



1949

**Anyagok felületének funkcionálizálása ionimplantációval és
bevonatolással**

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

Hajdu Péter

Témavezetők:

Dr. Biri Sándor

Dr. Kökényesi Sándor

DEBRECENI EGYETEM

Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács

Fizikai Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2022

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács Fizikai Tudományok Doktori Iskola Szilárdtestfizika és anyagtudomány programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi/műszaki doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Nyilatkozom arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Debrecen, 2022.....

.....

*Hajdu Péter
a jelölt aláírása*

Tanúsítom, hogy Hajdu Péter doktorjelölt 2013-2022 között a fent megnevezett Doktori Iskola Szilárdtestfizika és anyagtudomány programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Nyilatkozom továbbá arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Az értekezés elfogadását javasolom.

Debrecen, 2022.....

.....

*Dr. Biri Sándor
a témavezető aláírása*

.....

*Dr. Kökényesi Sándor
a témavezető aláírása*

Anyagok felületének funkcionalizálása ionimplantációval és bevonatolással

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében

a fizika tudományágban

Írta: Hajdu Péter

létesítménymérnök MSc

Készült a Debreceni Egyetem Fizikai Tudományok Doktori Iskolája

Szilárdtestfizika és anyagtudomány programja keretében

Témavezetők: Dr. Biri Sándor, Dr. Kökényesi Sándor

A doktori szigorlati bizottság:

elnök:	Dr. Kun Ferenc
tagok:	Dr. Daróczi Lajos
	Dr. Lábár János

A doktori szigorlat időpontja: 2020.06.19.

Az értekezés bírálói:

Dr.
Dr.

A bírálóbizottság:

elnök:	Dr.
tagok:	Dr.
	Dr.
	Dr.
	Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 2022.....

Tartalomjegyzék

1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉS	4
2. FELÜLETMÓDOSÍTÁSI ELVEK ÉS ELJÁRÁSOK.....	7
2.1. Fizikai rétegleválasztási módszerek.....	8
2.1.1. Vékonyrétegek kialakulása	9
2.1.2. Párolgatás ellenállásfűtéssel	11
2.1.3. DC-katódporlasztás	13
2.2. Implantálási technikák.....	14
2.2.1. Implantálás ECR ionforrással	15
2.2.2. Implantációs mélység becslése.....	22
2.3. Hőkezelés.....	23
3. ALKALMAZOTT VIZSGÁLATI MÓDSZEREK.....	27
3.1. Másodlagos-semlegesrészcseke tömegspektrométer	27
3.2. Pásztázó elektronmikroszkóp.....	28
3.3. Energia diszperzív röntgen spektroszkóp	29
3.4. Fotoelektron spektroszkóp	30
3.5. Letöréses vizsgálat	31
4. MINTÁK FELÜLETÉNEK MÓDOSÍTÁSA	32
4.1. Minták előkészítése	32
4.1.1. Polírozás.....	32
4.1.2. Titán minták hőkezelése levegőben, atmoszférikus nyomáson	35
4.2. Besugárzókamra	36
4.3. Fluens számláló	38
4.4. Besugárzás	40
4.4.1. ZrO ₂ besugárzása szilícium ionokkal.....	41
4.4.2. Titán besugárzása arany és ezüst ionokkal	44
4.5. Fizikai réteg leválasztás.....	51
4.6. A minták Ar+H₂ gázos hőkezelése	51
4.7. Ultrahangos kezelés	52

5.	<i>KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTELMEZÉSÜK</i>	53
5.1.	ZrO ₂ felületkezelése szilícium ionokkal	53
5.1.1.	SRIM szimuláció	53
5.1.2.	Előzetes besugárzások	54
5.1.3.	Szilícium ionok implantálása ZrO ₂ -ba	55
5.1.4.	Vizsgálatok fizikai módszerekkel	58
5.2.	Titán felületkezelése kombinált módszerrel (arany implantálás és bevonat)	61
5.2.1.	SRIM szimuláció	61
5.2.2.	Arany ionok implantálása titánba	62
5.2.3.	Arany nanorészecskék létrehozása porlasztásos technikával és hőkezeléssel	63
5.2.4.	Vizsgálatok fizikai módszerekkel	64
5.3.	Titán felületkezelése kombinált módszerrel (ezüst implantálás és bevonatképzés)	68
5.3.1.	Különböző méretű és eloszlású ezüst nanorészecskék létrehozása...	68
5.3.2.	Ezüst nanorészecskék stabilizálása titán felületen	77
6.	<i>ÖSSZEFOGLALÁS</i>	85
7.	<i>SUMMARY</i>	89
8.	<i>KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS</i>	93
9.	<i>IRODALOMJEGYZÉK</i>	94

Jelölésjegyzék

Alábbiakban közreadom a dolgozatomban használt műszerek, eljárások, szakkifejezések közismert rövidítéseit és azok magyarázatát. A dolgozaton belül ezeket már újra nem részletezem, a rövidítést használom.

AFM: Atomic Force **M**icroscope (= atomerőmikroszkóp)

ECR ionforrás: Electron Cyclotron Resonance Ion Source (= elektron-ciklotronrezonanciás ionforrás)

ECR+PVD: kifejezés a dolgozatomban ionimplantációnak, majd fizikai gőzfázisú leválasztásnak kitett mintákra értendő

ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis

EDS: Energy Dispersive x-ray Spectroscopy (= energia diszperzív röntgenspektroszkóp)

NI-VA: National Instruments Visual Assistant program

PVD: Physical Vapour Deposition (= fizikai gőzfázisú leválasztás)

SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry (= másodlagos ion tömegspektroszkóp)

SNMS: Secondary Neutral Mass Spectrometry (= másodlagos semleges részecske tömegspektroszkóp)

SEM: Scanning Electron **M**icroscope (= pásztázó elektronmikroszkóp)

SRIM: Stopping and Range of Ions in **M**atter

TEM: Transmission Electron **M**icroscope (= transzmissziós elektronmikroszkóp)

TRIM: Transport of Ions in **M**atter

XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy (= röntgen fotoelektron spektroszkóp)

Fogalmak magyarázata

A kutatási témám interdiszciplináris mivolta miatt a biológiai szakkifejezéseket ebben a részben megmagyarázom, és a dolgozatom szövegében dőlt betűvel írom. A dolgozat ezen része bármikor fellapozható a könnyed olvasás érdekében.

Adhézió: (más néven tapadás) A felületek közötti tapadóképességet nevezzük *adhézió*nak. A kölcsönhatásban részt vevő anyagok kitöltik a határfelületen található pórusokat, egyenetlenségeket. A kapilláris nyomás egyik meghatározó összetevője. A *protéziseket* egyben tartó tényező.

Antibakteriális hatás: Az *antibakterialitás* illetve az *antibakteriális* aktivitás az (fog)orvosi anyagok legfontosabb jellemzője, amely védelmet biztosít a mikroorganizmusok, baktériumok ellen.

Bakteriális: Baktériumok által okozott vagy azokhoz kapcsolódó

Bioaktív: Az anyag biológiai hatást fejt ki a környező szövetekre.

Bioinert: (más néven biológiailag közömbös) Az anyag a szervezettel való találkozásakor nem fejt ki biológiai hatást. A szövet betokozza az *implantátumot* (nem idegenként ismeri fel, csupán körülveszi).

Biokompatibilitás: (más néven biológiai összeférhetőség) A *biokompatibilitás* alatt a biológiai rendszerbe (többnyire emberi szervezetbe) helyezett anyagok zavartalan, összeférhetőségét értjük.

Fogpótlás: *Fogpótlásnak* nevezünk minden olyan fogműt, amely a fogat pótolja.

Funkcionalizálás: Anyagok olyan módosítása, amely egy konkrét cél érdekében valamely tulajdonságát megváltoztatja. Én a munkám során felületi *funkcionalizálást* végeztem.

Hidrofilitás: (hidrofobicitás ellentéte) Olyan fizikai tulajdonság, mely segítségével az anyag felületén könnyedén képződnek hidrogénkötések vízzel.

In vitro: Az *in vitro* („üvegben”) végzett vizsgálat azt jelenti, hogy azt élő szervezeten kívül végzik, és általában izolált szövetekre, szervekre vagy sejtekre terjed ki.

Implantátum (fogászati): Az élő szövetek közé meghatározott céllal beültetett szövetközömbös anyag. A *fogpótlások* lehorgonyzása céljából készített *implantátumokat* elhelyezhetjük a csonthártya alá (subperiostealis), a csontba (intraossealis) vagy a gyökércsatornán keresztül a csontba (transradicularis).

Klinikum: az orvoslás gyakorlati része, klinikai gyakorlat

Letöréses vizsgálat: Nyírási kötési szilárdság vizsgálatára alkalmas mérési módszer. Ennél a vizsgálati módszernél a terhelés nyírási irányban, a ragasztófelülettel párhuzamosan történik.

Osseointegráció: Az a folyamat, amikor a beültetett *implantátum* vagy csontanyag és a befogadó csontszövet között szoros kötés jön létre. A csontszövetek körbeveszik az *implantátumot* vagy beültetett csontanyagot, elősegítve a beépülés folyamatát.

Protézis: A *protézis* valamennyi eltávolított, hiányzó testrészt, szervet vagy szövetet pótló élettelen anyag. Csak a részleges lemezes és teljes lemezes *fogpótlást* nevezik *protézisnek*.

Sejtmembrán: (más néven sejthártya) Ez a kb. 5 nm vastagságú hártya az élő sejtek külső felszínén található meg. Feladata, hogy körülvegye és elkülönítse a sejt belső részét annak külső környezetétől.

Toxikus: Más néven mérgező.

1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉS

Napjainkban az anyagtudomány [1] és a nanotechnológia [2] az egyik legdinamikusabban fejlődő tudományágai a fizikának. Az anyagtudomány modern mérőmódszerek segítségével az anyagok szerkezetével, tulajdonságaival, gyártástechnológiájával foglalkozik. A szerkezeti- és *funkcionális* anyagok meghatározása, kialakítása és vizsgálata az anyagtudomány eszközeivel lehetséges. E tudományterületnek többek között olyan multidiszciplináris kutatási témákkal kell együtt működnie, mint a nanotechnológia. A nanotechnológia fontosságát Richard Feynman vetette fel először az 1950-es évek végén [3]. S bár már akkor látszott, hogy a felvetése helyes, mégis 1981-ben tudott realizálódni a hipotézise, amikor rendelkezésre állt a fizikai vizsgálatokhoz szükséges eszközpark (pásztázó alagútmikroszkóp feltalálása). Ezt az eszközparkot a nanotechnológia szolgálatába lehetett, és lehet a mai napig is állítani. Innentől kezdve a tudomány ezen ága megállíthatatlanul fejlődött, és új utat nyitott a nanoszinten *funkcionalizált* felületek vizsgálatában. A nanotechnológia feladata az anyag nanoszintű tulajdonságainak meghatározása, módosítása illetve nanoszerkezetű eszközök készítése. Olyan anyagi szerkezetekkel foglalkozik, amelyek méretbeli kiterjedése nanométeres nagyságrendbe (szubmikronos tartományba) esik. Számos szerves és szervetlen anyagból lehet ilyen nanoskálájú részecskét előállítani. Fém nanorészecskék képezik az eddig létrehozott nanorészecskék egyik legnagyobb csoportját [4]. Ezek közül az arany [5-10] és az ezüst [11-15] nanorészecskék kutatása a legintenzívebb, mely anyagok használata jól ismert a *klinikumban*. Az arany nanorészecskék *bioinert* tulajdonságuk [16], míg az ezüst nanorészecskék *antibakteriális hatásuk* miatt [12, 17, 18] lehetnek kedvezők biológiai környezetben.

A szilárdtest-felületek szerkezetének és összetételének megváltoztatása – más néven *funkcionalizálása* - egy jól körülhatárolt cél érdekében kulcsfontosságú az anyagok széleskörű, sokoldalú alkalmazásában. *Funkcionalizált* felületekkel

találkozhatunk több területen is az elektronikától a kémián keresztül egészen az orvostudományig.

A doktori értekezésemben összefoglalt kutatómunkámat egy háromoldalú együttműködés keretében végeztem, melynek résztvevői az Eötvös Loránd Kutatási Hálózat (ELKH) Atommagkutató Intézete, a Debreceni Egyetem Fizikai Intézete illetve a Debreceni Egyetem Bioanyagtan és Fogpótlástani nem önálló Tanszéke. Emiatt a dolgozatom eltér a legtöbb hagyományos fizikai témákban írt PhD értekezésektől. A dolgozatom alapjául szolgáló tudományos közlemények megosztott munka eredményei, melyben egyszerre szerepelnek fizikai és biológiai eredmények. A jelen dolgozat csak a fizikai eredményeket rendszerezi, összegzi és mutatja be. A témában megjelent biológiai eredmények egy másik, orvosi PhD értekezésben kerülnek felhasználásra [19].

A dolgozatban leírt kutatásomhoz a fizika területén kifejlesztett eljárás módokat, tudást, know-how-t és számos infrastruktúrális eszközt használtam abból a célból, hogy azokat az orvostudomány szolgálatába állítsam. A fizikai területeken a speciális eljárások alkalmazásában megszerzett tudás lehetővé teszi számunkra, hogy a fizika területén túlmutató módon a fogászat területén újszerű és hasznos eredményeket érjünk el az életminőség közvetlen javításának érdekében. Kutatásaim fő iránya felületek *funkcionalizálása* volt különböző ionok implantálásával és felületen kialakított nanorészecskék előállításával [20-23]. Doktori munkám során a fogorvostudományban alkalmazott *implantátumok*, *fogpótlások* felületét *funkcionalizáltam* különböző ionok implantálásával és bevonatok képzésével.

A fogászatban leggyakrabban titán *implantátumokat* [24, 25], valamint cirkónium-dioxidból (ZrO_2) készült *fogpótlásokat* [26, 27] alkalmaznak. Széleskörű fogászati felhasználásuk kulcsa *biokompatibilitásukban* rejlik. ZrO_2 *fogpótlásokat* leginkább azért alkalmaznak, mivel az emberi foggal összemérhető keménysége illetve a fogéhoz hasonló színe van [28]. A ZrO_2

fogpótlások élettartamának növelése érdekében elengedhetetlenül fontos, hogy megerősítsük ezen kerámia alapú *protézisek* és ragasztóanyagaik közti kötést, növelve a ragasztás szilárdságát [29-31]. Azonban nem csupán a *fogpótlásokkal* szemben támasztott követelmények magasak. Az *implantátumok* anyaga nem lehet mérgező, a környező szöveteket pedig nem irritálhatja, melynek következtében a titán *implantátumok* gyakran kilökődnek. Ezen problémák megoldása valós feladat. Az elvárások teljesítésére különböző felületmódosító eljárásokat dolgoztam ki. ZrO₂ és titán felületét módosítottam hőkezeléssel, ionok felületi implantációjával, fizikai gőzfázisú leválasztással (PVD), majd pedig újabb hőkezeléssel. Az ionok előállítását (Si, Ag, Au) elektron-ciklotronrezonanciás ionforrás (Electron Cyclotron Resonance Ion Source = ECRIS) segítségével végeztem.

Munkámban a különböző energiájú ionok és a kiválasztott hordozók kölcsönhatásával foglalkoztam. A besugárzott ionok illetve a felületre porlasztott réteg nagymértékben növelheti a fogászatban használt titán *implantátumok*, titán-dioxid (TiO₂) felületek *biokompatibilitását*, *bioaktivitását* (sejtnövekedés, *antibakteriális* és gyulladáscsökkentő hatás) [32].

A szakirodalom foglalkozik *biokompatibilis anyagok funkcionalizálásával* [33], azonban nem végeztek szisztematikus kutatást még a következő területeken:

- hogyan hatnak a ragasztóanyag *adhéziójára* ZrO₂-ba implantált szilícium ionok
- miképpen befolyásolják a hőkezelést követően kialakuló nanorészecskék méretét, eloszlását, stabilitását a titánba implantált arany és ezüst ionok és a felületre felvitt arany és ezüst réteg

Disszertációm témája és célja, hogy a fent említett eljárás módokat végrehajtva, olyan felületeket hozzak létre, melyek kedvezően hatnak az *implantátum* minták felületén lévő sejtek életképességére, valamint a *fogpótlások* anyagaként használt ZrO_2 ragaszthatóságára. Az elméleti áttekintést követően a fizikai kísérleteim során alkalmazott technikákat, mérési elrendezéseket mutatom be, kitérve a kísérletek körülményeire. Az elért eredmények tárgyalására az utolsó fejezetben kerül sor.

2. FELÜLETMÓDOSÍTÁSI ELVEK ÉS ELJÁRÁSOK

Annak érdekében, hogy megváltoztassuk az anyagok felületének érdességét vagy összetételét, felületmódosító eljárásokat szokás alkalmazni az elektronikai ipartól kezdve egészen az orvostudományig [34, 35]. Ahhoz, hogy ezeket az alapanyagokat új tulajdonságokkal ruházzuk fel, a felületüket a szokásostól eltérő módon módosítani kell (pl.: ionimplantáció) [36]. Azért, hogy megváltoztassuk egy anyag valamely tulajdonságát egy jól meghatározott cél érdekében (*adhézió, hidrofilitás stb*) *funkcionalizálnunk* kell azt [37]. Orvosi *implantátumok* esetén a felületmódosítás főbb céljaiként az *osseointegrációt* [38] és *antibakteriális hatást* [14, 39] lehet megemlíteni, míg *fogpótlásoknál* a környező felületekhez történő *adhézió* (megkötődés) [40, 41] lehet fontos tulajdonság. Számos kutatócsoport foglalkozik a világon azzal a problémával, hogy hogyan lehetne az emberi szervezetbe beépítendő *implantátum* vagy *fogpótlás* anyagok *bioaktív hatását* megnövelni. Tallósy és társszerzői [14] fotokatalitikus felületeket hoztak létre elektro-spray módszer segítségével annak érdekében, hogy a TiO_2 felületére vitt baktériummal szembeni ellenállóságát megvizsgálják. Hajkova és társszerzői [13] is ezüsttel kezelt TiO_2 felületek fotokatalitikus aktiválásával foglalkoztak. Li és kollégái [11] az ezüsttel bevont titán nanocsövek *antibakteriális hatását* kutatták. Özcan és társszerzői pedig magnetronos porlasztással vittek fel szilícium vékonyréteget titán felületekre annak érdekében, hogy megnöveljék a felület

és a ragasztó tapadási szilárdságát [31]. Többek között ezen kutatócsoportok által motiválva kezdtünk el foglalkozni a fogászati anyagok felületének módosításával. Az Atommagkutató Intézetben és a Debreceni Egyetem Fizikai Tanszékén már évtizedek óta alkalmazott fizikai felületmódosító illetve felületvizsgálati módszereket használtam kutatómunkám során. Ezeknek a módszereknek az alkalmazhatóságát terjesztettem ki a fogászati *implantátumok* és *pótlások* felületmódosításának céljából. A következő alfejezetekben különböző felületmódosító eljárásokat fogok bemutatni.

2.1. Fizikai rétegleválasztási módszerek

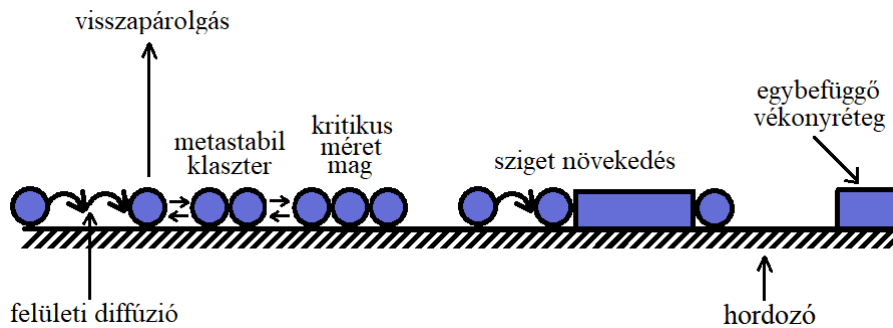
A bevonatképzési eljárásokat a vékonyréteg technológiák közé soroljuk. Az elektronikai technológiák fejlődése vékonyrétegek és bevonatok létrehozását igényelte. Ezek a kutatás fejlesztési tevékenységek mozdították elő az egyre vékonyabbá váló (nanométeres mérettartomány) fizikai rétegleválasztási technikák létrejöttét. Ezen eljárásokat nem csak az elektronikában hanem akár az orvostudományban is alkalmazni lehet [34]. Vékonyrétegépítés során a gondosan megtisztított hordozó felületén vékony, néhány nanométertől egészen néhány 10 mikrométer vastagságig terjedő bevonatot állítanak elő. A vékonyréteg szerepét tekintve lehet *funkcionális* (korróziógátlás, hőszigetelés) illetve lehetnek dekoratív jellegűek (ékszerek, dísz tárgyak).

Az arany és ezüst vékonyrétegek előállítására jól ismert a tudományban és az iparban is. Ezeket a rétegeket létre lehet hozni kémiai- [42] és fizikai rétegleválasztással [43] egyaránt. A kémiai rétegleválasztási technikák (Chemical Vapour Deposition = CVD) közül a leginkább alkalmazott eljárás a galvanizálás [44], a sol-gél technika [45], a kémiai redukció [13], az elektro-spray módszer [14], az atomi réteg leválasztásos módszer [46]; míg a fizikai rétegleválasztási technikák (Physical Vapour Deposition = PVD) közül a molekulásugaras vékonyréteg növesztés [47], a vákuumpárolgatatás [48] és a

porlasztásos technika [20] a leginkább alkalmazott módszer. Én a kutatómunkám során, e két utóbbi technikát alkalmaztam, így a dolgozatomban ezt a két módszert mutatom be.

2.1.1. Vékonyrétegek kialakulása

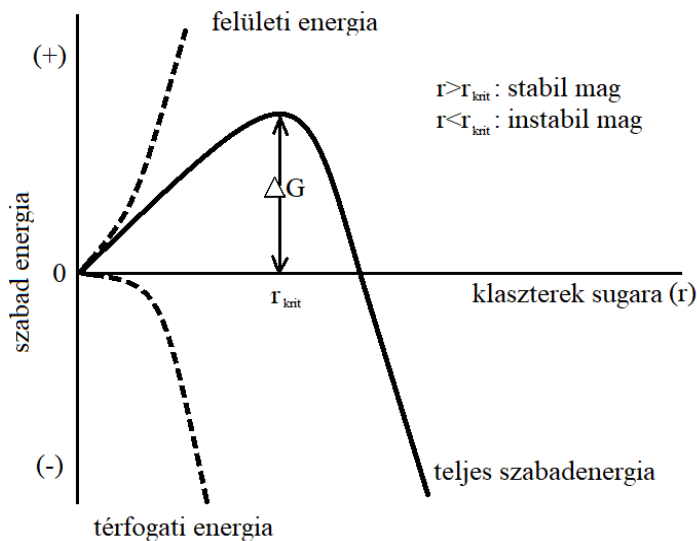
Vékonyrétegek előállításakor gőzfázisból történik a részecskék leválasztása. Ezek a részecskék (adalékatom) a bevonandó hordozó felületére érkeznek, ahol megkötődnek (1. ábra). Ezen adalékatomok visszapárolghatnak vagy felületi diffúzió révén elkezdhetnek mozogni a hordozó felületén. A beérkező atomok a felszínen lévő atomokkal kölcsönhatnak véletlenszerű klasztereket hozva ezzel létre. A folyamatosan beérkező részecskék ezt a folyamatot tovább gyorsítják. Ezek a hordozó felszínén kialakult klaszterek – más néven atomcsoportok – növekedését a szabadenergia minimumra való törekvés szabályozza [49].



1. Ábra: Vékonyrétegek kialakulásának mechanizmusa.

Ez a szabadenergia egy felületi- és egy térfogati energiajárulékból áll, ahogy az a 2. ábrán látható. Ahhoz, hogy a kisméretű metastabil klaszterek stabil magokká alakuljanak, el kell érniük egy kritikus méretet (r_{krit}) [50], ugyanis ekkor növekedésük energetikailag kedvezővé válik. Kisméretű klaszterek esetén a felületen lévő atomok száma a térfogatban lévő atomok számához

képest nagyobb, míg nagyméretű klaszterek esetén ez pont fordítva van. Ezek aránya határozza meg a kritikus méretet.

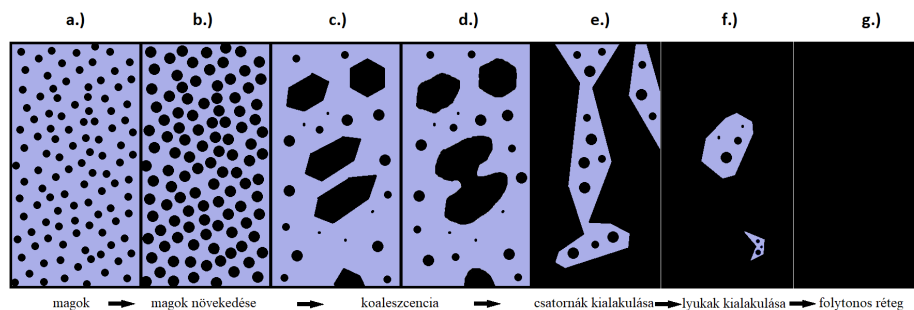


2. Ábra: Szabadenergia a klaszter méretének függvényében [50].

Elemi fontosságú megismerni a vékonyréteg építés során végbemenő alapvető folyamatokat, hiszen ezek ismerete szükséges ahhoz, hogy reprodukálható vékonyrétegeket lehessen előállítani [51, 52].

Azoknak a klasztereknek, amelyek elérik a kritikus méretet, csökkenni kezd a szabadenergiája [50]. Így - az 1964-ben Pashley által megfigyelt mechanizmusok szerint [48] - a klaszterekhez (3/a ábra) közeledő adatomok már be tudják fogadni, megvalósítva ezzel a mag fokozatos növekedését (3/b ábra). Amikor ezeknek a magoknak kellően megnő a mérete és a sűrűsége a felületen, az egymáshoz közel lévő magok összenőnek, így alkotva egy nagyobb szigetet (3/c ábra). Ha az így kialakult szigetek is kellően közel kerülnek egymáshoz, híd képződik a két sziget között, melyet koaleszcenciának nevezünk (3/d ábra). A koaleszcencia során kialakult híd is folyamatosan feltöltődik, melynek következtében a két sziget eggyé válik. Így

a felporlasztott vékonyréteg anyaga folyamatosan fedi be a hordozót. A kialakult szabad felületek területe egyre csökken (3/e ábra) egészen addig, míg ki nem alakul az egybefüggő vékonyréteg (3/g ábra).



3. Ábra. Vékonyréteg kialakulásának folyamata.

2.1.2. Párolgatás ellenállásfűtéssel

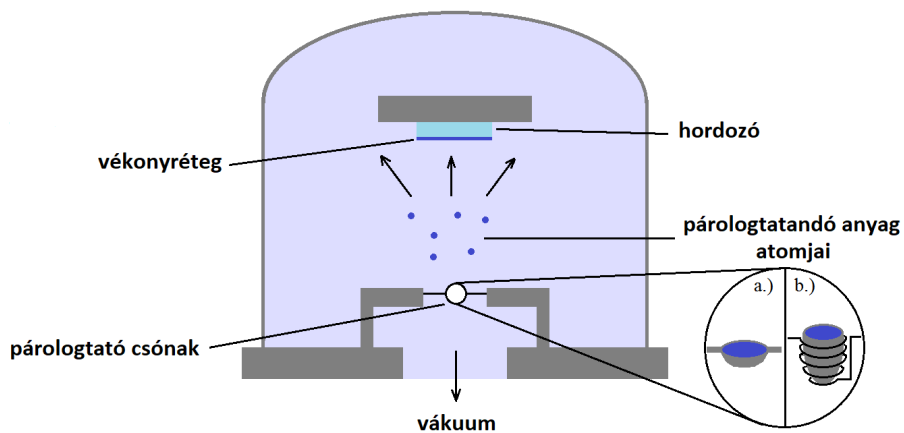
Nulla kelvintől különböző hőmérsékleten minden anyag párolog, aminek következtében fázisátalakulás történik (szilárból folyadék- majd gázfázis). Azonban tud úgy is kilépni atom a gáztérbe, hogy közben nem válik olvadékká (szublimáció). Melegítéssel ezek a fázisátalakulással járó folyamatok felgyorsíthatók. Az olvadáspont 2/3-ánál a szublimáció már jelentős.

A párologtató kamrában előfeltétel, hogy légritkított tér legyen (jellemzően 10^{-3} mbar-tól kisebb nyomás) azért, hogy a párologó részecskék ütközés nélküli átlagos szabadúthossza minél nagyobb legyen, így kevésbé vagy egyáltalán nem ütköznek a légritkított környezetben lévő maradékgáz részecskéivel.

Az az anyag, amely magas hőmérsékleten alacsony gőznyomással rendelkezik (W, Ta, Mo), alkalmas arra, hogy párologtató csónak (4/a ábra) készüljön belőle. Ellenállásfűtéssel történő párologtatás során a párologtatni kívánt anyagot behelyezik ebbe a magas olvadáspontú párologtató csónakba [53], melyre néhány V feszültség mellett több száz A áramerősségű áramot kapcsolnak. Ennek következtében a csónak és vele együtt a párologtatni kívánt

anyag is felmelegszik. A csónak fölé helyezett bevonni kívánt anyag felületére párolog a vékonyréteg anyaga. A keletkező vékonyréteg vastagsága a párologtatás időtartamával és a hordozó-forrás távolságával szabályozható. A párologtatás során a kilépő atomok, molekulák szögeloszlása nagymértékben függ a párologtató forrás geometriájától. Ennek következtében a kialakuló réteg vastagsága akár néhány centiméteres távolságon belül is jelentősen eltérhet. Annak érdekében, hogy a réteg minél egyenletesebb legyen, a mintatartó két egymással szöget bezáró tengely mentén forog, így kiküszöböli a párolgás anizotrópiájából adódó korlátosságot.

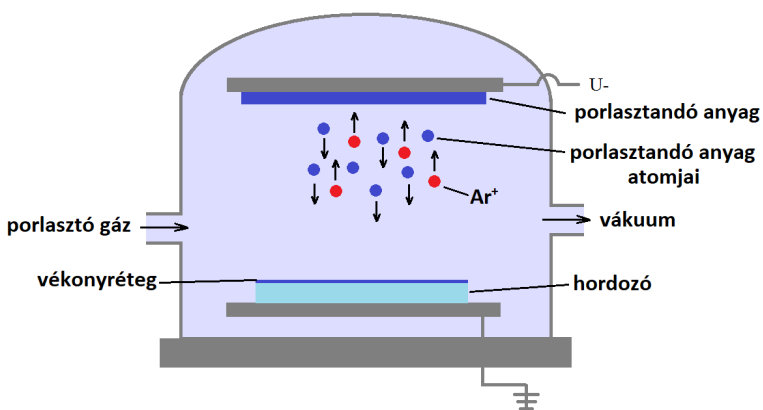
Az elkészült réteg kis mennyiségben ugyan, de mindig tartalmazza a csónak anyagát. Ezt elkerülendő, indirekt fűtést (4/b ábra) szokás alkalmazni. Így a folyamat során a párologtatni kívánt anyagot kerámia tégelybe helyezik, mely köré fűtőspirált tekernek. Ilyen elven működik a 2.2.1.2.a fejezetben bemutatott kemencetechnika is.



4. Ábra: Ellenállásfűtéssel történő párologtatás direkt (a.) és indirekt (b.) módjainak sematikus ábrája.

2.1.3. DC-katódporlasztás

A DC-katódporlasztás olyan vékonyrétegek előállítására alkalmas módszer, melyben a vékonyréteg forrása egy ionbombázásnak kitett céltárgy. Az 5. ábrán a porlasztó berendezés sematikus ábrája látható. Munkagázként nemesgázt (jellemzően Ar) alkalmaznak. Az ionbombázáshoz szükséges ionokat általában egyenáramú gázkisülésből nyerik [54-56]. A porlasztó berendezésben lévő két elektróda között (anód, katód) ionizált gáz (plazma) keletkezik. A légritkított térben lévő forrás (porlasztandó anyag) negatív potenciálú. A hordozó és a porlasztandó anyag közötti potenciál különbség hatására (100V-9kV) a gáztérben lévő negatív töltésű elektronok felgyorsulnak és ütköznek az argon plazma semleges atomjaival, ionizálva azokat. Az így létrejövő pozitív Ar ionok az erőtér hatására a porlasztani kívánt anyagba csapódnak.



5. Ábra: DC-katódporlasztás elvi ábrája.

A becsapódó Ar ionok a legfelső néhány atomrétegben több ütközést élnek meg, melynek révén leadják az energiájukat. Amennyiben a céltárgy atomjainak energiája eléri a kilépési munka nagyságát, az atom elhagyja a felületet. A felületről ~99%-ban semleges atomok lépnek ki, azonban kisebb arányban (~1%) előfordulnak még ionok, összekapcsolódott atomok

(klaszterek), fotonok, röntgenfotonok és szekunder elektronok. A felületből kilépő szekunder elektronok tovább ionizálják az argon ionokat önfenntartóvá téve a folyamatot. Az argon ionok az $U=0$ potenciálú hordozó felé gyorsulnak. A céltárgytól 7-8 centiméterre helyezük el a bevonni kívánt hordozót. Körülbelül 10^{-3} mbar nyomású – jellemzően - argon gázt eresztünk be a kamrába. Porlasztás esetén a kiporlasztott atomok kinetikus energiája néhány eV.

2.2. Implantálási technikák

Az ionimplantáció olyan felületmódosító eljárás, mely során a lövedék ionok beágyazódnak egy adott hordozó felületébe [57-59]. Ezt az eljárást leggyakrabban a félvezető eszközök gyártásában, fémek felületkezelésénél, anyagtudományi kutatásokban illetve az orvostudományban alkalmazzák. Kis energiáknál az ionimplantáció és a porlasztás egymástól elválaszthatatlan folyamat. Az ionok a céltárgy felületébe jutva lefékeződnek. Az ütközések révén a céltárgy atomjai elmozdulnak a helyükről. Amennyiben ez az elmozdulás illetve az ebből fakadó többi atom másodlagos (kaszád) ütközése elegendően nagy energiájú, a céltárgy atomjai a felületből kilépve porlódhatnak. A lövedék ionok pedig energiájuknak megfelelően különböző mélységekben implantálódnak. Ez az energia függ az ion töltésállapotától és a kionófeszültségtől. Amennyiben az ionforrás és a kionó elektróda után analizálómágnes is található, az előállított ionnyaláb spektroszkópiai tisztaságú is lehet.

a.) Implantálás fémekbe

Az ionimplantáció a fémek tulajdonságainak jelentős részét megváltoztatja. A fémek kristályszerkezete megváltozik a besugárzás hatására, melynek következtében intersticiós helyekre kerülnek be az besugárzott ionok, így

rácshibákat hozva létre [60]. A keletkező rácshibák száma monoton növekszik a fluenssel. Mivel az anyagban az adalékolás (dopolás) hatására koncentráció gradienst alakítunk ki, a rácshibák segítségével anyagtranszport folyamat (diffúzió) indul meg.

b.) Implantálás dielektrikumokba

A fémekhez hasonlóan, a dielektrikumok (szigetelők) szerkezetét is hatékonyan lehet módosítani ionimplantálás segítségével annak ellenére, hogy a dielektrikumok implantálásának alkalmazása kevésbé elterjedt. A besugárzás hatására észlelt változások meglehetősen eltérőek attól függően, hogy milyen szigetelőről van szó. Mivel az ionnyalámban töltött részecskék találhatók, a dielektrikumok pedig a beérkező töltött ionokat nem tudják elvezetni, egy idő után többlettöltések halmozódhatnak fel a felületen [60]. Így a beeső részecskék előzőleg SRIM-mel kiszámolt mélységi eloszlása nem lesz pontos. A felhalmozódó töltés extrém esetben akár vissza is fordíthatja az ionnyalábot. Ezt megelőzendő, gondoskodni kell a felgyülemlt töltések elvezetéséről. A problémával és annak megoldásával részletesebben foglalkozom az 4.4.1.b fejezetben.

2.2.1. Implantálás ECR ionforrással

ECR ionforrások által biztosított ionnyalábokkal végzett felület módosítás nagy potenciállal bír. ECR ionforrásokkal különféle anyagokból létrehozhatók ionnyalábok a legkülönfélébb technikák segítségével. Akár nehézfémekből is elő lehet állítani ionnyalábokat [61-64]. A világ minden táján számos kutatás folyik nehézionok előállításának vonatkozásában. A francia GANIL intézetben kemencetechnikával jellemzően Ni, Pd, Ca, Fe ionnyalábokat állítanak elő [65, 66], míg porlasztásos technikával Ta, U nyalábokat [67]. A német GSI-ban is sikeresen alkalmazzák a kemencetechnikát magfizikai kutatások céljából [68,

69]. Más kutatócsoportok pedig azért dolgoznak, hogy a fizika területén megszerzett tudást az életminőség közvetlen javítására fordítsák: japán [70, 71] illetve német [72, 73] kutatók sugárterápiás céllal használják az ECR ionforrásokat. Az ECR ionforrásokat leggyakrabban nagyenergiájú gyorsítók első elemeként, injektorként alkalmazzák [74]. Az ECR Laboratórium munkatársai azonban egy különálló berendezésként használják az Atommagkutató Intézetben található ECR ionforrást, mely segítségével alkalmuk nyílik kisenergiás plazmafizikai-, atomfizikai kutatások elvégzésére. Én azonban még ehhez képest is még szokatlanabb módon, implanterként alkalmaztam az ionforrást a felületfizikai kutatásaim számára. Tudomásom szerint egyedül a mi kutatócsoportunk végez fogászati kutatásokat ECR ionforrás segítségével. Az ECR ionforrások sokféle anyagból képesek széles spektrumban kis és közepes intenzitással ionnyalábot előállítani. Szilárd anyagokból előállított ionnyalábok esetén a tipikus fluens néhány 10 óra besugárzási idő után 10^{16} - 10^{17} ion/cm² [75].

2.2.1.1. ECR ionforrások működési elve és felépítése

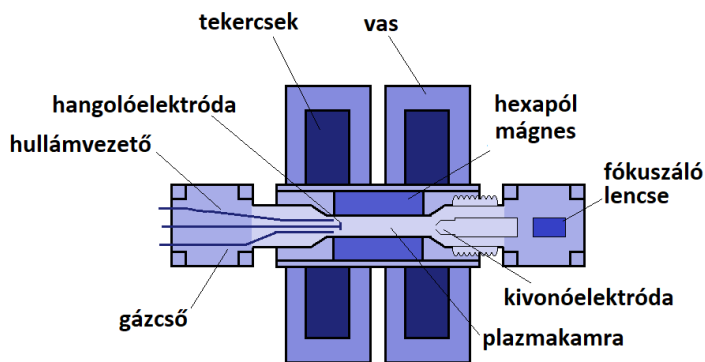
Működési elv

Az Atomkiban található ECR ionforrás sematikus ábrája a 6. ábrán látható. A plazmakamrába becsatolt mikrohullám energiát tud átadni a vákuumtérben lévő elektronoknak [76]. Az így létrehozott nagyenergiájú elektronok a plazmakamrába bejuttatott atomokból ionizáció révén elektronokat fosztanak le. Így a plazmakamra belsejében kialakul a speciális feltételeket kielégítő ionizált gázelegy: a plazma, melyben atomok, molekulák és azok ionjai valamint elektronok egyaránt megtalálhatók. A plazma kvázineutrális. Az elektromágneses tekercsek és az állandómágnes hexapól által kialakított mágneses térben az elektronok a mágneses indukcióvonalak mentén spirál alakú pályán mozognak. Amennyiben a plazmakamrában lévő elektronok

körüljárás frekvenciája megegyezik a becsatolt mikrohullám frekvenciájával (egy zárt ekvimagnetikus felületen, melynek neve rezonáns felület) létrejön az elektron-ciklotronrezonancia (ECR). Az ECR ionforrások alapegyenlete tehát:

$$f = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{e}{m} \cdot B \quad (1)$$

ahol f a frekvencia (ATOMKI ECR ionforrás esetén 14,3 GHz), e az elektron töltése ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C), m az elektron tömege ($9,109 \cdot 10^{-31}$ kg), B pedig a rezonáns mágnesestér erőssége (ATOMKI ECR ionforrás esetén $\sim 0,5$ T).



6. Ábra: Az ECR ionforrás sematikus ábrája.

Felépítés

Gázadagoló rendszer

A plazmakamrába a plazma fenntartásához szükséges munkagázt (amennyiben az alapanyag gáz) valamint szilárd anyagok esetében valamilyen segédgázt a gázadagoló rendszeren keresztül juttatunk be. Szilárd anyagokból történő ionnyaláb előállításakor érdemes olyan segédgázt választani, melynek tömegszáma eltér a fő komponens (esetemben: Ag, Au) tömegszámától. Ugyanis így elkerülhető ezen atomok töltésállapotainak a tömeg/töltés-intenzitás spektrumon történő átlapolása, mivel az esetleges átfedések megnehezítik a spektrum pontos kiértékelését. Tipikus segédgáz H, He, O, Ar volt a besugárzásaim során.

Mágneses csapda

A mágneses csapda az összetett mágnesestér (radiális és axiális) két egymástól függetlenül előállított tér szuperpozíciójából alakul ki: hexapól állandómágnes és mágneses tekercsek által (lásd 6. ábra). A kialakuló B-minimum mágneses tér egymásba záródó ellipszoidhoz hasonló ekvimagnetikus felületekből áll. Amennyiben egy töltött részecske elindul a plazmakamra falának irányába, egyre növekvő mágneses teret érez, ami a plazmakamra középpontja felé téríti vissza. Ezen csapdában az ionok életideje megnő, így az elektronok az ionokkal többszörösen ütközve az ionok nagy ionizáltsági fokra tesznek szert. Az Atomkiban található ECR ionforrás esetén a rezonáns tér (lásd 1. egyenlet) $\sim 0,5$ T, a mágnesestér maximális értékei pedig tipikusan ezen érték kétszerese mind a tekercsek, mind a hexapól mágnes esetén. Az axiális csapdázásért felelős mágneses tekercsek állandó vízűtéssel rendelkeznek.

A mágneses térnek kettős szerepe van:

- plazma összetartása (mágneses plazmacsapda)
- elektron-ciklotronrezonanciához szükséges rezonáns tér megteremtése

Mikrohullámú rendszer

Az elektronok gerjesztéséhez szükséges elektromágneses sugárzás előállítását mikrohullámú rendszer végzi, melynek fő rendszerlemei: jelgenerátor, mikrohullámú erősítő, passzív elemek (cirkulátor, iránycsatoló, csillapító), szigetelő ablak, vákuum-ablak, csőtápvonal. Az ATOMKI ECR ionforrás esetén a mikrohullám frekvenciája 14,3 GHz. A besugárzásaim során alkalmazott mikrohullámú teljesítmény 50-500W között volt.

Kivonó rendszer

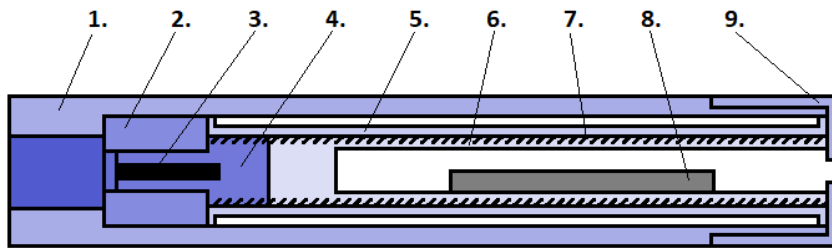
Az ionnyaláb a plazmából a kilépőréseken keresztül vonható ki. Az ATOMKI ECR ionforrás 10-20 kV feszültségen van, míg a kivonóelektróda nulla potenciálon. A nyaláb fókuszálása elektrosztatikus lencserendszer segítségével történik.

2.2.1.2. Plazma és nyaláb előállítása szilárd anyagokból

Akár van gyorsító az ionforrás után [77], akár nincs [78], ahhoz, hogy szilárd anyagokból ionnyalábot állítsunk elő, speciális technikák alkalmazása szükséges. Ezek közül én kétféle ionnyaláb előállítási technikát alkalmaztam az ionforrásban: a.) kemencetechnika [79], b.) porlasztásos technika [58]. Megemlíthető még az úgynevezett molekuláris szublimációs technika (MIVOC) [80], ezt azonban én a kutatómunkám során nem alkalmaztam.

a.) Kemencetechnika

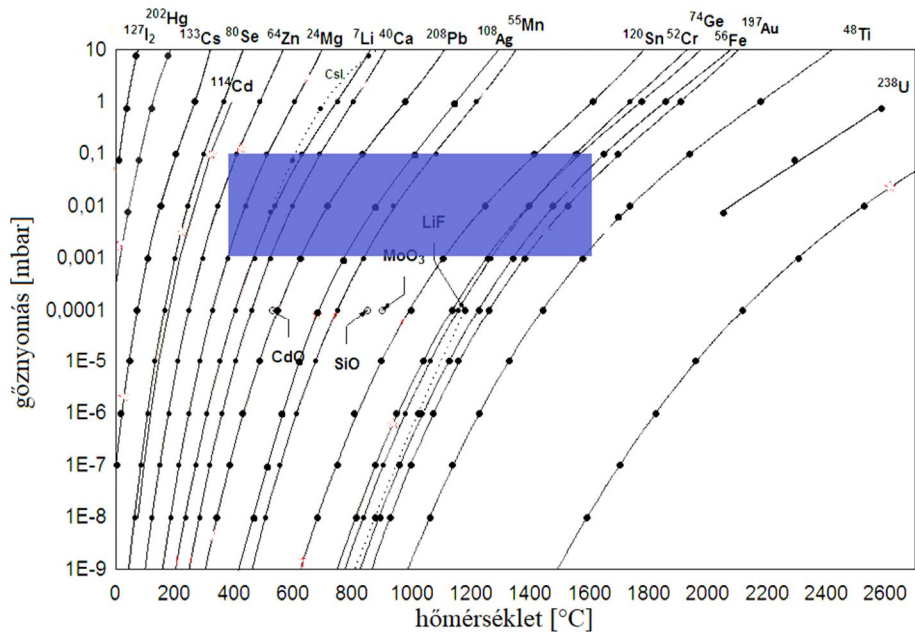
Szilárd halmazállapotú anyagokból plazmát, majd azt követően ionnyalábot előállítani nagy kihívás. Ionforrásokban már régóta alkalmaznak nehézionok előállításánál kemencetechnikát [81]. Azért választottam ezt a fűtőszálas kemencetechnikát, mivel a párologtatni kívánt fémes anyagok széles spektrumát lehet alkalmazni ilyen típusú mikrokemencékben [82]. Mivel a fűtőszálas technika indirekt párologtatási technika, így a párologtatandó anyagot jellemzően Al_2O_3 kerámiába helyezik, mely körül egy fűtőspirál található (7. ábra).



1. Ta kemencetest
2. Al_2O_3 cylinder
3. W rúd
4. molibdénből készült fűtőspiráltartó
5. Al_2O_3 távtartó
6. Al_2O_3 olvasztótégely
7. W fűtőspirál
8. párologtatandó anyag
9. SS kemence zárófedél

7. Ábra. Az ECR ionforrásban használt mikrokemence rendszer elemei.

A párologtatandó anyag felhevítése ennek a fűtőspirálnak a segítségével történik. Az általam használt esetekben a kemence hőmérséklete 600-1100°C volt. A besugárzások során a mikrokemence nem a nyalábcsatorna tengelyén helyezkedett el. A kemence nyílásának pozíciója változtatható, mely esetben 6-8 cm-re volt a rezonáns felülettől. A kemencét alkotó anyagok különbözőek (Mo, W, Ta, Al_2O_3 , rozsdamentes acél) voltak, ezek hőkapacitása más és más. Ezért arra törekedtem a felfűtés során, hogy a kemence tengely mentén a hőmérséklet eloszlása a lehető legegyszerűsebb legyen. A kemencében lévő anyagok hőeloszlásának egyenletesebbé tételére a későbbiekben térek ki. Az ECR ionforrásokban alkalmazott kemencetechnika alkalmazhatóságának gőznyomásbeli- és hőmérsékleti korlátait a 8. ábra mutatja be. Az ábrán látható kék terület az a nyomástartomány, amelyben fém nyalábok előállításánál az ECR ionforrás stabilan működik.

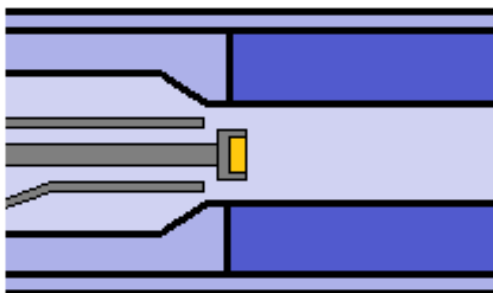


8. Ábra. Fémes elemek gőznyomása a hőmérséklet függvényében.

b.) Porlasztásos technika

Fém ionok előállítására a porlasztásos technika alkalmazásával egy régóta használatos módszer az ECR ionforrások körében [83]. A plazmakamrába beeresztett munkagáz (vagy segédgáz) ionjai bombázni kezdik a negatív potenciálra (1-2 kV) emelt porlasztóelektrodában lévő céltárgyat. Ezzel a porlasztóelektroda gyakorlatilag egy részecskeforrássá válik. Ez a porlasztóelektroda az ATOMKI ECR ionforrás plazmakamrájában a kamra tengelyében van, pozíciója a plazmához képest változtatható. Az elektroda sematikus rajzát a 9. ábra szemlélteti. A porlasztóelektroda anyaga általában alumínium, mivel az alumínium nagyon nehezen porlasztható és jó hővezető. A céltárgy anyagát a plazma pozitív ionjai porlasztják. Adott porlasztási sebesség biztosításához megfelelő plazmasűrűsége van szükség. A porlasztás hatására a céltárgyból kilépő semleges fématomok bekerülnek a plazmába, ahol ütközések révén ionizálódnak. Az így létrejött pozitív ionokat már ki lehet

vonni nyaláb formájában. Az ionok maximálisan elérhető intenzitásai jelentősen függenek a porlasztási hozamtól. Munkám során a kemencetechnika mellett, ezt a porlasztásos módszert is alkalmaztam.



9. Ábra. A porlasztás során a hangolóelektroda helyére a porlasztóelektroda került.

2.2.2. Implantációs mélység becslése

'Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM)' egy Monte-Carlo szimulációs módszerre épülő [84] számítógépes program-csomag, amely szimulálja az ionok kölcsönhatását az anyaggal. A SRIM-et James F. Ziegler és Jochen P. Biersack fejlesztette ki [85]. Ezt a programot a besugárzások előtt arra használtam, hogy megbecsüljem a besugározni kívánt egyes ionok (Si, Ag, Au), ionkomponensek implantációs mélységét, mélységi eloszlását. A SRIM program magját a Transport of Ions in Matter (TRIM) elnevezésű program alkotja. Ez a program széles körben alkalmazott az anyagtudományban. Bemeneti paraméterként az ion fajtáját, annak energiáját (10 eV-2 GeV tartományban), valamint mono- vagy multiréteg anyagát, vastagságát szükséges megadni. Kimenatként ábrázolja az ionok háromdimenziós eloszlását a szilárd anyagban, illetve felsorolja azok különböző paramétereit, mint például: penetrációs mélység, vakancia koncentráció stb. A program beépített, alapértelmezett paraméterekkel rendelkezik a periódusos rendszer

minden elemére. A kialakuló végállapotot sok egymással párhuzamosan zajló folyamat határozza meg. Ahhoz, hogy meg tudjam becsülni a végállapotot, a különböző reakciókhoz tartozó hatáskeresztmetszeteket ismerni kell. Ezeket a SRIM szimuláció egy adatbázisból veszi.

2.3. Hőkezelés

A felületmódosító eljárások során a *funkcionalizálendő* titán céltárgyakat a besugárzások előtt hőkezelttem. Az ionimplantálást és bevonatolást követően újbóli hőkezelést alkalmaztam. Ezen titán minták hőkezelése meghatározott ideig kontrollált környezetben (500°C felett, 1 perc, argon atmoszférán) történt. A *funkcionalizálás* folyamán a hőkezelést kettős céllal alkalmaztam: nanorészecskék kialakítása és oxidrétegnövesztés.

a.) Nanorészecskék kialakítása

Amint majd a későbbiekben látni fogjuk, a dolgozatomban leírt kutatásom során a minták felületén nanorészecskéket hoztam létre (tipikus nanorészecske méret: 10-500 nm; lefedettség mértéke: ~20%).

Már az 1960-as években megfigyelték, hogy amennyiben arany vékonyréteget hőkezeltünk magas hőmérsékleten (450°C), az egybefüggő vékonyréteg felszakadozik és nanorészecskék keletkeznek a hordozó felületén [86]. Az idő előrehaladtával egyre alaposabb munkák jelentek meg ezen a kutatási területen. Ezek a kutatások azt vizsgálták, hogyan alakulnak ki a nanorészecskék az adott hordozón [87]. Kutatómunkám többek között erre a területre is fókuszál.

A nanorészecskék kialakulásának döntően három szakasza van [88, 89]. Két szemcsehatár találkozásánál a szemcsehatár és szabad felület felületi energiái nem egyenlők, befűződés jönnek létre a szabad felület és a szemcsehatár találkozásánál [90, 91]. Ez a szemcsehatár mentén, a vékonyrétegben a hordozó felületéig leérő csatornák megjelenését eredményezi. Ennek a jelenségnek a hátterében határ menti diffúziós folyamatok állnak.

A nanorészecskék kialakulásának első szakaszában a magas hőmérséklet (a diffúziós folyamatok elősegítése révén) befűződések sorozatát eredményezi. Ennek következtében a vékonyrétegben a fenti csatornákból üregek keletkeznek. A rendszer a fém és a hordozó szabad felületének illetve a hordozó/fém határfelület energiáinak minimalizálására törekszik, ezért anyagtranszport indul meg a felületen, melynek következtében a kialakult üregek átmérője nőni kezd.

A második szakaszban a vékonyréteg a felszakadozás során szabálytalan formákat hoz létre, mely során az üregek növekednek a következő képlet szerint [92]:

$$\sqrt{r^5} = \sqrt{r_0^5} + \frac{5\sqrt{\pi}B}{2\sqrt{d^3}} t \quad (2)$$

ahol r a felületen képződött üreg-szigetek sugara, r_0 a kezdeti sugár, d az átlagos egybefüggő porlasztott vékonyréteg vastagsága, t az idő, B pedig:

$$B = n_0 \omega^2 \frac{\gamma}{kT} D_{felületi} \quad (3)$$

ahol n_0 a felületegységre jutó atomok száma ($\sqrt[3]{\omega^{-2}}$), ω a felporlasztott réteg atomi térfogata, γ a felporlasztott réteg felületi energiája, k a Boltzman állandó, T a hőmérséklet, $D_{felületi}$ pedig a fém felületi diffúziós együtthatója (a diffúziós folyamatok a szabad fém felületeken zajlanak).

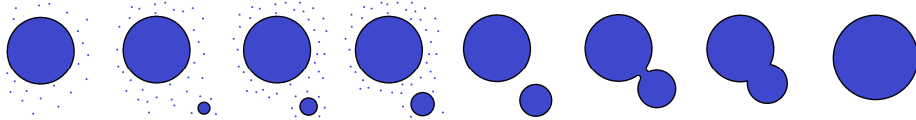
Az utolsó (harmadik) szakaszban az üregek összenőnek egymással, megszűnik a réteg folytonossága, és a szabálytalan alakú részecskék alakja folyamatosan a nanorészecskék egyensúlyi alakját veszi fel (félgömb forma). Ebben a harmadik szakaszban a felületi diffúziós áramok a szigetek széléről a szigetek közepe felé folynak, és csökkentik a szigetek sugarát [89], melyből az alábbi egyenlet kapható:

$$S = S_0 - K\tau^\beta \quad (4)$$

ahol $S = \pi \frac{R_i^2}{d^2}$ (S a szigetek által elfoglalt dimenziótlan terület, R_i a szigetek pillanatnyi sugara, d a felporlasztott vékonyréteg vastagsága), $S_0 = \pi \frac{R_{i0}^2}{d^2}$ (S_0 a kezdeti szigetek által elfoglalt dimenziótlan terület, R_{i0} a kezdeti szigetek sugara), $\tau = \frac{Bt}{d^4}$, t a hőmérséklet, K és β a kontaktszögtől (θ) függő kinetikai paraméterek: ha a $\theta = \frac{\pi}{2}$, akkor $K = 4$ és $\beta = 1$.

A vékonyrétegben a szemcseméret általában közel a rétegvastagsággal egyezik meg. Az egybefüggő vékonyréteg felszakadozása után (a még szabálytalan alakú) szigetek mérete arányos a szemcsemérettel és így rétegvastagsággal.

A harmadik szakaszban már csak a szemcsehatárok mentén történik a befűződés és később (a harmadik szakaszban) főleg csak a szigetek alakja változik, a méret viszont alig. Vékonyrétegből történő nanorészecskék kialakítására általában a leginkább alkalmas hőmérsékleti tartomány 300-500°C, mivel ebben a tartományban a legmeghatározóbb a felületi diffúzió. A kialakult nanorészecskék rendeződéséért felelős mechanizmus az Ostwald-érés [93, 94]. Ez egy termodinamikailag vezérelt folyamat. Sok kis szemcse egy nagy szemcsévé áll össze (10. ábra). Ezen nagy görbületű kisméretű szemcsék felett a gőznyomás sokkal alacsonyabb, mint a kis görbületű nagyméretű szemcsék felett. Ennek következtében a kisebb szemcsék felületi energiája nagyobb, ezért arra törekszenek, hogy több szemcse álljon össze egy nagyobb szemcsévé. Így a megnőtt klaszter egy alacsonyabb energiaállapotba kerül.



10. Ábra. Ostwald-érés folyamata.

b.) Oxidrétegnövesztés

Különböző módszerekkel ezüst és arany nanorétegeket vittem fel titán hordozóra, és azokat hőkezelve nanorészecskéket hoztam létre titán felületen az előző fejezetben leírtak szerint. Számos tanulmányban bemutatták, hogy a titán-dioxid réteg kialakulása javítja a titán *biokompatibilitását* [95-97]. Ezért fontosnak tartottam – bármilyen *funkcionalizálás* előtt - az oxidrétegnövesztést hőkezelés segítségével. A felületen létrejövő oxidáció egy heterogén reakció, mely folyamatnak a sebessége függ a környező levegő oxigén tartalmától. Az új fázis kialakulását a csírák kialakulásának és növekedésének sebessége határozza meg. Egymást követő folyamatokról lévén szó, a leglassabb (leginkább gátolt) mechanizmus határozza meg a folyamat sebességét. Szobahőmérsékleten normálállapotú levegőben az oxidrétegnövekedés általában igen lassú folyamat, azonban a hőmérséklet növelésével ez a folyamat gyorsítható. Minél magasabb az adott fémmel közölt hőmérséklet, annál vastagabb oxidréteg fog rajta kialakulni. Az általam végzett felületmódosítások során ~100-150 nm oxidréteget állítottam elő.

3. ALKALMAZOTT VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

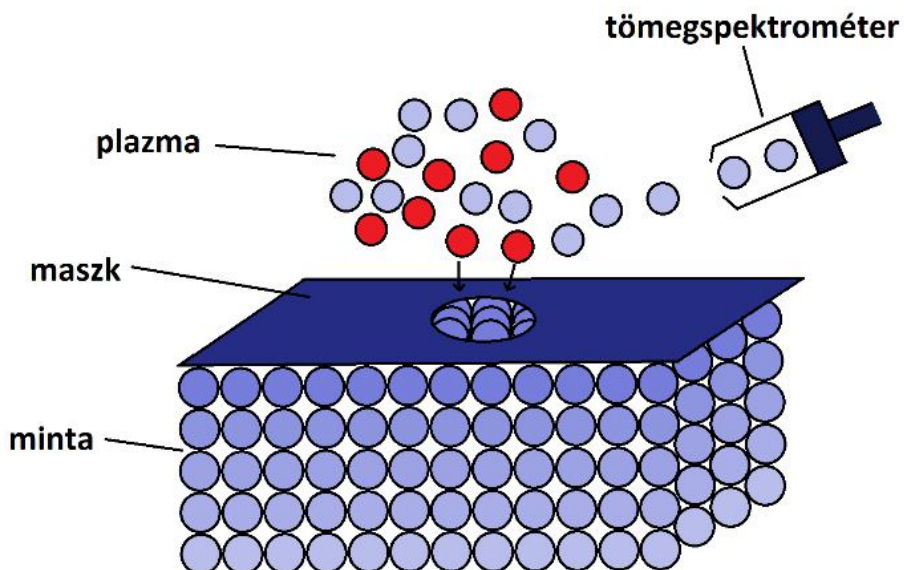
Nanoskálán történő módosítások esetén - mint például az ionimplantáció vagy nanoszemcsék létrehozása - olyan alkalmazott vizsgálati módszerek használata szükséges, melyekkel ezeket a nanomérettartományba eső szemcséket detektálni lehet. Az ilyen mérőberendezések használata során a minták mérete nem haladhatja meg a néhány cm^2 -t, és felületi érdekessége nanométeres tartományba kell, hogy essen. Az Atommagkutató Intézet, a Debreceni Egyetem Szilárdtestfizika Tanszéke és a Kísérleti Fizika Tanszék ideális helynek bizonyultak számomra a kutatásaim elvégzésére, mivel ezeken a helyeken rendelkezésemre állt a megfelelő műszerpark.

3.1. Másodlagos-semlegesrészecske tömegspektrométer

A másodlagos-semlegesrészecske tömegspektrométer (Secondary Neutral Mass Spectrometry = SNMS) egy speciális vékonyréteg vizsgálati módszer, amelyet anyagok mélységi profil elemzésére alkalmaznak (kvantitatív analízis). A vizsgálat során a plazmakamrában lévő nemesgáz plazma ionjai (Ar, Ne, Kr, Xe) bombázzák a vizsgálni kívánt felületet, melynek hatására a hordozó felületéből kiporladnak ionok, semleges atomok, molekulák. A kiporlasztott részecskék 99%-a semleges atom. Másodlagos-ion tömegspektrométer (Secondary Ion Mass Spectrometry = SIMS) esetén a kilépő ionokat, míg SNMS-nél a semleges atomokat vizsgáljuk. SNMS vizsgálatok esetén ezeket a semleges atomokat még utólag ionizálni kell (posztionizáció). Az utólagos ionizációt többféleképpen is el lehet végezni: plazma, elektronnyaláb vagy lézer segítségével. Az SNMS elvi működését a 11. ábra szemlélteti.

A módszer a felületen illetve mélyebb rétegekben lévő elemek koncentrációját nagy érzékenységgel (detektálási határ: 1 ppm) képes meghatározni. A mélységi feloldást befolyásolhatja többek között a felületi érdekesség, ezért kritikus a vizsgálni kívánt minta felületének megfelelő polírozása. Az általam

használt SNMS berendezés egy SPECS Gmbh INA-X típusú berendezés volt, melyben az utólagos ionizációt nemesgáz plazma segíti. Mivel az SNMS által szolgáltatott jel statisztikus eloszlásának a lecsengése exponenciális függvénnyel illeszthető, így a dolgozatban szereplő rétegek tényleges vastagságát úgy határoztam meg, hogy ezen görbék maximumainak vettem az e-ad részét.



11. Ábra. Az SNMS sematikus ábrája.

3.2. Pásztázó elektronmikroszkóp

Hitachi S-4300 CFE típusú elektronmikroszkópot használtam. A pásztázó elektronmikroszkópia (Scanning Electron Microscope = SEM) egy olyan anyagvizsgálati módszer, amely során egy jól fókuszált elektronnalábbal végigpásztázzuk a vákuumtérben lévő minta felületét, majd az abból kilépő jellel (pl.: szekunderelektronok, visszaszórt elektronok stb.) valós időben moduláljuk a katódsugárcső fényintenzitását, így képezve le a minta felszínét. Az alkalmazott gyorsítófeszültséget 100 V és 30 kV közé lehet állítani. A mikroszkóp felbontóképességét a pásztázó elektronnaláb átmérője, valamint

a kölcsönhatási térfogat mérete határozza meg. Szekunderelektron üzemmódban a berendezés felbontóképessége átlagosan 1-1,5 nm. Elengedhetetlen feltétele a SEM vizsgálatoknak, hogy csak elektromosan vezető mintákat lehet vele megvizsgálni. Ellenkező esetben vezetővé kell tenni a mintát (pl.: vékonyréteg párologtatással). A felület topográfiai információinak kinyerése céljából általában arany, platina vagy palládium bevonatolás célszerű, míg elemösszetétel meghatározásnál jellemzően grafit réteget szokás alkalmazni, mivel a szén láthatatlan a legtöbb röntgen spektrométer számára. Elemösszetétel meghatározására a SEM berendezéshez szokás installálni egy energia diszperzív spektroszkópot.

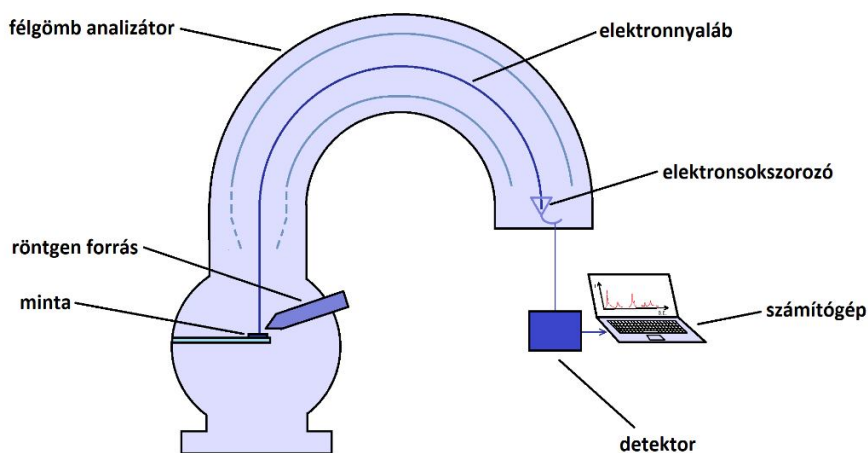
3.3. Energia diszperzív röntgen spektroszkóp

A képképzésen kívül lehetőség nyílik a vizsgálandó anyag felületi elemzésére, amit például egy SEM berendezésbe integrált energia diszperzív röntgenspektroszkóppal (Energy Dispersive x-ray Spectroscopy = EDS) lehet elérni. Ez az analitikai eszköz a másodlagos (ionizáció utáni) fizikai folyamatok következtében végbemenő elektron átrendeződések miatt kialakuló karakterisztikus röntgensugárzás intenzitását méri. Az elektronok átrendeződése miatt az ionizáció során üressé vált belső energianívó a külső elektronhéjak valamelyikéről betöltődik. Ennek következtében egy - a két elektronhéj energiája közötti energia különbséggel rendelkező - röntgen foton távozik az anyagból. Mivel az energiaszintek közötti különbségek élesek és diszkrét, a kisugárzott energia karakterisztikus intenzitáscsúcsot fog eredményezni az energia spektrumban. Az intenzitáscsúcs pozíciójából (energia) meg lehet határozni, hogy mely elem bocsátotta ki az adott röntgen fotont (kvalitatív elemzés). A foton intenzitásából pedig az adott elem koncentrációjára lehet következtetni (kvantitatív elemzés). Elemeloszlási térkép felvételekor az elektronnyaláb végigszkenneli a felületet pontról

pontra. Minden pontban spektrumot készít. A szoftver meghatározza, hogy az aktuális pontból jövő röntgen spektrum tartalmaz-e az adott elemre jellemző karakterisztikus energiájú röntgen vonalat. Amennyiben igen, úgy a szoftver azt a pixelt egy előre beállított színre a vonal intenzitásával modulálva megfesti (5.3.1.3.a. fejezet).

3.4. Fotoelektron spektroszkóp

A fotoelektron spektroszkópiát (X-ray Photoelectron Spectroscopy = XPS) gyakran ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) módszernek is nevezik. A fotoelektron spektroszkópia monokromatikus röntgen fotonokkal kiváltott fotoelektronok energia szerinti eloszlásának mérésére szolgál. Az XPS működési elvének alapja a fotoionizáció. A gerjesztő sugárforrást (röntgen) egy megfelelően meghatározott anyagú anód (Mg, Al) nagyenergiájú (10-15keV) elektronokkal történő bombázásával állítják elő. A legjobb energiafelbontású spektrumok $AlK\alpha$ és $MgK\alpha$ gerjesztésével érhetők el. Monokromátor alkalmazásával ez a felbontás tovább növelhető. A minta felületéből kilépő elektronok az analizátorba jutnak, ahol az analizátor energiájuk szerint szeparálja az elektronokat, így állítva elő az energiaspektrumot. Az XPS berendezésekben kétféle analizátort szokás alkalmazni: félgömb analizátort és hengertükör analizátort. Az analizátorok közül a legelterjedtebb a 180° -os eltérítést végző elektrosztatikus félgömb analizátor (12. ábra). Az analizátorból kilépő elektronok száma 10^6 nagyságrendbe esik másodpercenként. Ekkora nagyságrendbe eső áramerősség pontos méréséhez elektronsokszorozót (channeltron) szokás alkalmazni.



12. Ábra: Félgömb analízátorral felszerelt ESCA berendezés elvi ábrája.

3.5. Letöréses vizsgálat

A nyírószilárdság méréseket (*letöréses vizsgálat*) a ragasztott felületek *adhéziójának* vizsgálatára gyakran alkalmazzák a fogászatban [41]. A ZrO_2 felületek *funkcionalizálását* azért végeztem, hogy a felületükön történő *letöréses vizsgálatok* során kapott letörési értéket (load at break [N]) meg lehessen növelni. A *letöréses vizsgálatok* elemi fontosságúak voltak számomra, mivel a ZrO_2 minták *funkcionalizálását* követően ezzel a vizsgálati módszerrel lett meghatározva a módosított minta felületi *adhéziójának* változása a kontrol mintához képest. *Letöréses vizsgálatnál* nyíróigénybevétel mérése történik a próbatesten, esetünkben a ZrO_2 mintán. A vizsgálathoz a ZrO_2 felületén rögzítjük a ragasztó cementet, mely átmérője $A=4,905 \text{ mm}^2$. Ezt követően az így elkészített próbatest a mechanikai vizsgáló berendezésbe helyezhető, úgy hogy a nyíró irányban elhelyezkedő kés éle az *adhéziós* felülettel párhuzamosan fekszik fel. A késre nyomóerőt helyezve a ragasztási felületen nyíróerőt fejtünk ki. Abban a pillanatban, amikor letörik a ragasztó a próbatest felületéről, megkapjuk az adott letörési értéket.

4. MINTÁK FELÜLETÉNEK MÓDOSÍTÁSA

4.1. Minták előkészítése

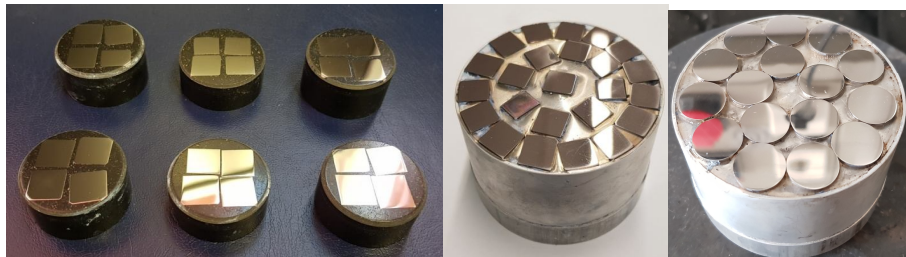
Ahhoz, hogy a módosítani kívánt anyagok felületén illetve a felület közelében bekövetkező változásokat megfelelő módon a fentebb említett módszerekkel vizsgálni tudjuk, speciálisan elő kell készíteni őket. A minták mérete $\sim 1 \text{ cm}^2$ volt. Nanoszintű struktúrálást hoztam létre a minták felületén. A következő fejezetben ezen minták előkészítését mutatom be.

4.1.1. Polírozás

Titán

A fogászat területén előszeretettel alkalmaznak titánt, aranyat és ezüstöt. A titán *biokompatibilitása* miatt jól ismert és alkalmazott fogászati *implantátum* az orvostudományban. Kísérleteinkhez kereskedelemben kapható (99,6 at%, Spemet Co., Tajpej, Tajvan) kezdetben (arannyal történő kezelés során) 10 x 10 mm méretű 1 mm vastagságú, a későbbiekben (ezüsttel történő felületmódosítás során) pedig $\varnothing 15 \text{ mm}$ átmérőjű 1 mm vastagságú korong alakú titán mintákat használtam a hordozó anyagaként. A titán és az arany biológiailag semleges (*bioinert*), míg az ezüst *antibakteriális hatásáról* ismert. Az ezüst és az arany jelenléte a fogászatban tehát indokolt, így az is, hogy titán *implantátumok* felületére illetve felületének közelébe juttassuk őket. Ahhoz, hogy a titán felületére nanorészecskéket tudjunk felvinni és később különböző fizikai módszerekkel meg tudjuk vizsgálni, elengedhetetlenül szükséges, hogy a titán felületének érdessége sokkal kisebb legyen, mint a felvitt nanorészecskék mérete. Ezért az összes mintát meg kellett políroznom. A polírozást megelőzően a titán lapokat nagy nyomáson (150 bar) préseltem bele bakelit korongokba azért, hogy a minták méretüket és alakjukat tekintve befoghatók legyenek a polírozó készülékbe (Struers LaboPol-35). Ez a bakelit korong azonban csak 3-4 db minta befogadására volt alkalmas. Ahhoz, hogy minél több mintát tudjak egyszerre ugyanolyan módon előkészíteni, olyan

mintatartót terveztem, melybe egyszerre 24 db minta befogása is lehetséges (13. ábra). Ezt a mintatartót kb. 100°C-ra hevítettem, és megolvadt polivinil-acetáttal ágyaztam be a mintákat. Egy mintasor polírozásának a teljes ideje kb 4-5 órát vett igénybe. A polírozás első fázisában egészen #1200 szemcseméretig történt a polírozás SiC polírozó korongokkal folyóvíz alatt (polírozó korongon lévő szemcsék sűrűségét az ANSI B74.18 szabvány adja meg). Ezt követően a polírozás következő szakasza a mechanikai-kémiai polírozás volt, mely ugyancsak ezen a berendezésen történt. A SiC polírozó korong helyett DP-NAP típusú finompolírozó korongot használtam, folyó víz helyett pedig különböző savak szinergisztikus elegye (5 ml 0,05 μm szemcseméretű kolloid szilika, 0,77 ml hidrogén-peroxid, 0,02 ml salétromsav, 0,01 ml hidrogén-fluorid) képezte a kontaktanyag szerepét. A hordozókat a polírozást követően kétszer tíz percig acetonban történő ultrahangos tisztításnak vettem alá szobahőmérsékleten, hogy leoldjam róluk a polivinil-acetátot. Ezt követte egy 20 perces desztillált vizes öblítés, majd pedig levegőn szárítás. A titán minták felületén csak oxigén található és szén, mint szennyező, melynek mértéke $\sim 2,1$ at%. A szén valószínűleg az előzetes polírozást követő etanolos tisztítás következtében került a felületre.



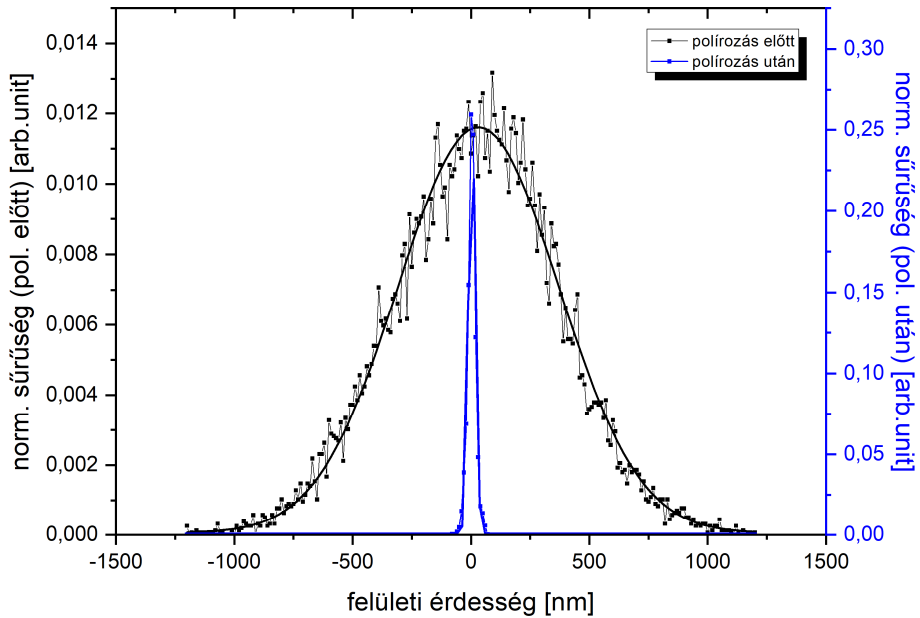
13. Ábra. Balra a korábban szokásos plírozáshoz alkalmazott mintatartók, középen és jobbra az általam készített megnövelt kapacitású mintatartó látható.

Cirkónium-dioxid

A fogászatban igen széleskörben alkalmazott *fogpótlási* anyag a cirkónium-dioxid (ZrO_2). Ez a *bioinert* anyag legfőképpen azért fontos a fogorvosok számára, mert nyomószilárdsága összemérhető az emberi foggal, illetve színe is megközelíti az emberi fog színét (anyagában lehet színezni). A ZrO_2 alapú fogászati kerámiákat szinterelt állapotban hozzák forgalomba. Ez egy matt fehér, a krétához hasonló anyag, melyet könnyű megmunkálni. Az általunk használt anyag a Schütz cég gyártmánya. Mivel a vegytiszta ZrO_2 mechanikai behatásokkal kevésbé ellenálló, ötvözni szokás azt. Az általam használt ZrO_2 minták elkészítése ittriummal (2-5%) stabilizált ZrO_2 -ból történt. A minták méretrevágása illetve megmunkálása egy CAD alapú forgácsoló berendezéssel valósult meg. A hordozóként használt kerámiák pontos mérete 21 x 10 x 2 mm volt. Általános elvárás ezekkel a *fogpótlásokkal* szemben, hogy magas legyen az élettartamuk és jó *adhéziós* képességekkel rendelkezzenek.

Besugárzások céljára 2x18 darab polírozott ZrO_2 -t használtam. Ezek mindegyikét #4000 grit finomságú polírozó gyémánt koronggal políroztam. A polírozás ideje alatt a polírozandó hordozók víz alatt voltak. Ezen minták átlagos felületi érdességét úgy lehet meghatározni, hogy a felület keresztmetszeti profilján egy meghatározott hosszon mérjük az alapvonaltól mért eltérések távolságát, melyek abszolút értékeit átlagoljuk. Ezt a vizsgálatot profilométerrel végeztem el. A 14. ábra mutatja a polírozás előtti és utáni felület érdességének az eloszlási valószínűség változását (hisztogram). Ezek a hisztogramok Gauss-függvénnyel lettek megillesztve. Ezt követően a hordozó anyagaként használt ZrO_2 mintákat szobahőmérsékleten négy alkalommal (alkalmanként 5 percig) acetonnal feltöltött ultrahangos kádba merítettem azért, hogy a szennyeződések eltűnjenek a minta felületéről. Az ultrahang fürdő után desztillált vizes öblítés következett, majd levegőn

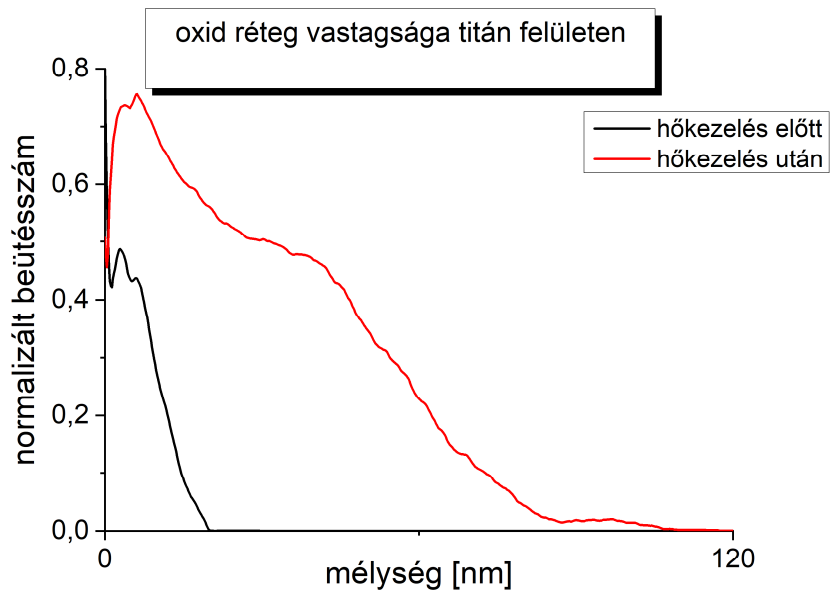
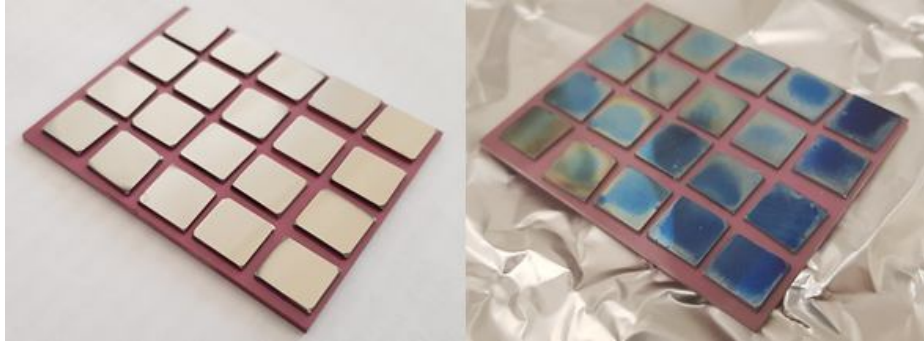
szárítás. A minta felületén ~68,3 at%-ban oxigén, míg ~31,7 at%-ban Zr volt jelen. Nem volt a felületen szennyező.



14. Ábra. Felületi érdesség sűrűségeloszlása polírozás előtt és után.

4.1.2. Titán minták hőkezelése levegőben, atmoszférikus nyomáson

Implantáció előtt a titán minták felületén lévő oxidréteg vastagságát meg kellett növelni azért, hogy a lövedék ionok ne a tiszta titán felületbe, hanem a TiO_2 felületébe implantálódjanak. A hőkezelés során a titán mintákat 550°C -on hőkezelttem 5 órán keresztül (15. ábra). A minták hőkezelése előtt és után is SNMS vizsgálatot végeztem azért, hogy monitorozhassam a hőkezelés következtében az oxidréteg vastagságának a növekedését, melyen tisztán látható a hőkezelés következtében megnőtt oxidréteg.

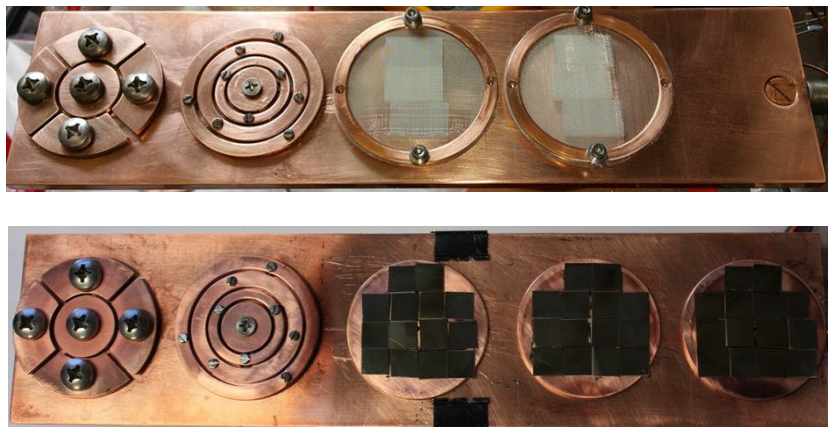


15. Ábra: Titán minták hőkezelés előtt (balra fent), hőkezelés után (jobbra fent), és az SNMS ábra a felületen lévő oxigénről (lent).

4.2. Besugárzókamra

A besugárzókamra – amelyben a mintatartók találhatóak - az ionforrás után közvetlenül helyezkedik el a kivonó elektróda és az analizáló mágnes között. Ahhoz, hogy egyszerre relatíve sok mintát lehessen besugározni, egy speciális mintatartót készítettem. Ez az ionnyaláb homogenitásának a vizsgálatára is alkalmas mintatartó két darab többszegmenses nyalábvizsgálóval rendelkezik. Ezek a rézből készült szegmensek (5-szegmenses és 4-szegmenses

nyalábvizsgáló) a mintatartó bázislapjától és egymástól is galvanikusan (kerámia szigetelőkkel) le vannak választva, lehetővé téve ezzel az árammérést külön-külön minden egyes szegmensben. Emellett a mintatartó rendelkezik még 2 vagy 3 db besugárzóhellyel, amire összesen 9 db 2x1 cm méretű ZrO_2 minta vagy 42 db 1x1 cm titán minta fér el egyszerre (+ 3 db kontrol minta a fizikai vizsgálatokhoz). Így a mintatartó képes a kb. 50 mm átmérőjű szétfókuszált ionnyalábfolt árammérésére. Ezen irányelvek mentén haladva megterveztem egy olyan – a nyaláb tengelyébe betolható – mintatartót, amely kétfajta módon képes mérni a nyaláb részeit, és ezzel információt adni annak homogenitásáról vagy inhomogenitásáról (16. ábra).



16. Ábra. ZrO_2 és titán minták besugárzás előtt.

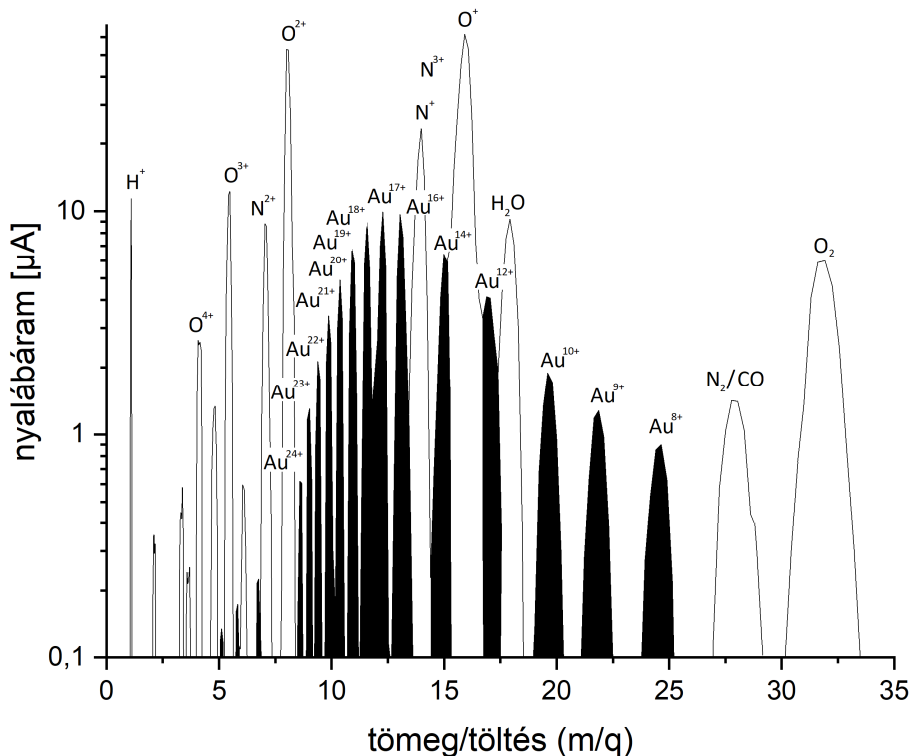
A besugárzóhelyeket úgy terveztem és alakítottam ki, hogy a téglalap alakú réz bázislapra ragasztható kör alakú réz mintatartók mintacsere alkalmával néhány másodperc alatt cserélhetők legyenek. Így míg folyik a besugárzás, addig elő lehet készíteni az újabb mintákat a következő besugárzáshoz, lerövidítve ezzel a mintacsere időtartamát.

A nyaláb optimalizálását egészen addig folytatjuk, amíg a két nyalábvizsgálón közel azonos nyalábhomogenitás mérhető. Az 5-szegmenses mérő esetén a szegmensek területe azonos, a koncentrikus gyűrűs változat esetén (4-szegmenses) a területek nem azonosak, de ismertek. Ezt követően beljebb toljuk a mintartót a 3 besugárzó hely valamelyikére, és kezdődhet a besugárzás.

A minták pozícionálása egy vízszintesen mozgatható mintatartóval történik. Mivel a besugárzókamra a kivonóelektródák után helyezkedik el, analízatlanul csapódik az ionnyaláb a céltárgyba, így a plazmából kivont ionok töltésállapottól függetlenül érik el a mintatartót. Ezen ionok töltésállapota a plazmától függ. A dolgozatomban szereplő nyalábspektrumok emiatt a nyalábban található összes iont és azok összes töltésállapotát tartalmazzák. A következő alfejezetben az általam elvégzett arany besugárzáson keresztül bemutatom, hogy a kivont nyaláb milyen nyalábkomponenseket tartalmaz.

4.3. Fluens számláló

A kutatómunkám során történt besugárzások mindegyike analízatlan nyalábbal történt. Tömegspektrométer segítségével megállapítottam az analízatlan nyaláb összetételét. Ebből egy sajátkészítésű excel-alapú fluens számlálóval meghatároztam az ionnyalábban lévő komponensek arányát [98]. Ez a program alkalmas többek között a besugárzási idő, a fluens és a nyaláb komponenseinek az arányának meghatározására. A 17. ábrán egy tipikus Au spektrum látható, melynek a nyaláb komponensei a következők: Au^+ - Au^{2+} , H^+ , H^{2+} , O^+ , O^{2+} , O^{3+} , O^{4+} , O_2 , N^+ , N^{2+} , N^{3+} , H_2O , N_2/CO .



17. Ábra. Arany ionnyaláb spektrum (Au¹⁷⁺-ra optimalizálva).

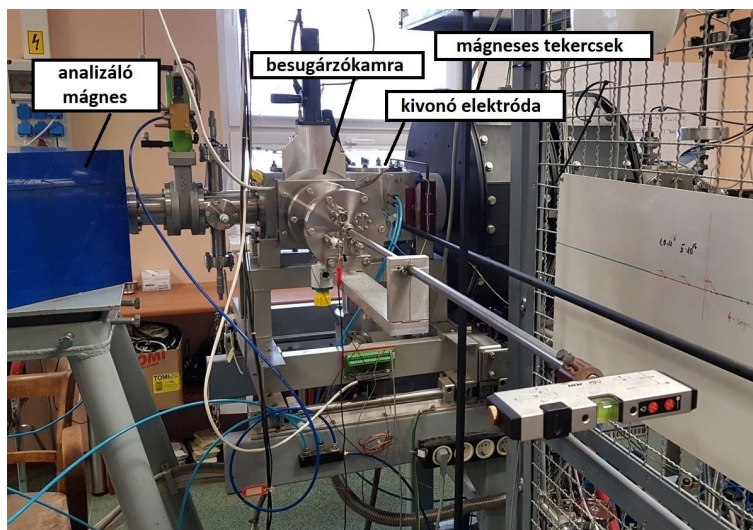
Ennek az analízatlan nyalábbal történő besugárzásnak az a hátránya, hogy az arany mellett a plazmában jelenlevő maradékgáznak a különböző ionjai is eléri a mintát. Ezen példán az látszik, hogy 3% arany, 97% szennyező található a nyalábspektrumban. A szennyezőnek 15%-a nitrogén, 47%-a oxigén, 5%-a szén és további 30% hidrogén.

Az arany ionok töltésállapotuktól függően eltérő mélységben implantálódnak. A fluens számológóval ezen ionok töltésállapottól függő implantációs mélységét is megbecsültem. Így a besugározni kívánt pontos fluenst (ion/cm²) és az ehhez szükséges besugárzási időt is meghatároztam.

4.4. Besugárzás

A besugárzásokat az Atommagkutató Intézetben lévő ECR ionforrás segítségével végeztem. Ezen 14,3GHz ATOMKI ECR ionforrás által biztosított ionok behatolási mélysége 5-200 nm volt a felületi rétegben a besugárzásaim során. A következőkben néhány konkrét nyalábelőállítási technikát illetve nyaláb kombinációt fogok bemutatni: szilícium ionok ZrO_2 -ban, arany és ezüst ionok pedig titánban. A besugárzó kamrában lévő jellemző nyomás a besugárzások alkalmával kb. $1 \cdot 10^{-6}$ mbar volt. A klisztron típusú mikrohullámú erősítő beállított teljesítménye jellemzően 50-500 W között volt. A kionófeszültség tipikusan beállított értéke 1-10 kV volt.

A besugárzókamra az ionforrás után közvetlenül a kionó elektróda és az analizáló mágnes között helyezkedik el (18. ábra). Így a céltárgyakat közvetlenül az ionforrásból kijövő ionnyaláb találja el. Ez az analizálatlan ionnyaláb tartalmazza az összes ionkomponenst, ami a plazmában megtalálható. Ezen ionkomponensek kinetikus energiája eltérő töltésük miatt különböző, melyek más-más mélységbe fékeződnek le, így az ionok implantációja egy vastagabb rétegre terjed ki. Amennyiben a 90° -ban eltérítő analizáló mágnes után helyezkedtek volna el a besugárzandó minták (besugárzókamra), az analizáló mágnes jelentősen lecsökkentette volna a besugárzó nyaláb intenzitását. Az analizáló mágnes ugyanis tömeg és energia szerint szeparálja az ionokat, így az csak egyetlen egy töltésállapotot enged át.



18. Ábra. ATOMKI ECRIS besugárzó kamrája.

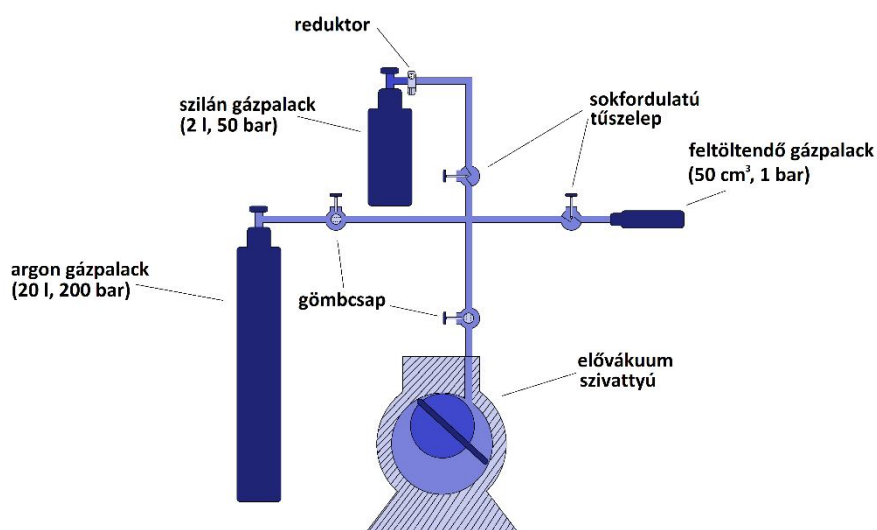
4.4.1. ZrO_2 besugárzása szilícium ionokkal

Egyedülálló módon ECR ionforrást használtam szilícium ionok implantálásához ZrO_2 -ba azért, hogy növelni tudjam a kémiai kötés erősségét a szilántartalmú fogászati kötőanyagok és a ZrO_2 között. A következő alfejezetekben részletesen kifejtem a szilícium ionok besugárzásához elengedhetetlenül szükséges feladatokat, beállításokat, mérési pontokat.

a.) Gázátfejtő rendszer kialakítása

Szilícium nyalábot szilán gázból (SiH_4) állítottam elő. A szilán gáz a levegővel alkotott már 1,37%-os összetételével öngyulladó elegyet képez, ezért az ionforrásba történő bejuttatása nagy elővigyázatosságot igényelt. Személy- és vagyonvédelmi megfontolások miatt egy gázátfejtő rendszert kellett tervezni és elkészíteni (19. ábra). Mivel a szilángáz lobbanékony, ezért kis méretekben (kis nyomás és térfogat) kellett azt kezelni, majd pedig az ionforrásra installálni. A gázátfejtő rendszer célja, hogy az 50 bar nyomású 2 liter űrtartalmú szilán gázpalackból (Linde) biztonságosan át tudjunk fejteni 1 bar

SiH₄ gázt egy 50 cm³ térfogatú nyomástartó edénybe, amit már kis kockázattal lehet felhelyezni az ECR ionforrásra. A gázátfejtő rendszer tervezésénél fő szempont volt a beengedett szilán gáz mennyiségének szabályozása (szelepek, csapok). Így a gázkezelő rendszer egyes ágait le lehetett választani egymástól, meghatározva ezzel a szilángáz útját az átfejtőrendszerben.



19. Ábra: A szilán gázátfejtő rendszer sematikus ábrája.

Mivel a szilángáz nagy mennyiségben nem kerülhet a levegőbe, speciális tömítéseket kellett alkalmazni, biztosítva ezzel a megfelelő légtömörséget, ezért a kereskedelemben kapható Swagelok cég által forgalmazott rendszerelemekből építettem össze a gázátfejtőt.

A rendszer működésének egyes fázisai időrendben a következők:

1. Gázátfejtő rendszer vákuumra történő szívása. Így a beengedett gáz nem keveredik a csőrendszerben maradt levegő molekuláival. Ez biztosítja az átfejtett gáz nagy tisztaságát.
2. A csőrendszer és vele együtt az 50 cm³ palack szilánnal való feltöltése. A gázáramlás szabályozása egy reduktoron keresztül történt. A beengedett SiH₄ gáz nyomása 1 bar volt.
3. Az 50 cm³ palack gömbcsapjának elzárása.
4. A szilángáz felhígítása: a csőrendszer 200 bar argonnal került feltöltésre csökkentve ezzel a szilán koncentrációját a rendszerben.
5. A gázátfejtő rendszerből mindenféle gáz eltávolítása.
6. A kiszivattyúzás után történt a rendszer fellevegőzése.
7. Az 50 cm³ palack installálása az ECR ionforrásra.

b.) Szigetelő minták feltöltődésmentes ionos besugárzása

A 2.2.b. alfejezetben bemutatott feltöltődés megakadályozására számtalan módszer létezik: felületbevonatolás vezetőréteggel, valós időben történő elektronbombázással, elektromosan vezető rács felületre helyezésével stb. Én a munkám során fém rácson keresztül történő besugárzást alkalmaztam (lásd 16. ábra felső része). A feltöltődés elkerülésére célszerű olyan fémrácst választani, amely a lehető legkisebb huzalátmérővel rendelkezik. Ennek megfelelően a választásom egy 50 μm huzalátmérőjű, 45%-os kitöltési tényezővel rendelkező, 166 mesh/inch rács sűrűségű rozsdamentes acélból készült (DIN 1.4306 / KO 41) szitaszövetre esett.

c.) Besugárzó nyaláb előállítása szilán gázból (szilícium)

A szilícium atomokat, ionizációjukat követően, 3 kV kivonófeszültséggel vontam ki a besugározni kívánt céltárgyak (ZrO_2) felé, ezzel sikeresen előállítva nagy intenzitású szilícium ionnyalábot. Egyes töltésállapotok esetén a mért áramértékek 100 μA -es nagyságrendbe estek. Az átlagos besugárzási idő 75 perc volt. A besugárzott fluens szilíciumból $1 \cdot 10^{17}$ ion/ cm^2 , a szilícium ionok átlagos töltésállapota pedig $(Q)_{Si}=2,79$ volt. Minden besugárzás alkalmával egy kontrol mintát készítettem későbbi felületfizikai mérővizsgálatok (SNMS, profilométer, SEM, EDS, Vickers keménységmérés stb.) elvégzése miatt. A besugárzásokat követően oxigénnel levegőztem fel a mintákat.

4.4.2. Titán besugárzása arany és ezüst ionokkal

Arany ionok esetében nanoszemceképződés dinamikáját terveztem vizsgálni a besugárzott illetve a besugározatlan felületeken, míg ezüst nanorészecskék létrehozásánál pedig meg kellett oldanom, hogy a nanorészecskék jobban tapadjanak, *antibakteriális hatásúak* legyenek és ne legyenek *toxikusak*.

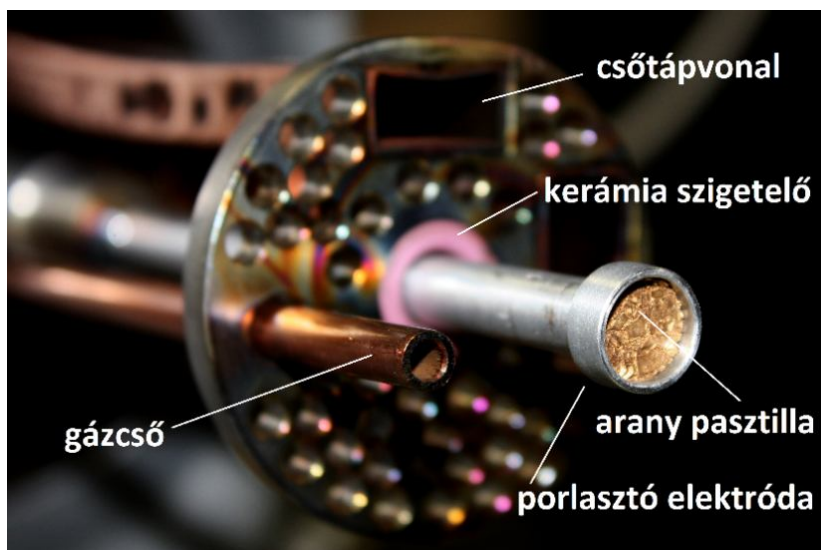
a.) Besugárzó nyaláb előállítása porlasztással (arany)

Magas olvadáspontú fém ionokkal rendelkező plazmát, abból pedig ionnyalábot előállítani önmagában is kihívás. A plazmakamra belsejében porlasztással előállított fémionok létrehozása egyszerűbb, mint kemencetechnikával. Önmagában ezekből a technikákból származó atomokból nem lehet plazmát előállítani, így szükség volt segédgáz alkalmazására a plazma fenntartásához. A besugárzások alkalmával oxigén segédgázt alkalmaztam.

Gázból sokkal tisztább összetételű ionnyaláb állítható elő, mint szilárd halmazállapotú anyagokból. Ez abból adódik, hogy a porlasztásos technika ionizációs hatásfoka kisebb, mint az egyébként gázból történő ionizáció során. Tehát ezekkel a technikákkal előállított adott mennyiségű atomok esetén kevesebb fog ionizálódni, mint gázból. Ezt tovább nehezíti az a tény, hogy a

porlasztóelektrodából a plazmakamrába érkező semleges atomok (jelen esetben arany) száma csak néhány százaléka plazmakamrában lévő segédgáznak, melynek következtében a plazmából kivont nyalábban lévő mennyisége is néhány százalék.

Mivel ez a besugárzás is a nullafokos nyalábcatornán történt (analizáló mágnes előtt volt a besugárzókamra), így az arany mindenféle töltésállapota megtalálható volt a nyalábspektrumban, ahogy az a 17. ábrán is látható. Arany besugárzás során a nyaláb kivonás 2 kV kivonó feszültséggel történt, így a lövedék ionok töltésállapotát is figyelembe véve, energiája $E=q \cdot U_{\text{kivonó}}$ volt ($E=q \cdot U_{\text{kivonó}}$). Az arany ionok becsült implantálási mélysége 2-10 nm-ig terjedt. Az implantálási idő 8 óra volt, mely során $1,5 \cdot 10^{16}$ ion/cm² fluensű arany ionokat juttattam a titán hordozókra. Porlasztásnál az arany egyes töltésállapotainak tipikus áramerőssége 200-300 nA volt. A vákuumkamrában a vákuum átlagosan (injektáló és kivonó oldalon egyaránt) 10^{-6} mbar nagyságrendbe esett. Ez egy stabil, reprodukálható munkapontnak bizonyult.



20. Ábra. A porlasztóelektroda gyakorlati alkalmazása.

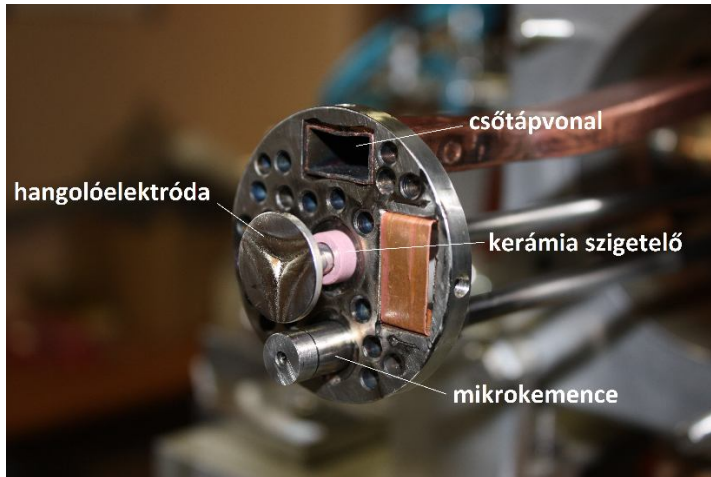
b.) Besugárzó nyaláb előállítása kemencetechnikával (ezüst)

Általában a gázhalmazállapotú anyagokból előállított nyaláb intenzitása nagyobb, mint a fémekből előállított nyaláboké. Hasonlóan a porlasztásos technikához, itt is a plazma fenntartásához segédgázra van szükség. Ez esetben is az alkalmazott segédgáz oxigén volt.

A kemencébe 170 mg tömegű 99,999% -os tisztaságú (Kurt J. Lesker) ezüst pasztillát helyeztem bele, melyet felmelegítve az ezüst intenzív párolgásba kezdett. Ezüst esetén a kemence optimális hőmérsékleti tartománya 850 és 950°C között volt.

Ionimplantáció során a fémes ionnyalábok előállításánál is fontos szempont az ionnyaláb intenzitásának a maximalizálása. Minél nagyobb ugyanis az ionnyaláb intenzitása, annál kevesebb ideig tart egy adott fluensű besugárzás ideje. Nagy mennyiségű besugárzendó minta esetén ez különösen fontos szempont. És mivel a kutatómunkám során nagy mennyiségű titán mintát kellett besugározni, a hatékonyabb mikrokemencetechnikát választottuk. Az általam használt mikrokemence egy kereskedelmi forgalomban kapható Pantechnik PK10-0107-DT01 v1.0 típusú berendezés volt (21. ábra) [99].

A kemence hőmérsékletének meghatározása úgy történt, hogy a kemencében lévő wolfrám fűtőszálát (adott átmérő, hossz) egy tápegységre ($U=0-15\text{ V}$, $I=0-1,4\text{ A}$) kötöttem. Emelve a tápegységen a feszültség értéket, nőtt a huzalon átfolyó áramerősség, melynek következtében meghatározható volt a fűtőszál ellenállása, az ellenállásból pedig a hőmérséklete. A fűtőszál hőmérséklete így monitorozható volt, viszont a kemence egyes rendszerelemeinek vagy a kemencében elhelyezkedő ezüstnek a hőmérsékletét csak becsülni lehetett.



21. Ábra. A mikrokemencetechnika gyakorlati alkalmazása.

Ahhoz, hogy kemencetechnikával akár 2 napig stabil nyalábárammal rendelkező ionnyalábot tudjunk szolgáltatni, elemi fontosságú, hogy a kemence üzemszerű körülményei kellően stabilak legyenek (pl.: kemence teljesítmény, fűtőszál ellenállása, kemence hőmérséklet gradiense stb.). A kemence felfűtése lépcsőről lépésre kritikus folyamat. Mivel az ezüst olvadáspontja igen magas (962°C), kellő körültekintéssel kellett eljárni a hőmérséklet emelése során, ugyanis az anyag intenzíven szublimál még mielőtt megolvadna. A kemence felfűtésekor annak közepe már annyira meleg, hogy az ezüst el kezd párologni, a kemencevégek viszont még nem elég melegek és az elpárologtatott ezüst itt könnyen lekondenzálódik, így eltömíti a kemence nyílását (22. ábra), ezáltal megszűnik a kemencéből egyenletesen áramló ezüst atomsugár. A kemence belsejében kialakult hőmérséklet gradiens csökkentése így elemi fontosságú volt. Annak érdekében, hogy a kemence belsejében lévő ezüst a 22. ábrán látható módon ne kondenzálódjon le a kemence kilépő nyílásán, különféle eljárás módokat kellett alkalmaznom. Elsőként a kemence felfűtésének sebességét csökkentettem le. Tíz percenként emeltem 50°C -al a kemence hőmérsékletét, így a kemencében lévő ezüstrúd

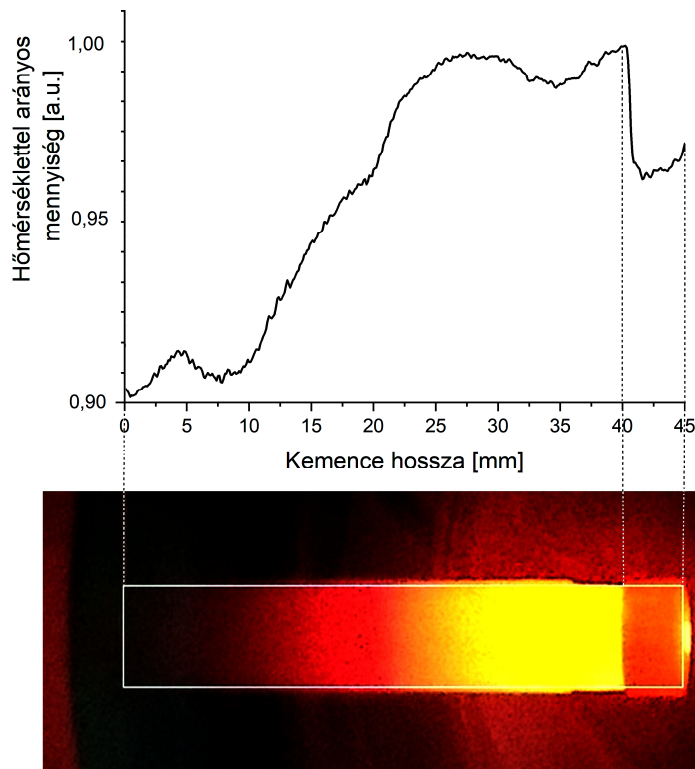
a melegítés hatására nem tudott gyorsan megfolyni. Másodsorban pedig, hogy ne folyjon szét hamar a párologtatandó ezüstrúd, egy molibdén csónakot helyeztem el a kemence belsejébe, mellyel sikeresen egyben tartottam az ezüst olvadékot. Ezzel a megoldással az ezüstöt kontrollált módon lehetett párologtatni, így akár kettő napon keresztül is stabil nyalábot tudtunk biztosítani.



22. Ábra. A lekondenzálódott ezüst a mikrokemence kilépő részén.

A 23. ábra az izzó állapotúra fűtött kemence fényképét mutatja. A hőmérséklet és az izzó kemence által kibocsátott fotonok száma között egyértelmű kapcsolat van, melyből meghatározható a kemence hőmérsékletprofilja (23. ábra). Az intenzitás értékek a Stefan-Boltzman törvény alapján a hőmérséklet 4. hatványával arányosak. Ez alapján megállapítható, hogy relatív hőmérsékletváltozásban kb. 10%-os csökkenés tapasztalható a kemence teljes hosszában. A legnagyobb hőmérséklet csökkenés a kemence test és a kupak között van. A 23. ábra alapján a láthatófény fotonok intenzitásából az is látszik, hogy éles határ van a kemence tantáliból készült teste és a kemence rozsdamentes acélból készült kupakja között (5% relatív hőmérséklet csökkenés). A különbség oka az, hogy a tantáliból készült kemence

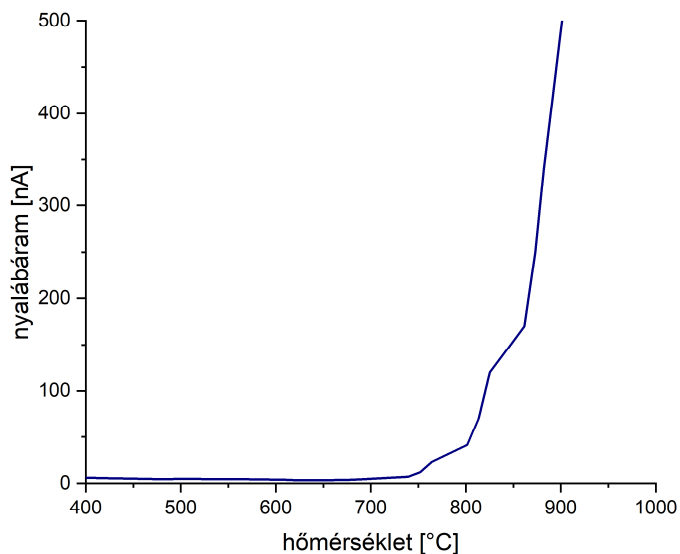
rozsdamentes acél kupakjának hővezetési tényezője ($54 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) 3,6-szor kisebb, mint a kemence testé. A kemence azon részében, ahol hidegebb felületek vannak, lecsapódik az ezüst, emiatt relatíve alacsony gőznyomást kell tartani a belsejében. Pont azon a határhőmérsékleten érdemes üzemeltetni a kemencét, ahol elkezd intenzíven párologni az ezüst.



23. Ábra. Pantechnik mikrokemence hosszmenti hőmérséklet eloszlása.

A gőznyomást bemutató 8. ábrán a görbe meredeksége szabja meg azt, hogy adott hőmérsékletváltozás hatására az abból kilépő gázhalmazállapotú anyagok mennyisége mennyivel nő. Párolgatás során egy hőmérsékleti küszöb figyelhető meg, mely érték alatt egyáltalán nem párolog az ezüst,

fölötte viszont intenzív párolgásba kezd (lásd 24. ábra). Elérve a küszöb hőmérsékletet, a plazmában egyre nagyobb számban jelennek meg ezüst atomok. Ezeket ionizálva pedig nő az ezüstionnyaláb áramerőssége.



24. Ábra. A mikrokemencetechikával előállított ionnyaláb Ag^{1+} töltésállapotának hőmérséklet függése.

A kemencetechika működési elvéből fakadóan – a porlasztásos technikához hasonlóan - nem lehet tökéletes tisztaságot betartani, mint a gázból előállított ionnyaláboknál. Habár a kemencetechikánál a fő összetevőre (jelen esetben ezüst) vonatkozó ionizációs hatások meglehetősen alacsony, még így is nagyobb, mint a porlasztásos technikánál.

Besugárzáskor a mikrokemence belsejében (800-1000°C) felhevített ezüst párolgása során ezüst atomok lépnek ki a kemencéből. Ezek az atomok a plazmakamrába jutva ionizálódnak. A becsatolt mikrohullámú teljesítmény 80-

90 W volt. A nyaláb plazmából való kivonása 10 kV-os kivonófeszültséggel történt. A tipikus vákuum érték kb. $1 \cdot 10^{-6}$ mbar volt.

4.5. Fizikai réteg leválasztás

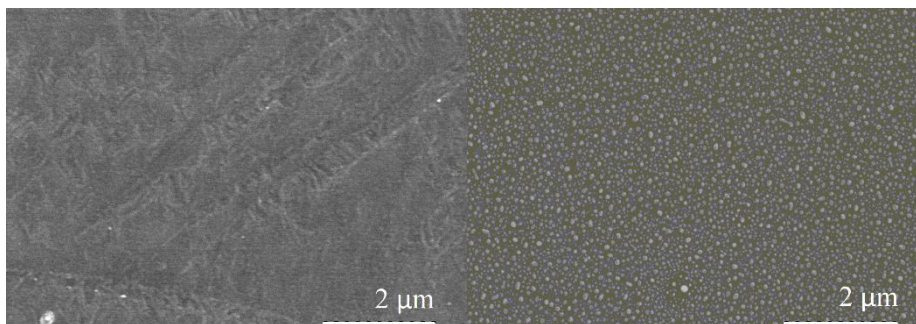
Kutatómunkám során az előző pontokban ismertetett implantálás mellett fizikai réteg leválasztással is módosítottam a felületeket. A titán minták arannyal illetve ezüsttel történő porlasztása Bio-Rad E5000C típusú porlasztó berendezéssel történt (lásd 5. ábra).

Az arany céltárgy 99,99% tisztaságú, 5 cm átmérőjű arany korong volt. A porlasztási idő 120 s, a porlasztási áram 8 mA volt. A porlasztási sebesség arany esetén 1,43 nm/s volt, melynek ismeretében megállapítható a rétegvastagság. Arannyal történő bevonatképzéskor a porlasztott rétegvastagság 15 nm volt.

Az ezüsttel történő bevonatképzés alkalmával négy különböző vastagságú vékonyréteget állítottam elő (3, 5, 8, 15 nm). Az ezüst céltárgy, amely a vékonyréteg anyagául szolgált nagy tisztaságú (Goodfellow, 99,99%) ezüst volt. A porlasztás Ar atmoszférán történt. A porlasztási paraméterek (vékonyréteg építési sebesség: 0,8 nm/s; porlasztási áram: 6 mA) minden rétegvastagságnál megegyeztek, csak a porlasztás ideje változott a rétegvastagságok függvényében (3 nm: 12 s; 5 nm: 24 s ; 8 nm: 48 s; 15 nm: 96 s).

4.6. A minták Ar+H₂ gázos hőkezelése

A bevonatolt titán mintákat formáló gázban hőkezelttem (Ar (95 V/V%) + H₂ (5 V/V%)) nanorészecskék kialakítása céljából. Az ezüst nanorészecskék létrehozásakor azért fontos, hogy a gázelegy hidrogént tartalmazzon, mert tapasztalatunk szerint a hidrogén gátolja a minta oxidációját. Bár az arany nem hajlamos az oxidációra, az arannyal bevont mintáimat is ebben a kemencében hőkezelttem. A gázelegyet egy túszelepen keresztül engedtem a kemencébe, az áramlási sebessége a hőkezelés során végig 1 liter/perc volt.



25. Ábra. Balra: titán mintára porlasztott vékonyréteg hőkezelés előtt, jobbra: hőkezelés után (SEM kép).

4.7. Ultrahangos kezelés

Az előző alfejezetekben leírt módszerekkel kialakított ezüst nanorészecskék felületi tapadását ultrahangkáddal elvégzett kezeléssel vizsgáltam. Az ultrahangkádas vizsgálatot egy Elmasonic S40H típusú ultrahangkádban végeztem. A vizsgálandó mintákat három percen keresztül 37 kHz frekvenciával rezegtettem. Az ultrahangos rezgetés alkalmával a közvetítő közeg desztillált víz volt.

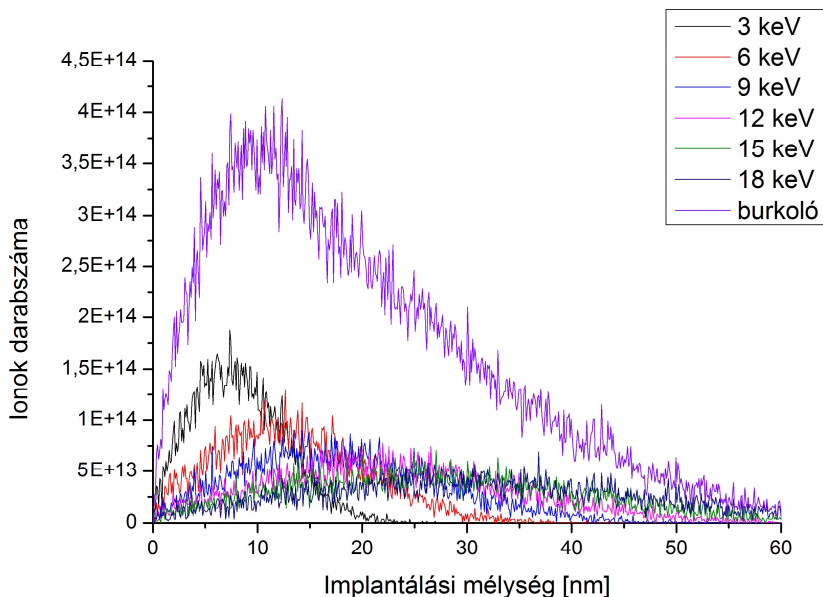
5. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTELMEZÉSÜK

5.1. ZrO₂ felületkezelése szilícium ionokkal

A következőkben bemutatom a szilícium ionok besugárzása során kapott kísérleti eredményeimet és azok értelmezéseit.

5.1.1. SRIM szimuláció

Különböző töltésállapotok különböző mélységbe implantálódnak (26. ábra). Minden besugárzás előtt, így a szilícium ionok besugárzása előtt is elvégeztem SRIM kalkulációt, mellyel megbecsültem az egyes töltésállapotok behatolási mélységét a felületben. Mivel a besugárzások alkalmával az volt a cél, hogy felületközelbe implantáljam a szilícium ionokat, alacsony (3kV) kionófeszültséget alkalmaztam. Ennek megfelelően az egyes töltésállapotok ($q=1-6$) energiái 3-18 keV-ig terjedtek (Si^+ esetén 3 keV, Si^{2+} esetén 6 keV és így tovább).



26. Ábra. A szilícium ionok mélységi eloszlása különböző töltésállapotoknak megfelelően.

5.1.2. Előzetes besugárzások

Különböző ionnyaláb kombinációkat alkalmaztam annak érdekében, hogy a lehető legnagyobb letörési szilárdságú *protézis* mintákat tudjam előállítani. Erre azért volt szükség, mert a *funkcionalizált* mintákat biológiai vizsgálatoknak alávető fogorvosok számára a leginkább *adhézív* felületekre volt szükség. Egy ilyen multikomponensű rendszernél - mint az ECR ionforrás - számos paraméter mentén változtathatók a besugárzási körülmények. Ezt kihasználva hatféle mintát készítettem (lásd 2. sz. táblázat), melyeket többféle (1 kV, 3 kV) besugárzónyalábbal sugároztam be azért, hogy meg lehessen találni a fogorvosok számára a legoptimálisabb mintasorozatot, vagyis a leginkább *adhézív* felületet.

minta csoportok	ECRIS kivonófeszt.	utólagos oxigén impl.	vákuumtér fellevegőzve	letörési erő [N]	letörési szilárdság [MPa] per A (A=4,9 087)
CTRL				48	9,75
1	1kV	igen	O ₂	40	8
2		nem		37	7,5
3	3kV	igen		60	12
4		nem	54	11	
5		igen	Ar	42	8,5
6		nem		25	5

1. Táblázat. Előzetes besugárzások körülményei.

A 6 különböző besugárzási elrendezés közül a fogorvosok által elvégzett *letörési vizsgálat* segítségével választottuk ki a legkedvezőbb paramétereket. Az 1. sz. táblázatból látszik, hogy a kontrol csoporthoz képest (lásd 1. táblázatban CTRL) legjobb letörési értékkel rendelkező mintacsoport a 3.

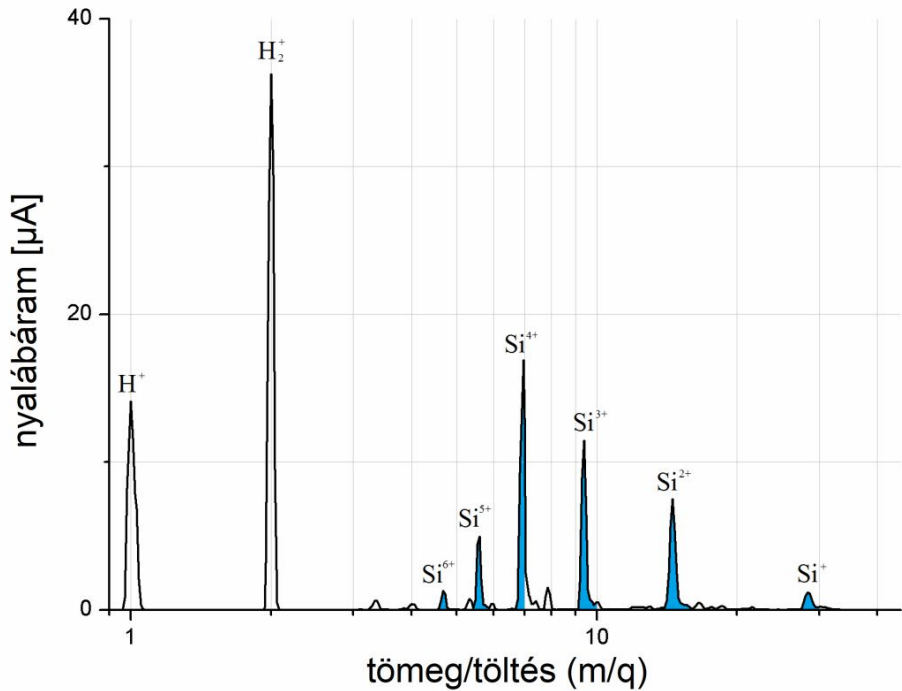
számú mintacsoport (60 N). A *letörései vizsgálatokat* követően már célzottan ezen paraméterek mentén újabb besugárzásokra került sor, immár nagy mintaszámban.

Bár a fizikai tudományok területén a minták vizsgálatához általában elégséges egy (esetleg néhány) minta, a biológiai vizsgálatoknál jóval nagyobb számban kell mintákat készíteni. Ebben az esetben erre azért van szükség, mert ezeknek a mintáknak a letörési erőssége erősen szór, így statisztikailag ki kell mutatni a letörési vizsgálatok közötti különbségeket.

5.1.3. Szilícium ionok implantálása ZrO_2 -ba

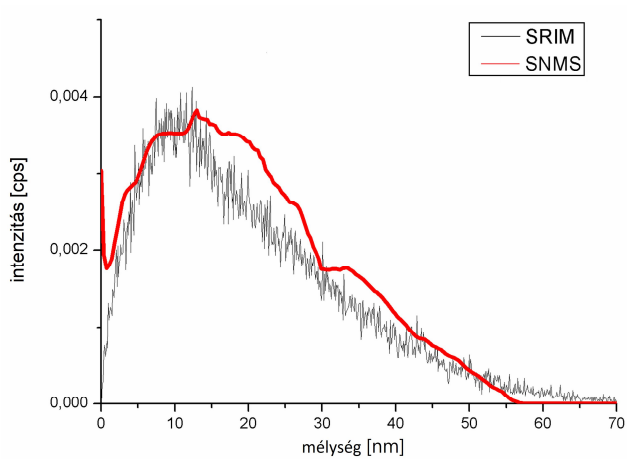
Mivel a fogászati kerámiák felületén lévő SiO_2 növeli a felület keménységét és csökkenti a *bakteriális* tapadásra való hajlamot [100], hipotézisünk szerint, amennyiben a szilícium és oxigén ionos besugárzást végzek a titán mintákon (27. és 29. ábra), Si-O kémiai kötéseket lehet létrehozni a felületen. Az előzetes besugárzásokat követően szilícium ionokat implantáltam 18 db ZrO_2 céltárgyba egy 50 μm huzal átmérőjű rozsdamentes acél hálón keresztül. besugárzó nyaláb előállításakor a nyáláb optimalizálása Si^{4+} -ra történt, 3 kV kivonó feszültséggel. Az összes nyálábkomponens nekiütközött a céltárgynak (ZrO_2), és beleimplantálódott. A besugárzónyalábban található összetevők aránya a következő volt: 15% Si, 85% H. Bár az ionnyaláb nagyobb arányban tartalmaz hidrogént, mint szilíciumot, az egyszerűség kedvéért a dolgozatban szilícium nyalábnak hívom az előállított ionnyalábot, mivel a szilícium ionok hatását vizsgáltam. Ezeket az arányokat a nyalábban lévő ionok töltésállapotainak részecskeáramaiból határoztam meg.

Az ECR ionforrások plazmájában keletkező ionokat töltésállapoteloszlás jellemzi. A plazmából kivont direkt nyalábbal sugároztam be a ZrO_2 mintákat, 1-től 6-ig ionizáltsági fokú szilícium ionok érték el a felszínt, ld. 27. ábra.



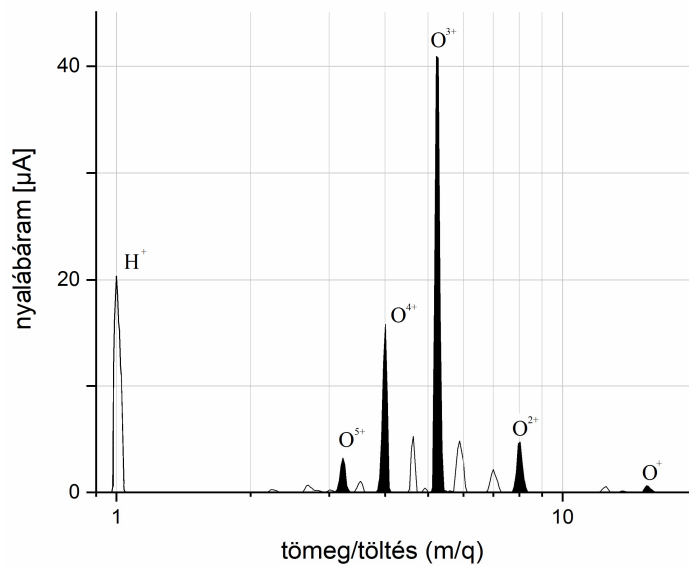
27. Ábra. A szilícium ionnyaláb spektrum (Si^{4+} -ra optimalizálva).

A besugárzó szilícium ionnyaláb átlagos töltésállapota $q_{\text{átl}} = 2,94$ volt, míg a besugárzás fluense pedig $1 \cdot 10^{17}$ ion/cm². A besugárzott ionok átlagos implantálási mélysége kb. 20 nm volt. A lövedék ionok implantációs mélysége töltésállapotfüggő, komponensenként közel Gauss mélységi eloszlás alakult ki. A SRIM által szimulált mélységi eloszlás is közel normál eloszlást mutatott, mely az SNMS által mért értékekkel jó közelítéssel egybeesnek. A minimális eltérés a céltárgy felületi egyenetlenségéből adódhat. E két görbe összehasonlítása a 28. ábrán látható. Ebben az esetben is a mélység a porlasztási időből és sebességéből meghatározható.



28. Ábra. A SRIM kalkuláció és SNMS mérés összehasonlítása 3 kV kionó feszültséggel gyorsított szilícium ionok esetén.

Annak érdekében, hogy a szilícium ionok mellett oxigén ionokat is implantáljak a ZrO_2 felületének közelébe, a szilícium besugárzásokat követően oxigén ionimplantálásra kkerült sor. A szilícium nyalábhoz hasonlóan, oxigén nyaláb előállításánál minden besugárzási paraméter (kionó feszültség) változatlan volt, így a beimplantált fluens is: $1 \cdot 10^{17}$ ion/cm².



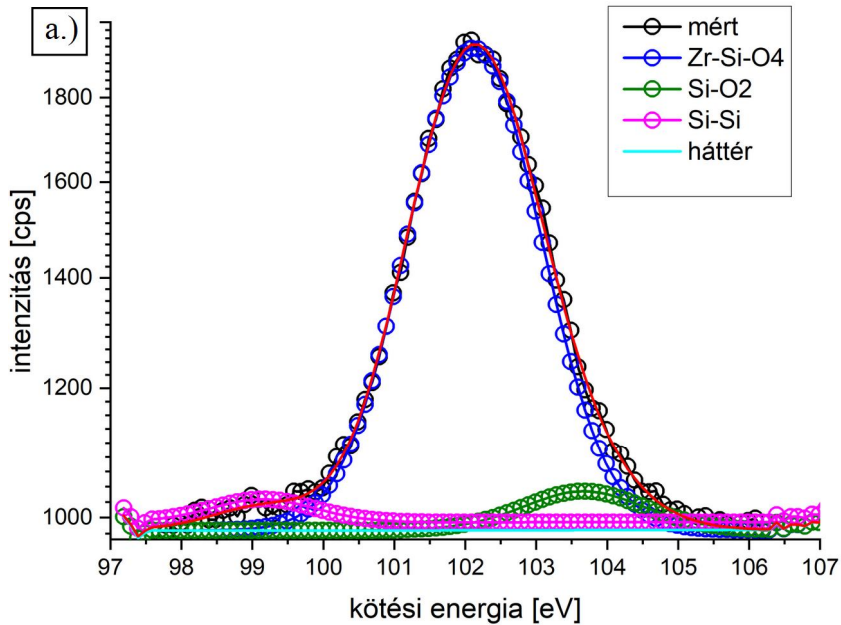
29. Ábra. Az oxigén ionnyaláb spektruma (O^{3+} -ra optimalizálva).

5.1.4. Vizsgálatok fizikai módszerekkel

A *funkcionalizált* mintákat különböző fizikai vizsgálati módszereknek vettem alá. Ezeknek a vizsgálatoknak az eredményeit alább részletezem.

a.) XPS vizsgálatok

A szilícium- és oxigén ionokkal *funkcionalizált* ZrO_2 felületen lévő kémiai kötések jelenlétét röntgen fotoelektron spektroszkóppal (XPS) vizsgáltam meg. Azért sokoldalú berendezés az XPS, mivel képes kvantitatív és kvalitatív elemzést is végezni. Kvalitatív elemzéskor jellemzően 10 eV áteresztési energiának (E_{pass}) megfelelő feszültség állítható be a berendezés elektrosztatikus félgömb elektronanalizátorának lemezei között. Ez az alacsony áteresztési energia alkalmas az elem kémiai állapotának meghatározására. A vizsgálat során fix analizáló transzmissziós üzemmódban (FAT mód) működtettük a berendezést. Ebben az üzemmódban az analizátor energiája állandó marad, az elemzett elektronokat pedig felgyorsítjuk a kívánt energiára. A spektrumot 0,1 eV lépésközzel rögzítettük (30. ábra). A mérési adatok elemzését a vegyületek és alkotórészek spektrális jellemzőinek összehasonlítása alapján hajtottuk végre. A Shirley-féle háttérlevonási módszerrel [101] megillesztett 30. ábrán látható csúcs Gauss eloszlást mutat. Ez a csúcs megfelel a 102,8 eV kötési energiának, ami a $ZrSiO_4$ cirkónium-szilikáthoz tartozik [102]. A kvantitatív elemzés azt mutatja, hogy az ionimplantálást követően a ZrO_2 felszín oxigénben gazdag. A kvalitatív vizsgálatokból pedig az látszik, hogy ezek az oxigén atomok milyen kötéseknek alkotnak a felületen lévő zirkóniummal és szilíciummal. A felület felső rétegét alkotó atomok arányát, és a hozzájuk tartozó kötések a 30. ábrához tartozó táblázatok mutatják. A felületen jelen lévő kötések: ~91,8 %-ban $Zr-Si-O_4$, ~5,3 %-ban $Si-O_2$, és ~2,9 %-ban pedig $Si-Si$.



b.)

elem neve	atom tört [%]
O	73,9
Si	20,2
Zr	5,9

c.)

kötés neve	arány [%]
Zr-Si-O ₄	91,8
Si-O ₂	5,3
Si-Si	2,9

30. Ábra. a.) XPS spektrum Si 2p csúcsának bemutatása, b.) a minta felső 6 nm-én található atomok arányai és c.) azok kémiai kötése.

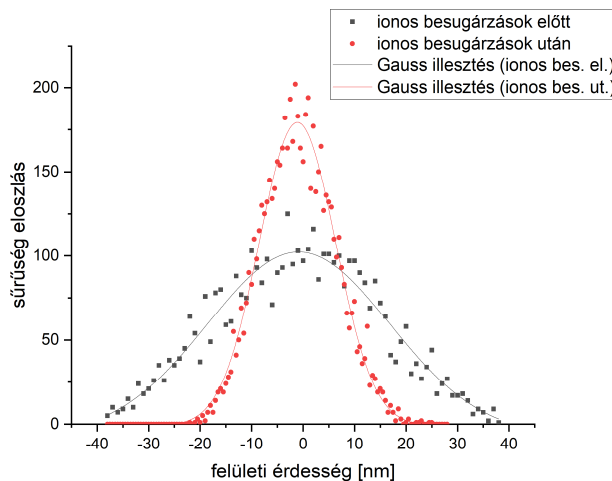
b.) Keménységmérés

A besugárzások előtt és után Vickers keménységmérést végeztem a mintákon. A benyomódás (indentáció) idejét 15 másodpercben, a benyomódás súlyát pedig 200 g-ban határoztam meg. 18 db mintán 10 független mérést végeztem el. A mintánkénti mérési pontokat átlagoltam, így határoztam meg az átlagos Vickers keménységet minden mintára. A besugárzások után (Si+O₂) az összes ZrO₂ minta felületi keménysége lecsökkent. A nagy fluensű (1·10¹⁷ ion/cm²) besugárzások előtt az átlagos felületi keménység mért értéke 18 db

mintán 1278 ± 20 HV volt, míg utána 1171 ± 23 HV. Ez közel 8%-os Vickers keménység csökkenést jelent átlagosan.

c.) Profilométeres vizsgálatok

Szilícium ionok implantálása előtt és után is megvizsgáltam a ZrO_2 minták felületi érdességét, és azt a jól ismert jelenséget tapasztaltam, mely szerint a besugárzott ionok simítják a céltárgy felszínét. A felületi érdesség profilométerrel meghatározva 35 nm-ről 15 nm-re csökkent. Mindkét görbe megilleszthető a 31. ábrán látható módon Gauss-függvénnyel. Alacsony töltésű ionokkal történő besugárzások során már korábban is megfigyelték, hogy a felületek simábbá válnak [103]. Ez nem teljesül nagy energiájú ionbesugárzások esetén, ahol a porlasztási hozam meglehetősen kicsi. Fémből készült céltárgyak esetén ezt a jelenséget a felületi diffúzió tulajdonítja [104], míg amorf anyagoknál (ZrO_2 , SiO_2) a viszkózus áramlás jelenségét teszik felelőssé a felületi érdesség csökkenéséért [105]. A besugárzások során kapott, az ionok simító hatásáról szóló eredmények összhangban vannak a Bradley [106] által kapott és prezentált eredményekkel, mely szerint minél kisebb a porlasztási hozam annál inkább csökken a felület durvasága.



31. Ábra. A felületi érdesség $Si+O_2$ besugárzások előtt és után.

d.) Letörései vizsgálatok

Ez a vizsgálat az összes mintacsoport esetén el lett végezve. A hármas mintacsoport bizonyult a legoptimálisabbnak a ragasztás erőssége tekintve, ugyanis a szilícium ionos kezelés következtében kialakult szilíciumkötéseknek köszönhetően a natív ZrO_2 minta letörési értéke 48 N-ról 60 N-ra nőtt.

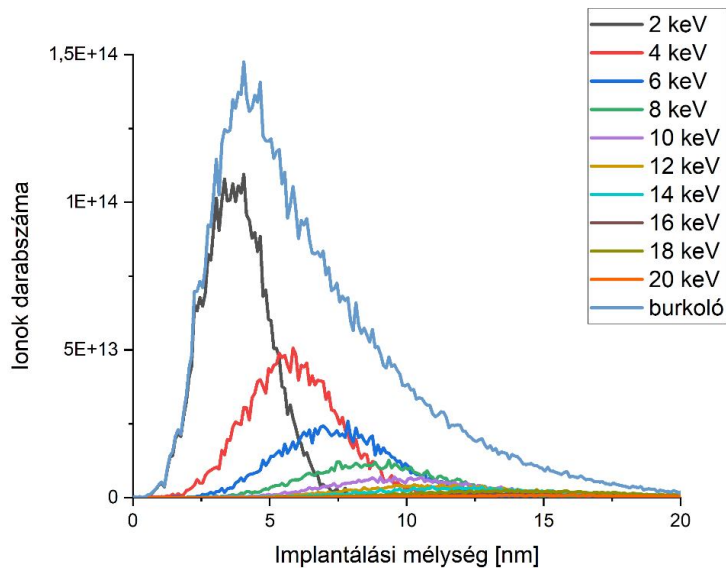
5.2. Titán felületkezelése kombinált módszerrel (arany implantálás és bevonat)

Kidolgoztunk egy kombinált technikát arany nanostruktúrák kialakítására titán felületeken. Ez magában foglalja a titán oxidálását, az arany ionok implantálását, arany vékonyréteg porlasztását és az arany nanorészecskék kialakításához szükséges hőkezelést.

A titán felületek módosítása főként ECR ionforrás által előállított arany ionnyaláb implantálásával és porlasztásos vékonyrétegleválasztási technikával történt. Ezen komplex módon *funkcionalizált* titán-dioxid felületeken növesztett arany nanorészecskék méretbeli változását figyeltem meg a módosítás fajtájától függően. A következő alfejezetekben bemutatom a különböző módszerekkel kialakított arany nanorészecskékre vonatkozó kísérleti eredményeimet és azok értelmezéseit.

5.2.1. SRIM szimuláció

Az arany ionok implantálása előtt SRIM kalkulációt végeztem el. Így meg tudtam becsülni az egyes töltésállapotokhoz tartozó implantációs mélységet. Az ionforrás kionófeszültségét 2 kV-ra állítottam a felületközelbe történő implantálás miatt. Ennek megfelelően töltésállapot függvényében az ionok energiája 2-20 keV-ig terjedt. Az ionok becsült mélységi eloszlását a 32. ábra mutatja be.



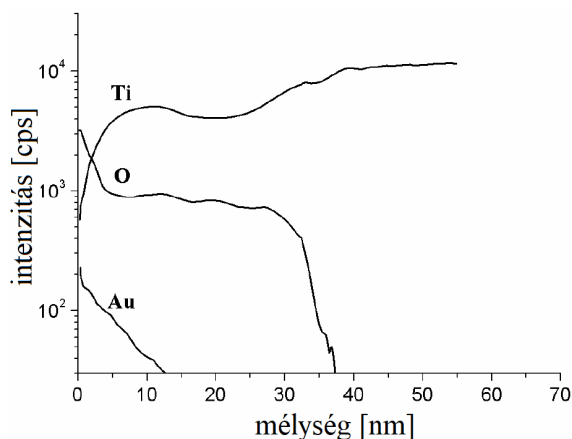
32. Ábra. Arany ionok mélységi eloszlása különböző töltésállapotoknál.

5.2.2. Arany ionok implantálása titánba

A munkám egyik újdonsága az arany ionnyaláb előállítására ECR ionforrás által porlasztásos technika alkalmazásával. Az így előállított arany ionnyalábot titán *implantátumok* felületére ütköztettem. A besugárzónyaládban található ionok aránya a következő volt: Au: 2,4%, O: 78%, H: 10%, C: 8% és egyéb. Bár az ionnyaláb nagyobb arányban tartalmaz oxigént, mint aranyat, az egyszerűség kedvéért a dolgozatban arany nyalábnak hívom az előállított ionnyalábot, mivel az arany ionok hatását vizsgáltam.

Az ionnyaláb mintatartóra történő pozícionálása előtt a plazmakamrából kivont ionnyalábot tömeg/töltés (m/q) és nyalábáram függvényében elemeztem. A nyalábspektrum elemzése során az energia csúcsok számszerűsítését elvégeztem. A besugárzás során a nyaláb több különböző töltésállapotú Au iont tartalmazott, melyek töltésállapotai 1-24-ig terjedtek (lásd 17. ábra). Nemcsak az arany ionok, hanem az ionnyaláb többi

komponense (O, C, H) is eléri a Ti felületét. Az ionnyaláb részecskéinek mozgási energiáját az ionforrás kivonófeszültsége (2 kV) határozza meg, mely befolyásolja az implantációs mélységet. A titán céltárgyat ezzel a többszörösen töltött kb. 0,15 μA részecskeáram sűrűségű nyalábbal sugároztam be. Az ionnyaláb fluense a besugárzás során $1,5 \cdot 10^{16}$ ion/ cm^2 volt. Az arany ionok által *funkcionalizált* TiO_2 réteggel rendelkező titán minta mélységi profilja a 33. ábrán látható.



33. ábra. Arany ionokkal implantált TiO_2 mélységi profilja.

5.2.3. Arany nanorészecskék létrehozása porlasztásos technikával és hőkezeléssel

Az előzetesen hőkezelt mintákra 8 nm vastagságú arany réteget porlasztásos technikával (PVD) választottam le a már ionforrással (ECR) besugárzott titán mintára (34. ábra). A munkagáz a porlasztás során Ar volt. A rétegépítést 10 mA áramerősség mellett 30 másodpercig végeztem. A vékonyréteg lerakódásának sebessége 0,5 nm/s volt a szobahőmérsékletű hordozóra.

Munkaidő és nyalábidő takarékosági okok miatt a minták felületét négy részre osztottam és maszkolással négy eltérő módon kezelt felületet hoztam létre (34. ábra). Arany ionokkal történő besugárzás előtt a 10 mm x 10 mm x 1 mm méretű titán *implantátumoknak szánt minták* felét lemaszkoltam. Nem

csak a besugárzás alkalmával használtam maszkolást, hanem porlasztás során is. A besugárzás során történt maszkolás orientációjára merőlegesen helyeztem el a porlasztás során alkalmazott maszkot, így 4 különböző módon kezelt kb. 5x5 mm-es részt képeztem a minta teljes felületén. A minta egyes részeit a 34. ábrán mutatom be: a.) tiszta titán felület, b.) arany nyalábbal besugárzott felület, c.) arany vékonyréteggel beporlasztott titán felület, d.) mindkét módszerrel kezelt felület.

a.) Ti	b.) Ti+ECR
c.) Ti+PVD	d.) Ti+ECR +PVD

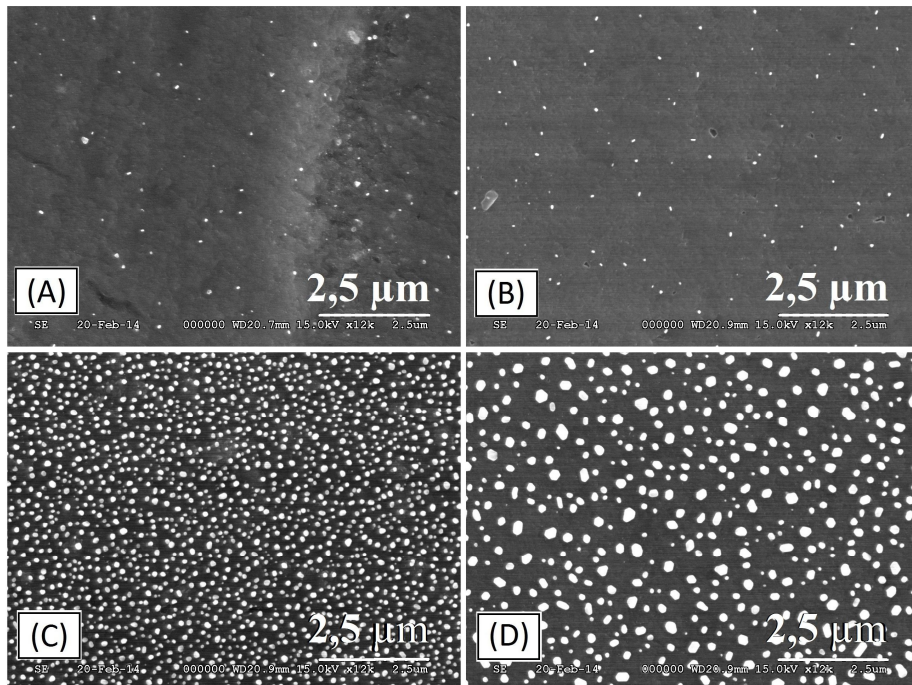
34. Ábra: Egymásra merőleges maszkolási technikával előállított négy féle felület

Miután kialakítottam a titán mintán a négy féle felületet, hőkezelttem a mintát, hogy arany nanorészecskék alakuljanak ki rajta. A mintákat 550 °C hőmérsékleten 6 órán keresztül hőkezelttem Ar+H₂ védőgázban (lásd 4.6. alfejezet). A 34. sematikus ábrán feltüntetett b.), c.), d.) felületeken nanorészecskék képződtek a hőkezelés hatására.

5.2.4. Vizsgálatok fizikai módszerekkel

A *funkcionalizált* mintákat számos fizikai vizsgálati módszerrel vizsgáltam meg. Az AFM és SEM vizsgálatok során kiderült, hogy az ECR besugárzás hatással van a titán-dioxid felületre porlasztott aranyrétegből kialakuló nanorészecskék méretére és eloszlására. A titán-dioxid felületen keletkezett arany nanorészecskék átlagos méretét és egyéb paramétereit a SEM képekből (35. ábra) határoztam meg National Instruments Vision Assistant program (NI-VA) segítségével. Ezeket a paramétereiket a 2. táblázatban tüntettem fel. A négy részre osztott Ti minta SEM-mel készített képei az arany nanorészecskék

felületi projekcióit mutatják. A kialakult arany nanorészecskék mérete különböző a *funkcionalizálás* módjától függően. Ez jól látszik az ECR ionforrással besugárzott (35.B. ábra) és a PVD rétegleválasztással (35.C. ábra) kialakított nanorészecskék méretének összehasonlításából. Ezeken a területeken ugyanis megfigyelhető, hogy míg a csak ECR ionforrással besugárzott területen az arany nanorészecskék kitöltési tényezője 0,3%, átlagos mérete 60 nm, addig a csak PVD rétegleválasztással létrehozott arany nanorészecskék kitöltési tényezője 11,2%, míg átlagos mérete pedig 90 nm (2. táblázat). Ebből egyértelműen látszik, hogy a PVD-vel *funkcionalizált* felületen közel 40x akkora az arany nanorészecskék kitöltési tényezője és közel 20x akkora azok darabszáma is, mint a csak ECR ionforrás által besugárzott felületen. A legnagyobb átmérőjű arany nanorészecskék a kombinált felületen (35.D. ábra: ECR+PVD) találhatóak (~160 nm).



35. Ábra. SEM-mel készített képek a négy részre osztott mintáról (A) Ti, (B) Ti+ECR, (C) Ti+PVD, (D) Ti+ECR+PVD.

A tiszta titán felszínén lévő nanorészecskék anyaga Al és C. Ezek a szennyeződések valószínűleg az AlO₃-al történő polírozás során kerülhettek a minta felületére. Az ECR ionforrással besugárzott arany ionok a hőkezelést követően a többi felülethez képest kis mennyiségű és kis méretű (60 nm) nanorészecskékké álltak össze. A csak PVD-vel kezelt felülethez képest (35.C. ábra) a kombinált módon kezelt felületen (35.D. ábra) az arany nanorészecskék mérete közel 50%-kal, átlagosan 160 nm méretűre nőtt. A 2D kitöltési tényező viszont mindkét esetben szinte ugyanaz volt (11% illetve 11,2%).

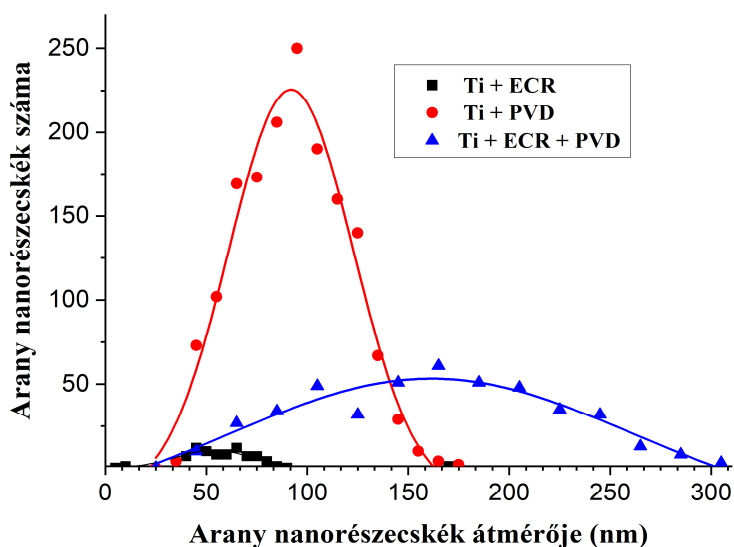
	tiszta Ti (A)	Ti+ECR (B)	Ti+PVD	Ti+ECR+PVD (D)
kitöltési tényező	0,3% (Al, C)	0,3% (Au)	11% (Au)	11,2% (Au)
átlagos átmérő	~70 nm	~60 nm	~90 nm	~160 nm
átlagos távolság	~1,2 μm	~1,2 μm	~200 nm	~350 nm
mennyiség	~70 db	~80 db	~1600 db	~500 db

2. Táblázat. A különbözőképpen *funkcionalizált* titán felületeken lévő nanorészecskék néhány paramétere látható 70 μm² területre vetítve a 35. SEM ábra alapján kinyert adatok felhasználásával.

A titán-dioxid felületen kialakított arany nanorészecskék méretbeli eloszlását a 36. ábra szemlélteti. A csak PVD rétegleválasztással kezelt felületen jóval több nanorészecske található, mint a kombinált kezelést kapott felületen.

Ha a felületet besugárzás éri, a felületi réteg kémiai összetétele és szerkezete megváltozhat, ami megnövelheti a felületi diffúziós együttható nagyságát. Besugárzás hatására a felület simábbá válik, ami lerövidíti a felületen lévő úthosszakat, mely ugyancsak gyorsabb diffúziót eredményez. Tehát ugyanannyi idő alatt sokkal előrébb halad a nukleáció egy simább felületen. Véleményem szerint ez az oka annak, hogy a kombinált felületen (ECR+PVD)

átlagosan jóval nagyobb nanorészecskék alakultak ki ugyanolyan hőkezelési idő alatt, mint a csak felporlasztott réteg (PVD) esetén. Így a kisebb nanorészecskék könnyebben össze tudtak állni nagyobb klaszterekké az *Ostwald-érés* következtében [93, 94]. A 36. ábra jól mutatja, hogy a kombinált felületen (ECR+PVD) a nanorészecskék méreteloszlása jóval szélesebb méretspektrumot fed le, mint a csak porlasztással létrehozott nanorészecskéké. A nanorészecskék paraméterei közötti különbségek a diffúzió és az *Ostwald-érés* mértékével magyarázhatók a minta különbözőképpen *funkcionalizált* részein. Kismennyiségű előzetes ionos besugárzás is jelentősen megváltoztatja a PVD-vel kezelt felületen kialakuló nanorészecskék méretét, azok közötti távolságot és a méreteloszlást. A csak porlasztással és a kombinált módszerrel létrehozott nanorészecskék méretbeli különbségének a háttérben meghúzódó ok tehát az ionos besugárzás következtében létrejövő könnyebben végbemenő felületi diffúzió.



36. Ábra. A különbözőképpen kezelt titán felületeken kialakult arany nanorészecskék méreteloszlása (35. ábra alapján).

5.3. Titán felületkezelése kombinált módszerrel (ezüst implantálás és bevonatképzés)

Az ezüst *antibakteriális hatása* jól ismert az orvostudományban [107], azonban az ezüst nagymértékű jelenléte az emberi szervezetben már *toxikus* [108, 109]. Kutatásaim során azokat az optimális körülményeket kellett megteremteni, melyek során maximalizálni kellett az ezüst *antibakteriális hatását* úgy, hogy az még ne legyen *toxikus*. Az általam végzett titán felületek ezüsttel való *funkcionalizálásának* alapvetően két célja volt. Az egyik megfogalmazott cél az volt, hogy a titán felületén különböző méretű és méreteloszlású Ag nanorészecskéket hozzak létre. A nagyon időigényes ECR ionforráshoz képest a sokkal gyorsabb PVD-t használtam ennél a sorozatnál. A következő alfejezetben az általam kidolgozott és alkalmazott felületmódosító eljárásokat mutatom be. A másik megfogalmazott cél az volt, hogy a kialakított nanorészecskék tartósan rögzüljenek a felületen. Ezen kutatásom elért eredményeimet az 5.3.2. alfejezetben tárgyalom.

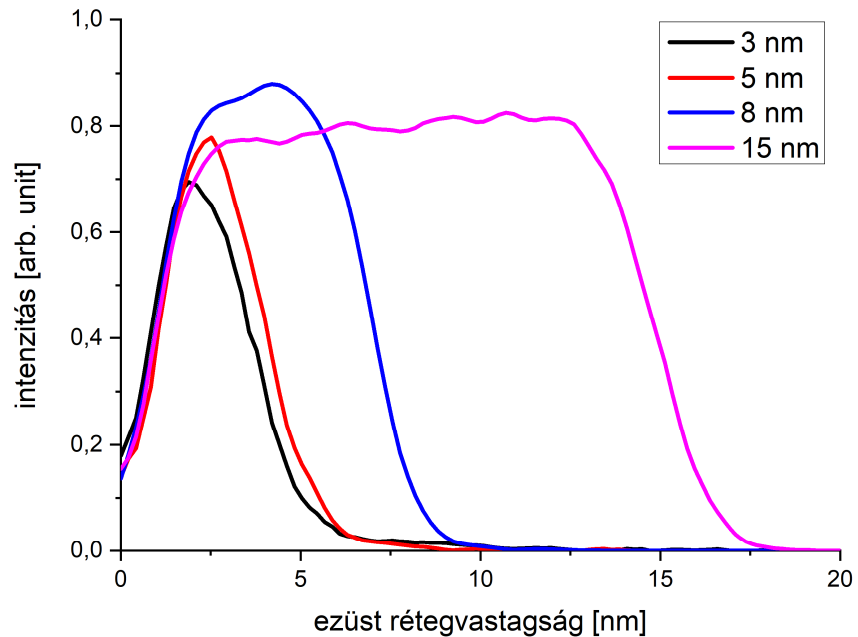
5.3.1. Különböző méretű és eloszlású ezüst nanorészecskék létrehozása

Az ezüst nanorészecskék előállításához szükséges módosítási paramétereket (hőmérséklet, idő, vékonyréteg vastagsága) szisztematikusan módosítottam. Ennek a protokollnak a segítségével gyakorlatilag bármilyen méretű és méreteloszlású ezüst nanorészecskéket létre tudok hozni viszonylag széles mérettartományban.

5.3.1.1. Ezüstréteg létrehozása porasztásos technikával

A titán mintákat különböző rétegvastagságú ezüst réteggel vontam be a nanorészecskék létrehozása céljából. Az ezüst rétegeket Bio-Rad E5000C típusú porlasztó berendezéssel készítettem. Az ezüstréteg porlasztása során

argon segédgáz alkalmaztam. Négy féle rétegvastagságot úgy határoztam meg, hogy kellőképpen elkülönüljenek egymástól: 3 nm, 5 nm, 8 nm és 15 nm (37. ábra). Így a hőkezelést követően kialakuló ezüst nanorészecskék mérete is jól definiált méretkülönbségekkel rendelkezik.

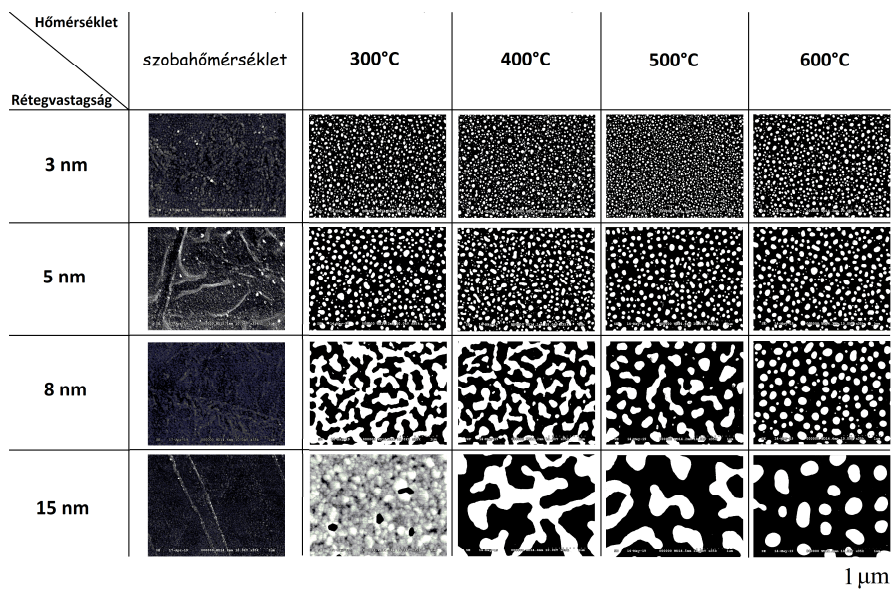


37. Ábra. Négy különböző vékonyréteg vastagságát bemutató SNMS ábra.

5.3.1.2. Hőkezelés

A Brandon-Bradshaw modell [92] leírja, hogy hőkezelés következtében a nanokristályos vékonyrétegek folyamatos rétege felszakadozik a szemcsehatárok mentén. Ennek a folyamatnak az időtartama függ a vékonyréteg vastagságától és a közölt hőtől. A mintákra porlasztott ezüst vékonyréteg vastagságait 3, 5, 8 és 15 nm-ben, míg a hőkezelés hőmérsékletét pedig 300, 400, 500 és 600°C-ban határoztam meg. A hőkezelés során a mintákat 1 percen keresztül tartottam a kemence belsejében Ar-H₂ atmoszférán. Ezt követően SEM képeket készítettem minden minta

felületéről, melyet a 38. ábra szemléltet. Az összehasonlítás kedvéért feltüntettem a képeken a hőkezeletlen mintákat (szobahőmérséklet) is.



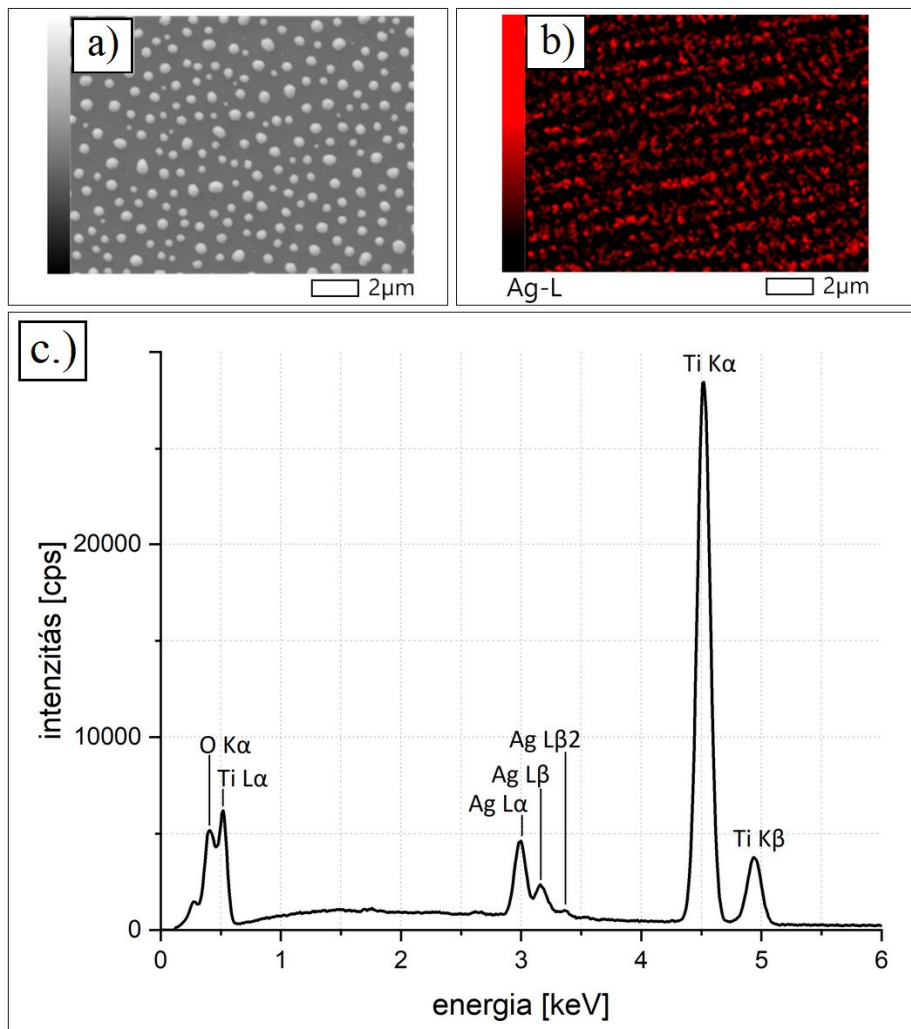
38. Ábra. Az általam alkalmazott parameter mátrix SEM ábrákkal.

5.3.1.3. Vizsgálatok fizikai módszerekkel

A vékonyréteg leválasztást és a hőkezelést követően fizikai módszerekkel vizsgáltam meg a felületkezelt mintákat. A SEM berendezéssel készült képek alapján meghatároztam a minták felületi morfológiáját a NI-VA program segítségével. Definiáltam a nanorészecskék különböző paramétereit: átmérő, eloszlás, egymás közötti távolság, darabszám stb. A nanorészecskék méretét a kiindulási rétegvastagság, a hőkezelés hőmérséklete és a hőkezelési idő befolyásolja. Ezzel az eljárással 40 és 400 nm között bármilyen átlagos átmérővel rendelkező ezüst nanorészecske létrehozható.

a.) Ezüst nanorészecskék eloszlásának vizsgálata

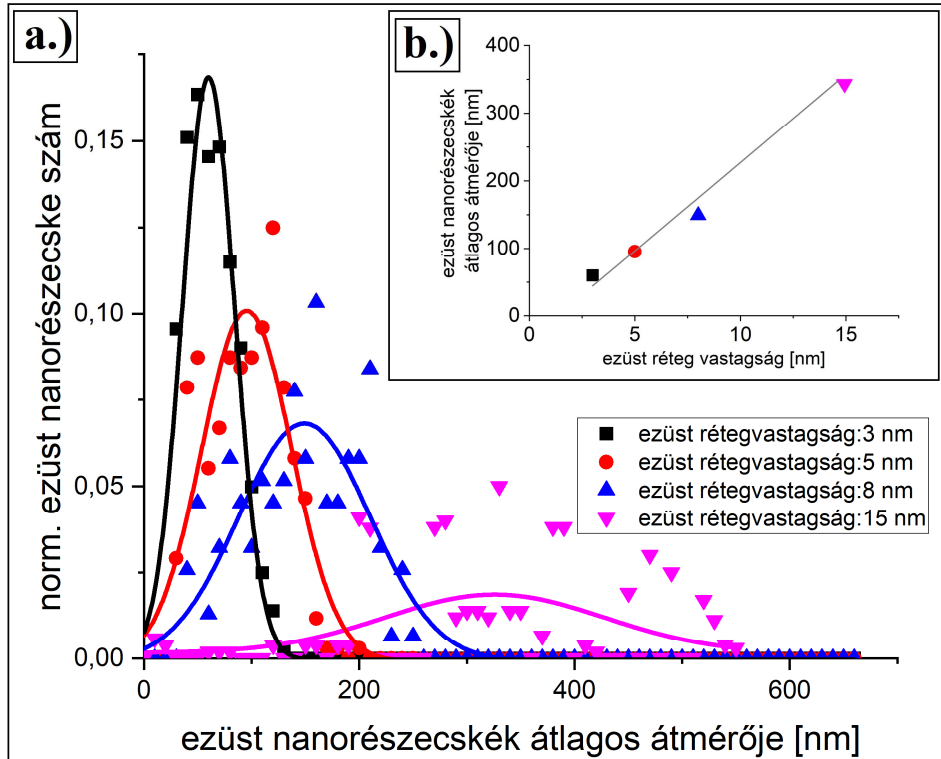
Azokon a területeken, ahol a vékony felületi ezüstréteg teljesen felszakadozott és félgömb alakú nanorészecskék alakultak ki [89], ott monoton kapcsolat figyelhető meg a nanorészecskék átmérője és a közölt hőmérséklet között. Minél nagyobb a réteg vastagsága, annál nagyobb nanorészecskék fognak kialakulni a felületen. A 38. ábra alapján az is belátható, hogy kisebb (3, 5 nm) rétegvastagság esetén a nanorészecskék átmérője független a hőmérséklettől. Ez azért lehetséges, mert a kis vastagságú ezüstréteg már 300°C-os hőmérsékleten felszakadozik és kialakulnak a nanorészecskék. A mérési eredmények szerint vastagabb rétegek előállításánál ahhoz, hogy teljesen elszeparálódjanak a nanorészecskék egymástól, ezzel kialakítva félgömb alakú nanorészecskéket, magasabb hőmérsékletre van szükség (lásd 38. ábra alsó sora). 600°C-os hőmérsékleten elvégzett hőkezelés esetén (38. ábra utolsó oszlop) az általam létrehozott négyféle rétegvastagságnál kialakult ezüst nanorészecskék teljesen elszeparálódnak egymástól. A 15 nm vastagságú kezdeti ezüst réteg 600°C-os hőkezelését követően részletesebb SEM-EDS vizsgálatot hajtottam végre, melynek eredménye a 39. ábrán látható. A 39.a.) SEM kép alapján készült a 39.b.) elemeloszlási kép és a 39.c.) ábrán látható elemeloszlási térkép. A 39.b.) képen látható vörös foltok a 39.c.) ábra Ag-L csúcsának megfeleltethető energia ablakból származó röntgen jeleket mutatják. Az 39.a.) képről készített teljes röntgen spektrum a 39.c.) ábrán látható, melyen csak titán, oxigén és ezüst van jelen.



39. Ábra. a.) SEM kép az ezüst nanorészecskékkal borított titán felületről és a b.) hozzátartozó Ag elemeloszlási térképpel és c.) a teljes spektrummal.

Azt, hogy hogyan változik az ezüst nanorészecskék méreteloszlása (Gauss eloszlás) a titán felületén a felületre porlasztott ezüst réteg vastagságának a függvényében, a 40. ábra a.) része mutatja. A nagyobb nanorészecskék irányába tolódva egyre kevésbé követik a görbék a Gauss görbét. Ez annak

tudható be, hogy minél nagyobbak a nanorészecskék, annál kevesebb van belőlük egységnyi felületen, így annál nagyobb az esély arra is, hogy a képszlén a lévő nanorészecskékből kivág a kép. A 40. ábra b.) részéből pedig az látszik, hogy a nanorészecskék átlagos átmérője arányos az előzőleg a felületre porlasztott vékonyréteg vastagságával.



40. Ábra. a.) 600°C-on kialakított nanorészecskék átlagos átmérőinek Gauss eloszlása, b.) a megfigyelt lineáris összefüggés a nanorészecskék átlagos átmérője és a felületre porlasztott rétegvastagság között.

b.) Matematikai formalizmus a nanorészecskék eloszlására

Parametrizáltam a nanorészecskéket, melyek mennyiségét összehasonlítottam az eredetileg felvitt ezüsttel. Mivel az ezüst *antibakteriális hatása* jól ismert, úgy gondoljuk, hogy az ezüst minél nagyobb felülete érintkezik a rájuk ültetett baktériumokkal, annál inkább nő a felület *antibakteriális hatása*. Az ezüst nanorészecskék optimális geometriai elrendezésére egy geometriai modellt alkottunk. Geometriai modellünk a nanorészecskéket félgömbként kezeli. A hőkezelést követően a felületen maradt ezüst (nanorészecske) mennyisége leírható a következő matematikai formalizmussal:

A felületre porlasztott egybefüggő vékonyréteg rétegvastagsága a következő:

$$d = \frac{V_{Ag0}}{A_{hord}}, \quad (5)$$

ahol, V_{Ag0} az ezüst vékonyréteg térfogata, A_{hord} pedig a hordozó teljes felülete.

A nanorészecskékkel fedett hasznos felszín:

$$A_{eff} = N \cdot A_0, \quad (6)$$

ahol N az ezüst nanorészecskék darabszáma, A_0 pedig a félgömb alakú nanorészecske felszíne:

$$A_0 = \frac{4\pi r_0^2}{2}. \quad (7)$$

Feltételezve, hogy az összes nanorészecske sugara ugyanaz (r_0), az ezüst nanorészecskék összes térfogata

$$V_{Ag} = N \cdot V_0, \quad (8)$$

ahol V_0 egy félgömb alakú nanorészecske térfogata, mely

$$V_0 = \frac{4\pi r_0^3}{6}. \quad (9)$$

egyenlettel írható le. Amennyiben a nanorészecskék kialakulása közben a felületi ezüst anyagmennyiségében veszteség jelentkezik (párolgás vagy diffúzió révén), úgy igaz a következő egyenlet:

$$V_{Ag} = \alpha \cdot V_{Ag0}, \quad (10)$$

ahol az α faktor egynél kisebb szám ($\alpha < 1$). Ez az α faktor megmutatja, hogy a létrehozott nanorészecskék anyagmennyisége kb. hány százaléka a felületre felvitt vékonyrétegnek. Az (5), (8), (9), (10) egyenleteket egyesítve:

$$\alpha \cdot A_{hord} \cdot d = \frac{N \cdot 4\pi r_0^3}{6}, \quad (11)$$

melyből kifejezve a nanorészecskék darabszámát:

$$N = \frac{\alpha \cdot A_{hord} \cdot d}{\frac{4\pi r_0^3}{6}}. \quad (12)$$

Ezt az egyenletet behelyettesítve a (6) egyenletbe, kifejezhető a hatásos *antibakteriális* felület (az ezüst nanorészecskék összes felszíne):

$$A_{eff} = \frac{3\alpha \cdot d \cdot A_{hord}}{r_0}, \quad (13)$$

amit ha elosztunk a hordozó felületével, egy viszonyszámot kapunk:

$$\eta = \frac{A_{eff}}{A_{hord}} = \frac{3 \cdot \alpha \cdot d}{r_0}. \quad (14)$$

A SEM képekből adódó ezüst nanorészecskék általi relatív lefedettség ennek a fele, mivel egy félgömb alakú nanorészecskének felülete duplája az azonos sugarú (r_0) kör területének (projektált felszín):

$$\eta_{SEM} = \frac{3 \cdot \alpha \cdot d}{2 \cdot r_0}. \quad (15)$$

A mérési adatokat behelyettesítve a képletbe: $d \cong 8 \text{ nm}$, $r_0 = 29 \text{ nm}$ és $\eta_{SEM} \cong 0,25$, kapjuk a

$$\eta_{SEM} = 0,42\alpha \qquad \alpha \cong 0,6. \quad (16)$$

A $\frac{d}{r_0}$ arány kulcsfontosságú tényező az *antibakteriális hatás* hatékonyságának optimalizálásában. Ez az arányszám nem szabályozható egyszerű geometriai manipulációkkal. Jól ismert tény [88], hogy d vastagságú vékonyrétegből kialakult nanorészecske r_0 sugara a hőkezelési időtől, hőmérsékletétől, a párologástól, valamint a vékonyréteg kezdeti szemcseméretétől függ. A létrehozott ezüst nanorészecskék anyagmennyisége (α faktor) kb 60%-a a felületre felvitt ezüstnek, melyet a (16) összefüggés szemléltet. Ez vélhetően a hőkezelés során történő ezüst párologása miatt következett be. Azonban ezen kívül a párologást jellemző α faktor függhet még a kísérleti körülményektől is. Miután előállítottam különböző paraméterekkel rendelkező ezüst nanorészecskéket titán hordozón, a következő cél az volt számomra, hogy ezek a nanorészecskék ott is maradjanak a fogászati *implantátumoknak* szánt minták felületén. Ezért a fizikai vizsgálatokat követően ultrahangkádba tettem egy felületi rétegleválasztással létrehozott Ag nanorészecskékkel borított titán mintát. Az ultrahangos kezelést követően azt tapasztaltam, hogy bár az ezüst nanorészecskék kialakítása megnövelte a titán-dioxid felszín *antibakteriális hatását* [21], azonban az ezüst nanorészecskék az ultrahangos rezegtetés hatására leszakadnak a felszínről. Ez azért lehet problémás, mert az ezüst nanorészecske a *sejtmembránon* keresztül az emberi testben mindenhol eljuthat, felgyűlhet a szervezetben. Így egy második kísérletsorozatban kombinált *funkcionalizálási* módszert (ECR+PVD) alkalmaztam a titán *implantátumokon*: ezüst ionimplantáció (ECR) és ezüst rétegleválasztás (PVD). Ugyanis hipotézisünk szerint az ezüst ionokkal történő implantáció a nem *toxikus, antibakteriális* ezüst nanorészecskék felületi tapadását megnöveli.

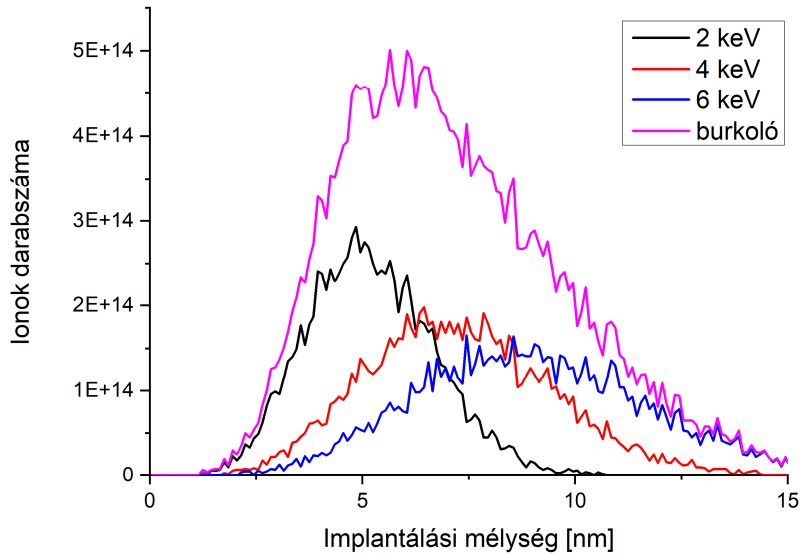
5.3.2. Ezüst nanorészecskék stabilizálása titán felületen

Együttműködő partnereinkkel, a Debreceni Egyetem fogorvosaival, mikrobiológusaival konzultálva meghatároztuk, hogy egy speciális *funkcionalizálási* eljárással végezzük el a további felületmódosítást az ezüst tapadásának növelése érdekében úgy, hogy emellett annak *antibakteriális hatását optimalizáljuk*. Ezért azt találtuk ki, hogy ezúttal a PVD-vel felvitt vékonyréteg előállítás mellett ionimplantáció segítségével a titán felszín felületközelébe is juttatunk ezüst ionokat. Erre azért volt szükség, mert hipotézisünk szerint az ezüst a hőkezelés hatására olyan kiválásokat hoz létre a térfogatban, melyek összenőnek a felületen lévő ezüsttel, ezzel lehorgonyozva a felületen kialakult ezüst nanorészecskéket. Ezt az ötletet egy korábbi kutatásra alapoztam, mely szerint a szerzők arany ionokat implantáltak szilícium hordozóba [110], ezzel sikeresen megnövelve a nanorészecskék felülethez való kötődését.

Mivel orvosi *implantátumok* felületén lévő ezüsből kiváló ionoknak káros hatását *In vitro* már számos alkalommal megfigyelték [111, 112], elemi fontosságú, hogy sikeresen rögzíteni tudjam a titán felületéhez az ezüst nanorészecskéket. A következőkben bemutatom az ECR+PVD módszerrel előállított ezüst nanorészecskék titán felülethez való stabilizálásáról szóló kísérleti eredményeimet és azok értelmezéseit.

5.3.2.1. SRIM szimuláció

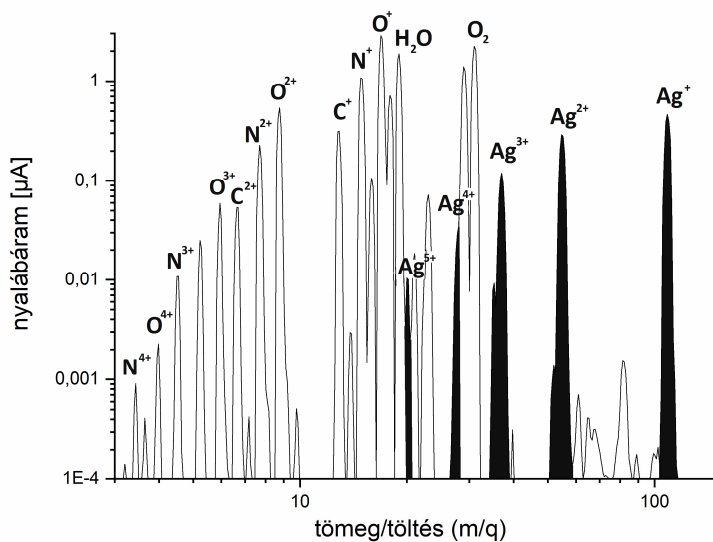
Az szilícium és arany ionokkal történő besugárzásokhoz hasonlóan, az ezüst ionok besugárzása előtt is elvégeztem a SRIM kalkulációt, melynek köszönhetően megbecsültem az ezüst ionok egyes töltésállapotaihoz tartozó implantációs mélységet. Az ionforrás kivonófeszültségét az arany besugárzásnál beállított értékre (2 kV) állítottam. A SRIM szimulációt bemutató 41. ábra csak az első 3 töltésállapotot tartalmazza, mivel a többi töltésállapot nyalábárama elhanyagolhatóan kicsi volt. Az ionok energiája 2-6 keV-ig terjedt (Ag^+ , Ag^{2+} és Ag^{3+}).



41. Ábra. SRIM kalkuláció ezüst ionnyaláb esetén.

5.3.2.2. Ezüst ionok implantálása titánba

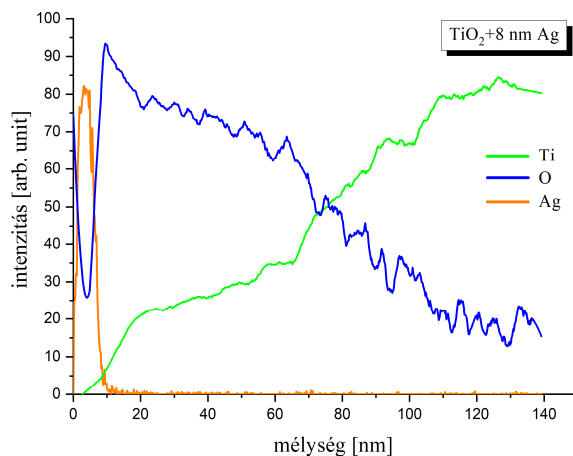
A besugárzások alkalmával oxigén gázt alkalmaztam segédgázként. A besugárzó ionnyaláb komponenseinek az aránya Ag: 3,8%, N: 8,4%, O: 18,4%, egyéb (H, C, OH, H₂O): 69,4 % volt (42. ábra). Az értekezésemben a titán *implantátumokkal* ütköztetett ezüsből létrehozott ionnyalábot annak ellenére nevezem ezüst ionnyalábnak, hogy a nyaláb ezüst tartalma csupán 3,8%. A plazmát Ag¹⁺-ra optimalizáltam. Az ionnyalábban az ezüst töltésállapotainak (q=1-3-ig) nyalábáramai 0,02 és 0,5 μA között voltak. A részecskeáramokkal súlyozott átlagos töltésállapot 1,4 volt. Az ionnyaláb foltja 50 mm átmérőjű volt a besugárzó kamránál. Azért volt szükség a nyaláb ilyen mértékű szétfókuszáltságára, hogy az 4.2. alfejezetben bemutatott nyalábvizsgálóval ellátott mintatartón lévő összes besugározni kívánt minta teljes felületét érje az ionnyaláb. A korábbi besugárzásokhoz hasonlóan, az ezüst esetén is a nyalábot alkotó összes komponens eltalálta a besugárzandó céltárgyat. Az ezüst ionimplantálás fluense $1,5 \cdot 10^{16}$ ion/cm² volt.



42. Ábra. Ezüst ionnyaláb spektrum (Ag^{1+} -ra optimalizálva).

5.3.2.3. Ezüst nanorészecskék létrehozása porlasztásos technikával és hőkezeléssel

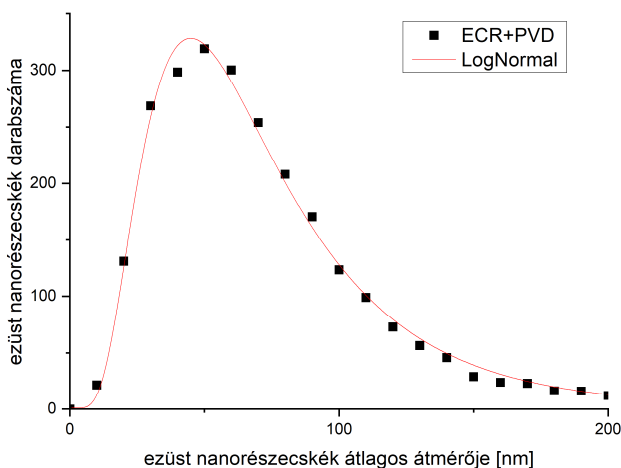
ECR ionforrással végzett ezüst besugárzás után 8 nm vastagságú ezüst réteget porlasztottam a titán minta felszínére a 4.5. alfejezetben leírtak szerint. Az ezüst ionokkal besugárzott és ezüst réteggel beborított titán felületeket 550°C -on hőkezelttem $\text{Ar}+\text{H}_2$ atmoszférán. A minták kemencetérben töltött ideje egy perc volt. Az így elkészített minta SMNS profilja a 43. ábrán látható.



43. ábra. 8 nm ezüstréteggel borított TiO_2 SNMS ábrája.

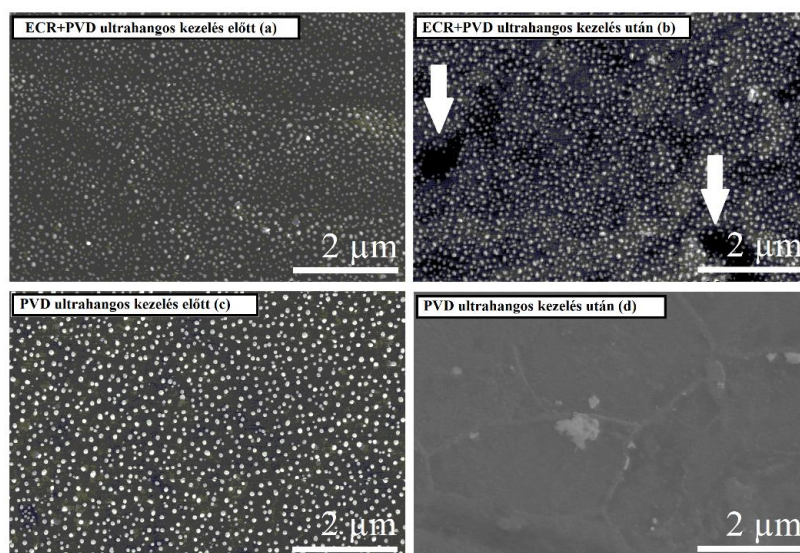
5.3.2.4. Vizsgálatok fizikai módszerekkel

Az ezüst ionimplantálást, ezüst vékonyréteg előállítását és hőkezelést követően ezüst nanorészecskék képződtek a titán felületen. A minták feltérképezésére SEM vizsgálatot végeztem, így 2D információt kaptam a felületen kialakult nanostruktúrákról. A SEM vizsgálatok mellett az EDS analízis is egyértelműen igazolta, hogy sikeresen hoztam létre titán felületen ezüst nanorészecskéket, mivel 0 at%-ról ~1,4 at%-ra növekedett az ezüst mennyisége. A felület morfológiája megváltozott az ezüst nanorészecskék kialakulásának következtében. A *funkcionalizálást* követően a titán minta átlagos felületi érdessége $R_{\text{átl}}=8$ nm-ről ($R_{\text{max}}=76$ nm) $R_{\text{átl}}=62$ nm-re ($R_{\text{max}}=113$ nm) növekedett. Az ezüsthöz hasonlóan a felületen lévő oxigén koncentrációja is megnőtt. Hőkezelés előtt ugyanis ~2,1 at%-ban, míg utána ~27 at%-ban volt jelen a felszínen. A SEM képek kiértékelése az ezüst nanorészecskék esetében is – hasonlóan az aranyhoz – NI-VA szoftver segítségével történt. Ezen nanorészecskék átlagosan 25%-ban fedik le a teljes felszínt. A fizikában szokásos Gauss illesztés helyett lognormális eloszlással (44. ábra) illesztettem meg az ezüst nanorészecskék méreteloszlását bemutató görbét. A nanorészecskék átlagos átmérője 58 nm volt 25 nm-es szórással.



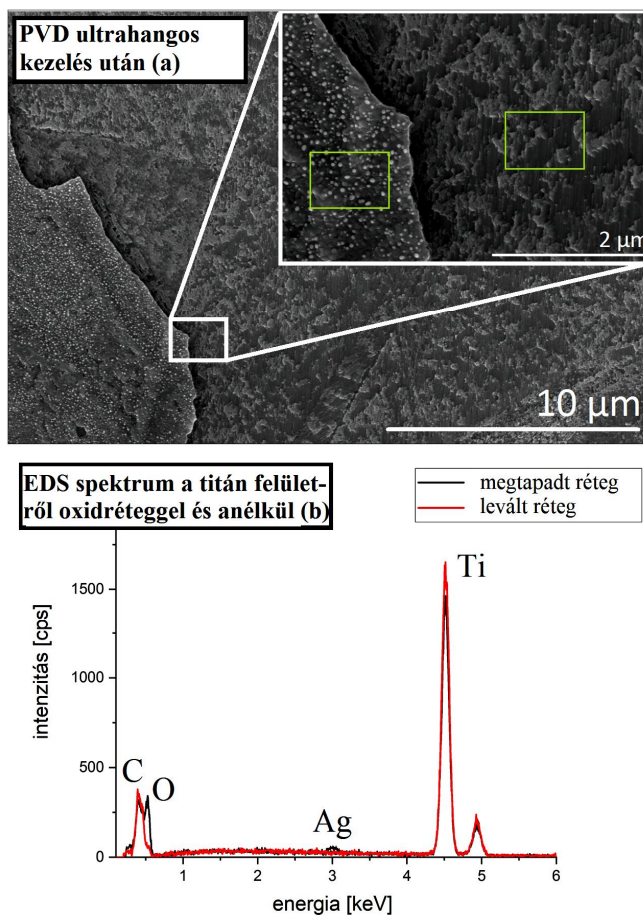
44. Ábra. Kombinált kezeléssel módosított titán felületen lévő ezüst nanorészecskék átmérőjének sűrűségfüggvénye.

Az ezüst nanorészecskék tapadásának vizsgálata kulcsfontosságú a *klinikumban* való alkalmazás szempontjából. Ultrahangkádas rezegtetést követően összehasonlítottam az ultrahangkádas rezegtetés előtt és után készült SEM képeket, és azt tapasztaltam, hogy míg a csak PVD rétegleválással kezelt felületről eltűntek a nanorészecskék, addig a kombinált kezelést (ECR+PVD) kapott felületen ott maradtak. Ezt mutatja a 45. ábra c. és d. része. A kombinált kezelés (ECR+PVD) az ezüst nanorészecskék jobb tapadását biztosította. Ennek megfelelően azon a felületen, ahol megtapadtak a nanorészecskék, a kitöltési tényezőjük 25% volt, míg ahonnan leestek, ott kb. 1 %-ra csökkent (45. b. és d. ábra). A kombinált kezelést kapott mintán is leesett néhány nanorészecske, melyet nyilakkal jelöltem a 45. b. ábrán több helyén is, azonban jóval kisebb mértékben, mint a csak PVD-vel kezelt felületen (45. d. ábra). Ennek a jelenségnek véleményem szerint az egyik lehetséges oka az, hogy az ECR ionforrással implantált ezüst ionok hőkezelés hatására kiválásokat hoznak létre a térfogatban, mely kiválások a felületen lévő ezüsttel összenőve lehorgonyozzák azokat.



45. Ábra. Az ultrahangos kezelés hatásának bemutatása az ECR+PVD-vel és a csak PVD-vel kezelt felületen.

Részletesebb SEM vizsgálatok (46. ábra a. és b. része) azt támasztották alá, hogy az ezüst nanorészecskék leválásáért az oxidréteg leszakadása a felelős, melyet a 46. ábra insertált képének nagyításában megjelölt területekről készített EDS spektrumok mutatnak. A jobboldali (levált) részhez tartozó spektrum a piros, a baloldali (megtapadt) részhez tartozó spektrum fekete színű. A SEM ábrához tartozó EDS spektrumokból pedig megállapítható, hogy az oxigén tartalom e két felületen jelentősen eltér (46.b. ábra). Ezen röntgen mérésekből megállapítottam, hogy az ultrahangos kezelés következtében leváló oxidréteg miatt a felületen lévő oxigén jelenléte 42,4 at%-ról 2,1 at%-ra csökkent.



46. Ábra. Ultrahang kezelést követő oxidréteg leválás.

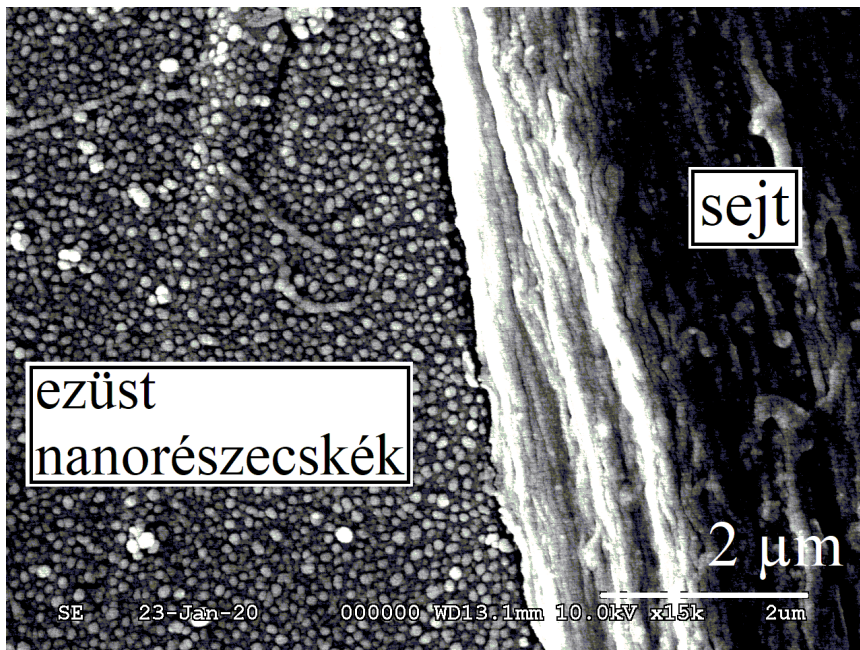
Ezüst ionokkal folytatott kutatás alkalmazott eredményei

Az alkalmazott kutatási témák esetén elengedhetetlenül fontos, hogy az elért eredményeknek tényleges, gyakorlati hasznosulása legyen. A 2. fejezetben említett hazai és külföldi kutatócsoportok egyaránt fontos eredményeket értek el TiO_2 felületek *funkcionalizálása* terén. Tallósy és társai azt tapasztalták, hogy megfelelő fényforrással ($\lambda=405$ nm) történő megvilágítás következtében az ezüsttel módosított plazmonikus katalizátorok a TiO_2 felületén javították annak *antibakteriális hatását*, ugyanis 2 órán át tartó megvilágítást követően a reaktív fényforrás segítségével a baktériumok 96%-a elpusztult [14]. Hajkova és társai baktériumokon elvégzett kísérleteikben kimutatták, hogy a TiO_2 rétegre felvitt ezüst *antibakteriális hatása* megnőtt [13]. Az eredményeik azt bizonyították, hogy az ezüst jelenléte a fotokatalitikus aktivitás növekedését vonta maga után, amely 4x akkora volt, mint a kezeletlen TiO_2 felületen. Li és kollégái az ezüsttel bevont TiO_2 nanocsövek *antibakteriális hatását* növelték meg közel 100%-ra [11]. Ezen eredményekkel az általam módosított felületeken vizsgált biológiai hatások összemérhetőek. A következőkben azokat a ténylegesen alkalmazott eredményeket mutatom be, amelyek nem képezik a tézispontjaim részét, de azokon alapulnak és munkám alapvető motivációját is jelentették:

- A mintákon kialakított Ag nanorészecskék méretének függvényében változik a felület *toxikussága*, és kialakíthatók olyan méretű nanorészecskék, melyek nem *toxikusak* [21].
- Sikerült megnövelni a sejtnövesztési vizsgálatok során az ezüst nanorészecskék segítségével a titán felületének *antibakteriális hatását* 1,7%-ról 64,6%-ra [21].
- Fluoreszcens vizsgálatok igazolták, hogy a sejtek életképessége 14 nap elteltével nagyobb az ezüst nanorészecskéknek köszönhetően [21].

- A fogászati ragasztók tapadását több, mint 20%-al sikerült megnövelni a ZrO_2 felületeken [22].
- Sikerült kimutatni, hogy az Ag nanorészecskék méretének növelésével csökken a felület *hidrofilicitása* [23].

Illusztrációként bemutatok egy képet (47. ábra), amin sejtekkel borított nanorészecskék láthatók [23]. A kísérleti eredményeim felhasználásával tovább folytatódnak az orvosbiológiai vizsgálatok.



47. ábra. A 600°C-on hőkezelés következtében kialakult nanorészecskékkel rendelkező titán felület és a felületén lévő sejtek.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

A doktori értekezésemben bemutatott kutatómunkámat egy háromoldalú együttműködés keretében végeztem, melynek résztvevői az Eötvös Loránd Kutatási Hálózat (ELKH) Atommagkutató Intézete, a Debreceni Egyetem Fizikai Intézete és a Debreceni Egyetem Bioanyagtanai és Fogpótlástani nem önálló Tanszéke. A fizika területén megszerzett tudást és infrastrukturális eszközöket alkalmaztam *biokompatibilis anyagok* felületének *funkcionalizálása* érdekében.

A fogászatban gyakran alkalmaznak *fogpótlások* anyagaként cirkóniumot, amelyből cirkónium-dioxidot (ZrO_2) készítenek. Ezen *fogpótlások* esetén elengedhetetlen, hogy maga az anyag *bioinert* legyen és erősen tapadjon a rá felvitt ragasztóhoz. A cirkónium alapú kerámiáknál - a SiO_2 kerámiákkal ellentétben – a fogászatban gyakran alkalmazott Si alapú ragasztók használata kevésbé hatásos, a ragasztás könnyen elenged. Ezért az volt a célom, hogy a ZrO_2 felületét Si-ban dús felületté tegyem. A ZrO_2 mellett a fogászatban gyakran alkalmazott másik orvosi eszköz az *implantátum*. Fogászati *implantátumként* többnyire titán használatos. A fogászati *implantátumokkal* szemben az az elvárás, hogy stabilan, *biokompatibilis* módon kapcsolódjanak a környezetében lévő élő szövetekhez, anyaguk pedig ne legyen mérgező, és amennyiben lehetséges, *antibakteriális hatásúak* legyenek. Ezért titán minták felületét ezüsttel és arannyal *funkcionalizáltam*.

Ezen felvázolt feladatok megoldására a fogászat területén használt *fogpótlások* (ZrO_2) és fogászati *implantátumok* (Ti) felületét különböző fizikai módszerekkel módosítottam: ionimplantációval, felületi bevonatolással (PVD), hőkezeléssel. A dolgozatban szereplő kutatómunkám létrejöttének elemi feltétele volt az, hogy az Atommagkutató Intézet ECR Laboratóriumában

műszaki fejlesztéseket hajtsak végre a besugárzásaim számára. Így lehetővé vált különleges nehézionok előállítás, majd implantálása fogászati anyagok felületébe. Ezen nehézionok előállítása az ATOMKI-ben található elektron-ciklotronrezonanciás (ECR) ionforrás segítségével történt, és a következő fejlesztési tevékenységeket igényelte:

- szilícium ionnyaláb előállítása lobbanásveszélyes szilán gázból
- arany ionnyaláb előállítása porlasztásos technikával
- ezüst ionnyaláb előállítása mikrokemence technikával

Ezen ionnyalábokkal sikeresen honosítottam meg olyan nyalábelőállítási technikákat, melyek korábban nem voltak alkalmazva a debreceni Atommagkutató Intézetben. A szilícium ionnyalábot szilán gázból állítottam elő. Mivel a szilán gáz lobbanásveszélyes, így gondoskodnom kellett az ECR ionforrásra történő biztonságos átfajtásról. Ezért egy gázátfejtő rendszert terveztem és alakítottam ki. A szilícium ionok besugárzása során lehetséges mintafeltöltődést fémrács alkalmazásával kerültem el. Arany és ezüst esetén pedig ahhoz, hogy nehézion nyalábot tudjak előállítani belőlük, gázhalmazállapotba kellett hozni őket. Ahhoz, hogy ez teljesüljön olyan különleges technikákat kellett alkalmaznom az ECR ionforrás belsejében, mint a porlasztásos technika és a mikrokemence technika. Ezen felül egy excel bázisú fluensszámláló segítségével a besugárzások céljának megfelelően meghatároztam a lövedék ionok energiáját, az analizálatlan ionnyaláb összetételét, a besugárzási időt és az ionnyaláb fluensét. Az előállított ionnyalábok vizsgálata egy általam tervezett és alkalmazott többszegmenses nyalábvizsgálón történt, melybe a besugárzásaim számára szükségessé vált speciális, nagykapacitású mintatartót is beépítettem, amivel akár 50 mintát is be lehet sugározni vákuumbontás nélkül.

A dolgozatban összefoglaltam az általam *funkcionalizált bioinert ZrO₂* módosításának eredményeit és értelmezéseit. E kutatás során szilícium ionokat implantáltam ZrO₂ kerámiába. Jó egyezést mutattam ki a SRIM-mel szimulált és az SNMS-sel végzett mérések alapján kapott ténylegesen besugárzott ionok mélységi eloszlása között. A szilícium ionok implantálásának hatására a ZrO₂ minta felületének Vickers keménysége átlagosan 1265 HV-ről 1178 HV-ra csökkent. Megállapítottam, hogy a szilícium ionokkal besugárzott ZrO₂ felületén a szilícium Si-Si, Si-O₂ és Zr-Si-O₄ kémiai kötésekben van jelen. Az implantáció hatására sikerült megnövelni a letörési szilárdságot 9,75 MPa-ról 11,88 MPa-ra (az egységnyi felületen mért letörési erőt).

Arany ionokat implantáltam és arany atomokat porlasztottam előhőkezelt, TiO₂ réteggel borított titán minták felületébe és felületére. Az arany ionok előállítását az ECR ionforrásba épített porlasztásos technikával végeztem. A kombinált *funkcionalizálást* követően (ECR+PVD) hőkezelttem a mintákat, melynek hatására kialakultak a különböző méretű arany nanorészecskék, melyeket különböző fizikai mérőmódszerekkel vizsgáltam meg. Parametrizáltam a nanorészecskéket National Instruments Vision Assistant szoftver segítségével azért, hogy kielemezzem a nanorészecskék különböző méreteit és méreteloszlását. Kimutattam, hogy az arany ionok besugárzásának hatására a porlasztott aranyréteg hőkezelését követően kialakult nanorészecskék mérete közel kétszeresére (90 nm-ről 160 nm-re) változott a csak porlasztott felülethez képest.

Ezüst nanorészecskékkel titán felületek módosítását végeztem. Különböző ezüst rétegvastagságokat (3 nm, 5 nm, 8 nm, 15 nm) állítottam elő porlasztásos technikával. Ezt követően 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C-os hőkezelésnek tettem ki a mintákat. A minták egy percet töltöttek a kemence belsejében. A hőkezelés során állandó térfogatárammal áramoltattam speciális szinergisztikus elegyű formáló gázt (Ar+H₂). Változó hőmérsékleten

történő hőkezeléssel megfigyeltem a kialakult ezüst nanorészecskék átmérőjének változását. A 3 és 5 nm kezdeti ezüst rétegvastagság esetén egy adott tartományban az alkalmazott hőmérsékleteken ($t_{\min}=300^{\circ}\text{C}$, $t_{\max}=600^{\circ}\text{C}$) egy perces hőkezelést követően már kialakulnak a közel félgömb alakú nanorészecskék. Ezzel ellentétben 8 és 15 nm kezdeti rétegvastagságnál alacsony hőmérsékleteken a nanorészecskék növekedése figyelhető meg, és csak 600°C -os hőkezelést követően szeparálódnak el teljesen egymástól a nanorészecskék. Kimutattam, hogy a hőkezelés során ($t=1$ min, $T=600^{\circ}\text{C}$) kialakult nanorészecskék átlagos mérete és a kezdeti rétegvastagsága (3 nm, 5 nm, 8 nm, 15 nm) egymással lineáris kapcsolatban van. A kidolgozott eljárásmóddal bármilyen átmérőjű nanorészecske előállítható 40-400 nm-ig.

Miután sikeresen előállítottam különböző paraméterekkel rendelkező ezüst nanorészecskéket titán hordozón, a következő cél az volt számomra, hogy ezek a nanorészecskék ott is maradjanak a fogászati *implantátumoknak* szánt minták felületén. Ennek érdekében különböző módszerekkel állítottam elő ezüst nanorészecskéket TiO_2 réteggel megnövelt titán minták felületén. Az egyik módszer a porlasztásos technika (PVD), míg a másik a porlasztásos technika és az ion implantálás kombinált módszere (ECR+PVD) volt. E kétféleképpen módosított *implantátum* minta vizsgálatából kiderült, hogy ultrahangos rezegtetés hatására a csak felületre porlasztott ezüst (PVD) levált a titán felületéről. Az ECR ionforrás által előzetesen besugárzott ezüst ionok azonban stabilizáló hatással voltak a felületen kialakult nanorészecskékre, mivel azok *adhéziója* megnőtt, így ECR+PVD hatására a titán felületén ottmaradtak az ezüst nanorészecskék. Analizáltam ezen nanorészecskék méreteloszlását. Modellt állítottam fel, és kimutattam, hogy a létrehozott ezüst nanorészecskék anyagmennyisége csak 60%-a a felületre felvitt ezüst rétegnek, melyet a hőkezelés közbeni párolgással magyaráztam.

7. SUMMARY

The research work presented in my doctoral dissertation was carried out in collaboration with the Institute for Nuclear Research (Atomki) of the Eötvös Loránd Research Network (ELKH), the Institute of Physics of the University of Debrecen and the Department of Biomaterials and Prosthetic Dentistry of the University of Debrecen. I used the knowledge and the infrastructural facilities in the field of physics to functionalize the surface of biocompatible materials. Zirconium is often used in dentistry as a material for dental restorations, from which zirconium dioxide (ZrO_2) is made. To be bioinert and to adhere strongly to the adhesive applied to them is necessary for these materials. In the case of zirconium-based ceramics, in contrast to SiO_2 ceramics, the use of Si-based adhesives so often used in dentistry is less effective because the adhesive is easily released. Therefore, my goal was to achieve a Si-rich ZrO_2 surface. In addition to ZrO_2 dental restorations, another dental device commonly used in dentistry is the implant. As a dental implant titanium is mostly used. Dental implants are required to bind stably, biocompactly to living tissues in the environment, to be non-toxic and antibacterial. Therefore, the surface of titanium samples were functionalized by silver and gold.

To solve these outlined tasks in the practice, I modified the surface of dental restorations (ZrO_2) and dental implants (Ti) used in the field of dentistry by different physical methods: ion implantation, physical vapour deposition (PVD) and heat treatment. The basic condition for the establishment of my research work in the dissertation was to carry out technical improvements for my irradiations in the ECR Laboratory Institute for Nuclear Research. This made it possible to produce special heavy ions and then implant them into the surface of dental materials. These heavy ions were produced by using the electron cyclotron resonance (ECR) ion source in ATOMKI:

- production of silicon ion beam from flammable silane gas
- production of gold ion beam by sputtering technique in ECR ion source
- production of silver ion beam by micro furnace technique in ECR ion source

To produce these ion beams, I successfully applied special beam techniques that were not previously used at the Nuclear Research Institute in Debrecen. The Si ion beam was produced from silane gas. Due to the flammable nature of the silane gas, I had to ensure its safe installation to the ECR ion source. Therefore, I designed and developed a gas transfer system. During the irradiation of the silicon ions, the possible sample charge up was avoided by using a metal grid.

In the case of gold and silver, I had to make these elements to be gaseous first in order to produce heavy ion beams. To accomplish it, I had to use special techniques inside the ECR ion source, such as sputtering and the micro oven technique. In addition, the energy of the implanted ions, the composition of the extracted ion beam, the irradiation time and the dose of the ion beam were determined by an excel-based dose counter. The produced ion beams were investigated by a self-designed multi-segment beam tester, in which I also installed a special, high-capacity sample holder, which can handle up to 50 samples.

In the dissertation I summarized the results and interpretations of the modification of the functionalized bioinert ZrO_2 . In this research, I implanted silicon ions into ZrO_2 . I showed good agreement between the depth distribution of the simulated ions by SRIM and the irradiated ones measured by SNMS. As a result of the implantation of silicon ions, the Vickers hardness of the ZrO_2 surface decreased from an average of 1265 HV to 1178 HV. I found that on the Si irradiated ZrO_2 surface, silicon is present in Si-Si, Si-O₂ and Zr-Si-O₄ chemical bonds. As a result of silicon implantation, the breaking surface

strength was increased from 9.75 MPa to 11.88 MPa (breaking force per unit area).

I implanted gold ions and sputtered gold atoms on the surface of preheated TiO₂-coated titanium samples. The production of gold ions was performed by the sputtering technique built into the ECR ion source. After the combined functionalization (ECR + PVD), the samples were heat-treated, resulting in the formation of gold nanoparticles of different sizes, which were examined by different physical measurement methods. I parameterized the nanoparticles using National Instruments Vision Assistant software to analyze the sizes and size distributions of the nanoparticles. I have shown that the size of the formed nanoparticles with the combined technique increased almost the factor of two (from 90 nm to 160 nm) compared to the sputtered method only.

I modified the titanium surfaces by the silver nanoparticles. Different silver layer thicknesses (3 nm, 5 nm, 8 nm, 15 nm) were produced by sputtering technique. Subsequently, the samples were undergone heat treatment at 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C. The samples spent a minute inside the furnace. During the heat treatment, a special synergistic mixture-forming gas (Ar + H₂) was flowed in with a constant volume flow. I observed the change in the diameter of formed silver nanoparticles as function of the temperature of the treatment. In case of the initial silver layer thickness of 3 and 5 nm, after a minute of heat treatment, nearly hemispherical nanoparticles were formed in a given temperature range ($t_{\min} = 300\text{ °C}$, $t_{\max} = 600\text{ °C}$). In contrast, at initial silver layer thickness of 8 and 15 nm, the evolution in nanoparticles was observed at low temperatures, while at higher temperatures the nanoparticles were completely separated. I have shown that the size of the nanoparticles formed during the 600 °C heat treatment and the initial layer thickness are linearly related to each other. With the method I have

developed, silver nanoparticles of any diameter can be produced up to 40-400 nm.

After successfully producing silver nanoparticles with different parameters on titanium samples, the next goal was to keep these nanoparticles on the surface of the dental implants. Therefore, I formed silver nanoparticles on the TiO₂ layer by different methods. One method was the sputtering technique (PVD), while the other was the combined: ionimplantation method and sputtering technique (ECR + PVD). The PVD-made silver nanoparticles detached from the titanium surface by ultrasonic vibration. However, the silver ions previously irradiated by the ECR ion source had a beneficial effect on the adhesion of the formed nanoparticles to the titanium surface. I analyzed the size distribution of these nanoparticles. I set up a model to show that the amount of material of the formed silver nanoparticles is only 60% of the previously sputtered silver layer on the surface, I explained this by the evaporation loss during the heat treatment.

8. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Elsőként köszönettel tartozom a témavezetőimnek, Dr. Biri Sándornak és Prof. Dr. Kökényesi Sándornak a nélkülözhetetlen szakmai és emberi útmutatásért és támogatásért. Az irántam tanúsított türelmük, bizalmuk és kimagasló szakmai tudásuk nélkül nem készülhetett volna el a dolgozatom.

Hálásan köszönöm Dr. Rácz Richárdnak, hogy a kísérletek során maximálisan segítette munkámat, és mindig készséggel segített a felmerülő technikai problémák megoldásában.

Köszönettel tartozom az Atommagkutató Intézetnek, amiért a munkám mellett párhuzamosan folytathattam a PhD tanulmányaimat.

Külön köszönöm Dr. Csík Attilának az iránymutatásait és segítségét az Anyagtudományi laboratóriumban folytatott fizikai vizsgálatok során.

Köszönöm a Fizikai Tanszéknek, különösen Dr. Daróczi Lajosnak, hogy használhattam a tanszék területén lévő összes – a munkámhoz szükséges – berendezést.

Hálásan köszönöm Prof. Dr. Beke Dezsőnek az anyagtudomány területén nyújtott segítségét.

Köszönettel tartozom Dr. Csarnovics Istvánnak az AFM mérések során nyújtott segítségéért.

Továbbá köszönöm szépen az összes társszerzőmnek, akik segítettek a kutatómunkám során.

Végül, de nem utolsó sorban leírhatatlan hálával tartozom családomnak, különösen édesanyámnak, feleségemnek és testvéremnek. Köszönöm nekik, hogy kutatómunkám ideje alatt mindig türelemmel és megértéssel fordultak felém, és minden helyzetben mellettem álltak.

9. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] J. B. Hudson, *Surface Science: An introduction* (1998)
- [2] C. P. Poole Jr, F. J. Owens, *Introduction of nanotechnology* (2003)
- [3] R. Feynman. There's Plenty of Room at the Bottom. *Engineering and Science magazine*, 23 (5) (1960)
- [4] V. V. Mody, R. Siwale, A. Singh, H. R. Mody, *Introduction to metallic nanoparticles*, *J Pharm Bioallied Sci.* 2 (4) (2010) 282–289. <https://doi.org/10.4103/0975-7406.72127>
- [5] J. D. Padmos, P. Duchesne, M. Dunbar, P. Zhang, *Gold nanoparticles on titanium and interaction with prototype protein*, *J. Biomed. Mater. Res. A* 95 (2010) 146-155.
- [6] J. Yang, J. Y. Lee, H.-P. Too, G.-M. Chow, L. M. Gan, *Single stranded DNA stabilization and assembly of Au nanoparticles of different sizes*, *Chem. Phys.* 323 (2006) 304-312.
- [7] T. Arakawa, T. Kawahara, T. Akiyama, S. Yamada, *Facile fabrication of gold nanoparticle-titanium oxide alternate assemblies by surface sol-gel process*, *J. J. of Appl. Phys.* 46 (2007) 48.
- [8] J. Li, H. Zhou, S. Qian, Z. Liu, J. Feng, P. Jin, X. Liu, *Plasmonic gold nanoparticles modified titania nanotubes for antibacterial application*, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 261110.
- [9] L. Tang, X. Guo, Y. Yang, Zh. Zha, Zh. Wang, *Gold nanoparticles supported on titanium-dioxide: an efficient catalyst for highly selective synthesis of benzoxazoles and benzimidazoles*, *Chem. Commun.* 50 (2014) 6145
- [10] M. Miljevic, B. Geiseler, T. Bergfeldi, P. Bockstaller, L. Fruk, *Enhanced photocatalytic activity of Au/TiO₂ nanocomposite*

- prepared using bifunctional bridging linker*, *Adv. Func. Mat.* 24 (2014) 907-915.
- [11] Li H, Cui Q, Feng B, Wang J, Lu X, Weng J. *Antibacterial activity of TiO₂ nanotubes: influence of crystal phase, morphology and Ag deposition*. *Appl Surf Sci.* 284 (2013) 179–183.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.07.076>
- [12] Y. F. Joya; Z. Liu; K. S. Joya; T. Wang, *Preparation and antibacterial properties of laser-generated silver-anatase nanocomposite film against Escherichia coli and Staphylococcus aureus*. *Nanotechnology* 23 (2012) 495708.
- [13] P. Hajkova, P. Spatenka, J. Krumeich, *Antibacterial effect of silver modified TiO₂/PECVD films*. *Eur Phys J D.* 54 (2009) 189–193. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2009-00087-7>
- [14] S. P. Tallósy, L. Janovák, J. Ménesi, *Investigation of the antibacterial effects of silver-modified TiO₂ and ZnO plasmonic photocatalysts embedded in polymer thin films*, *Environ Sci Pollut Res Int.* 21 (19) (2014) 1155–11167. Epub 2014 Feb 5.
<https://doi.org/10.1007/s11356-014-2568-6>
- [15] S. H. Uhm, D. H. Song, J. S. Kwon, *E-beam fabrication of antibacterial silver nanoparticles on diameter-controlled TiO₂ nanotubes for bio-implants*. *Surf Coat Technol.* 228 (2013) 360–366. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.102>
- [16] X. Zhang, *Gold Nanoparticles: Recent Advances in the Biomedical Applications*, *Cell Biochemistry and Biophysics* 72 (2015) 771–775.
- [17] Y. N. Slavin, J. Asnis, U. O. Häfeli, H. Bach, *Metal nanoparticles: understanding the mechanisms behind antibacterial activity*,

Journal of Nanobiotechnology volume 15,
Article number: 65 (2017)

- [18] G. Wang; W. Jin; A. M. Qasim; A. Gao; X. Peng; W. Li; H. Feng; P. K. Chua, *Antibacterial effect of titanium embedded with silver nanoparticles based on electron-transfer-induced reactive oxygen species*, *Biomaterials* 124 (2017) 25–34.
- [19] Dr. Lampé István értekezése előkészületben, Debreceni Egyetem, Fogorvostudományi Kar, Bioanyagtan és Fogpótlástani nem önálló Tanszék
- [20] I. Csarnovics, P. Hajdu, S. Biri, Cs. Hegedűs, S. Kökényesi, R. Rácz, A. Csik, *Preliminary studies of creation of gold nanoparticles on titanium surface towards biomedical applications*, *Vacuum* 126 (2016) 55-58
- [21] I. Lampé, D. Beke, S. Biri, I. Csarnovics, A. Csik, Zs. Dombrádi, P. Hajdu, V. Hegedűs, R. Rácz, I. Varga, *Investigation of silver nanoparticles on titanium surface created by ion implantation technology*, *Int. J. Nanomed.* 14 (2019) 4709–4721
- [22] P. Hajdu, R. Rácz, S. Biri, T. Radics, A. Csík, V. Takáts, Cs. Hegedűs, S. Kökényesi, *Implantation of multiply charged silicon ions into bioinert zirconia*. *Vacuum* 164 (2019) 15–17.
- [23] P. Hajdu, I. Lampé, R. Rácz, S. Biri, A. Csík, F. Tóth, M. Szalóki, V. Hegedűs, Zs. Dombrádi, I. Varga, I. Csarnovics, S. Kökényesi, D. L. Beke, Cs. Hegedűs, *Optimized Size and Distribution of Silver Nanoparticles on the Surface of Titanium Implant*, *Appl. Sci.* 10 (2020) 7063; <https://doi.org/10.3390/app10207063>
- [24] T. Albrektsson; M. Jacobsson, *Bone-metal interface in osseointegration*, *J. Prosthet. Dent.* 57 (1987) 597–607.
- [25] T. Albrektsson; P. I. Branemark; A. Hansson; J. Lindstrom, *Osseointegrated Titanium Implants: Requirements for*

- Ensuring a Long-Lasting, Direct Bone-to-Implant Anchorage in Man*, Acta Orthop. Scand. 52 (1981) 155–170.
- [26] C. Piconi, G. Maccauro, *Zirconia as a biomaterial*, Biomaterials 20 (1) (1999) 1–25.
- [27] P. F. Manicone, P. Rossi Iommetti, L. Raffaelli, *An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications*, J. Dent. 35 (11) (2007) 819–826.
- [28] A. D. Bona, O. E. Pecho, R. Alessandretti, *Zirconia as a dental biomaterial*, Materials 8 (2015) 4978–4991.
- [29] P. Thammajaruk, M. Inokoshi, S. Chong, M. Guazzato, *Bonding of composite cements to zirconia: a systematic review and metaanalysis of in vitro studies*, J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 80 (2018) 258–268.
- [30] E. G. Tzanakakis, I. G. Tzoutzas, P. T. Koidis, *Is there a potential for durable adhesion to zirconia restorations? A systematic review*, J. Prosthet. Dent 115 (1) (2016) 9–19.
- [31] I. Özcan, H. Uysal, *Effects of silicon coating on bond strength of two different titanium ceramic to titanium*, Dent. Mater. 21 (8) (2005) 773–779.
- [32] A. Abbaszadegan; Y. Ghahramani, A. Gholami, B. Hemmateenejad, S. Dorostkar, M. Nabavizadeh, H. Sharghi, *The effect of charge at the surface of silver nanoparticles on antimicrobial activity against gram-positive and gram-negative bacteria: A preliminary study*, J. Nanomater, (2015) 1–8.
- [33] S. Bose, M. Roy, K. Das, A. Bandyopadhyay, *Surface modification of titanium for load-bearing applications*, J Mater Sci: Mater Med 20 (2009) 19–24.
<https://doi.org/10.1007/s10856-008-3418-1>

- [34] I. Bertóti, Gy. Marosi, A. Tóth, *Műszaki felülettudomány és orvosi biológiai alkalmazásai*, B+V Lap- és Könyvkiadó Kft. Budapest (2003)
- [35] A. Csanády, E. Kálmán, G. Konczos, *Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába*, ELTE Eötvös Kiadó: Budapest (2009)
- [36] J. R. Conrad, J. L. Radtke, *Plasma source ion-implantation technique for surface modification of materials*, *Journal of Applied Physics* 62 (1987) 4591.
<https://doi.org/10.1063/1.339055>
- [37] G. Jin, H. Qin, H. Cao, S. Qian, Y. Zhao, X. Peng, X. Zhang, X. Liu, P. K. Chu, *Synergistic effects of dual Zn/Ag ion implantation in osteogenic activity and antibacterial ability of titanium*, *Biomaterials* 35 (2014) 7699-7713.
- [38] C. Della Valle, L. Visai, M. Santin, L. Cigada, G. Candiani, D. Pezzoli, C. R. Arciola, M. Imbriani, R. Chiesa, *A novel antibacterial modification treatment of titanium capable to improve osseointegration*, *Int J Artif Organs* 35 (2012) 864-875.
- [39] S. H. Uhm, D. H. Song, J. S. Kwon, *E-beam fabrication of antibacterial silver nanoparticles on diameter-controlled TiO₂ nanotubes for bio-implants*, *Surf Coat Technol*, 228 (2013) 360–366. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.102>
- [40] R. R. Braga, J. B. C. Meira, L. C. C. Boaro, T. A. Xavier, *Adhesion to tooth structure: a critical review of “macro”, test methods*, *Dent Mater* 26 (2010) 38–49.
- [41] P.E.C. Cardoso, R.R. Braga, M.R.O. Carrilho, *Evaluation of micro-tensile, shear and tensile tests determining the bond*

- strength of three adhesive systems*, Dent. Mater. 14 (1998) 394–398.
- [42] Y. Xiu-Tian, *Chemical Vapor Deposition*, Springer London Ltd. (2010)
- [43] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapour Deposition (PVD) Processing* (2010)
- [44] L. Anmin, R. Xuefeng, A. Maozhong, Z. Jinquiu, Y. Peixia, A Combined Theoretical and Experimental Study for Silver Electroplating, Nature (4) 3837 (2014)
- [45] M. Kawashita, S. Tsuneyama, F. Miyaji, T. Kokubo, H. Kozuka, K. Yamamoto, Antibacterial silver-containing silica glass prepared by sol–gel method, Biomaterials, 21 (4), February 2000, Pages 393-398
- [46] F. J. van den Bruelea, M. Smets, A. Illiberi, Atmospheric pressure plasma enhanced spatial ALD of silver, Journal of Vacuum Science & Technology A 33, 01A131 (2015); <https://doi.org/10.1116/1.4902561>
- [47] M. Sauvage, J. Massies, Characterization of MBE grown silver layers on (001) GaAs surfaces by synchrotron radiation plane wave techniques, Journal of Crystal Growth, 59(3) October 1982, Pages 605-615
- [48] D. W. Pashley, M. J. Stowell, M. H. Jacobs, T. J. Law, The growth and structure of gold and silver deposits formed by evaporation inside an electron microscope, The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics, 8(10) 1964
- [49] J. A. Venables, G. L. Price, *Nucleation of Thin Films*, In: Epitaxial Growth, Ed. J. W. Matthews, New York, Academic Press (1975)

- [50] B. Lewis, J. C. Anderson, *Nucleation and Growth of Thin Films*, New York, Academic Press (1978)
- [51] K. Meinel, *Thesis*, Univ. Halle (1985)
- [52] M. Klaua, *Growth and Structure of Thin Films*, In: *Electron Microscopy in Solid State Physics*, Ed. H. Bethge, J. Heydenreich, Elsevier, Amsterdam (1987)
- [53] R. L. N. Sastry, *Substitute for metal boats used in vacuum evaporation*, *Journal. Sci. Instrum*, 38 (9) (1961) 376.
- [54] S. Rossnagel, *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques*, (2001)
- [55] J. T. Gudmundsson, P. Sigurjonsson, P. Larsson, D. Lundin, U. Helmersson, *On the electron energy in the high power impulse magnetron sputtering discharge*, *Journal of Applied Physics* 105 (2009) 123302
<https://doi.org/10.1063/1.3151953>
- [56] I Ivanov, Sv Statev, V Orlinov, R Shkevov, *Electron energy distribution function in a dc magnetron sputtering discharge*, *Vacuum*, 43 (8) (1992) 837-842.
[https://doi.org/10.1016/0042-207X\(92\)90148-P](https://doi.org/10.1016/0042-207X(92)90148-P)
- [57] B. Wolf, *Handbook of Ion Sources*, CRC Press, New York, (1995)
- [58] I. G. Brown, *The Physics and Technology of Ion Sources*, Wiley-VCH Verlag GmbH & KGaA, Weinheim (2004)
- [59] H. Zhang, *Ion Sources*, Science Press, Beijing and Springer-Verlag, Berlin (1999)
- [60] J. Giber, K. Vargáné Josepovits, J. Gyulai, L. P. Bíró, *Diffúzió és Implantáció Szilárdtestekben*, Műegyetemi Kiadó, Budapest (1997)
- [61] H. Minezaki, T. Uchida, K. Tanaka, M. Muramatsu, *Synthesis of endohedral fullerene using ECR ion source*, AIP Conference

- ProceedingsVolume 1321, Pages 480 - 4832010 18th International Conference on Ion Implantation Technology, IIT 20106 June 2010 through 11 June 2010, 10.1063/1.3548456
- [62] T. Nagaya, T. Nishiokada, S. Hagino, T. Uchida, A. Kitagawa, Producing multicharged fullerene ion beam extracted from the second stage of tandem-type ECRIS, Review of Scientific InstrumentsVolume 87, Issue 21 February 2016 Article number 02A723, 10.1063/1.4934644
- [63] C. Eléon, P. Jardin, G. Gaubert, M-G. Saint-Laurent, Development of a surface ionization source for the production of radioactive alkali ion beams in SPIRAL, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and AtomsVolume 266, Issue 19-20, Pages 4362 - 4367October 2008, 10.1016/j.nimb.2008.05.067
- [64] C. Barué, C. Canet, M. Dupuis, Metallic beam developments for the SPIRAL 2 project, Review of Scientific InstrumentsVolume 85, Issue 2February 2014 Article number 02A946 doi 10.1063/1.4847236
- [65] P. Lehárisier, F. Lemagnen, C. Canet, C. Barué, M. Dupuis, Improvements on metallic ion beams at GANIL with the large-capacity oven, Review of Scientific InstrumentsVolume 77, Issue 3March 2006 Article number 03A318, 10.1063/1.2164888
- [66] C. Barué, J. Bossler, S. Schennach, H. Schulte, B. H. Wolf, Metallic ion production with electron cyclotron resonance ion source Caprice, Review of Scientific Instruments, 1996, 67 (3), pp. 1368–1370

- [67] R. Leroy, C. Barue, C. Canet, M. Dubois, Radioactive ion beam production at GANIL: Status and perspectives, AIP Conference Proceedings Volume 749, Pages 137 - 142 2005 16th International Workshop on ECR Ion Sources, ECRIS'0426 September 2004 through 30 September 2004, 10.1063/1.1893383
- [68] B. Lommel, W. Hartmann, S Hofmann, J. Steiner, K. Tinschert, Stable isotopes for heavy element production, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2003, 257 (1), pp. 161–163
- [69] R. Lang, J. Bossier, H. Schulte, K. Tinschert, Investigation of different oven types for sample evaporation in the CAPRICE electron cyclotron resonance ion source, Review of Scientific Instruments, 2000, 71 (2 II), pp. 651–653
- [70] M. Muramatsu, A. Kitagawa, Y. Sakamoto, S. Sato, Y. Yoshida, Tests of new NIRS compact ECR ion source for carbon therapy, AIP Conference Proceedings Volume 749, Pages 183 - 186 2005 16th International Workshop on ECR Ion Sources, ECRIS'0426 September 2004 through 30 September 2004, 10.1063/1.1893394
- [71] A. G. Drentje, A. Kitagawa, M. Muramatsu, Experiments with fundamental aspects performed in a small ECR ion source for a new carbon therapy facility, IEEE Transactions on Plasma Science Volume 36, Issue 4 PART 2, Pages 1502 - 1511 August 2008, 10.1109/TPS.2008.917521
- [72] M. Maier, W. Barth, W. Bayer, K. Tinschert, Commissioning of the linac for the Heidelberg heavy ion cancer therapy centre (HIT), Proceedings of the IEEE Particle Accelerator Conference Open Access Pages 2734 - 2736 2007 Article

- number 4440558IEEE Particle Accelerator Conference, PAC0725 June 2007 through 29 June 2007Code 73329, 10.1109/PAC.2007.4440558
- [73] K. Tinschert, R. Iannucci, R. Lang, Electron cyclotron resonance ion sources in use for heavy ion cancer therapy, Review of Scientific Instruments Volume 79, Issue 22008 Article number 02C505, 10.1063/1.2805226
- [74] S. Biri, *Gyorsítóberendezések nehézionforrásai, Az atomenergia- és a magkutatás újabb eredményei, Akadémiai Kiadó, Budapest, 10 (1993) 137.*
- [75] S. Biri, I. Iván, Z. Juhász, B. Sulik, Cs. Hegedűs, A. Jenei, S. Kökényesi, J. Pálkás, *Application of the Atomki-ECRIS for materials research and prospects of the medical utilization, Proceedings of the 18th Int. Workshop on ECRIS Chicago, Ill. USA, 15-18 Sept. (2008) 41-47.*
- [76] R. Geller, *Electron Cyclotron Resonance Ion Sources and ECR Plasmas, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, (1996)*
- [77] F. Lemagnen, C. Barue, C. Canet, M. Dupuis, J.L. Flambard, L. Maunoury, B. Osmond, J. Piot, P. Jardin, R. Frigot, *Production of Metallic Stable Ion Beams for GANIL and SPIRAL2, Proceedings of ECRIS, Nizhny Novgorod, Russia (2014)*
- [78] Racz R, Biri S, Charnovych I, Kokenyesi S Gold and Calcium ion beams for materials research by the ATOMKI ECR ion Source ACTA PHYSICA DEBRECINA 46 (9 (2012) 133-141.
- [79] R. Lang, J. Bossler, H. Schulte, K. Tinschert, *Investigation of different oven types for sample evaporation in the CAPRICE electron cyclotron resonance ion source, Review of Scientific Instruments, 71 (2000) 651.*

- <https://doi.org/10.1063/1.1150338>
- [80] H. Koivisto, T. Arje, M. Nurmia, *Metal ion beams from an ECR ion source using volatile compounds*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 94 (1994) 291-296.
- [81] L. Bex, J. L. Flambard, M. Dupuis, P. Leherissier, J. P. Rataud, *Production of metallic ions with an ECRIS at GANIL*, Review of Scientific Instruments 69 (1998) 792.
<https://doi.org/10.1063/1.1148570>
- [82] C. Barué, *Hands-on training Fe Production at GANIL* c. előadás, France, Caen, Ganil, 2016.11.15.
- [83] R. Harkewicz et al., *Ion Plasma Sputtering as a Method of Introducing Solid Materials into an ECR Ion Source*, ANL Report No. PHY-7894-HI-94.
- [84] J. P. Biersack, L. G. Haggmark, "A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets", Nuclear Instruments and Methods. 174 (1-2) (1980) 257–269.
[https://doi.org/10.1016/0029-554X\(80\)90440-1](https://doi.org/10.1016/0029-554X(80)90440-1)
- [85] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Matter*, New York: Pergamon Press. (1985)
- [86] W. M. Kane, J. P. Spratt, and L. W. Hershinger, *Effects of Annealing on Thin Gold Films*, Journal of Applied Physics 37 (1966) 2085
<https://doi.org/10.1063/1.1708676>
- [87] G. Erdélyi, M. Barkóczi, E. Moya, H. Giordano, I. Beszedá, B. Aufray, D. L. Beke, *Kinetics of evaporation of beaded Ag film on sapphire and on alumina scale*, Journal of Applied Physics 80 (1996) 1474
<https://doi.org/10.1063/1.363016>

- [88] I. Beszeda, A. W. Imre, E. G. Gontier-Moya, F. Moya, D.L. Beke, A. Si Ahmed, *Kinetics of Morphological Changes in Nanoscale Metallic Films*, Followed by Auger Electron Spectroscopy, Defect and Diffusion Forum 216-217 (2003) 269-274.
- [89] I. Beszeda, D. L. Beke, E. G. Gontier-Moya, Y. S. Kaganovskii, D. lanetz, *Calculation of Surface Self-Diffusion Coefficients from AES Data on Decay of Thin Metal Films*. Defect Diffus. Forum 237 (2005) 727–732.
- [90] W. W. Mullins, *Theory of Thermal Grooving*, Journal of Applied Physics 28, 333 (1957)
<https://doi.org/10.1063/1.1722742>
- [91] W.W. Millins, *Flattening of a Nearly Plane Solid Surface due to Capillarity*, Journal of Applied Physics 30, 77 (1959)
<https://doi.org/10.1063/1.1734979J>
- [92] R. Brandon and F.J. Bradshaw, *The mobility of the surface atoms of copper and silver evaporated deposits in Technical Report 66095*, Royal Aircraft Establishment, Farnborough (1966)
- [93] W. Ostwald, Z. Phys. Chem. 37 (385) (1901)
- [94] P. W. Voorhees, *The theory of Ostwald ripening*, Journal of Statistical Physics 38 (1985) 231–252.
- [95] K. L. Ou, Y. H. Shih, C. F. Huang, C. C. Chen, C. M. Liu, *Preparation of bioactive amorphous-like titanium oxide layer on titanium by plasma oxidation treatment*, Appl. Surf. Sci. 255 (2008) 2046-2051.
- [96] K. Aniolek, A. Barylski, M. Kupka, J. Marut, *The influence of thermal oxidation parameters on structural, friction and wear characteristics of oxide layers produced on the surface of Ti-6Al-7Nb alloy*, Journal of Tribology. Received April 18, 2018,

Accepted manuscript posted November 15, 2018.
<https://doi.org/10.1115/1.4042001>

- [97] Y.-H. Lee, G. Bhattarai, S. Aryal, N.-H. Lee, M.-H. Lee, T.-G. Kim, E.-C. Jhee, H.-Y. Kim, H.-K. Yi, *Modified titanium surface with gelatin nano gold composite increases osteoblast cell biocompatibility*, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 5882–5887.
- [98] Szilasi Szabolcs, *Protonnyaláb okozta fizikai és kémiai változások vizsgálata polimerekben és alkalmazásaik a protonnyalábos mikromegmunkálásban*, PhD dolgozat, 2012
- [99] <https://www.pantehnik.com/>
- [100] P. Kamonwanon, N. Hirose, S. Yamaguchi, J. Sasaki, H. Kitagawa, R. Kitagawa, S. Thaweboon, T. Srihirin, S. Imazato, *SiO₂-nanocomposite film coating of CAD/CAM composite resin blocks improves surface hardness and reduces susceptibility to bacterial adhesion*, 36 (1) (2017) 88-94.
<https://doi.org/10.4012/dmj.2016-135>
- [101] J. E. Castle, A. M. Salvi, *Interpretation of the Shirley background in x-ray photoelectron spectroscopy analysis*, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 19 (2001) 1170
<https://doi.org/10.1116/1.1378074>
- [102] A. P. Dementjev, O.P. Ivanova, L.A. Vasilyev, A.V. Naumkin, D.M. Nemirovsky, D.Y. Shalaev, *J. Vac. Sci. Technol., A* 12 (1994) 423.
- [103] E. Chason, M. Mayeranda, J. Howard, *Kinetics of surface roughening and smoothing during ion sputtering*, Sandia National Laboratories, Albuquerque (1993)
- [104] P. G. Snyder, A. Massengale, K. Memarsadeh, J. A. Woolam, D. C. Ingram, P. P. Pronko, *Mat. Res. Soc. Proc.* 74 (1987) 535.

- [105] K. Oyoshi, T. Tagami, S. Tanaka, *Jap. J. Appl. Phys.* 30 (1991) 1854
- [106] R. M. Bradley, J. M. E. Harper, *J. Vac. Sci. Technol. A* 6,2390 (1988).
- [107] L. F. Espinosa-Cristóbal, G. A. Martínez-Castañón, R. E. Martínez-Martínez, J. P. Loyola-Rodríguez, N. Patiño-Marín, J. F. Reyes-Macías, Facundo Ru. *Antibacterial effect of silver nanoparticles against Streptococcus mutans*. *Materials Letters* 63 (2009) 2603–2606.
- [108] C. Beer, R. Foldbjerg, Y. Hayashi, D. S. Sutherland, H. Autrup. *Toxicity of silver nanoparticles—Nanoparticle or silver ion?* *Toxicology Letters* 208 (2012) 286–292.
- [109] V. De Matteis, M. A. Malvindi, A. Galeone, V. Brunetti, E. De Luca, S. Kote, P. Kshirsagar, S. Sabella, G. Bardi, P. P. Pompa. *Negligible particle-specific toxicity mechanism of silver nanoparticles: The role of Ag⁺ ion release in the cytosol*. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine* 11 (2015) 731–739.
- [110] S. Nakanoa, M. Ishizuka, Q. Wang, H. Ogiso, *Nanoparticle fabrication for micro total analysis system by using ion implantation and surface etching*, *Surface & Coatings Technology* 187 (2004) 167–171.
- [111] A. Speranza, R. Crinelli, V. Scoccianti, A. R. Taddei, M. Iacobucci, P. Bhattacharya, P. C. Ke, *In vitro toxicity of silver nanoparticles to kiwifruit pollen exhibits peculiar traits beyond the cause of silver ion release*. *Environmental Pollution* 179 (2013) 258-267.

- [112] K. Jamuna-Thevi, S. A. Bakar, S. Ibrahim, N. Shahab, M. R. M. Toff, *Quantification of silver ion release, in vitro cytotoxicity and antibacterial properties of nanostructured Ag doped TiO₂ coatings on stainless steel deposited by RF magnetron sputtering*. Vacuum 86 (2011) 235-241.