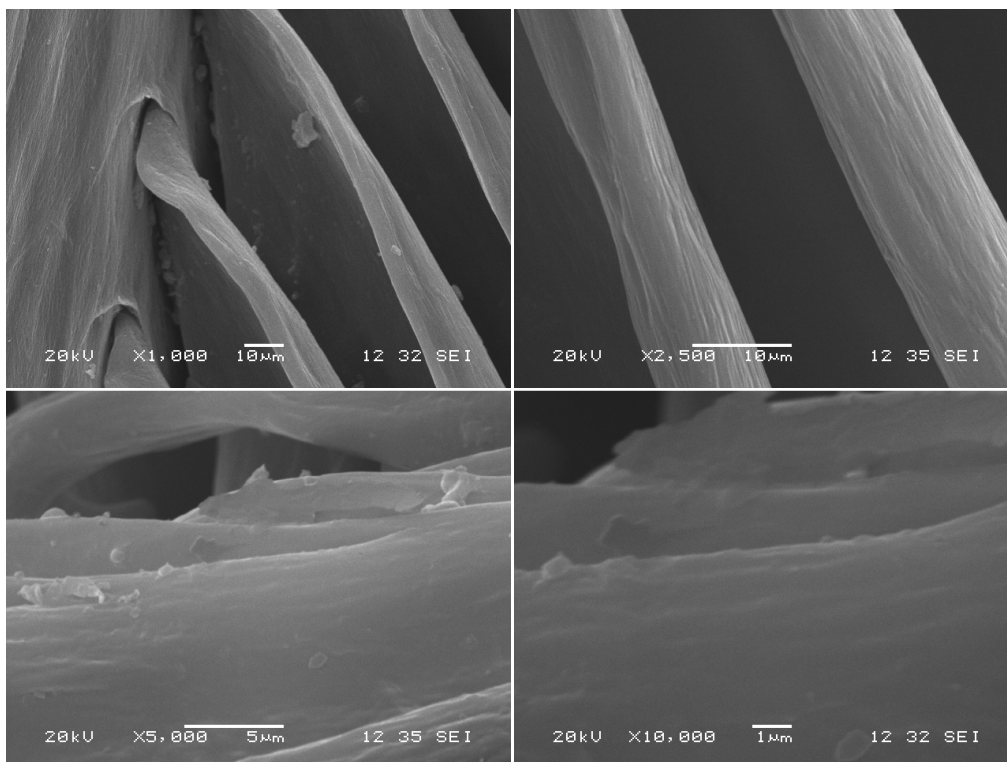




14. ábra Ara tollágacska SEM felvételei



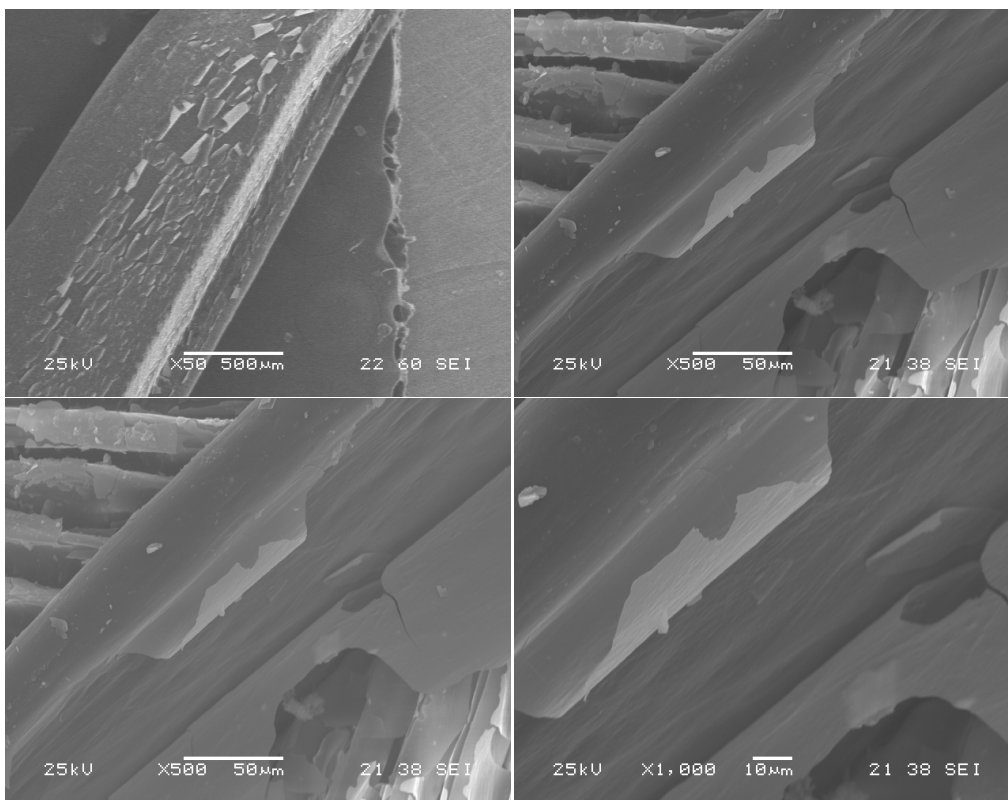
15. ábra Szajkó tollágacska SEM felvételei



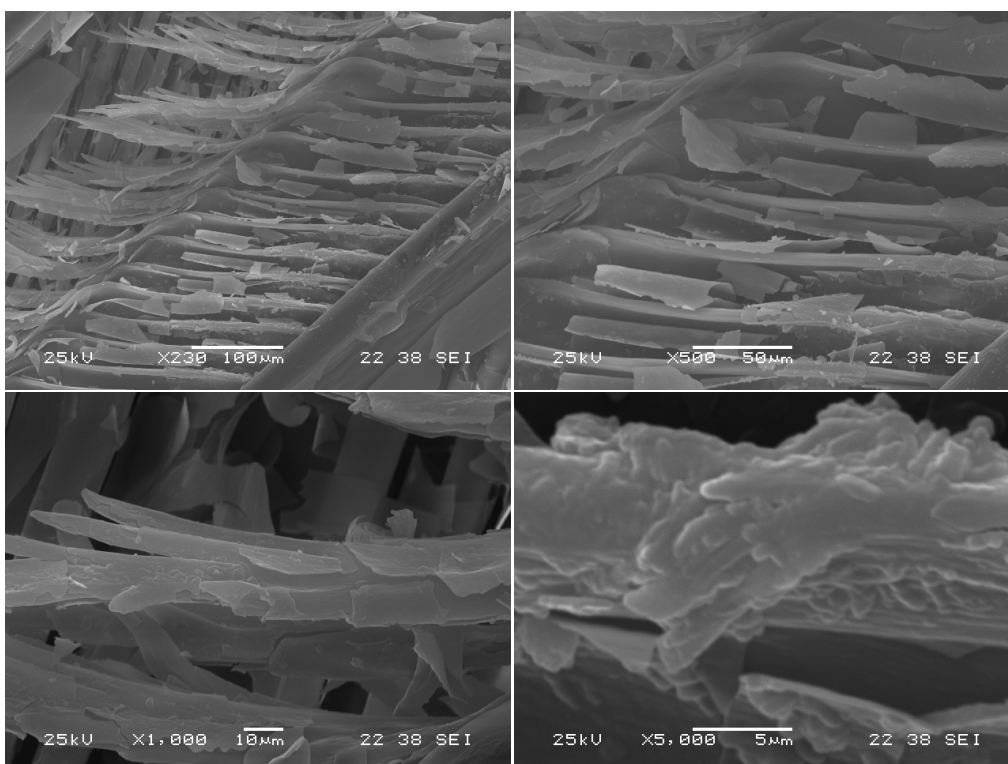
**16. ábra Páva tollágacska SEM felvételei**

### **5.1.2. Madártoll/150 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bionanokompozitok felületi struktúrái**

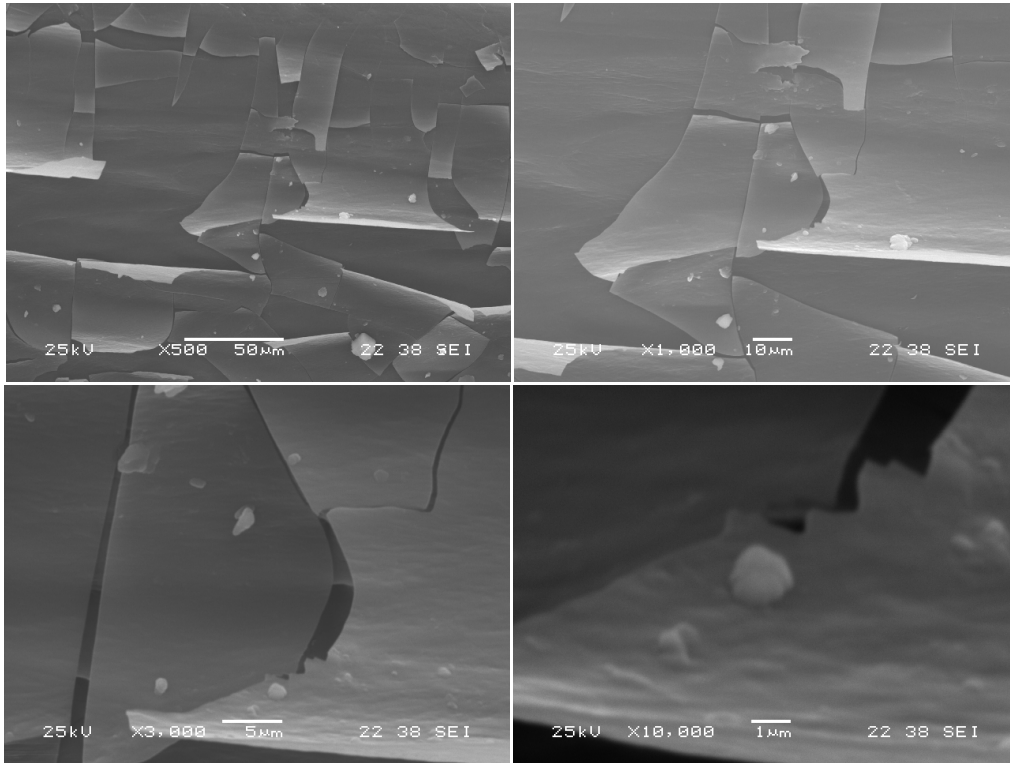
Először körülbelül 150 nm vastagságú Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD filmmel vontuk be a madártollak felületét. Pásztázó elektronmikroszkópos felvételeket készítettem róluk, hogy bebizonyítsuk a film jelenlétét a felületen, valamint hogy megvizsgáljuk a morfológiáját. A tollak szerkezetét nagymértékben megváltoztatta a filmnövesztés. A meglehetősen barázdált felületet befedte a filmréteg, így sima egyenletes struktúrát hozott létre a minták felületén. A vizsgálat során az is látszott, hogy a toll egy igen rugalmas anyag, ezért a filmréteg könnyen lepattogzik róla, ezért nagyon óvatosan kellett bánni a bevont tollakkal. A lepattogzó filmek alsó, madártoll felőli részén azonban jól látni, hogy a film alulról teljes mértékben felvette a toll szerkezetét, így készítve másolatot a felületről. **(17-22. ábra)**



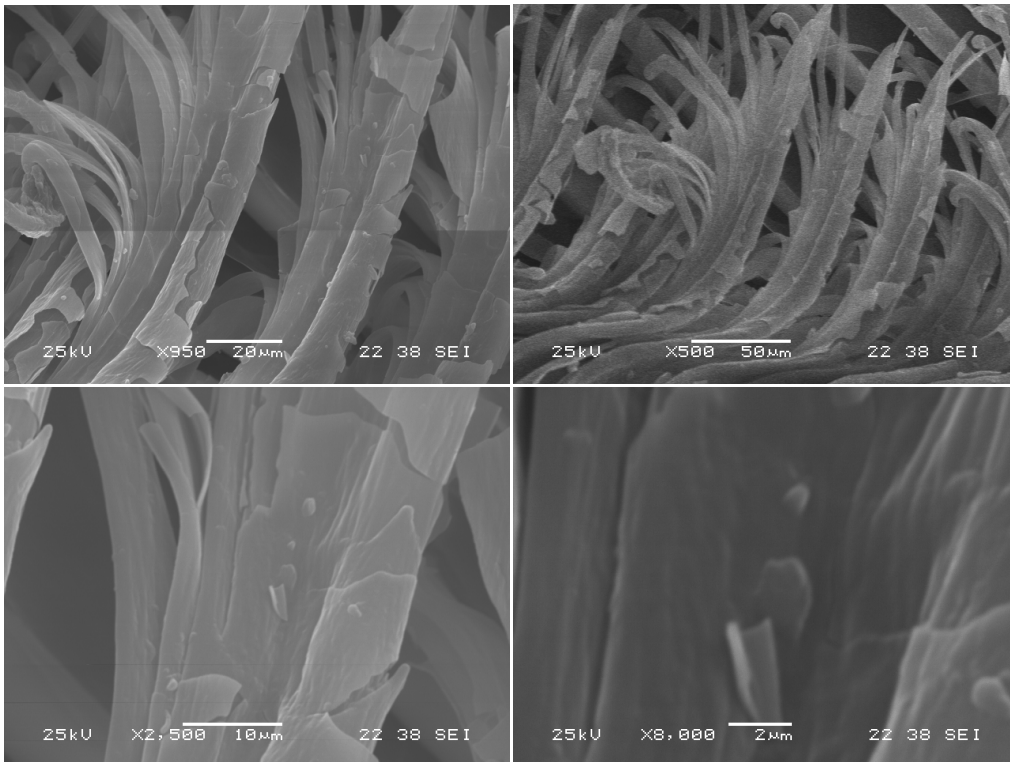
**17. ábra Ara tollág SEM felvételei 150 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD film növesztése után**



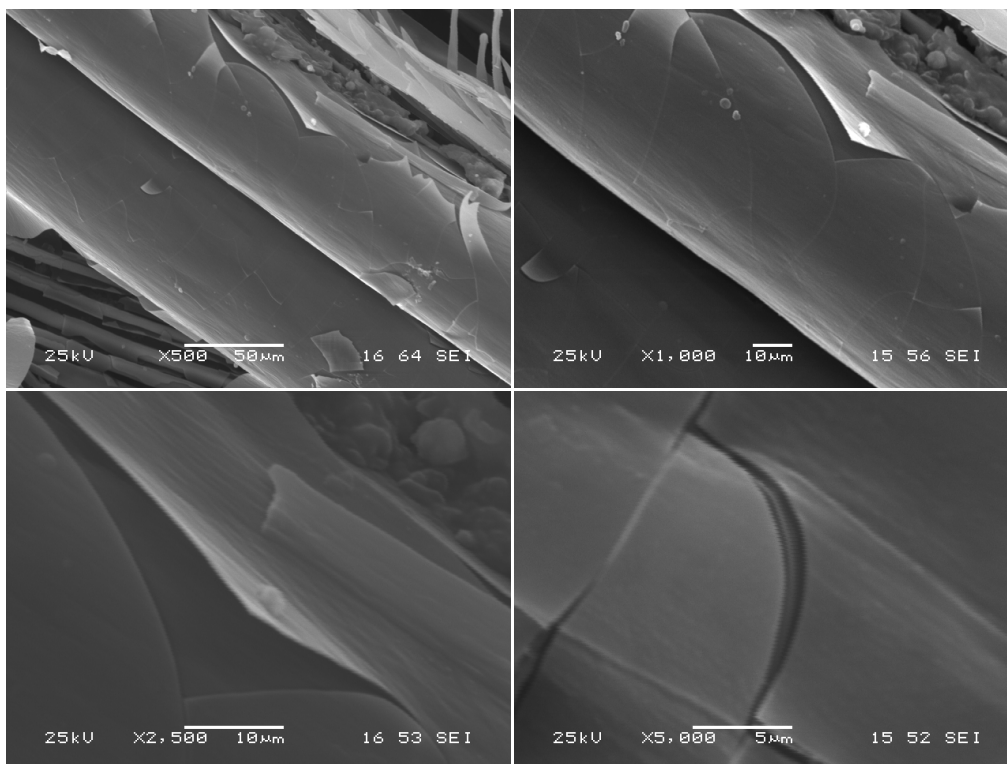
**18. ábra Ara tollágacsaka SEM felvételei 150 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD film növesztése után**



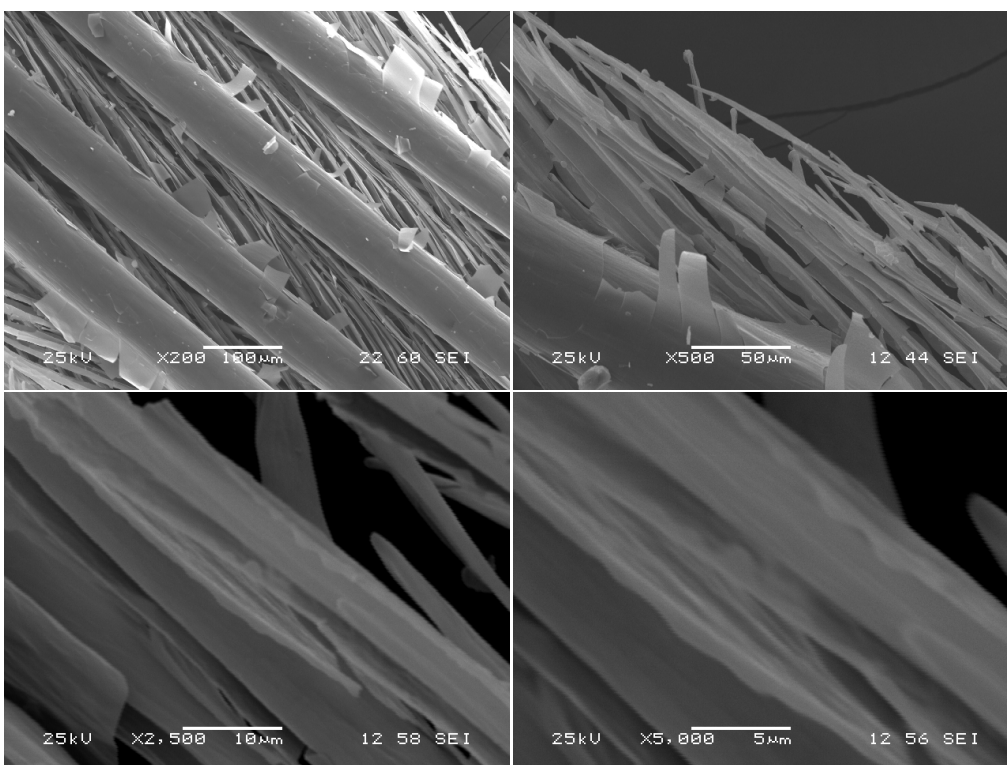
**19. ábra Páva tollág SEM felvételei 150 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD film növesztése után**



**20. ábra Páva tollágcska SEM felvételei 150 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD film növesztése után**



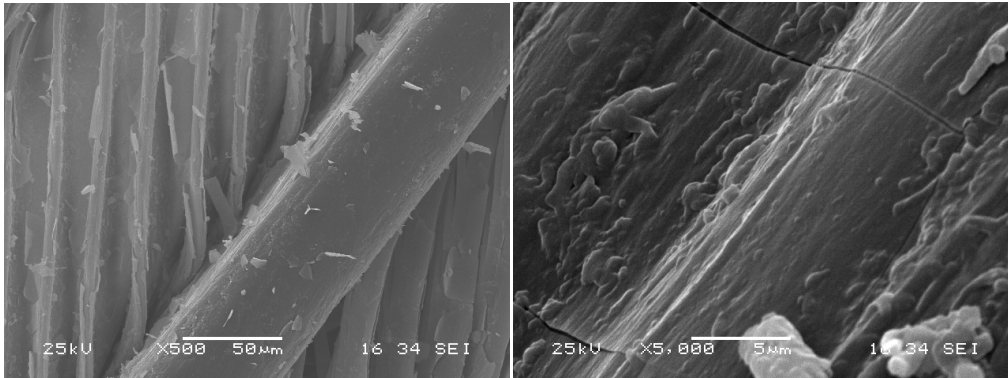
**21. ábra Szajkó tollág SEM felvételei  $150\text{ nm Al}_2\text{O}_3$  ALD film növesztése után**



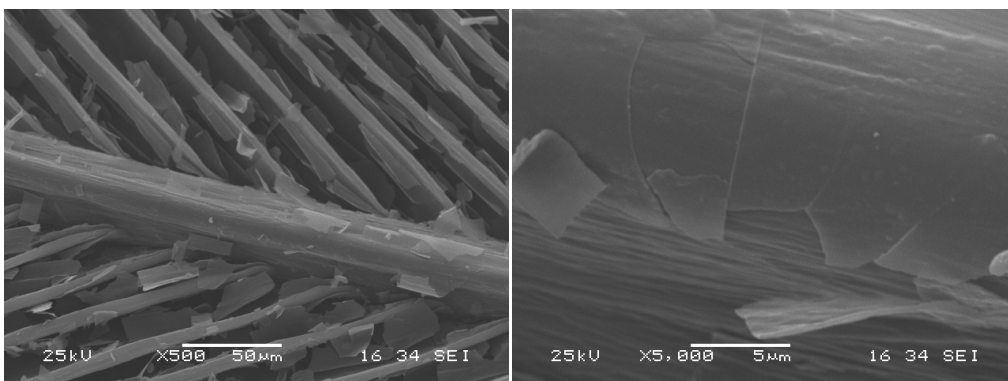
**22. ábra Szajkó tollágacska SEM felvételei  $150\text{ nm Al}_2\text{O}_3$  ALD film növesztése után**

### 5.1.3. Madártoll/50 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bionanokompozitok felületi struktúrái

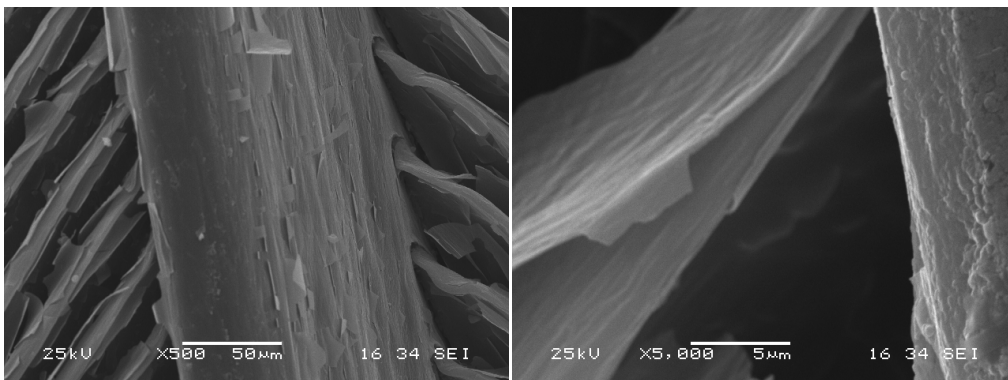
Másodjára 50 nm vastagságú Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD filmmel vontuk be a madártollak felületét, majd a mintákat ezután is megvizsgáltam pásztázó elektronmikroszkóppal. Az elemzés során hasonló felületi morfológiát tapasztaltam, mint a 150 nm vastagságú filmmel bevont tollak esetében. Mivel a tollak szerkezete nem változott jelentős mértékben, ezért csak pár felvétellel szeretném alátámasztani az előbbieken leírtakat. (23-25.ábra)



23. ábra Aratoll SEM felvételei 50 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD film növesztése után



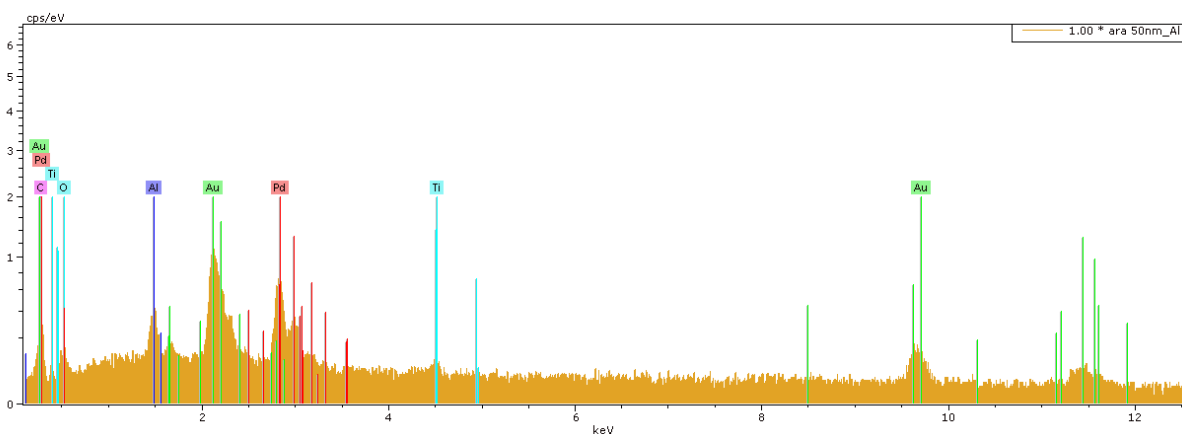
24. ábra Szajkótoll SEM felvételei 50 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD film növesztése után



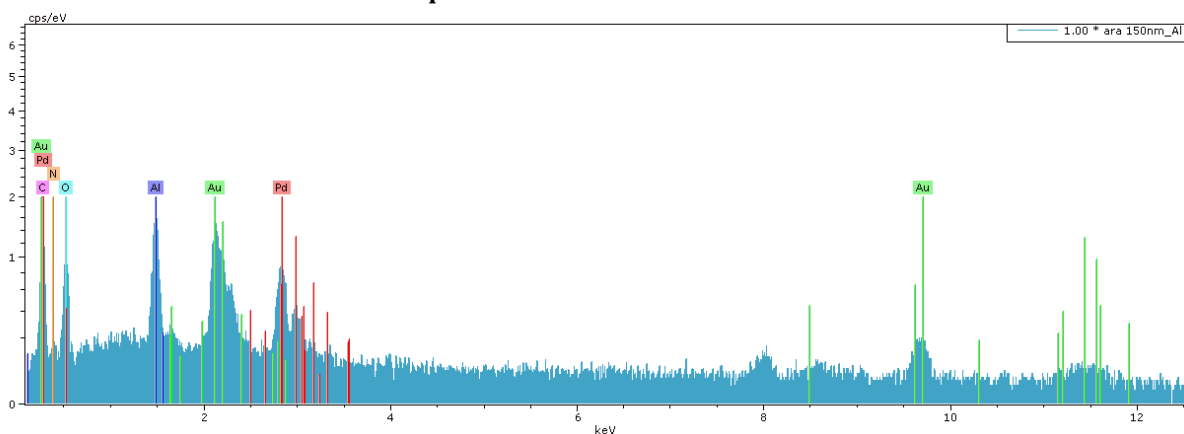
25. ábra Pávatoll SEM felvételei 50 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD film növesztése után

## 5.2. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD film kimutatása a madártollak felületén EDX méréssel

Elektronsugaras mikroanalízist azért kellett elvégezni, mert biztosak akartunk lenni benne, hogy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmréteg van a felületen. Az elemanalízis alapján a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD filmmel bevont minták tartalmaztak alumíniumot, ami megerősítette, hogy a reakció során sikerült Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-t leválasztani a madártollak felületére. Minden madártollnál látható, hogy a 150 nm-es film esetén jelentősen megnőtt az alumínium mennyisége az 50 nm-es filmhez képest. Az alumínium mellett arany és palládium csúcs is megjelenik a spektrumban. Ez amiatt van, mert az analízis előtt Au-Pd ötvözzel vontam be a tollak felületét, mivel a méréshez a mintákat vezetővé kellett tenni. Mivel a toll egy szerves anyag, ezért nagymértékben tartalmaz szenet is, ami szintén látható a spektrumokban. A további elemek (nitrogén, kén, titán, kalcium) is a toll felépítésében vesznek részt. Az oxigén az Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rétegről és a madártolltól is származott. A Cu és Zn jele a sárgaréz mintatartóból jött (ezeket külön nem jelöltük). **(26-31. ábra, 1. táblázat)**

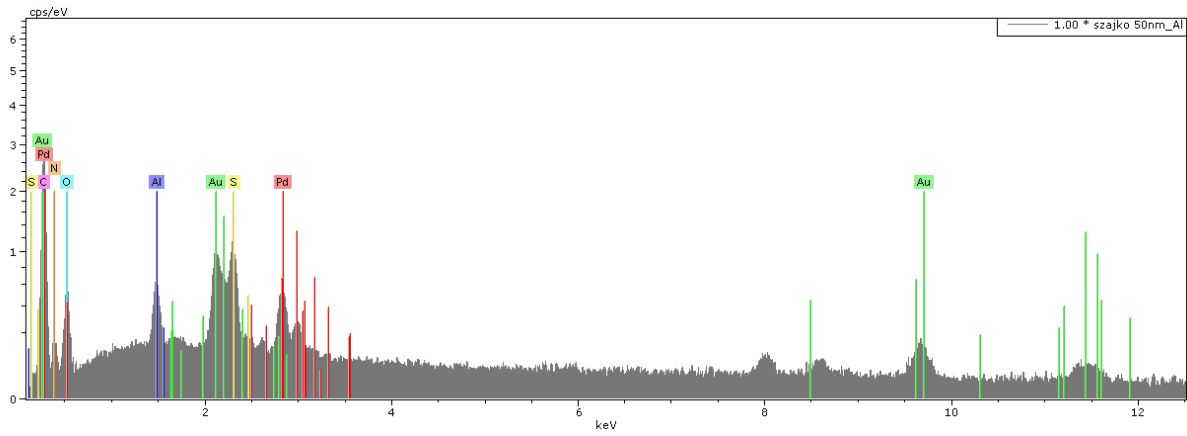


26. ábra Aratoll EDX spektruma 50 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD film növesztése után

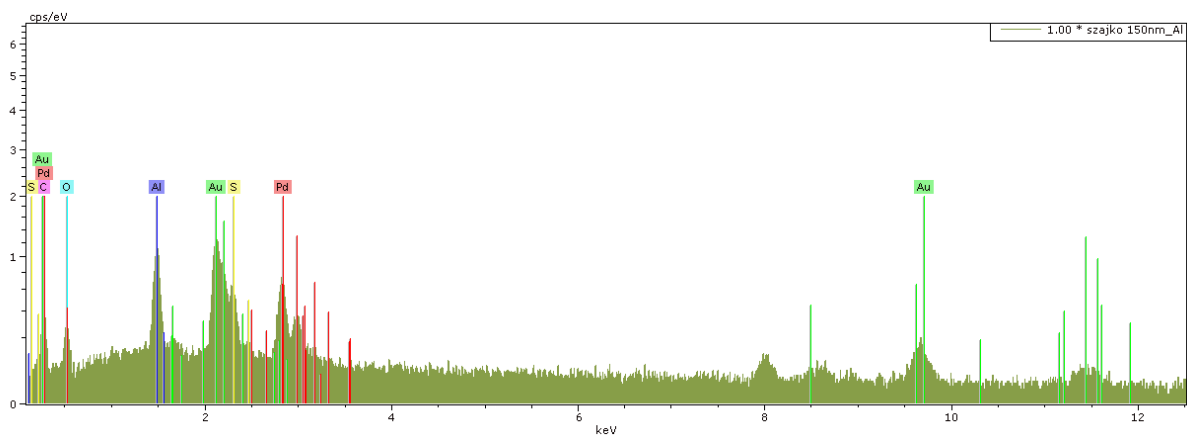


27. ábra Aratoll EDX spektruma 150 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD film növesztése után

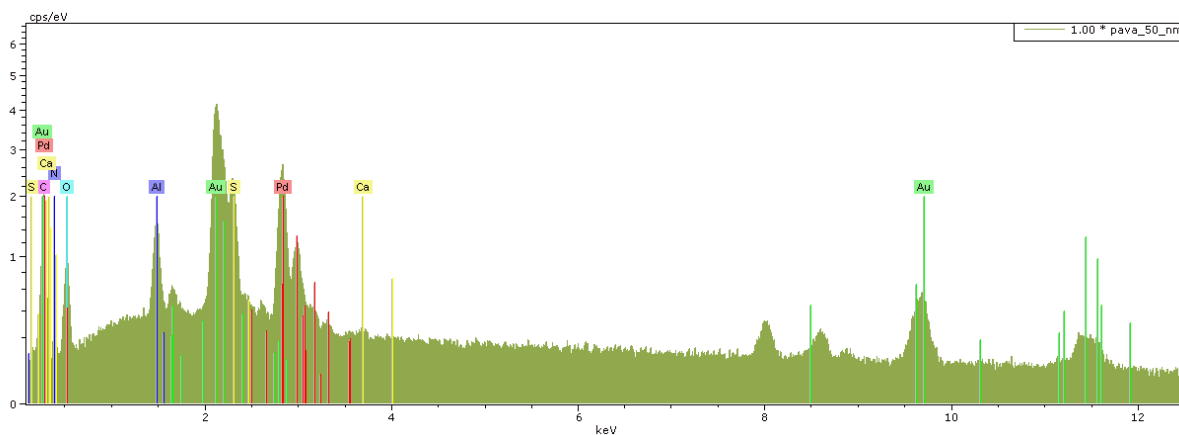




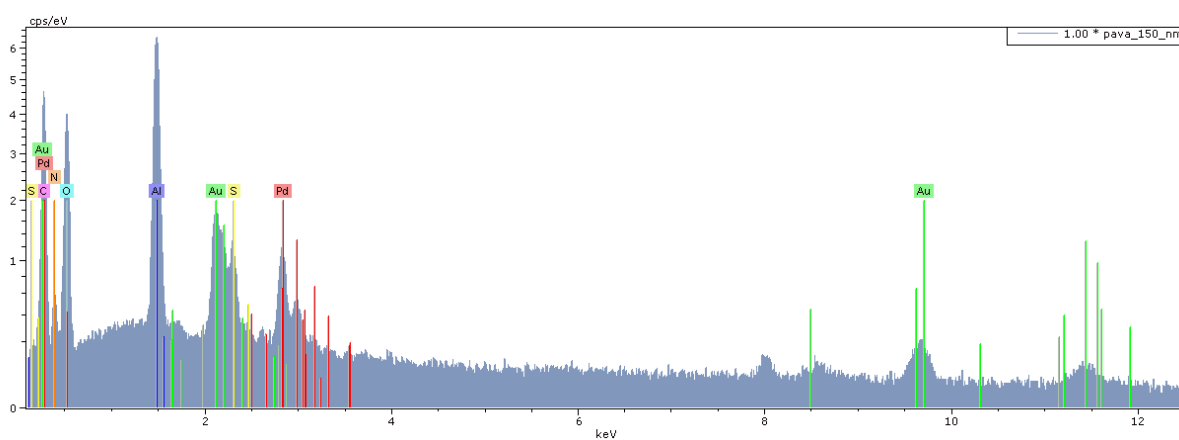
28. ábra Szajkótoll EDX spektruma 50 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ALD film növesztése után



29. ábra Szajkótoll EDX spektruma 150 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ALD film növesztése után



30. ábra Pávatoll EDX spektruma 50 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD film növesztése után



31. ábra Pávatoll EDX spektruma 150 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD film növesztése után

Az EDX spektrumok kiértékelését az alábbi táblázatokban szemléltetem.

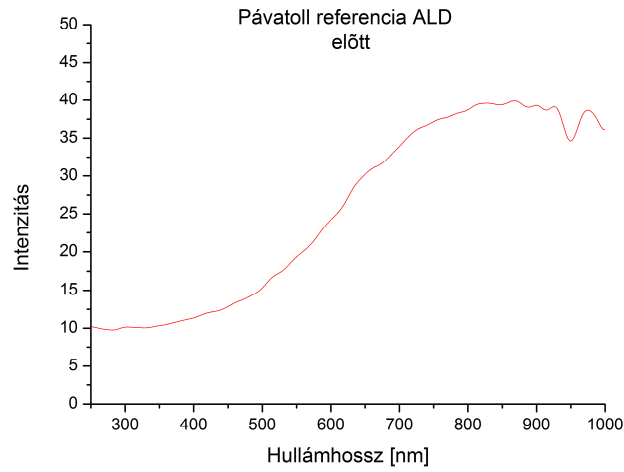
1. táblázat A tollak összetétele atomszázalékban 50 nm Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ALD filmmel bevont minták összetétel (atom%)				50 nm Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ALD filmmel bevont minták összetétele (atom%)			
Elem	Ara	Páva	Szajkó	Elem	Ara	Páva	Szajkó
C	58,25	68,23	80,60	C	58,64	66,22	70,84
N	19,92	16,05	4,56	N	20,06	15,58	4,01
O	12,85	4,88	7,73	O	12,93	4,74	6,80
Al	8,03	3,92	1,74	Al	7,42	6,75	13,64
S	0,61	5,52	4,39	S	0,62	5,36	3,86
Ca	0,21	0,44	0,22	Ca	0,21	0,43	0,19
Pd	0,02	0,04	0,00	Pd	0,02	0,04	0,00
Au	0,11	0,91	0,75	Au	0,11	0,89	0,66

### 5.3. A madártollak UV-Vis spektruma az ALD filmnövesztés előtt és után

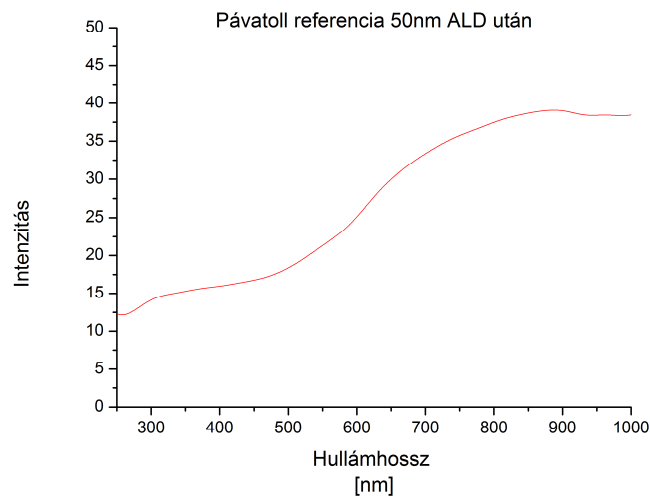
A tollak fényelnyelését UV-VIS spektrofotométerrel reflexiós módban mértem meg az ALD reakció előtt és után. Az alábbiakban minden mintáról 1-1 jellemző spektrumot mutatok be. **(32-40. ábra)**

Feltéleztük, hogy ha jelentősen változik a spektrum, akkor valószínűleg a felület is befolyásoló tényező a szerkezeti színek kialakításában. A páva tollánál nem vártunk számottevő változást, mivel a barna színét nem a szerkezet, hanem pigmentek okozzák. Érdekes módon a barna pávatoll mellett a kék színű aratoll sem mutatott jelentős változást. Mindkét tollnál új elemként csak az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  széles csúcsa jelent meg az UV-Vis spektrumban 300 nm körül, ami a tollak eredeti spektrumához adódott hozzá.<sup>60</sup> **(32-37. ábra)**

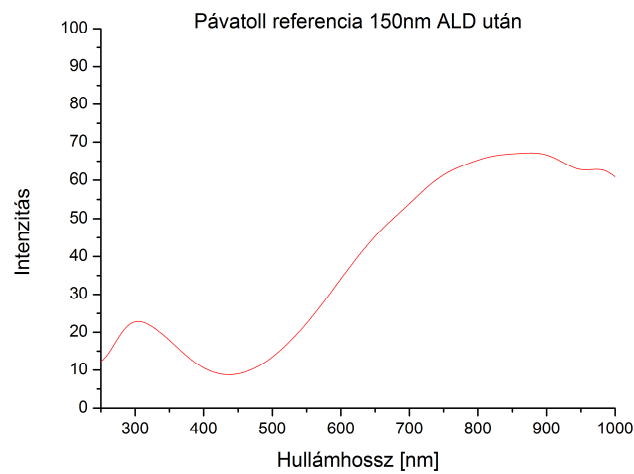
A szajkótoll vizsgálata során az eredmények viszont szerkezeti szint okoztó felületi nanostruktúrákra utaltak. 50 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ALD filmréteg növesztése után kisimult az UV-Vis spektrum. **(38-39. ábra)** Ez annak köszönhető, hogy a felületen található szabályos szerkezetet a filmréteg teljesen elfedte, így a felület máshogy veri vissza a fényt. Ebből az eredményből következtethetünk arra, hogy a szajkónál a szerkezeti szint a felületi szerkezet is befolyásolja. Ha megvizsgáljuk a 150 nm vastagságú filmmel bevont szajkótoll spektrumát, akkor ebben a spektrumban is megjelenik az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  csúcsa, azonban itt nem a szajkó eredeti spektrumával alkotott szuperpozícióját látjuk, mivel az ALD film teljesen megváltoztatta a szajkó eredeti optikai tulajonságait. **(40. ábra)**



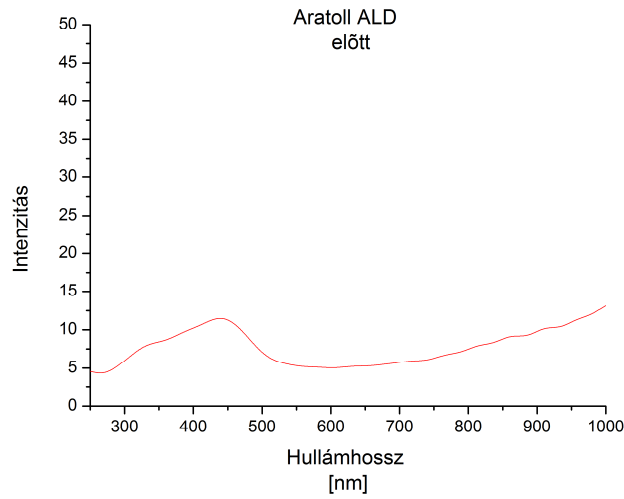
**32. ábra Páva referencia toll UV-Vis spektruma**



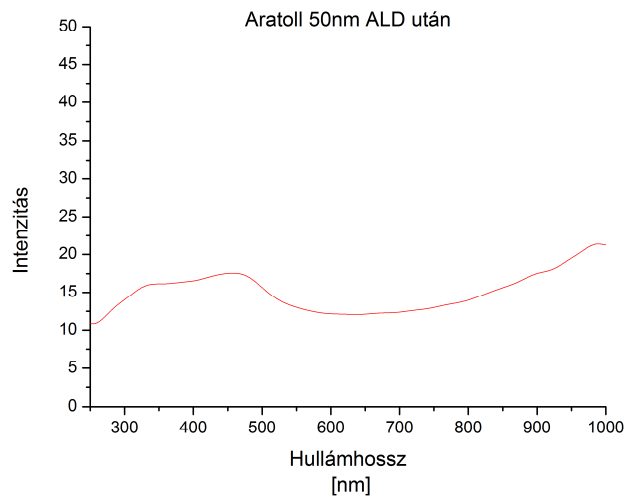
**33. ábra Páva toll UV-Vis spektruma 50 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ALD film növesztése után**



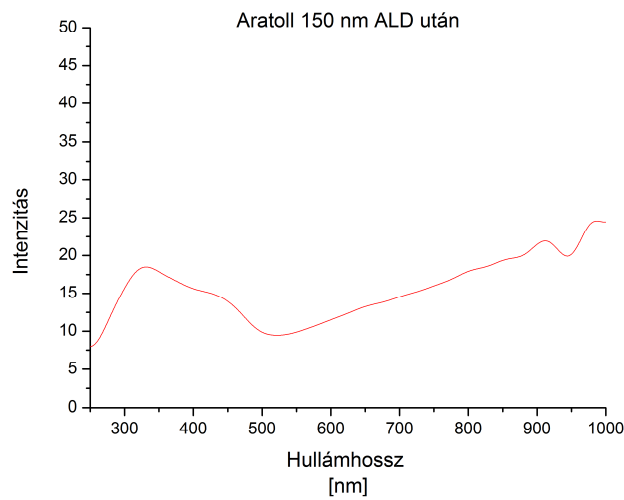
**34. ábra Páva toll UV-Vis spektruma 150 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ALD film növesztése után**



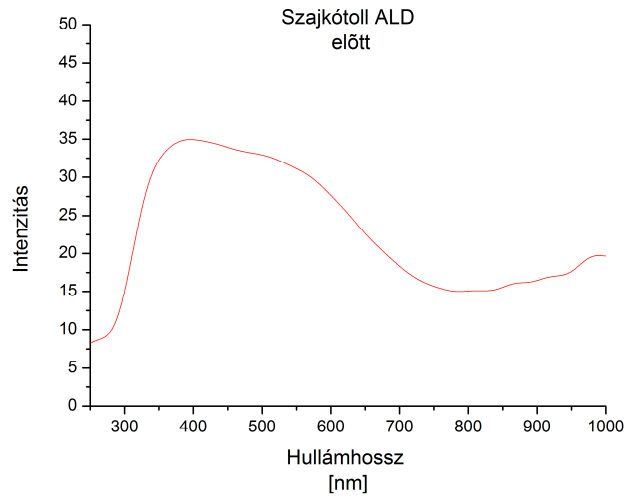
**35. ábra Ara toll UV-Vis spektruma**



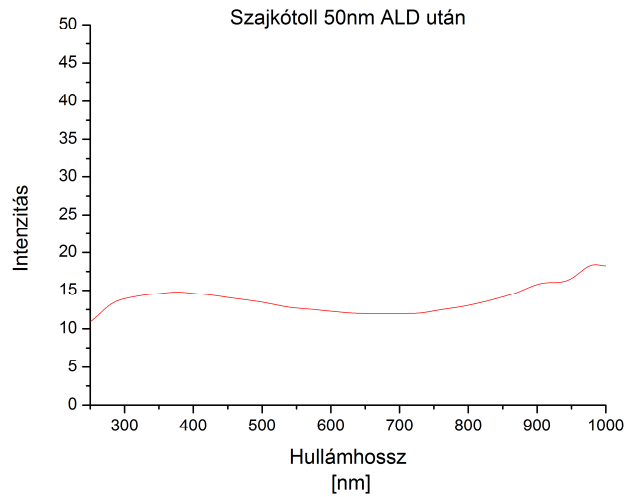
**36. ábra Aratoll UV-Vis spektruma 50 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD film növesztése után**



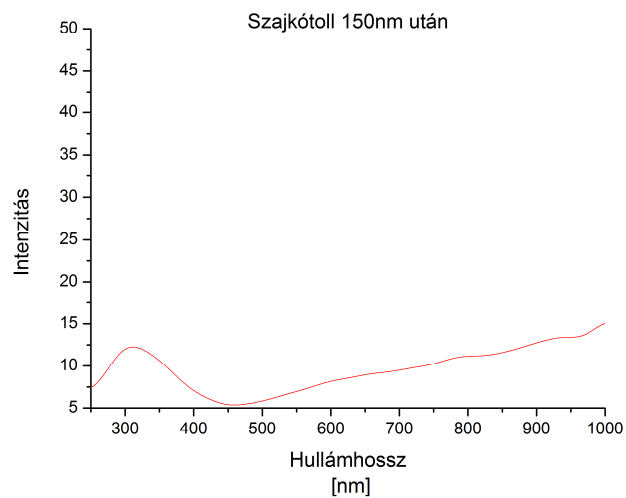
**37. ábra Aratoll UV-Vis spektruma 150 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD film növesztése után**



**38. ábra Szajkótoll UV-Vis spektruma**



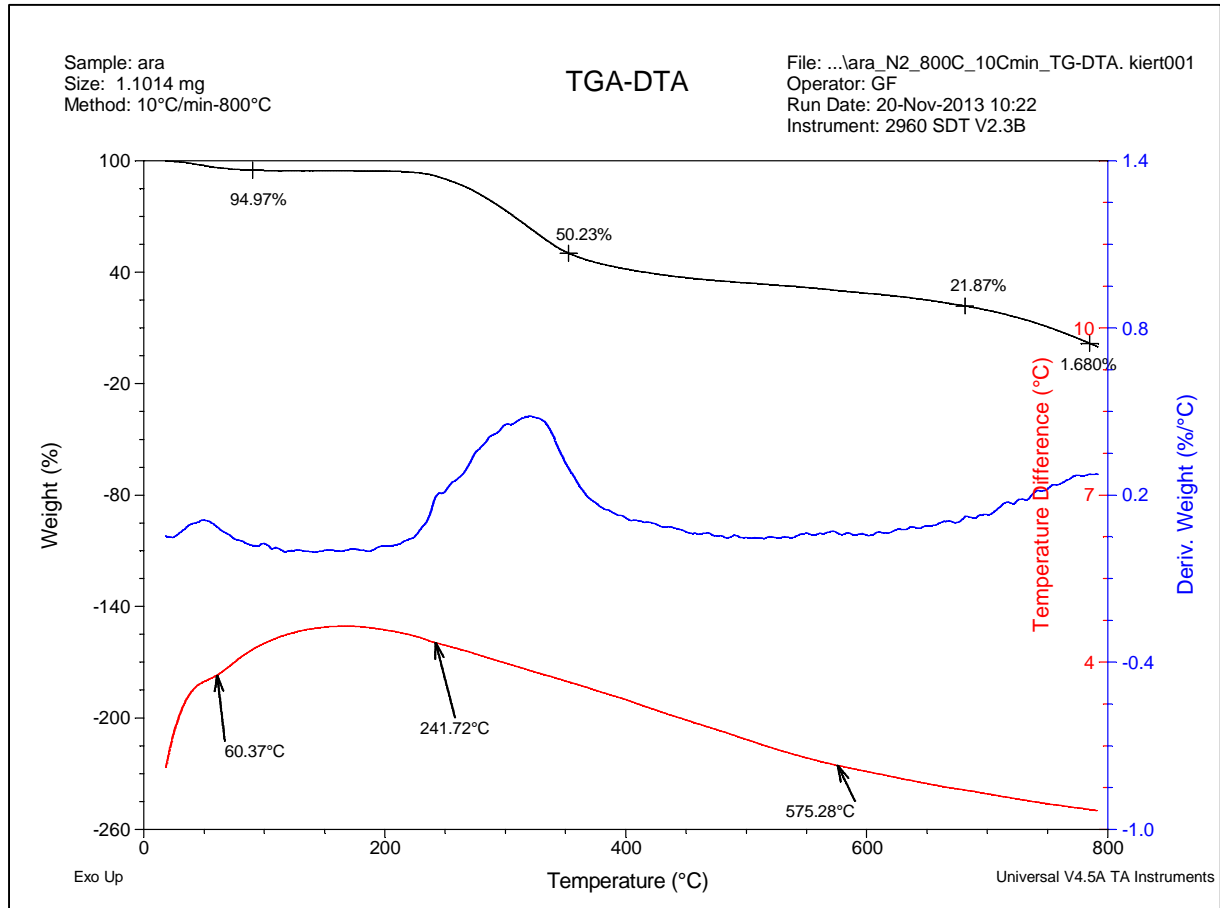
**39. ábra Szajkótoll UV-Vis spektruma 50 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD film növesztése után**



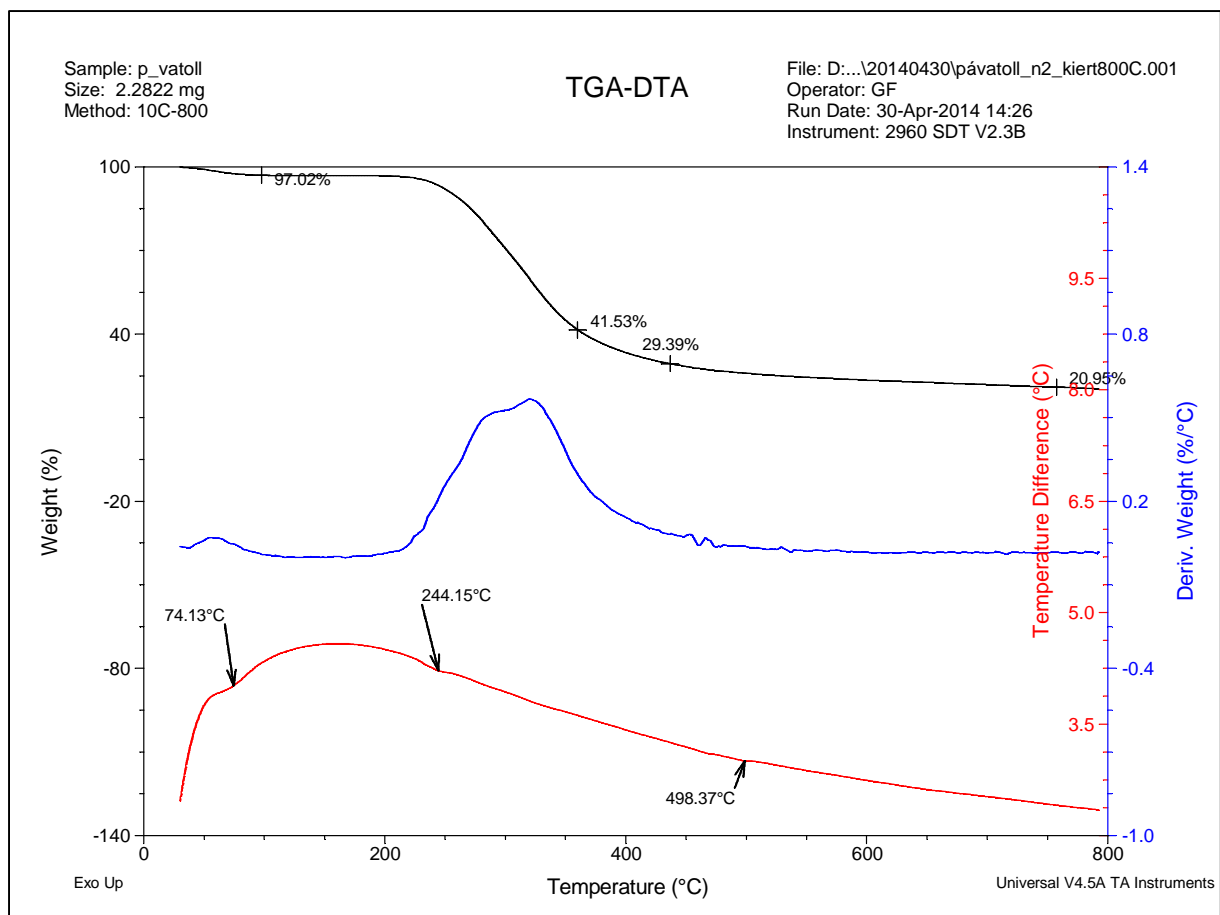
**40. ábra Szajkótoll UV-Vis spektruma 150 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD film növesztése után**

## 5.4. A madártollak degradációjának vizsgálata TG/DTA-MS méréssel

A biológiai minták nagyon könnyen degradálódnak 100 °C fölött, ezért az ALD reakciót e hőmérsékleten végeztük. Ezt a feltételezésünket TG/DTA-MS analízissel bizonyítottuk.

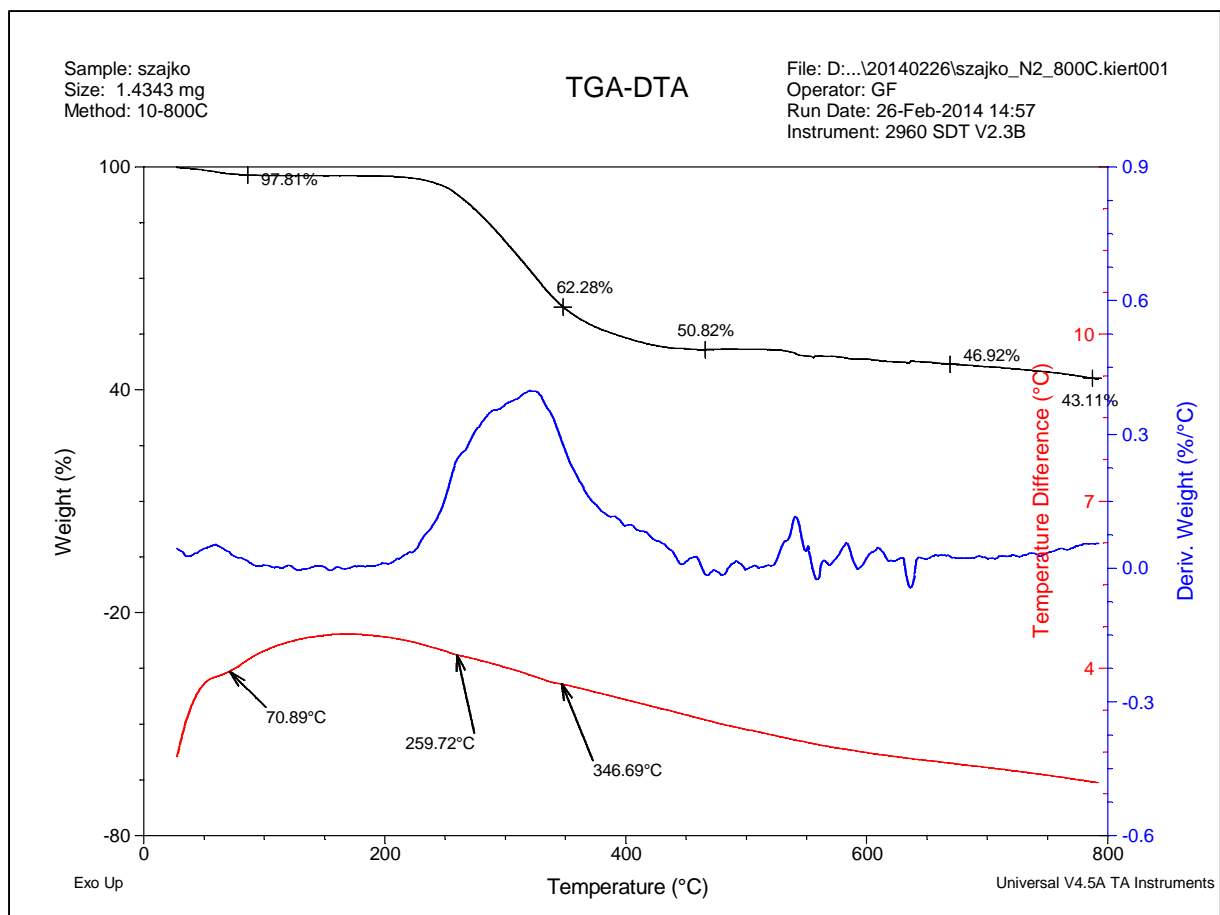


41. ábra Az aratoll bomlási görbéi



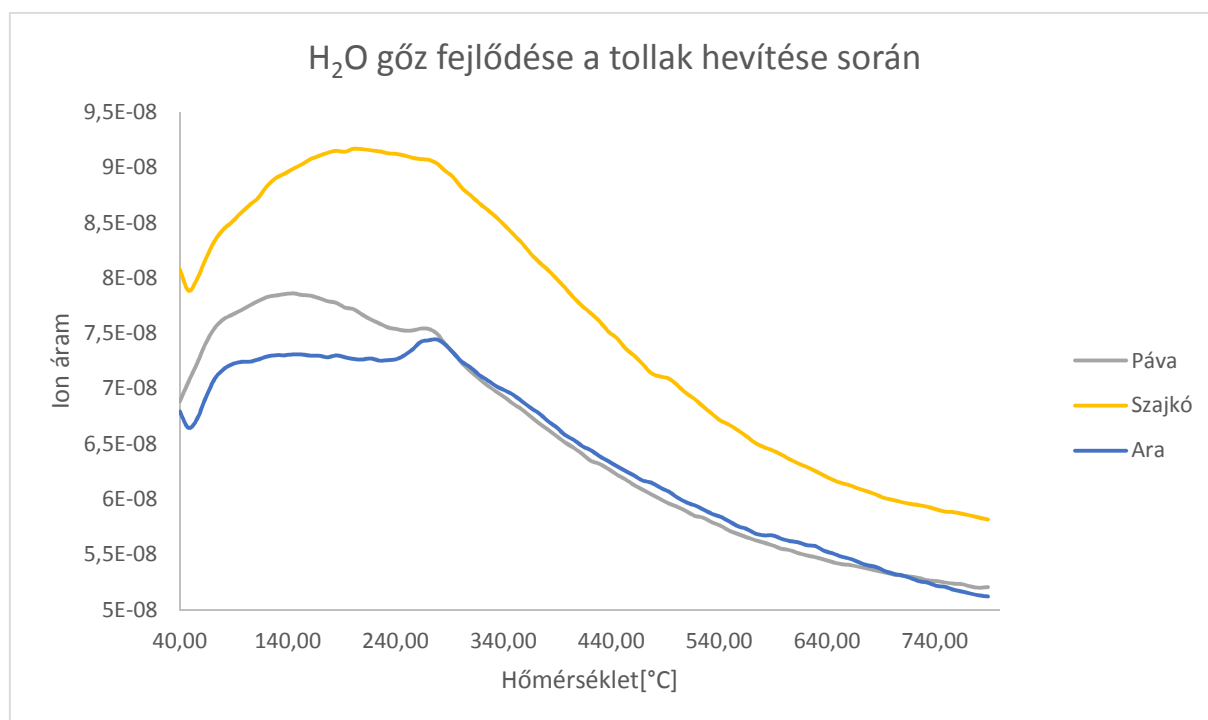
42. ábra A pávatoll bomlási görbéi





43. ábra A szajkótoll bomlási görbéi

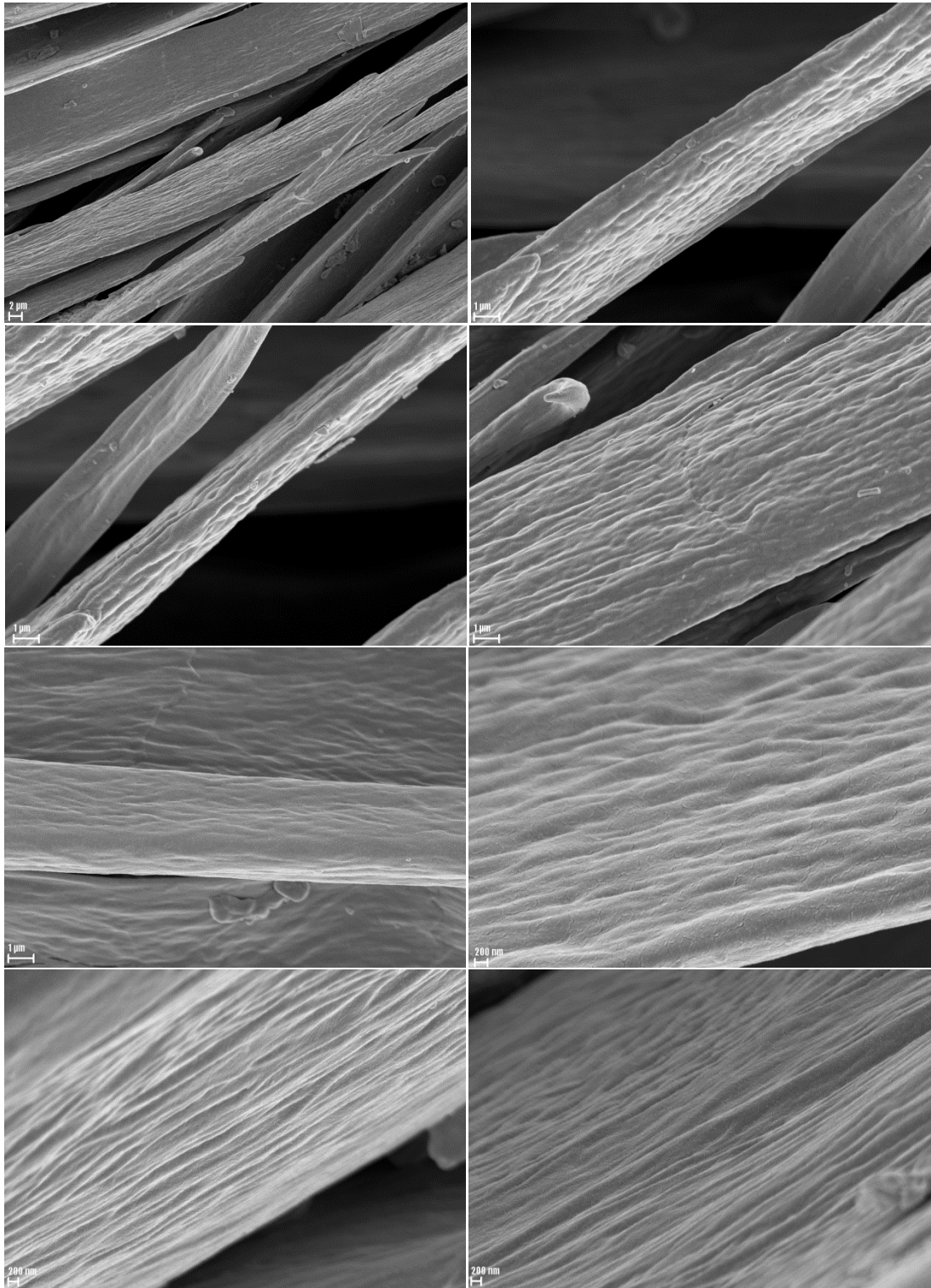
A TG/DTA görbéken jól látható **(41-43. ábra)**, hogy a különböző madártollak bomlása nagyon hasonlít egymáshoz. Ez az eredmény a hasonló anyagi összetételükre vezethető vissza. Az eredményekből látszik, hogy először a felületükre adszorbeálódott víz távozik 100 °C-ig egy enyhén endoterm reakcióban, amit az MS ionáram görbék jól mutatnak **(44. ábra)**. A TG/DTA görbéken az is látható, hogy a tollak 200-400 °C között elbomlanak kis endoterm hőeffektussal kísérve. A bomlásuk során számos gáz fejlődését észleltük, pl. H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, SCO, SCS, számos szerves fragmens (a bomlás és az ehhez kapcsolódó MS ionáram görbék részletes bemutatásától eltekintünk). Ezen eredmények alapján igazoltuk, hogy madártollak esetén az atomi réteg leválasztást 100 °C-on vagy ezen hőmérséklet alatt kell végezni.



44. ábra Víz fejlődése a tollak bomlása során

## 5.5. Szerkezeti szint okozó felületi nanostruktúrák a szajkó tollának felületén

Az UV-Vis spektroszkópiai eredmények után újabb pásztázó elektronmikroszkópos felvételeket készítettem. Ekkor már csak a szajkótoll felszínét vizsgáltam, hiszen ennek felületén volt sejthető szerkezeti szint okozó felületi nanoszerkezetek jelenléte. Ezek a SEM képek már a jobb felbontású FE-SEM készüléken készültek. **(45. ábra)** A képeken látszik, hogy a szajkó tollágacskaín viszonylag szabályos, párhuzamos erezet található. Becsléseink szerint az erezetek szélessége kb. 150 nm, a köztük található völgyek szélessége kb. 250 nm, míg mélysége kb. 180 nm. Feltételezéseink szerint ez a szerkezet okozza a szerkezeti színt. Amikor ezeket eltömíti az 50 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD film, akkor ez eredményezi az UV-Vis spektrum jelentős változását. Az eredményeink arra mutatnak, hogy sikerült olyan madártollat találnunk, ahol a felületi nanostruktúra befolyásolja a szerkezeti szín kialakulását.



45. ábra Szajkó tollágacska SEM felvételei különböző nagyításban.

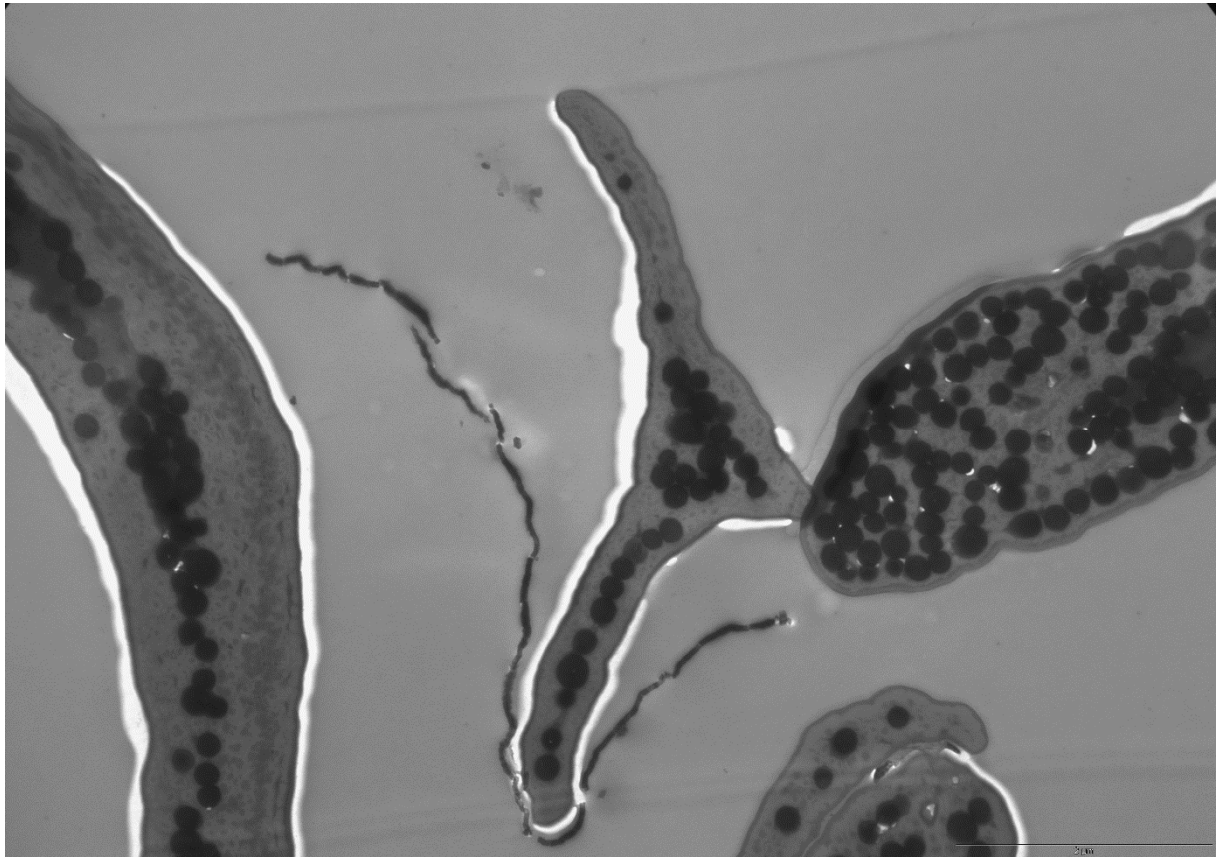
## 5.6. A szajkótoll vizsgálata TEM méréssel

A felületi vizsgálatokat követően kíváncsiak voltunk a belső szerkezetre is. Ez azért volt fontos, mert be akartuk bizonyítani, hogy az eredményeinket nem az okozta, hogy a hőkezelés során a toll belső struktúrája degradálódott, esetleg összeesett. Emellett arra is kíváncsiak voltunk, hogy a film milyen módon tapadt meg a tollak felületén. Ennek a kérdésnek a megválaszolására a legalkalmasabb eljárás a transzmissziós elektronmikroszkópia volt, hiszen metszet készítésével láthatjuk a felületre lerakódott filmet és annak vastagságát is. A mérés megkezdése előtt azonban számos problémával kellett szembenéznünk. A madártollak beágyazása nagyon nehéz feladat. Igen tömör, stabil szerkezetük miatt nem volt biztos, hogy a gyanta maradéktalanul vagy egyáltalán átjárja a mintát. A következő probléma, hogy az atomi réteg leválasztás során alumínium-oxid filmréteg került a felületre, amivel a beágyazási eljárás kimenetele kétséges volt, hiszen a film megakadályozhatja a gyanta beáramlását a toll belsőbb szerkezetibe. Továbbá már említettem, a toll igen rugalmas szerkezetű, így könnyen leperreghetett róla a ráakódott filmréteg. Ezen információk birtokában azonban mégis elvégeztük a mérést, amely igen sikeresnek bizonyult.

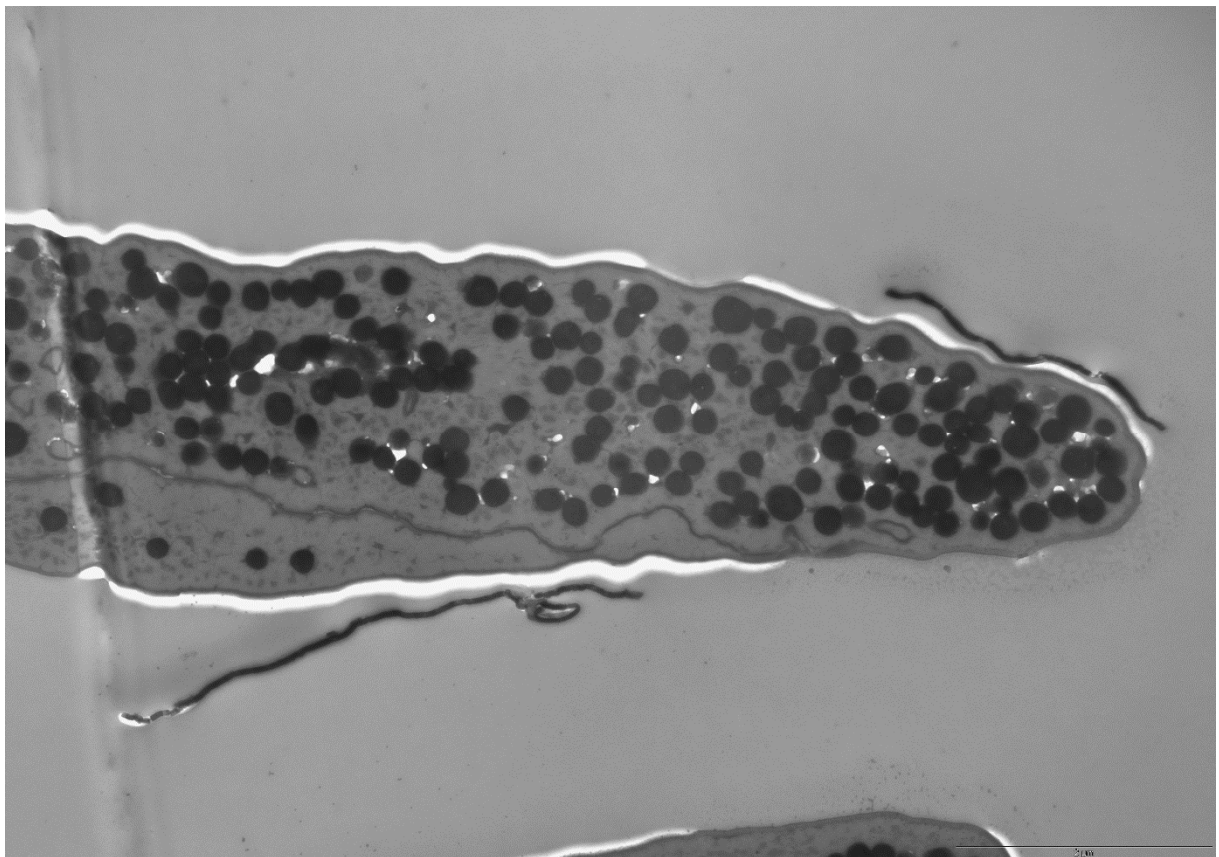


**46. ábra Szajkótollról készült TEM felvétel a bevonás előtt**

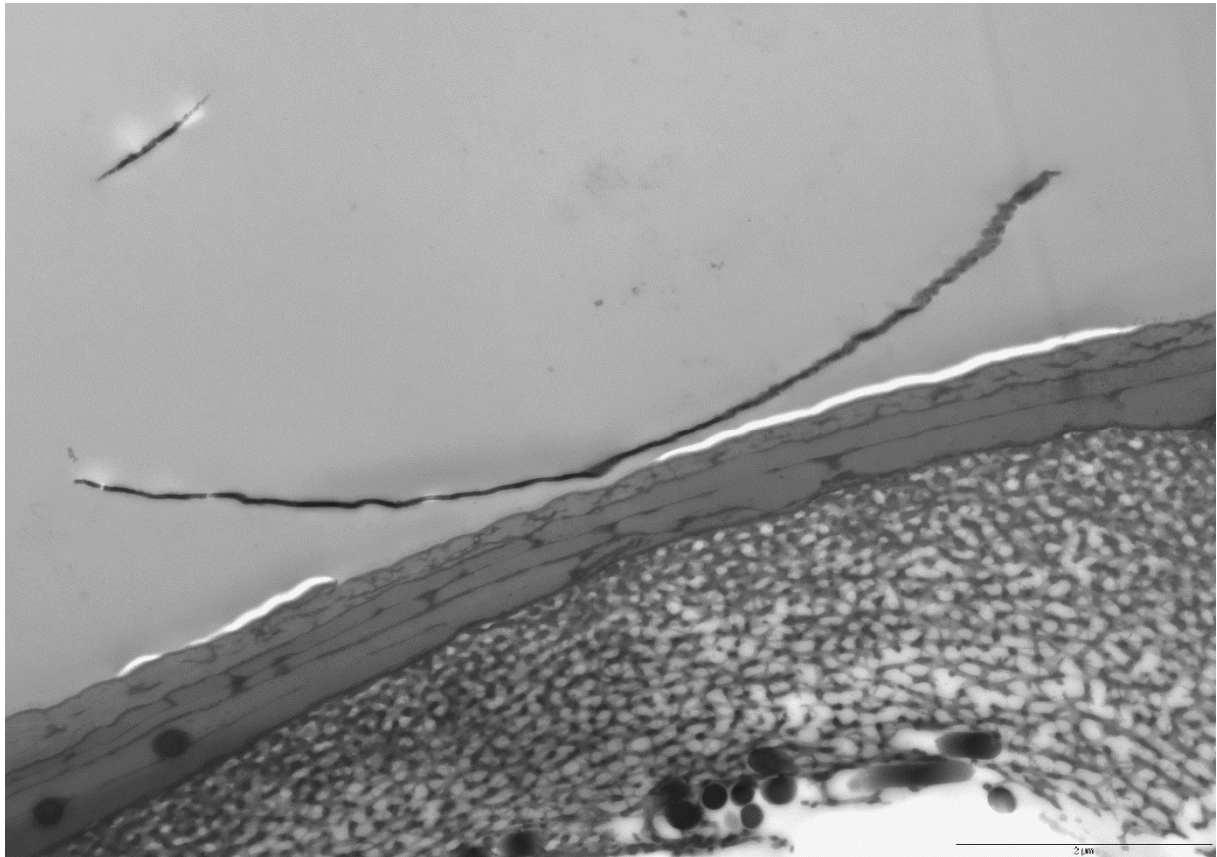
A fenti felvételen (46. ábra) a toll keresztmetszeti képe látható. A fehér területek azt jelzik, hogy ott a gyantának nem sikerült átítatnia a szajkótollat. A képen az apró fekete gömbök melaninszemcsék, amelyek viszonylag szabályszerűen helyezkednek el a toll belsejében.



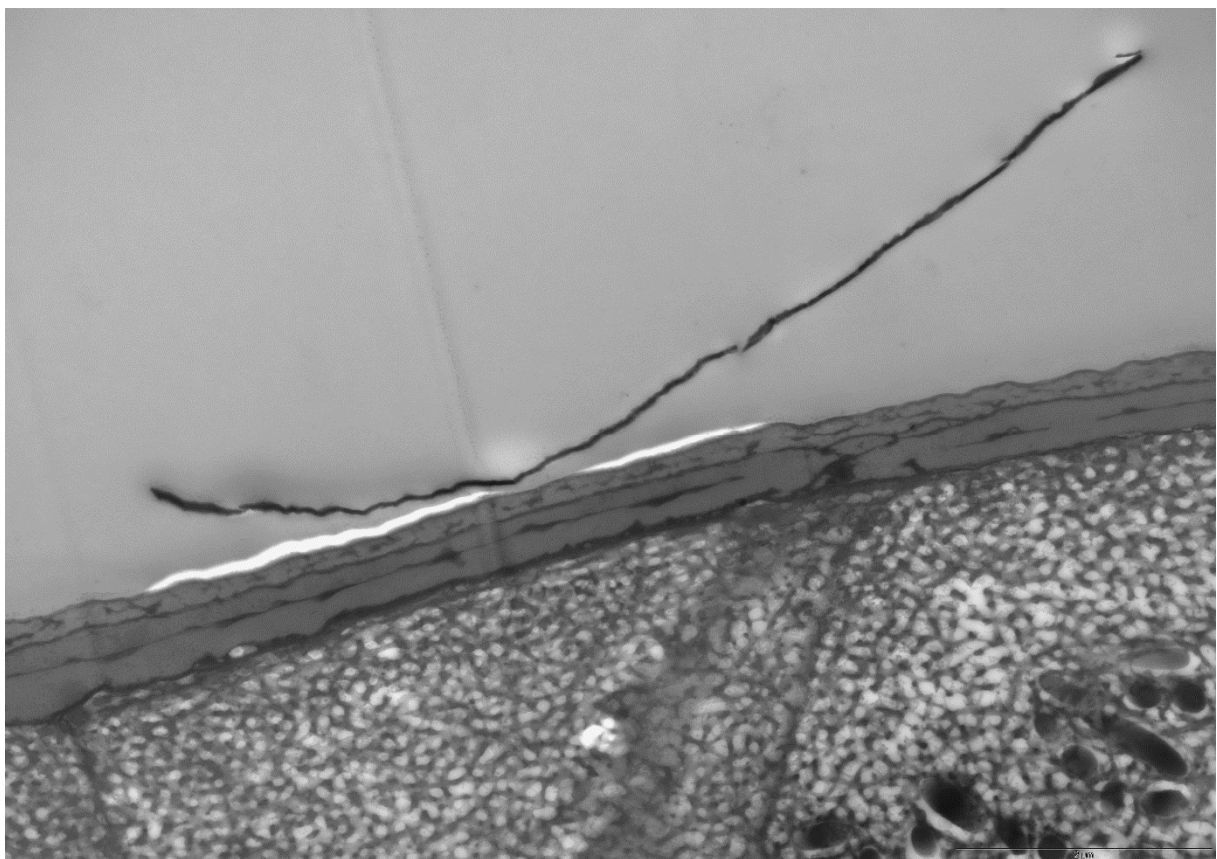
**47. ábra Szajkótollról készült TEM felvétel az 50 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film bevonása után**



**48. ábra Szajkótollról készült TEM felvétel az 50 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film bevonása után**



**49. ábra Szajkótollról készült TEM felvétel az 50 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film bevonása után**



**50. ábra Szajkótollról készült TEM felvétel az 50 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film bevonása után**

A fenti felvételeken (47-50. ábra) már látható az ALD film jelenléte, ami egy fekete vonalként jelentkezik a tollak felületén. A mintának a gyantába öntéssel kapcsolatos instabilitása a felületen igen szembetűnő, mivel látszik, ahogyan elgörbül és kezd elválni a felülettől. Ezekkel a felvételekkel tovább sikerült bizonyítanunk a film jelenlétét a felületen, valamint megbizonyosodhattunk arról is, hogy tényleg elfedte a felületi szerkezetet, így a feltevéseink megalapozottak voltak. Ezen felül látszik, hogy nem károsodott a toll belső struktúrája a 100 °C-on végrehajtott ALD reakció során.



## 6. ÖSSZEFOGLALÁS

Biológiai felületek szerkezete a nanotechnológia számára fontos kiindulópont lehet, mivel a biomimetika segítségével lehetőségünk van a már amúgy is jól működő mechanizmusok további finomítására pl. a textilipar és az autóipar számára, vagy akár új termékek előállítására.

Munkám során madártollak felületét vizsgáltam annak felderítése céljából, hogy egyes egyedeknél a felületi szerkezet is befolyásolja-e a szerkezeti szín kialakulását. Az irodalom ez idáig csak a belső szerkezetet nevezte meg fő kiváltó okként madártollak esetén. Számos madártollat gyűjtöttem össze a vizsgálatokhoz, főként kék és zöld színű tollakat, mivel ezeket a színeket okozhatják a természetben rendezett struktúrák, és nem csak pigmentek.

A mintákat először pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) vizsgáltam, és szabályos szerkezeteket kerestem, amik szerkezeti színek kialakulására utalhatnak. A műszer segítségével sikerült 3 tollat kiválasztani (ara, páva és szajkó), melyeken további elemzéseket végeztem. Ezek közül a szajkó és az ara tolla tartalmazott kék színt, így ezeknél volt esély felületi szerkezeti színek kimutatására. A pávatoll barna színű volt, színét csak pigmentáció okozta, emiatt referenciaként alkalmaztam.

A tollak optikai tulajdonságait UV-VIS spektrofotométerrel vizsgáltam, és reflexiós spektrumokat készítettem. Ezt követően atomi réteg leválasztással (ALD) módosítottam a tollak felületét amiatt, hogy az esetleges felületi szerkezeteket a filmréteg elfedje, és így megváltozzanak a tollak optikai tulajdonságai. A tollakat 50 és 150 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filmmel vontam be  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  és víz prekursorokat használva. Fontos megjegyezni, hogy a tollak hőérzékenysége miatt a reakció során alacsony hőmérsékletet (100 °C) alkalmaztunk. A tollak bomlását termikus analízissel (TG-DTA) ellenőriztük, amely során megbizonyosodtunk róla, hogy 100 °C-on a tollak még nem kezdenek el bomlani. A fő kérdéseinkre a választ indirekt módon kerestük, ezért újra spektrofotometriás vizsgálatoknak vettem alá az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ALD filmmel bevont tollakat. Továbbá pásztázó és transzmissziós elektronmikroszkóppal és elektronsugaras mikroanalízissel (SEM-EDX, TEM) próbáltam kimutatni az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filmréteg jelenlétét a felületen, valamint tanulmányozni a módosított felületek morfológiáját.

A SEM képeken a szajkó és az aratoll esetében volt látható viszonylag szabályosabb szerkezet, a pávatollnál nem. Ez alátámasztja, hogy a pávatoll barna színének

kialakításáért csak a pigmentek felelősek. Az ALD reakciót követően az UV-Vis spektrumok csak a szajkótollnál változtak meg jelentősen, a másik két tollnál nem. Így csak a szajkó tollnál volt sejthető szerkezeti szint okozó felületi nanostruktúra jelenléte. A szajkótollról készített nagyobb felbontású SEM felvételeken szabályos, faerezethez hasonló szerkezet látható. A kiemelkedő dombok kb. 150 nm szélesek voltak, a közöttük lévő völgyek mélysége kb. 180 nm, míg szélessége kb. 250 nm volt. Ezt követően EDX és TEM felvételekkel is kimutattuk az egyenletes ALD filmet a szajkó tollon, valamint azt, hogy 100 °C-on nem károsodott a toll belső struktúrája, és nem ez okozta a szajkó esetén az UV-Vis spektrum megváltozását.

Összefoglalva, eredményeim alapján a szajkótoll kék színét a felületi szerkezet jelentős mértékben befolyásolja, és így ez az első példa arra, hogy madártollakon a szerkezeti szint nem csupán a felszín alatti rendezett struktúrák, hanem felületi nanoszerkezetek alakítják ki.

## 7. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Szilágyi Imre Miklósnak a TDK dolgozatom elkészítésében nyújtott segítségéért, végtelen türelméért és támogatásáért. Köszönöm, hogy folyamatos felügyelete mellett megtanított az önálló és eredményes munkavégzésre.

Köszönöm minden kedves tanáromnak, kutatónak és doktoránsnak, akik segítettek munkám során és hasznos tanácsokkal láttak el. Így köszönet jár: Hunyadi Dávidnak, Firkala Tamásnak, Baji Zsófiának, Rigler Dánielnek, Lukács Istvánnak, Dr. Koczka Bélának, Laczi Miklósnak, Dr. Hegyi Gergelynek és Dr. Kertész Krisztiánnak.

Köszönetet érdemel a Mátra Erdészeti, Mezőgazdasági és Vadgazdálkodási Szakképző Iskola és Kollégium és a Nyíregyházi Állatkert a sok mintáért.

Végül, de nem utolsósorban szeretném megköszönni családomnak, akik minden helyzetben mellettem álltak, és akik nélkül ez a munka nem sikerült volna.

## 8. IRODALOMJEGYZÉK

1. Pokol György, Szatisz Janisz: Analitikai kémia I., Műegyetemi kiadó, Budapest, 2004
2. <http://www.vilaglex.hu/Erdekes/Html/SzinFiKe.htm> 2013.11.30.
3. Rajkovits Zsuzsanna, Illy Judit: Az élő természet színei, Fizikai Szemle, 2001, 76
4. [http://courses.washington.edu/mengr568/notes/color\\_in\\_nature.pdf](http://courses.washington.edu/mengr568/notes/color_in_nature.pdf) 2013.10.14
5. Kinoshita S., & Yoshioka, S. : Structural colors in nature: the role of regularity and irregularity in the structure, Chemphyschem: a European journal of chemical physics and physical chemistry, 2005
6. Rayleigh, John William Strutt, Baron,: Scientific papers, Cambridge University Press, 1899,
7. [http://www.puskas.hu/diak\\_ereztsegi/anyagok/Fizika\\_2007/temak/21\\_fizikai\\_opt/temakor.htm](http://www.puskas.hu/diak_ereztsegi/anyagok/Fizika_2007/temak/21_fizikai_opt/temakor.htm) 2013.11.15.
8. Cserti József: Optika és Relativitáselmélet, egyetemi jegyzet, ELTE, 2007
9. Onslow H.: On a periodic structure in many insect scales, and the cause of their iridescent colours, Phil. Trans. R. Soc., 1923
10. L. D. Krymskii, M. N. Arshinova: Method of obtaining clear images of biological objects in the scanning electron microscope, Bulletin of Experimental Biology and Medicine, 1975
11. Vukucis, P., Sambles, J. R., Lawrence, C.R., and Wootton: Quantified interference and diffraction in single Morpho butterfly scales, Proc. R. Soc. Lond. B.
12. S. Kinoshita, S. Yoshioka, and K. Kawagoe: Mechanisms of structural color in the Morpho butterfly: cooperation of regularity and irregularity in an iridescent scale, Proc. R. Soc. Lond. B., 2002,
13. S. Kinoshita, S. Yoshioka, Y. Fujii, and N. Okamoto: Photophysics of structural color in the Morpho butterflies. Proc. R. Soc. Lond. B., 2002
14. M. Kurachi, Y. Takaku, Y. Komiya, T. Hariyama: Naturwissenschaften, 2002
15. Hariyama T., Takaku Y., Hironaka M., Horiguchi H., Komiya Y, Kurachi M.: The origin of the iridescent colors in Coleopteran elytron, 2002
16. P. Vukusic, J. R. Sambles, C. R. Lawrence: Colour mixing in wing scales of a butterfly, Nature 2000
17. P. Vukusic, R. Sambles, C. Lawrence, G. Wokely: Sculpted-multilayer optical effects in two species of Papilio butterfly, Appl. Opt., 2001
18. H. Nagaishi, N. Oshima, R. Fujii: Light-reflecting properties of the iridophores of the neon tetra, Comp. Biochem. Physiol., 1990
19. H. Nagaishi, N. Oshima: Study of the motile mechanism in neon tetra, Zool. Sci., 1992
20. <http://www.asknature.org/images/uploads/strategy/1d00d97a206855365c038d57832ebafa/98cbb8301c2d3a1ef3fdb65270bd71a5.jpg> 2013.11.30.
21. <http://www.asknature.org/images/uploads/strategy/1d00d97a206855365c038d57832ebafa/bolboreta95.jpg> 2013.11.30.

22. [https://lh6.googleusercontent.com/3NiY9Lcfg4k/R\\_nVVhoCyPI/AAAAAAAAAwg/u2TZdOdxGDE/s651/Csal%C3%A1n%20lev%C3%A9lbog%C3%A1r12.jpg](https://lh6.googleusercontent.com/3NiY9Lcfg4k/R_nVVhoCyPI/AAAAAAAAAwg/u2TZdOdxGDE/s651/Csal%C3%A1n%20lev%C3%A9lbog%C3%A1r12.jpg) 2013.11.30.
23. [http://farm4.staticflickr.com/3363/3341377412\\_0a37b222ec.jpg](http://farm4.staticflickr.com/3363/3341377412_0a37b222ec.jpg) 2013.11.30.
24. <http://l.yimg.com/g/images/spaceout.gif> 2013.11.30.
25. Horváth Gábor: Fényszóródás a természetben ,Természet Világa,1986
26. Van Wijk, A. a C., Spaans, A., Uzunbajakava, N., Otto, C., de Groot, H. J. M., Lugtenburg, J., & Buda, F. : Spectroscopy and quantum chemical modeling reveal a predominant contribution of excitonic interactions to the bathochromic shift in alpha-crustacyanin, the blue carotenoprotein in the carapace of the lobster *Homarus gammarus*, Journal of the American Chemical Society
27. [http://calusaherp.org/Speakers/bill\\_images/Drymarchon%20corais%20couperi,%20A1,%20Highlands%20Co.%20FL.jpg](http://calusaherp.org/Speakers/bill_images/Drymarchon%20corais%20couperi,%20A1,%20Highlands%20Co.%20FL.jpg) 2013.11.30
28. <http://i2.asntown.net/h4/science-knowledges-education1/2/seafood/Electric-Blue-Crayfish-05.jpg> 2013.11.29
29. Márk Géza István, Bálint Zsolt, Kertész Krisztián, Vértesy Zofia, Biró László Péter: A biológiai eredetű fotonikus kristályok csodái, Fizikai Szemle ,2007
30. Molnár Kinga: A madarak (Aves), egyetemi jegyzet, ELTE
31. [http://elte.prompt.hu/sites/default/files/tananyagok/04\\_MolnarKinga\\_Bevezetes\\_AzAllattanba/chunks/ch06s02.html](http://elte.prompt.hu/sites/default/files/tananyagok/04_MolnarKinga_Bevezetes_AzAllattanba/chunks/ch06s02.html) 2013.11.18.
32. C. W. Mason: J. Phys. Colloid Chem, 1923,201 -251
33. C. W.Mason, J. Phys. Chem,1923, 401-447
34. C. H. Greenwalt, W. Brandt, D. D. Friel:Iridescent colors of hummingbird feathers, J. Opt. Soc. Am., 1960
35. H. Durrer: Schillerfarben beim Pfau (*Pavo cristatus*), Verh. Naturf. Ges., 1962
36. W. J. Schmidt, H. Ruska, Z. Zellforsch: Interaction of structural blue with phaeomelanin for production of violet in chloebia feathers , Mikrosk. Anat., 1962
37. E. Rutschke, Z. Zellforsch: Die submikroskopische Struktur schillernder Federn von Entenvögeln ,Mikrosk Anat., 1966
38. S. Yoshioka, S. Kinoshita: Effect of macroscopic structure in iridescent color of the peacock feathers , 2002
39. S. Yoshioka,:O plus E 2001,
40. Cao, J., Su, H., Chen, J., Han, J., Moon, W.-J., & Zhang, D.:Well-aligned ZnO nanorod arrays derived from 2D photonic crystals within peacock feathers,CrystEngComm, 2012
41. Delhey, K., Burger, C., Fiedler, W., & Peters, A., Seasonal changes in colour: a comparison of structural, melanin- and carotenoid-based plumage colours, PloS one, 2010
42. M. Ritala and M. Leskelä: Handbook of Thin Film Materials, H.S. Nalwa Academic,2002
43. A. M. Shevjakov, G. N. Kuznetsova, and V. B. Aleskovskii: Proceedings of the Second USSR Conference on High-Temperature Chemistry of Oxides, 1965
44. [http://alag3.mfa.kfki.hu/mfa/nyariiskola/01L\\_ALD/index.htm](http://alag3.mfa.kfki.hu/mfa/nyariiskola/01L_ALD/index.htm) 2013.11.01.

45. Nagy Dávidné, Szakdolgozat, BME-VBK, 2013
46. Kim, H., Lee, H.-B.-R., & Maeng, W.-J.: Applications of atomic layer deposition to nanofabrication and emerging nanodevices, Thin Solid Films, 2008,
47. Roy G. Gordon, Atomic Layer Deposition : An Enabler for Nanoscience and Nanotechnology, Harvard University Cambridge,
48. <http://www.origo.hu/tudomany/20100120-biomimikri-az-elovilag-ihlette-talalmanyok.html> 2013.11.02.
49. Lee, S.-M., Üpping, J., Bielawny, A., & Knez, M. :Structure-based color of natural petals discriminated by polymer replication, ACS applied materials & interfaces
50. Zhao, Y., Wei, M., Lu, J., Wang, Z. L., & Duan, X.: Biotemplated hierarchical nanostructure of layered double hydroxides with improved photocatalysis performance, ACS nano,
51. Puurunen, R. L.: Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process, Journal of Applied Physics
52. Lee, S.-M., Pippel, E., Gösele, U., Dresbach, C., Qin, Y., Chandran, C. V., ... Knez: Greatly increased toughness of infiltrated spider silk, Science, 2009
53. Kemell, M., Pore, V., Ritala, M., Leskelä, M., & Lindén, M.:Atomic layer deposition in nanometer-level replication of cellulosic substances and preparation of photocatalytic TiO<sub>2</sub>/cellulose composites, Journal of the American Chemical Society
54. Huang, J., Liu, Y., Lu, L., & Li, L. : The photocatalytic properties of amorphous TiO<sub>2</sub> composite films deposited by magnetron sputtering. Research on Chemical Intermediates
55. Szilágyi, I. M., Teucher, G., Härkönen, E., Färm, E., Hatanpää, T., Nikitin, T., ... Leskelä: Programming nanostructured soft biological surfaces by atomic layer deposition, Nanotechnology
56. Knez, M., Kadri, A., Wege, C., Gösele, U., Jeske, H., & Nielsch, K.: Atomic layer deposition on biological macromolecules: metal oxide coating of tobacco mosaic virus and ferritin, Nano letters, 2006
57. Pozsgai Imre és Marthi Katalin: Pásztázó elektronmikroszkópia és elektronsugaras mikroanalízis
58. Avantes-2048 készülék használati útmutató
59. Kertész Krisztián: Természetes eredetű fotonikus kristály-szerkezetek vizsgálata, PhD értekezés, 2009
60. Tamboli, Sikandar H: Studies on mechanical and optical properties of Magnesium Oxide, Aluminium Oxide and their co-deposited mixed thin films ,2012