

Doktori (PhD) értekezés tézisei

Anyagok felületének funkcionálizálása ionimplantációval és bevonatolással

Hajdu Péter

Témavezetők:

Dr. Biri Sándor, Dr. Kökényesi Sándor



Debreceni Egyetem

Fizikai Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2022

Bevezetés

A doktori értekezésemben ismertetett kutatásom szilárd felületek adott cél érdekében történő módosításával, azaz funkcionálizálásával foglalkozik. A fogorvosi gyakorlatban gyakran használt anyagok felületét módosítottam különböző ionok implantálásával és felületükre felvitt nanorészecskék segítségével. A munka háromoldalú együttműködés eredménye, melynek tagjai az Eötvös Loránd Kutatási Hálózat (ELKH) Atommagkutató Intézete, a Debreceni Egyetem Fizikai Intézete, illetve a Debreceni Egyetem Bioanyagtan és Fogpótlástani nem önálló Tanszéke. Az elvégzett munka alkalmazott kutatás és interdiszciplináris jellegű: a fizikában kifejlesztett eszközöket és megszerzett tudást a fizika területén túlmutató módon az életminőség közvetlen javítására tervezzük alkalmazni.

A fogászatban gyakran alkalmaznak fogpótlások anyagaként cirkóniumot, amelyből cirkónium-dioxid (ZrO_2), vagy cirkon néven kerámiát készítenek, fogászati implantátumként pedig többnyire titán használatos. Fogpótlások esetén elengedhetetlen követelmény, hogy azok bioinertek legyenek és erősen tapadjon a rájuk felvitt ragasztó. A cirkónium

kerámiáknál - a SiO₂ kerámiákkal ellentétben – a Si alapú ragasztók alkalmazása kevésbé hatásos, a ragasztás könnyen elenged. A fogászati implantátumokkal szemben az is elvárás, hogy az implantátum stabilan, biokompatibilis módon kapcsolódjon az élő szövetekhez, anyaga ne legyen mérgező és antibakteriális hatású legyen.

A fentiekben vázolt követelmények által motiválva a következő kísérleteket dolgoztam ki: cirkónium kerámia és titán felületét módosítottam ionimplantációval, felületi bevonatolással (Physical Vapour Deposition = PVD) és hőkezeléssel. Az ionok előállítását (Si, Au, Ag) egy elektron-ciklotronrezonanciás (ECR) ionforrás segítségével végeztem. A besugárzó ionok behatolási mélysége 10-100 nm volt. A felületkezelési eljárásokhoz kifejlesztettem a megfelelő technológiát és ezek alkalmazásával értem el cirkon kerámiára és titánra felvitt arany, ezüst bevonatok, nanostrukturált rétegeken mért fizikai paraméterek pozitív változását. A kísérletek előtt és során számos technikai fejlesztést kellett megvalósítani, ezek többsége önmagában is publikálható volt (1. tézispont). Kutatási eredményeimet a 2-4 tézispontokban foglaltam össze, melyek alapjául szolgáló cikkeimre (ld. a tézispontok után) eddig összesen 43 független hivatkozást kaptam. A klinikai

alkalmazásba való bevezetéshez természetesen biológiai vizsgálatok (antibakterialitás, toxicitás, állat és humán kísérletek) is szükségesek, amelyek az együttműködő partnerek végezték el, és biológiai szempontból pozitívan igazolták vissza a fizikai eljárások alkalmazhatóságát.

Az alábbiakban a tézispontjaimat foglalom össze:

1. A fogpótlás és implantátum anyagok felületének biokompatibilis anyagokkal való módosításához új műszaki fejlesztéseket valósítottam meg az ECR laboratóriumban. Az ECR ionforrás segítségével új, kombinált módszerekkel különleges ionnyalábokat (Au, Ag, Si) állítottam elő: aranyat porlasztásos technikával [1, 4], szilíciumot szilán gázból [2], ezüstöt pedig mikrokemencetechnikával [3, 5]. Ezen biokompatibilis ionnyaláb előállítási módszerek meghonosítása nélkülözhetetlen az ECR ionforrással való funkcionizáláshoz. Az ionimplantáció fluensének meghatározására kiértékelő szoftvert készítettem, mellyel meghatározható továbbá a kivont ionnyaláb összetétele, az adott fluenshez szükséges besugárzási idő és továbbá becsülhető az ionok implantációs mélysége töltésállapotuk függvényében. Az ionnyaláb homogenitásának a vizsgálatára egy nagykapacitású mintatartót is magában foglaló, többszegmenses nyalábvizsgálót terveztem, készítettem és alkalmaztam. Gázátfejtő rendszert terveztem és

készítettem a szilán gáz biztonságos kezelése érdekében.

2. Szilícium ionok implantálásával szilíciumban dús cirkónium-dioxidfelületeket hoztam létre [3]. Jó egyezést mutattam ki a szilícium ZrO_2 -beli SNMS-sel mért és szimulált mélységi eloszlása között. Besugárzás hatására a ZrO_2 minta felületének Vickers keménysége 1265 HV-ről 1178 HV-ra csökkent. Megállapítottam, hogy a felületen lévő ZrO_2 -ba implantált szilícium Si-Si, Si- O_2 és Zr-Si- O_4 kémiai kötésben vannak. Az implantáció hatására a minta letörési szilárdsága 9,75 MPa-ról 11,88 MPa-ra nőtt, vagyis a besugárzás hatására a ragasztás határfoka nőtt.
3. Titán minták felületén ezüstréteg porlasztásával, majd hőkezelésével ezüst nanorészecskéket hoztam létre [4]. A hőkezelési folyamat paramétereinek és a porlasztott ezüstréteg vastagságának hatását vizsgáltam a kialakuló nanoszerkezetekre. 3 és 5 nm-es rétegvastagságoknál már 1 percet követően kialakulnak a jól szeparált nanorészecskék a teljes hőmérséklettartományban (300-600°C). Nagyobb

rétegvastagságoknál (8 és 15 nm) a részecskék szétválása 600°C-on következik be. 8 és 15 nm kezdeti rétegvastagságnál $T < 600^\circ\text{C}$ esetén a nanorészecskék fokozatos növekedését figyeltem meg. Kimutattam, hogy a rétegvastagság növelésével lineárisan nő a kialakuló részecskék átmérője. Az ezt jellemző folyamatokat a folytonos vékonyrétegek felszakadozásának dinamikáját leíró képlettel magyaráztam.

4. Kombinált módszerekkel állítottam elő arany és ezüst nanorészecskéket titán felületeken: 1.) arany/ezüst porlasztás, majd hőkezelés; 2.) arany/ezüst ion implantálás, majd arany/ezüst porlasztás és hőkezelés. Mind az arany, mind pedig az ezüst nanorészecskéket egy képfeldolgozó szoftver segítségével parametrizáltam. A nanorészecskék méreteloszlását kielemeztem. Arany esetén kimutattam azt, hogy a besugárzás után porlasztott aranyréteg hőkezelését követően a kialakult nanorészecskék mérete átlagosan 90 nm-ről 160 nm-re változott a kezeletlen felülethez képest [2]. Ezüst esetén azt állapítottam meg, hogy a létrehozott ezüst nanorészecskék anyagmennyisége

kb 60%-a a felületre felvitt ezüstnek. Ezt az ezüst hőkezelése során bekövetkező párolgásával magyaráztam. Kimutattam, hogy az ezüst ionokkal besugárzott majd ezüsttel beporlasztott mintákra növesztett ezüst nanorészecskék tapadása erősebb, mint a csak felületi bevonatolás és hőkezelés hatására létrejött nanorészecskék esetében [5].



Nyilvántartási szám: DEENK/43/2022.PL
Tárgy: PhD Publikációs Lista

Jelölt: Hajdu Péter
Doktori Iskola: Fizikai Tudományok Doktori Iskola
MTMT azonosító: 10039545

A PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (4)

1. **Hajdu, P.**, Lampé, I., Rácz, R., Biri, S., Csik, A., Tóth, F., Szalóki, M., Hegedűs, V., Dombrádi, Z. R., Varga, I., Csarnovics, I., Kökényesi, S., Beke, D. L., Hegedűs, C.: Optimized Size and Distribution of Silver Nanoparticles on the Surface of Titanium Implant Regarding Cell Viability.
Appl. Sci.-Basel. 10 (20), 1-13, 2020. ISSN: 2076-3417.
DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/app10207063>
IF: 2.679
2. **Hajdu, P.**, Rácz, R., Biri, S., Radics, T., Csik, A., Takáts, V., Hegedűs, C., Kökényesi, S.: Implantation of multiply charged silicon ions into bioinert zirconia.
Vacuum. 164, 15-17, 2019. ISSN: 0042-207X.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.02.046>
IF: 2.906
3. Lampé, I., Beke, D. L., Biri, S., Csarnovics, I., Csik, A., Dombrádi, Z. R., **Hajdu, P.**, Hegedűs, V., Rácz, R., Varga, I., Hegedűs, C.: Investigation of silver nanoparticles on titanium surface created by ion implantation technology.
Int. J. Nanomed. 2019 (14), 4709-4721, 2019. ISSN: 1178-2013.
DOI: <https://doi.org/10.2147/IJN.S197782>
IF: 5.115
4. Csarnovics, I., **Hajdu, P.**, Biri, S., Hegedűs, C., Kökényesi, S., Rácz, R., Csik, A.: Preliminary studies of creation of gold nanoparticles on titanium surface towards biomedical applications.
Vacuum. 126, 55-58, 2016. ISSN: 0042-207X.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.01.013>
IF: 1.53





Idegen nyelvű konferencia közlemények (1)

5. Rácz, R., Biri, S., **Hajdu, P.**, Csik, A., Vad, K., Kökényesi, S., Csarnovics, I., Hegedűs, C., Radics, T., Bakó, J., Hegedűs, V., Pálinkás, J.: Application of an ECR ion source for ionic functionalization of implant materials on the nanoscale.
In: Proceedings of ECRIS 2014 : the 21st International Workshop on ECR Ion Sources. Ed.: S. Biri, R. Rácz, P. Spädtke, K. Tinschert, R. Lang, J. Mäder, F. Maimone, B. R. Schlei, Russian Academy of Sciences, Moskva, 135-139, 2014. ISBN: 9783954501588

További közlemények

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (2)

6. Biri, S., Vajda, I., **Hajdu, P.**, Rácz, R., Csik, A., Kormány, Z., Perduk, Z., Kocsis, F., Rajta, I.: The Atomki Accelerator Centre.
Eur. Phys. J. Plus. 136 (8), 1-13, 2021. EISSN: 2190-5444.
IF: 3.911 (2020)
7. Rácz, R., Biri, S., **Hajdu, P.**, Pálinkás, J.: Fast camera studies at an electron cyclotron resonance table plasma generator.
Rev. Sci. Instrum. 85 (2), 1-3, 2015. ISSN: 0034-6748.
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4847215>
IF: 1.336

A közlő folyóiratok összesített impakt faktora: 17,477

A közlő folyóiratok összesített impakt faktora (az értekezés alapjául szolgáló közleményekre): 12,23

A DEENK a Jelölt által az iDEa Tudóstérbe feltöltött adatok bibliográfiai és tudományometriai ellenőrzését a tudományos adatbázisok és a Journal Citation Reports Impact Factor lista alapján elvégezte.

Debrecen, 2022.01.17.



**Short thesis for the degree of doctor of
philosophy (PhD)**

Surface functionalization by ion implantation and coating

by Péter Hajdu

Supervisors:

Dr. Sándor Biri, Dr. Sándor Kökényesi



University of Debrecen

Doctoral School of Physics

Debrecen, 2022

Introduction

The research presented in my doctoral dissertation pays attention to the modification (functionalization) of solid surfaces. I modified the surface of dental materials by ion implantation and forming nanoparticles on their surfaces. The work is a result of a tripartite collaboration between the Eötvös Loránd Research Network (ELKH) Institute for Nuclear Research, the Institute of Physics of the University of Debrecen and the Department of Biomaterials and Prosthetic Dentistry of the University of Debrecen. The work performed is applied research and interdisciplinary: the equipments and knowledge developed in physics were planned to be used to directly improve the quality of life beyond the field of physics.

In dentistry, zirconium-dioxide (ZrO_2) is often used as a material for dental restorations, and titanium is most commonly used as a dental implant. Dental restorations are absolutely necessary to be bioinert and to adhere strongly to the applied adhesive. In case of zirconium ceramics - in contrary to SiO_2 ceramics - the use of Si-based adhesives is less effective, the bonding is frequently releases. In case of dental implants, it is expected to bind to living tissues in a stable, biocompatible manner, to be non-toxic and antibacterial.

In accordance with the motivations mentioned above, I carried out the following experiments: surfaces of zirconium ceramic and titanium were modified by ion implantation, by surface coating (Physical Vapor Deposition = PVD) and by heat treatment. Ions (Si, Au, Ag) were produced by using an electron-cyclotron resonance (ECR) ion source. The penetration depth of the irradiated ions was in the range of 10-100 nm. I developed an appropriate technique for the surface treatment methods and applied these to improve the physical parameters of nanostructures on zirconium-dioxide and titanium. Before and during the experiments, numerous technical developments had to be done. Most of them were new in the laboratory and could be published (Thesis point 1). I have summarized the research results in thesis points 2-4. The papers corresponding to these works have received 43 independent citations up to now. The introduction into clinical use also requires biological studies (antibacterial effect, toxicity, animal and human experiments), which were in the interest of the collaborating partners, carried out by them, and biologically positively confirmed the applicability of the physical procedures.

Below I summarize my thesis points:

1. To modify the surface of dental restoration and implant materials by biocompatible materials, I implemented new technical developments in the ECR laboratory and thus I produced special ion beams (Au, Ag, Si) using the ECR ion source: gold by sputtering technique [1, 2], silicon from silane gas [3] and silver by micro oven technology [5]. By the usage of these biocompatible ion beam producing methods is essential for functionalization with the ECR ion source. To determine the dose of ion implantation, I developed an evaluation software to determine the composition of the extracted ion beam, the irradiation time and the implantation depth depending on the charge state. To investigate the homogeneity of the ion beam, I designed, fabricated, and applied a multi-segment beam tester that included a high-capacity sample holder. I also designed and constructed a gas transfer system for safe handling of silane gas.

2. I implanted silicon ions into zirconium ceramics [3]. I showed a good agreement in the depth distribution of silicon into zirconium between the simulation (SRIM) and measurement (SNMS). As a result of irradiation, the Vickers hardness of the silicon irradiated zirconium-dioxide surface decreased from 1265 HV to 1178 HV. I found that the implanted silicon ions are in Si-Si, Si-O₂, and Zr-Si-O₄ chemical bonds. As a result of implantation the load-at-break increased from 9,75 MPa to 11,88 MPa, so the adhesion efficiency increased as well.
3. I formed silver nanoparticles by sputtering silver layer on the surface of titanium samples and then heat treatment was applied [4]. The effect of the parameters of the heat treatment process and of the thickness of the sputtered silver layer to the formed nanostructures were investigated. At layer thicknesses of 3 and 5 nm, well-separated nanoparticles formed in 1 minute over the entire temperature range (300–600°C). At thicker layer thicknesses (8 and 15 nm), the separation of the

nanoparticles occurred at 600°C only. At an initial layer thickness of 8 and 15 nm, the graduated evolution of nanoparticles was observed at $T < 600^\circ\text{C}$. I have shown that as the layer thickness increases, the diameter of the formed nanoparticles increases linearly. I interpreted the characteristic processes with a formula describing the dynamics of beading of continuous films.

4. I produced gold and silver nanoparticles on titanium surfaces by new combined methods: 1.) gold / silver sputtering and then heat treatment; 2.) gold / silver ion implantation followed by gold / silver sputtering and heat treatment. The nanoparticles were parameterized by using image processing software. The size distribution of the nanoparticles was analyzed. In the case of gold, I showed that after the heat treatment of the sputtered gold layer after irradiation, the size of the formed nanoparticles changed from 90 nm to 160 nm on average, corresponding to the untreated surface [2]. In the case of silver, I found that the material is about 60% of the silver

nanoparticles applied to the surface. I explained this by the evaporation of silver during the heat treatment. I have shown that the adhesion of the silver nanoparticles was improved by the combined ECR+PVD method [5].



Registry number: DEENK/43/2022.PL
Subject: PhD Publication List

Candidate: Péter Hajdu
Doctoral School: Doctoral School of Physics
MTMT ID: 10039545

List of publications related to the dissertation

Foreign language scientific articles in international journals (4)

1. **Hajdu, P.**, Lampé, I., Rácz, R., Biri, S., Csik, A., Tóth, F., Szalóki, M., Hegedűs, V., Dombrádi, Z. R., Varga, I., Csarnovics, I., Kökényesi, S., Beke, D. L., Hegedűs, C.: Optimized Size and Distribution of Silver Nanoparticles on the Surface of Titanium Implant Regarding Cell Viability.
Appl. Sci.-Basel. 10 (20), 1-13, 2020. ISSN: 2076-3417.
DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/app10207063>
IF: 2.679
2. **Hajdu, P.**, Rácz, R., Biri, S., Radics, T., Csik, A., Takáts, V., Hegedűs, C., Kökényesi, S.: Implantation of multiply charged silicon ions into bioinert zirconia.
Vacuum. 164, 15-17, 2019. ISSN: 0042-207X.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.02.046>
IF: 2.906
3. Lampé, I., Beke, D. L., Biri, S., Csarnovics, I., Csik, A., Dombrádi, Z. R., **Hajdu, P.**, Hegedűs, V., Rácz, R., Varga, I., Hegedűs, C.: Investigation of silver nanoparticles on titanium surface created by ion implantation technology.
Int. J. Nanomed. 2019 (14), 4709-4721, 2019. ISSN: 1178-2013.
DOI: <https://doi.org/10.2147/IJN.S197782>
IF: 5.115
4. Csarnovics, I., **Hajdu, P.**, Biri, S., Hegedűs, C., Kökényesi, S., Rácz, R., Csik, A.: Preliminary studies of creation of gold nanoparticles on titanium surface towards biomedical applications.
Vacuum. 126, 55-58, 2016. ISSN: 0042-207X.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.01.013>
IF: 1.53





Foreign language conference proceedings (1)

5. Rácz, R., Biri, S., **Hajdu, P.**, Csik, A., Vad, K., Kökényesi, S., Csarnovics, I., Hegedűs, C., Radics, T., Bakó, J., Hegedűs, V., Pálincás, J.: Application of an ECR ion source for ionic functionalization of implant materials on the nanoscale.
In: Proceedings of ECRIS 2014 : the 21st International Workshop on ECR Ion Sources. Ed.: S. Biri, R. Rácz, P. Spädtke, K. Tinschert, R. Lang, J. Mäder, F. Maimone, B. R. Schlei, Russian Academy of Sciences, Moskva, 135-139, 2014. ISBN: 9783954501588

List of other publications

Foreign language scientific articles in international journals (2)

6. Biri, S., Vajda, I., **Hajdu, P.**, Rácz, R., Csik, A., Kormány, Z., Perduk, Z., Kocsis, F., Rajta, I.: The Atomki Accelerator Centre.
Eur. Phys. J. Plus. 136 (8), 1-13, 2021. EISSN: 2190-5444.
IF: 3.911 (2020)
7. Rácz, R., Biri, S., **Hajdu, P.**, Pálincás, J.: Fast camera studies at an electron cyclotron resonance table plasma generator.
Rev. Sci. Instrum. 85 (2), 1-3, 2015. ISSN: 0034-6748.
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4847215>
IF: 1.336

Total IF of journals (all publications): 17,477

Total IF of journals (publications related to the dissertation): 12,23

The Candidate's publication data submitted to the iDEa Tudóster have been validated by DEENK on the basis of the Journal Citation Report (Impact Factor) database.

17 January, 2022

