



1949

**Funkcionális vékonyréteg bevonatok
készítése és vizsgálata orvosbiológiai,
valamint mérés technikai alkalmazásokra**

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

Buga Csaba

Témavezető
Dr. Csík Attila

Debreceni Egyetem
Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács
Fizikai Tudományok Doktori Iskola
Debrecen, 2024

Készült

a

Debreceni Egyetem

Fizikai Tudományok Doktori Iskolában

és

a HUN-REN Atommagkutató Intézetben

(HUN-REN ATOMKI)

A dolgozat elkészítését a TKP2021-NKTA-42 és a
2019-2.1.7-ERA-NET-2021-00021 pályázatok támogatták.

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács Fizikai Tudományok Doktori Iskolája Szilárdtestfizika és anyagtudomány programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából. Nyilatkozom arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Debrecen, 2024.

.....
Buga Csaba
doktorjelölt

Tanúsítom, hogy Buga Csaba doktorjelölt 2018-2024 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 javaslom.

Debrecen, 2024.

.....
Dr. Csík Attila
témavezető

Funkcionális vékonyréteg bevonatok készítése és vizsgálata orvosbiológiai, valamint mérés-technikai alkalmazásokra

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

Írta: Buga Csaba
okleveles anyagtudós

Készült a Debreceni Egyetem Fizikai Tudományok Doktori Iskolája
Szilárdtestfizika és anyagtudomány programja keretében

Témavezető: Dr. Csík Attila

Az értekezés bírálói:

Dr.

Dr.

A bírálóbizottság:

elnök: Dr.

tagok: Dr.

Dr.

Dr.

Dr.

Az értekezés védésének időpontja:

Tartalomjegyzék

I. Bevezetés	1
II. Célkitűzés	4
III. Irodalmi előzmények	5
1. Vékonyrétegek	5
1.1. Bioaktív bevonatok	8
1.2. Lumineszcens vékonyrétegek	13
IV. Vékonyrétegek készítése, vizsgálati módszerek és felhasznált anyagok	26
1. Vékonyrétegek készítési módszerei	26
2. Vizsgálati módszerek	33
3. Besugárzás radioaktív forrással	42
4. Mintakészítés, felhasznált anyagok	42
4.1. Kalcium-szilikát kerámia réteg előállítása	42
4.2. CsPbBr ₃ nanokristályos szuszpenzió és vékonyréteg előállítása	43
V. Eredmények	48
1. Kalcium-szilikát kerámia rétegek	48
1.1. Hőkezelés okozta morfológiai változások vizsgálata	48
1.2. Szerkezeti vizsgálatok	51
1.3. Elemek mélységi eloszlásának vizsgálata tömegspektrometriás módszerrel	55
1.4. A bevonatréteg és a Ti hordozó közötti kötése erősség	56
1.5. Korróziós tulajdonságok	58
1.6. Antibakteriális hatás	60
2. CsPbBr ₃ nanokristályos vékonyrétegek radiolumineszcenciája	63
VI. Összefoglalás	71
VII. Tézispontok	74

VIII. Summary	76
Köszönetnyilvánítás	79
Publikációs lista	81
Irodalomjegyzék	83

I. Bevezetés

Az anyagtudomány fontos kutatási területe a nanoszerkezetű anyagok előállítása, azok fizikai-kémia tulajdonságainak megismerése. A nanoszerkezetű anyagoknak tekintjük azokat az anyagokat, melyeknek legalább egy kiterjedése 1-100 nm tartományba esik [1]. Ezek közé tartoznak pl. a nanoszerkezetű felületek, nanorészecskék és nanocsövek, valamint a bonyolultabb nanoméretű struktúrák. Az elmúlt évtizedekben a nanoszerkezetű anyagok számos új tulajdonságát ismertük már meg, az alapkutatás eredményei rámutattak széleskörű alkalmazási lehetőségeikre. Ugyan az alapkutatás, új nanostruktúrált anyagok előállítása és azok tulajdonságainak feltárása továbbra is a fő kutatási irányvonalak egyike, emellett egyre nagyobb hangsúlyt kapnak az alkalmazott kutatási irányok is. A nanoszerkezetű anyagok vizsgálata során nagyon hamar kiderült, hogy a makroszkopikus méretben végbemenő fizikai-kémiai folyamatok nanoskálán sok esetben teljesen más tulajdonságokat mutatnak, eddig ismeretlen, új és hasznos tulajdonságok jelennek meg.

Doktori munkám célja kifejezetten olyan, adott anyagból előállított néhány tíz vagy száz nanométer vastag bevonat-rétegek készítése és tulajdonságainak vizsgálata volt, melyek funkcionalitása jól meghatározható, az eredmények akár mindennapi alkalmazásukra is lehetőséget biztosítanak.

Bár sokszor nem vesszük észre, a vékonyrétegek életünk számos területén előfordulnak. A megfelelő vastagságú, összetételű és szerkezetű vékonyrétegek nyújtotta lehetőségeket igyekszünk kihasználni. Az alkalmazásukkal többek között a minket körülvevő technológiai eszközeink méretét csökkenthetjük, más

eszközökben határréteggént szerkezeti és funkcionális stabilitást biztosíthatunk, valamint szerszámainkat kopásállóbbá és hatékonyabbá tehetjük felületük szerkezeti-kémiai módosításával. Ezen célok eléréséhez sokszor többféle anyag párosításával készített vékonyréteget kell építeni, úgynevezett multirétegeket, melyek elengedhetetlenek olyan mindennapi eszközökben, mint például a napelemek vagy akkumulátorok.

A vékonyrétegeket funkcionalitásuk szempontjából is csoportosíthatjuk, mely szerint lehetnek kémiai/fizikai védelmet biztosító rétegek adott eszközök felületén diffúziós gátak szerepét betöltve, biokompatibilitást növelő rétegek, illetve aktív rétegek, melyek külső behatás hatására valamilyen fizikai választ adnak, például szenzorokban vagy fénykibocsátó eszközökben.

Munkám első felében fogászati implantátumok biokompatibilitását elősegítő felületi rétegeivel, második felében pedig radioaktív sugárzások detektálására alkalmas lumineszcens vékonyrétegekkel foglalkoztam. Az implantátumok felületi rétegeinek alapja egy CaSi kerámiapor, melyből egy általunk épített elektrosztatikus porlasztó berendezéssel készítettem bevonat rétegeket titán hordozókra. Célunk a rétegek biokompatibilitásának megtartása mellett a csontszövetbe történő integráció (osszeintegráció) és egyúttal az antibakteriális hatás növelésének az elérése volt. A minták készítését, morfológiai és szerkezeti vizsgálatát a HUN-REN Atommagkutató Intézet és a Debreceni Egyetem Szilárdtest Fizikai Tanszéke által közösen üzemeltetett Anyagtudományi Laboratóriumban végeztem. Az orvosi biológiai vizsgálatok a Debreceni Egyetem Fogpótlástan Tanszékkal és a tajvani Chung Shan Orvosi Egyetemmel együttműködésben történtek. Munkám folytatásaként szervesen perovszkit nanokristályok kémiai szintézisével és az előállított szuszpenzió felhasználásával vékonyrétegek építésével foglalkoztam. A vékonyrétegek ezt követő besugárzását radioaktív sugárforrásokkal végeztük, a kísérletek tervezésében, kivitelezésében és az adatok feldolgozásában is részt vettem. A mérések célja a nanokristályos szuszpenzióból egyszerű tisztítási és rétegépítési eljárással előállított vékonyréteg töltött részecskékkel történő besugárzása és radiolumineszcens válaszának

vizsgálata volt, melyre munkám kezdetekor az irodalomban nem volt kísérleti adat.

II. Célkitűzés

Kutatómunkám elsődleges célja a gyakorlatban is alkalmazható bevonatrétegek előállítása, tulajdonságainak vizsgálata volt. Két különálló kutatási területen, az orvosi biológia és mérés technika területén alkalmazható rétegek előállítását és vizsgálatát választottam kutatási programnak. Bár a két terület különböző anyagi összetételű bevonatrétegek létrehozását igényli, a megfelelő rétegépítési technika kidolgozása, az elkészült minták morfológiai és szerkezeti tulajdonságaiknak, valamint tervezett funkcionalitásuk vizsgálata összeköti őket. A munkám során a következő célok megvalósítását tűztem ki:

- Összefüggő és eredeti összetételével megegyező nanostrukturált bevonatréteg kialakítása CaSi kerámiapor felhasználásával fogászati implantátumok és orvosi protézisekként alkalmazott titán hordozók felületén. A megfelelő rétegnövesztési technika kidolgozásával a bevonatréteg és a hordozó közötti kötése erősség növelése a CaSi bioaktivitásának és antibakteriális hatásának megtartása mellett.

- Nehézelemekből álló perovszkit szuszpenzió előállítása és felhasználásával vékonyréteg bevonatok készítése. Az előállított rétegek radiolumineszcens tulajdonságainak és részecske-detektorként történő alkalmazhatóságának vizsgálata.

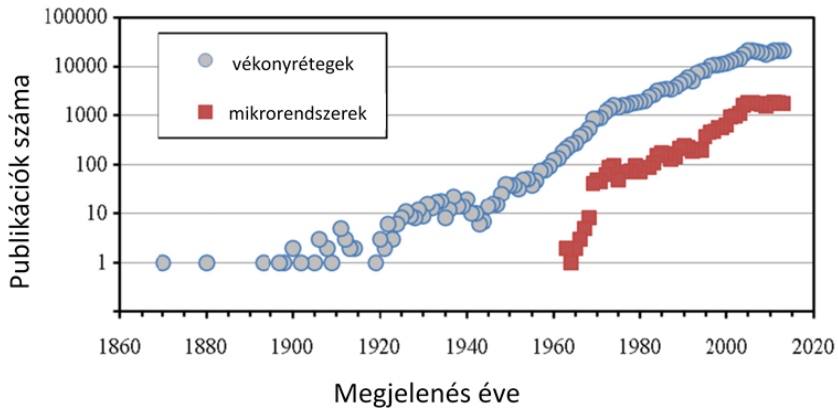
III. Irodalmi előzmények

1. Vékonyrétegek

Az első vékonyrétegekhez köthető tanulmány 1870-ben jelent meg [2], melyben a kutatók üveghordozón létre hozott vékony fémbevonat kialakítását és tulajdonságainak vizsgálatát mutatták be. Tíz évvel később Langley sugárzásmérőben alkalmazta a fémbevonatot [3], mint érzékelő elemet. Vékony fémrétegek elektromos tulajdonságainak a jellemzését egy 1898-ban megjelent tanulmányban Stone és munkatársai írták le [4], 1900-ban Longden új eljárási módszert fejlesztett ki fém vékonyréteg előállítására [5, 6], mellyel az ellenállások gyártását tette olcsóbbá és pontosabbá. Felismerve a vékonyrétegek alkalmazási lehetőségében rejlő potenciált, a XX. század első felében az alkalmazott kutatási programok a vékonyrétegek előállítási módszereinek a fejlesztésére helyezték a hangsúlyt, alap kutatás tekintetében pedig a vékonyrétegek fizikai/kémiai paramétereinek és tulajdonságainak a megismerése volt a cél [7, 8].

A vékonyrétegek előállításának fejlődése és tulajdonságaik egyre mélyebb megértésének köszönhetően napjainkban a nanotechnológia egyre gyorsabb fejlődése figyelhető meg, mely eredményét tapasztalhatjuk az egyre újabb és jobb paraméterekkel rendelkező napi használati cikkek (pl. mobiltelefonok, számítógépek) fejlődésében is. A gyors fejlődést a hasonló témában megjelenő cikkek száma is jól igazolja, ahogy azt az 1. ábrán is láthatjuk.

Az anyagmérnökök a fizikai és kémiai tulajdonságok által nyújtotta



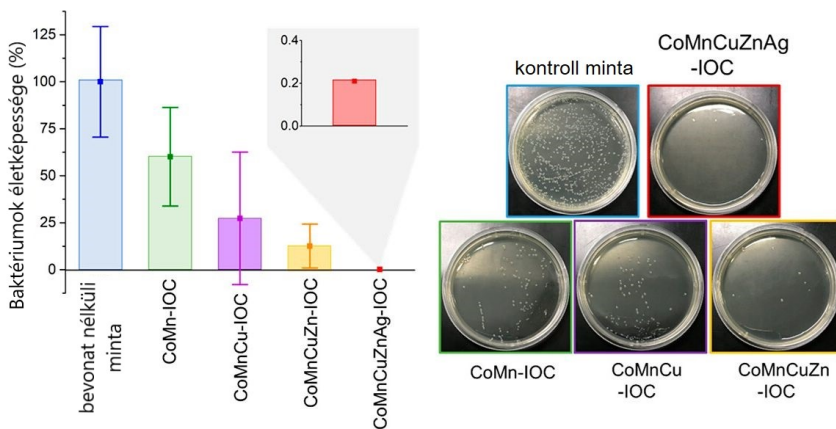
1. ábra. Évente megjelent vékonyréteg-technológiával és mikro-mechanikai rendszerekkel (MEMS, integrált áramkörökkel) foglalkozó közlemények száma [9].

lehetőségek maximális kihasználásával számos, korszerű anyagot hoztak létre [10, 11]. Az elmúlt évtized során egyértelművé vált, hogy a különböző ipari alkalmazások számára nagy szükség van a vékonyréteg technológiákra, és ahogy azt láthatjuk napjainkban lényegében elengedhetetlenek a félvezető elektronika fejlődéséhez [12]. A vékonyrétegek iránti hatalmas érdeklődés főként a fém – fém-oxid rétegpárok egyedi optikai tulajdonságainak és néhány nanométeres vastagságukból adódó két-dimenziós viselkedésüknek köszönhető, számos új kutatási területet nyitva ezzel a szilárdtest fizika és kémia területén.

Az alapkutatás mellett a rétegekészítési eljárások fejlődésével jelentős technikai és ipari innovációk történtek pl. az optikai bevonatok (antireflexiós rétegek [13]), LEDek [14], mágneses adathordozók [15], vágószerszámok felületi keménységét biztosító bevonatok [14], elektromos félvezető eszközök [16] és energia előállítás (vékonyréteg napelemek) [17], valamint tárolás (vékonyréteg elemek [18]) terén is. Érdekességként érdemes megemlíteni még, hogy a vékonyréteg készítési technikák fejlődésének eredményeként ma már lehetőség van gyémántszerű ("DLC - Diamond-like Carbon") vékonyréteg előállítására is [19].

A mindennapi életünk során számos helyen találkozunk fizikai [20] vagy kémiai

módszerekkel [21] előállított vékonyrétegekkel, vagy rétegszerkezetekkel [22, 23], melyek vastagsága a néhány nanométertől akár a mikrométerig is terjedhet. A vékonyrétegeket napjainkban számos területen használják, legyen szó szemüveglencséről [24], különböző szerszámoknál alkalmazott korrózióállóságot és felületi keménységet növelő bevonatokról [25], mikroelektronikai eszközökről [22]. A megfelelően egymásra épített különböző tulajdonságú rétegek segítségével adattárolók vagy akár a nap energiájának hasznosítására alkalmas energiatermelő eszközök (napelemek) is építhetők [26]. A vékonyrétegek ma már az orvostudományban is fontos szerephez jutnak, különböző bevonatokat használva a gyógyszereket célzottan a szervezet egy adott részére tudják eljuttatni, vagy a különböző implantátumok felületén alkalmazva őket olyan réteget alkothatnak [27], melyek növelik a biokompatibilitást, antibakteriális hatást fejtenek ki [28] és megakadályozzák a fémionok káros diffúzióját az élő szervezetbe [29] (2. ábra). Ezen utóbbi anyagok kutatása egy külön irányvonalat is jelent a vékonyrétegek világában, hiszen az élő szervezetben felhasznált, pl. a csontpótlásra alkalmas anyagok az emberi testbe kerülve hosszú ideig ott is maradnak, ezért a lehetséges káros hatásait a lehető legkisebb mértékűre kell csökkenteni.



2. ábra. *Co–Mn–Cu–Zn–Ag*-ből álló komplex oxidbevonatok magas Cu^{2+} , az Ag^+ és Zn^{2+} tartalmuk miatt fejtenek ki rendkívül erős és hosszantartó antibakteriális hatást [30].

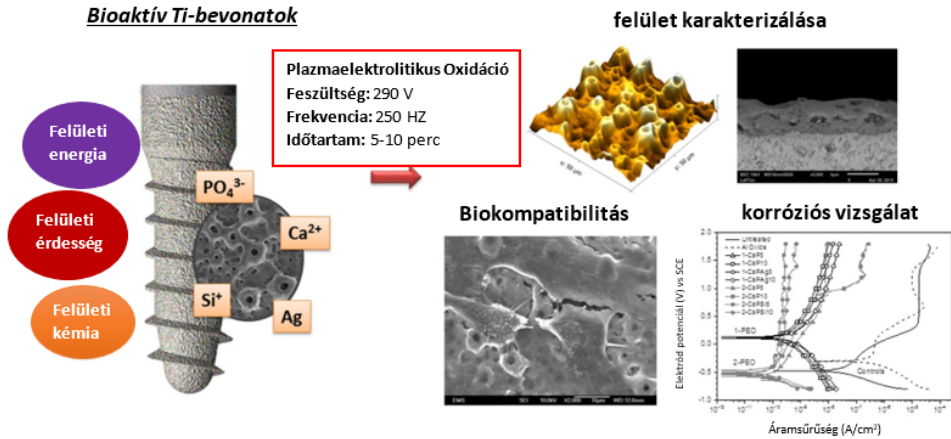
1.1. Bioaktív bevonatok

A bioaktív anyagok olyan anyagok, amelyeket élő szervezetekben sérült, balesetek következtében károsodott kemény vagy puha szövetek fizikai helyettesítésére használnak. Beépítésük után képesek integrálódni az élő szervezetbe és hosszútávon megtartani eredeti fizikai tulajdonságaikat, anélkül hogy károsítanák a környezetet. Az implantátumokhoz használt bioanyagok fő célja a sérült csont szerkezeti integritásának helyreállítása, amely az eszközök tervezésén, anyagtulajdonságaik és a fiziológiai követelményeiknek összetett kölcsönhatásán alapul [31]. A bioanyagok fejlesztése során elsődleges szempont az anyagi tulajdonságok összeegyeztetése azon biológia környezet tulajdonságaival, ahol később alkalmazásra kerülnek. A velük szemben támasztott egyik legfontosabb követelmény, hogy korróziós környezetben (pH 7,4 és 37°C hőmérsékleten) szerkezetük stabil maradjon. Másik fontos követelmény, hogy a felhasznált, biológiai környezettel szemben semleges anyag biokompatibilis legyen, semmilyen káros reakciót nem válthat ki a szervezetben [32]. Ebből adódóan az alkalmazandó anyagok egyik fontos jellemzője a biológia környezettel való kapcsolódási hajlamuk [33] javítása. A különböző anyagoknak saját, egyedi tulajdonságaik vannak az adott alkalmazási területükön, előnyeikkel és hátrányaikkal együtt. Rozsdamentes acélok és titán alapú ötvözeteket, kerámiákat és a polimereket például sokáig jól bevált és a legmegbízhatóbb anyagoknak tekintették, mígnem kiderült, hogy hosszútávon megfelelő felületkezelések nélkül a korrozív környezetben lassú toxikus hatást fejtenek ki. Ebből kifolyólag a kutatási irányvonalak a biokompatibilis anyagok területén az alapanyagok mellett a kész termékek utólagos felületkezelésével, felületi rétegek, bevonatok kialakításával kezdtek foglalkozni a stabilitás és a biokompatibilitás növelését célozva meg [34].

A biokompatibilis anyagok területén a legintenzívebben fejlődő kutatási terület a protézisek és fogászati implantátumok fejlesztése. Az implantációs célra alkalmazott anyagok hosszas biológiai és anyagtudományi kutatások gyakorlati eredményei. A kutatások eredményeként létrejött bioanyagok nem károsítják a szervezetet, nem okoznak allergiát, gyulladást. Biztosítják a kapcsolatot az implantátum és a környező csontszövet között, megfelelő szilárdságúak, nem

korrodálnak. Ezeknek a tulajdonságoknak ma leginkább a titán és bizonyos ötvözetei felelnek meg. Az implantátumok túlnyomó többsége titánból készül, mely kitűnő biokompatibilitással rendelkezik, nem mágnesezhető, megfelelő mechanikai szilárdságú és korrózióálló. A titán felszínén kialakuló természetes oxid-réteg gátolja a fématomok szervezetbe való bejutását, nagy felületi energiája segíti a csontsejtek növekedését, az implantátumnak a környezetéhez való csontosodását. Kitűnő tulajdonságai mellett azonban biológiai környezetben bioinert (válaszreakciót ki nem váltó) tulajdonságokat mutat, ami károsan hat az implantátum és a környező csontszövet optimális kapcsolódására. Az implantátum terhelhetősége és a hosszú élettartama szempontjából tehát kulcskérdés a beültetett implantátum csontszövetbe történő integrálódása, a megfelelő biológiai kapcsolat kialakítása. Bizonyított, hogy a fogászati titán implantátumok anyagi összetétele és felszíni érdessége rendkívül fontos a csontosodási (osszeintegráció) folyamatában [35]. A csontszövetnek a megfelelően felületkezelt implantátum kielégítő mértékű körbevételére, a beültetett implantátum és a befogadó csontszövet között létrejövő szoros kötés kialakulásához általában 3-6 hónapos időtartam szükségeltetik, az implantátum csak ezt követően válik terhelhetővé. Mind a fogorvosok, mind pedig a betegek részéről érthető igény a „csontosodási” idő lerövidítése anélkül, hogy ez a beültetés sikerességét rontaná. Ebből adódóan a kutatások jelentős része a felület fizikai, kémiai módosításán keresztül kívánja növelni a bioaktivitást és az osszeintegrációs hajlamot (3.ábra).

Kutatások bizonyítják [35], hogy a megfelelő morfológiájú felület kialakításával és további felületkezeléssel (pl. a felszín érdességének növelése homokfúvással vagy savazással, a felület bioaktív anyaggal való bevonása, ion-implantáció, lézerkezelés) jelentősen javítható az osszeintegráció folyamata és lerövidíthető a csontosodáshoz szükséges idő. Kézenfekvő tehát, hogy a csontpótlásra használandó implantátumok felületeit beültetés előtt biokémiai felületmódosításnak vessük alá, mely eljárás során a felületre olyan bioaktív anyagokat viszünk fel, amik segítik a csontsejtek növekedését és a csontregenerációt.

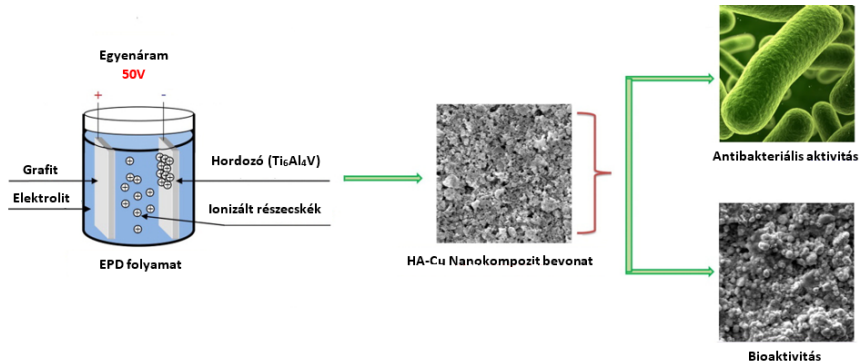


3. ábra. Bioaktív bevonat titán felületen [35].

Hidroxiapatit bevonatok

A hidroxiapatit $[(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$, HAp] egyike az olyan kerámiáknak, amelyeket ideális bevonatnak tartanak a fémes bioanyagok bevonatolására, mivel kémiai összetételük nagyon hasonló a természetes csontszövethez és kiváló biokompatibilitással rendelkeznek [36]. Ezen bevonatoknál egy kritikus pont a kötés erőssége a fémes hordozó és a kerámia réteg között. A HAp bevonatok ugyanis szétessenek az alacsony kristályossági fokuk miatt, mellyel csökken a kötése erősségük a titán felületéhez, ami később az implantáció meghiúsulásához vezethet. E kockázat ellenére az elmúlt évtizedekben a gyógyászatban és a fogorvoslásban leginkább használt bioanyag a hidroxiapatit, mivel ez a csont fő szerves alkotó eleme is. Bizonyított, hogy a hidroxiapatit bevonatokkal gyors és kontrollálható lesz a beültetett implantátum körül a csontszövet kialakulása elősegítve ezzel a beépülési folyamatot [37, 38]. Számos kutatás eredménye zárult azonban azzal, hogy a HAp bevonatok törékenyek és önmagukban nem alkalmasak hosszútávú stabilitást biztosítani teherhordó implantátumok bevonatolására [39–42]. Jobb mechanikai tulajdonságú bevonatréteg létrehozása érdekében a hidroxiapatitot más anyagokkal keverve hoznak létre új összetételű kompozit anyagokat. Egy hidroxiapatittal bevont Ti lemez felületi morfológiája látható a 4. sematikus ábrán.

A legtöbb tanulmány szerint az elektrolízis leválasztási eljárással létrehozott



4. ábra. Hidroxiapatit bevonatréteg előállítás és az implantátum felületére történő felvitel utáni morfológiát bemutató, pásztázó elektronmikroszkóppal készült kép [37].

hidroxiapatit és kitozán bevonatréteg jobb adhézios kötése erősséggel rendelkezik a sima hidroxiapatit bevonatoknál. A kompozit bevonatok jobb biokompatibilitását is elérték a porózus szerkezet befolyásolásával és a kitozán mellé kalcium szilikát adagolásával [36].

Alkalmazásának előnyei:

A hidroxiapatit egy olyan ásványi anyag, amely nagyon hasonlít a természetes fogzomántra és csontszövetre. Ennek köszönhetően rendkívül biokompatibilis, és kevésbé valószínű, hogy allergiás reakciókat vagy más mellékhatásokat vált ki az élő szervezetben.

E tulajdonságának köszönhetően elősegíti az összeintegrációt, ami az implantátumok stabilitásának növelését eredményezi és hosszú távon sikeressé teheti az implantációt.

Mivel a hidroxiapatit nem tartalmaz fémeteket, így azon betegek számára akik érzékenyek vagy allergiásak a fémekre, alternatívát kínálhat a fogászati beavatkozásokhoz. A természetes fogzománchoz hasonló tulajdonságokkal rendelkezve lehetővé teszi a fogak természetesebb kinézetének helyreállítását és a fogazat esztétikai megjelenésének javítását.

Hátrányai:

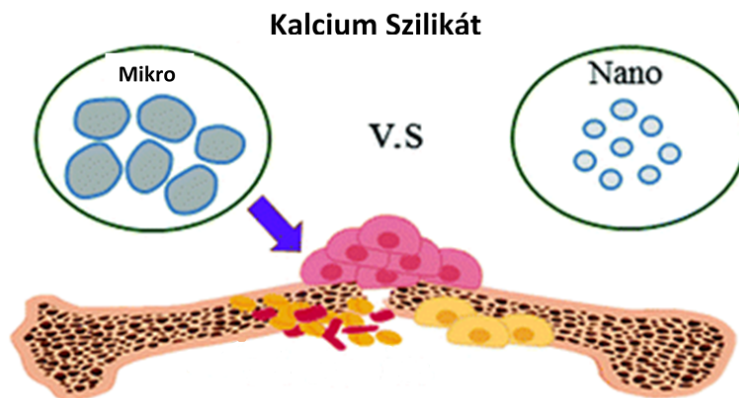
Habár a hidroxiapatit rendkívüli biokompatibilitással bír, nem olyan erős, mint a hagyományos fogászati anyagok, például a cirkónium-oxid vagy a titán. Ezért abban az esetben, ha a csontpótlás helyén a szervezetben nagyobb terhelés várható, úgy ott más anyagok használata javasolt. A hidroxiapatit egy lassan lebomló anyag. Fém implantátumok felületén bevonatréteggént történő alkalmazásakor hosszabb időre van szükség ahhoz, hogy a fogorvosi beavatkozás után teljesen felszívódjon. Ez lehetővé teszi ugyan, hogy a csontsejtek beágyazódjanak és új csontot képezzenek a hidroxiapatitban, de teljes felszívódása és az implantátumnak a végleges beágyazódása hosszabb ideig tart.

Kalcium-szilikát kerámia bevonatok

A hidroxiapatit mellett a kalcium és szilícium alapú anyagokról mutatták még ki, hogy kiváló bioaktivitással rendelkeznek és potenciális jelöltek lehetnek csontszövetek helyreállítására és regenerálására. Bizonyították, hogy titán lemezek kalcium és szilícium ionokkal történő besugárzása révén a felületen kialakuló Si/Ca többlet növeli a sejtaktivitást és az antibakteriális hatást [43]. Tömegtermelés szempontjából azonban nem megvalósítható minden egyes implantátum ily módon történő felületkezelése, ezért alapkutatási eredményeket felhasználva a mindennapi felhasználhatóságot tűzve ki célul első lépésként kidolgoztak egy, az eddig alkalmazott előállítási módszerekhez képest olcsóbb és környezetbarát eljárást kalcium-szilikát kerámiapor előállítására [44]. Az így előállított port felhasználva szol-gél vagy hidrotermális szintézist alkalmazva az implantátumok felületi bevonatolása utáni csontbahelyezést követően azonnal megköthetik a peptideket, fehérjéket. Rendkívül kedvezően hatnak a csontsejtek aktivitására, mely eredményeként a csontszerkezet kialakulása felgyorsítható. Élő szervezetbe történő beépítésükkor az újonnan képződő csontszövet a kalcium-szilikát alapú felületen tud tovább növekedni a szövet/bevonatréteg határfelületnél csontszerű apatit réteget kialakítva. Hidroxiapatittal szembeni alkalmazásuk legnagyobb előnye, hogy a szilícium tartalomnak köszönhetően antibakteriális hatást is kifejtenek, ezzel csökkenve az implantátum körüli fertőzés

kialakulását és a kilöködés veszélyét [45, 46].

E kedvező tulajdonságokat szem előtt tartva kutatómunkám során célul tűzttem ki olyan eljárás kidolgozását, mellyel nanostrukturált vékonyréteget tudunk kialakítani implantátumok felületen kalcium-szilikát por felhasználásával. Az általánosan használt módszerek nagyszemcsés, durva felületet hoznak létre, de bizonyított, hogy a kisebb szemcseméret jobb bioaktivitást eredményez (5. ábra) [47, 48]. Ebből kiindulva célom volt olyan bevonatrétegek kialakítása, melyek néhány 10 nm méretű szemcséket képezve borítják be a fémimplantátum felületét. Vizsgálni terveztem elektrosztatikus szórás módszerrel titán felületén kialakított rétegek szerkezetét, adhézióját és biológiai aktivitását.



5. ábra. A mikro- és nanokalcium-szilikát hatása a csontgyógyulásra [48].

1.2. Lumineszcens vékonyrétegek

A lumineszcencia olyan fényjelenség, mely során a fotonkibocsátás nem magas hőmérsékleten kialakuló hőmérsékleti sugárzással (izzás) következik be, hanem szigetelő és félvezető anyagokban előzetes gerjesztés útján eltárolt energia kisugárzásával [49]. A kifejezést elsőként Eilhard Wiedemann vezette be 1888-ban és megállapította, hogy a fizikai, kémiai és/vagy biológiai energiaközléstől függően

beszélhetünk pl. termo-, bio- vagy foto-lumineszcenciáról [50]. A radioaktív sugárzás ugyan nem tartozik a lumineszcencia fogalom körébe, de töltött részecskékkel történő besugárzással kiválthatunk látható fénykibocsátást, melyet radiolumineszcencia néven ismerünk. Itt érdemes megemlíteni még példaként a Cserenkov-sugárzást is, ahol a gyorsuló részecskék által kibocsátott elektromágneses sugárzásnak a látható fény tartományába eső részét szemmel is megfigyelhetjük (6. ábra).



Biolumineszcencia



Radiolumineszcencia



Kemilumineszcencia



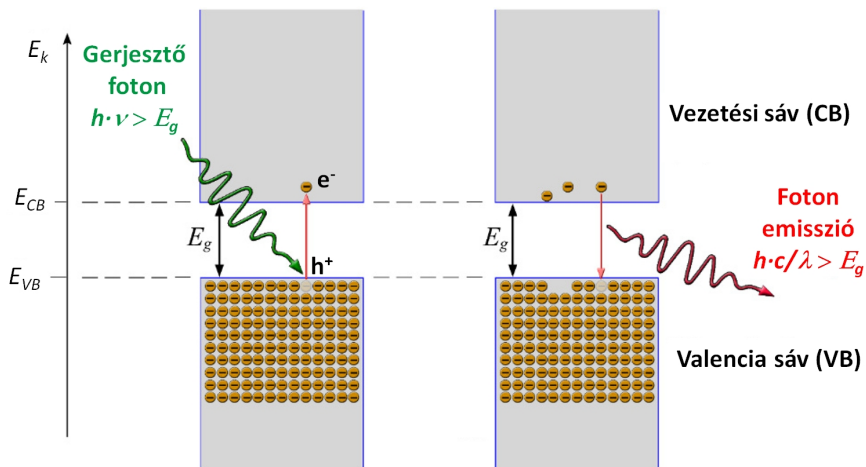
Atomreaktorban megfigyelhető Cserenkov-sugárzás

6. ábra. *A lumineszcencia előfordulása a természetben és gyakorlati alkalmazásai.*

A szilárd testek lumineszcencia jelenségének értelmezéséhez a kiindulási pont a sávmélet, mely szerint az elektronok az atomi szerkezetben megengedett sávokban helyezkednek el, tiltott sávokkal elválasztva egymástól. Félvezető és tökéletesen szigetelő anyagokban a sávok 0 K hőmérsékleten a vegyértéksávig be vannak töltve, a tiltott sáv feletti vezetési sávban pedig nincs szabadon mozgó elektron. A lumineszcencia jelenség az elektronoknak a vegyértéksávból a vezetési sávba történő gerjesztéshez és az ezt követő legerjesztődési folyamathoz köthető. Energiaközlés hatására az elektronok a vegyértéksávból a vezetési sávba tudnak jutni, amennyiben az energiaközlés mértéke meghaladja a tiltott sáv nagyságát, a helyén egy lyukat hagyva a vegyértéksávban. Ideális kristályszerkezetű

anyagokban az elektronok nagyon rövid, 10^{-7} sec alatti időt töltenek a vezetési sávban, majd visszakerülve a vegyértéksávba egy lyukkal rekombinálnak. A rekombináció során keletkező többletenergia egy része hővé alakul, más része foton kibocsátása révén kisugárzódik, lumineszcens jelenséget eredményezve.

A tökéletes kristályokkal ellentétben a valós anyagok kristályrácsai rengeteg hibát, torzulást tartalmaznak. A hibák lehetnek belső, úgynevezett intrinszc hibák egy hiányzó (vakancia) vagy nem szabályosan elhelyezkedő atom (intersticiális) formájában, vagy külső, extrinszc hibák, melyeket az anyagba kerülő szennyeződések okoznak. A hibahelyek a kristály periodicitását megtörve olyan energiaszintek kialakulását eredményezik, melyek akár a tiltott sávba is kerülhetnek. Ezen hibahelyeken (csapdáknak) a töltéshordozók befogódhatnak és az ideális kristályban a tiltott sáv átlépéséhez szükséges energiánál kisebb energiaközlés hatására a vezetési sávba kerülhetnek. A vezetési sávba jutott elektron szabadon vándorolva olyan hibahely közelébe juthat, ahol korábban egy lyuk került csapdába, rekombinálódik és a rekombinálódás során felszabaduló többletenergia vagy hővé alakulva a rácsnak adódik át, vagy lumineszcens centrumként foton emissziót eredményez (7. ábra).



7. ábra. Elektronok (e^-) és lyukak (h^+) rekombinációjaként létrejövő foton emisszió [51].

A lumineszcencia jelensége ma már szinte szerves részévé vált mindennapi életünknek. Számos területen használunk olyan eszközöket, melyek működése a fentebb vázolt folyamatokon alapszik - a világító eszközök [52], kijelzők [53], röntgenkészülékek képernyői [54]. Külső gerjesztés hatására az anyagban létrejövő 'elektron-lyuk pár' keltési folyamatot a lumineszcens jelenség mellett felhasználhatjuk elektromos áram fejlesztésére is megújuló energiaforrásként, napelemek formájában. A napelemek, mint alternatív energiaforrások, napjainkban már igen elterjedt alkalmazást nyertek, fejlesztésük az alkalmazott kutatások egyik fontos feladata a hagyományos energiaforrások egy részének leváltását célozva meg [55, 56]. Mint nagyon sok más, ma már napi használati eszközt, a napelemek első szilícium alapú példányait is az úrkutatás során használták elsőként, majd a technológia fejlődésével, a hatásfok növekedésével megjelentek mindennapi életünkben is. A mono- és polikristályos Si napelemek sokáig a napelemek legelterjedtebb formája volt, hiányosságaik és legfőképpen a hatásfok növelése a kutatás-fejlesztést új, alternatív anyagok keresésére és felhasználására ösztönözte. A szilíciumból készült napelem cella működése a két, elektromos vezetés szempontból különböző n- és p-típusú rétegekben létrejövő töltéshordozókon alapszik, mely rétegeket egy kiürített i-típusú réteg kapcsol össze. Az n-típusú réteg általában foszforral van adalékolva (dópolva), ami biztosítja az elektrontöbblet kialakulást a rétegben. A p-típusú réteget, melyben az elektronhiány alakul ki létrehozva a lyukakat egy III. főcsoportba tartozó elemmel, általában bórral dópolják. A beérkező fény fotonok elnyelése az i-rétegben történik meg, ahol a fotonok egy elektron-lyuk párt generálnak az elektronok gerjesztésével a vegyértéksávból a vezetési sávba. E mechanizmus eredményeként potenciálkülönbség alakul ki az n- és p-típusú rétegek között, amely a külső áramkör zárásakor (pl. egy fogyasztónak az áramkörbe történő kapcsolásával) elindítja az elektronok vándorlását, elektromos áramot generálva. A gyártástechnológia alapján megkülönböztethetünk polikristályos és monokristályos Si-alapú napelemcellákat, de az utóbbi években egyre elterjedtebbé váltak a vékony rétegszerkezetekből felépített típusok is. Ezen utóbbiak olyan második generációs napelemek, melyekben egy vagy több vékonyréteget néhány nanométertől néhány tíz mikrométerig terjedő vastagsággal

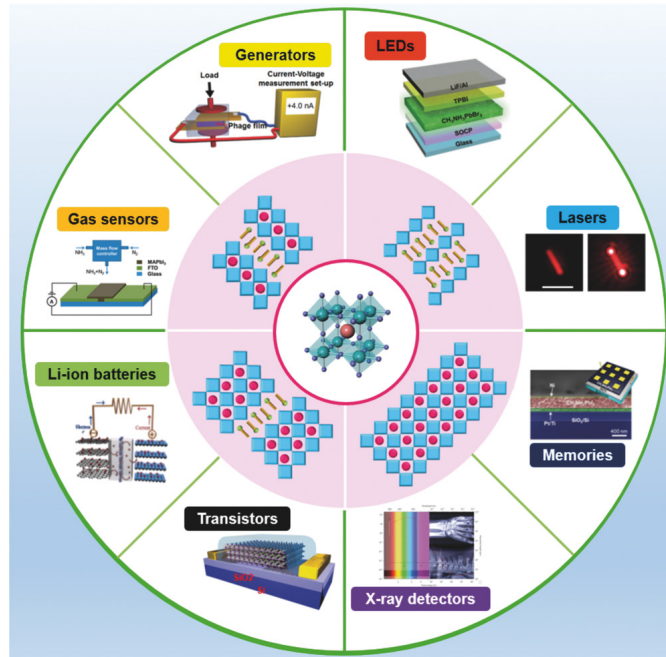
építenek fel például üveg, műanyag vagy fém hordozóra. A vékonyrétegű napelemek általánosan elterjedt anyagai a kadmium-tellurid (CdTe), a réz-indium-gallium-diszelenid (CIGS) és az amorf vékonyrétegű szilícium (a-Si). Mivel jelentősen vékonyabbak az első generációs kristályos alapú cellákhoz képest, így rugalmasságuk és kisebb tömegük miatt egyre szélesebb felhasználásra tesznek szert az épületek elektromos ellátásában, ablakokra laminálható félig átlátszó, fotovoltaiikus üvegezési anyagként [57].

Akár a lumineszcenciát használjuk fényforrásokban, akár napelemeket építünk energiatermelési célból, közös ezen eszközökben, hogy olyan félvezető anyagokból felépített vékonyréteg rendszereket kell létrehoznunk, melyekben külső gerjesztés hatására végbemegy az 'elektron-lyuk pár' keltési folyamat. Hosszú évekig ezen eszközök egyik legelterjedtebb alapanyaga a szilícium és különféle kalgokenid anyagok voltak. Napjaink növekvő energiaigényének kielégítésére az utóbbi években az anyagtudományi kutatások egyik új fókuszterülete a perovszkit-alapú újgenerációs napelem típusok fejlesztése lett. Ennek háttérében a szintetikus perovszkitok egyedi elektronszerkezete és rendkívül egyszerű előállításuk áll. A perovszkit a napelemekben, mint fényelnyelő aktív réteg számos előnyös tulajdonsággal rendelkezik a Si-alapú eszközökhöz képest. Az egyik legfontosabb tulajdonságuk a sávszerkezetük kristályhibákra való érzéketlensége és a szabad töltéshordozók hosszú élettartama. A legtöbbet kutatott perovszkit összetétel az ólom-halidok (pl. CsPbX_3 , $X = \text{Cl, Br, I}$), de egyre több kutatás irányul az ólommentes alternatívák feltérképezésére is. Ezekből a perovszkitokból készített nanokristályok viszont rendkívül nagy kvantumhatásfokú lumineszcenciával rendelkeznek, melyet fénykibocsátó eszközökbe (pl. LED) terveznek beépíteni. A sugárzásdetektálás területén is elkezdődött már az alkalmazhatóságuk felmérése, elsősorban a röntgensugárzás detektálására, melyre nagy igény mutatkozik mind az orvosi diagnosztikában, mind a biztonsági átvilágító eszközökben. A röntgenernyőkbe épített vékonyrétegek optikai tulajdonságait elég részletesen ismerjük, azok jól tervezhetők, viszont más radioaktív sugárzás hatását és szcintillációs tulajdonságait csekély számú publikáció ismerteti. Ez kifejezetten igaz a nanokristályos és polikristályos rétegek részecskesugárzás által kiváltott

fényjeleinek tanulmányozására.

A perovszkitot 1839-ben fedezte fel Gustav Rose és egy orosz ásványkutatóról, L.A. Perovski-ról nevezte el. Az ásvány kémiai összetétele kalcium-titán-oxid (CaTiO_3). A perovszkit kristály szerkezetét először Victor Goldschmidt írta le 1926-ban megjelent művében [58]. A kristályszerkezetét 1945-ben Helen Dick Megaw publikálta a bárium-titanáton végzett röntgendiffrakciós mérése eredményei alapján [59]. Később az $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}(\text{O}^{2-})_3$ általános összegképpel rendelkező vegyületeket is ezzel a névvel jellemezték. Mai értelemben a perovszkit olyan anyagok osztályára utal, amelyeknek specifikus kristályszerkezete hasonló a perovszkit nevű ásványhoz. Leginkább az anyagtudomány és technológia területén használják, egy olyan csoportot jelölve, amelyek hasonló kristályszerkezettel rendelkeznek, de eltérő kémiai összetétellel. A perovszkit anyagok először a szupravezetésben kaptak nagy figyelmet, de az utóbbi években jelentős alkalmazásra lettek a napelem technológiában területén is. A perovszkit napelemek, más néven perovszkit fotovoltaiikus rendszerek ígéretes tulajdonságokat mutatnak, magas konverziós hatásfokkal és alacsony gyártási költséggel. A kutatók aktívan vizsgálják a perovszkit napelemek stabilitását, tartósságát és skálázhatóságát a kereskedelmi alkalmazások szempontjából. Napelem technológiában történő alkalmazásuk mellett számos más területen történő alkalmazhatóságuk is a kutatás-fejlesztési munkák tárgya. Vizsgálják például fénykibocsátó diódák (LED-ek), érzékelők, tranzisztorok, katalizátorok és energiatároló eszközök területén. A perovszkit anyagokat egyedi tulajdonságaik széles körű technológiai alkalmazásokban teszik vonzóvá őket (8. ábra).

Az elmúlt években a perovszkit anyagok széleskörű alkalmazásának lehetővé tettük tanúit, elsősorban a napelem-technológia területén. A napelemek gyártástechnológiájába történő bevezetésükkel jelentős előrelépést lehetett elérni a hatásfok javítása terén. 2023-ban tandem cellák építésével laboratóriumi körülmények között már 29,8%-os hatásfok is elérhető lett, ami kiváló eredménynek mondható tekintettel a viszonylag rövid kutatási időszakra. A perovszkit anyagok alkalmazását illetően a legnagyobb leküzdendő akadály



8. ábra. A perovszkit alkalmazásának lehetséges területei: LED-ek, lézerek, memóriák, tranzisztorok, röntgendetektorok, Li-ion akkumulátorok, piezoelektromos energiagenerátorok és gázérzékelők.

érzékenységük a környezeti hatásokra, különösen a levegő nedvességtartalma rontja stabilitásukat. Az elmúlt években azonban sikerült e téren is előrelépni pl. védőrétegek alkalmazásával, javítva ezzel hosszútávú stabilitásukat.

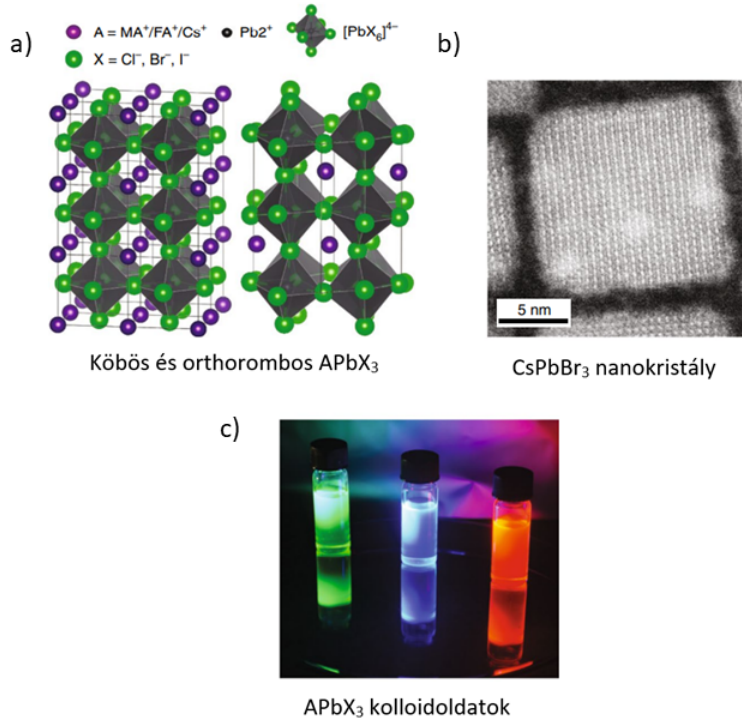
Az eredeti perovszkit napelemek gyártása kisebb méretű laboratóriumi környezetben volt lehetséges. Az elmúlt években azonban jelentős fejlesztések történtek a gyártási folyamatok terén, amelyek már lehetővé teszik nagyméretű cellák tömeggyártását is. Ezzel egyidejűleg felhasználási területük is nagyban bővült, a kutatás-fejlesztési tevékenységek pedig továbbra is folynak például LED-ek, érzékelők, tranzisztorok és katalizátorok területén.

A fém-halid perovszkitok összetételét általánosan ABX_3 formában adjuk meg, ahol az „A” egy egyvegyértékű kation (pl.: Cs^+ , metilamin MA^+), a „B” kétvegyértékű fém kation (pl.: Pb^{2+} , Sn^{2+}) az „X” pedig a halogén anion. A

perovszkit szerkezetet a „ BX_3^- ” oktaéder rácsalkotók közötti térrészbe beépülő „A” kation stabilizálja. Ez az elrendezés alkotja az úgynevezett három dimenziós (3D) perovszkit kristályrácsot, amit az ionos rácsalkotók tökéletes „corner-sharing” elrendeződése jellemez (9. ábra) az elektron-lyuk gerjesztések erősen delokalizációját eredményezve. Másik fontos tulajdonságuk, hogy a hagyományos félvezetőkkel szemben a halogén ionok által kialakított vezetési sáv alján az energiaszintek átrendeződnek, melynek következtében a lumineszcens exciton állapotok határozzák meg a sávéléket, és így a töltéshordozók dinamikája érzéketlen lesz a kristályhibák sávon belül kialakuló állapotaira [60]. Általában a nanokristályokra erős lumineszcencia a jellemző a kvantumbezáródás következtében, ami még intenzívebben, nagyobb kvantumhatásfokkal jelenik meg a perovszkit nanokristályokban [61]. Tömbi formában ezek a 3D-s perovszkitok viszont ideálisak fotokatalitikus alkalmazásokra a hosszú élettartamú szabad töltéshordozók miatt, ezért a gyakorlatban az ólom-halid perovszkitokkal napjainkban már a közel 30%-os fénykonverziós hatások is elérhető [62].

A perovszkitokra mint egy széles anyagcsaládra is gondolhatunk, mivel az említett előnyös optoelektronikai viselkedésük elsősorban a szerkezetüknek köszönhető, és szinte minden olyan kémiai elemkombinációban megjelenik, ami alkalmas a kristályszerkezet kialakítására a megfelelően illeszkedő ionsugarak miatt. Más sztöchiometriával, különös tekintettel az ólom helyettesítésére törekvő kutatásokat, finomhangolhatóak a lumineszcencia tulajdonságaik, mint például az emissziós hullámhossz, bomlási idők, illetve kvantumhatások [60]. Bizonyos komponensek cseréjével maga a hagyományos ABX_3 szerkezet is deformálható, és akár más sztöchiometriai arányokkal is stabilak lehetnek, amivel elérhető, hogy a lumineszcencia ne csak a kvantumbezárás következtében jelenjen meg, hanem mérhető legyen makroszkopikus méretű kristályokban is. Ezek az úgynevezett alacsony-dimenziós perovszkitok, melyekben az oktaéder rácsalkotók részben vagy teljesen izolálódnak egymástól, erősen lokalizált elektron-lyuk gerjesztéseket eredményezve (10. ábra).

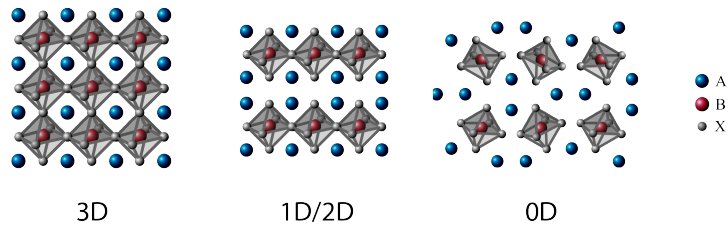
A fém-halid perovszkitokat először ugyan már 1839-ban felfedezték, de



9. ábra. a) Oktaéderekből felépülő $APbX_3$ perovszkit szerkezet. Két jellegzetes szerkezet látható az ábrán: a köbös ($MAPbX_3$, $FAPbX_3$; két egységcella látható) bal oldalon, valamint az ortorombikus ($CsPbX_3$) jobb oldalon. b) Transzmissziós elektronmikroszkópos (HAADF-STEM) felvétel egyetlen, kocka alakú 15 nm-es élhosszúságú $CsPbBr_3$ nanokristályról. c) Különböző hullámhosszon fényt kibocsátó nanokristályok koloid oldata (balról jobbra: $CsPbBr_3$, 520 nm; $CsPb(Cl/Br)_3$, 450 nm; $FAPb(Br/I)_3$, 640 nm) [60].

a korabeli technológiai korlátok miatt csak a 1990-es években kezdődtek el azon kutatás-fejlesztési folyamatok, melyek mai alkalmazásukhoz vezettek. Egyértelműen ígéretes félvezető anyagoknak számítanak a következő generációs optoelektronikai eszközök számára, és széles körben alkalmazzák a napcella, szcintillátor, fényérzékelő és fénykibocsátó diódák (LED-ek) területén [63–75]. Az utóbbi években számos tanulmányban megmutatták, hogy a szerves-szerveetlen hibrid halid perovszkit anyagok kiváló fényelektromos tulajdonságokkal rendelkeznek, de a külső környezeti hatásokkal szembeni szerkezeti instabilitásuk

még korlátozza gyakorlati alkalmazhatóságukat.

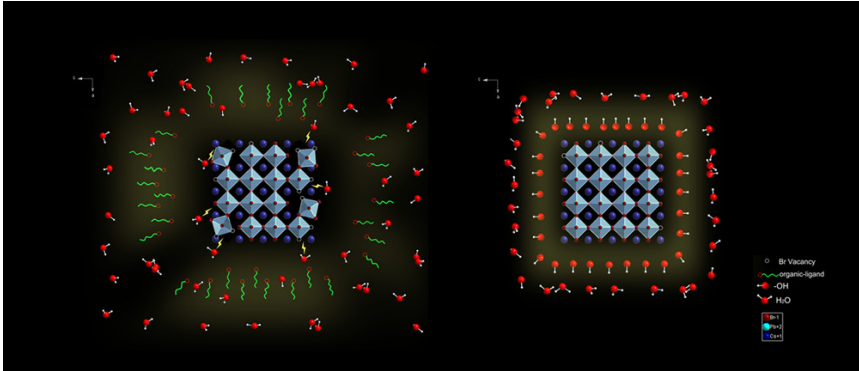


10. ábra. Sematikus ábra a perovszkit kristályok szerkezetéről.

Ólom alapú perovszkitok

Az ólmot tartalmazó perovszkitok egy speciális csoportját alkotják a perovszkit szerkezetű anyagoknak, amelyek az utóbbi években nagy figyelmet kaptak, különösen a napenergia hasznosításában kiváló fotovoltaikus tulajdonságaik miatt. Vonzerejük a fotovoltaikus alkalmazásukban rejlik, különösen a napelemekben, mivel kiváló fényelnyelő tulajdonságokkal rendelkeznek és magas fotovoltaikus hatásfok érhető el alkalmazásukkal. Az ilyen típusú perovszkit anyagokból felépített napelemek előnyei közé tartozik az alacsony gyártási költség, az egyszerű folyamatokkal való gyártás és a széles spektrális tartományban történő energiaelnyelés, ami megmutatkozik hatásfokuk növekedésében. Fontos azonban megjegyezni, hogy a cézium-ólm-bromid perovszkit anyagok stabilitása korábban kihívást jelentett. Az anyag, különösen nedvesség és 100 °C fok feletti hőmérsékleti körülmények mellett instabillá vált, hajlamos volt a degradációra. Az elmúlt években történt kutatási-fejlesztési munkáknak köszönhetően jelentős előrelépést sikerült elérni a stabilitás javítása terén, első sorban különböző védőrétegek [76] és passzíválási módszerek fejlesztésével, alkalmazásával.

Az ólom alapú perovszkitok kristályszerkezete jellegzetesen az ABX_3 típusú struktúrát követi, ahol az "A" kation általában egy nagyobb méretű szerves vagy szervetlen ion, a "B" kation pedig ólom (Pb^{2+}), míg az "X" anion egy halogenid, például jodid (I^-), bromid (Br^-) vagy klorid (Cl^-). Az ólom alapú perovszkitok legismertebb képviselője a metilammonium ólm-jodid ($MAPbI_3$). Az ABX_3



11. ábra. Nanokristályos cézium-ólom-bromid perovszkit védőbevonatolása nedvesség ellen [76].

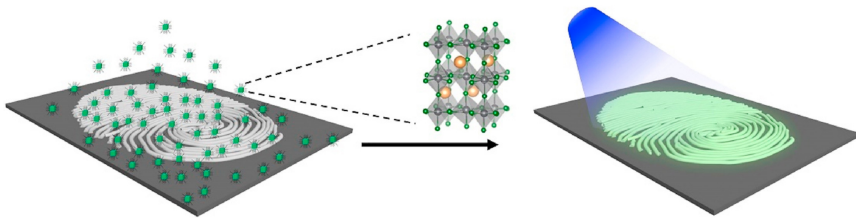
perovszkit szerkezetben a B kationok az egységcellák középpontjában helyezkednek el, és az X anionok az élek mentén találhatók, míg az A kationok a szerkezet kockáinak középpontjában foglalnak helyet. Az ilyen szerkezet háromdimenziós hálót alkot, ahol a PbX_6 oktaéderek a kristálytérben összekapcsolódnak. Szerkezeti stabilitása és elektronikus tulajdonságai nagyban függenek a hőmérséklettől, a nyomástól és a kémiai összetételtől. Szobahőmérsékleten a $MAPbI_3$ tetragonális fázisban található, de alacsonyabb hőmérsékleten ortorombos fázisba alakulhat át, míg magasabb hőmérsékleten köbös fázisba kerülhet. Az ABX_3 szerkezet rugalmassága megengedi a kationok és anionok cseréjét, ami az anyag tulajdonságainak finomhangolását teszi lehetővé.

Az ólom alapú perovszkitok egyik jelentős hátránya azonban az ólom toxicitása, amely környezeti és egészségügyi aggályokat vet fel. Ezenkívül az ilyen anyagok stabilitása is kihívás, mivel hajlamosak a nedvesség, az oxigén és az UV-sugárzás által okozott degradációra. A kutatók folyamatosan dolgoznak a perovszkitok stabilitásának javításán és az ólommentes alternatívák kifejlesztésén, hogy csökkentsék a toxicitással kapcsolatos problémákat, hiszen az ólom alapú perovszkitok továbbra is a legjobban teljesítő anyagok közé tartoznak a napelemek területén.

Doktori munkán során a cézium-ólom-bromid perovszkit anyag vékonyréteg

formában történő előállításával és tulajdonságainak vizsgálatával foglalkoztam, első sorban töltött részecskékkel történő besugárzás okozta változások tanulmányozására öszpontosítva.

A cézium-ólm-bromid perovszkit kutatás jelenleg leginkább a napenergia hasznosításának területére öszpontosul, a hatásfok növelése, stabilitásuk és tartósságuk javítása az elsődleges cél, annak érdekében hogy kereskedelmi szempontból versenyképes megoldást jelentsenek a napelem ipar számára. A szimmetrikus kristályszerkezetben a cézium, ólm és bromid atomok rendezett módon helyezkednek el. A cézium-ólm-bromid perovszkit kiváló optikai tulajdonságokkal rendelkezik. Ezek az anyagok erős abszorpciót mutatnak a látható tartományban, ami azt jelenti, hogy hatékonyan képesek elnyelni a napfényt. Emellett kiváló hővezető tulajdonsággal is bírniak, ami fontos a hőstabilitásuk és hosszútávú megbízható működésük szempontjából. Az anyagok stabilitására korábban problémát jelentett a nedvesség és hő hatására. Az elmúlt években jelentős előrelépés történt a stabilitás javítása terén, például különféle védőrétegek és passzíválási módszerek alkalmazásával. Ennek eredményeként a cézium-ólm-bromid perovszkit anyagok tartóssága és hosszú távú stabilitása javult. Fontos azonban megjegyezni, hogy tulajdonságaik függhetnek a pontos kémiai összetételtől, a gyártási folyamatoktól és más fizikai paramétereiktől is.



12. ábra. *Nanokristályos cézium-ólm-bromid perovszkit alkalmazása ujjlenyomat azonosításához [77].*

Ilyen paraméter lehet például a méretük, melyet csökkentve a tömbi anyagtól eljuthatunk a vékonyrétegek tartományába. Amikor az előállított minták vastagsága legalább az egyik dimenzióban eléri a nanométeres tartományt az

anyagot már kvantumdotokkal tudjuk jellemezni. Ebben a mérettartományban a tömbi anyagtól eltérő, különleges, mérettől függő tulajdonságok jelennek meg. Például a perovszkit anyag optikai tulajdonsága erősen függ a részecskék méretétől. A kisebb méretű kvantumdotok általában magasabb energiatartományban nyelik el vagy bocsátják ki a fényt, ami széles spektrális tartományban történő energiaelnyelést vagy fluoreszcenciát eredményez. A cézium-ólom-bromid perovszkit kvantumdotok relatíve egyszerűen előállíthatók, ami lehetővé teszi nagy mennyiségben történő gyártásukat és ipari mértékű felhasználásukat. A megfelelő felületi passziválási technikák alkalmazásával a kvantumdot formában előállított perovszkit anyag stabilitása növelhető, fluoreszcens tulajdonságait kihasználva alkalmazhatjuk pl. detektorokban, képalkotó rendszerekben.

Doktori dolgozatom tematikájának rövid irodalmi háttérét bemutatva a továbbiakban ismertetem munkám során használt rétegépítési és mérés technikákat, bemutatom elért eredményeimet.

IV. Vékonyrétegek készítése, vizsgálati módszerek és felhasznált anyagok

1. Vékonyrétegek készítési módszerei

A vékonyréteg-készítési módszerek olyan eljárások, melyek bevonat rétegek létrehozását teszik lehetővé nanométer, némely esetben a mikrométer tartományba eső rétegvastagsággal. Ezen módszereket széles körben alkalmazzák a nanotechnológia, az elektronika, a napenergia hasznosítását célzó technológiák, az optika, a szenzortechnológia és más iparágak területén. A vékonyrétegek készítésére több módszer is rendelkezésünkre áll, melyeket két nagy csoportba sorolhatunk. Az egyik a fizikai (PVD - Physical Vapour Deposition) módszereket alkalmazó eljárások csoportja, a másik a kémiai (CVD - Chemical Vapour Deposition) eljárásokon alapuló rétegleválasztási technikákat foglalja magába. Fizikai leválasztás során két nagy csoportot különböztethetünk meg, ezek a porlasztás (pl.: magnetronos) és a párologtatás (pl.: vákuumpárologtatás) elvén működő eljárások. A kémiai eljárásoknál is megkülönböztetjük a különböző gáz/gőz fázisok egyidejű reaktortérbe történő beeresztése révén a hordozó felületén lezajló kémiai reakciók útján kialakuló rétegnövesztést (CVD), és az utóbbi évtizedekben népszerűvé vált atomi rétegleválasztást (ALD - Atomic Layer Deposition).

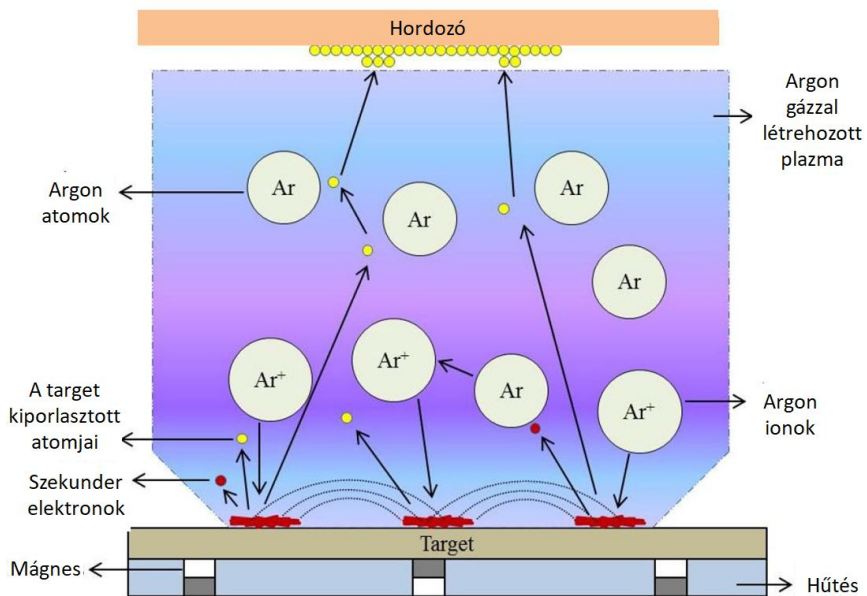
A fizikai eljárásoknál a vákuumpárolgatás esetén a felvinni kívánt réteget először szilárd formából gőzfázisba viszik, majd a hordozó felületére újra kondenzáltatják vékonyréteggént. Ezzel szemben a magnetronos porlasztásnál egy nagyvákuum térben plazmát hozunk létre a céltárgy (target) és a hordozó között, mely plazma ionjai a forrás anyagával ütközve porlasztják annak felületét, a leporlasztott anyag pedig a fölötte elhelyezett hordozóra rakódva alakítja ki a kívánt réteget.

Porlasztás

A porlasztás olyan rétegekészítési folyamat, melyben a kialakuló vékonyréteg forrása egy ionbombázásnak kitett céltárgy (az angol szakirodalom alapján gyakran használatos a „target” kifejezés is). Általában egyenfeszültségű gázkisülést használva hozzuk létre a plazmát, melyből a porlasztáshoz szükséges ionokat nyerjük ki. A target és a hordozó között meglévő potenciálkülönbség hatására a porlasztó gáz ionjai a target (katód) felé gyorsulva becsapódnak annak felületébe, energiájuktól függően reflektálódnak, abszorbeálódnak (néhány eV esetén), implantálódnak ($>1\text{keV}$ energiáknál), fotonokat, szekunder elektronokat keltenek (ezek teszik önfenntartóvá a folyamatot) és röntgensugárzást váltanak ki. Ha az ionok energiája 100 - 200 eV, akkor az ütközési folyamatok révén az ionok átadják energiájukat a céltárgy atomjainak, melyek kilépnek az anyagból megvalósítva a porlasztás folyamatát. A porlasztási hozamot az ionok energiája, tömege és rendszáma (nemesgázok esetén maximális), valamint a vákuumtérben uralkodó gáznyomás határozza meg.

A porlasztásos technikában a plazma előállítási módjától, a target és a bevonandó hordozó elhelyezésétől függően különböző porlasztó elrendezések léteznek. Legelterjedtebbek a dióda és a magnetron típusú porlasztók. Dióda típusú porlasztónál a földtől elszigetelve vákuumrendszerbe található a céltárgyat, melyet a jelentős lokális hőterhelés miatt vízhűtéssel látnak el. A legalább 10^{-5} mbar nyomásra vákuumozott kamrát nagytisztaságú gázzal,

általában argonnal töltjük meg 10^{-2} mbar nyomásig, majd nagyfeszültségű tér (500-1000 V) alkalmazásával gázkisülést hozunk létre. A feszültségekülönbség hatására az alacsonynyomású térben gázkisülés jön létre, mely során keltett Ar plazma ionjai a negatív céltárgy felé gyorsulnak, annak felületébe becsapódva megvalósítják a porlasztási folyamatot. A magnetronos porlasztó forrás a dióda típusú porlasztó továbbfejlesztett változata. Ebben az elrendezésben a céltárgy alá egy speciális geometriával rendelkező mágneset helyezve kettős hatást lehet elérni. Egyrészt a mágneses tér által körpályára kényszerített elektronok hatékonyabban ionizálják a gázt, így a dióda típusú porlasztókra jellemző üzemi nyomásnál 1-2 nagyságrenddel kisebb nyomású gázban is fenntartható a gázkisülés folyamata. Emellett a mágneses tér a plazmát a céltárgy felett koncentrálja, ami a magnetron működését stabilabbá teszi, a porlasztási sebesség hatékonyabban szabályozhatóvá válik, a gázkisüléshez szükséges feszültség pedig jelentősen kisebb (200-400 V) értéken tartható (13. ábra).



13. ábra. Magnetronos porlasztás elvi vázlata [78].

A porlasztásos technikát vékonyrétegek készítésére széleskörűen használják a

mikroelektronikában, napelemek gyártásánál, optikai lencsék bevonatolásánál, de orvosbiológia területén is elterjedt. Jansen és munkatársai [79] pl. kerámia bevonatot készítettek az implantátumok felületén káros szöveti reakciók jele nélkül. Xu és munkatársai [80] kalcium-foszfát alapú kompozit bioaktív vékonyrétegek előállításáról számoltak be Ti_6Al_4V ortopéd ötvözetten hidroxipatit és Ti egyidejű porlasztásával. In vitro sejtenyésztési kísérleteikkel kimutatták a Ca–P–Ti filmek biológiai kompatibilitását, igazolva ezzel a porlasztással készült bevonatrétegek orvosbiológia alkalmazhatóságát.

Szol-gél eljárás

A szol-gél módszer egy nedves kémiai eljárás különféle fém-oxid anyagok viszonylag alacsony hőmérsékleten történő előállítására. A módszer kidolgozásának és rétegekészítésre való alkalmazásának indoka, hogy segítségével a hagyományos, nagy energia igényű olvasztási folyamatok kiváltása valósítható meg, valamint olyan összetételek kialakítására nyújt lehetőséget, melyek létrehozása olvasztással nem megvalósítható. A szol-gél módszer alkalmazása során hidrolízis, a poli-kondenzáció és a gélesedés kémiai reakciói mennek végbe. A hidrolízis és a polikondenzáció során kolloid ("*sol*") képződik, amely oldószerben diszpergált nanorészecskékből áll. A meglévő kolloid fázis pedig átalakul a gélbe. A kapott gélfázist részecskék alkotják, amelyek mérete és kialakulása a diszkrét kolloid részecskéktől a folyamatos, hosszú láncú polimerekig változhat [81]. Az észtervegyületet vagy fém-alkoxidot szerves oldószerben oldják fel, hogy egyenletes oldatot kapjanak, majd további komponenseket adnak hozzá, hogy bizonyos hőmérsékleten gélt képezzenek. Szárítás, szinterezés és térhálósodás után a gélek molekuláris, sőt nanoszerkezetű anyagokat képeznek.

Orvosbiológia kutatások terén a szol-gél bevonat egy elterjedt technika, amelyet preklinikai vizsgálatok során alkalmaznak implantátumok felületén hidroxipatit (HA) rétegek felvitelére. A viszonylag alacsony hőmérsékleten végbemenő szol-gél eljárás nagy tisztaságú és homogén bevonatokat eredményez [82–84]. Az eljárás során először kalcium és foszfor prekursorokat kevernek össze etanolból és vízből álló oldószerrel [85], amelyben a Ca/P

mólarányt a lehető legpontosabban 1,67-re állítják be. Az elegyet változó hőmérsékleti körülmények között keverve az oldószert addig párologtatják, amíg a kívánt kolloid elő nem áll [86]. Ezt követően az előállított HA-kolloidot felhasználva bevonat réteget hoznak létre a Ti hordozók felületén merítés vagy elektrospinning alkalmazásával. Merítéssel eljárással általában összetett formájú próbatestek bevonatolását végzik, sík felületű mintáknál leginkább az elektrospinning alkalmazása előnyös [87].

Mind a porlasztás, mind pedig a szol-gél réteggészítési technika kiválóan alkalmas vékonyréteg bevonatok készítésére, kerámia anyagok esetén a porlasztási folyamat nagyon lassú porlasztási sebességgel megy végbe, mikrométer vastagságú rétegek készítése esetén gazdaságtalanná teszi a módszer alkalmazását. Mivel kutatómunkám e részéhez szükséges minták előállításához a CaSi por már rendelkezésre állt, így a szol-gél eljárással szemben egy harmadik réteggészítési módszert, az elektrosztatikus szórás eljárás (ESD - Electro spray deposition) alkalmazását választottuk.

Vékonyrétegek előállítása elektrosztatikus szórással

Az elektrosztatikus szórás ("electrospray") jelenségének első megfigyelése a XVII. századra tehető, amikor is észrevették, hogy az ember máshogyan vérzik, ha közben nagyfeszültségű áramütés éri. Megfigyelések alapján megállapították, hogy ilyen esetben a sebből a vér spriccelni fog. 1750-ben Jean-Antoine (Abbé) Nollet francia lelkész és fizikus megfigyelte, hogy az edényből kifolyó víz szétspriccel, ha az edényre feszültséget kapcsol és földpotenciál közelébe helyezi [88]. Ezt követően Rayleigh határozta meg azt, hogy egy folyadékcsepp mennyi töltést képes felvenni [89], Zeleny a módszer különböző alkalmazási lehetőségeire tett javaslatot [90], míg Taylor meghatározta a kúp alakját, amit az elektromos tér egy folyadékkal töltött fecskendő hegyénél hoz létre, ha feszültséget kapcsolunk rá [91]. A módszer széles körben elterjedni azonban csak azután kezdett miután Dole megmutatta, hogy ezzel az eljárással gázfázisú ionokat lehet létrehozni tömegspektrometriához [92], ami igen népszerűvé tette a

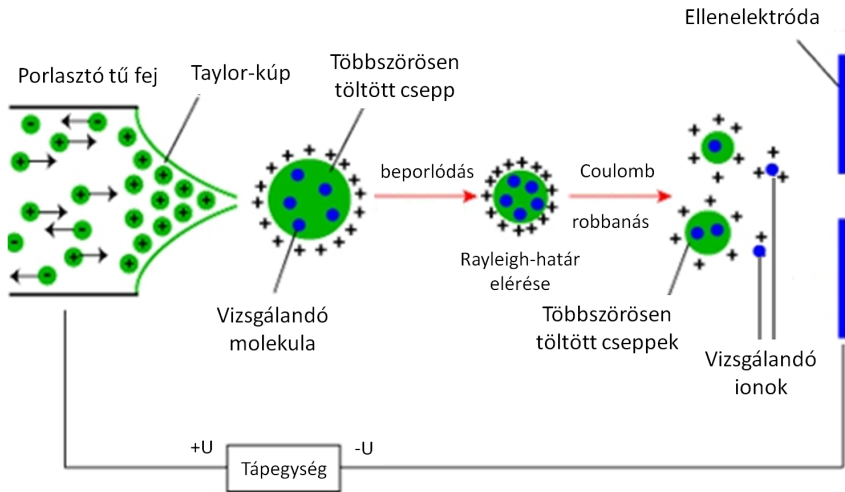
módszert a kémia és biológia területén.

A biomolekulákból készült vékonyrétegekhez való alkalmazása azután nyert teret, hogy Fenn megalkotta az elektrosztatikus szórásos ionizáló tömegspektrométert (ESI-MS). Mivel igazolást nyert, hogy e módszerrel létrehozott vékonyrétegeket alkotó molekulákban a módszer nem okozott sérülést, megőrizték szerkezetüket és tulajdonságaikat, széles körben alkalmazást nyert a biológiai kutatások területén.

Az elektrosztatikus szórásnak számos előnye van a többi vékonyréteg leválasztási módszerrel szemben:

- egyszerű és könnyen használható, az áramlási sebesség és az alkalmazott feszültség változtatásával szabályozható a rétegépítés,
- monodiszperz cseppeket létrehozva biztosítja a monodiszperz részecske méreteloszlást és az egyenletes vastagságú vékonyréteget [93],
- precízen szabályozható a cseppek és a részecskék mérete,
- kevés prekuzort igényel és nagyon kicsi az anyagvesztés,
- a folyamat szobahőmérsékleten és normál nyomáson végezhető,
- egyéb rétegépítési technikákhoz képest kis költséggel megvalósítható és skálázható technikáról van szó [94].

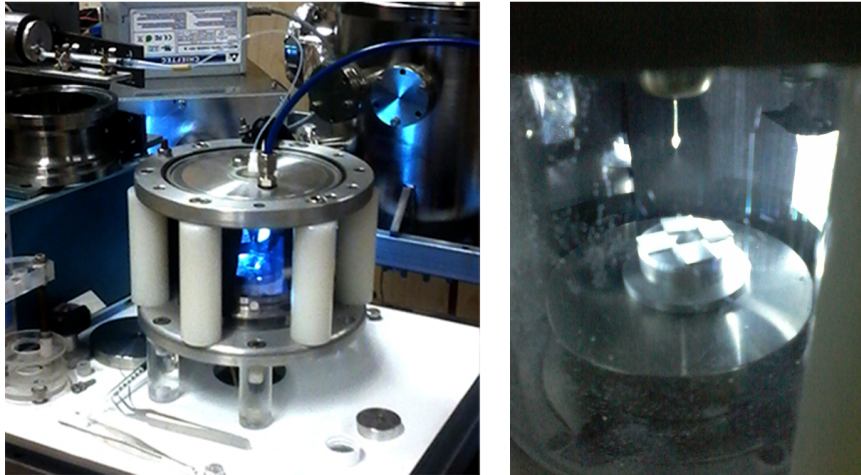
A módszer alkalmazása során a vékonyréteg alapját képező szuszpenziót meghatározott sebességgel egy feszültség alá helyezett tűn keresztül folytatjuk át. A tű hegyén kialakuló csepp felülete feltöltődik amikor az elhagyja a tű hegyét, a szuszpenziót képező oldószer párolgása következtében átmérője csökkenni kezd és így megnő a töltéssűrűsége. Amikor a csepp átmérője eléri az u.n. Rayleigh-határt, akkor egy Coulomb-robbanás következtében apró cseppekre bomlik (14. ábra).



14. ábra. Sematikus ábra az elektrosztatikus szórás folyamat alkalmazásáról tömegspektrometriás mérési módszernél.

Kutatási programom megvalósításához első lépésként a szükséges berendezés tervezését és megépítését kellett megvalósítanom. Az elkészült eszközt a 15. ábrán láthatjuk. A titán lemezek bevonatolásához egy 12 cm átmérőjű 15 cm magas plexi csőből alakítottuk ki azt a kamrát melyben függőlegesen, a középvonal mentén helyeztem el a porlasztó tűt. A hozdozó lemezek a kamra alján helyezkedtek el. Előzetes kísérletek elvégzésével megállapítottam, hogy adott feszültség alkalmazása mellett a porlasztó tűtől 8 cm távolságra elhelyezkedő hordozók homogén és egyenletes rétegvastagsággal egy 7,5 cm-es kör területén vonódnak be. A későbbiekben a minták készítése során a Ti hordozó lemezeket e területen belül helyeztem el.

A porlasztás legalkalmasabb beállításainak megtalálásához több kísérletet is végeztem a szuszpenzió adott adagolási sebességéhez tartozó megfelelő feszültség meghatározásához. A túl nagy sebesség alkalmazása esetén a cseppeknek nem volt idejük beszáradni, túl kis feszültség alkalmazása esetén pedig nem értem el a Rayleigh-határt, így a részecskék csak kis területet fedtek le vagy egyáltalán nem is érték el a mintákat. A kísérletek végeztével a legoptimálisabb beállítás az 5 kV-os feszültség mellett a $1,2 \mu\text{m/s}$ sebességgel történő kifújás bizonyult. Ezzel



15. ábra. *A Ti lemezek bevonatolásának megvalósítása elektrosztatikus szórás módszerrel. Bal ábra: a megépített berendezés. Jobb ábra: a bevonatréteg készítés folyamata; a tű hegyénél megfigyelhető a kialakuló szórási kúp.*

a beállítással készítettem el a CaSi vékonyréteget a titán hordozókra.

2. Vizsgálati módszerek

Elektronmikroszkópia

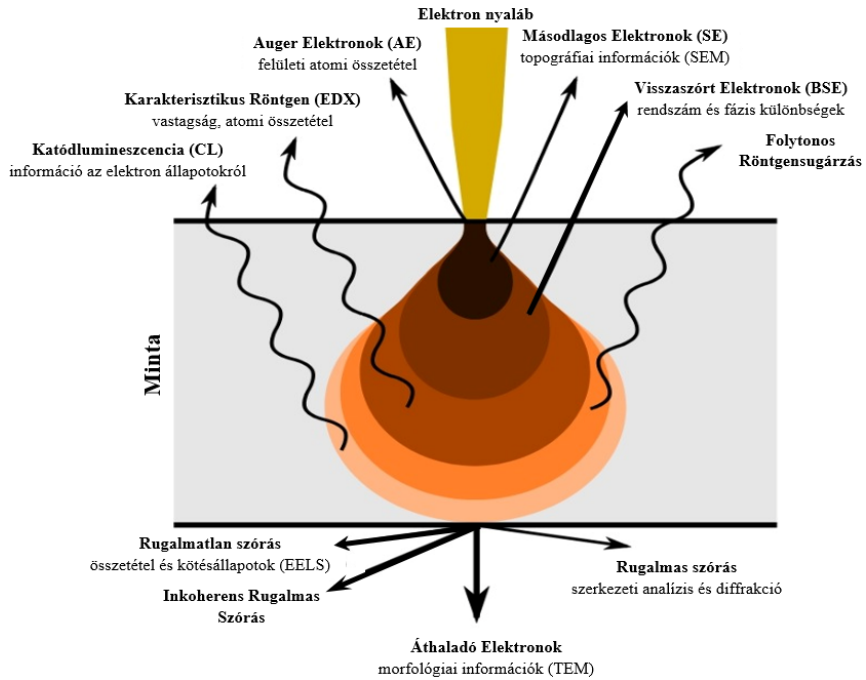
Az elektronmikroszkóp a modern anyagtudomány egyik rendkívül fontos vizsgálati eszköze mind az alapkutatás, mind pedig a kutatás-fejlesztés területén. Az 1930-as évek végén megalkotott mikroszkóp forradalmasította a mikroszkópia világát azzal, hogy lehetővé tette a minták nagyságrendekkel részletesebb vizsgálatát a fénymikroszkópokhoz képest. Működésének alapja, hogy elektronnyaláb segítségével pásztázzuk a minta felületét és az elektron-anyag kölcsönhatás következtében létrejövő folyamatokat használjuk fel elsősorban képalkotásra és szerkezetvizsgálatra, de megfelelő detektor alkalmazásával elemösszetétel meghatározását célzó vizsgálatot is végrehajthatunk [95–98]. Az elektronmikroszkópia alkalmazásával túlléphetünk a hagyományos optikai mikroszkópia felbontóképességének határán, a látható fény helyett kisebb

hullámhosszúságú elektronnyalábot alkalmazva a minták megvilágítására lehetőségünk nyílik a nanométeres mérettartományban végezni megfigyeléseket.

Az első elektronmikroszkópot 1933-ban készítették Ruska és Knoll munkássága alapján. Az elkészült mikroszkópot transzmissziós elektronmikroszkópnak ("TEM - Transmission Electron Microscope") nevezték és csak vékonyminták vizsgálatára volt alkalmas. 1938-ban Von Ardenne ellátta egy olyan tekercs-rendszerrel mely segítségével az elektronnyalábbal végig lehetett pásztázni a vizsgálandó minta felületét, megalkotva ezzel a pásztázó transzmissziós elektronmikroszkópot ("STEM - Scanning Transmission Electron Microscope" [99]). 1942-ben Zworykin, Hillier és Snyder, felismervén a másodlagos elektronok szerepét a topográfia kontraszt létrehozásában, az elektronmikroszkópnak egy új konstrukcióját mutatták be, melyben a minták felületének pásztázásával a vizsgálandó felület morfológiájáról kaphattunk információt vastag minták esetén. Ez volt a pásztázó elektronmikroszkóp ("SEM - Scanning Electron Microscope") első alkalmazása mintavizsgálatokra. Az elektrosztatikus lencsék, a jelfeldolgozás és jelerősítés fejlődésével végül az első, kereskedelmi forgalomba hozott pásztázó elektronmikroszkóp 1965-ben jelent meg. Energiadiszperzív spektrométerrel felszerelt elektronmikroszkópot 1968 használtak először, lehetővé téve így a megfigyelt minta elemösszetétel vizsgálatát is [100].

Amennyiben a minta felületéről szeretnénk információt kapni úgy a pásztázó elektronnyaláb által keltett másodlagos elektronokat ("secondary electrons - SE") begyűjtve alkotunk képet. Ha kémiai információra vagyunk kíváncsiak, akkor a karakterisztikus röntgensugárzást detektáljuk. A másodlagos elektronok mellett keletkező visszaszórt elektronok ("backscattered electrons - BSE") száma az atomi rendszám függvénye, mely a rendszám emelkedésével monoton nő. Ezért ha ezen elektronokat is begyűjtjük megfelelő detektor segítségével, akkor a visszaszórt elektronokkal alkotott kép rendszámfüggő lesz, kvalitatív információt adva számunkra a minta kémiai összetételére [96].

Ha a beérkező nyaláb energiája elég nagy ahhoz, hogy az atom egy belső



16. ábra. Elektron-anyag kölcsönhatás következtében létrejövő folyamatok

elektronját el tudja távolítani, akkor a fellépő elektronhiány egy magasabb energiapályáról töltődik be. A két elektronpálya közötti energiakülönbség röntgenfoton kibocsátásával sugárzódik ki. Mivel az így keletkezett röntgenfotonok energiája pontosan megegyezik a két pálya közötti energiakülönbséggel (karakterisztikus), így a foton energiájának detektálásával meghatározhatjuk a kisugárzó atomot, ezáltal a minta kémiai összetételéről is információt nyerhetünk. Abban az esetben, ha a kilökött elektron egy magasabb szinten lévőnek adja át az energiáját és ezzel távozásra készítve azt, Auger-elektronkeltési folyamatról beszélünk. Az Auger-elektronok a minta néhány nanométeres felületközei tartományában lévő kémiai összetételről árulkodnak. A pásztázó nyaláb elektronjaira a nehéz atommagok fékező hatást gyakorolnak, melynek következtében a lassuló elektron folyamatosan energiát veszít, amit folytonos energiaeloszlású, jórészt a röntgentartományba eső elektromágneses sugárzásként érzékelhetünk. Az említett elektron-anyag

kölcsönhatásokat a 16. ábra szemlélteti [95–98].

A pásztázó elektronmikroszkóp legfontosabb részei az elektronforrás (elektronágyú), a lencserendszer és pásztázó tekercek, valamint a különböző detektorok [95, 96]. Mivel a forrásból kilépő elektronoknak a szórás elkerülése véget gázmolekulákkal nem ütközhetnek, így a mikroszkóp működtetéséhez vákuumszükség van. Az elektronok fókuszálását mágneses lencsék segítségével oldják meg, a kondenzorlencse a forráshoz közelebbi míg az objektív lencse a távolabbi, ez a lencse van a mintához közelebb. Az átengedett elektronsugár méretét állítható apertúrákkal szabályozzák. A keletkező lencsehibák (asztigmatizmus) kiküszöbölését korrekciós lencsékkel (stigmátorokkal) oldják meg [95, 96].

Röntgendiffrakciós vizsgálat

A röntgendiffrakció ("XRD - X-Ray Diffraction") egy rendkívül sokoldalúan használható mérés technika, nélkülözhetetlen analitikai módszer az anyagok szerkezetének részletes vizsgálatához. Alkalmazzák a tudomány és technológia számos területén, beleértve az anyagtudományt, kémiát, geológiát és az ipari alkalmazásokat. Az XRD segítségével nyert információk hozzájárulnak az új anyagok fejlesztéséhez, a földtani folyamatok megértéséhez, a biológiai rendszerek működésének feltárásához, valamint a technológiai folyamatok optimalizálásához. Wilhelm Conrad Röntgen 1895-ben felfedezte a röntgensugarakat, és azóta a röntgendiffrakció számos tudományterületen vált alapvető eszközzé. Alkalmazását különösen előnyössé teszi, hogy egy nem roncsolásos vizsgálati módszerről van szó, mely így lehetővé teszi a kristályos anyagok belső szerkezetének részletes tanulmányozását.

A röntgendiffrakció alapját a diffrakció elmélete adja, mely szerint a röntgenfotonok egy kristályrácsra való áthaladásakor diffrakciót szenvednek. Amikor egy röntgensugár találkozik egy periódikus szerkezettel (pl. kristályos anyag), a kristály atomjai úgy viselkednek, mint egy térbeli rács, amelyen a beeső

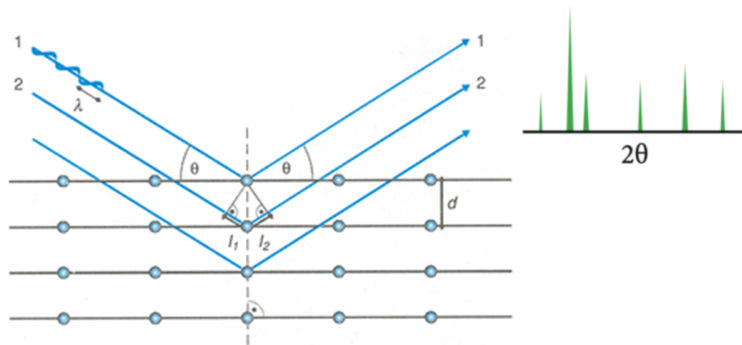
röntgensugarak eltérülnek, minek következtében diffrakciós mintázat jön létre. E mintázat tükrözi az anyagban található atomok térbeli elhelyezkedését szerkezeti információt szolgáltatva a vizsgálandó mintadarabról. Hull feltételezése szerint minden kristályos anyag mutat mintázatot, ezek a mintázatok ugyanazon típusú minta esetén ugyanolyanok lesznek. Amennyiben pedig egy keverék mintáról van szó, minden egyes alkotórész létrehozza a saját mintázatát egymástól függetlenül [101]. A röntgendiffrakciós mintázat így ujjlenyomatként használható a kristályos minták azonosítására, többkomponensű minták esetében az egyes összetevő fázisok azonosítására [102].

A diffrakció jelenségét akkor figyelhetjük meg, ha egy hullám egy olyan térbeli periódikus szerkezettel találkozik, melynek periodicitása összemérhető a hullám hullámhosszával. A röntgensugarak hullámhossza 10^{-9} és 10^{-12} m közötti, mely mérettartomány az atomi síkok mérettartományába esik. Így információt gyűjthetünk minden diffrakciós mintázatot létrehozó periódikus szerkezettel rendelkező anyagról, mely diffrakciós mintázatot a Bragg-törvényt segítségével írhatjuk le:

$$2d \sin \Theta = n\lambda, \quad (1)$$

ahol d a tárgy mérete (pl.: a kristálysíkok távolsága), Θ a beesési szög, n pozitív egész szám és λ a hullámhossz.

A röntgendiffrakciós mérés alapja a Bragg-törvény teljesülésének a vizsgálata: a mintadarabra ejtett röntgensugárzás diffrakciós képet hoz létre, mely képen a Bragg-egyenlet teljesülés esetén intenzitás maximumok jelennek meg (17. ábra). E maximumokhoz tartozó diffrakciós szögek ismeretében meghatározható a periódikus struktúra rácsállandója és annak ismeretében felépíthető a minta kristályszerkezetének vázlata, beazonosítható a rácsszerkezethez tartozó fázis. A diffrakciós csúcsok további vizsgálatával - csúcsszélesség, csúcs eltolódás - információt nyerhetünk még a mintát alkotó kristallitok (szemcsék) méretéről, rácsdeformációiról, belső feszültségekről.



17. ábra. A Bragg-törvény szemléletes ábrája

A diffrakció jelenségét kihasználva számos eljárást fejlesztettek ki és alkalmaznak rutinszerűen az anyagtudomány területén az anyagi minőség megismerése céljából periodikusan rendezett tömbi vagy vékonyréteg minták esetében, rács paraméterek meghatározása vagy különböző felületi rendezett szerkezetek vizsgálatát célozva meg [103].

Másodlagos semleges-részecske tömegspektrometria

Az anyagvizsgálati módszerek két csoportra oszthatók. Az egyikbe tartoznak a minták szerkezetéről információt adó technikák (pl. röntgendiffrakció), a másikba pedig az anyagi minőség meghatározására alkalmas eszközök (pl. mikroszkópia, tömegspektrometria). Az anyagi minőség meghatározásának egyik széleskörűen használt módszere a porlasztásos analízis.

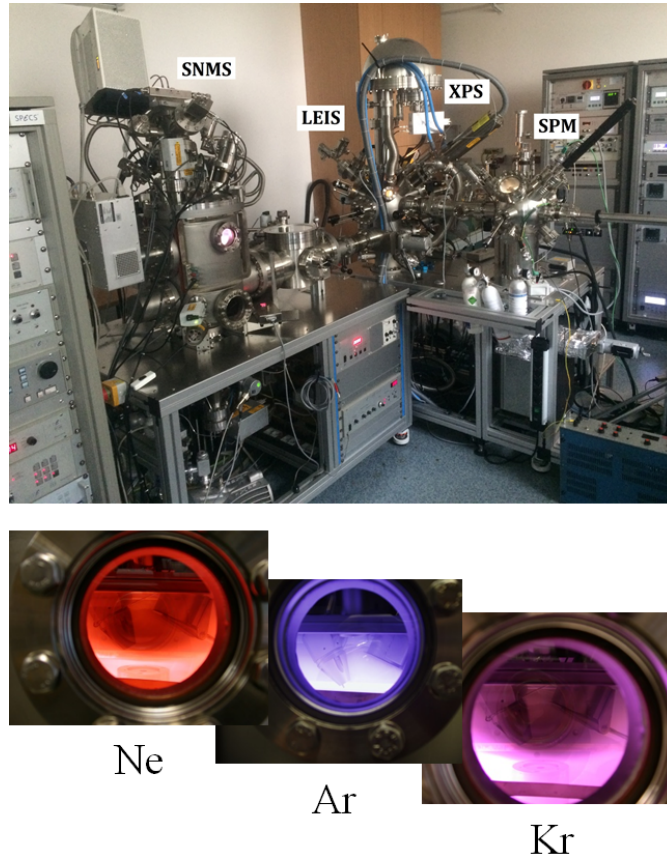
Általában nemesgáz ionokat használva (pl. Ar, Xe, Ne) és a vizsgálandó felületet bombázva a felületről kilépő atomok 99%-a semleges, 1%-a pedig töltéssel rendelkezik. A keletkezett részecskék detektálásának szempontjából két technika különböztethető meg. Ha a kiporlasztott részecskék közül a töltött ionokat direkt módon tömegspektrométerrel detektáljuk, akkor másodlagos ion tömegspektrometriáról ("SIMS - Secondary Ion Mass Spectrometry"), ha a keltett atomokat, molekulákat vizsgáljuk utólagos ionizáció után, másodlagos

semleges-részecske tömegspektrometriáról ("SNMS - Secondary Neutral Mass Spectrometry") beszélünk. Az SNMS egy rutinszerűen alkalmazott analitikai módszer, mellyel az elemek kvantitatív mélységi eloszlásának vizsgálata végezhető el alacsony nyomású nemesgáz plazmát használva az ionbombázásra és az utólagos ionizációra (pl. Ar, Xe, Ne). Az SNMS technika működésének sajátossága a porlasztott semleges részecskék utólagos ionizációja. Ennek következtében szétválik a porlasztás és az ionkeltés folyamata, ami miatt a detektálás érzékenysége függetlenné válik a anyagi szerkezettől (kicsi a mátrix-effektus). Ez a SIMS méréstechnikával szemben jelentősen megkönnyíti mérési eredmények mennyiségi kiértékelését (18. ábra) [104–107]. A módszer alkalmazásával 1-10 ppm érzékenységgel tudjuk meghatározni a minta kiporlasztott felületi egységében lévő elemek koncentrációját, az elemösszetétel mellett a porlasztás időbeli lefolyásának rögzítésével adott elemek mélységi eloszlását.

A mintavizsgálat során alkalmazott porlasztási eljárás lényegében azonos a vékonyrétegek készítésére alkalmazott és korábban már ismertetett (magnetronos) porlasztási technikával. SNMS esetében is nemesgáz ionokkal bombázzuk a vizsgálni kívánt minta felületét, a kilépő semleges részecskéket a porlasztáshoz használt plazma segítségével utólag ionizáljuk, majd ezt követően egy ionoptika segítségével kvadrupól tömegspektrométerbe vezetjük. Kísérleti munkám során használt berendezés egy INA-X típusú SPECS GmbH által gyártott berendezés, melyben a minták elemzése nagyfrekvenciás gerjesztéssel előállított Ar^+ ion plazma szolgál. A plazma ionjai néhány 100 V gyorsítás után becsapódva a minta felületébe porlasztják annak anyagát, a kiporlasztott semleges részecskék a plazmába visszakerülve ionizálódnak, majd tömegszámuk alapján megvalósul az azonosításuk.

A mérés eredményeként kapott 'intenzitás-idő' profil reprezentálja a minta mélységi összetételét, melyet a porlasztási sebesség ismeretében 'intenzitás-mélység' alakra alakíthatunk át. A teljes és a parciális porlasztási hozamok, a detektált izotópok természetes előfordulásának és a detektálási érzékenységnek ismeretében lehetőségünk van az intenzitásnak koncentrációra

történő átszámolására is. Összességében megfelelő matematikai átalakítással egy 'koncentráció-mélység' eloszlást leíró mélységi profilt tudunk előállítani mérési eredményként a vizsgált mintáról.



18. ábra. A minták vizsgálatának elvégzéséhez alkalmazott másodlagos semleges-részecsek tömegspektrométer (SNMS) és a porlasztáshoz használt különböző gázokkal létrehozott plazma. A berendezés egy fotoelektron-spektrométerrel (XPS) és egy pásztázó tűszondás mikroszkóppal (SPM) közös vákuumrendszerben üzemel, így adott esetben kémiai elemzésére, valamint atomi szintű felületi morfológia elemzésre is lehetőség van a minta levegőre történő kivétel nélkül.

Raman-spektroszkópia

A minták vizsgálata során a mikroszkóp és a tömegspektrometriás módszer nyújtotta elemösszetétel vizsgálati lehetőség mellett szükség volt az azonosított elemek kémia állapotának meghatározására is. Ezen vizsgálatok elvégzésére a Raman-spektroszkópia módszert alkalmaztuk, mely módszer esetén a rezgési spektrum segítségével információt kaphatunk a kémiai szerkezetre, a kristályosságra és molekuláris kölcsönhatásokra [108]. A Raman-méréstechnika egyik nagy előnye, hogy roncsolásmentes és nem igényel különösebb mintaelőkészítést, vizsgálhatjuk vele gázok, folyadékok, szilárd anyagok felületeit.

A Raman-vizsgálat esetén egy fényszórási technikáról van szó, melynek során a vizsgált minta molekuláin a nagy intenzitású fényforrásból érkező fény szórást szenved. A szórt fény nagy része ugyanolyan hullámhosszú marad mint a beeső nyaláb és nem ad hasznos információkat – ezt nevezzük Rayleigh (rugalmas)-szórásnak. Azonban a beeső fénynyaláb egy része rugalmatlan szórást is szenved, amit Raman-szórásnak nevezünk. A beeső foton energiájának rovására a molekula nagyobb energiájú rezgési vagy forgási állapotba kerül, de a már eleve gerjesztett állapotban levő molekula alacsonyabb rezgési, vagy forgási energiájú állapotba is juthat a fényel történő kölcsönhatás következtében. A szórési spektrumban megjelenő, Rayleigh frekvenciánál kisebb frekvenciájú sávokat Stokes sávoknak, a nagyobb frekvenciájúakat anti-Stokes sávoknak nevezük. A molekulaszervezetre utaló információt ezek a Stokes és anti-Stokes vonalak adják, melyek a központi vonal két oldalán szimmetrikusan helyezkednek el [109]. A Raman-spektrométerekben a mintát általában UV, látható vagy közeli infravörös tartományba eső monokromatikus fényvel gerjesztik. Mintavizsgálat során a Raman-jel intenzitása a gerjesztő fény intenzitásával arányos, azonban általában nagyon gyenge (csak kb. minden egymilliomodik foton vált ki Raman-szórást). Ebből adódóan az effektus a gyakorlatban csak fókuszált lézerefény és hosszú gyűjtési időre beállított detektor alkalmazásával figyelhető meg elfogadható jel/zaj viszony mellett.

Munkám során a Raman-méréstechnikát első sorban a Ti felületén kialakított

bevonatréteget alkotó elemek kémia állapotának meghatározására alkalmaztam, ellenőrizve ezzel a kiindulási összetétel megtartását a bevonatolási folyamat végén.

3. Besugárzás radioaktív forrással

A perovszkit nanokristályokból készített vékonyrétegek besugárzását egy Am-241 forrással végeztem, mely 5,5 MeV energiájú α -részecskéket bocsát ki. A forrás aktivitása 2 kBq volt. A besugárzáshoz a vékonyréteget (cél tárgy) a PMT detektor ("PMT - photomultiplier tube") ablakához optikai szilikonzsírral rögzítettem az első tesztmérésekhez, a koincidenciamérési elrendezésben pedig egy 20×20 mm-es derékszögű üvegprizma hosszú oldalához. A prizma két rövid oldalához két PMT detektort csatlakoztattam, ugyancsak szilikonzsírral. A forrást bizonyos távolságban rögzítettem a cél tárggyal szemben, és az egész mérési berendezést egy sötétkamrába helyeztem. A mérések előtt 1 óra várakozási időt hagytam, hogy a PMT detektorok fotokatódjának a termikus emissziója (sötétáram) a lehető legjobban lecsökkenjen. A forrás-cél tárgy távolság 5-10 mm tartományban állítottam be, viszont a későbbi kísérletek során kimutattam, hogy erre a paraméterre a perovszkit kristályok radiolumineszcencia hozama érzéketlen volt. A levegőben az 5,5 MeV-os α -részecskék kb. 39 mm-es távolságon fékeződnek le teljesen, ebből kiszámítva az 5-10 mm-es távolságon az α -részecskék energiája 4,6-5,1 MeV tartományba esik. Tekintve, hogy a nanokristályok 10-100 nm vastagságúak a besugárzás tengelye mentén, az α -részecskék energiavesztése a mi közelítésünkben függetlennek tekinthető az energiájuktól.

4. Mintakészítés, felhasznált anyagok

4.1. Kalcium-szilikát kerámiaréteg előállítása

Titán felületén kialakítandó biokompatibilitást növelő réteggént a tajvani együttműködő partner által előállított CaSi kerámiaport kívántam felhasználni [44]. Feladatomban volt, hogy pormintából kiindulva, olyan

vékonyréteget állítsak elő, mely a kiindulási szerkezetet és az elemek sztöchiometriai arányát megtartja. Ezen kritérium miatt az elsőként alkalmazni kívánt párologtatás módszerét el kellett vetni, ugyanis párologtatás során a szilárd anyag különböző olvadáspontú komponensei a hőmérséklet növekedésének megfelelően olvadnak meg és párolognak el. A rétegek készítésére a legmegfelelőbb alternatívának az elektrosztatikus szórást találtuk. Ehhez első lépésként a kerámiaporból szuszpenziót kellett készíteni olyan oldószer alkalmazásával, mely az összetevő elemek arányát változatlanul hagyja és a szuszpendált részecskék ülepedése elegendően lassú a réteggészítés idejére. Ehhez több különböző oldószert, többek között metanolt, etanolt, aceto-nitrilt, ecetsavat, stb. is kipróbáltam, különböző koncentrációban alkalmazva őket. A próba mintakészítések elvégzését követően ellenőrizve a fenti paramétereknek való megfelelést kiválasztottam a legoptimálisabb eljárást, amelynél 100 mL etanolban 10 mg port szuszpendáltam, majd fél óra ultrahangos kezelés után 2 órán át üleptettem a nehezen diszpergálható nagyméretű szemcséket. Ezt követően a szuszpenzió felső részéből vettem ki egy 1 ml-t fecskendővel, melyet a réteggészítő berendezéshez csatlakoztatva elindítottam a réteg készítését. Az elkészített réteget különböző hőmérsékleteken hőkezelttem, hogy a réteg és a felület között jobb tapadást érjek el, vizsgáltam a minták fizikai és biológiai tulajdonságait.

4.2. CsPbBr₃ nanokristályos szuszpenzió és vékonyréteg előállítása

A CsPbX₃ perovszkit nanorészecskék kémiai szintéziséhez az irodalomban ismert oktadecén-alapú „hot-injection” módszert alkalmaztam [110]. A módszerrel jó monodiszperzitás érhető el a megfelelő tisztítási eljárások alkalmazásával, valamint az így készült nanoszuszpenzió és vékonyréteg hónapokig stabil és funkcionális marad normal körülmények között is. A szintézis három fő lépésre bontható, a cézium(Cs)-oleát prekursor előállítására, a perovszkit nanoszuszpenzió szintézisére, és a tisztítási eljárásra:

1. lépés: a cézium(Cs)-oleát prekursor szintézise

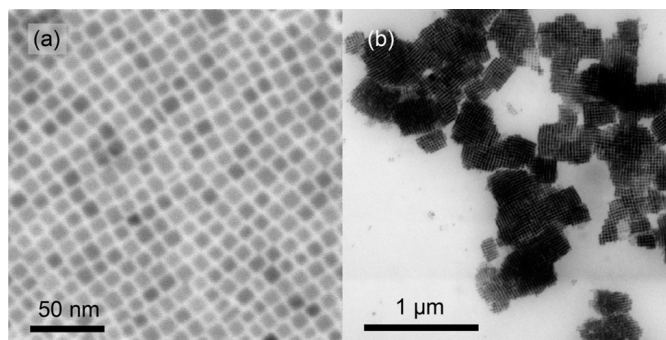
A Cs-oleátot cézium-karbonátból állítottam elő, amiből 1.23 mmol-t mértem be és oldottam fel olajsav (1 ml) és oktadecén (15 ml) keverékében egy háromnyakú lombikban. Az oldatot ezután erős kevergetés mellett 100°C-on melegítettem fél órán keresztül vákuumban. A fél óra elteltével többször nitrogénnel öblítettem át a lombikot, hogy eltávolítsam a benne lévő maradék oxigént és vízgőzt. A nitrogénes öblítést követően az oldatot 160°C-ra melegítettem és felhasználásáig ezen a hőmérsékleten tartottam.

2. lépés: a perovszkit nanoszuszpenzió készítése

132 mg PbBr_2 -hoz olajsavat (1 ml), oleilamint (1 ml) és oktadecént (10 ml) öntöttem egy másik háromnyakú lombikba, majd 10^{-2} mbar-os vákuumban 100°C-on erős kevergetés mellett fél órán keresztül oldottam fel, amíg a keverék tiszta nem lett. A folyamat során a lombikot többször átöblítettem nitrogénnel. Az oldatot 160°C-ra melegítettem, és hozzáadtam a korábban elkészített Cs-oleátból 1 ml-t. Az összeöntést követően 5 másodperc után jegesfürdőben lehűtöttem.

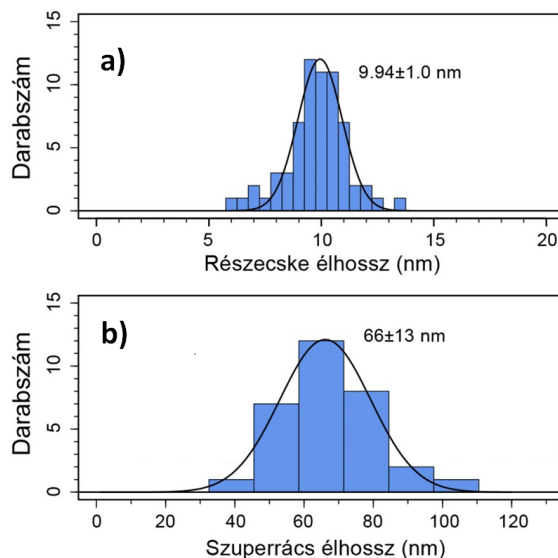
3. lépés: a perovszkit nanoszuszpenzió készítése

A szobahőmérsékletű szuszpenziót 10 percig 6000 fordulat/perc sebességgel kicentrifugáltam, az üledéket elválasztottam és toluolban diszpergáltam. Ezt követően megismételtem a centrifugálást ugyanazokkal a paraméterekkel. Az így kapott frakciók közül a folyadékfázist („supernatant”) választottam el, ezt használtam fel a szcintillációs vékonyréteg készítéséhez.



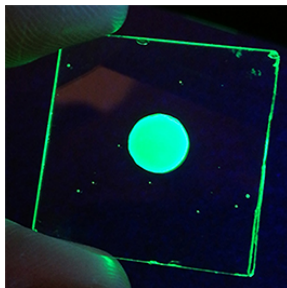
19. ábra. Az előállított CsPbBr_3 perovszkit nanokristályokról készített elektronmikroszkópos (STEM) felvételei. Az a) ábra a nanokockák szinte tökéletes monorétegbe rendeződését, míg a b) felvétel kisebb nagyításban ilyen monorétegek nagyobb szemcsékké történő agglomerációját mutatja.

A tisztított szuszpenzióban a nanokristályok élénkzöld színnel lumineszkálnak 365 nm-es UV-fény hatására. A szerkezetük és összetételük megállapítása céljából a mintákat pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam pásztázó (SEM) és transzmissziós (STEM) üzemmódban (19. ábra). A STEM képekből megállapítható, hogy a kristályok többsége kocka alakú, élhosszuk méreteloszlására, normál eloszlással közelítve, 10 ± 1 nm-t kaptam (20.a ábra). A mikroszkópos képek további elemzésével megállapítható volt, hogy a nanokristályok összeépülnek és közel szabályos szuperrácsot alkotnak, melyben a nanokristályokat az oleilamin-olajsav burkolat („capping”) kb. 3 nm távolságban rendezi el. A szuperrács-szemcsék oldalai nem azonos hosszúságúak, ezért átlagolt méretükből készítettem statisztikát (20.b ábra).



20. ábra. a) Az előállított $CsPbBr_3$ perovszkit nanokockák élhosszáinak eloszlása.
b) A szuperrácsok átlagolt élhosszáinak eloszlása.

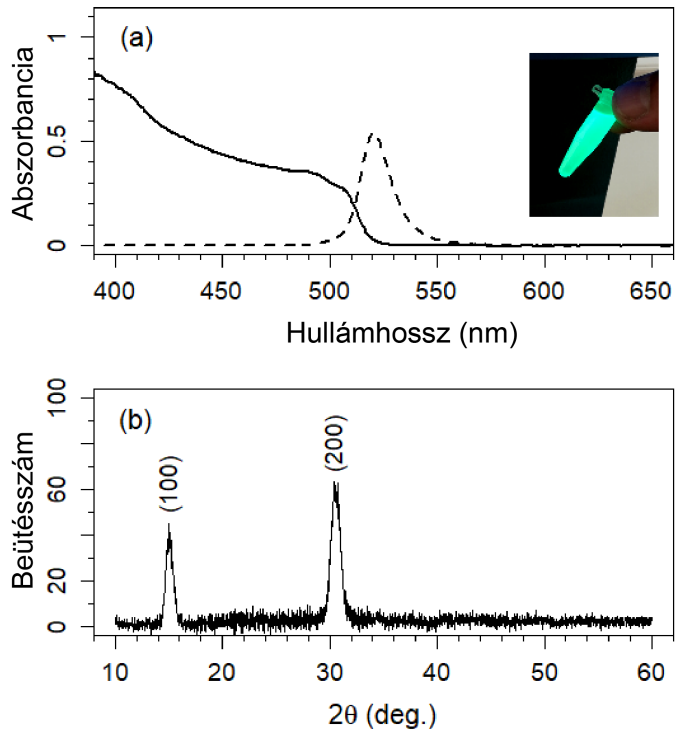
A különböző koncentrációban előállított tisztított szuszpenziókat megvizsgálva feltételeztük, hogy a szuszpendált nanokockák 2-dimenziós szuperrácsokba rendeződnek leginkább, melyek az oldószer (toluol) fokozatos elpárologtatásával



21. ábra. *CsPbBr₃ perovszkit nanokristályok üveglapra épített vékonyréteg 365 nm-es UV fényvel megvilágítva.*

3-dimenziós szerkezetbe épülnek fel. Ezt a megfigyelést kihasználva a besugárzásra alkalmas vékonyrétegeket úgy állítottuk elő, hogy egy csepp (10-15 μl) szuszpenziót üveglapra cseppentettem, és a száradási folyamatot közel telített toluol gőz atmoszférában igyekeztem lelassítani a nanokocka-klaszterek minél hatékonyabb összeépülése érdekében. A 21. ábrán egy üveglapra épített vékonyréteg lumineszcenciáját láthatjuk 365 nm-es UV fény hatására. Az eljárás eredménye majdnem tökéletes téglatest formájú szuperrácsok voltak, ahogy az a 19. ábrán látható. A kísérletekben 5,5 MeV energiájú alfa-részecskékkel terveztem ezeket a szuperrácsokat besugározni, melyek feltehetően elegendő számú szcintillációs fotont kibocsátani a mérések kiértékeléséhez.

A CsPbBr₃ nanokristályok optikai és szerkezeti karakterizálását is elvégeztem, hogy tényleg a kívánt összetételűek és szemcseméretűek lettek-e az előállított részecskék. A 22.a ábrán a CsPbBr₃ szuszpenzió mért abszorbancia és fotolumineszcencia látható, a 22.b ábrán pedig az üveglapra készített nanokristályos vékonyréteg röntgendiffrakciós mérésének eredménye, mely igazolta a kívánt kristályszerkezet előállítását. Mindhárom karakterizáló mérés eredménye megfelel az irodalomban fellelhető adatoknak.



22. ábra. a) A CsPbBr_3 szuszpenzió optikai abszorbanciája (folytonos görbe) és fotolumineszcenciája (szaggatott görbe) 365 nm-es UV fényvel gerjesztve;
b) CsPbBr_3 nanokristályok üveghordozóra épített vékonyrétegének diffraktogramja.

V. Eredmények

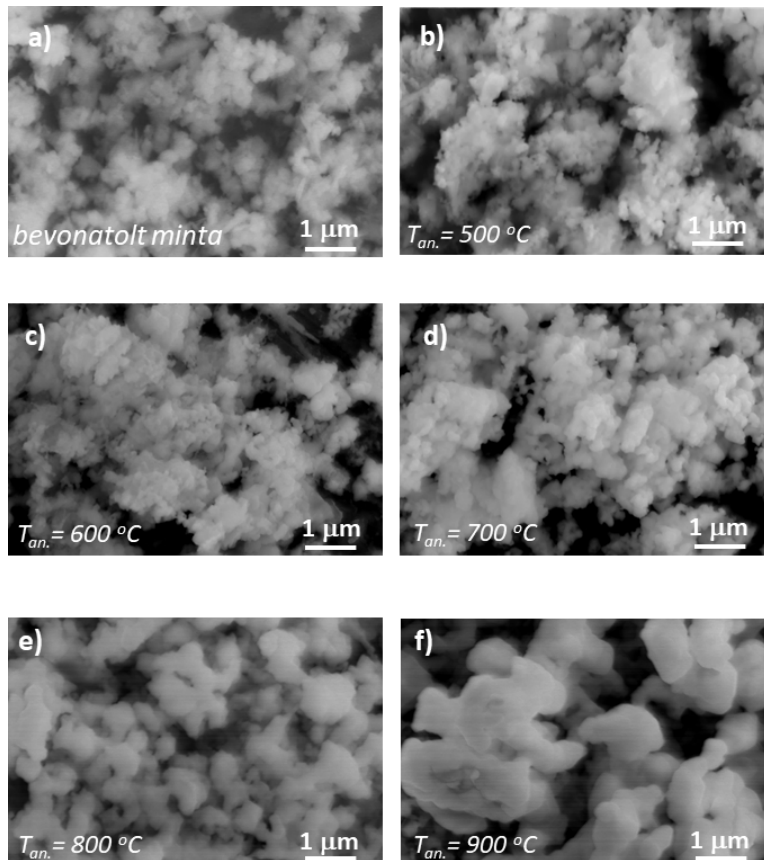
1. Kalcium-szilikát kerámiarétegek

A bioaktív bevonatréteget elektrosztatikus szórás módszerének alkalmazásával hoztam létre titán próbatestek felületén, vizsgáltam a kialakított bevonatok szerkezetét és felületi morfológiáját, bioaktivitását. Már az első minták elkészítésekor látszott, hogy a felvitt réteg tapadása a Ti felületéhez gyenge. A kötéserősség javítására a további vizsgálatok előtt a minták egy részét hőkezelttem és a vizsgálatok során összehasonlítottam a hőkezeletlen mintákkal. Irodalmi adatokra támaszkodva [111] a hőkezelés levegőn történt különböző hőfokon 30 percig, $10^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ fűtési sebességgel, majd a hőkezelési idő leteltével a mintákat a kemencében hagytam szobahőmérsékletre hűlni. A hőkezelést $500 - 900^{\circ}\text{C}$ -ok között végeztem 100°C -os lépésközzel.

1.1. Hőkezelés okozta morfológiai változások vizsgálata

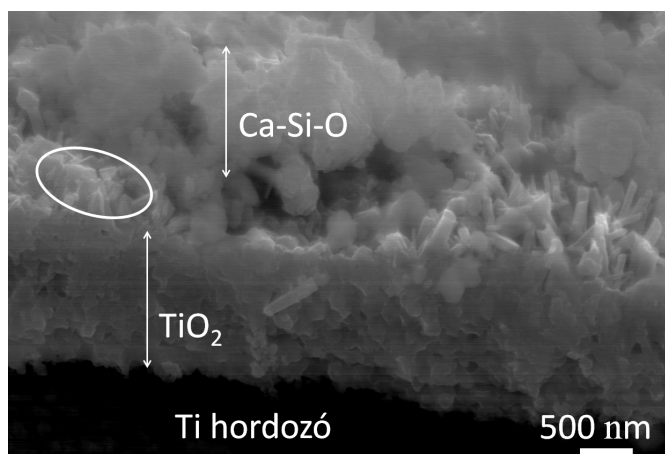
A különböző hőmérsékletű hőkezelések hatására a bevonatréteg felületi morfológiájának változása a 23. ábrán látható. A pásztázó elektronmikroszkópos felvételeken megfigyelhető, hogy az $500 - 700^{\circ}\text{C}$ -on végzett hőkezelésnél a felület morfológiáján nem látható különösebb változás, megjelenésében nagyon hasonlít a hőkezeletlen réteghez [112]. Nagy szemcseméretű részecskék megjelenését a 800°C -on végzett hőkezelés esetében figyelhetjük meg, aminek oka a szemcse növekedés és a Ca_2SiO_4 fázis kialakulása lehet, melyet a későbbi röntgendiffrakciós vizsgálatok is alátámasztottak. Általánosan megállapítható,

hogy a részecske méretének növekedése megfigyelhető a 900°C-os esetben is, ami a felületi durvaság növekedését eredményezi. A szabad szemmel is megfigyelhető felületi durvaság növekedését profilométeres mérésekkel is igazoltam. A polírozott titán felületi durvasága ("R_a - average roughness") 290 ± 37 nm, míg a hőkezeletlen bevonat esetén ez 341 ± 30 nm. A 800°C-os hőkezelést követően, az R_a értéke (410 ± 28 nm) szignifikánsan megnőtt a Ti kontrollhoz és a hőkezeletlen bevonathoz képest, ami egybevág a mikroszkópos vizsgálatok eredményei alapján tapasztalt részecskeméret-változással.



23. ábra. A hőkezelt réteg felületi morfológiája különböző hőmérsékleteken történt hőkezelések után. Az (a) árán a hőkezeletlen réteg látható, míg a (b)-(f) ábrák az 500, 600, 700, 800 és 900°C-n hőkezelt mintákat mutatják.

Irodalmi adatok alapján a felületi durvaság növekedése kedvezően hat a csontszöveti beágyazódás folyamatára (összeintegritás), így a minták ilyen jellegű felületi morfológia változásáról feltételeztem, hogy a későbbi biológia vizsgálatoknál kedvező eredményhez vezet.



24. ábra. A 800°C-on hőkezelt minta keresztmetszeti pásztázó elektronmikroszkópos képe. Látható (pl. a bekeretezett rész) a kerámia- és oxid-réteg határán létrejövő kötéseirősséget növelő szerkezet.

A hőkezelés hatásának további elemzéséhez a 800°C-on hőkezelt minta keresztmetszeti vizsgálatát is elvégeztem (24. ábra), melyen jól láthatóvá vált a kb. 1 – 2 μm vastag titán oxidréteg képződése a hordozó felületén, valamint a bevonatréteg megnövekedett szemcseszerkezete. Megfigyelhető volt továbbá egy folytonos szerkezet a leválasztott CaSi kerámia-réteg és az oxidréteg között, ami a nanostrukturált CaSi klaszterek részleges megolvadása miatt jön létre, folytonos réteggént egy kémiai kötést hozva létre a bevonat és a titán-oxid réteg között. Mivel a hordozó és a bevonat közötti adhéziót a közöttük létrejövő mechanikai és kémiai kapcsolat határozza meg [113], így megállapítható, hogy a kialakult köztes réteg előnyösen növeli a kötéseirősséget, ahogy azt a későbbiekben bemutatandó vizsgálati eredmények is igazolják. A hőkezelési sorozat utáni mikroszkópos vizsgálatok alapján kijelenthető volt, hogy a 800°C-os hőkezelés a réteg szerkezetének jelentősebb romlása nélkül javított a Ti felülethez történő

tapadáson, ezért a későbbi biológia vizsgálatokhoz szükséges mintákat is e hőmérsékleti tartományban hőkezelttem.

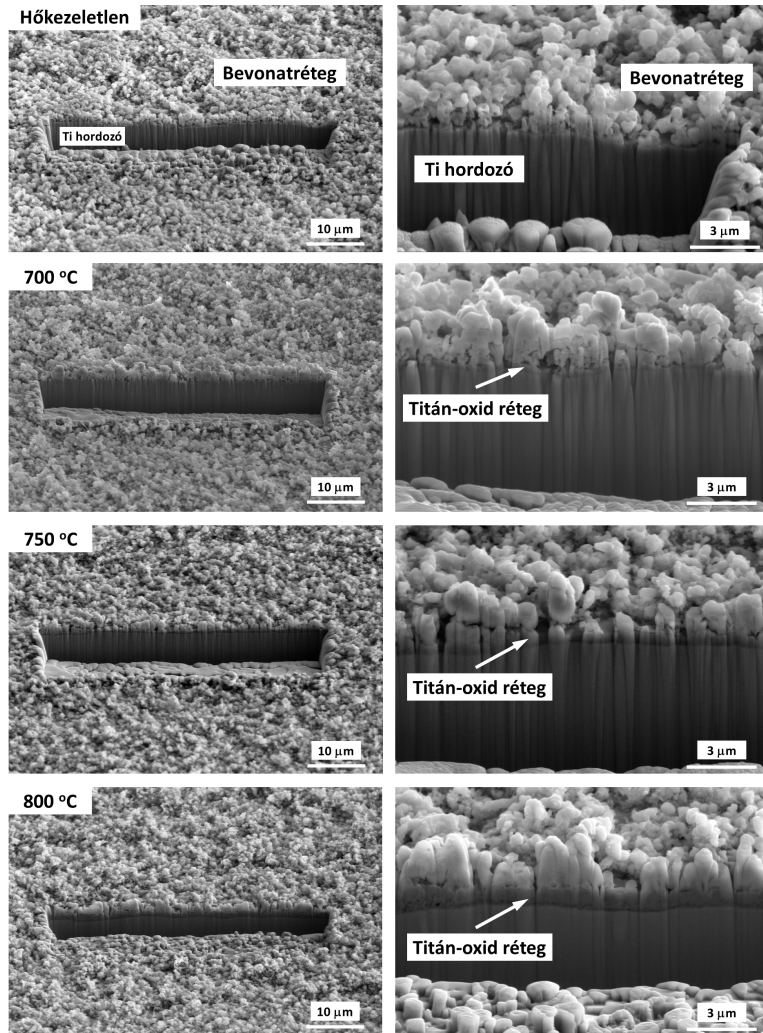
Gyakorlati alkalmazások szempontjából az utólagos hőkezelés alkalmazásának megvalósítása, amennyiben szükség van rá, az alacsonyabb hőmérséklet tartományban kívánatos. Irodalmi adatok és az előzetes vizsgálataink azt mutatták, hogy a 700 – 800°C-os tartományban várható a titán-oxid képződése, illetve a hordozó-bevonatréteg kötésének erősödése. Ennek nyomán követésére további keresztmetszeti mikroszkópos vizsgálatokat végeztem kétsugaras pásztázó elektronmikroszkópban (FIB-SEM), a mintákat 700, 750 és 800 °C-on hőkezelve. A vizsgálat során készített felvételek a 25. ábrán láthatóak. A kis nagyítású képen látszik, hogy a hordozó felületén egy egyenletes eloszlású közel gömb alakú nanorészecskékből álló folytonos bevonatréteget alakítottunk ki. A hőkezeletlen bevonat vastagsága körülbelül 1,5 μm és a nagyobb nagyítású felvételen megfigyelhető, ahogy a részecskék a hordozó felületéhez tapadnak. A hőkezelt bevonat esetén egy sűrű köztes réteg alakult ki a bevonat és a hordozó határa között. A minták keresztmetszeti vizsgálatával megállapítható volt, hogy a köztes TiO_2 réteg vastagsága a hőmérséklet emelkedésével növekszik. A 750°C-on végzett hőkezelés során a képződött oxidréteg vastagsága 0,5 μm volt, míg a 800°C-on kezelt minta esetében elérte az 1 μm -t.

1.2. Szerkezeti vizsgálatok

Röntgendiffrakciós és Raman spektroszkópiás méréseket végezve a bevonatolt hordozókon a titánra és a $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ (β -dikalcium-szilikát) fázisra jellemző reflexiókat figyeltem meg, melyeket a 26. ábrán láthatunk.

A röntgendiffraktogrammon (26.a ábra) megfigyelhető a Ti két jellemző reflexiója (38,6° és 40,4°), emellett a 32° és a 34°-oknál megjelenő diffrakciós csúcsok, melyek a $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ fázisra jellemzőek [44].

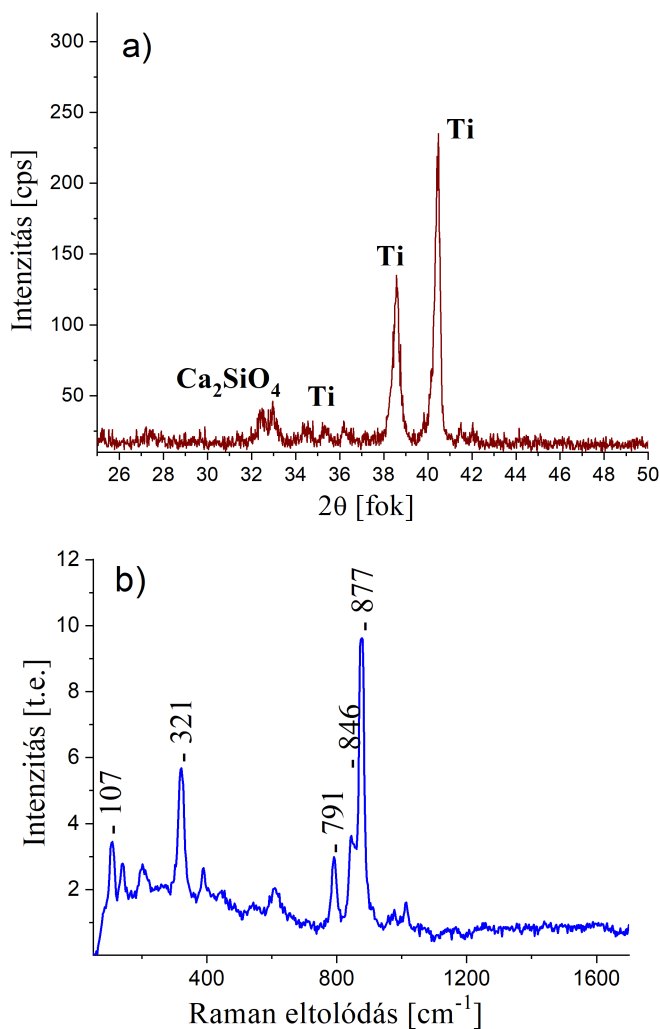
A Raman spektrumon (26.b ábra) a 750 – 900 cm^{-1} -nél megjelenő csúcsok a Ca_2SiO_4 fázisra jellemzőek [114], míg a 400 cm^{-1} érték alatti tartományban a



25. ábra. *Hőkezeletlen és hőkezelt minták keresztmetszeti felvételei a kialakuló titán-oxid réteg vastagságának és a bevonatréteg morfológiai változásának nyomon követére.*

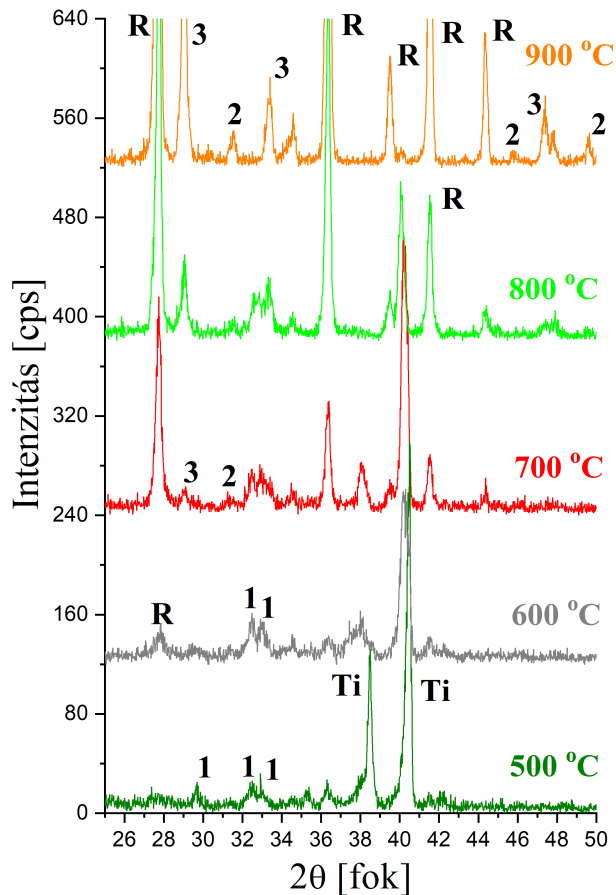
Ca-O rácsrengésnek megfelelő csúcsok jelennek meg [115].

A 27. ábrán látható XRD diffraktogramokon megfigyelhetjük, hogy az 500°C alatti hőkezelésnek nincs jelentős hatása a fázis összetételére. Azonban, ha a hőkezelést 600°C-on végezzük, megjelenik a rutil fázis fő reflexiója 27,44°-nál,



26. ábra. A hőkezeletlen bevonatolt titán hordozó röntgendiffrakciós (a), és Raman spektroszópiás (b) mérésének eredménye.

míg a titánhoz tartozók enyhén csökkentek. Ezen kívül a β -Ca₂SiO₄ fázishoz tartozó reflexiók (32 – 34°) továbbra is megmaradtak. Amikor a hőmérsékletet 700°C-ra emeltem, akkor a rutil fázis még szignifikánsabbá válik, a megnövekedett oxidréteg vastagsága miatt, de a β -Ca₂SiO₄ fázis intenzitásának szétválását eredményezte. Két kisebb csúcs jelent meg 29° és 31,5°-nál, amiket a Ca₃SiO₄ és CaSiO₃ fázisként azonosítottam. A hőkezelés hőmérsékletét tovább emelve



27. ábra. A hőkezelés előtt és után készített röntgen diffraktogramok a CaSi bevonatról.

1: β - Ca_2SiO_4 ; 2: CaSiO_3 ; 3: Ca_3SiO_4 ; T: Ti hordozó; R: Rutil.

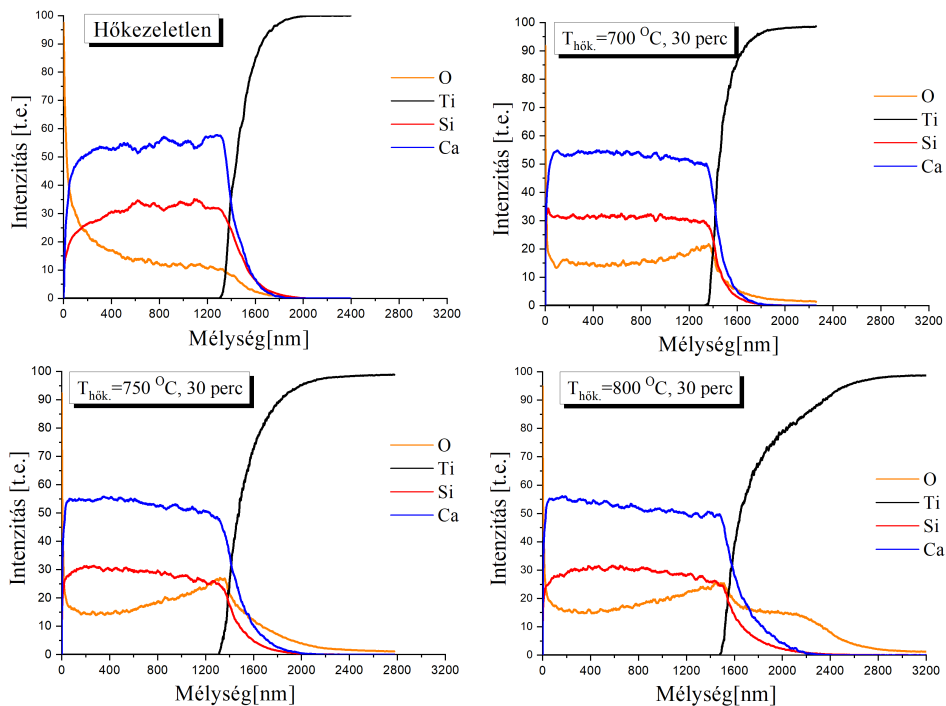
800°C-ra azt tapasztaltam, hogy az új Ca-Si-O fázis képződése és rutil-TiO₂ fázis növekedése még számottevőbb lett, a megmaradó β -Ca₂SiO₄ fázis mellett. Végül 900°C-on végezve a hőkezelést a β -Ca₂SiO₄ fázis eredeti reflexiói eltűntek, ami azt jelzi, hogy ez a fázis a két másik CaSi-fázissá alakult át.

Az anatáz fázis képződését nem figyeltem meg egyik hőkezelési folyamat során sem, a fő reflexiócsúcs 25,28°-nál egyik minta esetén sem jelent meg. Ez a

megfigyelés jó összhangban van az irodalmi adatokkal, melyek szerint anatóz fázis nem képződik a titán felületén levegőn történő termikus oxidáció során [111] [116].

1.3. Elemek mélységi eloszlásának vizsgálata tömegspektrometriás módszerrel

A bevonatolt Ti lemezekben az elemek mélységi eloszlásának meghatározását, és az eloszlás hőkezelés okozta változásának nyomon követését, másodlagos semleges-részecske tömegspektrometriás (SNMS) módszer alkalmazásával is elvégeztem. A vizsgálat eredményét a 28. ábrán láthatjuk.



28. ábra. Ti hordozón kialakított CaSi-kerámia bevonatrétegek elemeinek másodlagos semleges-részecske tömegspektrométriával (SNMS) meghatározott mélységi eloszlása.

A hőkezelt minták felületének feldurvulása miatt ugyan az optimális mélységi feloldás elérésére nem volt lehetőség, de a rétegek vastagsága jó közelítéssel

megállapítható volt. Irodalmi adatok alapján tudjuk, hogy a titán felületén egy körülbelül 5-10nm vastag natív oxidréteg található [117]. Velten és társai megállapították [118], hogy polírozott titán felületén kialakuló oxidréteg vastagsága függ a termikus oxidáció hőmérsékletétől, mely vastagság értéke 60-200 nm volt 40 perces 500 és 600°C-os hőkezelést követően. A hőmérséklet növelésével a titán hordozó felületén az oxidréteg növekedését figyelték meg, az oxigénnek a felületről a térfogatba történő intenzívebb diffúziója és a Ti-O fázis kialakítása miatt [119]. Mintáim levegőn történt hőkezelését követően az irodalmi adatokkal egyezően 0,8-1 μ m-re növekedett oxid-réteget figyeltem meg, mely vastagsága 900°C-os hőkezelés esetén a 4 μ m-es vastagságot is elérte. Ugyanakkor, ilyen magas hőmérsékleten kezelt mintáknál a vastag oxid-réteg miatt jelentős felületi degradáció is bekövetkezett, a bevonatréteg lepattogzott a hordozóról, így ezen minták további vizsgálatokra nem voltak használhatóak.

A hőkezelt mintáknál, különösen a 800°C-osnál megfigyelhető a bevonatréteg elemeinek és a titán-oxid réteg összemosódása, ami a keresztmetszeti mikroszkópos képen látottak alapján a felület durvaságának növekedése miatt következik be. A mélységprofil elemzések során a rétegek vastagságaira kapott adatokat a V.1. táblázatban összegeztem. Statisztikai különbséget a hőkezelési hőmérséklet és a kialakuló rétegvastagság között nem állapíthatunk meg. Ugyanakkor, a mikroszkópos és röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményei alapján megállapíthatjuk, hogy a hőkezelés elősegíti a szemcsék növekedést és a Ca₂SiO₄ fázis átalakulást.

1.4. A bevonatréteg és a Ti hordozó közötti kötése erősség

A morfológiai vizsgálatokat követően mechanikai méréseket végeztünk annak eldöntésére, hogy a hőkezelés valóban növeli-e a bevonatrétegek tapadását a Ti hordozó felületéhez. A kedvező szerkezeti tulajdonságok mellett a bevonatolt implantátumok felhasználhatóságát és a sikeres beültetést a delamináció minimalizálása is meghatározza. Meg kellett tehát vizsgálnom a hőkezelés hatását a bevonat és a sima titán hordozó közötti kötése erősségre. Az előbbieken említett

V.1. táblázat. *Hőkezelés előtt és után a CaSi réteg vastagságának és a titán-oxid vastagságának értékeit összegző táblázat.*

Minta	Rétegvastagság (nm)	Oxidréteg vastagsága (nm)
hőkezeletlen	979 ± 61	10 ± 1
500°C	974 ± 72	57 ± 4
600°C	1027 ± 73	185 ± 13
700°C	1079 ± 77	377 ± 26
800°C	981 ± 76	1016 ± 64
900°C	998 ± 74	4742 ± 238
Ti hordozó	–	10 ± 1

XRD, SEM és SNMS eredmények alapján a 700-800°C-on végzett hőkezelés hatékonyan elősegíti az oxidréteg növekedését, míg 900°C-on végezve a kezelést vastag rutil fázis képződik. Ezért a 700, 800 és 900°C-on hőkezelt mintákon kötéseerősség tesztet végeztünk a hőkezeletlen mintával együtt. A hőkezeletlen esetben a kötéseerősség értékét $2,6 \pm 0,6$ MPa-nak mértünk, ahogy azt a V.2. táblázatban feltüntettem. A különböző hőmérsékletű hőkezeléseket követően a kötéseerősségre a következő értékeket kaptuk: $7,0 \pm 3,1$, $19,0 \pm 2,9$ és $2,5 \pm 0,3$ MPa, a 700, 800 és 900°C-on kezelt mintákra. A kötéseerősség értékei a 700 és 800°C-on kezelt minták esetében szignifikánsan magasabb volt, mint a hőkezeletlenek. Az erősség növekedését okozó mechanizmus értelmezhető az oxidréteg megvastagodásával ($0,38 - 1 \mu\text{m}$), melynek növekedésével egyidejűleg a nanostrukturált CaSi klaszterek is részlegesen megolvadnak, ezáltal egy stabil kémiai kötést hozva létre az alsó titán és a felső kerámia réteg között. A szakirodalom alapján [120, 121], a titán-oxid felhasználható egy kötőréteggé, hogy a kötéseerősséget növelje a bevonatok és a fémes hordozó között. Azonban magasabb hőmérsékletű hőkezelés esetén, mint például 900°C, az oxidréteg vastagságának további növekedése gyenge adhéziós kapcsolódást eredményez, károsan befolyásolva a kötéseerősséget.

Egy korábbi tanulmány eredményének megfelelően [111], egy optimális vastagságú oxidréteg kialakítása a titán felületén fontos szerepet játszik a fém hordozók felületére felvitt kerámia bevonatréteg tapadásának növelésében. Dai és társai [119] feltételezték, hogy alacsony hőmérsékleten a titán és az oxigén egy

V.2. táblázat. *Bevonatolt Ti hordozókon mért kötéseerősség hőkezelés előtt és különböző hőmérsékleten történt hőkezelések után.*

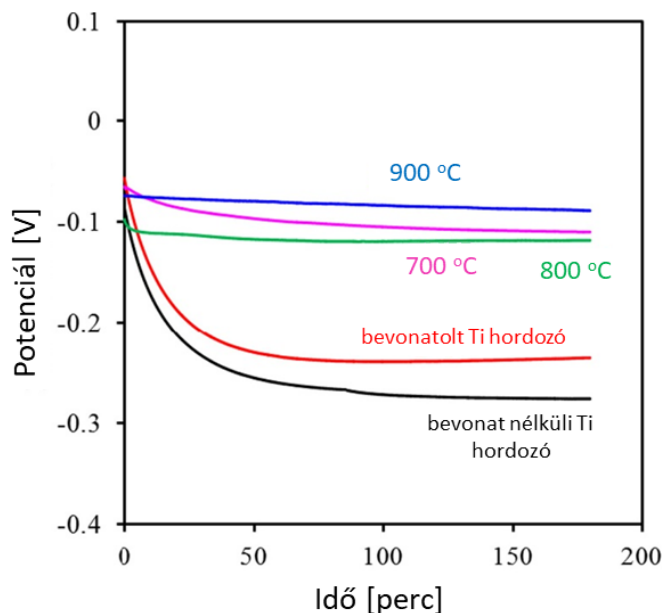
Minta	Kötéseerősség (MPa)
hőkezeletlen	$2,6 \pm 0,6$
500°C	–
600°C	–
700°C	$7,0 \pm 3,1$
800°C	$19,0 \pm 2,9$
900°C	$2,5 \pm 0,3$

kompakt oxidréteget hozhat létre, ami teljesen lefedi a fém felületét. Azonban, mivel magasabb hőmérsékleteken az oxigén aktivitása és diffúziós sebessége megnő, így a réteg porózus szerkezetű és laza lesz, amely meggyengíti a vastag oxidréteg és a hordozó közötti kötéseerősséget, a réteg leválását eredményezve a hordozóról.

1.5. Korróziós tulajdonságok

A bevonat nélküli titán kontroll mintán, bevonatolt hőkezeletlen és a 700, 800 és 900°C-on kezelt mintákon az együttműködő orvos kollégákkal korróziós méréseket is végeztünk. Ahhoz, hogy megállapíthassuk a bevonatolt implantátum korróziós tulajdonságát, a mintákat élő szervezetet immitáló folyadékba ("SBF - simulated body fluid") merítve mértük a nyitott áramköri (azaz árammentes) feszültség ("OCP - open circuit potentia") változását az idő függvényében. A mérések eredményeit a 29. ábra mutatja. Jól látható, hogy a bevonatolt és bevonat nélküli Ti hordozók esetében az OCP érték 60 perc után ér el egy állandó értéket, míg a hőkezelt minták esetében a bemelegítést követően nagyon rövid idő után stabil feszültséget tudtunk megfigyelni. Mivel a feszültség változásának ideje alatt korróziós folyamat játszódik le, ezért a mért értékek alapján arra következtetünk, hogy a hőkezeléssel kialakított titán-oxid és Ca_2SiO_4 fázis együttesen növelte a bevonatolt titán hordozók korrózióálló képességét. Megfigyelhető továbbá, hogy a hőkezelt minták között jelentős különbség nincs. A morfológia és szerkezeti vizsgálatokból tudjuk, hogy a hőmérséklet növelésével növekszik a kialakuló

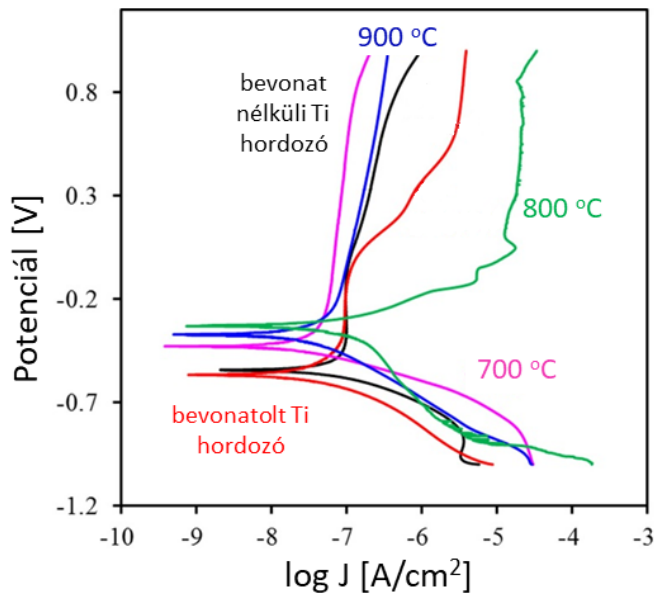
oxidréteg vastagsága is, ugyanakkor a korrózióálló képességet a mérési eredmények szerint ez nem befolyásolja jelentősen. Elmondható, hogy a mintákon kialakuló oxid-réteg korróziós szempontból egy védőréteget is képez a felületen, növelve ezzel a mintadarab életidejét [122].



29. ábra. A hőkezeletlen és hőkezelt mintákon mért nyitott áramköri feszültség (OPC) időbeli változása testfolyadékot (SMF) immitáló környezetben.

A mintákon mért tipikus potenciodynamiai polarizációs görbéket a 30. ábrán láthatjuk. A bevonatolt hőkezeletlen minta korróziós potenciál értéke -595 ± 83 mV, ami nem mutat szignifikáns különbséget a bevonat nélküli Ti lemezen mért értékhez képest (-567 ± 39 mV.) Ezzel ellentétben a hőkezelt minták értékei -431 és -345 mV között változtak, azaz az egyes minták között nem figyelhetünk meg jelentős különbség. Ugyanakkor a bevonatolt minták korróziós potenciáljának eltolódása a pozitív értékek irányába, a nagyobb korróziós-ellenálló képességet igazolja, vagyis a hőkezeléssel sikerült olyan bevonatréteget kialakítani a Ti lemezek felületen, ami hosszabb élettartamot

biztosít a mintadarab számára.

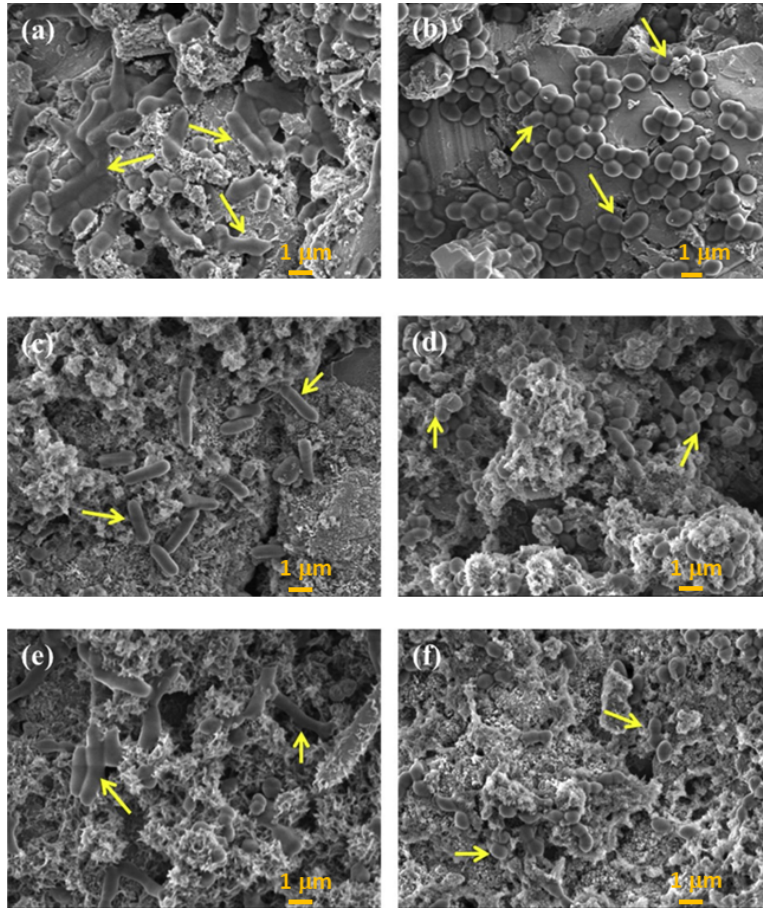


30. ábra. A hőkezeletlen és hőkezelt mintákon mért polarizációs görbék.

1.6. Antibakteriális hatás

Az elvégzett biológiai vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy a hőkezelt és hőkezeletlen minták felületén a baktérium kolóniák 3 óra csíráztatást követően jelentek meg, amit pásztázó elektronmikroszkópban figyeltünk meg. Ahogy azt a 31. ábrán láthatjuk, mind a pálcika alakú *E. coli*, mind a gömb alakú *S. aureus* baktérium kolóniák száma a bevonat nélküli titán hordozón nagyobb volt, mint a bevonatolt hőkezeletlen és hőkezelt (750°C-on) mintákon.

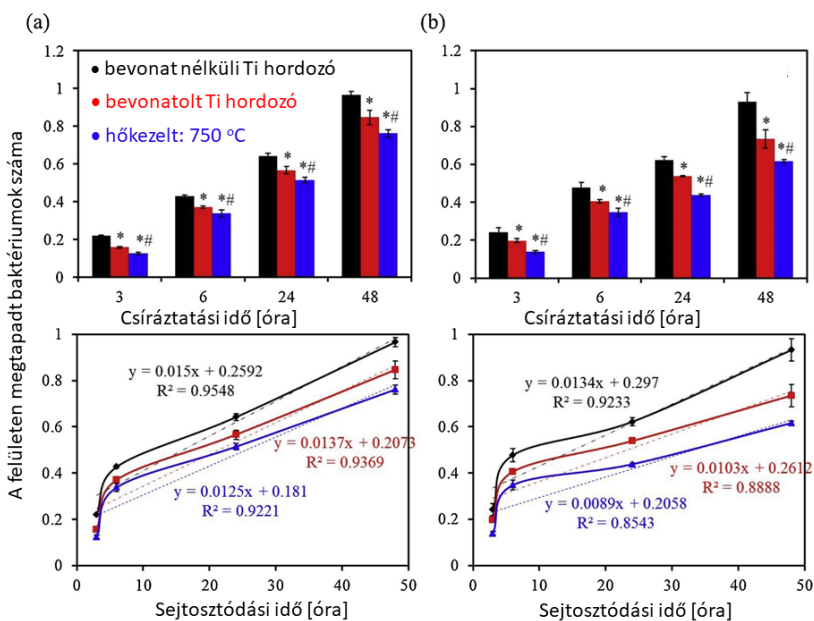
A 32. ábra foglalja össze a minták vizsgálata során készített statisztikai elemzés eredményeit. Az eredményekből láthatjuk, hogy a kontrollként használt bevonat nélküli titán minta felületéhez jóval több ($p < 0,05$) *E. coli* baktérium tapadt, mint a bevonattal rendelkezőkéhez. A rövid idejű (pl. 3 óra) inkubációs



31. ábra. Pásztázó elektronmikroszkóppal készített felvételek a baktérium kolóniák számának megfigyeléséről. Az (a, b) képek a bevonat nélküli Ti hordozóról, a (c, d) a bevonatolt hőkezeletlen mintáról, az (e, f) a 750°C-on hőkezelt mintáról készült. Az *E. coli* baktériumokat az (a, c, e), míg az *S. aureus* baktériumokat a (b, d, f) ábrákon láthatjuk. A baktériumokat a sárga nyilak jelölik.

idő alatt, a bakteriosztatikus arány (a baktériumok sejtszótódásának aránya) kb. 29 % volt a hőkezeletlen minta esetén, míg ez az arány a hőkezelt esetben 49 % a titán kontrollhoz viszonyítva. 48 óra elteltével ez az arány 15 % és 23,6 % volt a hőkezeletlen és hőkezelt mintáknál. Megfigyelhető továbbá, hogy a hőkezelt mintán a baktériumok szám számottevően alacsonyabb volt ($p < 0,05$), mint a hőkezeletlenül. A növekedési görbékre illesztett egyenesből meghatározott

óránkénti növekedési érték a hőkezeltnél (0,0125) kisebb a hőkezeletlenéhez (0,0137) illetve a Ti-kontroll mintákoz (0,015) képest. Az *E. coli*-hoz hasonlóan az *S. aureus* növekedése is szignifikánsan csökkent ($p < 0,05$) a hőkezelt bevonttal rendelkező mintán. A baktériumos növekedési arány a 750°C-on hőkezelt, hőkezeletlen és a bevonat nélküli Ti hordozó mintákon 0,0089, 0,0103 és 0,0134 volt. A 48 órás csíráztatást követően a bakteriosztatikus növekedési arány a hőkezelt és a hőkezeletlen bevonton 34 % és 21 % volt a titán kontrollhoz viszonyítva az *S. aureus* esetén.



32. ábra. Az (a) jelű ábrán látható az *E. coli* baktériumcsírák száma (fent) és növekedési görbéje (lent) a vizsgált mintákon különböző csíráztatási időtartamok elteltével. Referenciaként bevonat nélküli Ti hordozót használtunk. A (b) jelű ábrán az *S. aureus* baktériumcsírák száma (fent) és növekedési görbéje (lent) figyelhetjük meg [123].

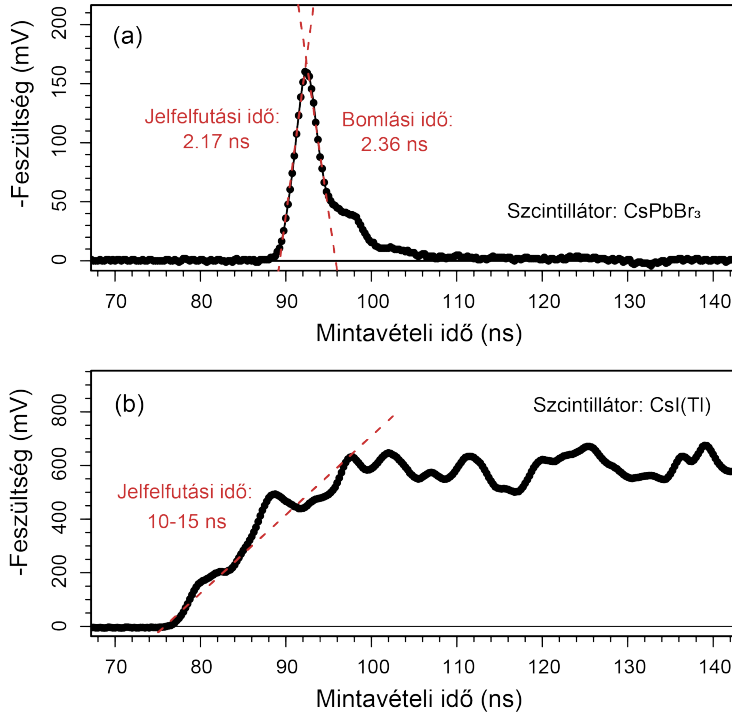
A fenti vizsgálatok és mérések alapján megállapíthatom, hogy az elektrosztatikus szórás módszere alkalmas eljárás a kiindulási összetétellel

megegyező vékonyrétegek létrehozására bioaktív kalcium-szilikát por felhasználásával. Utólagos hőkezeléssel stabilizáltam és javítottam a kialakított nanoszemcsés bevonatréteg és a titán hordozó közötti kötéseerősségét. Emellett megfigyeltem, hogy a hőkezeléssel megmaradt a biológiailag aktív β -Ca₂SiO₄ fázis, a hordozó felületén kialakult rutil (TiO₂) fázis mellett. A korróziós vizsgálatok során megfigyeltem, hogy a titán-oxid (TiO₂) védőréteg funkciót is ellát a hordozó felületén, így növelve annak élettartamát korrozív közegben. A bevonatolt és hőkezelt minták fokozott antibakteriális hatást fejtettek ki csökkentve a káros sejtek növekedését és osztódását. A tapasztalatok alapján megállapíthatom, hogy az ilyen módon elkészített implantátumok a beültetés utáni gyógyulási időszakot jelentősen lecsökkenthetik és növekedhet az implantátum élettartama is. Ezek alapján elmondhatom, hogy a kutatómunkám során sikerült egy gyors és egyszerű módszert kidolgoznom összefüggő bioaktív CaSi-kerámia bevonatréteg kialakítására Ti hordozó felületén. Ezen kutatási eredményeket összegezve két tudományos közlemény jelent meg a *Material Science & Engineering C* [C1] és *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* folyóiratokban [C2].

2. CsPbBr₃ nanokristályos vékonyrétegek radiolumineszcenciája

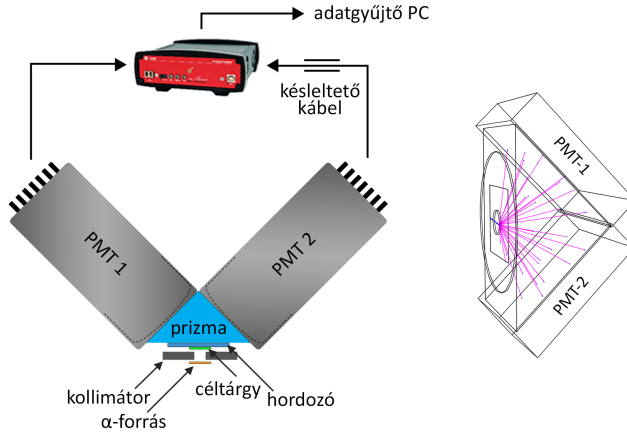
A CsPbBr₃ szuperrács-szemcséknek a radiolumineszcens (szcintillációs) válaszát mértem 5,5 MeV energiájú α -részecskékkel történő besugárzás hatására. A szcintillációs fotonokat egy fotoelektronsokszorozó csővel (továbbiakban PMT detektor) mértem. A szcintillációs fotonok statisztikus eloszlásának lehető legnagyobb mintavételi pontossága érdekében az elektronikus jelalakot DT5761 4 GS/s sebességű digitalizáló elektronikával mértem, ami lehetővé tette a jelalak 250 ps pontosságú mérését. A tipikus jelalakot a 33. ábrán láthatjuk. A jelalak felfutó éle (jelfront) egy közel lineáris modellel írható le, a lecsengési vagy bomlási éle pedig egy exponenciális bomlási karakterisztika jellemezi. Ez utóbbi pontos

illesztését megnehezítette a PMT detektor jelátmeneti időszórása (≈ 2 ns), ami összemérhető volt a jelalak bomlási idejével. Ezért választottuk a bomlási idő meghatározására a 10 – 90 % feszültség jelátmenet illesztését egy egyszerű lineáris illesztéssel. Az így kapott bomlási időt az adott jel azonosítására használtuk fel tekintve, hogy a PMT sötétimpulzusai (egyelektron zaj) nagyon hasonló jelalak-karakterisztikával rendelkeznek.



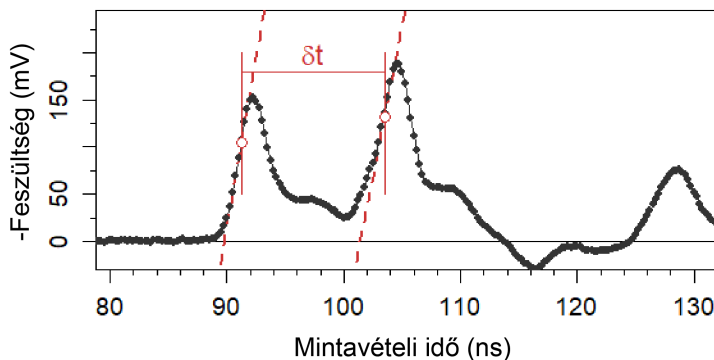
33. ábra. a) A CsPbBr₃ szuperrács-szemcsék tipikus válaszjele az 5,5 MeV-os α -részecskékkel történő besugárzásra; b) CsI(Tl) szcintillátor makroszkopikus kristályának tipikus jelalakja ugyanolyan besugárzási körülmények között.

A jelalak időkarakterisztikájának statisztikus elemzéséből azonnal kiderült, hogy csak részlegesen lehet beazonosítani a szcintillációs eseményeket a sötétimpulzusokkal való nagymértékű átfedés miatt, ezért elhatároztuk, hogy a perovszkit vékonyrétegminta radiolumineszcenciáját két PMT detektorral figyeljük meg időkoincidencia mérésben (34. ábrán). Ennek alapelve, hogy a sötétimpulzusok időben korrelálatlanok, így könnyen elkülöníthetők a korrelált



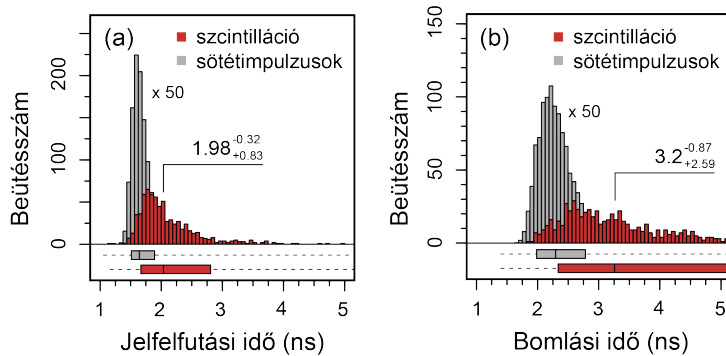
34. ábra. A koincidencia mérésekhez használt kísérleti elrendezés sematikus illusztrációja. Az ábra jobboldalán a szimuláció során használt geometriai elrendezés látható.

eseményektől megfelelő feltételt téve a két detektorban azonosított események időkülönbségére. Mivel a nagysebességű DT5761 jelalakdigitalizálónk egycsatornás eszköz volt, kábeles késleltetéssel vezetük bele a két PMT detektor kimeneti jelét. A késleltetés távolságát 12,5 ns-ra állítottam be. Ezekkel a beállításokkal mért tipikus jelalak a 35. ábrán látható. Az időbeli különbségek alább részletezett analíziséből a mérőrendszerünk átviteli-idő szórására 712 ± 11 ps adódott, valamivel a PMT gyári specifikációjában megadott szórás fölött (500 ps).



35. ábra. A CsPbBr₃ vékonyréteg radiolumineszcens válaszának tipikus jelalakja a késleltetővonalas koincidenciaelrendezésben.

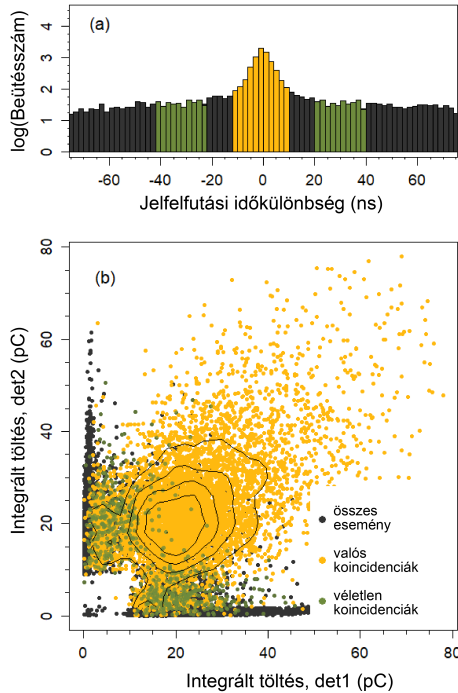
A 36. ábrán a jelfelfutási és bomlási idők statisztikus kiértékelését mutatom be összehasonlítva az egy- és két-detektoros méréseket. Az átlagos felfutási és lecsengési időkre rendre 1,63 és 2,18 ns-ot kaptam. Miután kielégítő módon elkülönítettem a valós és műszer eredetű eseményeket, a jelalak-amplitúdók statisztikai elemzését is el tudtam végezni. A jelalak, mint a feszültség időfüggvénye integrálva megadja a kigyűjtött töltések mennyiségét minden egyes impulzusra, ami általában felhasználható a PMT detektor elektronszorzozási tényezőjének és fotokonverziós hatásfokának ismeretében a detektorokba érkező fotonok számának meghatározására.



36. ábra. *a) A felfutási és b) lecsengési idő statisztikus kiértékelése a valós szcintillációs és sötétimpulzusok járulékeinak összehasonlításában.*

A jelfelfutási idők különbségének statisztikus elemzése a 37.a ábrán alapján érthető meg. A nulla időkülönbség közelében kiemelkedő csúcs a valós szcintillációs események járuléka, míg az egyenletes háttér a sötétimpulzusok véletlen koincidenciaeseményei. Ezen események hozamának aránya erősen függ a besugárzás intenzitásától, azaz nagyobb intenzitás esetén, például a sugárforrás-minta távolság csökkentése esetén, megnő a véletlen koincidenciák száma. Ezt minden koincidenciamérés esetében mérlegelni kell, hogy optimális legyen a mérési idő és közben megfelelően alacsony szinten maradjon a véletlen koincidenciák hozama. Az adatkiértékelés során a valós koincidenciacsúcs eseményeit minél pontosabban igyekeztem kiválasztani, valamint a véletlen koincidenciákra tett feltétellel meghatározni azok járulékát. Ezzel a módszerrel nagymértékben lehetett javítani a valós szcintillációs események azonosítását és kiértékelését. A PMT

detektorok által kigyűjtött töltések korrelációját a 37. b ábra mutatja, beazonosítva a valós és véletlen eseményeket, így egyértelműen körülhatárolható a szcintillációs események mintázata, ami bizonyítja a CsPbBr₃ szuperrács-szemcsék mérhető radiolumineszcenciáját.



37. ábra. a) A jelfelfutási élek időkülönbségének statisztikus eloszlása. A nulla időkülönbség körül látható csúcs a valós koincidenziaeseményeknek felel meg (sárga tartomány), míg az egyenletes háttér a sötétimpulzusoktól származó véletlen koincidenziaeseményeknek felel meg. A véletlen események járulékaának meghatározására kiválasztottam egy a valós eseményekre tett kiválasztott tartomány szélességének megfelelő tartományokat (zöld tartományok). b) Az időkülönbségre tett feltételek alapján kiválasztott események eloszlása a PMT detektorok által impulzusonként kigyűjtött töltés függvényében.

A mérési adatok elemzésének végső célja az volt, hogy meghatározzam a CsPbBr₃ nanokristályok radiolumineszcenciájának hozamát az azonosított szcintillációs eseményekből. Első lépésként a PMT detektorok anódján mért elektromos impulzusok töltéséből a fotoelektron hozamot Y_e számítottam ki, amit

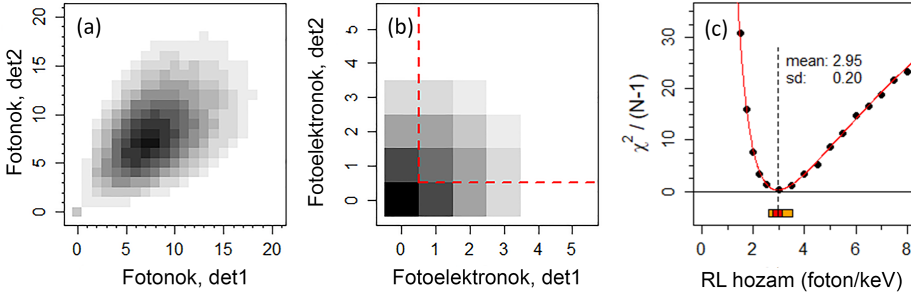
a fotokatód bocsát ki az egyidejűleg becsapódó szcintillációs fotonok hatására. A fotoelektronok beütésszámának szórását összehasonlítottam egy GEANT4 kóddal írt Monte Carlo szimulációval. A szimuláció geometriai beállítását a 35. ábra illusztrálja. A szimulációba egyetlen változó paraméter lett beépítve, a radiolumineszcens fényhozam $y = \Delta Y / \Delta E_\alpha$ (ΔE_α : az α -részecskék energiavesztesége a nanokristályokban). A számítható szükséges többi paramétert állandónak vettem, melyek a vékonyréteg elektronmikroszkópos felvételek kiértékeléséből meghatározott kitöltöttsége η_{sf} , amely értéke 22 ± 2 %-nak adódott, valamint a PMT katód fotokonverziós határfoka volt, amelyet $\eta_q = 9,5\%$ -nak számoltam 552 nm-es emissziós hullámhosszon. A szimulációban feltételeztem, hogy a nanokristályok izotróp módon emittálnak. Továbbá kiszámoltam az α -részecskék átlagos energiaveszteségét egy nanokocka méretének megfelelő $\langle \Delta E_\alpha \rangle$ 10 nm-es úthosszon CsPbBr₃ összetételű anyagban, melyre 1400 eV-ot kaptam. Egy α -besugárzási eseményre vonatkozó szcintillációs fényhozam $Y_{ph} = y \Delta E_\alpha$ és a fotokatód által keltett fotoelektronok hozamának kapcsolatát a következő egyenlettel írhatjuk le:

$$Y_e = Y_{ph} \eta_g \eta_q \quad (1)$$

ahol η_g a mérési elrendezésünk optikai transzportjának határfoka, amelyet a szimulációból 19,5 %-nak kaptunk azonosan mindkét PMT detektorra. Az eseményenkénti fotoelektronhozamot a jelalak integrálásából számolt töltésből számíthatjuk ki:

$$Q = \frac{\sum_i V_i \delta t}{Z} \quad (2)$$

ahol V_i az anódfeszültség az i -edik mintavételezési csatornában, δt a mintavételezési csatorna szélessége, valamint $Z = 50 \Omega$ az adatgyűjtő elektronika impedanciája. A valós szcintillációs hozam meghatározásához össze kell vetnünk a kísérleti adatokat a szimuláció eredményével. A szimulációból megkaptam a geometriai elrendezésünknek megfelelő fotonhozamot (38.a ábra) és az ebből származtatható fotoelektronhozamot (38.b ábra). Ez utóbbi eloszlását bármelyik detektorra véve paraméterként beállított szélességű konvolúcióval elsimítva ráillesztettem



38. ábra. a) Szimulált fotonhozamok korrelációja; b) szimulált fotoelektronok hozamának korrelációja; c) a szimulált fotoelektron eloszlás és a kísérleti fotoelektron eloszlás Pearson-féle χ^2 -analízise.

a kísérletileg visszaszámolt fotoelektronhozamra, melyet az alábbi képlettel számítottam ki:

$$Y_e = \frac{Q}{eM} \quad (3)$$

ahol M a PMT detektor elektronsokszorozási tényezője, e az elemi töltés. Mivel az elektronsokszorozás egy sztochasztikus nemlineáris folyamat, a szórása jelentősen hozzájárul a fotoelektronhozam bizonytalanságához. Ezt vesszük figyelembe a szimulált fotoelektronhozam konvolúciójával. Az illesztés jóságát jellemző Pearson-féle χ^2 érték minimumánál határozzuk meg a szcintillációs hozamot (38.c ábra). A szcintillációs hozamra $2,95 \pm 0,2$ foton/keV érték adódott. Ez az eredmény az irodalomban az első adat töltött részecskék által nanokristályokban kiváltott szcintilláció hozamának értékére.

A peovszkit rétegek előállítása és vizsgálata során elért eredményekkel az irodalomban elsőként mutattam meg, hogy a CsPbBr₃ perovszkit nanokristályok részecskesugárzás által kiváltott radiolumineszcens jele mérhető és kiértékelhető. Habár a nanokristályok méretéből adódóan a sugárzás által leadott energia viszonylag kis számú elektron-lyuk pár keltésére elegendő, a kvantumbezárás hatására gyors fényimpulzust keltenek, amelynek jelfelfutási időtartamát az alkalmazott fotondetektor, jelen esetben PMT

detektor, határozza meg. A méréseink bizonyítják a nanokristályos és azokból építhető struktúrák alkalmazhatóságát olyan mérőrendszerekben, ahol az időzítési pontosság a kritikus feltétel, és nem igényelnek spektroszkópiai információt. A perovszkit nanokristályos szuszpenzió és épített vékonyrétegek előállítása egyszerű technológiai lépésekből áll szemben a tradicionális egykristályos szcintillátorokkal. A kapott eredményeket egy publikációban összegeztük, mely a *Materials Letters* folyóiratban jelent meg [C3].

VI. Összefoglalás

A fogorvostudomány napjaink egyik legintenzívebben fejlődő kutatási területe a fogászati implantátumok fejlesztése. Az implantátumok túlnyomó többsége titánból készül, mely kitűnő biokompatibilitással rendelkezik, nem mágnesezhető, megfelelő mechanikai szilárdságú és korrózióálló. Kitűnő tulajdonságai mellett azonban biológiai környezetben bioinert, azaz a szervezet által válaszreakciót ki nem váltó tulajdonságokat mutat, ami károsan hat az implantátum és a környező csontszövet optimális kapcsolódására. Az implantátum terhelhetősége és a hosszú élettartama szempontjából így az egyik kulcskérdés a beültetett implantátum csontszövetbe történő integrálódása, a megfelelő biológiai kapcsolat kialakítása. A csontszövetnek a megfelelően felületkezelt implantátum kielégítő mértékű körbevetelére, a beültetett implantátum és a befogadó csontszövet között létrejövő szoros kötés kialakulásához általában 3-6 hónapos időtartam szükséges, az implantátum csak ezt követően válik teljes mértékben terhelhetővé. Mind az orvosok, mind pedig a betegek részéről érthető igény a „csontosodási” idő lerövidítése anélkül, hogy ez a beültetés sikerességét rontaná. Ebből adódóan a kutatások jelentős része a felület fizikai, kémiai módosításán keresztül kívánja növelni a bioaktivitást és a csontosodási (összeintegrációs) hajlamot.

Doktori munkám egyik célja titán felületen olyan nanostruktúrált kalcium-szilikát (CaSi) kerámia vékonyréteg kialakítása volt, amely antibakteriális és csontgyógyulást serkentő hatással bír. Mivel az együttműködő külföldi kollégáknak korábban sikerült kidolgozni egy, az eddig alkalmazott előállítási módszerekhez képest olcsóbb és környezetbarát eljárást kalcium-szilikát por

előállítására, így munkám egyik fő feladata a megfelelő rétegnövesztési módszer megtalálása volt e por alkalmazásával.

Kutatómunkám ideje alatt bevonatrétegek készítéséhez megépítettünk egy elektrosztatikus szórás módszerét alkalmazó berendezést és kidolgoztam az optimális működési paramétereket a rétegépítéshez. Sikeresen állítottam elő CaSi-kerámia vékonyréteget titán hordozó felületére. Számos kísérlet elvégzése után az elektrosztatikus szóráshoz szükséges legjobb szuszpenziót a CaSi-kerámia por (100 mg) és etanol (10 ml) ultrahangos fürdőben történő keverése és 2 óras ülepítése után sikerült előállítani, az eredeti Ca:Si=7:3 arány megtartásával. Az első teszt minták után egy 80 darabból álló mintasorozatot készítettem, a mintákat 500, 600, 700, 800 és 900 °C hőmérsékleten hőkezelve kerestem meg azt a hőmérséklet tartományt, ahol a Ti lemezen a kívánt TiO₂ oxid (rutil) fázis legalább 1 μm vastagságúra növekszik, de ugyanakkor a CaSi-kerámia rétegben nem történik jelentősebb szerkezeti változás. A mintákat hőkezelés előtt és után röntgendiffrakciós módszerrel (szerkezeti változások), Raman-spektroszkópiával (kémiai változások) és pásztázó elektronmikroszkóppal (felületi morfológiai változások) vizsgáltuk. Pásztázó elektronmikroszkópot használva megállapítottam a leválasztott réteg vastagságát és annak összefüggőségét.

A röntgendiffrakciós és morfológia vizsgálatok alapján megállapítható volt, hogy a 700 és 800 °C fokon hőkezelt mintákban a TiO₂ réteg vastagsága elérte a 1.5 μm értéket, ami alkalmazás szempontból már elfogadható. Mindeközben az eredeti rétegre jellemző β-Ca₂SiO₄ fázis megmaradt, bár csekély mértékű oxidációja megfigyelhető volt, az ennél magasabb hőmérsékleten (900°C) pedig átalakult CaSiO₃ és Ca₃SiO₄ fázisokra, valamint igen nagymértékű delamináció volt megfigyelhető. Mivel alacsonyabb hőmérsékleteken a TiO₂ fázis kialakulása nem történt meg, így megállapítottam, hogy a bevonatolt Ti lemezek utólagos hőkezelése 700 – 800°C tartományban optimális. Vizsgáltuk a rétegek Ti, illetve TiO₂ réteghez való kötésének erősségét is, meghatározva azt a hőmérsékletet melyen a CaSi bevonat és a Ti hordozó kötési szilárdsága a legnagyobb értéke (19 MPa) éri el, mely érték meghaladja az ISO 13.779 szabvány minimális

követelményét (15 MPa). Orvos kollégákkal együttműködve kimutattuk, hogy a CaSi-kerámia réteggel bevonatolt és utólag hőkezelt felületeken a bevonatréteg jelenléte kedvezően hat a sejtek növekedésére és osztódására, emellett fokozott antibakteriális hatást is megfigyelhetünk. Megállapítottam, hogy ortopédiai implantátumok ily módon történő elkészítése jelentősen csökkenheti a beültetést követő gyógyulási időszakot és növelheti az implantátum élettartamát.

Munkám folytatásaként CsPbBr₃ perovszkit nanokristályok kémiai szintézisével és az előállított szuszpenzió felhasználásával vékonyrétegek építésével foglalkoztam. Új-generációs fotovoltaiikus és fotoemissziós eszközök funkcionális elemeinek szánt perovszkit kristályok egyedülálló optoelektronikai tulajdonságai inspiráltak a kutatómunkám kiterjesztésére ezen anyagcsalád más alkalmazhatóságának megvizsgálása irányába. Munkám során ólom-alapú CsPbBr₃ perovszkit nanokristályokat szintetizáltam, belőlük vékonyrétegeket készítettem üveg hordozóra. Vizsgáltam a rétegek lumineszcens tulajdonságait töltött részecskékkel történő besugárzás hatására, melyre az irodalomban eddig nem volt található kísérleti adat. A nanokristályok méretéből adódóan a sugárzás által leadott energia viszonylag kis számú elektron-lyuk pár keltésére elegendő, a kvantumbezárás hatására gyors fényimpulzust keltenek, amelynek jelfelfutási időtartamát az alkalmazott fotondetektor, esetünkben fotoelektronsokszorozó cső (PMT), határozza meg. A méréseink bizonyítják a nanokristályos és azokból építhető struktúrák alkalmazhatóságát olyan mérőrendszerekben, ahol az időzítési pontosság kritikus feltétel, és nem igényelnek spektroszkópiai információ gyűjtését.

VII. Tézispontok

[T1]: Elektrosztatikus szórás módszert alkalmazva, a kiindulási összetételével megegyező vékonyréteget hoztam létre bioaktív kalcium-szilikát por felhasználásával készített szuszpenzió alkalmazásával. A kialakított nanoszemcsés bevonatréteget utólagos hőkezeléssel stabilizáltam és javítottam a hordozó-bevonatréteg közötti kötéseerősséget. Megállapítottam, hogy a hőkezelés során nemcsak kialakul a Ti hordozón a kívánt titán-oxid rutil fázisa, de megmarad a kívánt β -Ca₂SiO₄ fázis is. Kísérleti munkám eredményeként egy egyszerű és gyors eljárási módot dolgoztam ki, mellyel összefüggő, bioaktív CaSi-kerámia bevonatréteg alakítható ki Ti hordozó felületén.

A tézispontokhoz kapcsolódó publikációk: [C1], [K1], [P1]

[T2]: Az elektrosztatikus porlasztással készített CaSi-kerámia bevonatrégeket különböző hőmérsékleteken hőkezelve növeltem a réteg és a hordozó közötti kötéseerősséget. Meghatároztam azt a hőmérsékletet melyen a CaSi-kerámia bevonat és a Ti hordozó kötési szilárdsága a legnagyobb értéket (19 MPa) éri el, mely érték meghaladja az ISO 13.779 szabvány minimális követelményét (15 MPa). Korróziós vizsgálatokkal kimutattam, hogy a kialakult titán-oxid réteg a titán felületén védőréteg funkciót is ellátva növeli a hordozó életidejét korrozív környezetben. Kimutattuk, hogy a CaSi-kerámia réteggel bevonatolt és utólag hőkezelt felületeken a bevonatréteg jelenléte kedvezően hat a sejtek növekedésére és osztódására, emellett fokozott antibakteriális hatását is megfigyeltünk. Megállapítottam, hogy ortopédiai implantátumok ily módon történő előkészítése

jelentősen csökkentheti a beültetést követő gyógyulási időszakot és növelheti az implantátum életidejét.

A tézisponthoz kapcsolódó publikációk: [C2]

[T3]: Az irodalomban elsőként mutattuk meg, hogy a CsPbBr_3 perovszkit nanokristályok részecskesugárzás által kiváltott radiolumineszcens jele mérhető és kiértékelhető. Elsőként alkalmazva CsPbBr_3 perovszkit nanokristályos vékonyrétegeket töltött részecskék detektálására, megmutattam, hogy üveghordozóra készített vékonyréteget detektor-rendszerbe építve gyors jelfeldolgozás érhető el. Bizonyítottam, hogy a nanométeres kristálméretnek köszönhetően a manapság legelterjedtebben használt CsI(Tl) szcintillátorokhoz képest az általam előállított perovszkit nanokristályos réteggel kiegészített szcintillációs detektor jelentősen gyorsabb válaszidővel (≈ 2 ns) és időzítésre alkalmasabb jelalakkal rendelkezik. A perovszkit nanokristályos szuszpenzió és épített vékonyrétegek előállítása egyszerű technológiai lépésekből áll szemben a tradicionális egykristályos szcintillátorokkal.

A tézisponthoz kapcsolódó publikációk: [C3], [P2]

VIII. Summary

One of the most intensively developing research areas in dentistry today is the development of dental implants. The vast majority of implants are made of titanium, which has excellent biocompatibility, cannot be magnetized, has adequate mechanical strength and corrosion resistance. However, in addition to its excellent properties, it is bioinert in a biological environment, i.e. it shows properties that do not trigger a response from the body, which has a detrimental effect on the optimal connection of the implant and the surrounding bone tissue. In terms of the implant's load capacity and longevity, one of the key issues is the integration of the implant into the bone tissue and the establishment of the appropriate biological connection. It usually takes a period of 3-6 months for the bone tissue to sufficiently surround the properly surface-treated implant, for the formation of a tight bond between the implanted implant and the receiving bone tissue, and the implant can only be loaded after that. There is an understandable demand from both doctors and patients to shorten the "ossification" time without impairing the success of the implant. As a result, a significant part of the research seeks to increase the bioactivity and ossification (osseointegration) tendency through physical and chemical modification of the surface.

One of the goals of my doctoral work was to create a nanostructured calcium silicate (CaSi) thin layer on a titanium surface that has an antibacterial and bone healing stimulating effect. Since the cooperating foreign colleagues previously managed to develop a cheaper and environmentally friendly process for the production of calcium silicate powder, compared to the production methods used

so far, one of the main tasks of my work was to find the appropriate layer growth method using this powder.

During my research work, we built an electrospray equipment for the production of coating layers and I developed the optimal operating parameters for layer growing. I successfully produced a thin layer of CaSi on the surface of a titanium substrate. After several experiments, the best parameters for electrospraying was found after mixing CaSi powder (100 mg) and ethanol (10 ml) in an ultrasonic bath and settling for 2 hours, keeping the original Ca:Si=7:3 ratio. After the first test samples, I made a series of 80 samples, heat-treated the samples at temperatures of 500, 600, 700, 800 and 900 °C to find the temperature range where the desired TiO₂ oxide phase (rutile) on the Ti plate grows to a thickness of at least 1 μm, but at the same time no major structural changes occur in the CaSi ceramic layer. The samples were examined before and after heat treatment by X-ray diffraction (structural changes), Raman spectroscopy (chemical changes) and scanning electron microscopy (surface morphological changes). Using a cross sectional scanning electron microscope, I determined the thickness of the separated layer and its structure.

Based on the X-ray diffraction and morphology tests, it could be established that the thickness of the TiO₂ layer in the samples heat-treated at 700 and 800°C degree reached 1.5 μm, which from an application point of view is already acceptable. Meanwhile, the β-Ca₂SiO₄ phase characteristic of the original layer remained, although a small degree of oxidation was observed, and at a higher temperature (900°C) it was transformed into CaSiO₃ and Ca₃SiO₄ phases, as well as a very large delamination was observed. Since the formation of the TiO₂ phase did not occur at lower temperatures, I found that the subsequent heat treatment of the coated Ti plates is optimal in the 700 – 800°C range. We also examined the strength of the bonding of the layers to the Ti and TiO₂ layers, determining the temperature at which the bonding strength of the CaSi coating and the Ti substrate reaches its highest value (19 MPa), which value exceeds the ISO 13.779 standard minimum requirement (15 MPa). In cooperation with medical

colleagues, we have shown that the presence of the coating layer on surfaces coated with a CaSi layer and subsequently heat-treated has a favorable effect on the growth and division of cells, and we can also observe an increased antibacterial effect. I have found that preparing orthopedic implants in this way can significantly reduce the healing period after implantation and increase the life of the implant.

As a continuation of my work, I dealt with the chemical synthesis of CsPbBr₃ perovskite nanocrystals and the construction of thin layers using the produced suspension. The unique optoelectronic properties of perovskite crystals intended as functional elements of new-generation photovoltaic and photoemission devices inspired me to expand my research work in the direction of investigating other applications of this family of materials. During my work, I synthesized lead-based CsPbBr₃ perovskite nanocrystals, and made thin layers of them on a glass substrate. I investigated the luminescent properties of the layers as a result of irradiation with charged particles, for which no experimental data could be found in the literature until now. Due to the size of the nanocrystals, the energy given off by the radiation is sufficient to create a relatively small number of electron-hole pairs, as a result of the quantum confinement, they create a fast light pulse, the signal rise time of which is determined by the photon detector used, in our case a photomultiplier tube (PMT). Our measurements prove the applicability of nanocrystalline structures and structures that can be built from them in measuring systems where timing accuracy is a critical condition and do not require the collection of spectroscopic information.

Köszönetnyilvánítás

A doktori kutatásomat az elmúlt évek alatt több ember segítette, akik támogatása nélkül ez a dolgozat nem jöhetett volna létre. Köztudott, hogy a kutatómunka önálló tevékenység, azonban saját tapasztalatomból tudom, hogy témavezetőm, konzulensem, kollégáim, továbbá hallgató társaim véleménye, útmutatásai és tanácsai nélkül ez a disszertáció nem szülehetett volna meg.

Éppen ezért először is szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, *Dr. Csík Attilának* az átadott szakmai tudásáért és útmutatásáért, türelméért és rám áldozott idejéért. Nagyon segítőkész hozzáállásáért és emberségességéért, melynek köszönhetően bármilyen problémával nyugodtan fordulhattam hozzá, tudva azt, hogy megoldást fogunk rá találni.

Továbbá *Dr. Hunyadi Mátyásnak*, akitől szintén rengeteget tanultam, többek között a magfizikai mérés technikáról és az onnan nyert adatok feldolgozásáról.

Mindkettőjüknek hálával tartozok a számtalan konzultációjukért, a dolgozat és a kapcsolódó tanulmányok kéziratának véleményezéséért, a építőjelleget, konstruktív kritikáikért és a szakmai támogatásukért.

Köszönettel tartozom *doktorandusz társaimnak*, akik segítséget és útmutatást adtak mikor elakadtam.

Ezentúl *Társ szerzőimnek* is köszönettel tartozom, hogy a szakmai tanácsukkal és

hozzájárulásukkal növelték a publikációk színvonalát.

Köszönettel tartozom az *együttműködő partnereinknek* az általuk nyújtott vizsgálatokért és szakmai rálátásukért, amellyel még tovább bővítették ismeretkörömet.

Rajtuk kívül nem feledkezhetek meg az Atommagkutató Intézet (ATOMKI) *dolgozóiról*, akik ide kerülésemet követően befogadtak és segítséget nyújtottak illetve tanáccsal láttak el.

Ezen kívül szeretném megköszönni *szüleimnek* az önzetlen támogatásukat, amellyel anyagi és erkölcsi háttérrel biztosítottak a tanulmányaim befejezéséhez. Köszönet illeti még *testvéremet*, aki gondoskodott a testi erőnlétem és szellemi frissességem fenttartásáról az otthon töltött időmben.

Végül, de nem utolsó sorban *barátaimnak*, akik a tanulmányaim mellett segítettek az általuk szervezett programokkal szabadidőmben kikapcsolódni.

Publikációs lista

Referált folyóiratban megjelent közlemények:

1. **[C1] Cs. Buga**, M. Hunyadi, Z. Gácsi, Cs. Hegedűs, J. Hakl, U. Schmidt, S.J. Ding, A. Csík, Calcium silicate layer on titanium fabricated by electrospray deposition, *Materials Science and Engineering: C* 98 (2019) 401-408, **IF: 5.880**
Független hivatkozások száma (a dolgozat lezárásakor): 14
2. **[C2] Cs. Buga**, C.C. Chen, M. Hunyadi, A. Csík, Cs. Hegedűs, S.J. Ding, Electrospayed calcium silicate nanoparticle-coated titanium implant with improved antibacterial activity and osteogenesis, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 202 (2021) 111699, **IF: 5.999**
Független hivatkozások száma (a dolgozat lezárásakor): 13
3. **[C3] M. Hunyadi, Cs. Buga**, L. Csige, A. Csík, Charged-particle induced radioluminescence in nanoclusters of CsPbBr₃ perovskite quantum dots, *Materials Letters* 289 (2021) 129398, **IF: 3.574**
Független hivatkozások száma (a dolgozat lezárásakor): 3
4. D.M. Zayachuk, Y.D. Zayachuk, **Cs. Buga**, V.E. Slynko, A. Csík, Near-non-preferential sputtering of multicomponent solids as an effective way for production of dense cone shape arrays on a sputtered surface, *Vacuum* 186 (2021) 110058, **IF: 4.11**
5. D.M. Zayachuk, **Cs. Buga**, V.E. Slynko, A. Csík, Analyzing of lead, tin and germanium tellurides by means of secondary neutral mass spectrometry: Features, problems and possibilities, *Materials Today: Proceedings* 35 (2021) 513-517
6. A. Csík, D.M. Zayachuk, V.E. Slynko, U. Schmidt, **Cs. Buga**, K. Vad, Amorphisation effect in binary tellurides under low energy Ar⁺ ion bombardment, *Materials Letters* 236 (2019) 5-8, **IF: 3.204**
7. D.M. Zayachuk, V.E. Slynko, **Cs. Buga**, A. Csík, Relative detection factor for quantification of Secondary Neutral Mass Spectrometry measurements of PbTe binary telluride, *Vacuum* 163 (2019) 99-102, **IF: 2.906**

-
8. M. Hunyadi, G.F. Samu, L. Csige, A. Csík, **C. Buga**, C. Janáky. Scintillator of polycrystalline perovskites for high-sensitivity detection of charged-particle radiations, *Advanced Functional Materials* **32/48** (2022) 2206645, **IF: 19.924**
Független hivatkozások száma (a dolgozat lezárásakor): 12

Konferencia-előadások:

- **[K1]:** Cs. Buga, Calcium silicate layer on titanium fabricated by electrospray deposition. Fizikus Doktoranduszok Nyolcadik Országos Konferenciája, Balatonfenyves, Magyarország, 2019.06.13-16.

Posztterek:

- **[P1]:** A. Csík, Cs. Buga, M. Hunyadi, Z. Gácsi, Cs. Hegedűs, J. Hakl, U. Schmidt, S.-J. Ding, Preparation of CaSi layer on titanium surface for the improvement of poor bioactivity. Magyar Fizikus Vándorgyűlés, Sopron, Magyarország, 2019.08.21-24.
- **[P2]:** C. Buga, M. Hunyadi, L. Csige, A. Csík, Fast timing detection of charged-particle induced radioluminescence from perovskite quantum dots. 18th ICTF-JVC konferencia, Budapest, Magyarország, 2020.11.22-26.

Irodalomjegyzék

- [1] S. Chakraverty, „Nano scaled structural problems: static and dynamic behaviors,” *AIP Publishing LLC*, 2021.
- [2] Boettger, „Coating of glass, porcelain or earthenware with a thin film of lustrous metallic platinum,” *Journal of the Franklin Institute*, vol. 89, no. 360, 1870.
- [3] S. P. Langley, „The bolometer and radiant energy,” in *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, vol. 16, pp. 342–358, JSTOR, 1880.
- [4] I. Stone, „On the electrical resistance of thin films,” *Physical Review, series I*, vol. 6, no. 1, p. 1, 1898.
- [5] A. C. Longden, „Electrical resistance of thin films deposited by kathode discharge,” *Physical Review (Series I)*, vol. 11, no. 1, p. 40, 1900.
- [6] A. C. Longden, „Electrical resistance of thin films deposited by kathode discharge. ii,” *Physical Review (Series I)*, vol. 11, no. 2, p. 84, 1900.
- [7] M. Ohring and S. Baker, „Materials science of thin films: deposition and structure,” *Academic Press*, 2016.
- [8] J. Venables, „Introduction to surface and thin film processes,” *Cambridge University Press*, 2000.
- [9] H. W. van Zeijl, „Thin film technologies for micro/nano systems; a review,” *ECS Transactions*, vol. 61, no. 3, p. 191, 2014.
- [10] S. Zhang, X. Deng, Y. Wu, Y. Wang, S. Ke, S. Zhang, K. Liu, R. Lv, Z. Li, and Q. Xiong, „Lateral layered semiconductor multijunctions for novel electronic devices,” *Chemical Society Reviews*, 2022.
- [11] R. Szweczyk, „Thin-layer based devices,” *Springer International Publishing*, pp. 25–35, 2018.
- [12] O. Fayomi, I. Akande, O. Abioye, and O. Fakehinde, „New trend in thin film composite coating deposition: a mini review,” *Procedia Manufacturing*, vol. 35, pp. 1007–1012, 2019.

- [13] H. Camurlu, O. Kesmez, E. Burunkaya, N. Kiraz, Z. Yesil, M. Asilturk, and E. Arpac, „Sol-gel thin films with anti-reflective and self-cleaning properties,” *Chemical Papers*, vol. 66, no. 5, pp. 461–471, 2012.
- [14] X. Zhang, W. Wang, B. Xu, S. Liu, H. Dai, D. Bian, S. Chen, K. Wang, and X. W. Sun, „Thin film perovskite light-emitting diode based on cspbbr3 powders and interfacial engineering,” *Nano Energy*, vol. 37, pp. 40–45, 2017.
- [15] M. H. Kryder, „Magnetic thin films for data storage,” *Thin solid films*, vol. 216, no. 1, pp. 174–180, 1992.
- [16] E. A. Eliseev, S. V. Kalinin, and A. N. Morozovska, „Finite size effects in ferroelectric-semiconductor thin films under open-circuit electric boundary conditions,” *Journal of Applied Physics*, vol. 117, no. 3, p. 034102, 2015.
- [17] A. Romeo and E. Artegiani, „CdTe-based thin film solar cells: past, present and future,” *Energies*, vol. 14, no. 6, p. 1684, 2021.
- [18] N. J. Dudney and B. J. Neudecker, „Solid state thin-film lithium battery systems,” *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 4, no. 5, pp. 479–482, 1999.
- [19] P. W. May, „Diamond thin films: a 21st-century material,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 358, no. 1766, pp. 473–495, 2000.
- [20] K. Reichelt and X. Jiang, „The preparation of thin films by physical vapour deposition methods,” *Thin Solid Films*, vol. 191, no. 1, pp. 91–126, 1990.
- [21] J. E. Crowell, „Chemical methods of thin film deposition: Chemical vapor deposition, atomic layer deposition, and related technologies,” *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, vol. 21, no. 5, pp. S88–S95, 2003.
- [22] A. Csík and R. Lovics, „Vékonyrétegek között élünk,” *Természet Világa*, vol. 143, pp. 216–219, 2012.
- [23] H. Frey and H. R. Khan, „Handbook of thin film technology,” *Springer Berlin*, 2015.
- [24] D. Ristau and H. Ehlers, „Thin film optical coatings,” pp. 401–424, 2012.
- [25] G. Radnóczy, B. Braeckman, D. Depla, and F. Misják, „Nagyentrópiás ötvözetek szerkezete,” *Fizikai Szemle*, vol. 68, no. 3, pp. 81–85, 2018.
- [26] R. Liptak and I. Bodnar, „Napelemes villamosenergia-termelő rendszerek,” *Multidiszciplináris Tudományok*, vol. 10, no. 4, pp. 434–443, 2020.
- [27] S. Karki, H. Kim, S.-J. Na, D. Shin, K. Jo, and J. Lee, „Thin films as an emerging platform for drug delivery,” *asian journal of pharmaceutical sciences*, vol. 11, no. 5, pp. 559–574, 2016.

-
- [28] M. Cloutier, D. Mantovani, and F. Rosei, „Antibacterial coatings: challenges, perspectives and opportunities,” *Trends in biotechnology*, vol. 33, no. 11, pp. 637–652, 2015.
- [29] V. Vendra, L. Wu, and S. Krishnan, „Polymer thin films for biomedical applications,” *Nanomaterials for the life sciences*, vol. 5, 2010.
- [30] J. Valinton, A. Kurniawan, R. Jhang, C. Pangilinan, C. Lee, and C. Chen, „Invisible bactericidal coatings on generic surfaces through a convenient hand spray,” *Langmuir*, vol. 38, no. 48, pp. 14909–14917, 2022.
- [31] N. Manam, W. Harun, D. Shri, S. Ghani, T. Kurniawan, M. Ismail, and M. Ibrahim, „Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 701, pp. 698–715, 2017.
- [32] D. Williams, „On the mechanisms of biocompatibility,” *Biomaterials*, vol. 29, no. 20, pp. 2941–2953, 2008.
- [33] S. Thanka Rajan, A. Bendavid, and B. Subramanian, „Cytocompatibility assessment of ti-nb-zr-si thin film metallic glasses with enhanced osteoblast differentiation for biomedical applications,” *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 173, pp. 109–120, 2019.
- [34] S. Thanka Rajan, B. Subramanian, and A. Arockiarajan, „A comprehensive review on biocompatible thin films for biomedical application,” *Ceramics International*, vol. 48, no. 4, pp. 4377–4400, 2022.
- [35] I. Marques, V. Baro, N. da Cruz, J. Yuan, M. Mesquita, A. Ricomini-Filho, C. Sukotjo, and T. Mathew, „Electrochemical behavior of bioactive coatings on ti surface for dental application,” *Corrosion science*, vol. 100, pp. 133–146, 2015.
- [36] W. Harun, R. Asri, J. Alias, F. Zulkifli, K. Kadirgama, S. Ghani, and J. Shariffuddin, „A comprehensive review of hydroxyapatite-based coatings adhesion on metallic biomaterials,” *Ceramics International*, vol. 44, no. 2, pp. 1250–1268, 2018.
- [37] M. Hadidi, A. Bigham, E. Saebnoori, S. Hassanzadeh-Tabrizi, S. Rahmati, Z. M. Alizadeh, V. Nasirian, and M. Rafienia, „Electrophoretic-deposited hydroxyapatite-copper nanocomposite as an antibacterial coating for biomedical applications,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 321, pp. 171–179, 2017.
- [38] C. Wen, X. Zhan, X. Huang, F. Xu, L. Luo, and C. Xia, „Characterization and corrosion properties of hydroxyapatite/graphene oxide bio-composite coating on magnesium alloy by one-step micro-arc oxidation method,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 317, pp. 125–133, 2017.

- [39] M. Bakar, M. Cheng, S. Tang, S. Yu, K. Liao, C. Tan, K. Khor, and P. Cheang, „Tensile properties, tension–tension fatigue and biological response of polyetheretherketone–hydroxyapatite composites for load-bearing orthopedic implants,” *Biomaterials*, vol. 24, no. 13, pp. 2245–2250, 2003.
- [40] S. Koutsopoulos, „Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: a review study on the analytical methods,” *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, vol. 62, no. 4, pp. 600–612, 2002.
- [41] R. Chakraborty, S. Sengupta, P. Saha, K. Das, and S. Das, „Synthesis of calcium hydrogen phosphate and hydroxyapatite coating on ss316 substrate through pulsed electrodeposition,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 69, pp. 875–883, 2016.
- [42] N. Mihailescu, G. Stan, L. Duta, M. Chifiriuc, C. Bleotu, M. Sopronyi, C. Luculescu, F. Oktar, and I. Mihailescu, „Structural, compositional, mechanical characterization and biological assessment of bovine-derived hydroxyapatite coatings reinforced with mgf2 or mgo for implants functionalization,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 59, pp. 863–874, 2016.
- [43] C. Hegedus, C.-C. Ho, A. Csik, S. Biri, and S. J. Ding, „Enhanced physicochemical and biological properties of ion-implanted titanium using electron cyclotron resonance ion sources,” *Materials*, vol. 9, no. 1, p. 25, 2016.
- [44] C. Chen, C. Ho, S. Lin, and S. J. Ding, „Green synthesis of calcium silicate bioceramic powders,” *Ceramics International*, vol. 41, no. 4, pp. 5445–5453, 2015.
- [45] R. Chrysafi, T. Perraki, and G. Kakali, „Sol–gel preparation of $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, no. 2-3, pp. 1707–1710, 2007.
- [46] H. Zhong, L. Wang, Y. Fan, L. He, K. Lin, W. Jiang, J. Chang, and L. Chen, „Mechanical properties and bioactivity of beta- Ca_2SiO_4 ceramics synthesized by spark plasma sintering,” *Ceramics International*, vol. 37, no. 7, pp. 2459–2465, 2011.
- [47] T. J. Webster and J. U. Ejiofor, „Increased osteoblast adhesion on nanophase metals: Ti, $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$, and CoCrMo ,” *Biomaterials*, vol. 25, no. 19, pp. 4731–4739, 2004.
- [48] Y. Huang, I. Wu, C. C. Chen, and S. J. Ding, „In vitro comparisons of microscale and nanoscale calcium silicate particles,” *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 8, no. 28, pp. 6034–6047, 2020.

-
- [49] A. Jana, S. Cho, S. Patil, A. Meena, Y. Jo, V. Sree, Y. Park, H. Kim, H. Im, and R. Taylor, „Perovskite: scintillators, direct detectors, and x-ray imagers,” *Materials Today*, 2022.
- [50] B. Valeur and M. N. Berberan-Santos, „A brief history of fluorescence and phosphorescence before the emergence of quantum theory,” *Journal of Chemical Education*, vol. 88, no. 6, pp. 731–738, 2011.
- [51] G. Schirripa, F. Leccese, and M. Leccisi, „Led as transmitter and receiver of light: A simple tool to demonstration photoelectric effect,” *Crystals*, vol. 9, no. 10, p. 531, 2019.
- [52] C. Ronda, „Luminescence: from theory to applications,” 2007.
- [53] M. J. Weber, „Inorganic scintillators: today and tomorrow,” *Journal of Luminescence*, vol. 100, no. 1-4, pp. 35–45, 2002.
- [54] X. Ou, X. Qin, and B. Huang, „High-resolution x-ray luminescence extension imaging,” *Nature*, vol. 590, no. 7846, pp. 410–415, 2021.
- [55] M. Dambhare, B. Butey, and S. Moharil, „Solar photovoltaic technology: A review of different types of solar cells and its future trends,” *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1913, no. 1, p. 012053, 2021.
- [56] A. S. Al-Ezzi and M. N. M. Ansari, „Photovoltaic solar cells: a review,” *Applied System Innovation*, vol. 5, no. 4, p. 67, 2022.
- [57] E. Efaz, M. Rhaman, S. Al Imam, K. L. Bashar, F. Kabir, M. Mourtaza, S. Sakib, and F. Mozahid, „A review of primary technologies of thin-film solar cells,” *Engineering Research Express*, vol. 3, no. 3, p. 032001, 2021.
- [58] V. Goldschmidt, „Die gesetze der krystallochemie,” *Naturwissenschaften*, vol. 14, pp. 477–485, 1926.
- [59] H. D. Megaw, „Crystal structure of barium titanate,” *Nature*, vol. 155, no. 3938, pp. 484–485, 1945.
- [60] Q. Akkerman, G. Raino, M. Kovalenko, and L. Manna, „Genesis, challenges and opportunities for colloidal lead halide perovskite nanocrystals,” *Nature materials*, vol. 17, no. 5, pp. 394–405, 2018.
- [61] D. Aldakov and P. Reiss, „Safer-by-design fluorescent nanocrystals: Metal halide perovskites vs semiconductor quantum dots,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, no. 20, pp. 12527–12541, 2019.
- [62] S. Stranks and P. Plochocka, „The influence of the rashba effect,” *Nature materials*, vol. 17, no. 5, pp. 381–382, 2018.

- [63] S. Wang, F. Cao, Y. Wu, X. Zhang, J. Zou, Z. Lan, W. Sun, J. Wu, and P. Gao, „Multifunctional 2d perovskite capping layer using cyclohexylmethylammonium bromide for highly efficient and stable perovskite solar cells,” *Materials Today Physics*, vol. 21, p. 100543, 2021.
- [64] S. Yadav, A. Srivastava, V. Manjunath, A. Kanwade, R. Devan, and P. Shirage, „Properties, performance and multidimensional applications of stable lead-free cs2agbibr6 double perovskite,” *Materials Today Physics*, p. 100731, 2022.
- [65] S. Wang, F. Cao, W. Sun, C. Wang, Z. Yan, N. Wang, Z. Lan, and J. Wu, „A green bi-solvent system for processing high-quality cspbbr3 films in efficient all-inorganic perovskite solar cells,” *Materials Today Physics*, vol. 22, p. 100614, 2022.
- [66] S. Hull and P. Berastegui, „Crystal structures and ionic conductivities of ternary derivatives of the silver and copper monohalides,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 177, no. 9, pp. 3156–3173, 2004.
- [67] F. Gao, X. Zhu, Q. Feng, W. Zhong, W. Liu, H. Xu, and Y. Liu, „Deep-blue emissive cs3cu2i5 perovskites nanocrystals with 96.6-assisted synthesis for light-emitting device and fluorescent ink applications,” *Nano Energy*, vol. 98, p. 107270, 2022.
- [68] Y. Ren and S. Lu, „Industrial mass production of novel mixed-halide cs3cu2cl5-xix and cs5cu3cl8-xix compounds with greatly enhanced stability and luminescent efficiency by compositional engineering,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 417, p. 129223, 2021.
- [69] K. Zhang, S. Wang, and L. Yi, „Defect emission in cs3cu2i5 and cscu2i3 halide films,” *Journal of Luminescence*, vol. 254, p. 119516, 2023.
- [70] Z. Fand, W. Yand, Y. Tan, X. Zhang, J. Yang, Q. Lin, Y. Peng, X. Tang, and Z. Liu, „Green anti-solvent assisted crystallization strategy for air-stable uniform cs3cu2i5 perovskite films with highly efficient blue photoluminescence,” *Journal of Luminescence*, vol. 223, p. 117178, 2020.
- [71] T. Chen, X. Li, Y. Wang, L. Ruliang, W. Zhang, J. Yang, R. Wang, X. Wen, and B. Meng, „Centimeter-sized cs3cu2i5 single crystals grown by oleic acid assisted inverse temperature crystallization strategy and their films for high-quality x-ray imaging,” *Journal of Energy Chemistry*, 2023.
- [72] X. Huang, Q. Sun, and B. Devakumar, „Facile low-temperature solid-state synthesis of efficient blue-emitting cs3cu2i5 powder phosphors for solid-state lighting,” *Materials Today Chemistry*, vol. 17, p. 100288, 2020.
- [73] S. He, L. Zhang, D. Tian, Z. Zhou, A. Guo, B. Xia, Y. Zhu, and F. Zhao, „Pulsed laser deposition of lead-free cs3cu2br5 thin films on gan substrate for ultraviolet photodetector applications,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 937, p. 168538, 2023.

- [74] L. Xie, B. Chen, F. Zhang, Z. Zhao, T. Jiang, M. Wang, Y. Wu, L. Huang, and W. Song, „Stability enhancement of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ powder with high blue emission realized by Na^+ doping strategy,” *Journal of Luminescence*, vol. 239, p. 118333, 2021.
- [75] L. Stand, D. Rutstrom, M. Koschan, M. Du, C. Melcher, U. Shirwadkar, J. Glodo, and M. Zhuravleva, „Crystal growth and scintillation properties of pure and Tl -doped $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 991, p. 164963, 2021.
- [76] L. Yang, T. Wang, Q. Min, B. Liu, Z. Liu, X. Fan, X. Xu, J. Yu, and X. Yu, „High water resistance of monoclinic CsPbBr_3 nanocrystals derived from zero-dimensional cesium lead halide perovskites,” *ACS Omega*, vol. 4, no. 3, pp. 6084–6091, 2019.
- [77] J. Hak-Sung, C. Junsang, and C. Keir, „Highly stable cesium lead bromide perovskite nanocrystals for ultra-sensitive and selective latent fingerprint detection,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 1181, p. 338850, 2021.
- [78] D. Maurya, A. Sardarnejad, and K. Alameh, „Recent developments in r.f. magnetron sputtered thin films for ph sensing applications — an overview,” *Coatings*, vol. 4, no. 4, pp. 756–771, 2014.
- [79] J. Jansen, J. Wolke, S. Swann, J. Van Der Waerden, and K. De Groof, „Application of magnetron sputtering for producing ceramic coatings on implant materials,” *Clinical oral implants research*, vol. 4, no. 1, pp. 28–34, 1993.
- [80] S. Xu, J. Long, K. Ostrikov, J. Lu, and C. Diong, „Rf magnetron sputtering deposition of bioactive Ca-P -based coatings on Ti-6Al-4V alloy,” *IEEE transactions on plasma science*, vol. 30, no. 1, pp. 118–119, 2002.
- [81] E. Blanco, L. Esquivias, L. Litrán, M. Pinero, and M. Rmírez-del Solar, „Sonogels and derived materials,” *Applied Organometal Chemistry*, vol. 13, pp. 399–418, 1999.
- [82] C. Wu, Y. Ramaswamy, D. Gale, W. Yang, K. Xiao, L. Zhang, Y. Yin, and H. Zreiqat, „Novel sphene coatings on Ti6Al4V for orthopedic implants using sol-gel method,” *Acta biomaterialia*, vol. 4, no. 3, pp. 569–576, 2008.
- [83] C. Chai, A. Gross, and B. Ben-Nissan, „Critical ageing of hydroxyapatite sol-gel solutions,” *Biomaterials*, vol. 19, no. 24, pp. 2291–2296, 1998.
- [84] A. Jaafar, C. Hecker, P. Arki, and Y. Joseph, „Sol-gel derived hydroxyapatite coatings for titanium implants: A review,” *Bioengineering*, vol. 7, no. 4, p. 127, 2020.

- [85] D. Costa, S. Dixon, and A. Rizkalla, „One- and three-dimensional growth of hydroxyapatite nanowires during sol-gel-hydrothermal synthesis,” *ACS applied materials and interfaces*, vol. 4, no. 3, pp. 1490–1499, 2012.
- [86] S. Dorozhkin, „Calcium orthophosphate coatings on magnesium and its biodegradable alloys,” *Acta biomaterialia*, vol. 10, no. 7, pp. 2919–2934, 2014.
- [87] Y. Li, B. Li, Y. Song, A. Ma, C. Li, X. Zhang, H. Li, Q. Zhang, and K. Zhang, „Improved osteoblast adhesion and osseointegration on tio2 nanotubes surface with hydroxyapatite coating,” *Dental Materials Journal*, vol. 38, no. 2, pp. 278–286, 2019.
- [88] R. Grimm, „Fundamental studies of the mechanisms and applications of field-induced droplet ionization mass spectrometry and electrospray mass spectrometry,” *California Institute of Technology, PhD Thesis*, 2006.
- [89] L. Rayleigh, „On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity,” *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 14, no. 87, pp. 184–186, 1882.
- [90] J. Zeleny, „The electrical discharge from liquid points, and a hydrostatic method of measuring the electric intensity at their surfaces,” *Physical Review*, vol. 3, no. 2, p. 69, 1914.
- [91] G. Taylor, „Disintegration of water drops in an electric field,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 280, no. 1382, pp. 383–397, 1964.
- [92] M. Dole, L. Mack, R. Hines, R. Mobley, L. Ferguson, and M. Alice, „Molecular beams of macroions,” *The Journal of chemical physics*, vol. 49, no. 5, pp. 2240–2249, 1968.
- [93] D. Chen, D. Pui, and S. Kaufman, „Electrospraying of conducting liquids for monodisperse aerosol generation in the 4 nm to 1.8 um diameter range,” *Journal of Aerosol Science*, vol. 26, no. 6, pp. 963–977, 1995.
- [94] S. Kavadiya and P. Biswas, „Electrospray deposition of biomolecules: Applications, challenges, and recommendations,” *Journal of Aerosol Science*, vol. 125, pp. 182–207, 2018.
- [95] T. Davies, H. Li, S. Bessette, R. Gauvin, G. Patience, and D. N., „Experimental methods in chemical engineering: Scanning electron microscopy and x-ray ultra-microscopy – sem and xum,” *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 100, no. 11, 2022.
- [96] I. Pozsgai, *A pásztázó elektronmikroszkópia és az elektronsugaras mikroanalízis alapjai*. Elte Eötvös kiadó kft., 1995.
- [97] L. Reimer, „Scanning electron microscopy: Physics of image formation and microanalysis,” *Measurement Science and Technology*, vol. 11, p. 1826, 2000.

-
- [98] P. Echlin, C. Fiori, J. Goldstein, D. Joy, and D. Newbury, *Advanced scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer Science and Business Media, 2013.
- [99] C. Ophus, „Quantitative scanning transmission electron microscopy for materials science: imaging, diffraction, spectroscopy, and tomography,” *Annual Review of Materials Research*, vol. 53, pp. 105–141, 2023.
- [100] A. Mohammed and A. Abdullah, „Scanning electron microscopy (sem): A review,” *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics, Baile Govora, Romania*, pp. 7–9, 2018.
- [101] A. Hull, „A new method of chemical analysis,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 41, no. 8, pp. 1168–1175, 1919.
- [102] H. Khan, A. S. Yerramilli, A. D’Oliveira, T. L. Alford, D. C. Boffito, and G. S. Patience, „Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy (xrd),” *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 98, no. 6, pp. 1255–1266, 2020.
- [103] B. Parditka, „Investigation of diffusion and solid state reactions on the nanoscale in silicon based systems of high industrial potential: experiments and simulations,” *University of Debrecen, PhD Thesis*, 2013. <http://hdl.handle.net/2437/207925>.
- [104] K. Vad, A. Csik, and G. Langer, „Secondary neutral mass spectrometry—a powerful technique for quantitative elemental and depth profiling analyses of nanostructures,” *Spectroscopy Europe*, vol. 21, no. 4, p. 13, 2009.
- [105] H. Oechsner, „Electron and mass spectrometric analysis of plasma controlled surfaces and thin films,” *Pure and applied chemistry*, vol. 64, no. 5, pp. 615–622, 1992.
- [106] H. Oechsner, „Analysis of electrically non-conducting sample structures with electron and mass spectroscopic methods,” *Thin solid films*, vol. 341, no. 1-2, pp. 105–108, 1999.
- [107] H. Gnaser and H. Oechsner, „Preferential sputtering of isotopes: fluence and emission-angle dependence,” *Physical review letters*, vol. 63, no. 24, p. 2673, 1989.
- [108] A. Orlando, F. Franceschini, C. Muscas, S. Pidkova, M. Bartoli, M. Rovere, and A. Tagliaferro, „A comprehensive review on raman spectroscopy applications,” *Chemosensors*, vol. 9, p. 262, 2021.
- [109] X. Zhang, Q. Tan, J. Wu, W. Shia, and P. Tan, „Review on the raman spectroscopy of different types of layered materials,” *Nanoscale*, vol. 8, pp. 6435–6450, 2016.

- [110] Q. Chen, J. Wu, X. Ou, B. Huang, J. Almutlaq, A. Zhumekenov, X. Guan, S. Han, L. Liang, and Z. Yi, „All-inorganic perovskite nanocrystal scintillators,” *Nature*, vol. 561, no. 7721, pp. 88–93, 2018.
- [111] M. Yan, C. Kao, J. Ye, T. Huang, and S. J. Ding, „Effect of preoxidation of titanium on the titanium–ceramic bonding,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, no. 2, pp. 288–293, 2007.
- [112] C. Buga, M. Hunyadi, Z. Gácsi, C. Hegedűs, J. Hakl, U. Schmidt, S. J. Ding, and A. Csík, „Calcium silicate layer on titanium fabricated by electrospray deposition,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 98, pp. 401–408, 2019.
- [113] S. Zhang, Y. Wang, X. Zeng, K. Khor, W. Weng, and D. Sun, „Evaluation of adhesion strength and toughness of fluoridated hydroxyapatite coatings,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 16, pp. 5162–5167, 2008. *Thin Films 2006*, Singapore.
- [114] C. Remy, B. Reynard, and M. Madon, „Raman spectroscopic investigations of dicalcium silicate: Polymorphs and high-temperature phase transformations,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, no. 2, pp. 413–423, 1997. Cited By :53.
- [115] S. Ortoboy, J. Li, G. Geng, R. Myers, P. Monteiro, R. Maboudian, and C. Carraro, „Effects of co₂ and temperature on the structure and chemistry of c-(a)-s-h investigated by raman spectroscopy,” *RSC Adv.*, vol. 7, pp. 48925–48933, 2017.
- [116] H. Zhang and J. Banfield, „Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 8, no. 9, pp. 2073–2076, 1998. Cited By :1149.
- [117] X. Liu, P. Chu, and C. Ding, „Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications,” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 47, no. 3, pp. 49–121, 2004.
- [118] D. Velten, V. Biehl, F. Aubertin, B. Valeske, W. Possart, and J. Breme, „Preparation of tio₂ layers on ti and ti6al4v by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization,” *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 59, no. 1, pp. 18–28, 2002. Cited By :282.
- [119] J. Dai, J. Zhu, C. Chen, and F. Weng, „High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of titanium alloys and titanium aluminides: A review,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 685, pp. 784–798, 2016.

-
- [120] H. Bakhsheshi-Rad, E. Hamzah, M. Daroonparvar, S. Saud, and M. Abdulkadir, „Bi-layer nano-tio₂/fha composite coatings on mg–zn–ce alloy prepared by combined physical vapour deposition and electrochemical deposition methods,” *Vacuum*, vol. 110, pp. 127–135, 2014.
- [121] A. Quirama, A. Echavarría, J. Meza, J. Osorio, and G. Bejarano, „Improvement of the mechanical behavior of the calcium phosphate coatings deposited onto ti6al4v alloy using an intermediate tin/tio₂ bilayer,” *Vacuum*, vol. 146, pp. 22–30, 2017.
- [122] X. Nie, A. Leyland, and A. Matthews, „Deposition of layered bioceramic hydroxyapatite/tio₂ coatings on titanium alloys using a hybrid technique of micro-arc oxidation and electrophoresis,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 125, no. 1, pp. 407–414, 2000.
- [123] C. Buga, C.-C. Chen, M. Hunyadi, A. Csik, C. Hegedus, and S. J. Ding, „Electrosprayed calcium silicate nanoparticle-coated titanium implant with improved antibacterial activity and osteogenesis,” *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 202, p. 111699, 2021.