

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

Balog Ádám

**FÉLVEZETŐ ELEKTRÓDOK OPTOELEKTRONIKAI
TULAJDONSÁGAINAK TANULMÁNYOZÁSA**

TÉMAVEZETŐ:

Dr. Janáky Csaba

egyetemi docens

Kémia Doktori Iskola



Szegedi Tudományegyetem

Természettudományi és Informatikai Kar

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Szeged, 2021

1. Bevezetés és célkitűzések

A 21. század egyik nagy kihívása a fosszilis tüzelőanyagok felhasználásának csökkentése és azok megújuló energiákkal történő helyettesítése. E tekintetben a napenergiát érdemes kiemelni, mivel az éves globális energiaszükségletet mindössze 1 óra 20 perc alatt képes biztosítani. Ez természetesen a teljes Földet érő energiamennyiséget jelenti, mely nyilvánvalóan nem hasznosítható teljes mértékben, de jelzi azt, hogy a napenergiának mennyire fontos szerepe van az optimális energiagazdálkodásban.

A napenergia elektromos-, illetve kémiai energiává történő alakítása szempontjából a félvezetőknek kulcsfontosságú szerepük van. A napelemekkel előállított áramot gyakran egy elektrokémiai reakció végrehajtására használják, míg egy fotoelektrokémiai cella esetében a fényelnyelés és a kémiai reakció végrehajtása egy technológiában egyesíthető. Ezesetben a mérhető áram a kémiai reakció sebességét mutatja, melynek eredményeképpen a napenergiát közvetlenül kémiai kötések létrehozására használjuk fel.

A Szegedi Tudományegyetem Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszékén működő Fotoelektrokémiai Kutatócsoport egyik fő kutatási iránya hatékony és stabil fotoelektródok fejlesztése és alkalmazása a napenergia hasznosítására. Ennek elérésében kulcsfontosságú szerepet játszik az optoelektronikai tulajdonságok megismerése és megértése, melyek nehézsége a hibahelyek jelenlétében keresendő.

A félvezetőkben lévő hibahelyek a fotoelektrokémia módszerének felfedezése óta a kutatások fókuszpontjába kerültek. Korán felismerték, hogy ezek jelenléte nagyban befolyásolja a fotoelektrokémiai viselkedést, illetve az alkalmazott félvezető stabilitására is hatást gyakorol. Amennyiben az irodalomban található tanulmányok között kutatunk, sok esetben ellentmondásokba ütközünk a hibahelyek különböző folyamatokban betöltött szerepével kapcsolatban. Ez különösen igaz a titán dioxidra (TiO_2), mely már a kezdetek óta az egyik legszéleskörűbben tanulmányozott félvezető. A fotoelektrokémiai sajátságainak feltérképezését célzó első eredmények szinte kivétel nélkül azt mutatták, hogy a hibahelyek jelenléte hátrányos a napfény hasznosításának szempontjából, azok mennyiségét minimalizálni kell az optimális működéshez. Mindezek alapján úgy tűnt, hogy megismerték a hibahelyek pontos funkcióit, majd 2011-ben a fekete TiO_2 felfedezése a helyzetet teljesen megbonyolította. Ebben az esetben ugyanis a részleges redukció a tiltott sávon belüli donornívók koncentrációját nagyságrendekkel növelte, és ezzel párhuzamosan a fotoelektrokémiai sajátságok javultak. Később ez ismét vitatottá vált, így

a mai napig nincs egyértelmű álláspont arra, hogy pontosan miben nyilvánul meg a hibahelyek jelenléte.

A fenti ellentmondásoknak köszönhetően a hibahelyek vizsgálata napjainkban újra előtérbe került, sőt egyre inkább kiterjedt más félvezetőkre is, mivel kiderült, hogy a hibahelyek típusa, illetve hatása teljesen eltérő lehet a különböző anyagokban. Doktori munkám során emiatt célul tűztük ki különböző mennyiségű és kémiai szerkezetű hibahelyet tartalmazó TiO₂ elektródok előállítását, majd annak vizsgálatát, hogy a különböző elektrokémiai alkalmazásokban ez hogyan befolyásolja a tulajdonságait. További célunk volt magyarázatot keresni a hibahelyek pontos szerepére, illetve anyagvizsgáló módszerekkel feltérképezni, hogy azok milyen kémiai környezethez kapcsolhatók. Következő lépésként a hibahelyek passziválását is célunk volt vizsgálni, és ezzel úgymond hangolhatóvá tenni a félvezetőt az adott felhasználási területre.

Következő lépésként célul tűztük ki egy p-típusú félvezető, nevezetesen a CuI hibahelyeinek, valamint azok hatásainak vizsgálatát mind sötétben, mind pedig megvilágítást alkalmazva. Ezen anyag irodalmi adatok alapján ígéretes jelölt lehet fotoelektródként és lyukvezető anyagként egyaránt. További különlegessége abban rejlik, hogy megvilágítást követően benne a töltéshordozók kötött állapotban, excitonokként vannak jelen, melyek elkülönítése a nagy kötési energia miatt igen nehéz. Emiatt szerettük volna megvizsgálni, hogy az excitonok élettartamára van-e bármiféle hatása a potenciálnak, illetve a hibahelyek jelenlétének.

Végezetül egy másik p-típusú félvezető, a NiO vizsgálatát tűztük ki célul, melynek érdekessége, hogy elektrokróm sajátságokat mutat. Ez a felületen jelenlévő Ni(II)/Ni(III) arány potenciálfüggésének köszönhető, mellyel párhuzamosan az elektród színe is változik. Kíváncsiak voltunk, hogy a szintézist követően a szerkezetben visszamaradó hibahelyek elkülöníthetők-e az elektródpotenciál változtatásával létrehozható Ni(III) centrumoktól. Amennyiben igen, akkor vizsgálni kívántuk, hogy ezek hatása hogyan nyilvánul meg a különböző elektrokémiai folyamatokban.

2. Kísérleti módszerek és eljárások

A TiO₂ elektródok készítéséhez fluorral adalékolt ón-oxid (FTO) réteggel bevont üveg hordozót használtunk. A TiO₂ nanorészecskéket porlasztva fújással vittük fel a 140 °C hőmérsékletre fűtött FTO elektródok felületére, 5 mg cm⁻³ koncentrációjú Aeroxide P25 TiO₂-ot tartalmazó etanolos szuszpenzióból. Az elektródokra felvitt anyag közel megegyező mennyiségét (~80 μg cm⁻²) azonos számú fújási ciklus alkalmazásával értük el. A pontos tömeget minden esetben egy Mettler Toledo XPE-26 típusú analitikai mikromérleggel ellenőriztük. Az elektródokat a fújás után csökemencében 400 °C hőmérsékleten 2 órán át hőkezeltük levegő, argon vagy hidrogén atmoszférában, ~100 cm³ perc⁻¹ áramlási sebesség mellett.

A CuI-ból 0,15 mol dm⁻³ koncentrációjú oldatot készítettünk, oldószerként acetonitrilt alkalmazva. Az indium-ón-oxid (ITO) réteggel bevont üveg hordozó felületére forgatva bevonással vittük fel a CuI vékonyrétegeket. Az 1000 rpm fordulatszám elérése után ezek felületére automata pipettával 50 μl részletet vittünk fel a CuI oldatból, majd az említett sebességgel további 1 percig forgattuk az elektródokat. Az elkészített rétegeket ezután 50 °C hőmérsékleten 5 percig szárítottuk, majd 150 °C-on 10 percig hőkezeltük. A felvitt CuI tömege ezzel a módszerrel ~30 μg cm⁻²-nek adódott.

A NiO rétegeket elektrokémiai úton, galvanosztatikus módszerrel választottuk le az ITO elektródok felületére. Ehhez 0,13 mol dm⁻³ nikkkel-szulfátot, 0,13 mol dm⁻³ nátrium-acetátot és 0,10 mol dm⁻³ nátrium-szulfátot tartalmazó vizes oldatot készítettünk, melyet a leválasztás során folyamatosan kevertettünk. A leválasztás 0,5 mA cm⁻² áramsűrűséggel történt, az egyenlő rétegvastagságot pedig ebben az esetben a töltéssűrűség 1 C cm⁻²-re történő állításával biztosítottuk. Ezzel a módszerrel nikkkel-oxid-hidroxid vált le az ITO elektród felületére, melyet ezután 300 °C hőmérsékleten 1 órán át hőkezeltünk. Ennek eredményeképpen jutottunk a kívánt NiO-hoz.

A három különböző atmoszférában hőkezelt TiO₂ kristályosságának vizsgálata érdekében röntgendiffraktometriás méréseket végeztünk. A röntgendiffraktogramokat egy Brucker D8 Advance műszerrel vettük fel a 2 Θ = 20-60° tartományban 0,25 ° perc⁻¹ pásztázási sebességgel Cu K α sugárzás alkalmazásával (λ = 1,5418 Å). A kristályos fázisok százalékos összetételének meghatározására Rietveld analízist végeztünk a GSAS-II szoftvercsomag segítségével.

Az előállított TiO₂ elektródok felületének kémiai összetételét röntgen fotoelektron spektroszkópiával (XPS) vizsgáltuk. A spektrumok felvételéhez egy SPECS műszert használtunk, mely egy PHOIBOS 150 MCD 9 félgömb-analizátorral volt felszerelve. Az analizátort FAT módba állítottuk, melynek középvezetékén áthaladó elektronok energiája 20 eV volt. A gerjesztés kettős anódos röntgenágyúval történt Al K_α sugárzást ($h\nu = 1486,6$ eV) alkalmazva 150 W teljesítménnyel. A nagyfelbontású spektrumoknál tíz pásztázás eredményét átlagoltuk. A spektrumok analízisét a CasaXPS szoftver segítségével végeztük.

A TiO₂-ok vegyértéksávjának pozícióját, annak betöltöttségét, illetve a kilépési munka értékét ultraibolya fotoelektron spektroszkópiával (UPS) határoztuk meg. Ezen mérésekhez He(I) gerjesztő forrást ($h\nu = 21,22$ eV), valamint a másodlagos elektronok gyorsítása érdekében 10 V külső feszültséget alkalmaztunk.

A TiO₂ minták mélyebben fekvő rétegeit Ar⁺ bombázást követően vizsgáltuk, melyet minden esetben 5 percig végeztünk 5 μA cm⁻² mintaárammal és 2 keV energiával.

Pásztázó elektronmikroszkópiával (SEM) tanulmányoztuk a hordozóra felvitt félvezetők morfológiáját. A SEM felvételeket egy Hitachi S4700 téremissziós elektronmikroszkóppal készítettük 10 kV gyorsítófeszültség alkalmazásával.

A félvezetők energiasáv-szerkezet diagramjának felépítését Kelvin probe mikroszkópiával végeztük egy KP Technology APS04 készülékkel.

Az elektrokémiai méréseket egy Biologic VMP-300 típusú potenciosztát-galvanosztát műszerrel végeztük háromelektrodos elrendezésben. Munkaelektrodként minden esetben az FTO vagy ITO hordozóra felvitt félvezető szerepelt, ellenelektrodként pedig egy platina lemezt használtunk. A vizes közegű méréseknél referenciaelektrodként egy Ag/AgCl/3 M NaCl, míg nemvizes közegben egy Ag szátra leválasztott AgCl elektródot alkalmaztunk. Minden áramot az elektródok geometriai felületére normáltunk. A TiO₂-dal és NiO-dal végrehajtott vizes közegű méréseknél 0,1 mol dm⁻³ koncentrációjú Na₂SO₄ vagy Na₂SO₃ szerepelt elektrolitként, míg a nemvizes méréseknél 1 mol dm⁻³-es LiClO₄ vagy Bu₄NClO₄, illetve azok tízszeresre hígított acetonitriles oldatában dolgoztunk. A CuI esetén 0,1 mol dm⁻³ koncentrációjú Bu₄NPF₆ diklórmetános oldatát használtuk. Ettől egyetlen esetben tértünk el, mégpedig a hosszútávú fotoelektrokémiai kísérlet során, melynél 0,1 mol dm⁻³ koncentrációjú NaNO₃ oldatot használtunk.

A fotoelektrokémiai méréseknél fényforrásként Hamamatsu L8251 típusú UV-lámpát vagy Newport LCS-100 típusú napfény szimulátort alkalmaztunk 100 mW cm⁻² intenzitással.

A UV-látható spektroelektrokémiai kísérleteket egy Agilent 8453 UV-látható diódasoros spektrofotométerrel végeztük a 300 és 1100 nm-es hullámhossztartományban.

Az in situ Raman spektroelektrokémiai méréseket egy Senterra II Compact Raman mikroszkóppal végeztük, 532 nm-es gerjesztő lézert alkalmazva 2,5 mW teljesítménnyel. A kísérleteket egy ECC-Opto-Std elektrokémiai cellában (EL-CELL GmbH) hajtottuk végre, mely zafír ablakkal volt ellátva. A Raman spektrumokat 100 s potenciosztatikus előkezelést követően vettük fel az alkalmazott potenciálon.

Az ultragyors tranzien spektroelektrokémiai méréseket Dr. Prashant Kamat (University of Notre Dame) csoportjával együttműködésben, egy Clark MXR-2010 lézerrendszerrel hajtottuk végre. Az adatok gyűjtése az Ultrafast Systems vállalat Helios szoftvercsomagjával történt.

Az elektrokémiai impedancia spektrumokat a 100 kHz és 0,1 Hz frekvenciatartományban különböző potenciálokon vettük fel, 10 mV RMS amplitúdójú szinuszos perturbáló jelet alkalmazva. Minden mérés előtt az adott potenciálon két perces előkezelést alkalmaztunk. A töltésátviteli ellenállások meghatározására a Nyquist-diagramokon megjelenő első félkört illesztettük egy egyszerű R(RC) körrel. Az impedanciaspektrumokból származtatni tudtuk a Mott-Schottky görbéket az adott frekvenciára vonatkozóan, melyből a különböző félvezetők simasáv potenciálját, illetve az eltérő atmoszférákban hőkezelt TiO₂-okban lévő donorok számát határoztuk meg.

3. Új tudományos eredmények tézisszerű bemutatása

A TiO₂-ban lévő hibahelyek hatása az optoelektronikai tulajdonságokra

T1. A fekete TiO₂ szerkezete egy sztöchiometrikus, de rendezetlen héjjal, valamint egy hibákkal teli kristályos maggal jellemezhető. A magban lévő Ti(III) hibahelyek jelenléte miatt a tiltott sáv szélessége csökken a fehér TiO₂-hoz viszonyítva.

A hőkezelési atmoszféra redukáló sajátságának növekedésével csökkent a tiltott sáv szélessége, azonban a felület kémiai összetételének változása nem volt detektálható, az XPS spektrumok minden esetben csakis Ti(IV) jelenlétét mutatták. A fekete TiO₂ nagy felbontású Ti2p csúcscsoportjában azonban a csúcspozíciók eltolódását figyeltük meg a nagyobb kötési energiák felé. Ez arra enged következtetni, hogy a felületi rétegben szerkezeti torzulások vannak jelen. Az UPS mérések ezt igazolták, és a vegyértéksáv kiterjedését mutatták, mely a tiltott sávon belül mérhető elektronsűrűségben nyilvánult meg. Ar⁺ bombázásos kísérletekkel sikerült bizonyítani, hogy a rendezetlen felületi réteg alatt Ti(III) hibahelyek is találhatóak és ezek felelősek a látható fény elnyeléséért, azaz magáért a színváltozásért.

T2. A TiO₂-ban lévő hibahelyek számának növekedésével csökken az elérhető maximális fotoáram, ugyanakkor a kettősréteg kapacitás és a katalitikus aktivitás növekedést mutat.

A hibahelyek számának növekedésével csökkenő tiltottsáv-szélesség alapján azt vártuk, hogy a legnagyobb fotoáram a fekete TiO₂ esetén lesz mérhető. Ennek éppen az ellenkezőjét tapasztaltuk, mely arra enged következtetni, hogy ugyan valóban lehetséges a gerjesztés kisebb energiájú fényvel, azonban az elektronok nagy része, áram generálása helyett, csapdázódik a tiltott sávon belüli energiaszinteken. A hibahelyek jelenléte a kapacitív sajátságok javulását okozta, mely a félvezetőn belüli töltéshordozók megnövekedett számával magyarázható. A katalitikus aktivitás szempontjából szintén előnyt jelentettek a hibahelyek, ami az ezeken lévő elektronok redukációs folyamatokban történő részvételének tulajdonítható.

T3. A fekete TiO₂-ban lévő hibahelyek passziválhatók kationok rétegbe történő interkalációjával, mely csak kis méretű kationok jelenlétében valósulhat meg. A passziválódás kétlépéses folyamat, melyek közül az egyik spontán is végbemegy, míg a másikhoz elektrokémiai hajtóerőre van szükség.

Tetrabutylammónium ionokat tartalmazó oldatban a fehér TiO_2 fotoárama több mint háromszor nagyobb, mint a feketéé ($3,4 \text{ mA cm}^{-2}$ vs. $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$). Amennyiben ugyanezen elektródokat lítium ionokat tartalmazó elektrolitba merítjük, akkor megfigyelhető, hogy a két elektród közötti fotoáram különbség már lényegesen kisebb ($3,4 \text{ mA cm}^{-2}$ vs. $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$). Ez annak köszönhető, hogy a felületi hibahelyek passziválódása már akkor is végbemegy, ha a fekete TiO_2 -ot lítium ionokat tartalmazó oldatba merítjük. Amennyiben a fotovoltammogram felvételét negatívabb ($-0,4 \text{ V}$ helyett $-1,0 \text{ V}$) potenciálról indítjuk, abban az esetben a fekete TiO_2 fotoárama megegyezik a fehérével. Ez a negatív potenciál hatására kiváltott, mélyebben fekvő Ti(III) hibahelyek passziválódásával magyarázható. Az első lépés spontán és irreverzibilis folyamat, mivel ez a rendezetlen külső héj újrendeződését vonja maga után. Ezzel szemben a második lépés megfordítható, amennyiben a nyitott áramköri potenciálnál pozitívabb potenciált kapcsolunk az elektródra. A hibahelyek megszűnésével ugyan az elérhető maximális fotoáram növekszik, azonban a kapacitív és katalitikus sajátságok romlanak.

T4. A hibahelyek elektronokkal történő betöltése megvalósítható a potenciál negatív irányú változtatásával, és ezen elektronok felelősek a fekete TiO_2 katalitikus aktivitásáért.

A sávellajlás jelensége miatt az elektronok csak a simasáv potenciálnál negatívabb értékeknél juthatnak a félvezető/elektrolit határfelületre. A mérések alapján azonban az oxigén redukciója ennél már jóval korábban megindulhat, különösen a fekete TiO_2 esetén. A spektroelektrokémiai vizsgálatok azt mutatták, hogy amint megindul az előbb említett folyamat, ezzel párhuzamosan egy abszorbancianövekedés is megfigyelhető. Az elnyelésváltozás maximuma azon hullámhossznál látható, mely megfelel a vegyértéksávból a hibahelyekre történő gerjesztés energiájával. Ezek alapján a potenciál segítségével elektronokkal feltöltött hibahelyek katalitikus aktivitást mutatnak a redukációs folyamatokban.

A CuI-ban jelenlévő hibahelyek hatása annak optoelektronikai sajátságaira

T5. A CuI-ban lévő, eredetileg lyukakat tartalmazó hibahelyek elektronokkal történő betöltése és kiürítése megvalósítható az elektródpotenciál változtatásával, mely mind a spektrális, mind pedig az elektromos sajátságokat befolyásolja.

A CuI vegyértéksávjának közelében akceptornívók, azaz lyukakat tartalmazó hibahelyek találhatóak. A réteg hőkezelését követően az abszorbciaspektrumon egy éles csúcs jelenik meg, ami a CuI-ban lévő excitonok fényelnyeléséhez köthető. Ezen csúcs nagysága az elektródpotenciál változtatásával reverzibilisen modulálható. A negatív potenciáltartományban az excitonok mennyisége, illetve ezzel párhuzamosan a hozzájuk kapcsolódó abszorbcia értéke megnő. Ennek magyarázata az eredetileg lyukakat tartalmazó hibahelyek elektronokkal történő lefedése, melynek eredményeképpen nagyobb valószínűséggel képződnek excitonok. Amennyiben kiürítjük a hibahelyeket a potenciál ellentétes, azaz pozitív irányú változtatásával, abban az esetben az elnyelés lecsökken. A betöltöttség változtatása az elektromos sajátságokban is megmutatkozik, mivel a hibahelyek lefedése csökkenti a szabad töltéshordozók számát, ami az ellenállás növekedését vonja maga után. Azt találtuk, hogy a tiltott sáv mélyebb részein fekvő hibahelyek felelősek az elektromos, míg a vegyértéksávhoz közelebb elhelyezkedő hibahelyek okozzák az optikai változásokat.

T6. A CuI fotoelektrokémiaailag stabilabb, mint a Cu₂O, annak ellenére, hogy fotokorróziójának termodinamikai hajtóereje lényegesen nagyobb. Ennek oka a korróziós termék eltérő kristályszerkezetében keresendő, mely a folyamatot kinetikailag gátoltá teszi.

A CuI esetén a sávpozíciók és a stabilitási potenciáltartomány alapján csak katódos (reduktív) fotokorrózióra van lehetőség. Ennek termodinamikai hajtóereje azonban jóval nagyobb (2,01 eV), mint a gyors fotokorróziójáról ismert Cu₂O-é (1,26 eV). Ezzel szemben a CuI fotoáramában nem tapasztaltunk csökkenést egy 8 órás fotoelektrolízis során sem. Ennek oka a korróziós folyamat kinetikájában keresendő, mely kristályszerkezeti megfontolásokra vezethető vissza. A réz lapcentrált köbös rácsszerkezettel rendelkezik, ami nagyon hasonló a Cu₂O köbös szerkezetével. Ehhez képest a tanulmányozott CuI wurtzit szerkezetű, melynek szimmetriája teljesen eltér az előzőekétől. Emiatt a Cu₂O instabilitása a katódos korróziós termékének (Cu) szerkezeti hasonlóságával magyarázható, míg a CuI esetén fellelhető szerkezeti különbség a fotokorróziót kinetikailag teszi gátoltá.

T7. A CuI excitonjainak élettartama csökken a hibahelyek betöltöttségének növekedésével, mivel a vegyértéksáv közelében lévő akceptornívók elektronokkal történő lefedésével a rekombináció sebessége megnő.

Amíg a CuI-ban lévő excitonok mennyisége egyre nagyobb az elektródpotenciál csökkenésével (fényelnyelésük nagyobb a negatív potenciáloknál), azok élettartama egyre kisebb. Amennyiben a töltéshordozók csapdázódhatnak a tiltott sávon belül elhelyezkedő energiaszinteken, a rekombináció sebessége mindig csökken. Ez azzal magyarázható, hogy az ezen nívókon keresztül megvalósuló folyamat lassabb, mint a töltéshordozók vegyérték- és vezetési sáv közötti közvetlen megszűnése. Az elektronok növekvő száma a hibahelyeken csökkenti, majd végül teljesen megszünteti a fény általi gerjesztés következtében létrejövő lyukak csapdázódásának lehetőségét. Ez az exciton-rekombináció sebességének növekedésében, és ezáltal azok élettartamának csökkenésében nyilvánul meg. Az élettartamok változása ugyan reverzibilis, azaz a tendencia megegyezik, ha az elektródpotenciált ellentétes irányban változtatjuk, de kismértékű hiszterézist mutat. Ennek oka a különböző potenciálokon történő előkezelés hatására bekövetkező töltésfelhalmozódás.

A NiO-ban lévő hibahelyek hatása az optoelektronikai tulajdonságokra

T8. A NiO-ban lévő hibahelyek töltéshordozókkal történő betöltése, illetve kiürítése elkülöníthető a felületi oxidációtól, a két különálló folyamat hatása pedig kimutatható elektrokémiai módszerekkel.

Az UV-látható spektroelettrokémiai mérések alapján nem különíthető el a hibahelyek töltéshordozókkal történő betöltése és a felületi Ni(II)/Ni(III) reakció hatása. Ennek magyarázata, hogy az említett töltésátviteli folyamat hatására bekövetkező színváltozás elfed minden más elnyelésbeli változást. Az elektromos sajátságok, illetve a különböző potenciálokon felvett Raman spektrumok alapján azonban a két folyamat elválasztható. Az elektródpotenciál növekedésével a Bode diagramon látható, nagy frekvenciáknál megjelenő fázisszög minimum fokozatos csökkenése, majd annak teljes eltűnése figyelhető meg. Ez a lyukakat tartalmazó hibahelyek kiürítésével, és az ennek hatására csökkenő töltésátviteli ellenállással magyarázható. Egy adott potenciálértéktől (-0,1 V) kezdődően egy másik fázisszög minimum is láthatóvá válik, mely jelzi a Ni(III) megjelenését a felületen. A Ni-O nyújtórezgésekhez kapcsolódó Raman csúcs intenzitásának növekedése szintén igazolta a két különálló folyamat meglétét. A potenciál

segítségével fokozatosan kiürülő hibahelyek egy kisebb, míg a Ni(III) megjelenése egy nagyobb meredekségű változást okozott az intenzitás növekedésében.

T9. Az elektródpotenciál változtatásával a NiO hibahelyein lévő elektronok száma szabályozható, mely a tiltott sávon belüli elektronsűrűség mérésével nyomon követhető.

A félvezetők különböző potenciálon történő előkezelése, majd ezt követően Kelvin probe mikroszkópiával történő vizsgálata lehetőséget biztosít a hibahelyeken lévő elektronok kimutatására. Ennek magyarázata, hogy az elektródpotenciállal változik a hibahelyek betöltöttsége, ami megjelenik a tiltott sávon belül mérhető elektronsűrűségben. A NiO esetén ennek alapján egy kellően negatív (-0,4 V) potenciálú előkezeléssel a vegyértéksáv közelében lévő, eredetileg lyukakat tartalmazó hibahelyek betölthetők elektronokkal, mellyel párhuzamosan a tiltott sávon belüli elektronsűrűség megnő. Amennyiben ezután az elektródot a vegyértéksáv pozíciójának megfelelő potenciálnál pozitívabb értéken tartjuk (0,6 V), az elektronok eltávolíthatók a hibahelyekről, melynek eredményeképpen a tiltott sávon belül elektronsűrűség nem mérhető.

4. Tudományos közlemények

Magyar Tudományos Művek Tára (MTMT) azonosító: 10070762

Az értekezéshez kapcsolódó tudományos közlemények:

Á. Balog, G. F. Samu, P. V. Kamat, C. Janáky: Optoelectronic properties of CuI photoelectrodes
The Journal of Physical Chemistry Letters, **2019**, 10, 259–264. **IF=6,710**

Á. Balog, C. Janáky: The effect of trap states on the optoelectronic properties of nanoporous nickel oxide

Journal of the Electrochemical Society, **2019**, 166, H3265–H3270. **IF=3,721**

G. F. Samu, R. A. Scheidt, **Á. Balog**, C. Janáky, P. V. Kamat: Tuning the excited state dynamics of CuI films with electrochemical bias

ACS Energy Letters, **2019**, 4, 702–708. **IF=19,003**

Á. Balog, G. F. Samu, S. Pető, C. Janáky, The mystery of black TiO₂: insights from combined surface science and in situ electrochemical methods

ACS Materials Au, elfogadva. (DOI: 10.1021/acsmaterialsau.1c00020)

ΣIF=29,434

Az értekezés témájához nem kapcsolódó nemzetközi tudományos folyóiratban megjelent közlemények:

A. M. Ismail, G. F. Samu, **Á. Balog**, E. Csapó, and C. Janáky, Composition dependent electrocatalytic behavior of Au–Sn bimetallic nanoparticles in carbon dioxide reduction

ACS Energy Letters, **2019**, 4, 48–53. **IF=19,003**

G. F. Samu, **Á. Balog**, F. De Angelis, D. Meggiolaro, P. V. Kamat and C. Janáky, Electrochemical hole injection selectively expels iodide from mixed halide perovskite films

Journal of the American Chemical Society, **2019**, 141, 10812–10820. **IF=14,612**

Á. Vass, B. Endrődi, G. F. Samu, **Á. Balog**, A. Kormányos, S. Cherevko, C. Janáky, Ni vs. Ir anode catalysts: challenges in zero-gap CO₂ electrolyzers

ACS Energy Letters, benyújtva.

ΣΣIF=63,049

Részvétel nemzetközi konferencián

Előadás első szerzőként:

Á. Balog, A. Kormányos, A. Berényi, C. Janáky: Rapid and selective detection of dopamine on molecularly imprinted polypyrrole/carbon nanotube polymer electrodes
8th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience, Szeged (Magyarország), 2018. október 7-10.

Á. Balog, G.F. Samu, C. Janáky: Optoelectronic properties of semiconductor photoelectrodes
American Chemical Society National Meeting & Exposition, Orlando (FL, USA), 2019. március 31 - április 4.

Társ szerzős előadás:

C. Janáky, G.F. Samu, **Á. Balog**: Optoelectronics, charge carrier dynamics, and photoelectrochemistry of metal halide photoelectrodes
American Chemical Society National Meeting & Exposition, Orlando (FL, USA), 2019. március 31 - április 4.

G.F. Samu, R.A. Scheidt, **Á. Balog**, C. Janáky, P.V. Kamat: Modulation of excited state dynamics in lead halide perovskite films with electrical bias
International Conference on Hybrid and Organic Photovoltaics, Róma (Olaszország), 2019. május 12-15.

G.F. Samu, **Á. Balog**, R.A. Scheidt, P.V. Kamat, C. Janáky: Modulation of excited state dynamics in semiconductor electrodes with electrical bias
235th ECS Meeting, Dallas (TX, USA), 2019. május 26-30.

Poszter prezentáció:

Á. Balog, A. Kormányos, C. Janáky: Selective and rapid detection of dopamine on molecularly imprinted polymer electrodes
The 69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Bologna (Olaszország), 2018. szeptember 2-7.

Á. Balog, G.F. Samu, C. Janáky: The effect of trap states on the optoelectronic properties of semiconductor photoelectrodes
International Workshop on Electrochemistry of Electroactive Materials, Borovets (Bulgária), 2019. június 16-21.

Részvétel hazai konferencián

Előadás első szerzőként:

Á. Balog, B. Endródi, Á. Szűcs: C₆₀ és szén nanocső kompozit filmek elektrokémiai vizsgálata
IV. Kárpát-medencei Szakkollégiumi Konferencia, Budapest, 2017. július 12-15.

Á. Balog, G.F. Samu, C. Janáky: Félvezető elektródok optoelektronikai tulajdonságainak tanulmányozása

XLII. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2019. október 28-30.

Á. Balog, G.F. Samu, C. Janáky: Félvezetőkben lévő hibahelyek tanulmányozása és azok hatása az elektrokémiai tulajdonságokra

„A nemzeti összetartozás jegyében” online konferencia, 2020. november 7.

Doktori fokozattal *nem rendelkező* társszerzők lemondó nyilatkozata

Á. Balog, G. F. Samu, S. Pető, C. Janáky, The mystery of black TiO₂: insights from combined surface science and in situ electrochemical methods
ACS Materials Au, elfogadva. (DOI: 10.1021/acsmaterialsau.1c00020)

Alulírott nyilatkozom, hogy a jelölt publikációkhoz kapcsolódó téziseit (T1-T4) ismerem, a tézisekben foglalt tudományos eredményeket tudományos fokozat megszerzéséhez nem használtam fel, s tudomásul veszem, hogy azokat ilyen célból a jövőben sem használhatom fel.

Szeged, 2021. augusztus 3.

.....

Pető Szabolcs