

# Atomi réteg leválasztással (ALD) előállított nanoszerkezetű fotokatalizátorok

Szilágyi Imre Miklós, PhD

Experienced researcher, Laboratory of Inorganic Chemistry, University of Helsinki

és

Tudományos munkatárs, MTA-BME Anyagszerkezeti és Modellezési Kutatócsoport,  
BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

# Bemutató

## Képzések:

- 1998-2004: **okl. vegyészmérnök (Msc, kitüntetéses)**, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem (BME), Szerkezeti és analitikai kémia szakirány
- 2004-2005: Kémiai Doktori Iskola, Szegedi Tudományegyetem
- 2005-2009: Oláh György Doktori Iskola, BME
- **2009: PhD (kémia)**

## Szakmai tapasztalat:

- 2002-2004: General Electric Hungary, Aschner Lipót kutatási ösztöndíjprogram
- 2007-: MTA-BME Anyagszerkezeti és Modellezési Kutatócsoport (2007-2009: tudományos segédmunkatárs, 2010-: tudományos munkatárs)
- 2010-: University of Helsinki, experienced researcher

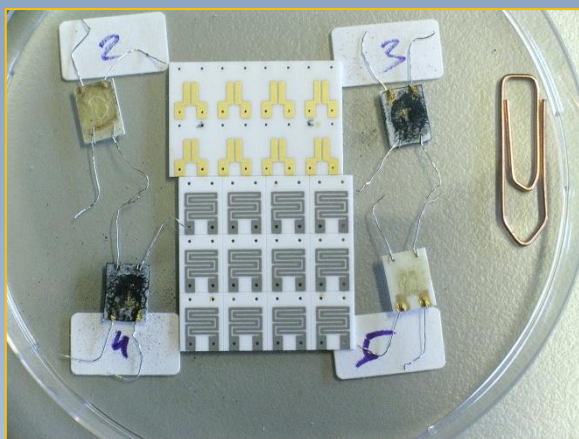
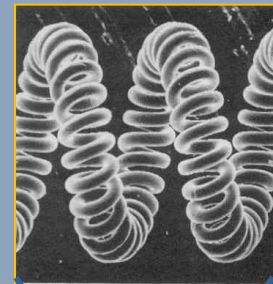


# Eddigi kutatási témák

Volfrám oxidok ( $\text{WO}_3$ ) és volfrám-oxidbronzok ( $\text{M}_x\text{WO}_{3-y}$ )

Alkalmazások  
(*n*-típusú félvezetők):

- Fényforrásipari volfrámgyártás
- Gázszenzorok
- Fotokatalízis



- Fotoelektrokémiai cellák
- Katalízis (pl. szerves kémiai, elektrokémiai)
- Másodlagos, újratölthető elemek
- Kromogén (elektro-, foto-, termokróm) eszközök
- Szabályozható nedvesítőképeség



# Díjak, elismerések

- Bolyai Ösztöndíj (2011-2014)
- Visegrádi Akadémiák Ifjúsági Díja (2010)
- Akadémiai Ifjúsági Díj (2010)
- European Materials Research Society (EMRS) Young Scientist Award (2009)
- Innovációs Doktoráns Díj Dr. Máthé Tibor emlékére (2009)
- Career Profile interjú a *ScienceCareers*-ben, a *Science* karrier magazinjában (2009) [http://sciencecareers.sciencemag.org/career\\_magazine/previous\\_issues/articles/2009\\_02\\_20/credit.a0900026](http://sciencecareers.sciencemag.org/career_magazine/previous_issues/articles/2009_02_20/credit.a0900026)
- Elsevier Scopus Fiatal Kutatók Fődíja (2008)
- Elsevier Scopus Fiatal Kutatók Díja - Kémia (2008)
- ICTAC - Perkin Elmer Young Scientist Award (2008)
- Pro Patria et Scientia I. Díj (2008)
- Deák Ferenc Ösztöndíj (2008-2009)
- Meisel Tibor Díj (2004)
- Aschner Lipót Ösztöndíj, General Electric Hungary (2002-2004)
- OTK II. Díj (2003)
- TDK II. díjak (2001, 2002, 2003)
- Köztársasági (2002-2004), BME Egyetemi (2002, 2004), BME Kari (2003-2004)

## Ösztöndíjak

# Partnerek

- Dr. Pokol György, Dr. Madarász János, Dr. Liptai György, Dr. Novák Csaba, Dr. Koczka Béla, Dr. Sztatisz Janisz, Dr. Hargittai István, Dr. Kovács Attila, Dr. Gyurcsányi E. Róbert, Dr. Bán Margit, (BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék)
- Dr. Marosi György, Dr. Szabó András, Vajna Balázs (BME Szerves Kémia és Technológia Tanszék)
- Vargáné Dr. Josepovits Katalin (BME Atomfizika Tanszék)
- Dr. Mizsei János (BME Elektronikus Eszközök Tanszék)
- Hange Ferenc (GE Hungary ZRt.)
- Dr. Balácsi Csaba, Dr. Rónainé Pfeifer Judit, Dr. Tóth L. Attila (MTA MFA)
- Sajó István, Dr. Tárkányi Gábor, Király Péter, Dr. Németh Péter, Dr. Szegedi Ágnes (MTA-KKI)
- Dr. Szalontai Gábor (Pannon Egyetem)
- Dr. Dékány Imre (Szegedi Tudományegyetem)
- Dr. Lauri Niinistö (Helsinki University of Technology, Finnország)
- Dr. Sami Saukko (Oulu University, Finnország)
- Dr. Markku Leskelä (University of Helsinki, Finnország)
- Lisheng Wang (SUNY, New York, USA)
- Dr. Pawel Pasierb (AGH University, Krakó, Lengyelország)
- Dr. Olivier Rosseler (LMSPC, Strasbourg, Franciaország)

# Kutatási terv – Miért ALD és Helsinki?

## Marie Curie Intra-European Fellowship (MC IEF)

- Témát és a helyet a pályázó választja
- Támogatás két évre:  
15.02.2010 - 14.02.2012.

## Miért ALD és miért Helsinki?

- 2005 (1 hónap): Technical University of Helsinki, prof. Lauri Niinistö (régii kapcsolat a BME-vel)



C.L. Dezelah IV, O.M. El-Kadri, I.M. Szilágyi, J.M. Campbell, K. Arstila, L. Niinistö, C.H. Winter: Atomic layer deposition of tungsten(III) oxide thin films from  $W_2(NMe_2)_6$  and water: Precursor-based control of oxidation state in the thin film material. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9638.

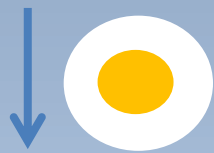
- Azóta érdeklődöm az ALD iránt, ami a nanotechnológia iránti régi érdeklődéshez párosult
- University of Helsinki (prof. Markku Leskelä): ALD-t itt találták fel 30 éve, az ALD kutatás világközpontja

# Kutatómunka Helsinkiben

## Komplex nanoszerkezetek előállítása ALD-vel

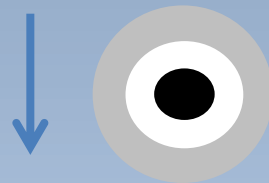
### Nanokompozitok

$\text{WO}_3/\text{TiO}_2$   
nanocsövek és -  
drótok



Fotokatalízis

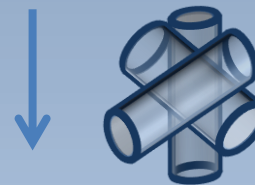
CNT/többrétegű  
 $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$   
nanocsövek



Gázérzékelés és  
fotokatalízis

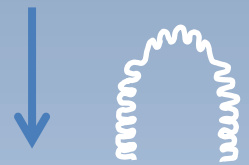
### Komplex szerkezetek nanomásolatai

2D/3D  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocsövek



Nanofluidika

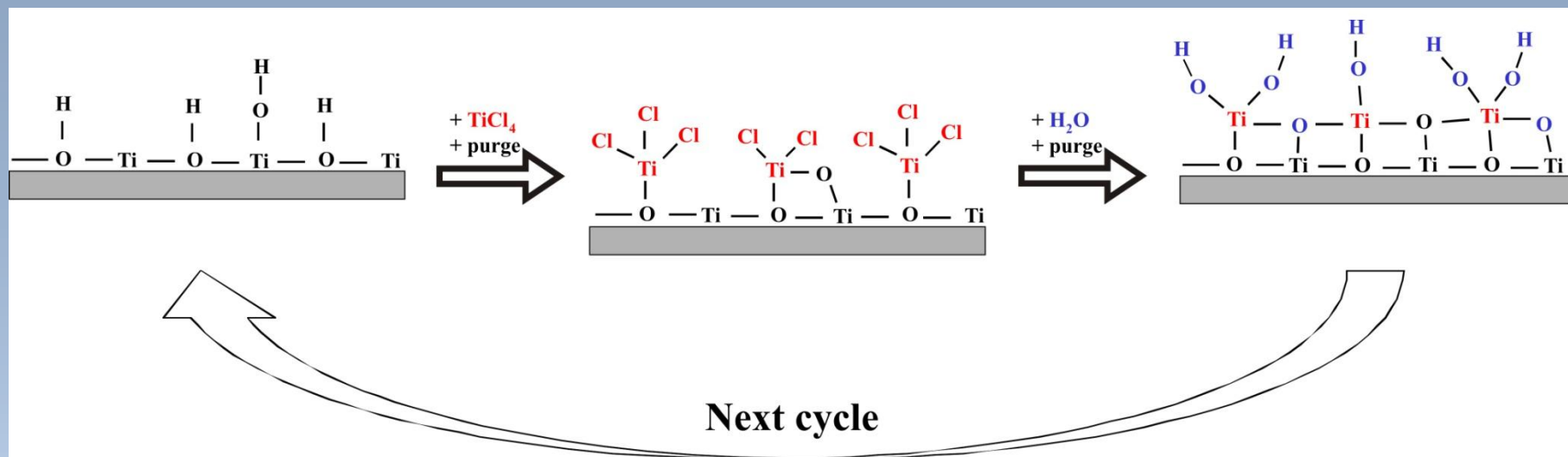
Biológiai szövetek  
(pl. lótusz levél)  
 $\text{TiO}_2$  másolata



Fotokatalízis és  
víztaszítás

# Mi az Atomi réteg leválasztás?

- ALD – Atomic layer deposition
- Atomi szinten kontrollált filmnövekedés: a prekursorok váltakozva kerülnek a reaktorba, ahol monomolekulárisan telítik a felületet.
- Egy ciklus (pár sec): ideálisan 1 db oxidréteg
- Növekedés sebesség: néhány Angström/ciklus
- Reaktorban vákuum
- Gáz, illékony folyékony vagy szilárd prekursorok (akár plazma formában is)





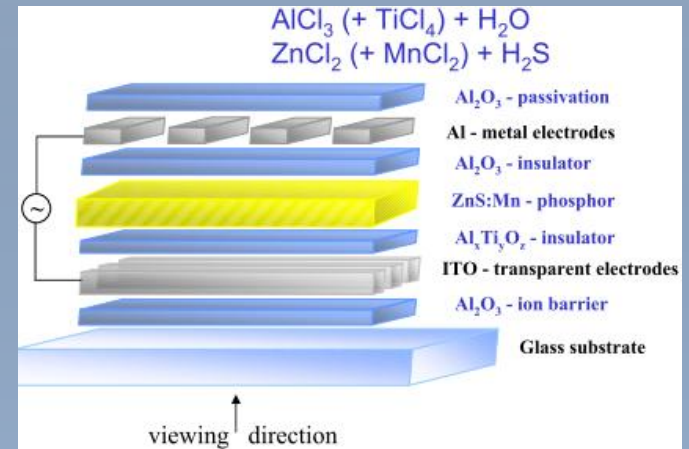
# Elérhető ALD eljárások

- **Oxides:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, VO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, ...
- **Nitrides:** AlN, TaN<sub>x</sub>, NbN, TiN, MoN, ZrN, HfN, GaN, W<sub>x</sub>N, InN, ...
- **Carbides:** TiC, NbC, TaC, ...
- **Metals:** Pt, Ru, Ir, Pd, Cu, Fe, Co, Ni, W, ...
- **Sulfides:** ZnS, SrS, CaS, PbS, ...
- **Fluorides:** CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, ZnF<sub>2</sub>, ...
- **Biomaterials:** TiO<sub>2</sub>, Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> (hydroxyapatite)
- **Polymers/ Organic :** Polyimides (PMDA-ODA, PMDA-DAH), 3-aminopropyltrimethoxysilane, ...
  
- **Doping:** ZnO:Al, ZnS:Mn, SrS:Ce, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er, YSZ, ...
- **Nanolaminates:** HfO<sub>2</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ...
- **Mixed structures:** TiAlN, TaAlN, ATO (AlTiO), TiCrO<sub>x</sub>, ...
  
- Substrate temperature between 25 °C and 500 °C.
- Metal precursor compounds include: halides, organometals, alkoxides, metallocenes, beta diketonates, N-coordinated precursors (amides, amidinates), ...

Beneq, Finland: The process of ALD 1.2, August 2008

# Az ALD története

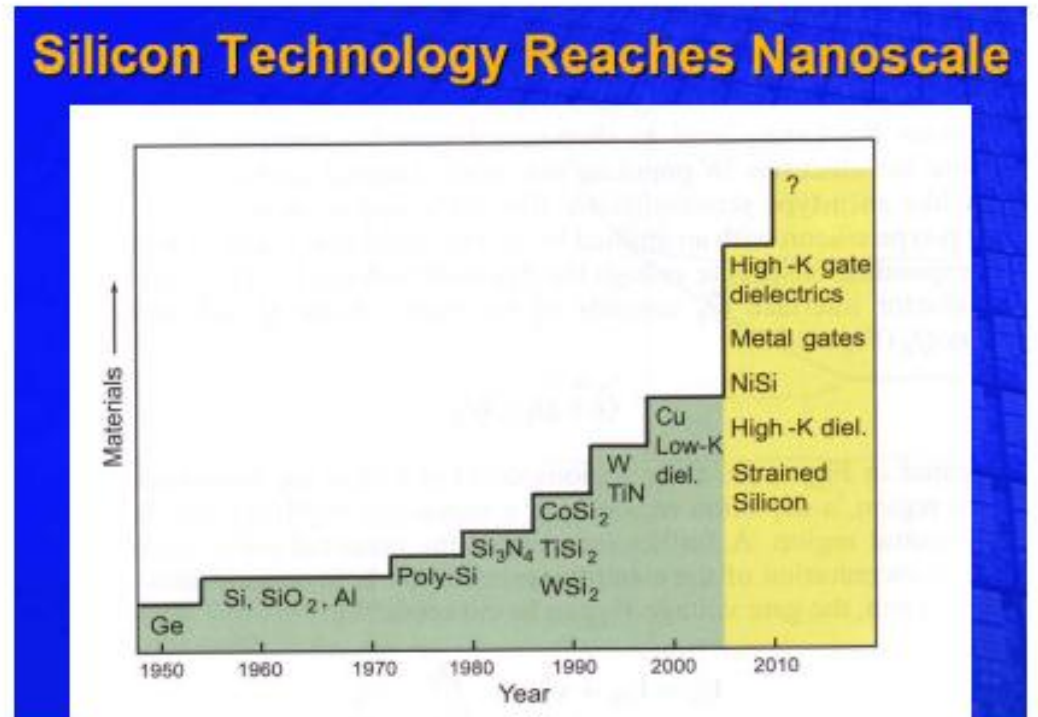
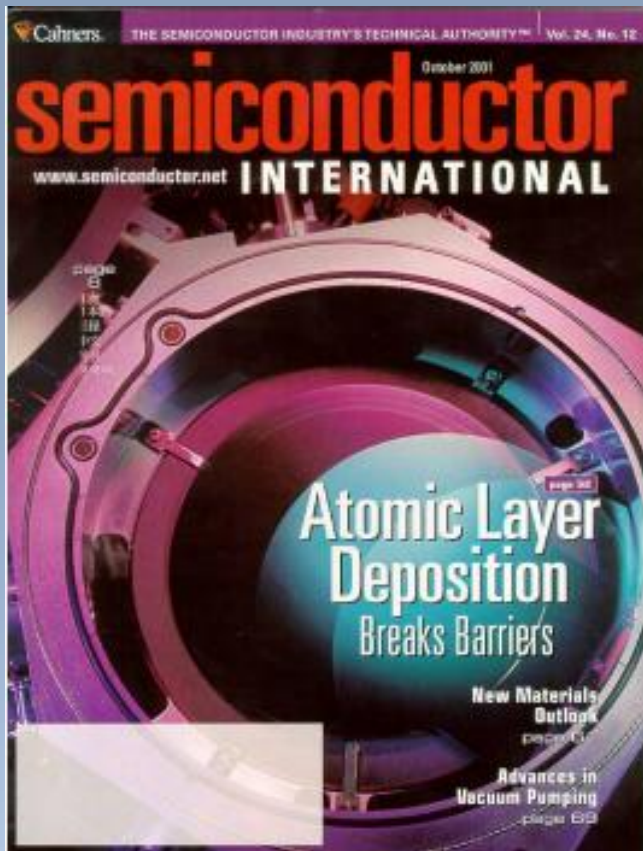
- Az atomi réteg leválasztást (ALD) 1974-ben találták fel Helsinkiben (Dr. Tuomo Suntola) Atomic Layer Epitaxy néven. Ma is itt a kutatás egyik központja a világban.
- Első ipari alkalmazás: elektrolumineszcens kijelzők (1980-as évek, Planar Systems, Finland)



Mikko Ritala: Inorganic thin films. In Nanoscience III course, University of Helsinki, 2011

# Az ALD története

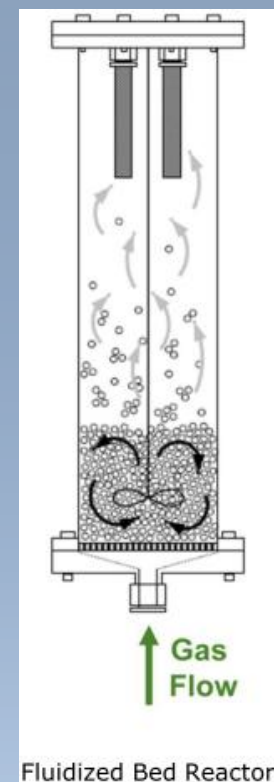
- Az ALD alkalmazása a mikrotechnológiában (tranzisztorok szigetelő-oxid rétegei, kb. 2000-) és nanotechnológiában (kb. 2004-)



Mikko Ritala: Inorganic thin films. In Nanoscience III course, University of Helsinki, 2011

# Az ALD Finnországban

- Alap kutatás központja: University of Helsinki (további finn egyetemek és kutatóintézetek)
- ALD reaktor gyártók: Microchemistry (1987, később ASM Microchemistry); Picosun (2004), Beneq (2005)



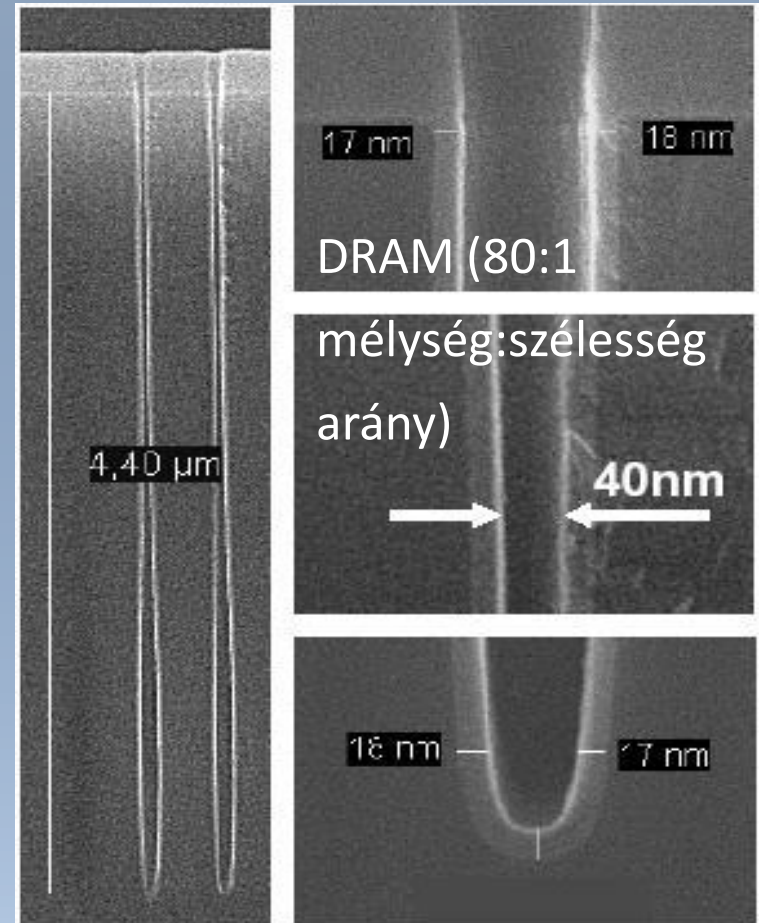
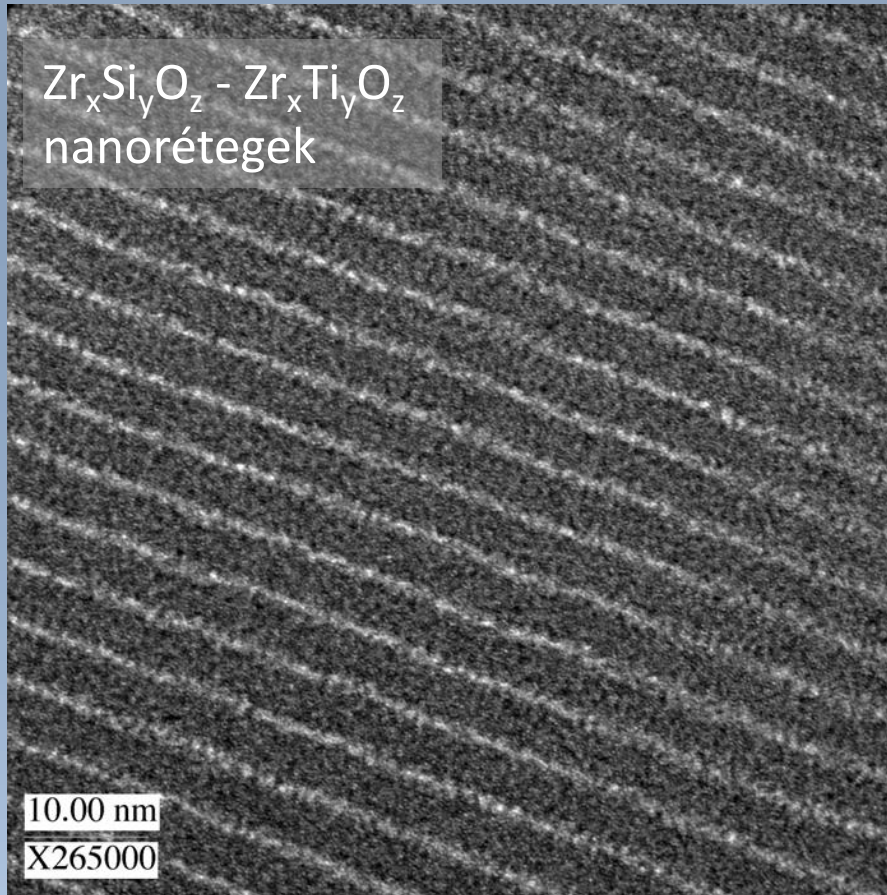
Mikko Ritala: Inorganic thin films. In Nanoscience III course, University of Helsinki, 2011

Beneq, Finland: TFS 200 presentation, 2010

Beneq, Finland: ALD and ALD FB particle coating presentation, 2011

# Az ALD előnyei

- Rendkívül pontos filmvastagság és -összetétel szabályzás nagy felületen
- Nagyon szabálytalan, nehezen hozzáférhető felületek is egyenletesen bevonhatók

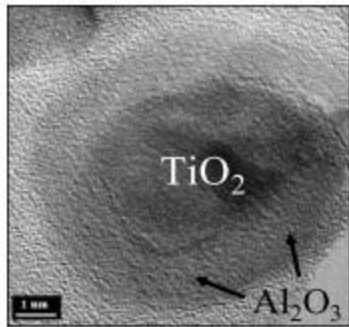


Markku Leskelä:  $Ta_2O_5$ - and  $TiO_2$ - (IrO) Based Nanostructures Made by Atomic Layer Deposition. Lecture at EMRS Spring Meeting 2009, Strasbourg, France

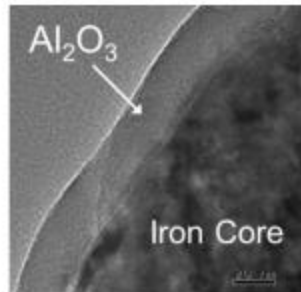
# Az ALD a nanotechnológiában

**Build your own materials – one layer at a time – today**

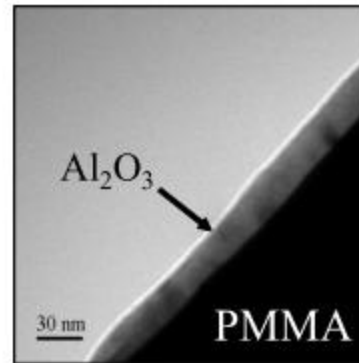
Surface Passivation



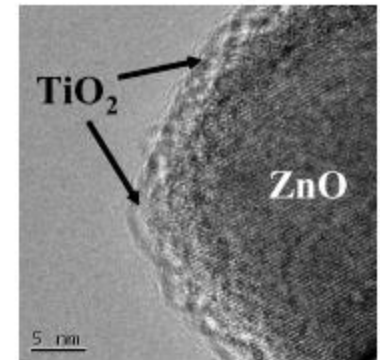
Oxidation Resistance



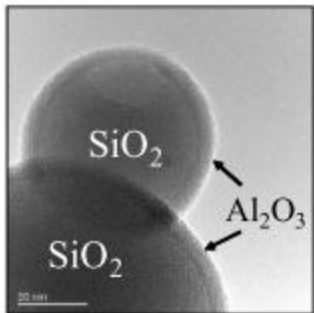
Ultrabarriers on polymers



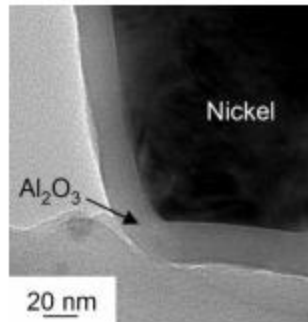
UV absorption



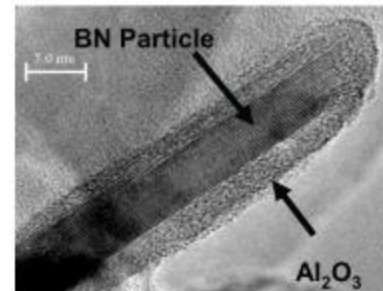
Novel core/shell systems



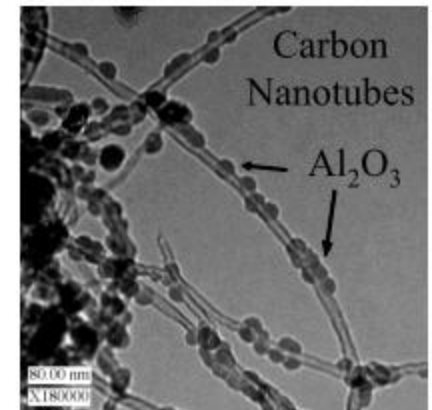
Electrical Insulation



Improved adhesion



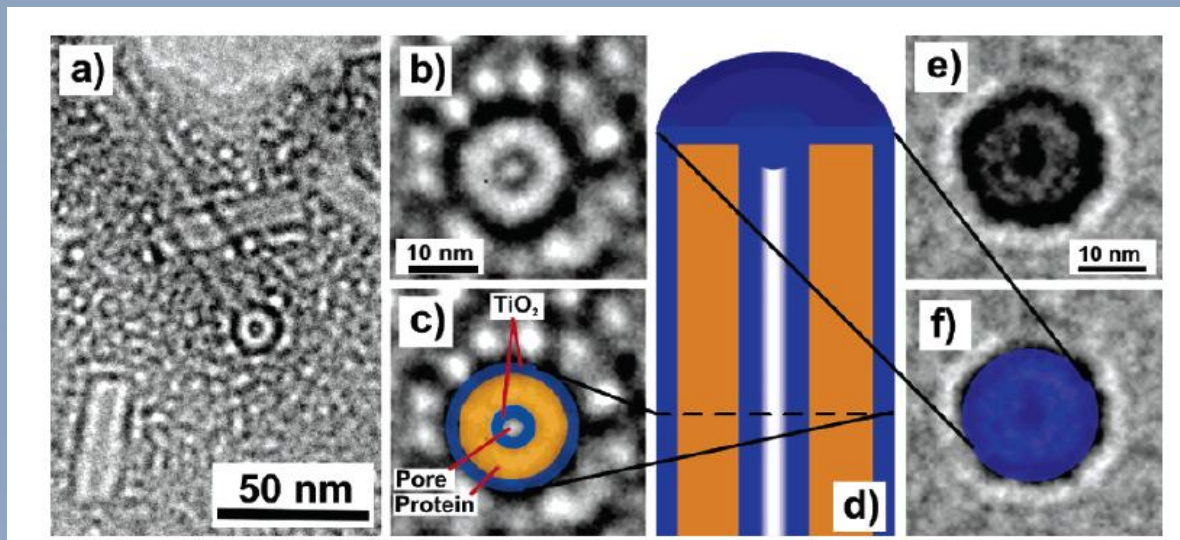
Enhanced dispersion



Courtesy of ALD NanoSolutions, Inc.

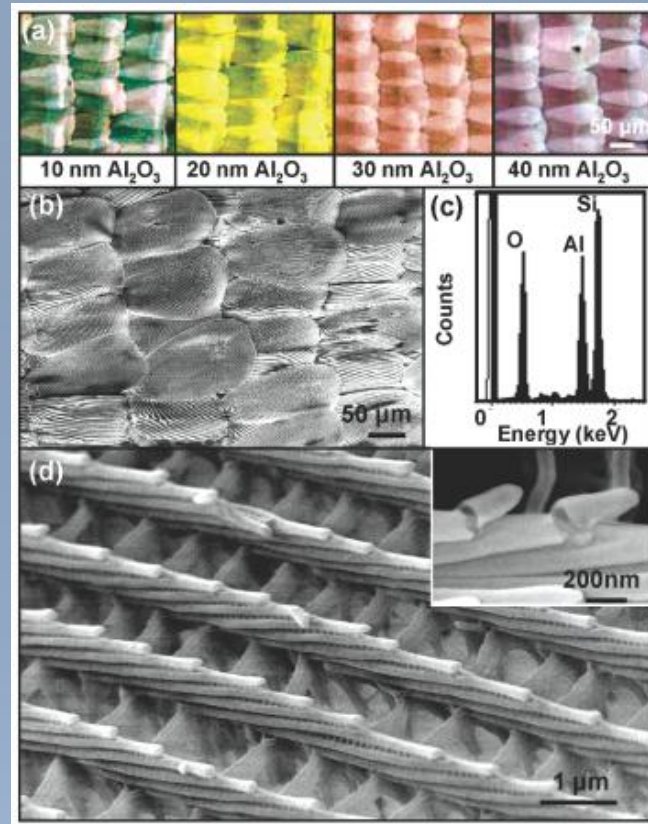
Beneq, Finland: ALD and ALD FB particle coating presentation, 2011

# Az ALD a nanotechnológiában



- TiO<sub>2</sub> ALD film dohánymozaik víruson

M. Knez *et al.* Nano Lett. 6 (2006) 1172.



- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD film pillangószárnyon

J. Huang, X. Wang, X. Wang, Z.L. Wang, Nano Letters 2006, 6, 2325–2331.

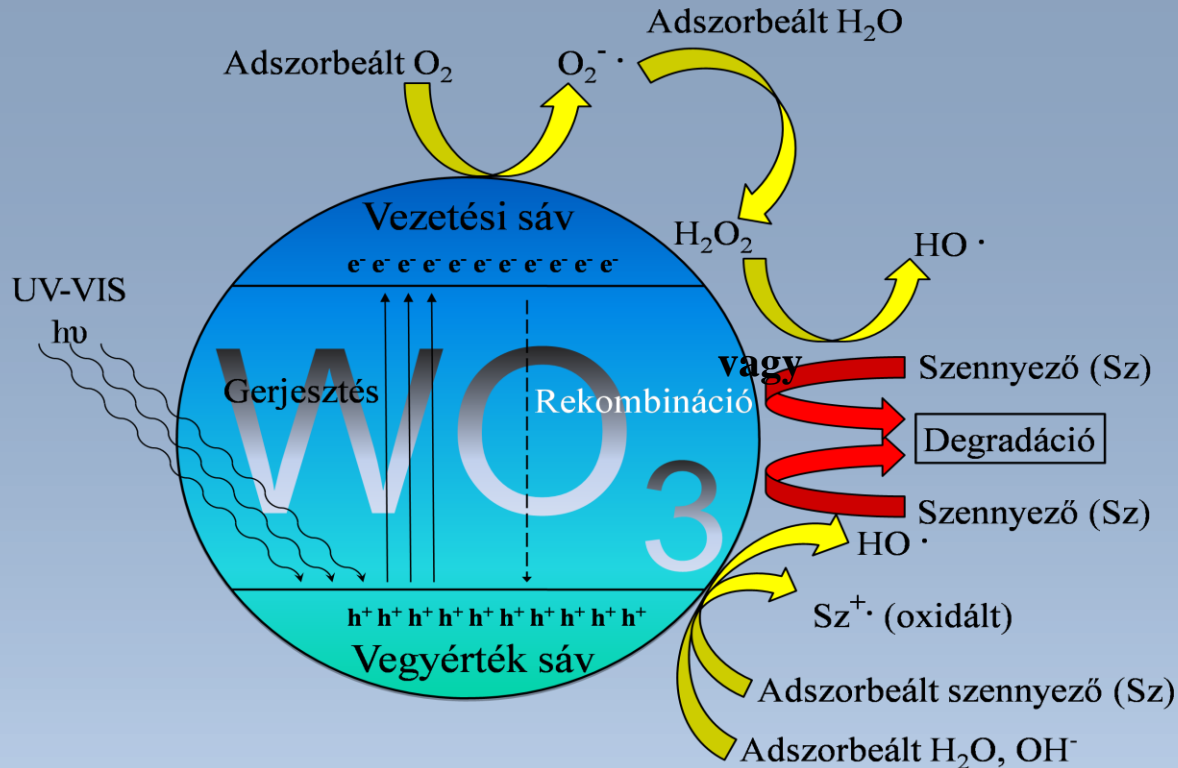
# Fotokatalízis





# Fotokatalízis

- A  $\text{TiO}_2$  a legelterjedtebb fotokatalizátor, mert a vegyérték és vezetési sávok energiaszintjei a legkedvezőbbek a vízbontás mindkét félreakciója számára, azonban csak UV tartományban nyel el.
- Megoldás: (i)  $\text{TiO}_2$  abszorpciójának eltolása VIS tartományba adalékolással; (ii) Kompozit VIS tartományban aktív oxiddal (pl.  $\text{WO}_3$ ), festékekkel



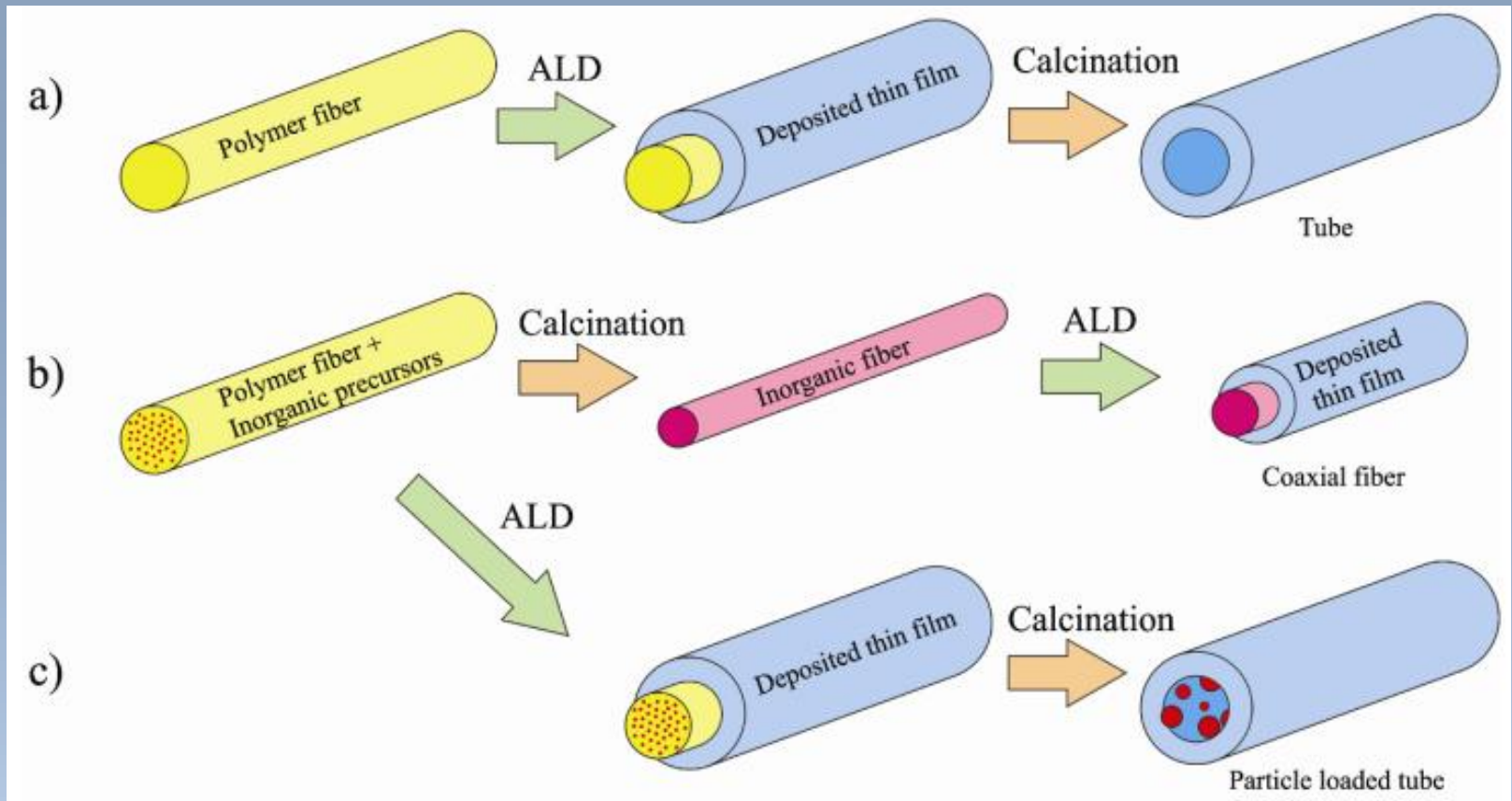
# Adalékolt TiO<sub>2</sub> nanofilmek

- S és F-dópolt TiO<sub>2</sub> filmek leválasztása boroszilikát vagy nátron üvegekre, melyek VIS tartományban is aktív fotokatalizátorok lettek
- Sztearinsav fotokatalitikus bontása UV és VIS fény mellett 24 h alatt (abszorbancia IR spektrumból, és konvertálás nm/h-ra)
- TiO<sub>2</sub>: TiCl<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>, 3000\*(0,4s/0,5s + 0,4/1s), 500 °C, 130 nm, rutil és anatáz  
Fotokatalízis: UV - 10 nm/h, VIS - <1 nm/24 h
- TiO<sub>2</sub>-S: TiCl<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>S + H<sub>2</sub>O, 3000\*(0,4s/0,5s + 0,2/0,5s + 0,9/1s), 400 °C, 128 nm, rutil és anatáz, kb. 1 % S  
Fotokatalízis: UV - 15 nm/h, VIS - 5 nm/24 h
- TiO<sub>2</sub>-F: TiF<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O, 1000\*(1,4s/1s + 1/1s), 102 nm, 500 °C, anatáz, < 1% F  
Fotokatalízis: UV - 14 nm/h, VIS – 2,8 nm/24 h

V. Pore et al, J. Mater Chem. 2007, 17, 1361-1371  
V. Pore et al, Dalton Trans. 2008, 6467-6474.

# Nanocsövek, nanoszálak electrospinning-gel és ALD-vel

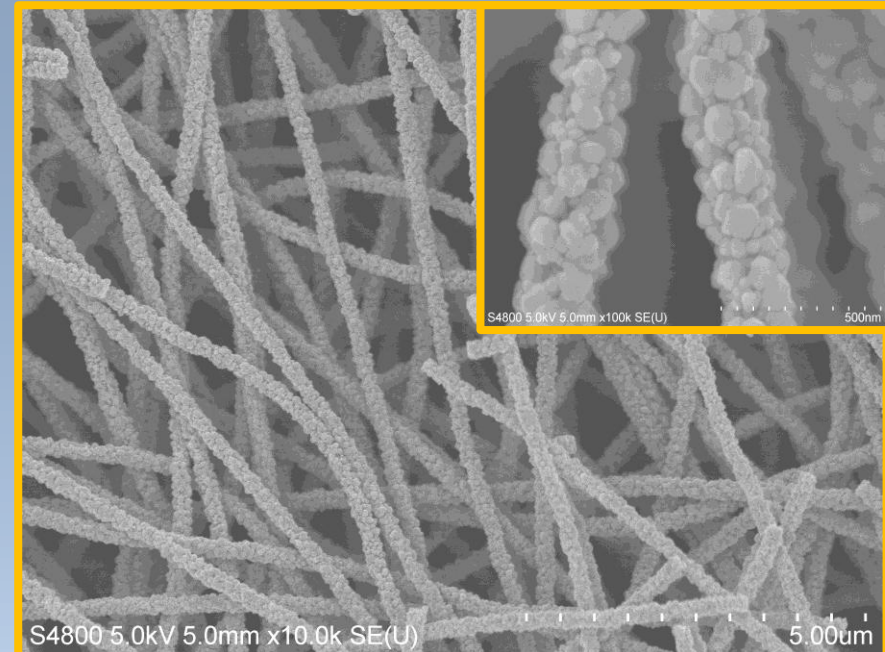
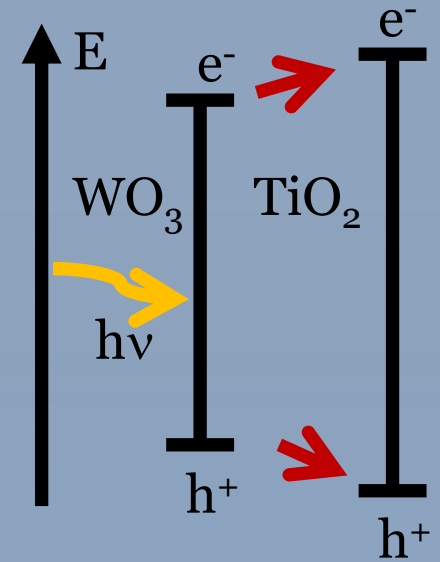
- Polimer és polimer/szervetlen nanoszálak electrospinning-gel
- Nanocsövek, mag/héj nanoszálak, töltött nanocsövek ALD-vel és hevítéssel



E. Santala et al, Nanotechnology, 20 (2009) 035602 (5pp)

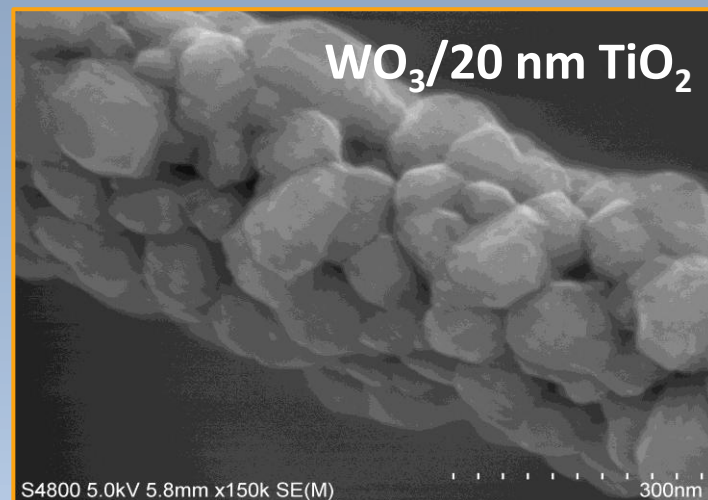
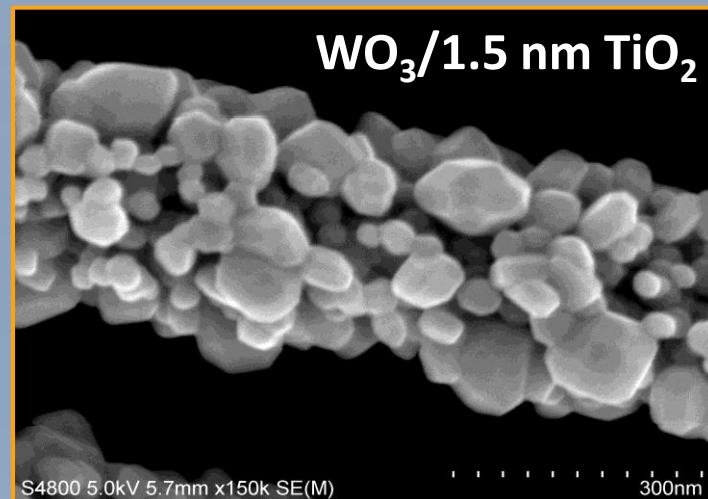
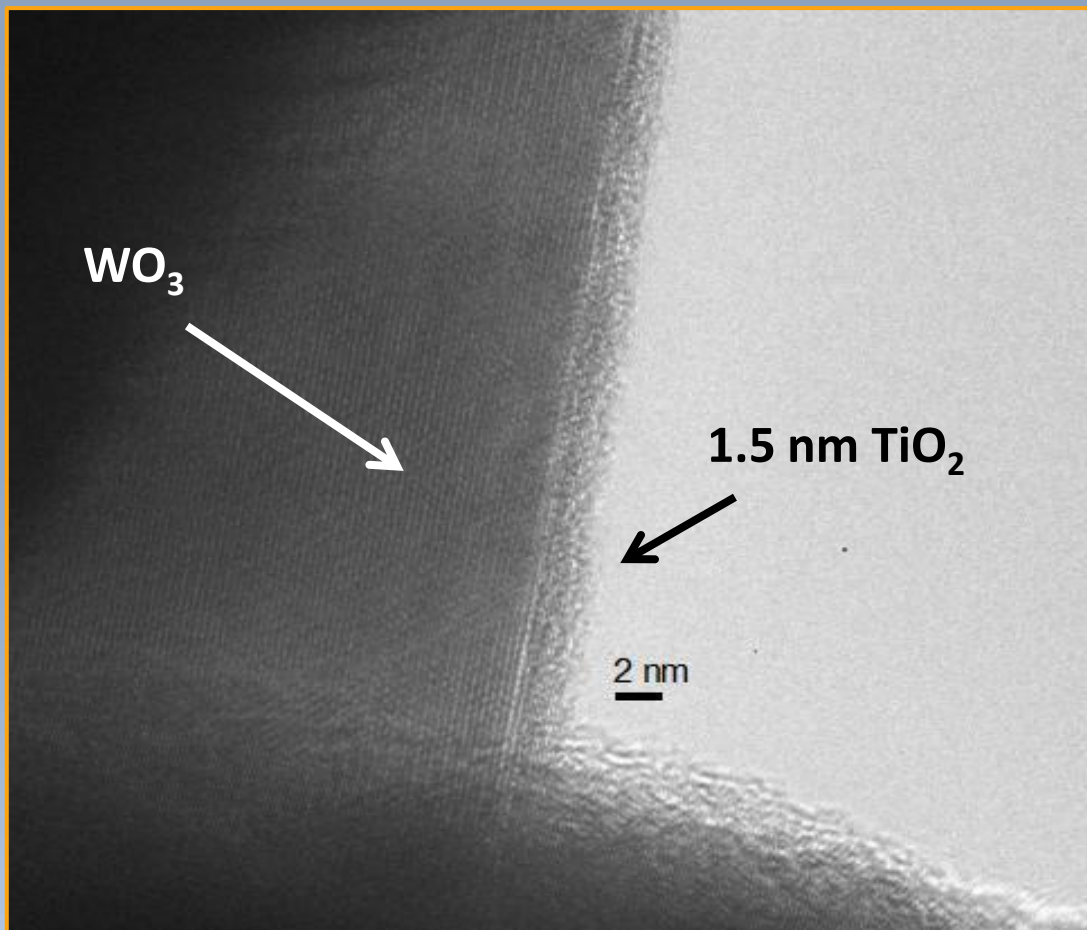
# WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoszálak

- Új eljárás kidolgozása WO<sub>3</sub> nanoszálak előállítására ún. electrospinning-gel: polivinilpirrol (PVP) és ammónium-metavolframát (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>W<sub>12</sub>O<sub>39</sub>·xH<sub>2</sub>O vizes oldatából, majd PVP/AMT nanoszálak oxidálása WO<sub>3</sub>-má



# WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoszálak

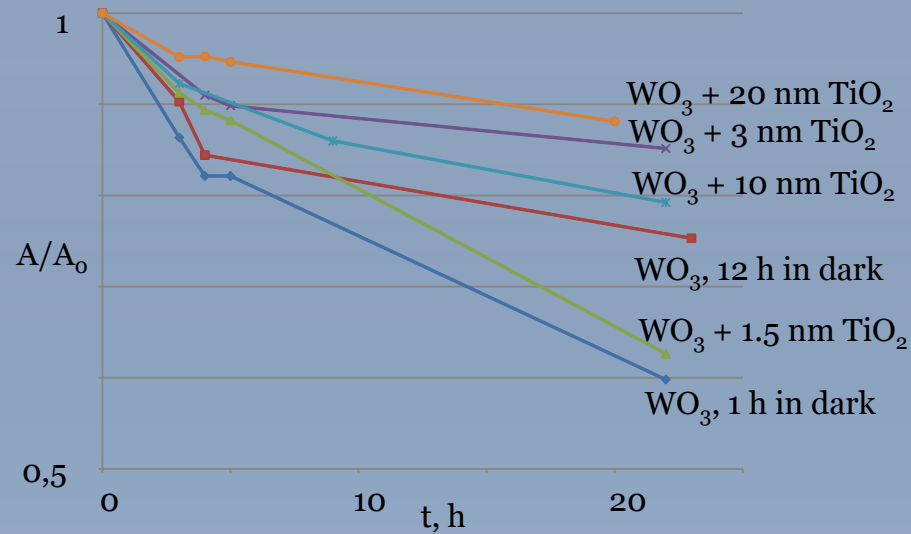
- 1,5-20 nm TiO<sub>2</sub> leválasztása ALD-vel: TiCl<sub>4</sub>+ H<sub>2</sub>O, 250 °C



# WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoszálak

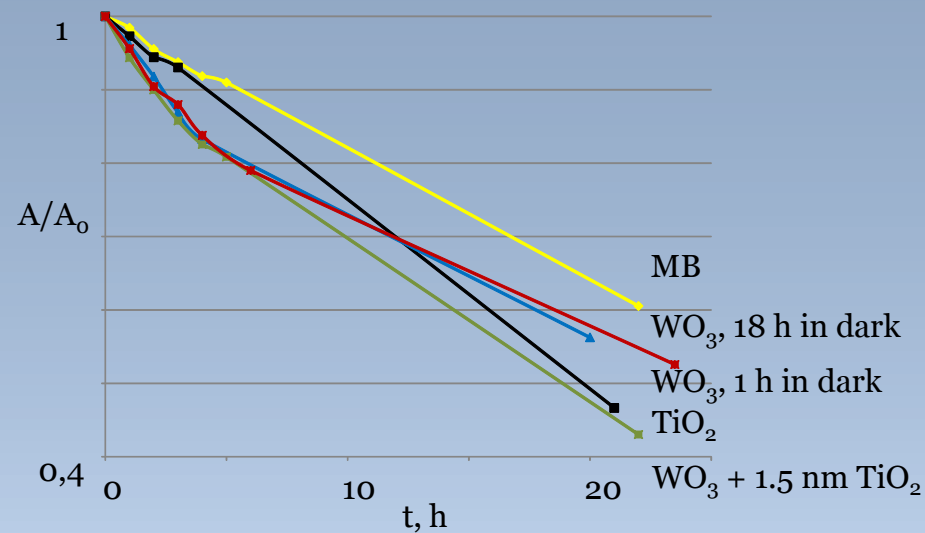
- Fotokatalízis: Metilénkék (MB) elbontása (A/A<sub>0</sub> mérése 665 nm-en)

- 402 nm LED lámpa



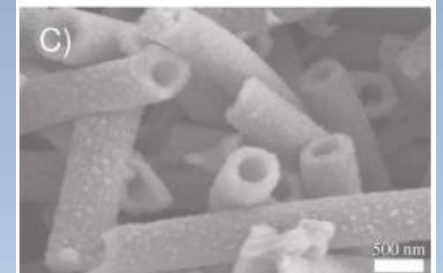
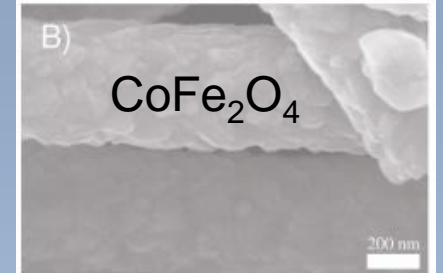
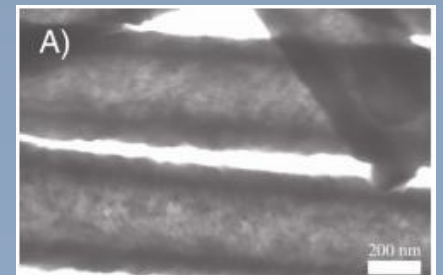
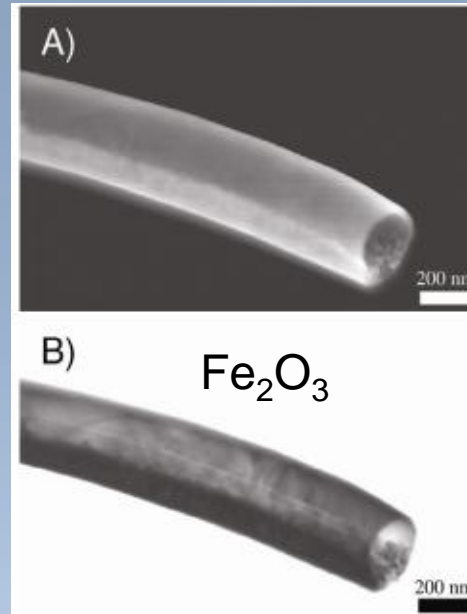
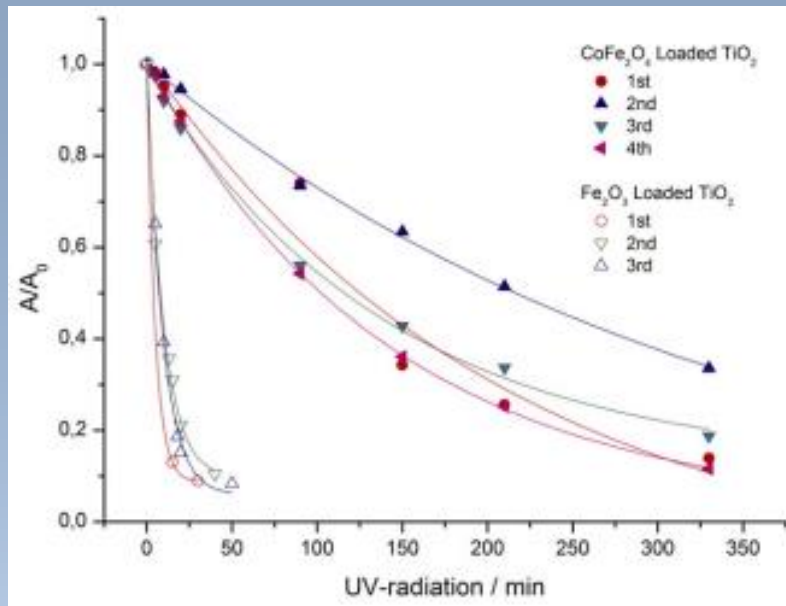
(Degussa P25 TiO<sub>2</sub> esetén az A/A<sub>0</sub> 0,26 volt 23,5 h után)

- 449 nm LED lámpa



# Mágneses és fotokatalitikus nanocsövek

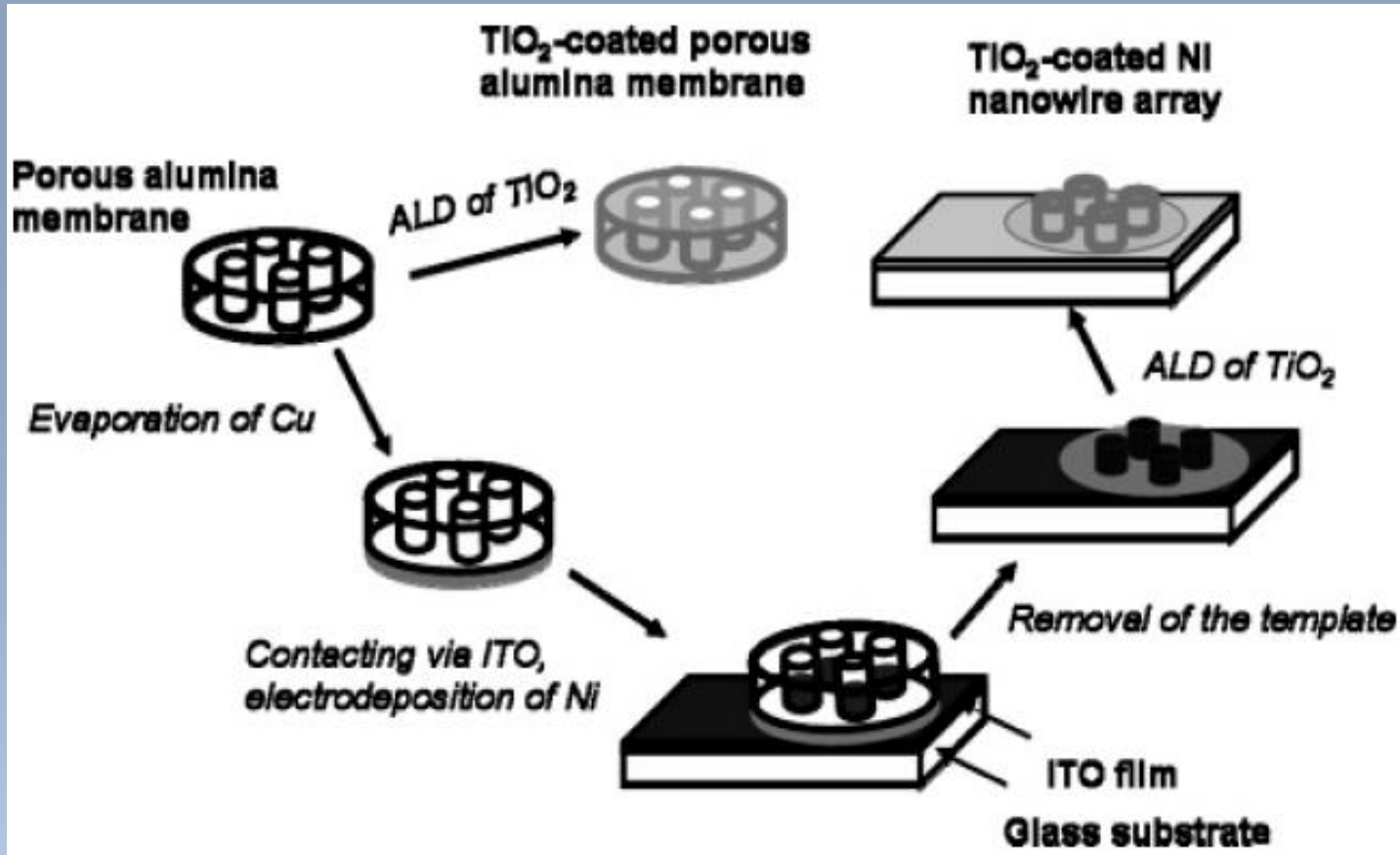
- Electrospinning:  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  és/vagy  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{PVP}$
- 100 nm  $\text{TiO}_2$  ALD-vel az  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  és  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoszálakra:  
 $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , 250 °C
- Metilénkék fotokatalízise (365 nm)



E. Santala et al, Nanotechnology, 20 (2009) 035602 (5pp)

# $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ membránok és $\text{Ni}/\text{TiO}_2$ nanoszálak

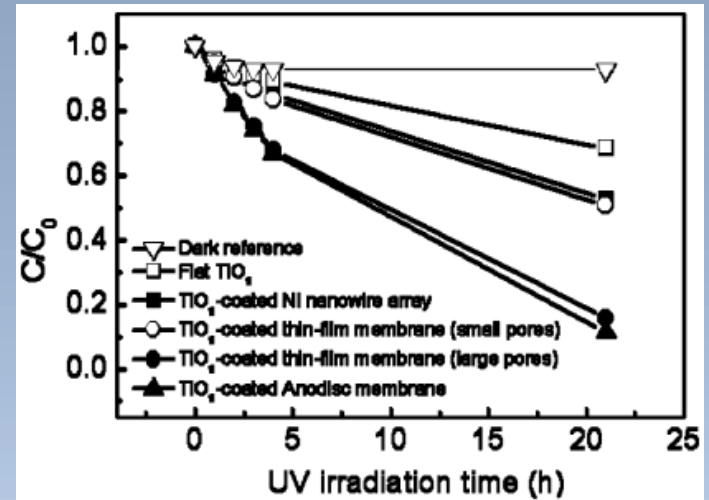
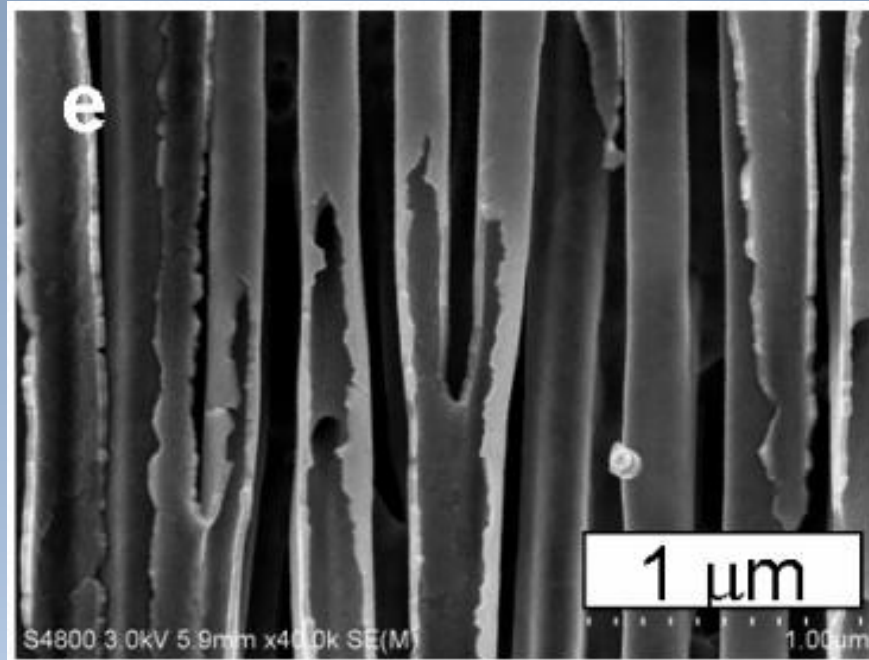
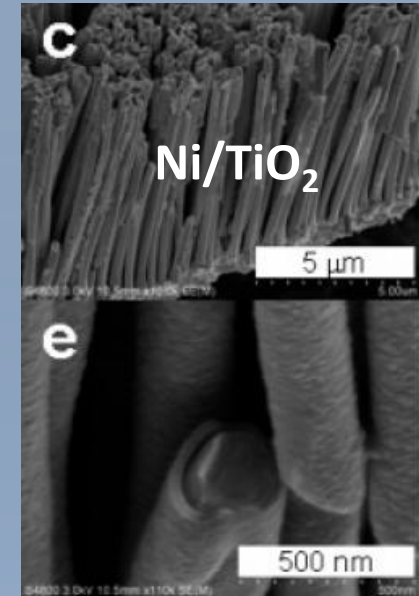
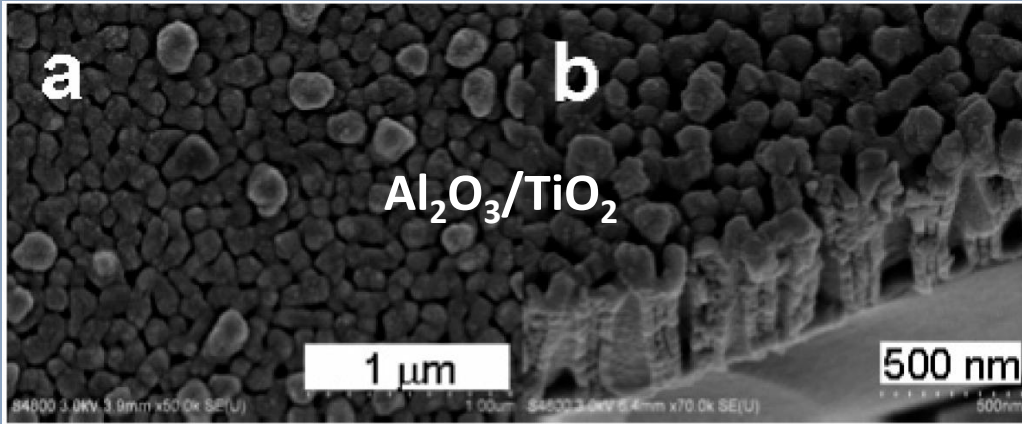
- 30-35 nm  $\text{TiO}_2$  leválasztása  $\text{Al}_2\text{O}_3$  porózus membránra vagy Ni nanoszálakra:  
 $\text{Ti}(\text{OMe})_4 + \text{H}_2\text{O}$ , 250 °C
- Metilénkék forokatalitikus bontása UV fénnel



M. Kemell et al, Chem. Mater, 2007, 19, 1816-1820.



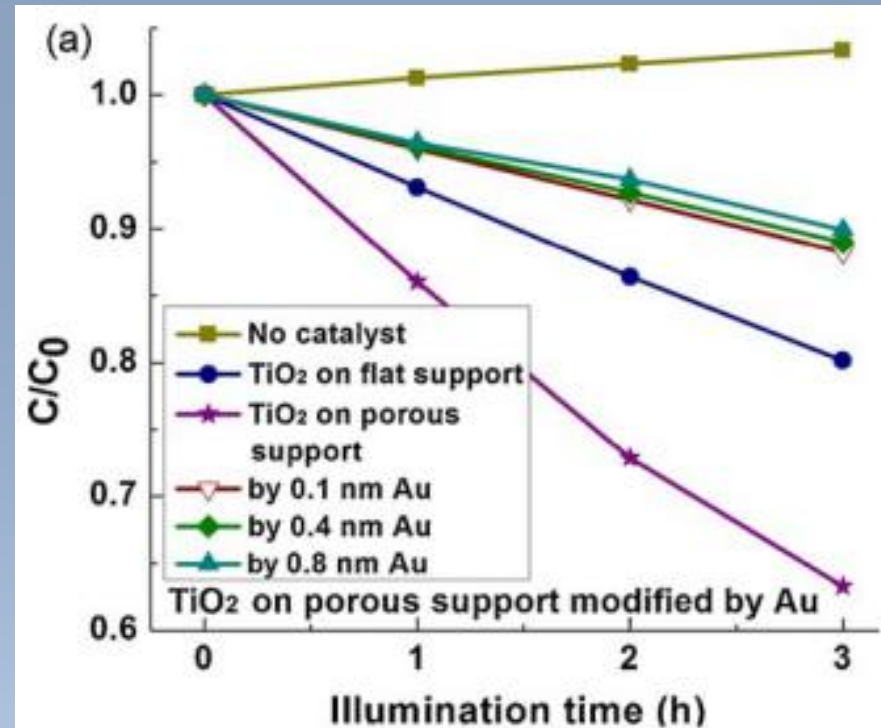
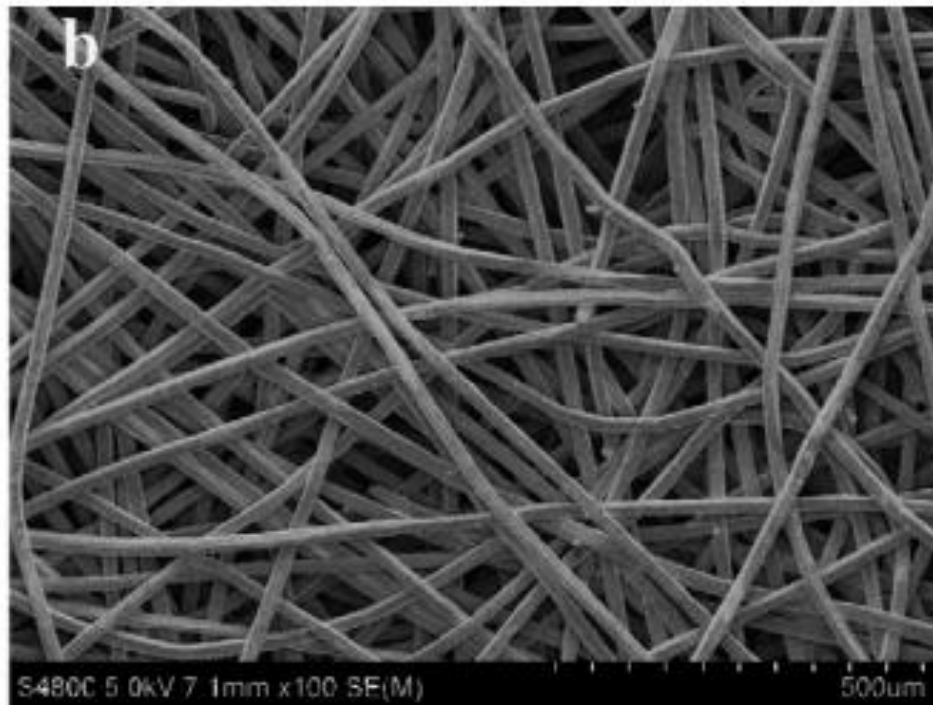
# Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> membránok és Ni/TiO<sub>2</sub> nanoszálak



M. Kemell et al, Chem. Mater, 2007, 19, 1816-1820.

# TiO<sub>2</sub>/acélmátrix

- Rozsdamentes acél mátrixra TiO<sub>2</sub>: TiCl<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O, 250 °C, 1000 ALD ciklus, anatóz
- Metilnarancs bontása UV fényel

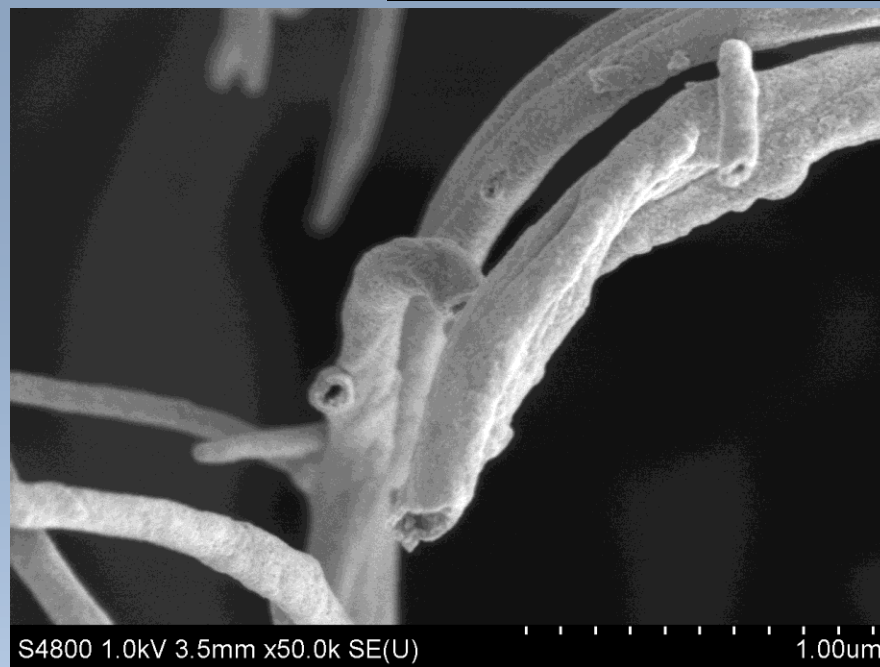
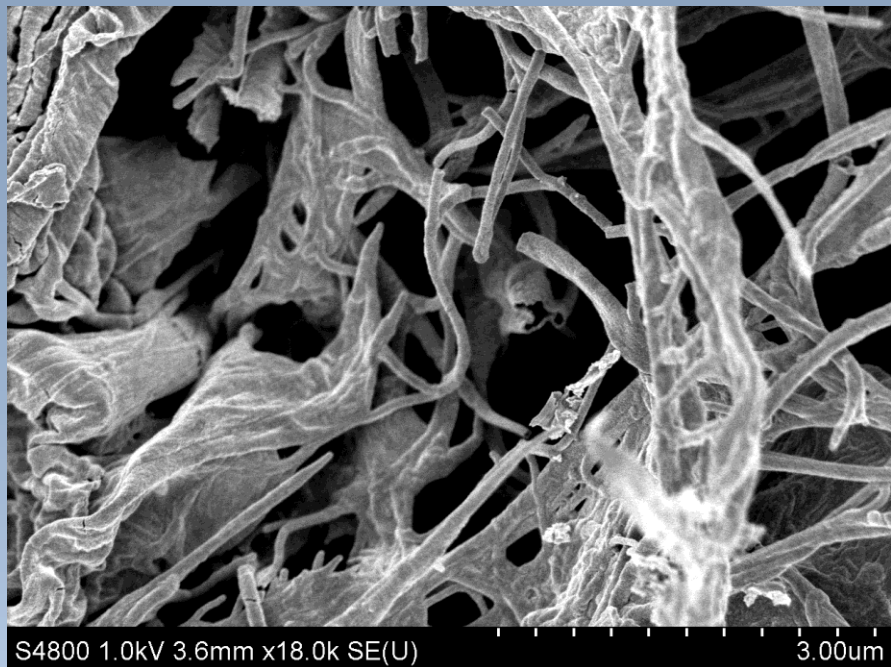
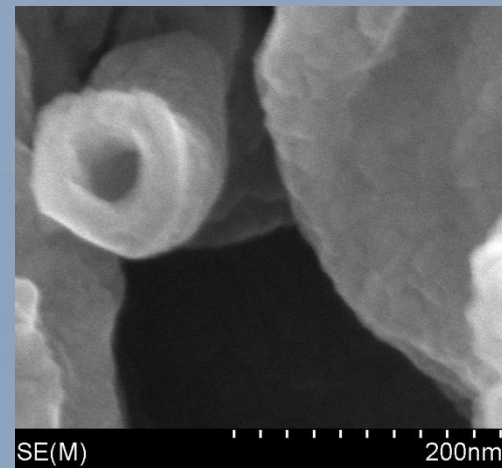


H. Guo et al, Appl. Catal. B 95 (2010) 358-364.

# TiO<sub>2</sub>/cellulóz

- Hamumentes szűrőpapírra 30-55 nm TiO<sub>2</sub>:

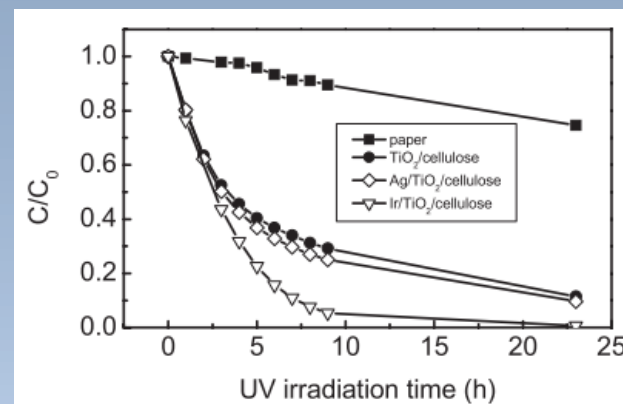
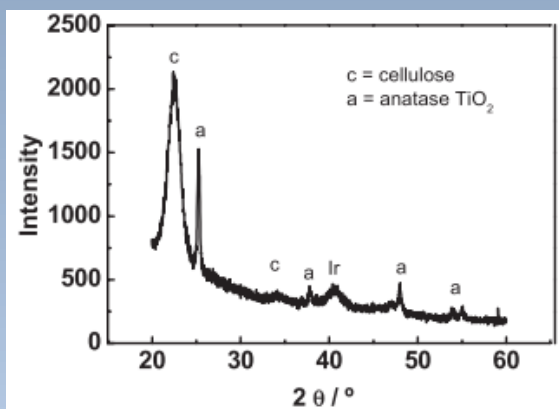
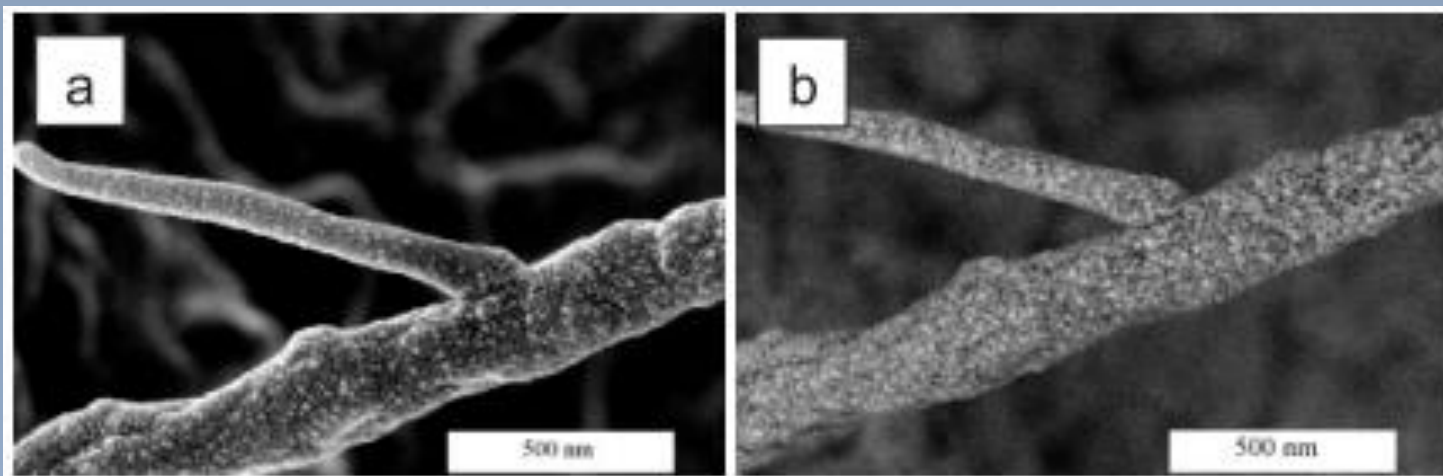
Ti(OMe)<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O, 150-250 °C



M. Kemell, et al., JACS 127 (2005) 14178.

# TiO<sub>2</sub>/Ir/cellulóz

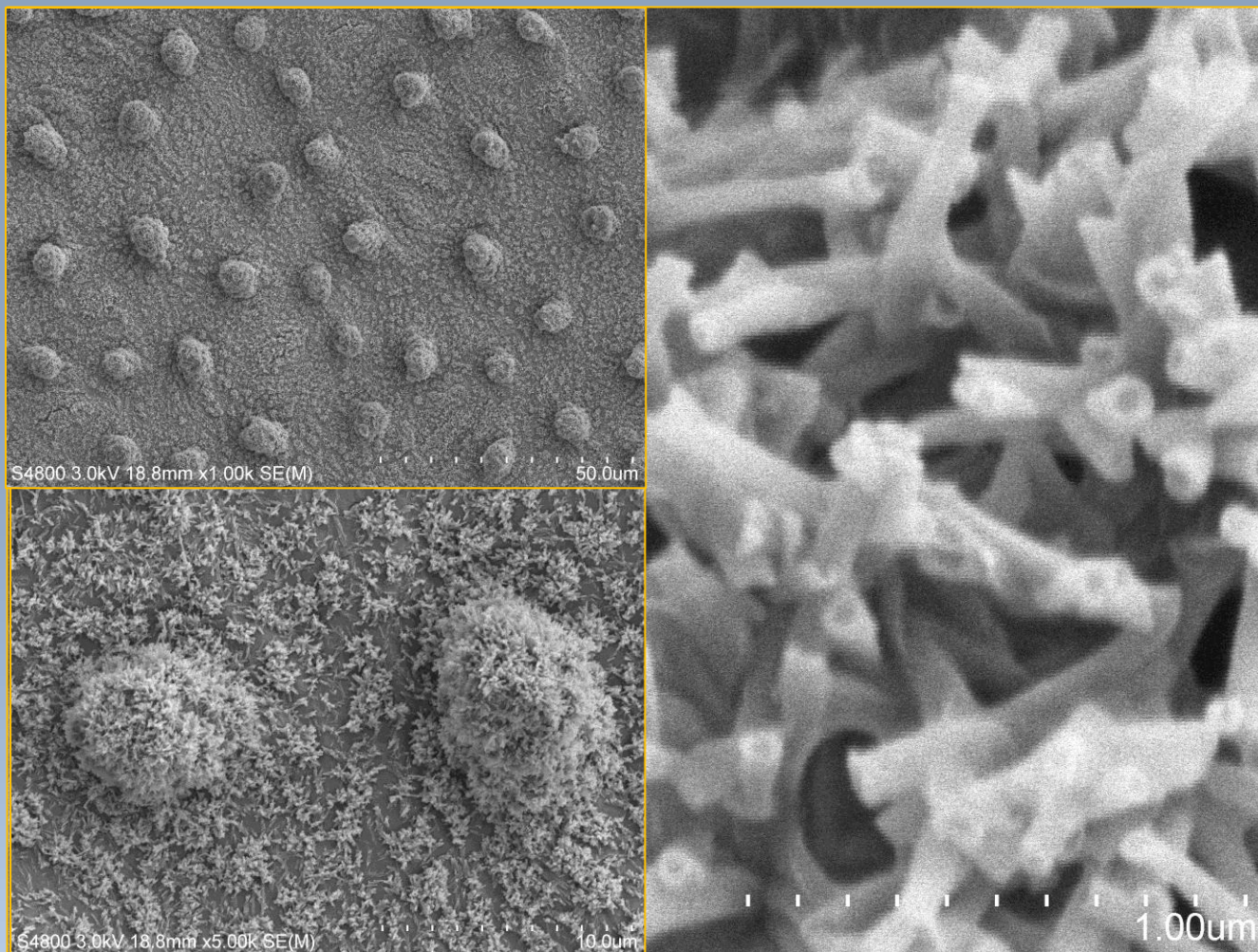
- Hamumentes szűrőpapírra 55 nm TiO<sub>2</sub>: Ti(OMe)<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O, 250 °C
- Ir réteg (nanoszemcsék) TiO<sub>2</sub>-re: Ir(acac)<sub>3</sub> + O<sub>2</sub>, 250 °C (acac = acetilacetónát)
- Metilénkék fotokatalitikus bontása UV fényvel



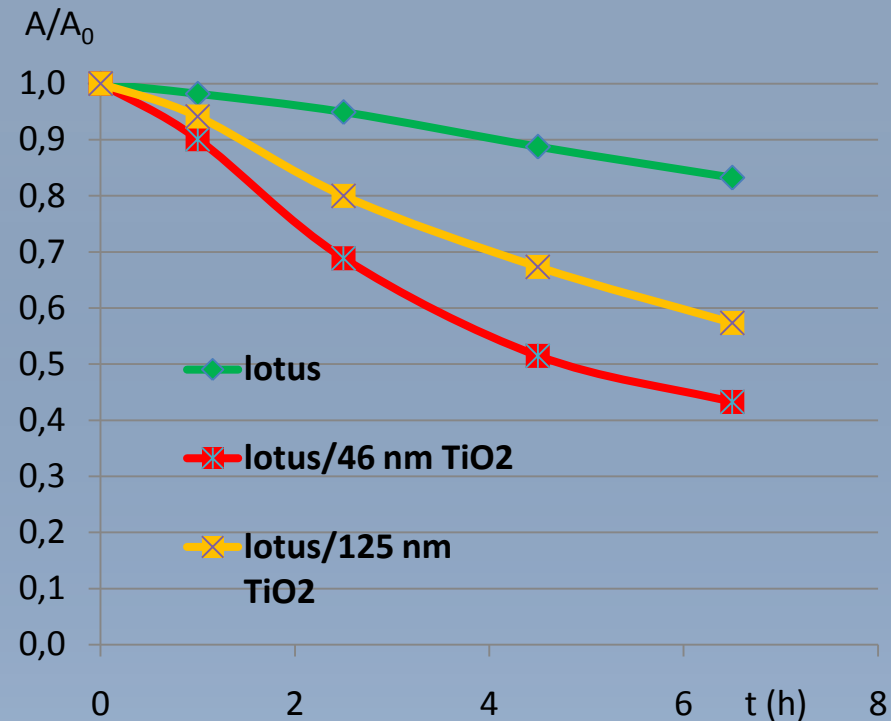
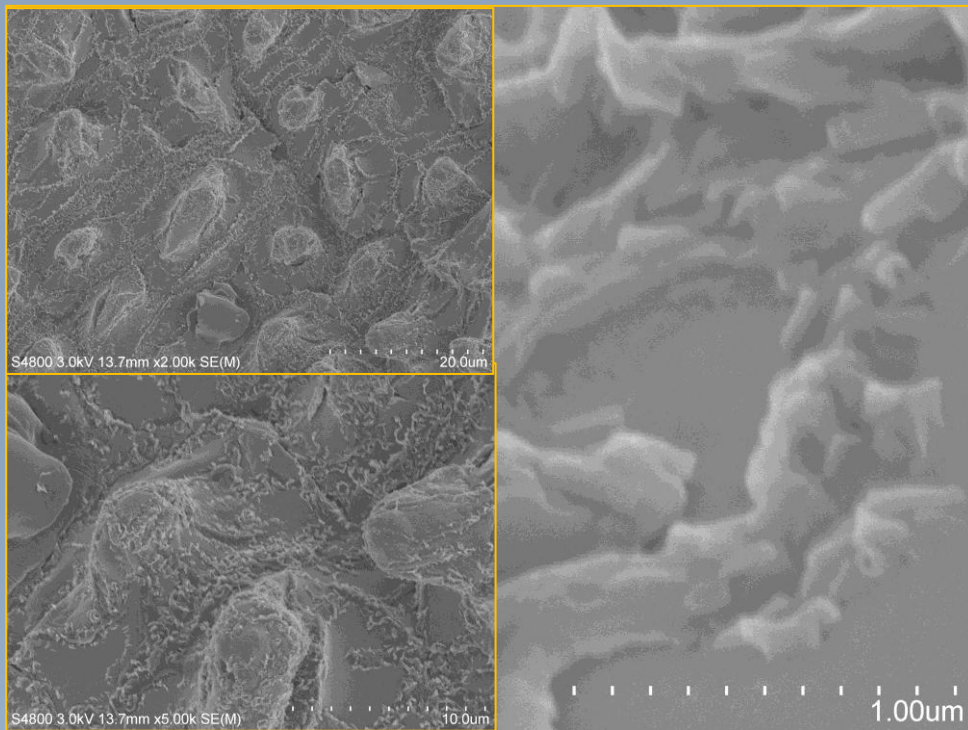
M. Kemell, Chem. Vapor Dep. 2006, 12, 419-422.

# TiO<sub>2</sub>/lótuszlevél

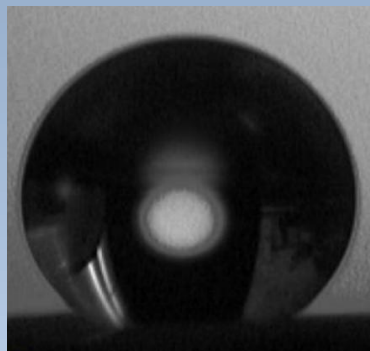
- Lótuszlevélre 46-125 nm TiO<sub>2</sub>: Ti(OiPr)<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O, 65 °C
- Metilénkék fotokatalitikus bontása UV fényel



# TiO<sub>2</sub>/lótuszlevél

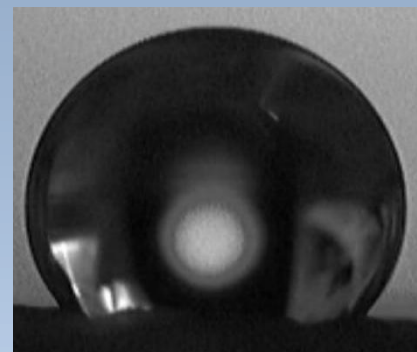


Lótusz  
peremszöge: 157°



Lótusz/46 nm TiO<sub>2</sub>  
peremszöge: 138°

2 h UV után: 131°



# Összefoglalás

- Az ALD-vel tényleg atomi pontossággal lehet szabályozni a rétegvastagságot
- Bármilyen geometriájú felületre lehet nanofilmet növeszteni
- Filmösszetétel pontos szabályozása
- Számos nanoszerkezetű fotokatalizátor előállítása
  - Adalékolt UV-VIS aktív  $\text{TiO}_2$  nanofilmekek
  - $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  UV-VIS aktív nanoszálak
  - $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  és  $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanocsövek
  - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  membránok és  $\text{Ni}/\text{TiO}_2$  nanoszálak
  - $\text{TiO}_2$ /acélmátrix
  - $\text{TiO}_2$ /Ir/cellulóz
  - $\text{TiO}_2$ /lótuszlevél

## Az ALD a nanotechnológia jövőjének egyik vezető módszere

# Köszönöm megtisztelő figyelmüket!

## Marie Curie Intra-European Fellowship (PIEF-GA-2009-235655)