MŰEGYETEM 1782

Tézisfüzet

habilitációs eljáráshoz

Nanoszerkezetek előállítása atomi réteg leválasztással

Dr. Szilágyi Imre Miklós

Egyetemi docens

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar

Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

2019. 06. 12.

1. Bevezetés

1.1 Az ALD története

Az atomi réteg leválasztást (atomic layer deposition - ALD) egymástól függetlenül, párhuzamosan fejlesztették ki Szovjetunióban, Leningrádban (Szentpétervár) (Aleskovski, Koltsov) és Finnországban, Helsinkiben (Suntola és munkatársai) az 1950-60-as években. A finn kutatók voltak azok, akik lehetővé tették az ALD ipari alkalmazását. Először a rétegeket epitaxiásan növesztették, és emiatt a módszert atomi réteg epitaxiának (atomic layer epitaxy - ALE) hívták. Az ALD első ipari felhasználására vékonyfilm elektrolumineszcens lapos kijelzők gyártásánál került sor. Kezdetben a többi módszerhez képest az ALD hátránya a nagyon lassú filmnövekedési sebessége volt. Így az igazi nemzetközi érdeklődés az ALD iránt csak az 1990-es években jött el, amikor eldőlt, hogy a félvezető ipar jövőjében kulcsszerepet szánnak az ALD-nek. Ahogyan a szilícium alapú mikroelektronikai eszközökben a méretek zsugorodtak, az addig használt vékonyfilm növesztési módszereknek és maguknak a vékonyfilmeket alkotó anyagoknak komoly problémákkal kellett szembenézniük. Ennek köszönhetően a 2000-es években a meghatározó félvezető ipari vállalatok az ALD-t már széleskörűen alkalmazták egyes gyártási folyamataikban. Ezzel párhuzamosan az ALD a nanotechnológiában is egyre inkább az érdeklődés középpontjába került, ahol számos területen kezdték el használni, pl. szenzorok, tüzelőanyag cellák, napelemek, katalízis, nanobevonatok, kijelzők, LED-fényforrások, nanokompozitok, különféle nanoeszközök, stb.[1,2,3,4]

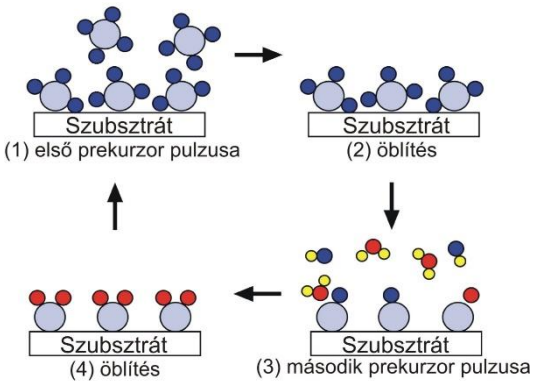
1.2. Az ALD jellemzői

Egy ALD-reakció négy egymást követő lépésből áll (1. ábra): (i) az első prekurzort pulzusszerűen bejuttatjuk egy általában vákuumozott reaktorba, ahol a szubsztrátum felületén kemiszorbeálódik; (ii) a prekurzor feleslegét vagy a felületi reakció gáznemű termékeit eltávolítjuk inert gázzal való öblítéssel és/vagy vákuumozással; (iii) a második prekurzor bejuttatása (pulzusa) következik, ami kizárólag a felületen elreagál az első prekurzorral; (iv) a második prekurzor feleslegét és a reakció melléktermékeket eltávolítjuk a gáztérből.[5]

---

[1] Hwang, C. S. Atomic Layer Deposition for Semiconductor: Springer: New York, Heidelberg, Dordrecht, London, 2014. http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4614-8054-9
[2] Pinna, N.; Knez, M. Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2011. http://dx.doi.org/10.1002/9783527639915
[3] Szilágyi, I. M.; Nagy, D. J. Phys. Conf. Ser. 2014, 559, 012010. http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/559/1/012010
[4] Szilágyi, I. M. Magy. Kém. Foly. (Hun. Chem. J.) 2018, 124, 127. http://dx.doi.org/10.24100/MKF.2018.03.127
[5] Suntola, T. Appl. Surf. Sci. 1996, 100, 391. http://dx.doi.org/10.1016/0169-4332(96)00306-6

Az ALD-ben, a kémiai réteg leválasztástól (chemical vapor deposition - CVD) eltérően, a reaktánsok adszorpciója a felületen önkorlátozott, és a különböző prekurzorok csak a hordozó felületén találkoznak és reagálnak el egymással, a gáztérben nem. Az ALD-vel a filmvastagságot és -összetételt atomi szinten lehet szabályozni az ALD-ciklusok számával és megfelelő összeállításával.[6,7]



1. ábra. Az ALD egy ciklusának vázlata, mely során $TiCl_4$ és H_2O prekurzorok reakciójával TiO_2-réteg jön létre a felületen (szürke: Ti, kék: Cl, piros: O, sárga: H)[8]

Az ALD-reakciók során szobahőmérsékletű vagy melegített szilárd, folyadék vagy gáznemű prekurzorokat is lehet használni, melyek lehetnek elemek, molekulák, gyökök, és amelyeknek megfelelő parciális nyomással kell rendelkezni. Mára már nagyon sokféle anyagot lehet ALD-vel növeszteni, pl. elemeket (Au, Ag, Pt, Ru, Fe, stb.), binér vegyületeket (pl. oxidok, nitridek, karbidok, szulfidok, fluoridok, mint Al_2O_3, TiO_2, ZnO, HfO_2, GaN, TaC, CaS, SrF_2, stb.), terner anyagokat (pl. $MgAl_2O_4$, TiAlN), polimereket és szerves anyagokat. A molekuláris réteg leválasztással (molecular layer deposition - MLD), ahol nem atomok, hanem molekula részletek kerülnek a filmbe rétegenként, az ALD-vel előállítható anyagok száma szinte korlátlanul növelhető szerves és szerves/szervetlen (pl. cinkonok, alukonok, stb.) anyagokkal.[9,10,11]

Az ALD jellemző reakcióhőmérséklet tartománya 100-400 °C között van, és az ideális hőmérsékletzónát gyakran az úgynevezett ALD-ablakkal jellemzik. A magasabb hőmérséklet hasznos a prekurzorok és a szubsztrátum reaktivitása növelésének szempontjából, és a szorpciós folyamatok sebességét is növeli. Ugyanakkor túl magas hőmérséklet esetén a prekurzorok és a

[6] Johnson, R. W.; Hultqvist, A.; Bent, S. F. Mater. Today 2014, 17, 236. http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2014.04.026
[7] Ritala, M.; Leskelä, M In Handbook of Thin Films Chapter 2 - Atomic layer deposition, Academic Press, 2002 https://doi.org/10.1016/B978-012512908-4/50005-9
[8] Barron, Andrew. R. Atomic Layer Deposition. OpenStax-CNX module: m25737, http://cnx.org/contents/rimBK1xx@2/Atomic-Layer-Deposition (03 June 2019)
[9] Puurunen, R. L. J. Appl. Phys. 2005, 97, 121301. http://dx.doi.org/10.1063/1.1940727
[10] Miikkulainen, V.; Leskela, M.; Ritala, M.; Puurunen, R. L. J. Appl. Phys. 2013, 113, 021301. http://dx.doi.org/10.1063/1.4757907
[11] George, S. M. Chem. Rev. 2009, 110, 111. http://dx.doi.org/10.1021/cr900056b

növesztett film bomlása következhet be. Alacsony hőmérsékleten a reaktivitás és a reakciók sebessége nem mindig kielégítő, és a szennyezők is könnyebben maradnak a filmben. A hőmérséklet a film morfológiáját, kristályszerkezetét is alapvetően befolyásolja. Az alacsony hőmérsékletű (akár szobahőmérsékletű) ALD-reakciók lehetővé teszik hőérzékeny szubsztrátumok (pl. polimerek, bioanyagok) bevonását.[12,13]

A hagyományos termikus ALD lehetőségeit tovább bővíti a plazma ALD. Ipari szempontból meghatározó az atmoszférikus nyomású ALD, a területhatárolt (area selective) ALD és az ALD fordítottja, az atomi rétegű marás (atomic layer etching – ALE). Az ALD lassú reakciósebességét ellensúlyozni lehet nagyszámú hordozó egyszerre történő bevonásával, valamint a görgőszalagszerű (roll-to-roll) vagy térben elválasztott (spatial) ALD technológiákkal. Egyre fontosabbá válik porok bevonása is ALD-vel, amit fluidizációs vagy forgatott ALD reaktorokban lehet megtenni, illetve speciális (pl. porózus falú) mintatartók segítségével.[14,15,16,17]

1.3. Az ALD alkalmazása a nanotechnológiában

Az ALD lehetővé teszi egyenletes filmek növesztését háromdimenziós (3D) hordozókon úgy, hogy a filmvastagságot nanométeresnél is precízebben lehet szabályozni. Ezzel az ALD új stratégiákat nyújt nanométeretű anyagok tulajdonságainak módosításához, és új szintézisutakat nyit meg nanoszerkezetű anyagok előállításához. Mára kiemelkedő eredmények születtek az ALD nanotechnológiai alkalmazása kapcsán, többek között nanoszemcsék, nanocsövek, nanoszálak, nanolaminátumok, pórusos nanoszerkezetű anyagok, inverz opál szerkezetek, nanokompozitok, bionanoanyagok előállítása és bevonása terén.[18,19,20,21] Az ALD nanotechnológiai alkalmazásával kapcsolatos tanulmányok száma exponenciális nő.

[12] Ponraj, J. S.; Attolini, G.; Bosi, M. Crit. Rev. Solid State 2013, 38, 203. http://dx.doi.org/10.1080/10408436.2012.736886
[13] Parsons, G. N.; Atanasov, S. E.; Dandley, E. C.; Devine, C. K.; Gong, B.; Jur, J. S.; Lee, K.; Oldham, C. J.; Peng, Q.; Spagnola, J. C.; Williams, P. S. Coordin. Chem. Rev. 2013, 257, 3323. http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2013.07.001
[14] Potts, S. E.; Kessels, W. M. M. Coordin. Chem. Rev. 2013, 257, 3254. http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2013.06.015
[15] Mackus, A. J. M.; Bol, A. A.; Kessels, W. M. M. Nanoscale 2014, 6, 10941. http://dx.doi.org/10.1039/C4NR01954G
[16] Knoops, H. C. M.; Langereis, E.; van de Sanden, M. C. M.; Kessels, W. M. M. J. Electrochem. Soc. 2010, 157, G241. http://dx.doi.org/10.1149/1.3491381
[17] Longrie, D.; Deduytsche, D.; Detavernier, C. J. Vac. Sci. Technol. A 2015, 32, 010802. http://dx.doi.org/10.1116/1.4851676
[18] Knez, M.; Nielsch, K.; Niinistö, L. Adv. Mater. 2007, 19, 3425. http://dx.doi.org/10.1002/adma.200700079
[19] Detavernier, C.; Dendooven, J.; Sree, S. P.; Ludwig, K. F.; Martens, J. A.; Chem. Soc. Rev. 2011, 40, 5242. http://dx.doi.org/10.1039/c1cs15091j
[20] Marichy, C.; Pinna, N. Coordin. Chem. Rev. 2013, 257, 3232. http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2013.08.007
[21] Kim, H.; Lee, H. B. R.; Maeng, W. J. Thin Solid Films 2009, 517, 2563. http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2008.09.007

1.4. Az ALD kutatás kialakulása a BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszéken

A BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszéknek több évtizedes együttműködése van a Helsinkiben lévő Aalto University-vel (korábban Helsinki University of Technology – TKK) és a University of Helsinkivel, melyek az ALD kutatás világszintű központjai. Kezdetben az együttműködés szervetlen és fémorganikus anyagok előállítására, jellemzésére, termoanalitikai mérésére koncentrálódott, ahol külön figyelmet kaptak az ALD-reakciók során használt prekurzorok vizsgálatai (Dr. Lauri Niinistö, Dr. Markku Leskelä, Dr. Liptay György, Dr. Pokol György, Dr. Madarász János). Ennek hátterét az adta, hogy a BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék nemzetközileg is vezető szerepet töltött és tölt be a termikus analízisben (pl. az itt született Derivatográf és a Journal of Thermal Analysis and Calorimetry). A finn kutatókkal később már közvetlenül ALD-reakciók terén is született közös munka (Dr. Szilágyi Imre Miklós).[22] 2010-2012 között pedig Dr. Szilágyi Imre Miklós a University of Helsinkin komplex nanostruktúrákat állított elő ALD-vel, és onnan visszatérve kezdett egy új kutatócsoport kialakításába a BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék és az MTA-BME Műszaki Analitikai Kémiai Kutatócsoport részeként. Ma Magyarországon ezzel együtt már négy ALD kutatócsoport van (MTA-EK-MFA, DE Szilárdtest Fizikai Tanszék, SZTE Komplex Anyagtudományi Felületvizsgáló Központ), amivel hazánk az ALD kutatás egyik vezetője Közép- és Kelet-Európában.

[22] Dezelah IV, C. L.; El-Kadri, O. M.; Szilágyi, I. M.; Campbell, J.M.; Arstila, K.; Niinistö, L.; Winter, C.H. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 9638. http://dx.doi.org/10.1021/ja063272w

2. A kutatás fókusza

A BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszéken az ALD-vel kapcsolatos kutatómunkánk fő fókusza funkcionális nanoszerkezetű anyagok előállítása. A kutatás célja az, hogy felderítsük a szubsztrátum és az ALD-film kölcsönhatását, és tanulmányozzuk, hogyan lehet optimalizálni a nanorendszerek tulajdonságait (szubsztrátum összetétele, kristályszerkezete, morfológiája, valamint az ALD-film összetétele, vastagsága, szerkezete) az egyes alkalmazások számára. Szubsztrátumként oxid (pl. WO_3, TiO_2, ZnO, stb.) nanoszemcséket, nanoszálakat, nanolemezeket, polimer (pl. poli(vinil-pirrolidon) - PVP, poli(vinil-alkohol) - PVA, poli(metil-metakrilát) - PMMA) nanoszálakat és nanoszemcséket, szén nanoszerkezetű anyagokat (pl. fullerén, grafén-oxid, szén nanocső, szén aerogél, szén nanogömb) és nanostrukturált felszínű biológiai mintákat (pl. lótusz levél, madártoll) használunk. Ezeket változatos módszerekkel állítjuk elő, pl. termikus bontás, szol-gél, hidrotermális és elektrosztatikus szálhúzás eljárásokkal. A hordozókra döntően oxid (TiO_2, ZnO, Al_2O_3) filmeket viszünk fel ALD-vel, és így mag/héj nanoszemcséket és nanoszálakat, porózus nanoszerkezetű anyagokat, nanocsöveket, nanokompozitokat stb. nyerünk. A habilitációs tézisekben a fenti nanorendszerek előállításáról és alkalmazásáról láthatunk példákat.

3. Kísérleti körülmények

3.1. Szubsztrátumok előállítása

Az oxid és polimer szubsztrátumok esetén az elektrosztatikus szálhúzás során a monoklin (m-) WO_3 szálak előállításához poli(vinil-pirrolidon) (PVP) és ammónium-metavolframát (AMT, $(NH_4)_6[H_2W_{12}O_{40}]\cdot nH_2O$) prekurzorok vizes oldatát használtuk; a TiO_2 szálak készítéshez titán-tetraizopropoxid (TTIP, $Ti(O^iPr)_4$) és PVP prekurzorokat, oldószerként pedig etanol és ecetsav elegyét alkalmaztuk; a ZnO szálak előállításánál cink-acetát és PVP volt oldva víz és etanol elegyében. Mikrohullámú hidrotermális szintézissel (160 °C) hexagonális (h-) WO_3 nanoszálakat állítottunk elő Na_2WO_4 és HCl vizes oldatából. Stöber SiO_2 nanoszemcséket készítettünk szol-gél módszerrel tetraetil-ortoszilikátból (TEOS). PMMA nanoszemcséket szintetizáltunk emulziós polimerizációval metil-metakrilát monomerből.

A szén nanoszerkezet szubsztrátumok esetén a fullerol előállításához a C_{60} molekulát OH csoportokkal funkcionalizáltuk HNO_3/H_2SO_4 oldatban való kezeléssel, majd vizes és NaOH oldatos mosással. A továbbfejlesztett (improved) Hummers eljárással (H_3PO_4, $KMnO_4$, H_2O_2)

grafitból grafén-oxid (GO) szuszpenziót állítottunk elő, melyből liofilizációval szilárd GO mintákat készítettünk. Rezorcin-formaldehid aerogélt (RFA) állítottunk elő szol-gél eljárással, majd oldószercserét követő szuperkritikus szén-dioxiddal szárítással, amiből egy inert atmoszférás 900 °C-os elszenesítéssel nyertük a szén aerogélt (RFCA). Hidrotermális módszerrel szén nanogömböket szintetizáltunk (180 °C) szacharóz és NaOH vizes oldatából. Nanostrukturált felületű biológiai szubsztrátumként a lótuszlevelet előkezelés nélkül használtuk az ALD reakciókhoz. A fixálási vizsgálatokhoz glutáraldehid oldatot alkalmaztunk.

3.2. ALD reakciók

A TiO_2 rétegek növesztéséhez $TiCl_4$ és víz vagy $Ti(O^iPr)_4$ és víz prekurzorokat használtunk (65, 80, 300 °C). A ZnO filmek növesztéséhez a prekurzorok cink-acetát és víz voltak (80, 200, 250 °C), az Al_2O_3 leválasztásához pedig trimetil-alumínium és víz (80, 250 °C).

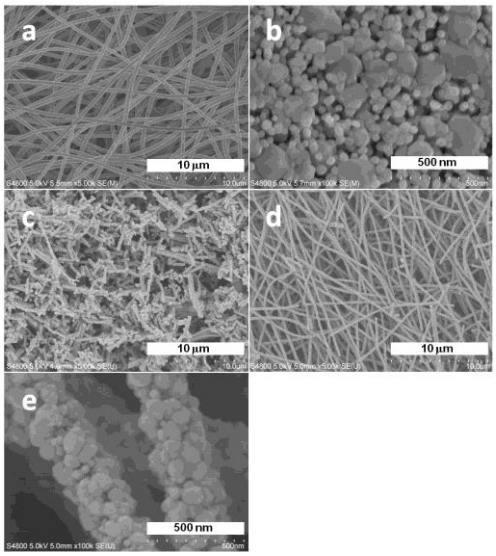
3.3. Vizsgálati módszerek

Az előállított minták morfológiáját SEM és TEM mérésekkel vizsgáltuk, a filmvastagságot XRR és profilometria módszerekkel, a szerkezetét és kötéseit FTIR illetve Raman spektroszkópiával. Az összetételt EDX és XPS, a kristályos fázisokat pedig XRD és ED mérésekkel analizáltuk. A minták fajlagos felületét N_2 adszorpciós izotermák felvételével határoztuk meg, a nedvesedési tulajdonságokat peremszög méréssel. A nanoszerkezetek előállítási folyamatát és a kész termékeket részletes termoanalitikai (TG/DTA-MS) mérésekkel elemeztük.
A fotokatalitikus tulajdonságokat próbareakciókban metilnarancs (MO) és metilénkék (MB) festékek UV és Vis fényben történő bontásán keresztül mértük vizes közegben, a fotokatalitikus reakciók lejátszódását UV-Vis spektroszkópiával követtük. A gázérzékelő tulajdonságokat 100 ppm NH_3 detektálása során mértük próbareakciókban kerámia hordozón lévő Au interdigitális elektródokat használva 150 és 220 °C-on.

4. Tézispontok

4.1. Tézis

ALD szubsztrátumként való használathoz monoklin (m-) WO_3 nanoszálakat állítottunk elő elektrosztatikus szálhúzással egy új, teljesen vizes közegű eljárással. Részletesen felderítettük a szálhúzással készített poli(vinil-pirrolidon)/ammónium metavolframát szálak termikus bomlását és a fejlődő gázokat, és tanulmányoztuk a hőmérsékletprogram hatását a hevítés során előállló WO_3 szálak minőségére. A túl gyors (10 °C/min) és magas hőmérsékletű (600 °C) hevítés esetén a szálak széttörtek, szemcsékre estek szét, míg túl alacsony hőmérsékleten (500 °C) a polimer nem égett ki megfelelően. Az ideális hevítési körülményekkel (1 °C/min, 550 °C) egyenletes, több tíz μm hosszú nanoszálakat kaptunk (2. ábra). Vizsgálatainkkal megmutattuk az elektrosztatikus szálhúzást követő hevítés optimálásának fontosságát oxid nanoszálak szintézise esetén. [SZIM1]

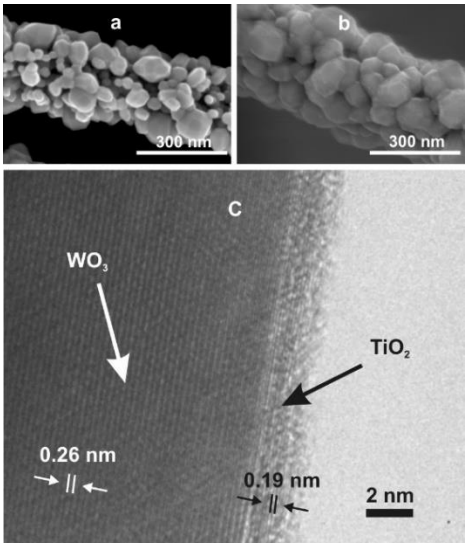


2. ábra. (a) SEM felvételek - elektrosztatikus szálhúzással készített PVP/AMT nanoszálak; (b-e) SEM felvételek - elektrosztatikus szálhúzással készített PVP/AMT nanoszálak levegőben hevítve: (b) 600 °C-ig 10 °C/min fűtési sebességgel és 4 h hőntartással; (c) 600 °C-ig 1 °C/min fűtési sebességgel és 1 h hőntartással; (d-e) 550 °C-ig 1 °C/min fűtési sebességgel és 1 h hőntartással

4.2. Tézis

Elektrosztatikus szálhúzással előállított m-WO_3 nanoszálakra 1,5-20 nm vastag, egyenletes TiO_2 rétegeket növesztettünk ALD-vel. Megállapítottuk, hogy a WO_3/1,5 nm TiO_2

kompozitnak volt a legjobb hatása fotokatalitikus reakcióban. Ugyanis a vastagabb TiO_2 filmek feltöltötték a szálakat alkotó WO_3 nanoszemcsék közötti lyukakat, amivel csökkent a fajlagos felület és ezzel a fotokatalitikus aktivitás (3. ábra). A WO_3/1,5 nm TiO_2 kompozit nanoszál látható fényben jobb fotokatalizátornak bizonyult a referencia P25 TiO_2-nél, és a tiszta WO_3 nanoszálnál is. A kompozit nanoszál kedvezőbb fotokatalitikus hatása a WO_3 és TiO_2 közötti töltésszétválásból, és ezáltal a fotogerjesztett elektron-lyuk párok hosszabb élettartamából következik, illetve abból, hogy a WO_3 látható fényben is elnyel, és nem csak UV fényben, ahogy a TiO_2. Vizsgálatainkkal igazoltuk, hogy már 1-2 nm funkcionális ALD réteggel is jelentősen meg lehet változtatni egy nanostrukturált szubsztrátum felületi tulajdonságait. [SZIM2]

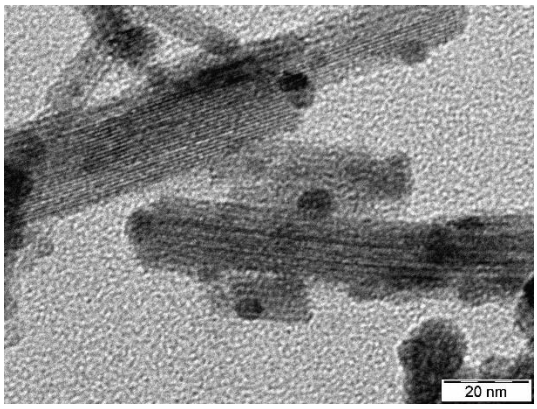


3. ábra. (a) Az m-WO_3/1.5 nm ALD TiO_2 és az (b) m-WO_3/20 nm ALD TiO_2 mag/héj nanoszálak SEM felvételei; (c) az m-WO_3/1.5 nm ALD TiO_2 mag/héj nanoszál TEM felvétele

4.3. Tézis

A mikrohullámú hidrotermális szintézissel készített 5-10 nm vastag és több μm hosszú hexagonális (h-) WO_3 nanoszálakra ALD-vel TiO_2-t növesztettünk, azonban az m-WO_3-tól eltérően a h-WO_3 felületén nem egyenletes filmet, hanem pár nm szemcséket képzett a TiO_2 (4. ábra). Ennek oka az volt, hogy az m-WO_3-nak és h-WO_3-nak nemcsak a szerkezete, hanem az összetétele is eltérő: a h-WO_3-ban kis mennyiségű szerkezet-stabilizáló Na^+ ion is van. Emiatt a h-WO_3-ban részlegesen redukált W atomok is előfordulnak, és a felületén kisebb az OH csoportok sűrűsége. Így kevesebb a nukleációs hely az ALD filmnövekedés során, és a TiO_2 nem filmet, hanem csak különálló szemcséket képez. A vizsgálataink jelentik az első

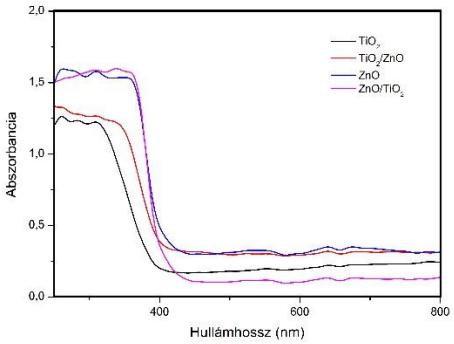
bizonyítékot arra nézve, hogy a WO_3 különböző polimorfjain az ALD nukleáció és filmnövekedés eltérő módon történik. A WO_3 nanoszálhoz képest a WO_3/TiO_2 kompozit fotokatalitikus hatása 65 %-kal javult. [SZIM3]



4. ábra. Az ALD TiO_2 nanoszemcsékkel dekorált h-WO_3 nanoszál TEM felvétele

4.4. Tézis

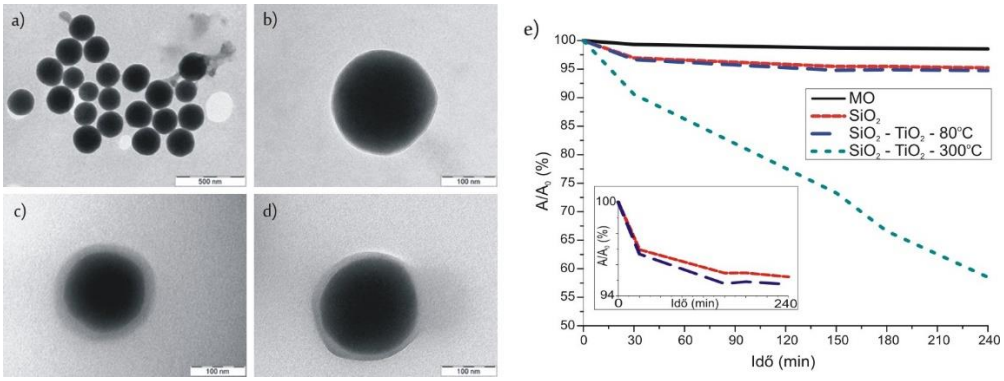
100-200 nm átmérőjű, elektrosztatikus szálhúzással és az azt követő hevítéssel nyert TiO_2 és ZnO nanoszálakra ZnO és TiO_2 filmeket (2-8 nm) növesztettünk ALD-vel, és így TiO_2/ZnO és ZnO/TiO_2 mag/héj nanoszálakat állítottunk elő. Ezzel meg tudtuk vizsgálni, hogy a mag és héj anyagának felcserélése a kompozit nanoszálakban milyen hatással van az optikai, fotokatalitikus és gázérzékelő tulajdonságokra (5. ábra). Mindkét alkalmazásban a TiO_2/ZnO kompozit volt kedvezőbb hatású: nagyobb volt a fotokatalitikus hatása, illetve NH_3 detektálása során nagyobb volt a gázérzékelési válaszjele. [SZIM4]



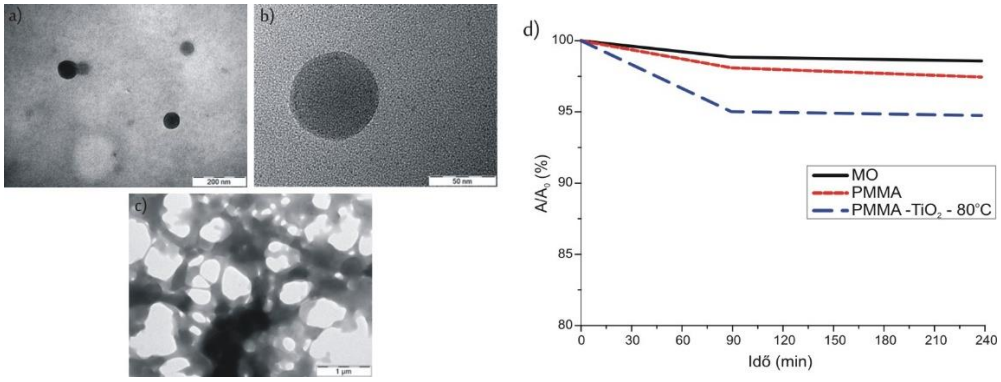
5. ábra. Az elektrosztatikus szálhúzással és ALD-vel előállított TiO_2, TiO_2/ZnO, ZnO és ZnO/TiO_2 nanoszálak UV-Vis spektrumai

4.5. Tézis

Összehasonlítottuk hasonló morfológiájú, ALD-vel előállított amorf és kristályos TiO_2 rétegek fotokatalitikus hatását. Ehhez SiO_2 és PMMA nanoszemcsékre 20 nm amorf és kristályos TiO_2 réteget növesztettünk eltérő hőmérsékleteken (80 és 300 °C). Referenciaként a SiO_2 szemcsékre amorf Al_2O_3 és kristályos rétegeket is leválasztottunk ALD-vel. A SiO_2 szemcséket az ALD rétegek egyenletesen vonták be, és mag/héj szemcséket kaptunk (6. ábra), míg az exoterm ALD reakció során a PMMA meglágyult, és egy hálószerű PMMA/TiO_2 kompozit jött létre (7. ábra). A legnagyobb fotokatalitikus hatékonyságot a ZnO bevonat esetén tapasztaltuk, míg az Al_2O_3 réteg fotokatalitikusan inaktív volt. A SiO_2-ot kristályos TiO_2-dal bevonva a referencia P25 TiO_2-nál nagyobb hatékonysággal rendelkező fotokatalizátort tudtunk előállítani. Emellett kimutattuk, hogy a SiO_2-ra és a PMMA-ra leválasztott amorf TiO_2 is rendelkezik kismértékű, ám jól detektálható fotokatalitikus aktivitással. Ennek pontos forrása egyelőre még nem tisztázott; szóba jöhet pl. a TiO_2-ban az ALD prekurzoroktól származó szennyezés (pl. C, Cl), kristályos nanodomének a makroszkopikusan amorf TiO_2-ben (amik elektrondiffrakcióval sem láthatóak), vagy a szubsztrátum és az amorf TiO_2 kölcsönhatása. Az eredmények alapján alacsony hőmérsékletű ALD alkalmazásával lehetőség nyílik hőérzékeny, erősen strukturált minták öntisztító, amorf TiO_2 réteggel való bevonására. [SZIM5]



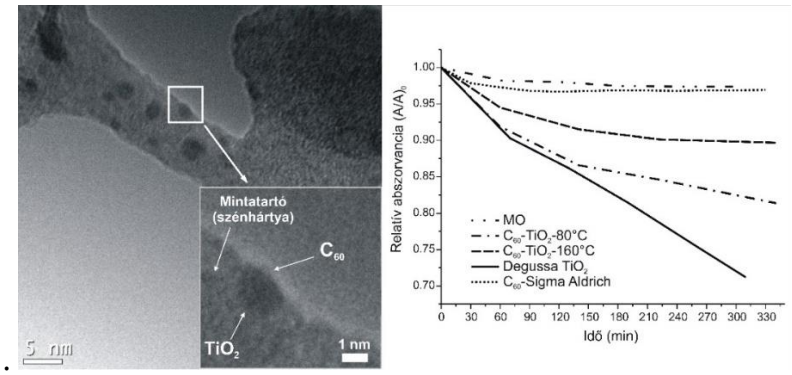
6. ábra. TEM felvételek a (a-b) szol-gél SiO_2, (c) SiO_2/ ALD TiO_2 - 80 °C, (d) SiO_2/ ALD TiO_2 – 300 °C mintákról és (e) a SiO_2/ ALD TiO_2 nanokompozitok fotokatalitikus görbéi



7. ábra. TEM felvételek a (a-b) PMMA, (c) PMMA/TiO_2 - 80 °C mintákról és (d) a PMMA/TiO_2 nanokompozit fotokatalitikus görbéi

4.6. Tézis

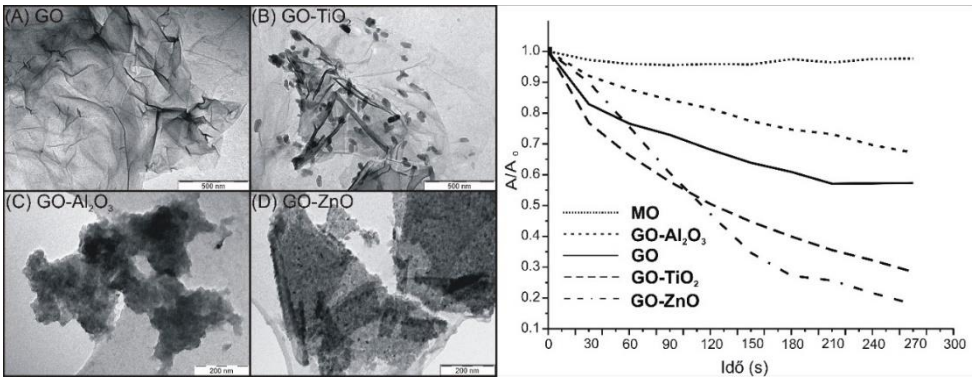
Először sikerült ALD réteget növeszteni önálló, OH funkcionalizált fullerénre. Az előállított C_{60}-OH molekulák felületére 1-2 nm-es TiO_2 szemcséket választottunk le ALD-vel (80 és 160 °C) (8 ábra). A fullerén molekulák és TiO_2 szemcsék egymáshoz kapcsolódását több módszerrel is igazoltuk. A tiszta C_{60} nem mutatott fotokatalitikus aktivitást, viszont mindkét C_{60}-TiO_2 mintának volt fotokatalitikus hatása. A 80 °C-on leválasztott minta jobb fotokatalizátornak bizonyult, amit azzal magyaráztunk, hogy ugyanannyi kompozitban kétszer annyi TiO_2 volt, mivel az alacsonyabb ALD hőmérséklet miatt több OH csoport, és így több nukleációs hely maradt rajta. Az alacsony ALD hőmérsékleten növesztett mindkét TiO_2 réteg amorf volt, ennek ellenére tapasztaltunk fotokatalitikus aktivitást, ami alátámasztja, hogy az amorf ALD TiO_2 rendelkezik kismértékű, de kimutatható fotokatalitikus tulajdonsággal. [SZIM6]



8. ábra. A C_{60}/ALD TiO_2-160°C minta TEM felvétele és a fotokatalízis eredmények

4.7. Tézis

ALD-vel grafén-oxidra (GO) TiO_2-t, Al_2O_3-t és ZnO-t választottunk le 80 °C-on (9. ábra). A TiO_2-ből egységes filmet nem sikerült leválasztani, csak szigetes növekedés indult meg. Az Al_2O_3 és ZnO kompozitok esetén azonban már sikerült filmet létrehozni a GO felületén. A ZnO kristályos, míg a TiO_2 és Al_2O_3 amorf volt. A GO esetén kimutatható volt önálló fotokatalitikus aktivitás. Az amorf Al_2O_3 referenciaként szolgált, hiszen mivel nincs önmagában fotokatalitikus hatása, blokkolta a GO felületének egy részét, és csökkentette a GO önálló fotokatalitikus hatékonyságát. Így az Al_2O_3 használható maszkolására, mely során blokkoljuk a katalitikus felületet. A ZnO, mivel kristályos formában volt jelen, a legjobb fotokatalizátornak bizonyult GO-val kompozitban. A GO önálló fotokatalitikus hatásán az amorf TiO_2 jelentősen javított, ami alátámasztotta, hogy az ALD-vel leválasztott amorf TiO_2-nak is van fotokatalitikus hatása. [SZIM7]

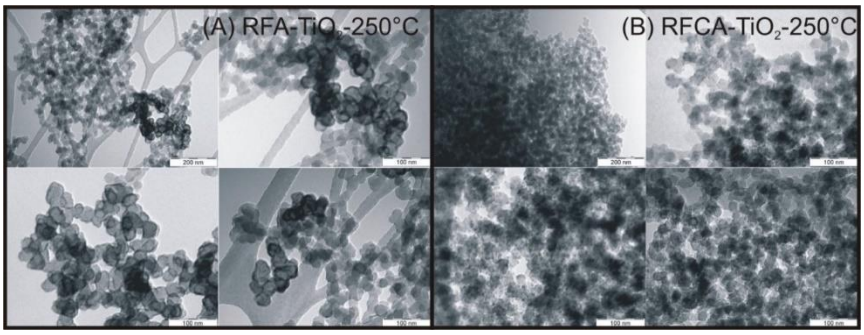


9. ábra. A grafén-oxid és ALD kompozitjainak TEM felvételei és fotokatalízis eredményei

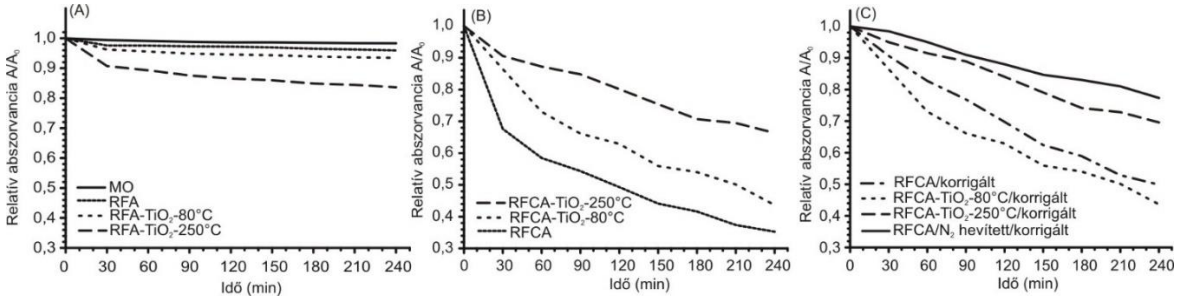
4.8. Tézis

Rezorcin-formaldehid aerogélre (RFA) és szén aerogélre (RFCA) amorf és kristályos TiO_2-t növesztettünk ALD-vel 80 és 250 °C-on, és a pórusos aerogél szerkezet az ALD reakció után is megmaradt (10. ábra). A polimer aerogél hordozó önmagában is mutatott fotokatalitikus hatást, míg az RFA/kristályos TiO_2 mintának jelentős aktivitása volt, és kisebb mértékben az amorf TiO_2 is elősegítette a festék bomlását (11.a ábra). Megmutattuk, hogy az RFCA esetén már a hordozó katalitikus hatása is nagymértékű volt az RFA-hoz képest. Az RFCA/TiO_2 kompozitok fotokataltikus hatásának értelmezéséhez (11.b ábra) figyelembe kellett venni, hogy az ALD reakció során leválasztott oxid réteg jelentősen csökkentette a fajlagos felület, mivel a tiszta RFCA-hoz képest jelentősen nőtt az átlagos sűrűség. Továbbá a 250 °C-os hőterhelés az

ALD során rontotta a hordozó és a belőle előállított kompozit aktivitását is. Ha ezeket a korrekciókat elvégeztük, akkor a kristályos és amorf TiO_2 réteg is növelte az RFCA fotokatalitikus akitivását, és a kettő közül a kristályos TiO_2 volt a nagyobb hatákonyságú (11.c ábra). [SZIM8]



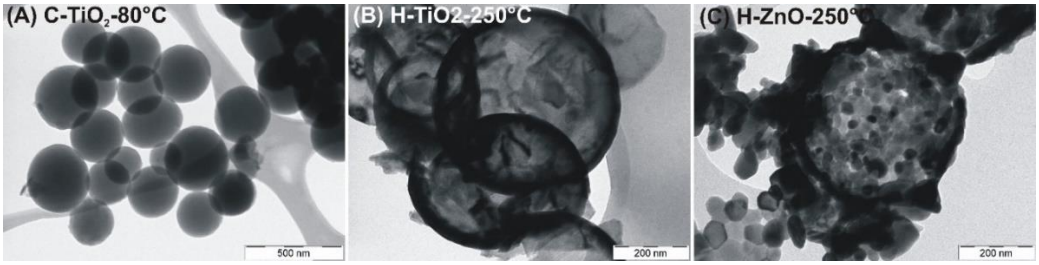
10. ábra. Az RFA/ALD TiO_2-250°C és RFCA/ALD TiO_2-250°C minták TEM felvételei



11. ábra. Az RFA, RFCA és ALD kompozitjaik fotokatalitikus eredményei

4.9. Tézis

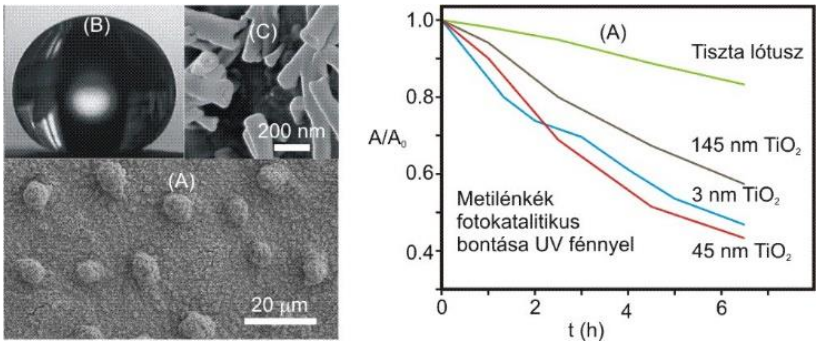
Szén nanogömbökre (CNS) TiO_2 és ZnO réteget növesztettünk ALD-vel, így szén gömb/félvezető oxid kompozitokat kaptunk. A kompozitokból a szén magot kiégetve üreges oxid nanogömbökhöz jutottunk (12. ábra). A leválasztott félvezető-oxid rétegek a szénmag eltávolítása után kristályosak voltak (anatáz TiO_2 és hexagonális ZnO). A minták gömb alakja megmaradt az ALD leválasztás és az azt követő kiégetés után is, illetve kiégetés után üreges szerkezet jött létre. Kiderítettük, hogy a szén nanogömb és a szén nanogömb/félvezető-oxid kompozitok esetén nincs fotokatalitikus hatás, de az üreges oxid gömböknél van. Vékonyabb TiO_2 héjnál jobb volt a fotokatalitikus hatás a nagyobb fajlagos felület miatt, a cink-oxid gömb pedig jobb fotokatalizátor volt, mint a TiO_2. [SZIM9]



12. ábra. A mag/héj CNS/ALD TiO_2-80°C; (b) az üreges ALD TiO_2-250°C és (c) az üreges ALD ZnO-250°C nanogömbök TEM felvételei

4.10. Tézis

A lótuszlevél nanostrukturált felületét TiO_2 ALD nanofilmmel módosítottuk. A TiO_2 film vastagságának változtatásával (3-125 nm) szabályozni tudtuk a bionanokompozit szuperhidrofób és fotokatalitikus tulajdonságait (13. ábra). 3 nm-es TiO_2 film esetén a lótusz felületén és a mikroméretű dombjain lévő 50-80 nm vastag, biológiai nanocsövek szerkezetét is sikerült megőrizni. Megmutattuk, hogy milyen korlátai vannak az ALD-nek lágy, biológiai szövetek bevonásakor. A fémorganikus prekurzorok és az exoterm ALD reakció a szövetek felszínét károsíthatják, amin a felületkezelés (pl. fixálás) sem mindig segít. Ezért javasoltuk kevéssé reaktív prekurzorok használatát érzékeny biológiai minták bevonásakor. [SZIM10]



13. ábra. (a) A lótuszlevél nanostrukturált felszíne a mikroméretű dombokkal és nanocsövekkel; (b) a lótusz/3 nm ALD TiO_2 minta szuperhidrofób tulajdonsága peremszögmérésnél; (c) a lótusz/3 nm ALD TiO_2 minta SEM felvétele; (d) A lótusz és ALD kompozitjainak fotokatalitikus görbéi

5. Az értekezés alapját képező folyóiratcikkek

[SZIM1] I.M. Szilágyi, E. Santala, M. Heikkilä, M. Kemell, T. Nikitin, L. Khriachtchev, M. Räsänen, M. Ritala, M. Leskelä: Thermal study on electrospun polyvinylpyrrolidone/ammonium metatungtate nanofibers: Optimising the annealing conditions for obtaining WO_3 nanofibers.
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **2011,** 105, 73-81.
Impakt faktor 2011: 1,604; Független hivatkozás: 34

[SZIM2] I.M. Szilágyi, E. Santala, M. Heikkilä, V. Pore, M. Kemell, G. Teucher; T. Firkala; E. Färm; T. Nikitin, L. Khriachtchev, M. Räsänen, M. Ritala, M. Leskelä: Photocatalytic properties of WO_3/TiO_2 core-shell nanofibers prepared by electrospinning and atomic layer deposition
Chemical Vapor Deposition **2013,** 19, 149-155.
Impakt faktor 2013: 1,371; Független hivatkozás: 21

[SZIM3] D. Nagy, T. Firkala, E. Drotár, Á. Szegedi, K. László, I.M. Szilágyi: Photocatalytic WO_3/TiO_2 nanowires: WO_3 polymorphs influencing the atomic layer deposition of TiO_2.
RSC Advances, **2016,** 6, 95369-95377.
Impakt faktor 2016: 3,108; Független hivatkozás: 9

[SZIM4] S.I. Boyadjiev, O. Kéri, P. Bárdos, T. Firkala, F. Gáber, Z.K. Nagy, Z. Baji, M. Takács Takács, I.M. Szilágyi: TiO_2/ZnO and ZnO/TiO_2 nanofibers prepared by electrospinning and atomic layer deposition (ALD) for gas sensing and photocatalysis.
Applied Surface Science, **2017,** 424, 190-197.
Impakt faktor 2017: 4,439; Független hivatkozás: 11

[SZIM5] O. Kéri, L. Kócs, Z. Hórvölgyi, L. Kárpáti, Z. Baji, I.M.Szilágyi: Photocatalytic amorphous and crystalline TiO_2 prepared by atomic layer deposition.
Periodica Polytechnica Chemical Engineering, **2019,** 63, 378-387.
Impakt faktor 2018: 0,877; Független hivatkozás: -

[SZIM6] N. Justh, T. Firkala, K. László, J. Lábár, I.M. Szilágyi: Photocatalytic C_{60}-amorphous TiO_2 composites prepared by atomic layer deposition.
Applied Surface Science, **2017,** 419, 497-502
Impakt faktor 2017: 4,439; Független hivatkozás: 5

[SZIM7] N. Justh, B. Berke, K. László, L.P. Bakos; I.M. Szilágyi: Preparation of graphene oxide/semiconductor oxide composites by using atomic layer deposition.
Applied Surface Science, **2018**, 453, 245-251.
Impakt faktor 2018: 4,439; Független hivatkozás: 3

[SZIM8] N. Justh, G.J. Mikula, L.P. Bakos, B. Nagy, K. László, B. Parditka, Z. Erdélyi, V. Takáts, J. Mizsei, I.M. Szilágyi: Photocatalytic properties of polymer/TiO_2 and carbon/TiO_2 aerogel composites prepared by atomic layer deposition.

Carbon, **2019,** 146, 476-482
Impakt faktor 2018: 7,082; Független hivatkozás: -

[SZIM9] N. Justh, L.P. Bakos, K. Hernádi, G. Kiss, B. Réti, Z. Erdélyi, B. Parditka, I.M. Szilágyi: Photocatalytic hollow TiO_2 and ZnO nanospheres prepared by atomic layer deposition.
Scientific Reports, **2017,** 7, 4337.
Impakt faktor 2017: 4,122; Független hivatkozás: 7

[SZIM10] I.M. Szilágyi, G.Teucher; E. Härkönen; E. Färm; T. Hatanpää; T. Nikitin, L. Khriachtchev, M. Räsänen, M. Ritala, M. Leskelä: Programming nanostructured soft biological surfaces by atomic layer deposition
Nanotechnology **2013,** 24, 245701.
Impakt faktor 2013: 3,672; Független hivatkozás: 7

Az értekezés alapját képező cikkek összesített hatástényező (impakt faktor): 35,153
Az értekezés alapját képező cikkek összes független hivatkozás: 97

A teljes publikációs jegyzék cikkeinek összesített hatástényező (impakt faktor): 174,020
A teljes publikációs jegyzék cikkeinek összes független hivatkozás: 905

6. Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet fejezem ki a kutatócsoportomban dolgozó minden korábbi és jelenlegi BSc, MSc és PhD hallgatónak és posztdoktornak.
Hálás vagyok a BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék munkatársainak, különös tekintettettel Dr. Pokol Györgynek, Dr. Madarász Jánosnak, Dr. Liptay Györgynek, Dr. Hargittai Istvánnak, Dr. Horvai Györgynek, Dr. Koczka Bélának, Dr. Gyurcsányi E. Róbertnek, Szamek Lászlóné Juditnak, Szűcs Juditnak, Fenyvesi Mártának, Zsitvai Mihálynak.
Köszönöm a kollégáknak, akikkel a nanoszerkezetek előállítása és vizsgálata során együttműködtünk: Dr. Eero Santala, Dr. Mikko Heikkilä, Dr. Marianna Kemell, Dr. Viljami Pore, Dr. Emma Härkönen, Dr. Timo Hatanpää, Georg Teucher, Dr. Elina Färm, Dr. Timur Nikitin, Dr. Leonid Khriachtchev, Dr. Markku Räsänen, Dr. Mikko Ritala, Dr. Markku Leskelä (University of Helsinki); Dr. Lauri Niinistö (Aalto University); Dr. Pawel Pasierb (AGH University); Dr. Velichka Georgieva, Dr. Kostadinka Gesheva (Institute of Solid State Physics, Bulgarian Academy of Sciences); Dr. Maria Zaharescu (Institute of Physical Chemistry of the Romanian Academy); Dr. Malle Krunks (Tallinn Technical University);
Dr. László Krisztina, Dr. Berke Barbarba, Kócs Lenke, Dr. Hórvölgyi Zoltán, Kárpáti Levente (BME Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék); Dr. Marosi György, Dr. Nagy Zsombor Kristóf, Igricz Tamás (BME Szerves Kémia és Technológia Tanszék); Dr. Székely Edit (BME Kémiai és Környezeti. Folyamatmérnöki Tanszék); Dr. Mizsei János (BME Elektronikus Eszközök Tanszék); Dr. Josepovits Katalin (BME Atomfizika Tanszék); Dr. Parditka Bence, Dr. Erdélyi Zoltán (DE Szilártest Fizikai Tanszék); Dr. Hernádi Klára, Kiss Gabriella, Dr. Réti Balázs (SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék); Dr. Kristóf János (PE Analitikai Kémia Intézeti Tanszék), Dr. Horváth Erzsébet (PE Környezetmérnöki Intézet); Dr. Laczi Miklós, Dr. Hegyi Gergely, Dr. Lőw Péter (ELTE Biológiai Intézet); Dr. Takáts Viktor (MTA-ATOMKI); Dr. Drotár Eszter, Dr. Szegedi Ágnes, Dr. Németh Péter, Dr. Kótai László, Dr. Tompos András (MTA-TTK-AKI); Dr. Lábár János, Dr. Baji Zsófia, Dr. Takács Máté, Dr. Dücső Csaba, Dr. Lukács István, Dr. Balázsi Csaba, Dr. Tóth Attila (MTA-EK-MFA).
Köszönettel tartozom a kutatómunkát lehetővé tevő anyagi támogatásért: FP7-MC-IEF PIEF-GA-2009-235655I; Bolyai Ösztöndíj (2011-2014, 2015-2019); Bolyai+ ÚNKP-18-4-BME-238, ÚNKP-17-4-IV-BME-188, K 124212; TNN_16 K 123631; PD-109129; TÉT_15-1-2016-0036; TÉT_10-1-2011-0045; Magyar-Román Akadémiai Mobilitás (2013-2015, 2016-2018, 2019-2021); MTA Posztdoktor Program; VEKOP-2.3.2-16-2017-00013; GINOP-2.2.1-15-2017-00084; BME FIKP-NAT.
Köszönöm a támogatást a családomnak, különösen a feleségemnek, Évának és a kislányaimnak, Boglárkának és Hajnalkának.
A hála legfőképpen az én Uramat és Megváltómat, Jézus Krisztust illeti. Soli Deo Gloria!