



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Vegyésmérnöki és Biomérnöki Kar

Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék

Horváth Klaudia

Biomérnök BSc; élelmiszerminősítő és élelmiszertechnológiai szakirány

Szilícium-karbid nanoklaszterek fotostabilitásának vizsgálata



TÉMAVEZETŐK:

Gali Ádám

Tudományos tanácsadó (MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont)

Egyetemi docens (BME, Atomfizika Tanszék)

Beke Dávid

Tudományos segédmunkatárs (MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont)

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Vegyésmérnöki és Biomérnöki Kar

TDK 2015

Köszönetnyilvánítás

Ezúton is szeretném megköszönni az MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet munkatársainak a lehetőséget, hogy bekapcsolódhattam munkájukba és elvégezhettem a dolgozatomhoz szükséges kutatómunkát, különösen témavezetőmnek, egyben a kutatócsoport vezetőjének, **Gali Ádámnak**, akihez mindig bizalommal fordulhattam mind szakmai, mind a dolgozatommal kapcsolatos kérdésekben.

Köszönettel tartozom **Beke Dávid** konzulensemnek, aki hasznos szakmai tanácsaival és állandó támogatásával alapvetően hozzájárult fejlődésemhez és feladataim sikeres teljesítéséhez.

Továbbá köszönöm **Székrenyes Zsoltnak** a spektroszkópiás mérések során nyújtott segítségét, valamint, hogy elkészítette a dolgozatomhoz szükséges AFM-felvételeket.

Tartalomjegyzék

1.	Bevezetés.....	7
2.	A SiC nanoszemcsék szerkezete, tulajdonságai	9
2.1.	A SiC, mint félvezető.....	9
2.2.	A tömbi SiC tulajdonságai	10
2.3.	A SiC nanoszemcsék tulajdonságai	11
2.4.	A SiC nanorészecskék előállítása	14
2.5.	A SiC nanokristályok felülete.....	17
2.6.	SiC kvantumpöttyök, mint potenciális biomarkerek	19
3.	A SiC fotokémiai tulajdonságai	21
3.1.	A fotokatalízis elméleti háttere	21
3.2.	A tömbi SiC fotokémiai jellemzői	22
3.3.	SiC nanostruktúrák fotokémiai jellemzése	24
3.3.1.	SiC nanocsövek fotokémiai tulajdonságai.....	24
3.3.2.	SiC nanokristályok fotokémiai tulajdonságai.....	26
3.4.	Különböző nanostruktúrák fényindukált aggregációja	30
3.4.1.	Kolloid rendszerek stabilitása.....	30
3.4.2.	Fotoindukált aggregáció kolloid rendszerekben.....	33
4.	A használt analitikai módszerek.....	35
4.1.	UV-látható abszorpciós spektroszkópia.....	35
4.2.	Fotolumineszcencia spektroszkópia	37
4.3.	Infravörös spektroszkópia.....	39
4.4.	Atomerő mikroszkópia	42
5.	Mérési eredmények	44
5.1.	Az emissziós spektrum változása	44
5.2.	Az UV-látható abszorpciós spektrum változása	45

5.3.	Az infravörös spektrum változása	46
5.4.	Szemcseméret növekedés	47
6.	Eredmények értékelése	49
6.1.	A fotolumineszcencia és az aggregáció kapcsolata	49
6.2.	Az abszorbanciacsökkenés és az aggregációs folyamat kapcsolata	53
6.3.	Az infravörös és az UV-látható abszorpciós spektrum változása közti lehetséges összefüggések	54
6.4.	Az aggregációs folyamat és a felületi karboxilcsoportok koncentrációsökkenésének kapcsolata	56
6.5.	Összegzés.....	57
7.	Kitekintés	60
	Irodalomjegyzék	63

1. Bevezetés

A szilícium-karbid (SiC) egy stabil, kémiaailag inert, széles tiltott sávú indirekt félvezető, amelyre jellemző a hőrezisztencia, illetve a nagy keménység is. Szokatlan tulajdonságainak köszönhetően felfedezésekor az anyagot egyesek hibásan elemnek vélték. A tömbi anyag biokompatibilitása már jól ismert, az orvostudomány használja például fogtömés és csontimplantátum gyártásra. A szilícium-karbid nanoméretű kristályaira szintén jellemző a biokompatibilitás és emellett kiváló lumineszcens tulajdonságokkal is rendelkeznek, ezért a SiC alapú festékpróbák fontos szerepet kaphatnak a biológiai képalkotásban.

A szakirodalom szerint a SiC kolloid rendszer rendkívül stabil, ráadásul stabilitását a felületén található különböző funkciós csoportok okozzák, így nincs szükség például stabilitásnövelő szerves molekulák felülethez kapcsolására. Azonban az anyag biológiai felhasználása előtt fontos megismernünk a rendszer fotostabilitási jellemzőit. A SiC kolloid fotostabilitásának vizsgálatával eddig kevesen foglalkoztak, így méréseim során fő célom a rendszer fotostabilitási jellemzőinek feltárása volt. A SiC kolloid szakirodalomban leírt rendkívüli stabilitása alapján elvártakkal szemben besugárzás hatására végbemenő, a rendszer optikai és fotokémiai tulajdonságainak megváltozásában megnyilvánuló komplex folyamatot tártam fel, melyet eddig még nem írtak le. A rendszer tulajdonságainak UV-fénnyel való besugárzás hatására történő módosulását különböző analitikai módszerekkel: fotoemissziós, infravörös és UV-látható abszorpciós spektroszkópiával, illetve atomerő mikroszkópiával vizsgáltam. Méréseim megmutatták, hogy az egyedi SiC nanokristályok megvilágítás hatására rendeződnek, aggregálódnak, és a gerjesztés megszüntetése után a rendezettség csökken. Ezen kívül a kolloid optikai tulajdonságainak változása is megfigyelhető volt. Az emissziós spektrumon egy újonnan megjelenő jelet figyeltem meg, amely összefüggésbe hozható az aggregációs folyamattal. A részecskék aggregációja továbbá a nanokristályok fotokémiai tulajdonságait is megváltoztatta, ami a felület dekarboxileződéséhez, azon keresztül pedig az infravörös és az UV-látható abszorpciós spektrum megváltozásához vezetett.

Munkámat az MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont Szilárdtestfizikai és Optikai Intézetben végeztem Gali Ádám kutatócsoportjában, Beke Dávid irányítása mellett. A csoport évek óta foglalkozik a SiC nanokristályok optikai tulajdonságainak vizsgálatával, illetve a nanokristályok tulajdonságainak módosításával, különös tekintettel az anyag

lumineszcenciájára. A kutatómunkába 2014 októberében kapcsolódtam be és a dolgozatom alapjául szolgáló kísérletek nagy részét 2015 júliusáig végeztem el, átlagosan heti másfél napot a kutatásra fordítva. Ezt követően egyéb, az eredmények értékeléséhez szükséges kiegészítő kísérletek elvégzése mellett már elsősorban a dolgozatírásra koncentráltam.

Dolgozatom elején, a következő két fejezetben ismertetem a SiC-ra vonatkozó eddigi kutatási eredményeket, elsősorban az optikai és fotokémiai tulajdonságaira koncentrálva, ezek ismerete ugyanis elengedhetetlen ahhoz, hogy kísérleti eredményeimből bizonyos következtetéseket levonhassak. A negyedik fejezetben röviden bemutatom a használt mérési módszerek elvét, valamint a pontos mérési elrendezéseket és a mérések menetét. Az ezt követő fejezetek a munkám során elvégzett kísérletek eredményeit, és a szakirodalom alapján azokból levonható következtetéseket tartalmazzák. Az utolsó fejezetben kitérek a továbbiakban elvégezni kívánt kísérletekre és a munkám során felmerült újabb, még megválaszolásra váró kérdésekre, valamint az eredmények hasznosíthatóságára.

2. A SiC nanoszemcsék szerkezete, tulajdonságai

2.1. A SiC, mint félvezető

A SiC egy széles tiltott sávú indirekt félvezető. A félvezetők olyan kristályos szilárd anyagok, melyeknek fajlagos elektromos vezetése nagyobb, mint a szigetelőké, és kisebb, mint a vezetőké, vagyis közönséges hőmérsékleten 10^{-9} és $10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ közé esik. Ezen tulajdonságukat a sávmodell értelmében az okozza, hogy tiltott sávjuk szélessége viszonylag kicsi; csak a legelterjedtebb félvezetőket véve ez az érték germániumra pl. 0,72 eV, gyémántra 6-7 eV, szilíciumra pedig 1,1 eV.

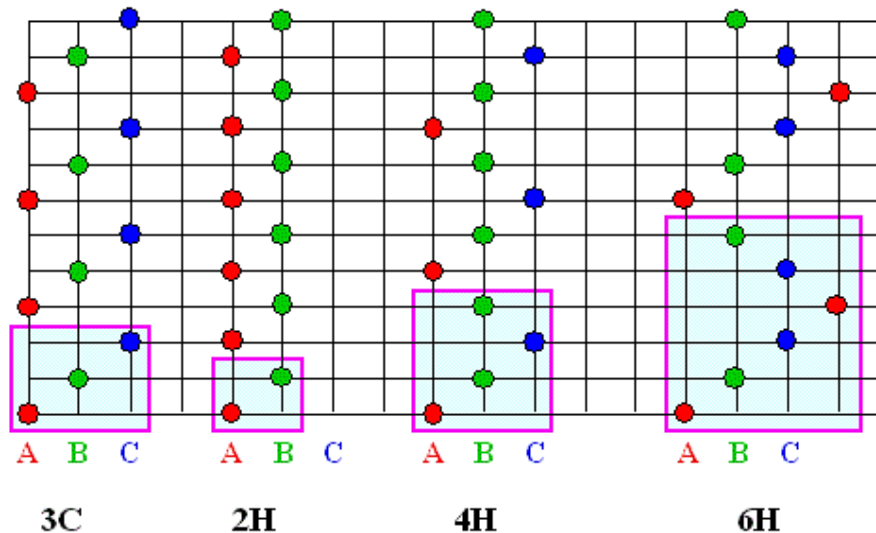
A szilícium-karbid egyike a legkorábban felfedezett félvezetőknek. Különböző adalékolással n-típusú, vagyis elektronvezető (n-SiC), illetve p-típusú, azaz lyukvezető (p-SiC) félvezető is készíthető belőle: n-típusú félvezetőt kapunk pl. nitrogén vagy foszfor donor hozzáadásával és p-típusút, ha a szennyező atom pl. alumínium, bór, gallium vagy berillium [1]. Többek között nagy elektrontelítési sebességének, széles tiltott sávjának és kiváló hővezető képességének köszönhetően széleskörűen alkalmazzák a mikroelektronikában és az optikai elektronikában. Rendkívül jó alapanyaga például a különböző nagyfeszültségű, magas hőmérsékletű és nagy teljesítményű berendezések, készülékek gyártásának [2]. A 2.1. táblázat magában foglalja néhány fontosabb félvezető tulajdonságait. Az adatok – különösen a hővezetésre, a tiltott sáv szélességére és a letörési feszültségre vonatkozóak – jól alátámasztják a SiC kiváló felhasználhatóságát az előzőekben említett területeken [3].

	Si	GaAs	GaP	3C SiC (6H SiC)	Gyémánt	GaN
Tiltott sáv 300 K-en (eV)	1,1	1,4	2,3	2,2 (2,9)	5,5	3,39
Maximális üzemeltetési hőmérséklet (K)	600?	760?	1250?	1200 (1580)	1400	-
Olvadáspont (K)	1690	1510	1740	2100 felett	fázisváltás	-
Fizikai stabilitás	Jó	Közepes	Közepes	Kiváló	Nagyon jó	Jó
Elektron mobilitás (cm ² /Vs)	1400	8500	350	1000 (600)	2200	900
Lyuk mobilitás (cm ² /Vs)	600	400	100	40	1600	150?
Letörési feszültség (10 ⁶ V/cm)	0,3	0,4	-	4	10	5?
Hővezetés (W/cm)	1,5	0,5	0,8	5	20	1,3
Dielektromos állandó	11,8	12,8	11,1	9,7	5,5	9

2.1. táblázat: Néhány fontosabb félvezető tulajdonságai

2.2. A tömbi SiC tulajdonságai

A SiC atomrácsos szerkezetű szervesetlen vegyület, melyet szén- és szilíciumatomok alkotnak olyan módon, hogy kovalens kötésekkel tetraédres alapegységet hoznak létre. A szabályos kristályban egy szénatomhoz négy szilíciumatom, illetve egy szilíciumatomhoz négy szénatom kapcsolódik. Ez volt az első olyan vegyület, melynek térszerkezeténél felfedezték a polimorfizmus jelenségét [4]. Közelítőleg 200 különböző politípusa ismert, melyek szimmetriájukat tekintve lehetnek köbök (C), hexagonálisak (H) vagy romboéderek (R). A legfontosabbak a 3C, 2H, 4H, és 6H politípusok, melyeknek szemantikus rajza a 2.1. ábrán látható. Az egyes politípusok jelölésében található szám a Ramsdell-féle jelölés értelmében az elemi cellában lévő Si-C kettősrétegek számával egyezik meg. A polimorfizmus jelensége jelentős hatással lehet a fizikai és kémiai tulajdonságokra, így például a különböző politípusokat eltérő hővezetés, olvadáspont, különböző szélességű tiltott sáv, stb. jellemezheti. Azonban például a Si-C kötéstávolságok és a SiC sűrűsége minden politípus esetén azonos [5]–[7].



2.1. ábra: A legfontosabb SiC politípusok szerkezetének vázlata. Az A, B és C betűjelek az egyes kettősrétegeket, a bekeretezett részek az elemi cellákat jelölik.

Fizikai megjelenését tekintve a szilícium-karbid szobahőmérsékleten kristályos szilárd anyag, színe a zöldeskéktől a feketéig sokféle árnyalatot felvehet, bár a tiszta vegyület szintelen. Rendkívül nagy keménységű, keménysége a gyémántéval vetekszik. A SiC Mohs keménysége 9,5 (gyémántra nézve ez az érték 10), sűrűsége pedig $3,217 \text{ g/cm}^3$. Olvadáspontja nem definiálható, $2700 \text{ }^\circ\text{C}$ körüli hőmérsékleten ugyanis elemeire bomlik és szublimál. Kémiaailag is igen ellenálló; vízben, savakban és lúgokban nem oldódik [8].

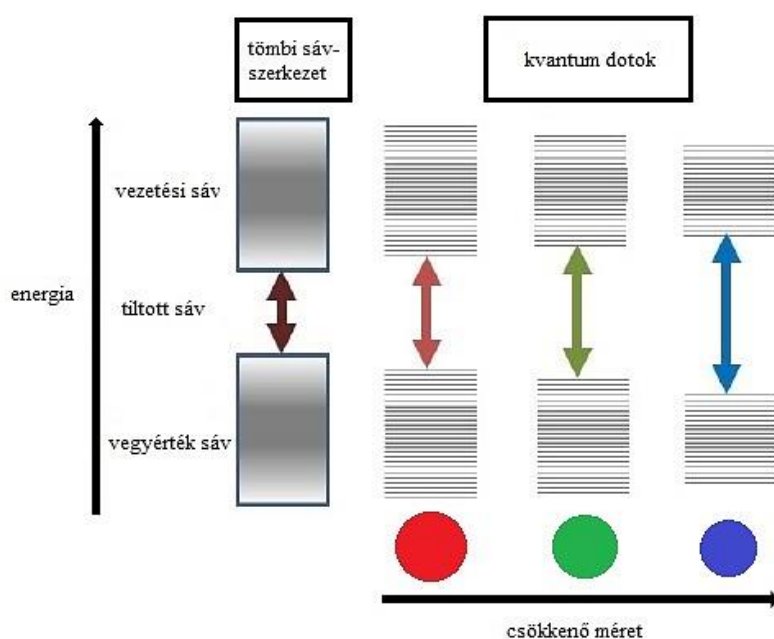
2.3. A SiC nanoszemcsék tulajdonságai

Az előző fejezetben bemutattam a tömbi szilícium-karbid tulajdonságait, munkám során azonban SiC nanoszemcsék, más néven kvantumpöttyök (angolul quantum dot-QD) viselkedését vizsgáltam, ezért a továbbiakban a SiC QD-okat jellemezném. Mivel az általunk használt előállítási módszerrel 3C-SiC nanorészecskék keletkeznek, ezért a továbbiakban ezekből álló kolloid rendszerek lumineszcenciájáról lesz szó.

A kvantumpöttyök olyan félvezető anyagból készült nanokristályok, amelyek elég kis méretűek ahhoz, hogy kvantummechanikai tulajdonságokat mutassanak. A kísérleti eredmények értelmében ez kb. 1-10 nm-t jelent. Optikai és elektromos tulajdonságaik a tömbi anyagra és a diszkrét molekulákra jellemzőek közé tehetők és szorosan összefüggnek a szemcse méretével és alakjával. Felhasználásuk szerteágazó: alkalmazzák tranzisztorok, napelemek, LED-ek, illetve dióda lézerek gyártásához, emellett bizonyos kvantumpöttyök

egyre nagyobb figyelmet kapnak az orvostudományban, például a biológiai képalkotás területén.

A kvantumpöttyök optikai tulajdonságainak méretfüggését az úgynevezett kvantumbezártság (angolul quantum confinement-QC) jelensége okozza, amely akkor lép fel, ha a nanokristály mérete összemérhető az elektronok koherenciahosszával. A kvantumbezártság abban nyilvánul meg, hogy a nanoszemcsék kolloid oldatának fotolumineszcenciája (photoluminescence-PL) erős összefüggést mutat a rendszerben jelen lévő részecskék méretével. A jelenség azzal magyarázható, hogy a tiltott sáv szélessége a részecskeméret csökkenésével nő és egyre közelebb kerül az elemi részecske (atom vagy molekula) HOMO-LUMO pályáinak különbségéhez (2.2. ábra) [9]. Ebből adódóan, ha csökken a szemcsék mérete, akkor nagyobb energiával gerjeszthetők, ezáltal nagyobb energiájú foton kibocsátására képesek, vagyis alacsonyabb hullámhosszon emittálnak.



2.2. ábra: A kvantumbezártság jelenség magyarázata

A kutatócsoportunk által előállított 3C-SiC nanokristályok közelítőleg 1-6 nm méretűek és kiváló lumineszcens tulajdonsággal rendelkeznek. Az oldatok emissziójának maximuma a használt oldószertől függően 410-450 nm-es hullámhosszon mutatkozik, 320-330 nm-es gerjesztés mellett. A gerjesztő hullámhossz növelésének hatására folyamatos vörös eltolódás, továbbá a félértékszélesség csökkenése figyelhető meg [10].

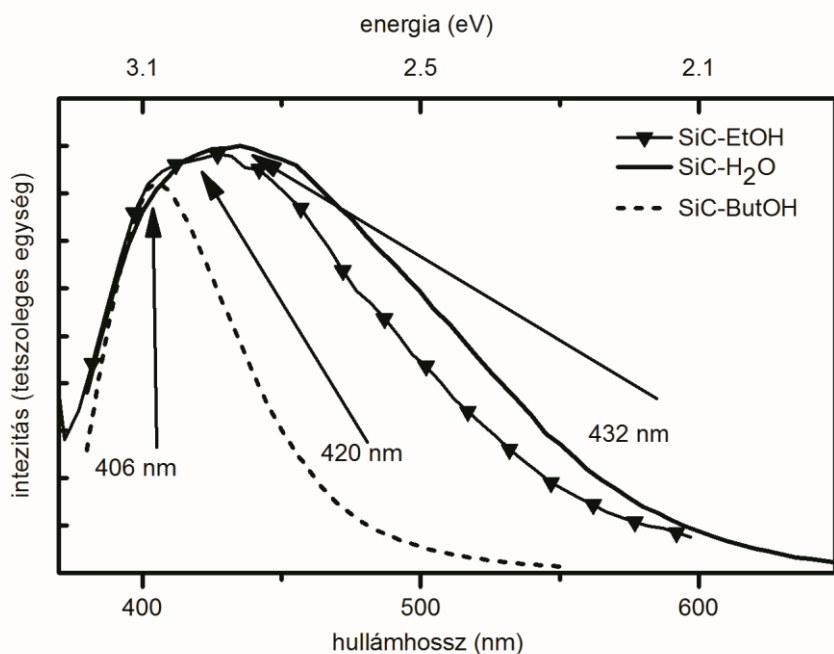
A PL spektrum ezen jellemzőit korábban a kvantumbezártság jelenségével magyarázták [11], figyelembe véve, hogy a részecskék méreteloszlása a rendszerben minden

esetben Gauss-eloszlású. A vörös eltolódás oka, hogy a kvantumbezártság következtében az egyre kisebb energiájú fotonok csak az egyre nagyobb, és ebből következően kisebb tiltott sávval rendelkező szemcséket képesek gerjeszteni, ennek eredményeképpen pedig a kibocsátott fotonok is egyre kisebb energiájúak lesznek, amelyek nagyobb hullámhosszúságú, vagyis a vörös irányba eltolódott fénykibocsátást eredményeznek. Ugyanebből az elméletből kiindulva a gerjesztés, illetve az emisszió maximumát gyakorlatilag a rendszerben legnagyobb valószínűséggel előforduló méretű részecskék tiltott sávjának szélessége határozza meg. A félértékszélesség csökkenése szintén visszavezethető az előbbi levezetésre [11], [12].

Az eddig leírtakkal szemben kutatócsoportunk legújabb eredményei azonban azt mutatják, hogy a SiC nanokristályok kolloid oldatának emissziós spektruma függ ugyan a nanokristályok méretétől, de ennek legfőbb oka nem a kvantumbezártság, hanem átmenet a tömbi jellegű SiC és a molekuláris klaszter között. A kísérletek során csoportunk elválasztotta egymástól az 1-4 nm-es és a 4 nm-nél nagyobb méretű kristályokat. Előbbi esetben az emisszió maximumát 450 nm-nél mérték, függetlenül a gerjesztő fény hullámhosszától. A 4 nm-nél nagyobb részecskék esetében azonban az emissziós maximum 530 nm-nél jelentkezett. Az 530 nm hullámhosszú fény fotonjának energiája (2,39 eV) közel megegyezik a 3C-SiC tiltott sávjának energiájával (2,35 eV), korábbi elméleti számítások eredményei pedig arra utalnak, hogy a 4 nm-es SiC kristályok tiltott sávjának szélessége már a tömbi anyagéval megegyező. Csoportunk eredményei alapján a SiC kolloid fotolumineszcencia spektruma egyszerű és hatékony eszköze lehet a rendszerben jelenlévő aggregátumok kimutatásának [13].

A 3C-SiC kolloid oldatok fotolumineszcenciája a használt oldószerrel sem független, azonban a rendszer tulajdonságainak oldószerfüggése még erősen kutatott terület, ugyanis a kutatási eredmények nem egységesek. Az egyes kutatócsoportok különböző effektusokat írtak le és eltérő módon magyarázták megfigyeléseiket. Az egyik elfogadott elmélet szerint az oldószer a részecskék passziválódását okozhatja, vagyis gátolhatja a szabad töltéshordozók (elektronok és lyukak) létrejöttét, amelyek felelősek a fotolumineszcencia és a kvantumbezártság jelenségéért [14]. Zakharko és munkatársai az oldószer polaritásának csökkenésével a fotolumineszcencia spektrum vörös eltolódását tapasztalták. A jelenséget a távoltereknek a nanokristályok tiltott sávjának energiaállapotára gyakorolt leárnýékoló hatásával magyarázták [15]. Kutatócsoportunk ezzel szemben az emissziós spektrum kék eltolódását figyelte meg az oldószer polaritásának csökkenése mellett (2.3. ábra). A kapott

eredményt jól magyarázza a jól ismert szolvatokromizmus jelensége [10]. További, a 3C-SiC kolloid oldat optikai tulajdonságait befolyásoló tényező a szemcsék felülete, erről azonban egy későbbi fejezetben szeretnék bővebben beszélni.



2.3. ábra: A SiC kolloid fotolumineszcencia spektrumának változása az oldószer polaritásától függően csoportunk eredményei alapján [10]

2.4. A SiC nanorészecskék előállítása

A nanokristályok előállításának módja nagymértékben befolyásolja a keletkező részecskék méretét, szerkezetét, illetve felszínét, melynek eredményeképpen a használt módszer a szemcsék (pl. optikai) tulajdonságaira is kihatással van. Végző soron pedig elmondható, hogy mindezek miatt az alkalmazott eljárás hatással van a kész nanorészecskék felhasználhatóságára. Az irodalomban sokféle különböző procedúrát leírtak már, én a teljesség igénye nélkül a legelterjedtebbeket – a lézer ablációt, a kémiai gőzfázisú leválasztást (chemical vapor deposition-CVD), az elektrokémiai, illetve a rozsdamarásokat – ismertetem a továbbiakban.

Az impulzusos lézer ablációs eljárás során nagy teljesítményű lézert fókuszálnak a szilárd céltestre, mely eközben egy reaktív folyadékba (vízbe, etanolba, stb.) merül. Ha a lézernyaláb megfelelő mennyiségű energiát közöl a szilárd anyaggal, a szilárd-folyadék fázishatáron létrejön egy nagyon magas hőmérsékletű (kb. 6000 K) és nagynyomású (kb. 1 GPa) plazma réteg, amely aztán azonnal lehül egyrészt adiabatikus tágulása, másrészt

a környező közeggel való kölcsönhatása révén. Ezáltal olyan nagy tisztaságú nanostruktúrák jönnek létre, melyek egyaránt tartalmazzák a szilárd anyag és az azt körülvevő folyadék atomjait [16]. Olyan széles tiltott sávval rendelkező félvezetők esetén, mint amilyen a SiC, nagy keménységüknek és magas olvadáspontjuknak köszönhetően a lézeres marás során, megfelelő hullámhosszúságú lézer használata mellett a szerkezeti károsodás korlátozott. Emiatt a módszer esetükben jól alkalmazható [17]. A lézeres ablációval szintetizált SiC nanoszemcsék zéta potenciálja magasabb, mint az elektrokémiai marással előállítottaké, ezen kívül infravörös spektrumuk azt mutatja, hogy felületük negatívan töltött az ott található karboxilcsoportoknak megfelelően. Mindkét tulajdonság elősegíti a részecskék kolloid oldatának hosszútávú stabilitását. Az eljárás hátránya, hogy előfordulhat a SiC térszerkezetének részleges megváltozása, pl. köbös tömbi anyagból kiindulva a termék tartalmazhat hexagonális szerkezetű nanokristályokat [18].

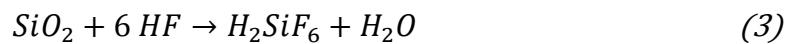
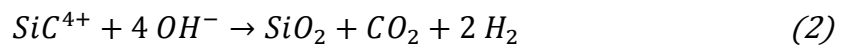
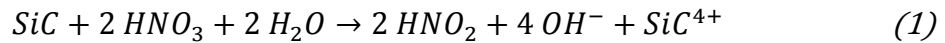
A CVD széleskörűen elterjedt technológia különböző anyagok előállítására. Legegyszerűbb kivitelezése során prekursor gázt vagy gázokat áramoltatnak át egy reaktoron, mely tartalmazza azt a hevített testet, amelynek felületére az aktuális anyagot „növeszteni” szeretnénk. Kémiai reakciók eredményeképpen a felületen az előállítandó anyag lerakódása tapasztalható [19]. Nanoméretű SiC kristályok előállítására az irodalom két elterjedt változatot említ. Az egyik során tetrametilszilánt (TMS) alkalmaznak prekursorként, és a műveletet forró falú reaktorban, csökkentett nyomáson végzik. Az előállított kvantumpöttyök amorf SiC mátrixba ágyazva keletkeznek és 3-10 nm-es nagyságúak [20]. A másik módszer esetében CO₂-lézerrel biztosítják a reakció lejátszódásához szükséges energiát, prekursorként pedig szilánt és acetilént használnak. Utóbbi eljárás során kisebb, kb. 2,5 nm-es kvantumpöttyök keletkeznek [21].

Az eddig ismertetett módszerek hátránya, hogy annak ellenére, hogy igen költségesek, nem kifejezetten hatékonyak, ugyanis egyszerre csak kevés anyag állítható elő velük és a termék, vagyis a SiC nanokristályok túl széles mérettartományba esnek. Ezeknél sokkal elterjedtebbek a kémiai marásos módszerek, melynek során a tömbi anyagot savval kezelik, ezáltal nanopórusos SiC-ot előállítva. A porózus SiC-ból ultrahangos kezeléssel vagy őrléssel juthatunk nanoklaszterekhez. Az ide tartozó módszerek további két nagy csoportba sorolhatóak: léteznek elektrokémiai marások és ún. rozsdamarások.

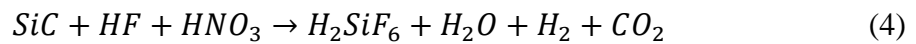
SiC nanokristályos kolloidok előállítására első alkalommal az elektrokémiai marás módszerét használták, mely nagyban hasonlít a Si-nál alkalmazott eljáráshoz [22]. Első lépésben egy vékony, sík felületű SiC szeletet hidrogén-fluorid (HF) és etanol elegyében

mártnak, és a szeletet anódként kötik a rendszerbe, ahol az ellenelektrod szerepét platinalemez vagy -fólia tölti be. Az elektrodokon nagy áramot folynak át, melynek hatására a SiC szeleten pórusos réteg keletkezik, melynek töredeztetésével előállíthatóak a nanokristályok [12]. A módszer nagy előnye, hogy alkalmazásával igen kisméretű nanokristályok állíthatók elő, hátránya azonban, hogy az így létrehozott nanoklaszterek méreteloszlása nagy, illetve, hogy a megfelelően vékony és sima felületű SiC szelet előállítása meglehetősen bonyolult és költséges.

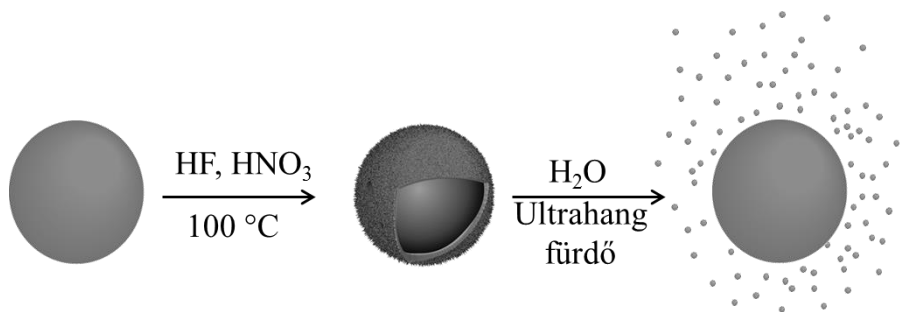
A munkám során használt 3C-SiC nanokristályokat rozsdamarással állítjuk elő [10], [23]. Az első lépésben mikrokristályos SiC-ot maratunk 50 %-os HF és 68 %-os salétromsav (HNO₃) 3:1 arányú elegyével. Ennek hatására az elektrokémiai maráshoz hasonlóan pórusos réteg jön létre a mikroszemcsék felületén. A marás során végbemenő reakció feltételezett mechanizmusa a következő:



Ebből következően a bruttó egyenlet:



A marás befejeztével a mintát a savtól megtisztítjuk, 150 °C-on szárítjuk, végül desztillált vízzel mossuk és szárítjuk. A következő lépésben a marással kapott pórusos felszínű SiC-ot vizes, vagy egyéb, az aktuális kísérlet céljától függő oldószeres közegben ultrahangos fürdőn rázzuk 40 percig. Ennek során a pórusos felület kvantumpöttyökké töredezik és diszpergál az oldószerben (2.4. ábra). A visszamaradó nagyobb szemcséket centrifugálással választjuk el a számunkra fontos nanokristályoktól. Ezeket a felülúszó rész tartalmazza [24].



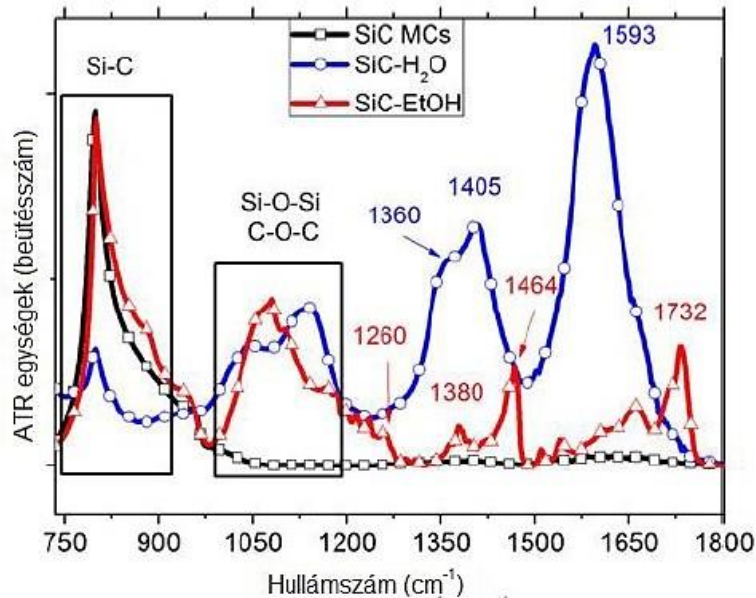
2.4. ábra: A SiC kvantumpöttyök előállításának folyamata rozsdamarással

A rozsdamarásos módszer előnye, hogy a nedves kémiai marás során a pórusos anyagban kisebb átmérőjű szilárd részek keletkeznek, mint az elektrokémiai marás esetében, és nem igényel speciális berendezéseket, valamint költséges kiindulási anyagokat.

2.5. A SiC nanokristályok felülete

Kutatómunkánk szempontjából kiemelt jelentősége van az általunk vizsgált SiC kvantumpöttyök felületének. Egyrészt a különböző felületi csoportok minősége és mennyisége befolyásolhatja a részecskék lumineszcens tulajdonságát. Másrészt a csoport hosszabb távú tervei közt szerepel a SiC nanokristályok különböző biomolekulákhoz való kapcsolása kovalens kötéssel és ezáltal kiváló lumineszcens tulajdonságait kihasználva biomarkerként alkalmazni. Továbbá a biológiai alkalmazhatósághoz szükség lehet a részecskék felületmódosítására. Ezen feladatok megoldásához elengedhetetlen a szemcsék felületének minél részletesebb megismerése.

Ideális esetben a SiC kvantumpöttyök felületén a szabad vegyértékeken kizárólag hidrogénatomok helyezkednének el. Azonban az előállítás közben, vagy azt követően a levegőn, illetve a diszperziós közegben a felület könnyen oxidálódik és így különböző funkciós csoportok jönnek létre rajta. Ezek felderítésére, jelenlétüknek és mennyiségüknek mérésére a legalkalmasabb módszer az infravörös spektroszkópia. A 2.5. ábrán a mikrokristályos SiC, illetve a SiC kvantumpöttyök vizes és etanolos szuszpenziójának infravörös spektruma látható.



2.5. ábra: A SiC mikrokristályok (fekete), illetve kvantumpöttyök vizes (kék) és etanolos (piros) szuszpenziójának infravörös spektruma [10]

800 cm^{-1} -nél a Si-C kötés rezgésének megfelelő csúcs található. A fenti ábrán jól látszik, hogy a mikrokristályos karbid esetében csak ez mérhető. Ennek oka a mikrokristályos karbidnak a kvantumpöttyöknél jóval kisebb fajlagos felülete. A másik két minta esetében azonban különböző kötéseknek megfelelő csúcsok sokasága látható. Az 1000 és 1200 cm^{-1} közötti területen a Si-O-Si, illetve C-O-C rezgések jeleit várjuk, valamint az etanolos mintánál ezek átlapolhatnak az oldószer C-O kötéseinek nyújtási rezgéseire tartozó jelekkel. 1260 és 1750 cm^{-1} környékén a karboxilcsoport (COO^-) szimmetrikus és aszimmetrikus nyújtási rezgéseinek jeleit várjuk. Az 1350 és 1400 cm^{-1} közötti régióban lévő jelek a CH rezgéseknek feleltethetőek meg. Az etanolos mintában ezek átlapolódhatnak az oldószerre jellemző CH rezgésekhez tartozó csúcsokkal. Az 1595 cm^{-1} -nél látható csúcsot oldószer (víz) maradványnak tulajdonítják, de ebben a tartományban várható a karbonilrezgés is [10].

Elméleti számítások alapján elmondható, hogy az „ideális”, vagyis a szabad vegyértékein kizárólag hidrogénatomokat tartalmazó SiC QD az UV tartományban lumineszkál. Ebből következik a feltételezés, hogy a látható tartománybeli fotolumineszcenciát az egyéb, felületen található funkciós csoportok okozzák. Ezen csoportok jelenlétének a SiC nanokristályok optikai tulajdonságaira gyakorolt hatását a sűrűségfüggvény elmélet alapján Gali Ádám elméleti csoportja számításokkal igazolta. Ennek során 0,9-1,4 nm nagyságú nanoszemcsék abszorpcióját vizsgálták a felületi funkciós

csoportok minőségének és mennyiségének függvényében és összehasonlították eredményeiket az „ideális” szemcsével. Az eredmények azt mutatták, hogy a Si-OH kötés nincs hatással a szemcsék optikai tulajdonságaira, a Si-O-Si és C-O-C hidak pedig csak kis mértékben befolyásolják azt, a gerjesztési energia csökkentése által. A C-OH kötés szintén kisebb energia átmenetet okoz, vagyis a csoportok számától függő mértékű vörös eltolódást. A legnagyobb befolyásoló hatást a szén- és szilíciumatomokhoz kettős kötéssel kapcsolódó oxigénatomot tartalmazó csoportok fejtik ki a SiC nanorészecskék fotolumineszcenciájára, ugyanis az ezek kötő és lazító pályái közti átmenetek a látható hullámhossztartományban jelentkeznek [25].

2.6. SiC kvantumpöttyök, mint potenciális biomarkerek

Csoportunk távlati célja, hogy a SiC nanokristályok a biológiai képkalkotás során felhasználhatóak legyenek *in-vivo* és *in-vitro* körülmények között. Bár a kutatások jelentős része alapkutatási fázisban van, minden esetben vizsgáljuk azok biológiai aspektusát is. Az általam végzett vizsgálatok is ebben a szellemben indultak meg, ezért az alábbiakban röviden ismertetem a biológiai képkalkotás, azon belül is a fluoreszcens képkalkotás során használt festékpróbák általános tulajdonságait, és a velük szemben támasztott igényeket.

A lumineszcens festékpróbák, azaz kontrasztanyagok biomarkerként való felhasználása nem újkeletű gondolat. Elsőként lumineszcens szerves molekulákat, pl. kinint használtak erre a célra. Alkalmazásuk során azonban több hátrányos tulajdonságukra is fény derült. Egyrészt ezek a molekulák hamar elveszítik lumineszcens tulajdonságukat, így hosszabb megvilágítási időt igénylő vizsgálatokban nem alkalmazhatóak, másrészt nem kifejezetten stabilak a környezeti változásokkal (pl. pH-, hőmérséklet-, és koncentrációváltozással) szemben. Harmadrészt pedig, mivel ezekre az anyagokra általában jellemző, hogy kis energiatartományban gerjeszthetőek, ugyanakkor széles tartományban emittálnak, több festék együttes alkalmazása meglehetősen kivitelezhetetlen feladat.

Új alternatívaként jelent meg a szerves kontrasztanyagok helyett a szervesetlen félvezető kvantumpöttyök (pl. kadmium-szelenid, indium-arzenid) használata. Ezekkel kiküszöbölhetővé váltak a szerves molekulák esetében fennálló hátrányok, azonban újabb problémák kerültek előtérbe, ezen kvantumpöttyök felületére ugyanis szükséges egy több rétegnyi, szerves molekulákból álló héj felvitele, hogy ezáltal elősegítsék a további funkcionalizálhatóságot, növeljék a hidrofil jelleget és csökkentsék a mérgező hatást. Ilyen

mértékű méretnöveléssel azonban a részecskék mérete már eléri a célmolekulák, pl. a fehérjék mérettartományát, így lehetséges, hogy befolyásolnák azok mozgását, vagy egyéb tulajdonságait. Ezen kívül nyilvánvalóan nem lehet eltekinteni a toxicitástól, még a további rétegek felvitele után sem [26].

A SiC a biológiai képzőanyagok egyik ígéretes alapanyaga lehet, természetesen nanorészecskék formájában. A SiC nagy előnye, hogy felületén nagy számú poláris funkciócsoport van, melyek biztosítják a kvantumpöttyök megfelelő hidrofilitását. Sőt, a disszociációra képes karboxilcsoport arra is alkalmas, hogy azon keresztül biomolekulákhoz, pl. fehérjékhez, vagy DNS-hez kössük a karbidot és ezáltal végigkövethessünk bizonyos folyamatokat az élő szervezetben, *in-vivo* kísérletek során. Biokompatibilitását is bizonyították már több esetben mind a tömbi anyagra, mind a belőle készült kvantumpöttyökre nézve [27], [28]. Alkalmazásának eddig ismert egyetlen hátránya, hogy a SiC nanokristályok maximális emissziója az UV tartományba eső gerjesztés mellett jelentkezik és közismert tény, hogy az UV-fény könnyedén károsíthatja a sejteket. Két-foton mikroszkópiás eljárást alkalmazva azonban ez a probléma is megszüntethető. Ennek során nem egy nagyenergiájú fotonnal, hanem több, kisebb energiájú fotonnal gerjesztik a rendszert. Ennek megfelelően UV-megvilágítás helyett a sejteket nem károsító infravörös fényt használnak [29].

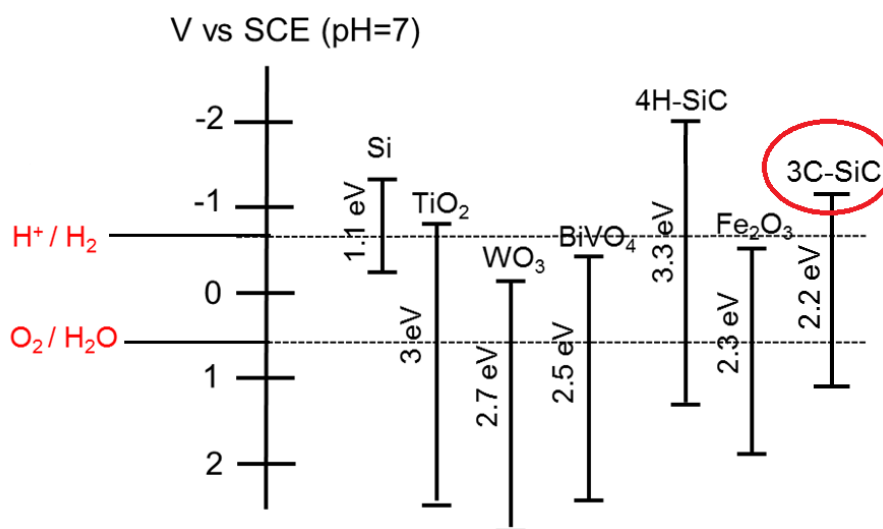
Mivel a SiC kvantumpöttyök kutatása még meglehetősen friss terület, az *in-vivo* vizsgálatokban való alkalmazás előtt még további kérdések megválaszolása szükséges. Munkám egyik motivációja az volt, hogy feltérképezem az általunk vizsgált rendszer fotostabilitását, vagyis, hogy az élő sejtbe bejuttatott koloid oldat tulajdonságai vajon megváltoznak-e a fényvel való megvilágítás hatására, illetve, ha igen, akkor ez korlátozza-e a biomarkerként való alkalmazhatóságot. A legtöbb festék ugyanis valamilyen módon károsodik hosszabb-rövidebb gerjesztési idő alatt. A festékmolekuláknál általánosan tapasztalható kiégés (bleaching) kvantumpöttyök esetében ritkán lép fel [30], azonban még senki nem közölt stabilitási adatokat SiC-ra. A kvantumpöttyöket általában extrém fotostabilitással szokták jellemezni, azonban az ionos vegyület-félvezető koloidok továbbra is hajlamosak fotooxidációra, amely a kristályszerkezet degradációjához és az emissziós tulajdonságok megváltozásához vezet [26], [31]. Fotokémiai folyamatok révén pedig gyakran degradálódik a felületet borító szerves védőréteg, amely a szemcsék aggregációjához, illetve toxicitáshoz vezet.

3. A SiC fotokémiai tulajdonságai

Munkám során olyan komplex folyamatot tártam fel, melynek egyik kulcseleme a vizsgált SiC nanoklaszterek fotokatalitikus aktivitása, ezért fontos volt a SiC fotokémiai tulajdonságainak megismerése. Ebben a fejezetben a jelenleg a szakirodalomban fellelhető, a SiC fotokémiai jellemzőire vonatkozó eredményeket tárgyalom.

3.1. A fotokatalízis elméleti háttere

Fotokatalízis esetén fotoindukált reakció történik, melynek során a reakció kezdő, idegen szóval iniciáló lépése a fénnel való gerjesztés. Attól függően, hogy ez az iniciáció hol jön létre, a fotokatalitikus reakciók két típusba sorolhatóak. Katalizált fotoreakcióról beszélünk, ha a katalizátorral reagáló szubsztrát gerjesztődése előzi meg a reakciót. Ezzel szemben, ha az elektron-, illetve energiaátadás előfeltétele a fotokatalizátor elektronszerkezetének módosulása gerjesztődés hatására, a folyamatot fényérzékenyített reakciónak (angolul sensitized photoreaction) nevezzük. Utóbbi folyamatban a gerjesztődő fotokatalizátor szerepét gyakran valamilyen félvezető anyag tölti be, melyben a gerjesztés hatására elektron-lyuk párok keletkeznek. A félvezető tiltott sávjának és a vele reagáló szubsztrát redox potenciáljának egymáshoz viszonyított helyzetétől függően az ezt követő reakció két irányt vehet (3.1. ábra) [32]. Egyik esetben a reagáló vegyület oxidálódása során elektront ad át a félvezetőnek, melynek felületén az elektron egyesül egy pozitív lyukkal. A másik esetben a félvezető donorként viselkedik, és elektront ad át egy akceptornak (ha jelen van az oldatban, akkor általában oxigénnek) [33].



3.1. ábra: Néhány félvezető tiltott sávjának energiája vizes elektrolitban

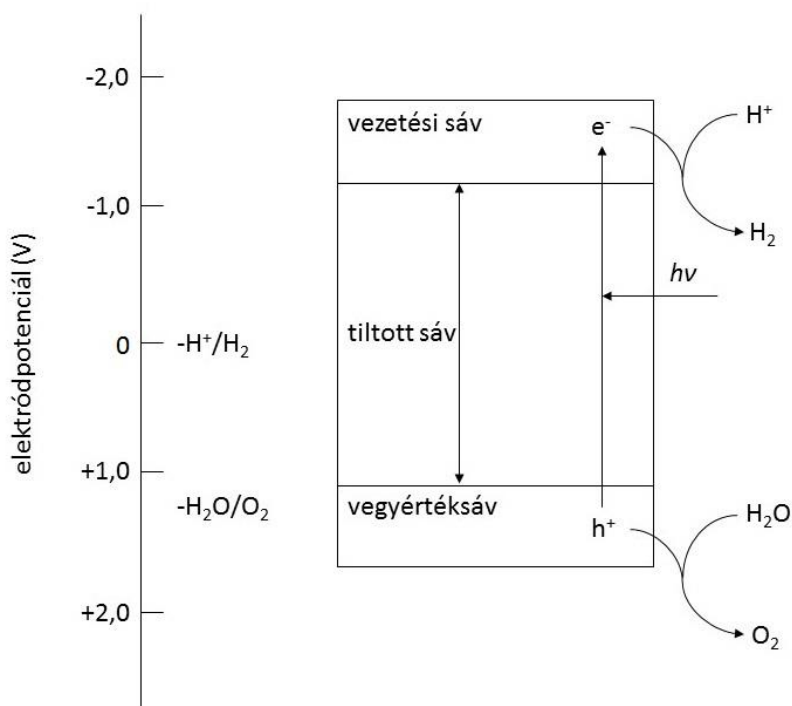
A fotokatalízis jelenségét elsőként Fujishima írta le 1972-ben: vízbontást végzett UV-fénnyel gerjesztett titán-dioxid (TiO_2) elektródon [34]. A TiO_2 a mai napig az egyik leggyakrabban fotokatalizátorként használt félvezető [35], de egyéb anyagok (pl. $\text{BiPO}_4/\text{BiVO}_4$ vegyület [36]) is használhatóak erre a célra. Alkalmazásuk limitáló tényezője azonban az anyagok viszonylag kis kvantumhatásfoka, amely a fotoindukált elektron-lyuk párok relatíve nagy rekombinációs rátájának köszönhető. A probléma kiküszöbölhető pl. nanoméretű félvezető kristályok használatával tömbi anyag helyett [37]. Ekkor az anyag fonon- és fotonszállítási tulajdonságai nagyrészt a szemcsék méretétől és geometriájától függenek, az elektronok és lyukak mozgását pedig elsősorban a kvantumbezártság jelensége szabályozza [38]. A Si nanorészecskék viselkedése például jól bizonyítja a fotokatalitikus tulajdonságok erőteljes méretfüggését. A kísérleti eredmények azt mutatták, hogy míg az 1-2 nm-es szemcsék kiváló fotokatalizátorai a CO_2 -redukciónak és festékek (pl. metilnarancs) degradációjának, addig a nagyobb, 3-4 nm-es részecskék a benzol szelektív, fenollá történő oxidációját katalizálják [39]. A nanotechnológia folyamatos fejlődése a jövőben nagy löketet adhat az újabb, már megtervezhető és kontrollálható fotokatalitikus tulajdonságokkal rendelkező félvezető katalizátorok felfedezéséhez.

3.2. A tömbi SiC fotokémiai jellemzői

Többen is bizonyították már, hogy a tömbi SiC egyéb félvezetőkhez hasonlóan felhasználható fotokatalizátorként, általában elektród formájában, fotoelektrokémiai cellákban. A fotoelektrokémiai cella (angolul photoelectrochemical cell-PEC) egy fotovoltaiikus készülék, melynek segítségével a fény energiája kémiai, majd elektromos energiává konvertálható. Az ezekben található fotoelektród (fotoanód vagy fotokatód) gyakran valamilyen fénnyel könnyen gerjeszthető, széles tiltott sávú félvezetőből készül. Fotoelektrokémiai cella használatával kiküszöbölhető a fotokatalitikus folyamatok egyik korlátozó tényezője: a keletkező elektron-lyuk párok gyors rekombinálódása. Fotoelektrokatalízis esetében ugyanis a rendszerre kapcsolt feszültség minimalizálja a rekombinációk számát és ezzel jelentősen növeli a fényenergia kémiai energiává való konverziójának hatásfokát. A fotoelektrokémiai cellák alkalmazása a jövőben potenciális megoldást jelenthet a napenergia, mint megújuló energia átalakítására, illetve tárolására.

Az általam vizsgált köbös, 2,4 eV-os tiltott sáv szélességű SiC elméleti számítások alapján különösen alkalmas fotoelektródként való felhasználásra, olyan fotoelektrocellában, amelyben a víz fotoelektrolízise történik (3.2. ábra), ugyanis mind az anódos, mind a katódos

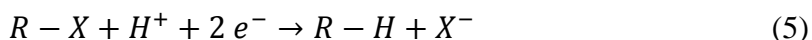
reakció esetében túlfeszültség lép fel, illetve termodinamikailag meghatározott, hogy a gerjesztett töltéshordozókat szétválasztó energiának meg kell haladnia az elméleti 1,23 V-os értéket. Ezzel szemben a gyakorlatban az n-SiC fotoanódként való alkalmazása problémákba ütközik. A kutatók feltételezték, hogy ismerve a SiC kiemelkedő kémiai stabilitását, az anódos korrózió veszélye nem állhat fenn a víz fotoelektrolízisének várható körülmények között. A kísérleti eredmények azonban nem igazolták ezt egyértelműen. Az n-SiC fotoanód kontaktpotenciálja a referenciaelektróddal (telített kalomel elektród, angolul separated calomel electrode-SCE) szemben azonos pH érték biztosítása mellett is -0,7 és -1,8 V között mozgott. A SiC-nak szerencsére p-adalékolt kristályai is elérhetőek, melyet fotokatódként használva elkerülhető a korrózió, hiszen ekkor az anódon H_2 gáz keletkezik, az esetleges korrodáló hatású O_2 a fém ellenelektrodon fejlődik [40].



3.2. ábra: A PEC rendszer sávdiaagramja. A töltésszállítás feltétele, hogy vezetési sáv alja a víz redukciós potenciáljánál jóval negatívabb, a vegyértéksáv teteje pedig a víz oxidációs potenciáljánál kellőképpen pozitívabb legyen.

A tömbi SiC fotoelektrokatalitikus felhasználhatóságát eddig elsősorban víz fotoelektrolízisével bizonyították [41]–[43]. Emellett igazolták, hogy redukzív ágensként halogéntartalmú szerves vegyületek dehalogénezésére is alkalmas. Ez tulajdonképpen magától értetődő, hiszen a szerves halogénvegyületek redukciós potenciálja pozitívabb, mint a vízé. Így az a félvezető fotoelektrod, amely képes a víz fotolízisére, az a szerves halidok redukciójára is képes. Sőt, a viszonylag nagy energiájú vezetési sávval rendelkező félvezetők

– amilyen a SiC is – esetében a vezetési sáv és az akceptor betöltetlen energiaszintjei közti jobb átlapolódás a halogénid redukciónak kedvez a vízbontással szemben. A folyamat az alábbi bruttó reakcióegyenlettel írható le:



ahol a két darab elektront a félvezető szolgáltatja a reakcióhoz. Ez az eljárás a jövőben megoldást jelenthet szerves halogénvegyületekkel szennyezett víz detoxikációjának problémájára [44].

3.3. SiC nanostruktúrák fotokémiai jellemzése

Mivel a félvezetők fotokatalitikus aktivitása nagyban függ felületük sajátságaitól, nanoméretű anyag esetén, melynek fajlagos felülete nagyságrendekkel nagyobb, mint a tömbi anyagé, a fotokatalitikus hatásfok is sokszorosára nőhet a reaktív felületnövekedés miatt. Ebből kiindulva több kutatócsoport is foglalkozott félvezető, többek között SiC nanostruktúrák (nanocsövek és nanokristályok) fotokatalitikus tulajdonságainak vizsgálatával.

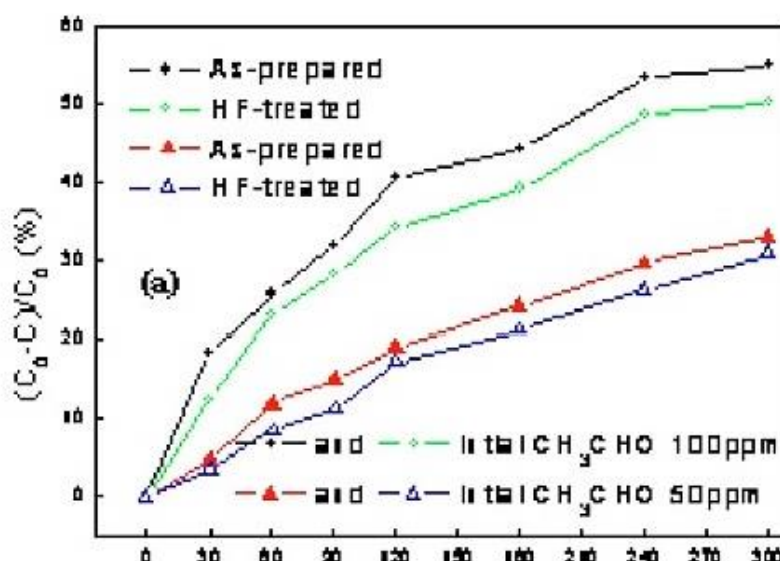
3.3.1. SiC nanocsövek fotokémiai tulajdonságai

Zhou és munkatársai amorf SiO₂-dal bevont 3C-SiC nanocsövek fotokatalitikus viselkedését tanulmányozták, acetaldehid fotodegradációján keresztül. A feltételezett mechanizmus szerint a reakcióban erősen oxidáló OH-gyökök keletkeznek, és tulajdonképpen ezek degradálják (oxidálják) az acetaldehid molekulákat. A kísérlet során a nanocsövek kolloid oldatába acetaldehid gázt vezettek, majd a kvarc küvettát UV-fénnyel megvilágították, és félóránként mérték az acetaldehid bomlásának egyik terméke, a fejlődő CO₂ gáz koncentrációját, illetve az ún. fotodegradációs rátát, mely megadható az alábbi összefüggéssel:

$$\frac{C_0 - C}{C_0} * 100 \% \quad (6)$$

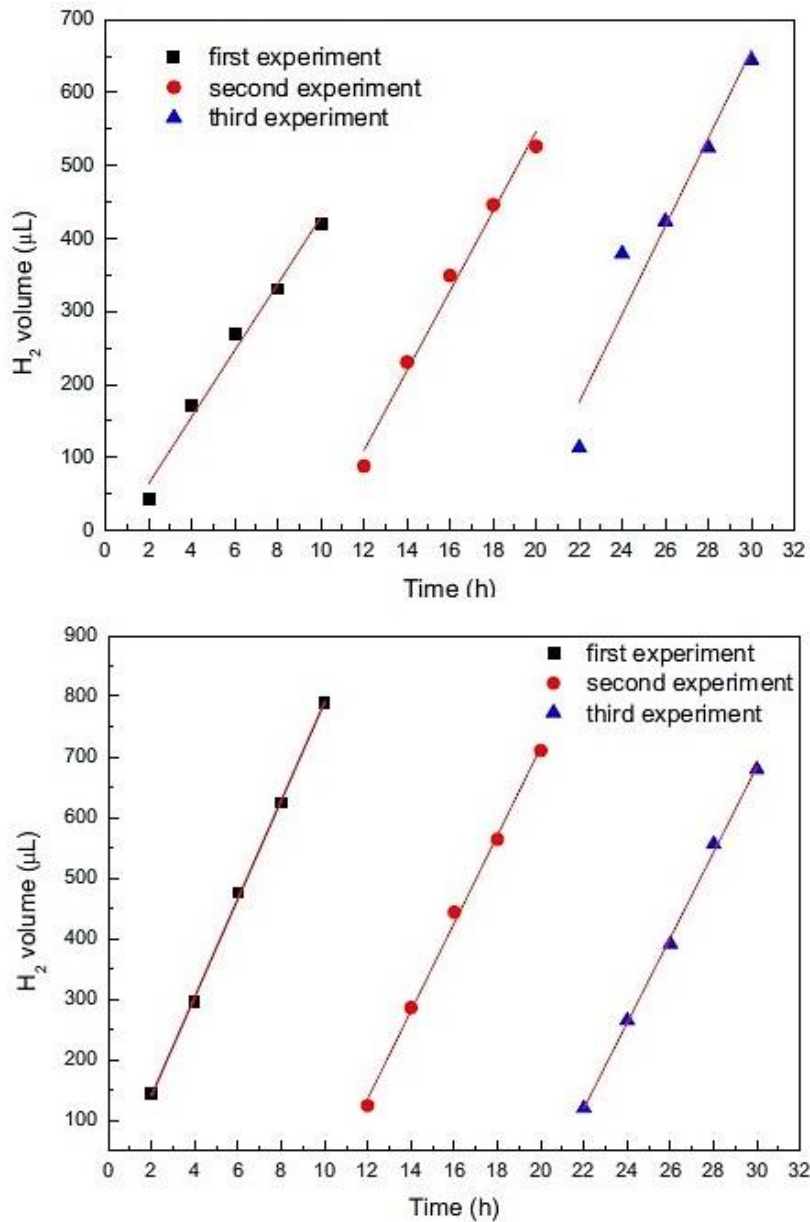
ahol C₀ az acetaldehid gáz koncentrációja kezdetben, C pedig ugyanez t idő elteltével. A kísérletet elvégezték 100, illetve 50 ppm kezdeti acetaldehid koncentráció mellett, és azt tapasztalták, hogy nagyobb kezdeti koncentrációból kiindulva a fotodegradációs ráta jóval nagyobb lesz; hatórányi besugárzás után előbbi esetben 54,99, utóbbiban 12 % volt ez az érték. Vizsgálták továbbá a katalizátor felületi csoportjainak hatását a fotokatalitikus

aktivitásra. A nanocsöveket 5 %-os HF-dal marták, ezzel eltávolították a SiO₂ bevonatot és az oxidos csoportokat. Az eredmények azt mutatták, hogy a marás hatására a katalitikus aktivitás csökken (3.3. ábra) [45].



3.3. ábra: A fotodegradációs ráta a megvilágítási idő függvényében [45]

A SiC nanocsövek, mint fotokatalizátorok felhasználhatóak ún. fotokatalitikus hidrogénfejlesztő rendszerekben. Hao és munkatársai Xe-lámpát alkalmaztak fényforrásként, melyet UV-szűrővel egészítettek ki, így az üveg reaktort, melybe előzőleg desztillált vizet és SiC nanocsövekből álló port töltöttek, kizárólag a látható tartományba eső fényvel világították meg. A reakció zárt, vákuumozott (-0,09 MPa) rendszerben zajlott. A fejlődő gáz összetételét kétóránként analizálták gázkromatográfiás módszerrel, összesen 10 órás besugárzásig. Ekkor a gőzteret evakuálták, majd következő nap újratezték a kísérletet, és a műveletet harmadnap is megismételték. Ennek célja az volt, hogy bizonyítsák a nanocsövek fotokatalitikus stabilitását. Az eredményeket a 3.4. ábra foglalja össze. Látható, hogy az egyes kísérletek során a H₂ koncentrációja közel lineárisan nő, és a katalitikus aktivitás az evakuálás után sem csökken, sőt, kismértékű növekedés látszik. Ezen felül a kutatócsoport elvégezte kísérletét oxidációval módosított felületű nanocsövekkel is. Eredményeik összhangban vannak a korábban leírtakkal: az oxidált felületű nanocsövek fotokatalitikus hatásfoka kb. kétszer nagyobb, mint alap esetben, bár ekkor az evakuálás után a katalitikus aktivitás lassú csökkenése tapasztalható [46].



3.4. ábra: A fejlődő H₂ mennyisége a besugárzási idő függvényében alap esetben (fent) és módosított felületű nanocsövek (lent) esetében [46]

3.3.2. SiC nanokristályok fotokémiai tulajdonságai

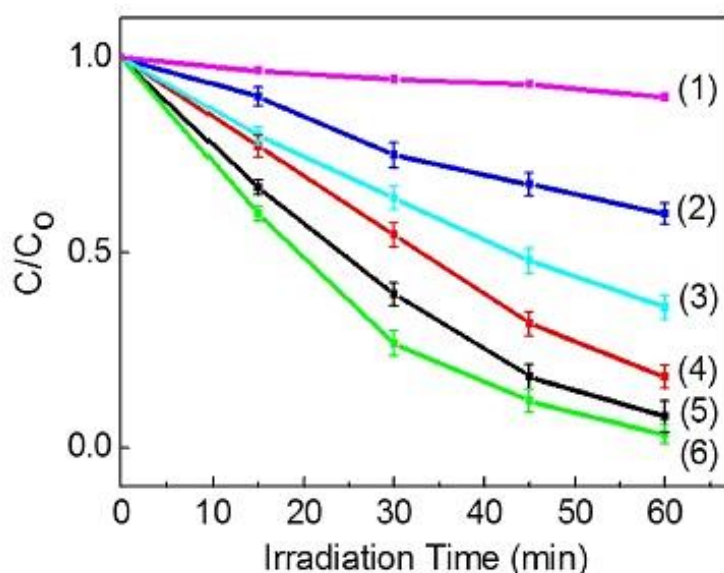
Több kutatás eredménye is bizonyítja, hogy a nanoméretű SiC részecskékre a nanocsöveknél leírtakhoz nagyon hasonló fotokatalitikus tulajdonságok jellemzőek. Segítségükkel kivitelezhető pl. a víz bontása hidrogénné és oxigénné. A hidrogénfejlesztés általában úgy történik, hogy a fotokatalizátor, vagyis a finom SiC por megfelelő mennyiségét desztillált vízben diszpergálják, és a szuszpenziót UV-, illetve látható fényel megvilágítják. A kísérletet zárt edényben végzik és a keletkező H₂ gáz mennyiségét gázkromatográfias

eljárással mérik [47]. Az egyik kutatócsoport elvégezte a kísérletet kizárólag a látható fénytartományban, illetve a napfény teljes spektrumával világító fényforrással. Azt tapasztalták, hogy bár a teljes spektrumnak mindössze kb. 5 %-át teszi ki az UV-fény, utóbbi esetben mégis jóval több, közel ötször annyi H₂ fejlődött. Ebből levonható a következtetés, hogy a szabad töltéshordozók (gerjesztett elektronok) létrejöttéért elsősorban az abszorbeált UV-fény a felelős. Ezen felül azt is megvizsgálták, hogy a pH változtatása, illetve metanol adagolása a rendszerbe befolyásolja-e a SiC kolloid oldatának fotokatalitikus tulajdonságait, és ha igen, milyen módon. Ellentmondva a korábbi, SiC nanocsövek esetében mért eredményeknek [46] azt kapták, hogy a desztillált víz pH-ját bármely irányba eltolva a H₂-produkció visszaszorul. Az oldathoz metanolt adva a fotokatalitikus aktivitás csökkenését tapasztalták. Ez valamelyest meglepő eredmény volt, ugyanis oxid fotokatalizátorok esetében a metanol bizonyítottan serkenti a hidrogénfejlődést azáltal, hogy felveszi a fotogenerált pozitív lyukakat és ezzel támogatja az elektronok és lyukak szeparációját. A jelenség hiányát SiC esetében azzal magyarázták, hogy a SiC nanorészecskék szerkezeti hibái miatt a pozitív lyuknak a felületen adszorbeált metanol molekulára való eljuttatásának energiagátja olyan magasra nő, hogy a metanol nem képes felvenni a lyukakat és oxidálódni. A fotokatalitikus aktivitás visszaszorulását az okozhatja, hogy a szemcsék felületére adszorbeált metanol molekulák kiszorítják onnan a vízmolekulákat, megakadályozva a fotogenerált elektronok átadódását utóbbiaknak [48]. Más tudósok a vízbontás mellett a SiC nanokristályok fotokatalitikus aktivitását sikeres CO₂-fixációs és festékdegradációs reakciókkal is alátámasztották [49], [50].

Az előző bekezdésben leírtak 100 nm-es nagyságrendű részecskék kolloid oldatára vonatkoztak. Az általam vizsgált 10 nm alatti kvantumpöttyök fotokémiájára vonatkozó irodalom ma még meglehetősen csekély, annak ellenére, hogy a méretfüggő fotokémiai tulajdonságok más rendszereken már bizonyítottak. Zhang és munkatársai 3C-SiC/ZnS heterostrukturált nanogömbök fotokatalitikus viselkedését tanulmányozták, ahol a szilícium-karbid és cink-szulfid (ZnS) nanokristályok 5 nm-nél kisebb átlagos átmérővel rendelkeztek. Adalékolással hangolható sáv szerkezetének és negatív redukciós potenciáljának köszönhetően a cink-szulfid az egyik legnépszerűbb félvezető fotokatalizátor, melynek fotokatalitikus alkalmasságát már számos alkalommal bizonyították [51], [52]. A tömbi anyag tiltott sávjának szélessége azonban 3,72 eV a köbös, 3,77 eV a hexagonális térszerkezet esetében, ebből kifolyólag a napfény energiáját nem képes megfelelő hatásfokkal hasznosítani. A probléma kiküszöbölésére gyakran valamilyen

keskenyebb tiltott sávval rendelkező félvezetővel (pl. CuS, N₂O) kombinálják [53], [54]. Ennek fényében a ZnS és SiC kvantumpöttyök együttes használata megkönnyítheti a töltésszétválasztást és a fotokatalízist.

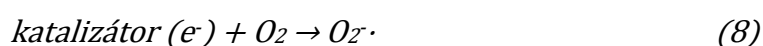
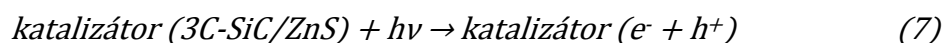
Kísérleteik során tiszta, illetve különböző mennyiségű SiC-ot tartalmazó ZnS nanogömb szuszpenziókat világítottak meg xenon-lámpával, és minden esetben kiszámították az ún. abszorbancia arányt (C/C_0), amely a rodamin B 553 nm-en mérhető besugárzás utáni (C) és kezdeti (C_0) abszorpciójának hányadosa. Eredményeiket a 3.5. ábra foglalja össze. Abból adódóan, hogy a tiszta ZnS szinte kizárólag a Xe-lámpa spektrumának UV-komponensét képes hasznosítani, a SiC-tól mentes oldat fotokatalitikus aktivitása viszonylag alacsony volt. A SiC-dal adalékolt szemcsék esetében azonban fokozott fotokatalitikus aktivitást mértek, amely nőtt a hozzáadott SiC növekvő mennyiségével.



3.5. ábra: Az abszorbancia arány a besugárzási idő függvényében fotokatalizátor nélkül (1), tiszta ZnS (2), valamint 2,5 ml (3), 5 ml (4), 10 ml (5) és 20 ml (6) SiC szuszpenziót tartalmazó nanokompozit fotokatalizátorral [55]

A két félvezető együttes használatából következő fotokatalitikus hatásfoknövekedés oka feltehetőleg a két anyag közti töltésszeparáció. A fotogenerált elektron-lyuk párok létrejöttét követően az elektronok a SiC vezetési sávjából a ZnS vezetési sávjába szállítódnak, a pozitív lyukak pedig a vegyértéksávjában maradnak. Eközben a ZnS vezetési sávjában található elektronok helyzete változatlan, a vegyértéksávjában lévő lyukak viszont a SiC vegyértéksávjára vándorolnak. Az elektron-lyuk párok rekombinációja ezzel visszaszorul, a szeparált töltéshordozók pedig szabadon iniciálhatják a rodamin B

degradációs reakcióját. Ennek során a ZnS nanokristályokon felhalmozódott elektronokat az oldatban lévő oxigén molekulák veszik fel és szuperoxid gyökké redukálódnak. A szuperoxid gyökök proton felvételével több lépésben hidroxilgyökké alakulnak. A SiC nanokristályokon összegyűlt pozitív lyukak a környező vízmolekulákkal reagálva direkt módon szintén hidroxilgyökök kialakulásához vezethet, melyek végül elvégzik a jelen lévő szerves anyagok oxidációját, vagyis a tulajdonképpeni festékdegradációt. A folyamat a következőképpen írható le:



A csoport eredményei alapján elmondható tehát, hogy a SiC és ZnS nanokristályok együttes alkalmazása jelentősen megnöveli a fotokatalitikus aktivitást. A SiC egyrészt közvetetten, a töltésszeparáció elősegítésével, másrészt közvetlenül, reaktív hidroxilgyökök létrehozásán keresztül. Ezen kívül lehetséges, hogy a SiC felületén autokatalitikus folyamatok eredményeképpen megnövekedett a hidroxilcsoportok koncentrációja, ami szintén kedvezhet a hidroxilgyökök kialakulásának [55].

A szerzők nem vizsgálták azonban a SiC nanokristályok fotokatalitikus hatását ZnS nélkül. A tapasztalt festékdegradációt, illetve a fotokatalitikus aktivitás növekedését az általánosan használt elméletek alapján magyarázták. Nem végeztek azonban vizsgálatokat ezek bizonyítására, így nem tudni, hogy valóban távozhat-e elektron, illetve lyuk is a kompozit felületéről, és azt sem, hogy a felületre adszorbeált festékmolekulák veszik-e fel a töltést és bomlanak le oxidációs vagy redukációs folyamatban.

A fenti eredmények jelentősége számunkra az, hogy a vizsgált SiC nanokristályokat az általunk is használt módon állították elő, így az általunk végzett fotostabilitás-vizsgálatok során szerzett tapasztalatok értelmezéséhez figyelembe kell vennünk őket. Fontos megjegyezni, hogy a méréseinket a Zhang és munkatársai által közölt eredmények megjelenése előtt kezdtük, módszereink, illetve a motivációnk eltérő, ezért a dolgozatomban

bemutatott eredmények összevetése Zhang-ék munkájával csak különös körültekintéssel tehető meg.

3.4. Különböző nanostruktúrák fényindukált aggregációja

Bizonyos nanorészecskék különösen ígéretesek lehetnek mind tudományos, mind technológiai téren, ha belőlük szabályozottan aggregátumok hozhatók létre, mivel azok tulajdonságai eltérnek az önálló nanokristályoknál, illetve a tömbi anyagnál tapasztalhatóaktól [56]. Nanoméretű objektumok külső stimulációval történő precíz manipulációja nagy jelentőséggel bírhat többek között optoelektronikai berendezések gyártásában [57], gyógyszerhatóanyagok adagolásában, illetve a biológiai képződés területén [58], [59]. Utóbbi esetén az alkalmazott nanostruktúrák mérete befolyásolhatja azok kölcsönhatását az immunrendszer elemeivel, illetve a léppel, hatással lehet kiválasztódásuk mértékére a májban és a vesében, valamint a vizsgált szövetből való kiürülésükre [60], [61]. A munkám során tapasztalt fotoaggregációt eddig csupán néhány anyagon figyelték meg. A folyamat fizikai háttere még egyik esetben sem tisztázott.

3.4.1. Kolloid rendszerek stabilitása

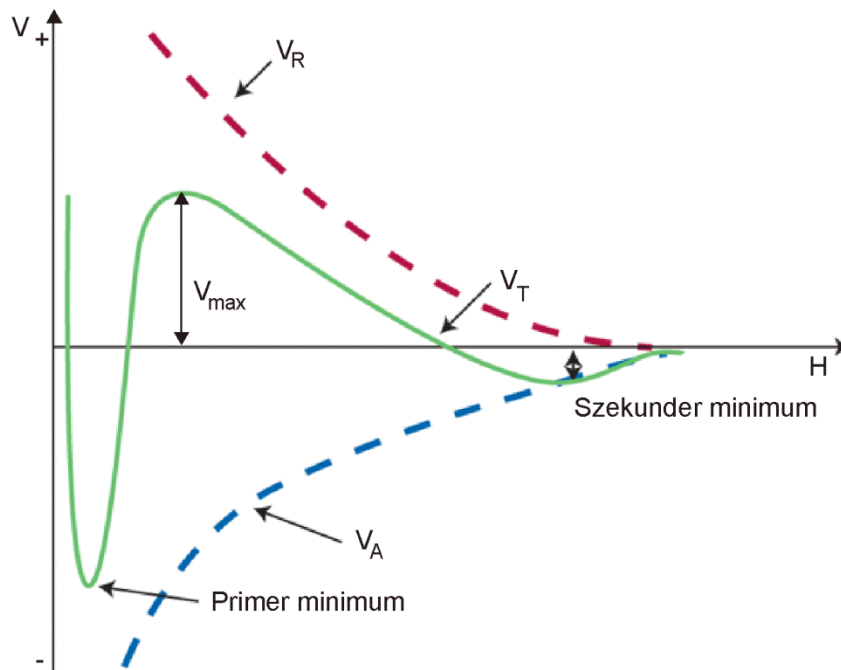
Mivel a nanorészecskék oldatai kolloid rendszerek, fotostabilitásuk vizsgálatánál, illetve az esetlegesen fellépő aggregációs folyamatok megértéséhez szükséges a kolloidok tulajdonságainak, elsősorban a stabilitásukat meghatározó tényezőknek az ismerete. Kolloid rendszernek nevezük az olyan diszperz rendszereket, melyekben a részecskék mérete jellemzően a néhánytól a néhány száz nm-ig terjedő tartományba esik. Ekkor az anyag nagyfokú aprítottsága miatt a szemcsék fajlagos felülete olyan mértékben megnövekedik, hogy a rendszer anyagi tulajdonságainak befolyásolásában már jelentős szerepet játszik a két fázis (a szemcsék és az oldószer) közti határfelület.

A kolloid rendszerek részecskéi között ható erők intermolekuláris (összefoglaló néven van der Waals-erők) vagy szerkezeti erők lehetnek. Azonos kémiai összetételű atomok vagy molekulák esetében a van der Waals-féle kölcsönhatás mindig vonzásban nyilvánul meg, amely azonban gyorsan csökken az atomok közti távolság növekedésével. Tekintve, hogy a kolloid részecskék sok atomot tartalmaznak, a köztük ható van der Waals-erők jóval nagyobb hatótávolságúak, mint izolált atomok esetében, ugyanis egy részecske egy atomja a másik részecske minden egyes atomjával kölcsönhat egyszerre, és ezek a vonzó

kölcsönhatások összegződnek. Ebből kifolyólag a kolloid részecskék között fellépő kölcsönhatások függenek azok méretétől és alakjától is.

Szerkezeti erőknek a két részecske egymáshoz való közeledése során a részecske-közeg határréteg megváltozásával kapcsolatos erőket nevezzük. A legfontosabb szerkezeti erők a diffúz elektromos kettősrétegek elektrosztatikus kölcsönhatásából erednek. Ha a részecskéket körülvevő diffúz elektromos kettősrétegek egymással átfednek, az ionok átrendeződnek, ez pedig taszító kölcsönhatásban nyilvánul meg. A rendszer ionerősségének növelésével a kettősrétegek vastagsága csökken, ezzel állandó szeparációs távolság esetén az elektrosztatikus taszítási energia csökken, illetve egyre kisebb lesz az a távolság, ahol a taszítás már jelentőssé válik. A szerkezeti erők egy másik típusa a részecskék felületén esetlegesen adszorbeált molekulák kölcsönhatásából, vagy más néven sztérikus kölcsönhatásból származik. A kölcsönhatás mind vonzásban, mint taszításban megnyilvánulhat, és minél vastagabbak az adszorpciós rétegek, annál nagyobb szeparációs távolságban lép fel.

Mivel a részecskék nem hatolhatnak egymásba, $d \approx 0$ szeparációs távolság esetén definiálni szükséges egy gyakorlatilag végtelen nagy taszítási potenciált, az ún. Born-féle potenciált. A kolloid rendszerek stabilitásának klasszikus Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek- (röviden DLVO-) féle elmélete szerint elektrosztatikusan stabilizált rendszer esetében két részecske kölcsönhatásának eredő potenciális energiája (V_T) a Born-féle potenciál (V_{Born}), a van der Waals-féle kölcsönhatásokból származó vonzási potenciál (V_A) és az elektrosztatikus kölcsönhatásokból eredő taszítási potenciál (V_R) összegével egyenlő (3.6. ábra).



3.6. ábra: Két részecske közötti eredő kölcsönhatási energia (V_T) és összetevőinek függése a részecskék felületének távolságától (H)

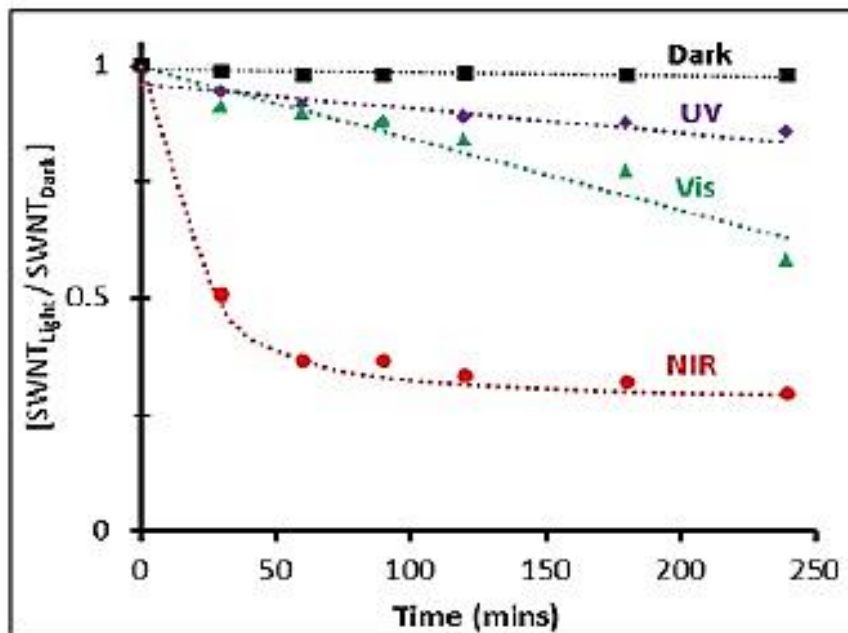
Látható, hogy részecskék egymáshoz való közeledésekor elsőként vonzó hatás lép fel, amely egy bizonyos szeparációs távolság elérése után taszító hatásba megy át, végül kis szeparációs távolságok esetében ismét a vonzó erők válnak uralkodóvá. Ha a részecskék kinetikus energiája nagyobb a legyőzendő V_{\max} potenciálgátnál, a primer energiaminimumba kerülnek, ahol aggregálódnak, más néven koagulálódnak. Ebből következik, hogy minél nagyobb V_{\max} értéke, annál kisebb a valószínűsége a koagulációnak, vagyis annál stabilabb a rendszer. A részecskék primer energiaminimumon történő aggregációja általában irreverzibilis, ugyanis az eltávolodásukhoz szükséges potenciálgát már túl nagy ahhoz, hogy kinetikus energiájuk legyőzze azt. A részecskék aggregációja azonban a szekunder energiaminimumban is megtörténhet, amennyiben annak értéke nagyobb az átlagos kinetikus energiánál. A folyamatot ekkor flokkulációnak nevezzük. A koagulációval szemben az ilyen módon aggregált részecskék már enyhe mechanikai hatásra szétesnek. Fontos megjegyezni, hogy az általunk előállított SiC kolloidok a SiC nanorészecskék desztillált vizes diszperziójának, oldatának tekinthetők, nem tartalmaznak a kolloidstabilitást csökkentő vagy növelő ionokat.

3.4.2. Fotoindukált aggregáció kolloid rendszerekben

Kontrollált, külső stimulus hatására bekövetkező aggregációt vagy önszerveződést kolloid rendszerekben számos eltérő módon hoztak már létre. Alapvetően a fény, mint a nanorészecskék méretét aggregáció által szabályozni képes külső stimulus, hatását két úton fejtheti ki. Használhatók a célra fotoszenzitív szerves molekulák, melyeknek fizikai tulajdonságai megváltoznak fénybesugárzás hatására, vagy fotokémiai reakcióba lépnek, ezáltal képesek a nanokristályokat aggregáltatni. Ezidáig sikeresen alkalmazták már például szerves molekulák fotoizomerizációs [62] és fotodimerizációs [63] reakcióit. Ilyen esetekben első lépésben szükséges lehet a nanorészecskék módosítása valamilyen jelölőmolekula (kismolekula, biomolekula vagy egyéb fotoaktív molekula) hozzákötésével. Más módszerek nem a nanokristályok felületét dedikálják fotoaktív vegyülettel, hanem a kolloid rendszer diszperziós közegét teszik fotoaktívvá. Például fotosavakkal megvilágítás hatására pH-ugrást érhetünk el, amely a kolloid rendszer stabilitásának csökkenéséhez és gyors aggregációjához vezet [64]. Sokkal ritkábban találkozunk olyan rendszerekkel, ahol maga a kolloid részecske fotoérzékeny, és reverzibilis folyamatban reagál a stimulusra. Az ilyen direkt eljárások során az aggregáció nem a felülethez kötött, fotokémiai reakcióra képes ágens vagy oldatba vitt, fotoérzékeny vegyület miatt következik be, hanem a nanorészecskékben bekövetkező fizikai változások indukálják az aggregációt. Megvilágítás hatására bekövetkező aggregációról szóló tanulmányokat alapvetően arany kolloidok és újabban szén nanocsövek esetében találunk. Mindkét anyag esetében fellelhetőek az irodalomban a fotoaktív szerves molekulát felhasználó [64], [65] és a direkt eljárások is.

Szén nanocsövek fény hatására történő direkt aggregációjának jelenségét Gopannagari és munkatársai írták le a közelmúltban, az eredményeik jelenleg is publikálás alatt állnak. Kísérleteik során egyfalú szén nanocsöveket diszpergáltak dimetilformamid (DMF) oldószerben, majd UV-, látható (VIS-) és közeli infravörös (NIR-) fénynek tették ki különböző időtartamokig. Kontrollként a minta egy részét sötétben tartották. Az oldatból centrifugálással eltávolították az aggregátumokat, az aggregáció mértékét pedig abszorpciós spektroszkópiával mérték a visszamaradt oldatokon, illetve a kontroll mintán. A megvilágított minták esetében mért értékeket a sötétben tartott oldatnál mért értékekkel normálták. Eredményeiket a 3.7. ábra foglalja össze. Látható, hogy bizonyos mértékig mindhárom vizsgált esetben aggregációt indukált a fényvel való megvilágítás, a közeli infravörös tartománybeli fény azonban jelentősen hatékonyabbnak bizonyult az UV- és

látható fénynél. A DLVO-elmélet értelmében a kutatók úgy gondolják, hogy a fényindukált aggregációt a felületi töltéseknek a fotoforetikus erők általi egyenlőtlen és dinamikus elmozdulása, és a kolloid rendszer ebből következő instabilitása okozza [66].



3.7. ábra: Az aggregáció mértéke az expozíciós idő függvényében UV-, VIS- és NIR-fénnyel való megvilágítás esetében, ahol az aggregáció mértékét a megvilágított és a sötétben tartott oldatbeli nanocső-koncentráció hányadosa adja meg [66]

A szén nanocsöveknél jóval több kutatás irányult arany nanokristályok optikailag indukált aggregációjának tanulmányozására. A jelenséget vizsgálták vizes közegben és szerves oldószerekben, UV-és látható fényforrást használva, esetenként különböző adalékokat (pl. sókat) adva a rendszerhez [67]–[69]. A tapasztalatok egybehangzóan azt mutatták, hogy a nanorészecskék direkt fotoaggregációjának megvalósítása lehetséges. Mivel a nanokristályok fotoaggregációjával foglalkozó tudományterület még viszonylag friss, illetve a mai napig kutatott, a folyamat pontos mechanizmusa egyelőre nem ismert. A DLVO-elméletből kiindulva a jelenségre két lehetséges magyarázat is született. Az egyik szerint az abszorbeált fény hatására a részecskék felületi plazmon rezonanciái gerjesztődnek, ami elektromágneses multipoláris kölcsönhatás útján vonzó erőt eredményez a részecskék között. Egy másik elképzelés szerint különböző fotokémiai folyamatok, illetve a részecskék felületére kötődő ionok miatt megváltozik a részecskék felületi töltéseloszlása, amely a taszító Coulomb-erők csökkenésében nyilvánul meg.

4. A használt analitikai módszerek

A teljes elektromágneses spektrum egyes tartományainak spektroszkópai felhasználása nagy változatosságot mutat. Ezeket a módszereket a 4.1. táblázat foglalja össze. Munkám során fotoemissziós, infravörös és UV-látható abszorpciós spektroszkópai, illetve atomerő mikroszkópai módszereket használtam a SiC nanokristályok vizsgálatára, amelyeket alább ismertetek.

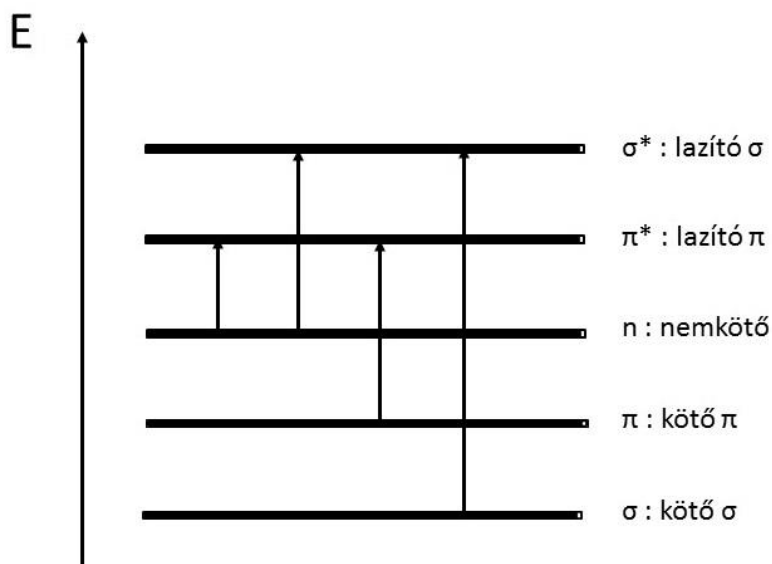
Hullámhossztartomány	Folyamat	Spektroszkópai módszerek
Gamma; 0,5-10 pm	magátmenetek	Mössbauer vagy gammafluoreszcens spektroszkópia
Röntgen (X-ray); 0,01-10 nm	belső elektronátmenetek	röntgen-emissziós, röntgen-abszorpciós, röntgen-fluoreszcenciás, elektronmikroszondás módszerek
Ultraviola (UV); 10-350 nm	külső elektronátmenetek	atomabszorpciós, atomemissziós, atomfluoreszcenciás, molekulaabszorpciós,
Látható (VIS); 350-780 nm		
Infravörös (IR); 780 nm-300 μ m	elektronátmenetek, rezgési és forgási átmenetek	molekulaemissziós, lumineszcenciás módszerek és infravörös spektroszkópia
Mikrohullámok; 0,3 mm-1 m	forgási és elektronspin átmenetek	mikrohullámú spektroszkópia, elektronspin rezonancia spektroszkópia
Rádióhullámok; 1-300 m	magspin átmenetek	magmágneses rezonancia spektroszkópia

4.1. táblázat: Az elektromágneses hullámok hullámhossztartományai és az azokhoz tartozó spektroszkópai módszerek

4.1. UV-látható abszorpciós spektroszkópia

Abszorpció során az anyag elnyeli a beeső sugárzás bizonyos hullámhosszú komponenseinek egy részét olyan módon, hogy a megfelelő energiájú fotonok rugalmatlan ütközés révén átadják energiájukat az anyag atomjainak, illetve molekuláinak. Az ultraibolya (UV; $\lambda = 10-350$ nm) és a látható fény (VIS; $\lambda = 350-780$ nm) tartományába eső

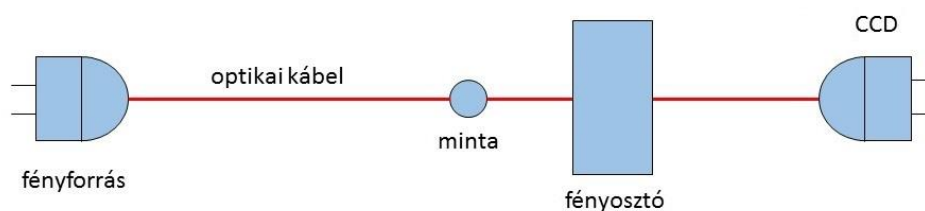
sugárzással főként az egyes atomokhoz tartozó magános elektronpár egyik elektronja, illetve a kötésben lévő elektronok, másodsorban pedig a rezgési és forgási átmenetek gerjeszthetőek. A lehetséges elektronátmenetek a 4.1. ábrán láthatóak.



4.1. ábra: A lehetséges elektronátmenetek

Az UV-látható abszorpciós spektroszkópiát elsősorban mennyiségi meghatározásra használjuk a Bouguer-Lambert-Beer-törvény alkalmazásával. Minőségi meghatározásra kevésbé alkalmas a módszer, mivel a spektrum jelei viszonylag szélesek. A vizsgált minta és a referenciaanyag spektrumának összehasonlításából megállapítható, hogy a minta lehet-e a referenciaanyaggal azonos, az azonosítás ellenben ekkor sem lehetséges, ugyanis pl. egy, a kromofór csoporttól távol eső etilcsoport nem okozna jelentős változást a spektrumban.

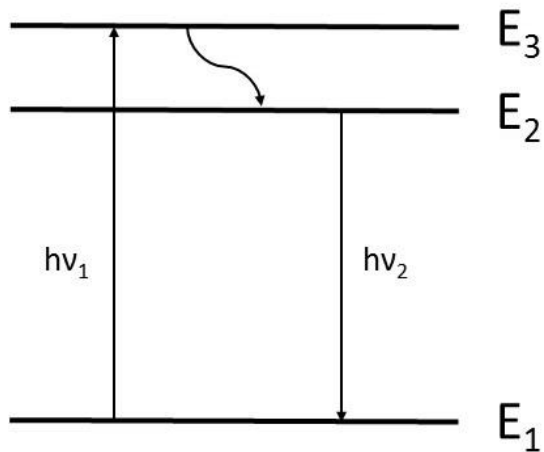
Az oldatok UV-látható abszorpciós spektrumát kvarcküvetében vettem fel, a háttérmérést desztillált vízen végeztem. A méréshez Ocean Optics DH-2000-BAL típusú fényforrást, illetve Ocean Optics QE65000 típusú detektort használtam. A berendezés mérési elrendezése a 4.2. ábrán látható. Az UV-VIS-NIR fényforrásból egy optikai kábelon keresztül a fény eléri a mintát, majd a küvetén áthaladva egy fényosztón keresztül jut végül a detektorsorba (CCD: charge-coupled device). A kapott spektrumokat OriginPro program segítségével értékeltem ki.



4.2. ábra: Az UV-VIS abszorpciós spektrofotométer mérési elrendezése

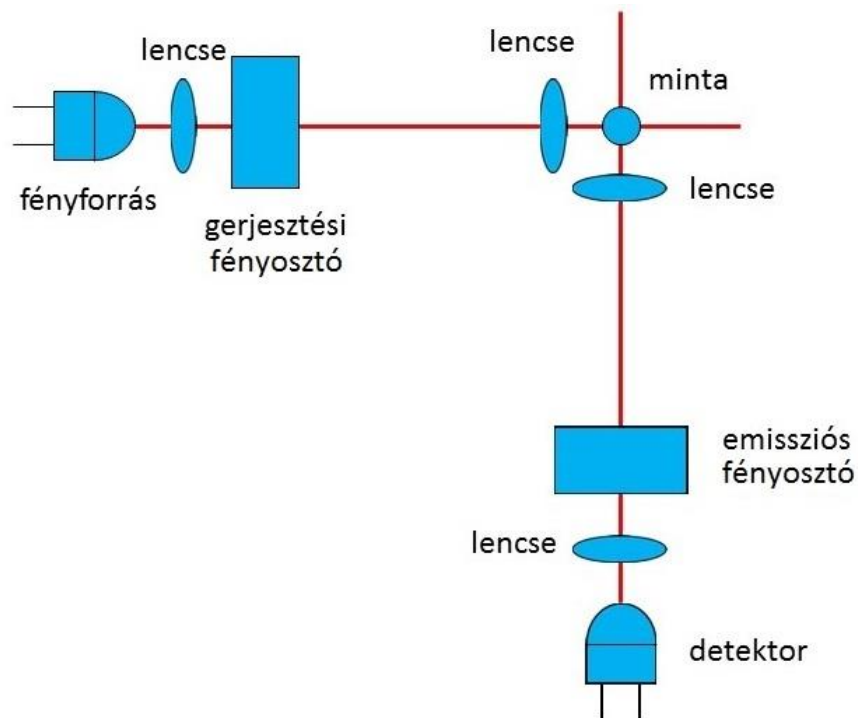
4.2. Fotolumineszcencia spektroszkópia

Egy anyag az általa elnyelt energiát leadhatja nem sugárzásos folyamatokban (pl. a részecskék ütközése által), vagy elektromágneses sugárzás kibocsátásával. Utóbbi esetben a jelenséget lumineszcenciának nevezzük. A többletenergia többféle forrásból érkezik: ha az anyag kémiai reakció révén jut hozzá, kemilumineszcenciáról, ha pedig elektrolízissel előállított gyökkationok és gyökianionok reakciója mellett keletkezik semleges, gerjesztett állapotú termék, elektrokemilumineszcenciáról beszélhetünk. Végül, fotolumineszcencia alatt azt értjük, amikor a gerjesztés UV- vagy látható fénnel történik. Ekkor a beérkező sugárzás egy részét az anyag abszorbeálja, majd az alapállapotba való visszatérése során a többletenergia nagy hányadát fotoemisszióval leadja. A rendszer energiájának csökkentéséért kisebb részben egyéb relaxációs folyamatok (pl. rezgés, forgás) felelősek. Emiatt az emittált foton energiája általában kisebb, mint az abszorbeált fotoné, vagyis a kibocsátott fény hullámhossza nő az elnyelt fény hullámhosszához képest. A hullámhosszak különbsége az ún. Stokes-shift (4.3. ábra). Félvezetők esetében a gerjesztődés elektron-lyuk párok keletkezésében nyilvánul meg, melyeknek rekombinációja során a felszabaduló energia elektromágneses sugárzás formájában távozik.



4.3. ábra: A fotolumineszcencia jelenségének sematikus rajza

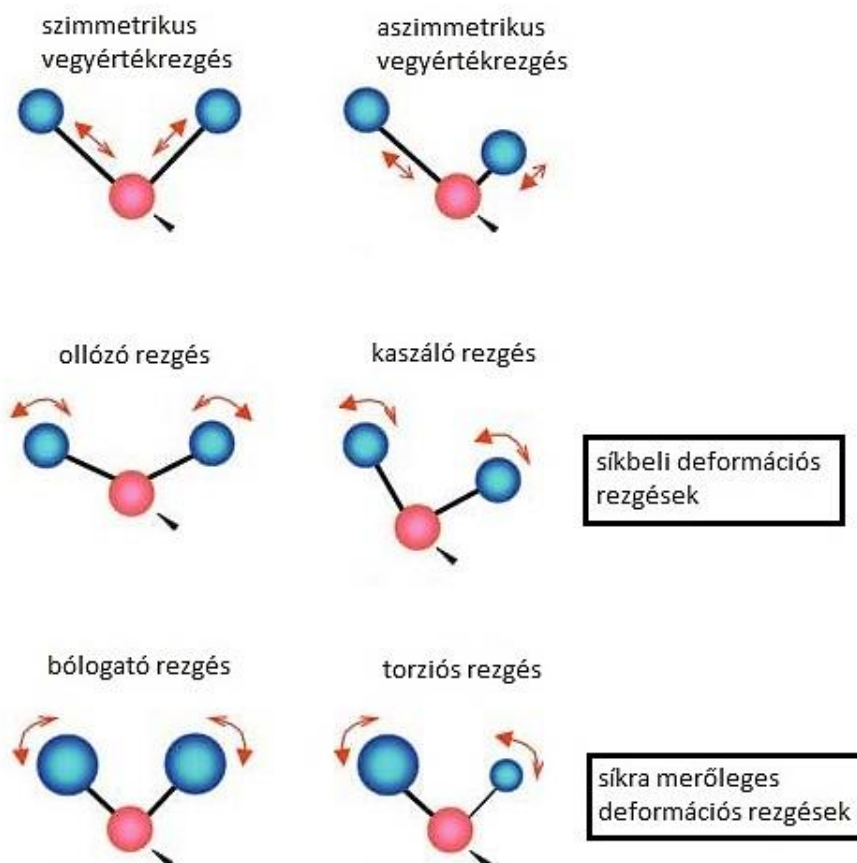
Az emissziós spektrumok felvételéhez a víz Raman-jelére kalibrált HORIBA Jobin-Yvon NanoLog FL3-2iHR spektrofluorométert és 450 W teljesítményű xenon-lámpát használtam. A méréseket kvarcküvetében végeztem. A mérési elrendezés a 4.4. ábrán látható. A fényforrásból a fény két monokromátoron keresztül jut a mintára, majd a derékszögben elhelyezett további két fényosztón át a detektorba érkezik. A besugárzás során a résméret 14,7 nm, ez alapján a mintára bocsátott fény spektrális szélessége $14,7 \cdot 4,2$ nm. Az emissziós spektrumok felvétele során 5 nm-es résmérettel dolgoztam. A készülék az első- és másodrendű reflexiót levágja. A kapott spektrumok kiértékelését OriginPro program segítségével végeztem.



4.4. ábra: A spektrofluorométer mérési elrendezése

4.3. Infravörös spektroszkópia

Infravörös spektroszkópai mérés esetén az adott minta és a 780 nm - 1 mm hullámhossztartományba eső elektromágneses sugárzás kölcsönhatását vizsgáljuk. Ebben a tartományban a sugárzás jellemzésére a hullámhossz helyett annak reciprokát, a hullámszámot ($\tilde{\nu}$) használjuk, melynek mértékegysége a cm^{-1} . Viszonylag kis energiájuk révén az IR sugarak elsősorban forgási (rotációs) és rezgési (vibrációs) átmeneteket eredményeznek az anyagban. A rezgéseknek két típusát különböztetjük meg: deformációs (síkbeli vagy síkra merőleges) rezgés esetén a kötőszög, vegyértékrezgésnél (szimmetrikus vagy aszimmetrikus rezgés) pedig a kötőhossz változik (4.5. ábra).



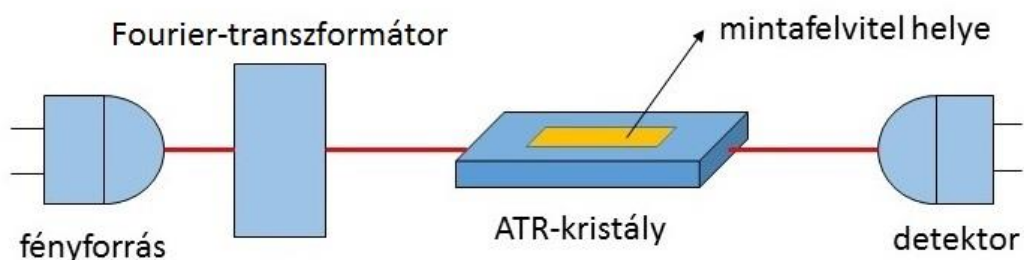
4.5. ábra: A molekularezgések típusai

Aszerint, hogy a sugarak milyen átmenet létrehozására képesek, az infravörös tartomány további három részre osztható. A közeli infravörös tartományban (NIR; $\tilde{\nu} = 4000-12500 \text{ cm}^{-1}$) találhatóak a vegyértékrezgések felhangjai és az alaprezgések csatolódásával keletkező kombinációs rezgések. A számunkra fontos közép vagy más néven analitikai infravörös tartományban (MIR; $\tilde{\nu} = 400-4000 \text{ cm}^{-1}$) a vizsgált vegyületre, vagy funkciós csoportokra jellemző vegyértékrezgések és deformációs rezgések sávjai jelennek meg. Végül a távoli infravörös tartományban (FIR; $\tilde{\nu} = 10-400 \text{ cm}^{-1}$) megjelenő sávok a csak nehézatomot tartalmazó csoportok deformációs rezgéseikhez, kristályrács-rezgésekhez és a forgási átmenetekhez rendelhetőek.

A közeli infravörös tartomány főként mennyiségi analízisre (abszorbancia- és transzmittancia-mérésre) használható. Ezzel szemben az analitikai infravörös tartományban felvett spektrum jól felhasználható minőségi analízis céljából. Az $1500-4000 \text{ cm}^{-1}$ tartományban viszonylag kevés rezgés sávja jelenik meg, ezek az ún. karakterisztikus csoportfrekvenciák, melyek minőségi információt adnak a vizsgált anyagról.

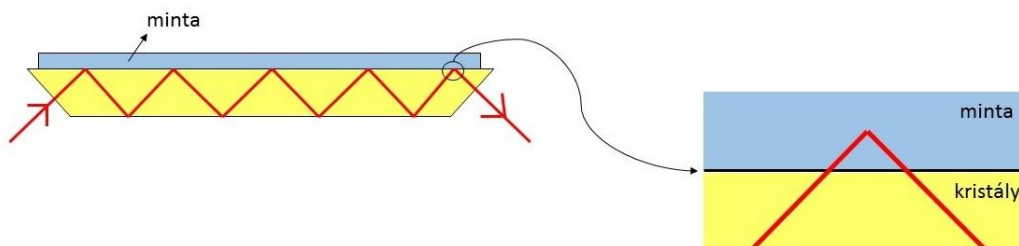
A $400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ tartományban igen sok sáv található, ezek külön-külön általában nem beazonosíthatóak. Azonban a vizsgált minta és a referenciaminta azonossága nagy biztonsággal meghatározható ezen a tartományon, melyet ezért „ujjlenyomat-tartománynak” is szokás nevezni.

Az infravörös spektrumok felvételéhez Bruker A537-L11 típusú Fourier-transzformációs infravörös spektrofotométert használtam. Egyszerű reflexiós spektroszkópia helyett gyengített teljes reflexiós infravörös (attenuated total reflectance infrared: ATR-IR) spektroszkópiai módszert alkalmazunk. A mérési elrendezés a 4.6. ábrán látható.



4.6. ábra: A használt infravörös spektrofotométer mérési elrendezése

A mérés első lépéseként az oldatot mikropipetta segítségével apró cseppekben felvisszük a cink-szelenid (ZnSe) ATR-kristályra, majd beszárítjuk. A kristályon belül a fénysugár ún. belső reflexiót szenved, miközben a kristályfelületéhez érve behatol a mintába (4.7. ábra). A fény egy része elnyelődik a mintában, a kapott jel pedig a gyengített teljes reflexióval, vagyis a kiindulási és a detektorba jutó fény intenzitásával arányos. A módszer nagy előnye, hogy kis mennyiségű minta is nagy hatékonysággal mérhető vele. A jelet a tiszta kristályon végzett háttérméréssel korrigáljuk. A kapott spektrumokon alapvonal korrekciót, illetve vízkompenzációt hajtottam végre az OPUS 5.5 szoftver segítségével. Utóbbi művelet során a spektrumon új, keskeny csúcsok („tüskék”) jelenhetnek meg, ezeket a spektrumok későbbi, OriginPro programmal való kiértékelése során levontam, mivel zavarhatják a spektrumok értelmezhetőségét. Az 1400 cm^{-1} körüli csúcs korrekcióját a bemutatott spektrumokon nem tudtam megfelelően korrigálni, az itt látható eltérések a korrekció hibájából adódnak.

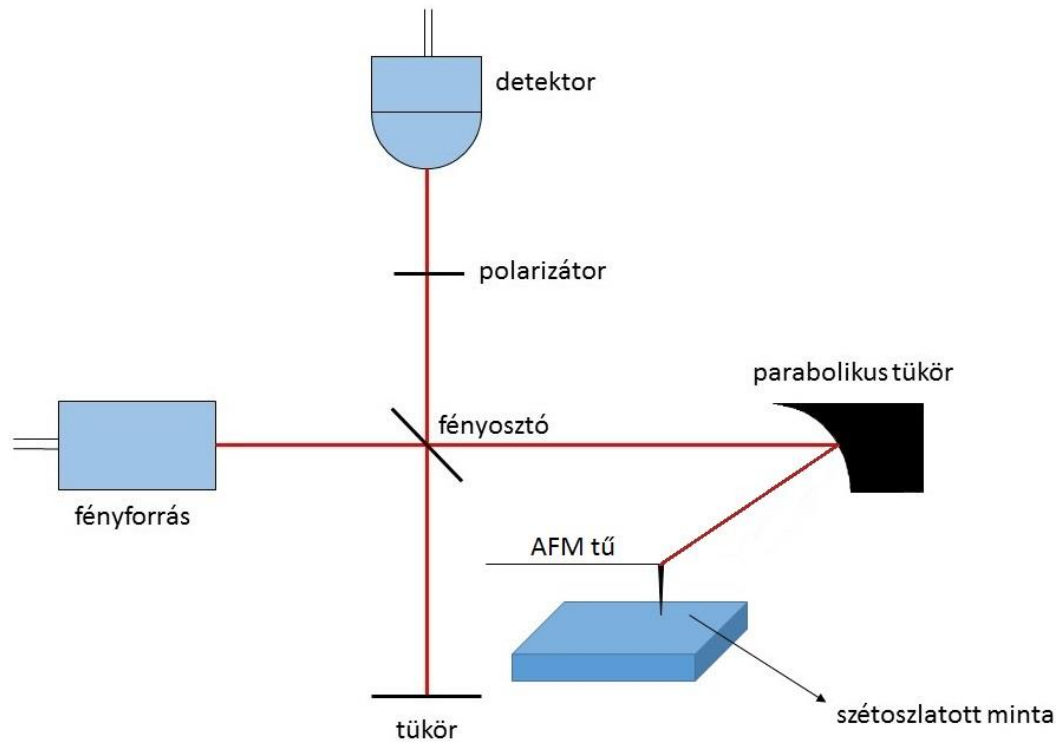


4.7. ábra: A fénysugár útja az ATR kristályban és a mintában

4.4. Atomerő mikroszkópia

Az atomerő mikroszkóp az ún. pásztázósondás mikroszkópok egyik típusa. Pásztázó mikroszkópiában egy anyag felületének leképezésére egy mikroszkopikus szondát (tűt) használnak. A vizsgálat során a szondát végigvezetik a felület fölött és mozgásával szinkronizáltan detektálják a szonda és az anyag közti kölcsönhatás erősségét, vagy az adott kölcsönhatást állandó értéken tartva letapogatják a felület domborzatát. Az, hogy pontosan milyen kölcsönhatásról van szó, a mikroszkóp típusától függ. Atomerő mikroszkóp (atomic force microscope-AFM) esetében a képalkotás a pásztázó tű és a felület között fellépő erő (helyzettől függően különböző mechanikai erők, van der Waals erők, kapilláriserők, kémiai kötések, elektrosztatikus erők, mágneses erők, stb.) mérésén alapul, melynek hatására a tű és a hozzá kapcsolódó konzolos tartó elmozdulnak. Az elmozdulás mértékét általában olyan módon mérik, hogy a konzolos tartó felszínére egy lézersugarat irányítanak, amely az elmozdulástól függően reflektálódik egy fotodióda sorra. Végül a detektor a mért elmozdulásokat elektromos jelekké alakítja, melyek alapján megjeleníthető a vizsgált felület képe, színtérképes formában.

Az AFM mérésekhez használt berendezés NeaSpec modell volt, 20 nm rádiuszú tűvel. A mérési elrendezés a 4.8. ábrán látható. A mérés során a vizsgálandó mintát Si-lapra kell felhordani, ügyelve rá, hogy a száradás során a nanokristályok ne álljanak össze, ezután három különböző, 5 μm *5 μm -es terület lett bemérve. Az AFM mérések során csak az elkészült felvételek kiértékelését végeztem én, Gwyddion szoftver segítségével. A szemcsék átmérőjére – globuláris alakot feltételezve – azok magasságának méréséből következtettem.



4.8. ábra: Az AFM készülék mérési elrendezése

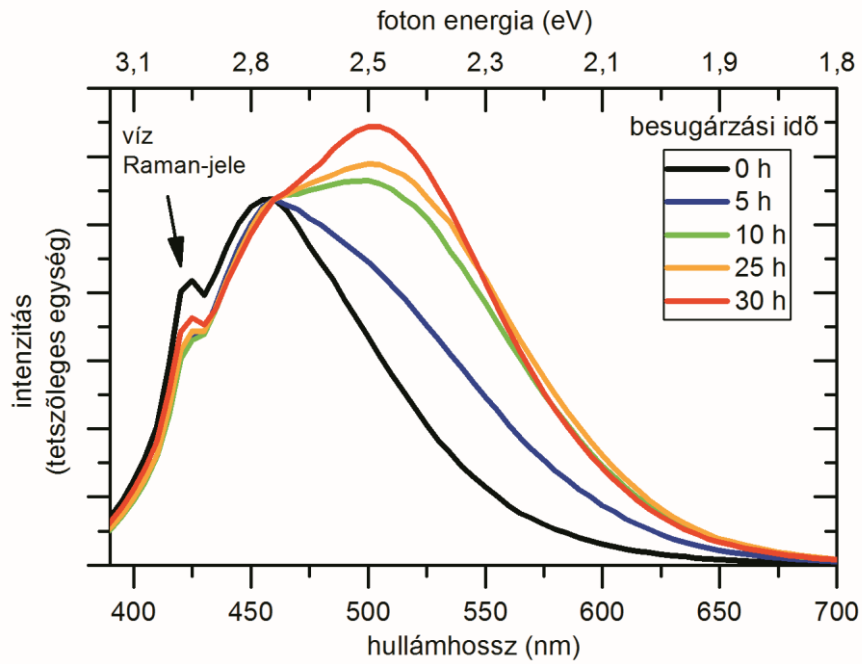
Az atomerő mikroszkópia alkalmas az anyagok felületi struktúráinak feltérképezésére, minták beazonosítására mechanikai jellemzőik (pl. keménység, felület domborzata) alapján, sőt, használatával lehetségessé válik az egyes minták mikrométerű módosításának kivitelezése [70], [71]. A jövőben előtérbe kerülhet az atomerő mikroszkópia biológiai felhasználása is. A módszert alkalmasnak vélik bizonyos sejt-sejt kölcsönhatások tanulmányozására, más kísérletek pedig arra irányulnak, hogy az atomerő mikroszkópiát felhasználva megkülönböztethetőek legyenek a rákos és az egészséges sejtek, például a keménységük alapján [72]–[74].

5. Mérési eredmények

Kísérleteim során SiC nanokristályok vizes kolloid oldatának fotostabilitását vizsgáltam különböző energiájú fényvel való besugárzás során. Az előkísérletek azt mutatták, hogy a SiC vizes kolloid rendszer nem stabil, megvilágítás hatására optikai és felületi változások tapasztalhatóak. Ez az eredmény jelentősen eltér az irodalomban fellelhető adatoktól, a kutatások többsége ugyanis a SiC extrém stabilitásáról beszél, igaz, fotostabilitását kevés esetben tanulmányozták, a közlemények inkább időbeli stabilitásról szólnak. A TDK dolgozatomban tárgyalt munkám során SiC szuszpenziókat sugároztam be több órán keresztül 322 nm hullámhosszú UV-fényvel, ugyanis az előkísérletek eredményeiből az derült ki, hogy ezzel a hullámhosszúságú fényvel hozhatóak létre az anyag tulajdonságaiban a leginkább számottevő változások. A besugárzás hatására bekövetkező változásokat fotoemissziós, infravörös és UV-látható abszorpciós spektroszkópiával, illetve atomerő mikroszkópiával vizsgáltam. A független mérések eredményei alapján alapvetően négyféle folyamat végbemenetelét tapasztaltam.

5.1. Az emissziós spektrum változása

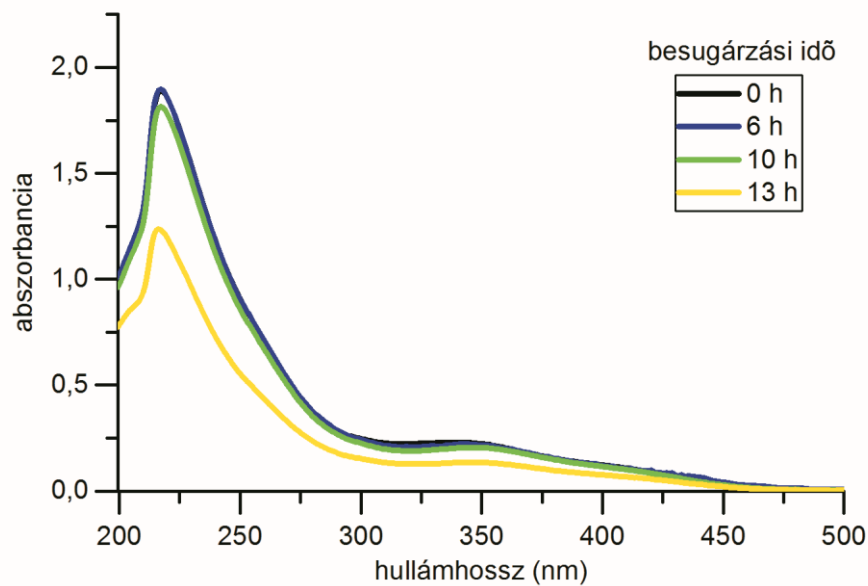
Az elsőként megfigyelt jelenség az emissziós spektrum módosulása volt. A SiC nanokristályokra jellemző, közelítőleg 460 nm-es hullámhossznál jelentkező emissziós maximum mellett a besugárzási idő növelésével 500-520 nm környékén fokozatosan megjelent egy váll, amely egy idő után gyakorlatilag egy újabb csúccsá alakult. Az új csúcs létrejöttének folyamata jól nyomon követhető az 5.1. ábrán. Ezt a besugárzást 30 órán keresztül végeztem, bizonyos időközönként felvéve a minta emissziós spektrumát. Az új csúcs kialakulását az emissziós spektrumon a 370 nm-es gerjesztésnél mérhető emisszió esetében vizsgáltam. Az emissziós görbék a gerjesztési-emissziós mátrix alapján itt vethetőek össze a legjobb eredménnyel. A SiC nanokristályok esetében az egyedi szemcsék emissziós maximuma 320-330 nm-es gerjesztésnél van, de 400 nm-ig jól mérhető a lumineszcencia. A besugárzás hatására megjelenő új csúcs gerjesztési maximumát pedig 370 nm-nél találtuk.



5.1. ábra: Az oldat emissziós spektrumának változása 322 nm-es UV-fénnyel való besugárzás hatására.
A görbék az eredeti, 460 nm-es csúcsra normáltak.

5.2. Az UV-látható abszorpciós spektrum változása

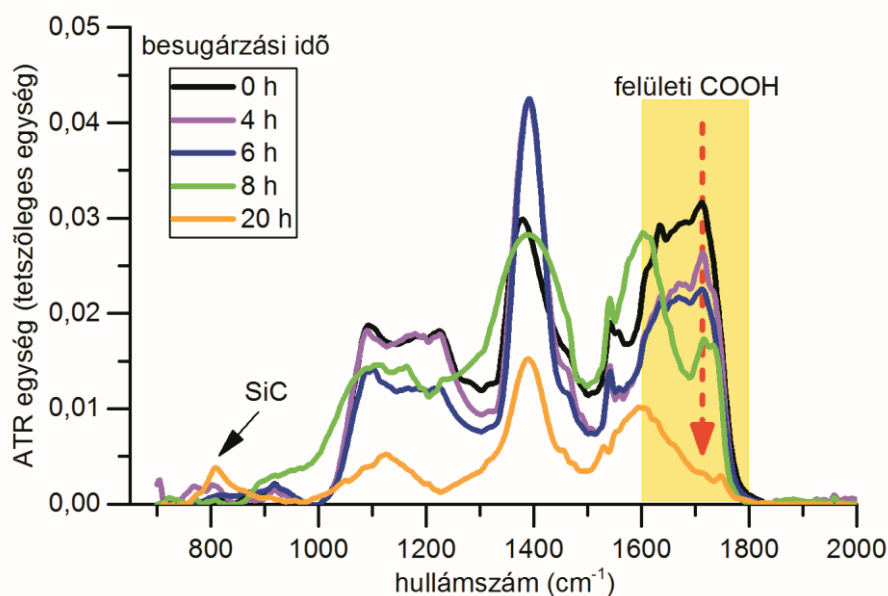
A besugárzás az oldat UV-látható abszorpciós spektrumára is hatással volt (5.2. ábra). A kísérletek azt mutatták, hogy kb. 10 órányi besugárzás után az oldatra jellemző 220 nm körüli csúcs jelentősen lecsökken. Ennél rövidebb idejű besugárzás esetén a változás nagyon kismértékű.



5.2. ábra: Az oldat UV-látható abszorpciós spektrumának változása besugárzás hatására

5.3. Az infravörös spektrum változása

Változást figyeltem meg az anyag infravörös spektrumában is. A spektrumok értékelése ebben az esetben bonyolultabb, mint az emissziós spektrumnál, ugyanis minden mérésnél el kell végezni a mintafelvitelt az ATR-kristályra. Sajnálatos módon az általam alkalmazott módszerrel nem biztosítható, hogy mindig pontosan ugyanakkora legyen a vizsgálandó anyag mennyisége a kristályon, így a spektrum alapján a pontos mennyiségi meghatározás nem lehetséges. Azonban, mivel az oldat koncentrációja végig változatlan volt, illetve minden esetben törekedtem közelítőleg azonos mennyiségű oldatot felvinni az ATR-kristályra, bizonyos következtetések levonhatóak az infravörös spektrum változásából. A kapott spektrumok az 5.3. ábrán láthatóak.



5.3. ábra: Az oldat infravörös spektrumának változása besugárzás hatására. Az ATR-kristályra felvitt minta mennyiségének bizonytalanságából kifolyólag nem végeztem normalást.

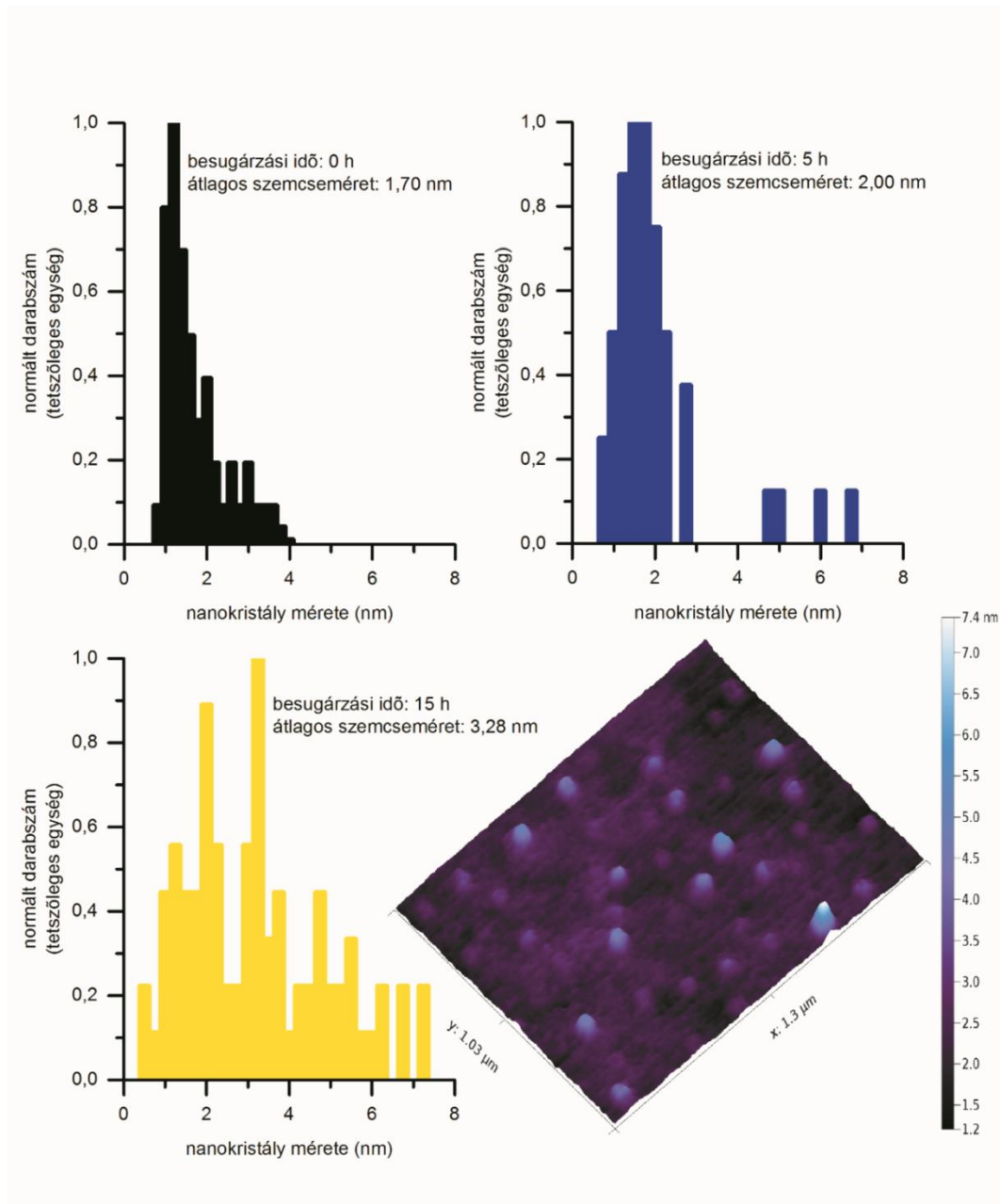
A legszembevetőbb, több független mérés során is tapasztalt változás a felületi karboxilcsoportok aszimmetrikus nyújtási rezgéséhez rendelhető, 1720 cm^{-1} hullámszámnál található csúcs csökkenése. A változás a besugárzás első néhány órájában csekély mértékű, 8 óra után azonban már szignifikáns, bizonyos idő elteltével pedig gyakorlatilag eltűnik a csúcs. Emellett 20 órányi besugárzás után egyértelműen megjelent a tömbi SiC-ra jellemző csúcs 800 cm^{-1} környékén.

5.4. Szemcseméret növekedés

A besugárzás hatására végbemenő érdekes jelenség volt a szemcseméret növekedése a kristályok aggregációja által, amit AFM mérések alapján állapítottam meg (5.4. ábra). Az oldat kezdetben többségében 1-2 nm nagyságú kristályokat tartalmazott. Látható, hogy már 5 órányi besugárzás után megjelentek nagyobb, 5-7 nm-es szemcsék. 15 órás besugárzás után tovább nőtt az 1-2 nm-esnél nagyobb kristályok száma, sőt, a leggyakoribb szemcseméret módosult: 1-2 nm helyett ebben az esetben 3 nm-es kristályból volt a legtöbb. Az adatok jobb összehasonlíthatósága érdekében kiszámítottam az értékek átlagát és empirikus szórását, valamint a leggyakoribb szemcseméretet mindhárom esetre. Az eredményeket az 5.1. táblázat foglalja össze. Mind az átlagértékek és a leggyakoribb szemcseméret, mind a mért adatok empirikus szórása nőtt a besugárzási idő növelésével.

Besugárzási idő (h)	Átlagos szemcseméret [Leggyakoribb szemcseméret] (nm)	Szemcseméret empirikus szórása (nm)
0	1,70 [1,20]	0,72
5	2,00 [1,50; 1,75]	1,24
15	3,28 [3,25]	1,84

5.1. táblázat: A mért szemcseméretetek átlaga és empirikus szórása, valamint a leggyakoribb szemcseméret besugározatlan, illetve 5 és 10 óra 322 nm-es fényvel besugárzott minta esetén



5.4. ábra: Az oldatban lévő SiC nanokristályok méreteloszlása 0, 5 és 15 óra besugárzás után, AFM-felvételek alapján. Az ábrán az 5 órányi besugárzást követő AFM-felvételt mutatjuk be.

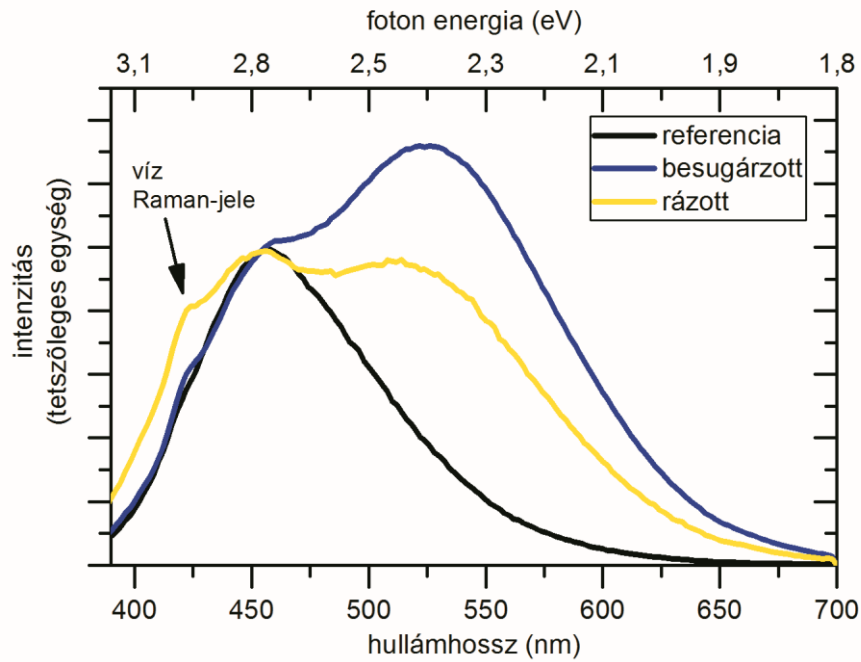
6. Eredmények értékelése

Az előző fejezetben ismertettem a négy alapvető jelenséget, melyeket a különböző mérések során a besugárzott SiC kolloid oldatok esetében tapasztaltam. Ebben a fejezetben további kísérleti eredmények, származtatott ábrák, illetve a szakirodalomból vett példák segítségével kifejtem, hogy az egyes jelenségeket mi okozhatja, illetve, hogy azok között milyen összefüggések feltételezhetőek.

6.1. A fotolumineszcencia és az aggregáció kapcsolata

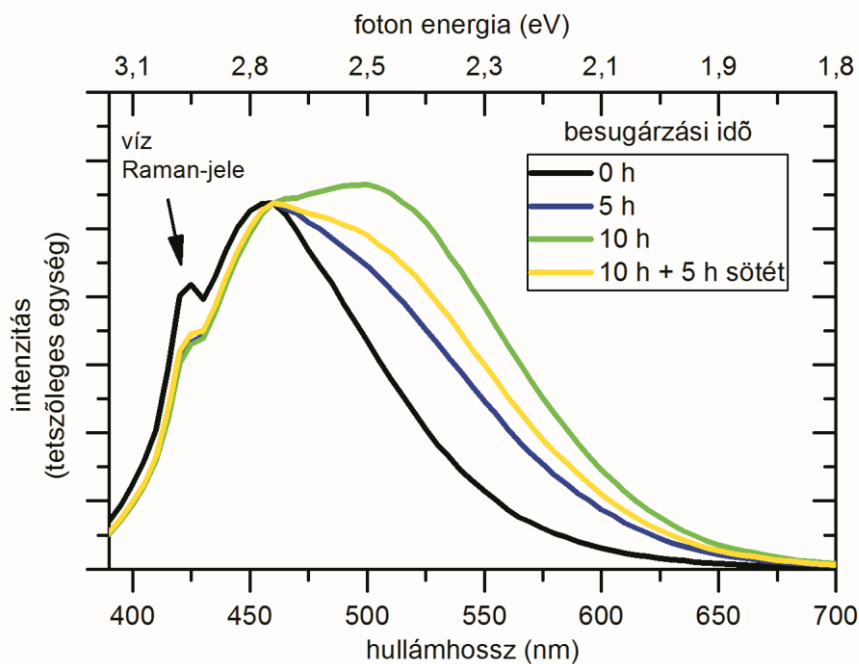
A szemcsék méretének növekedése (aggregáció révén) és a lumineszcencia vörös eltolódása közötti kapcsolatot könnyű lenne a bevezetőben leírt kvantumbezártság jelenségével magyarázni. SiC nanokristályok esetében kísérleti eredményekkel érvelnek a jelenség mellett [11]. Más rendszereken az aggregáció során fellépő hullámfüggvény átlapolódást, illetve általában vörös eltolódást is sok esetben leírtak már [75]. A kimért jelenség megértését árnyalja csoportunk egy korábbi fejezetben már kifejtett eredménye, mely szerint a SiC kolloid emissziós spektruma függ a nanokristályok méretétől a tömbi jellegű SiC és a molekuláris klaszter közti átmenet következtében [13]. Ez alapján azt gondoljuk, hogy az emisszióban bekövetkező változás a 4 nm-nél nagyobb szemcsék koncentrációnövekedéséből adódik. Alátámasztja ezt az is, hogy kvantumbezártság esetében a méreteloszlás szélesedésével az emissziós görbe szélesedését, az átlagos átmérő növekedésével pedig a gerjesztési maximum energiájának a csökkenését kellene tapasztalnunk. Ezzel szemben a mérések egyértelműen egy új csúcs megjelenését mutatják.

Elképzelhető tehát, hogy jelen esetben a szemcsék aggregációja és az emissziós spektrum megváltozása korrelál egymással. Alátámasztandó az elméletet elvégeztem egy újabb kísérletet, melynek során a besugárzott és aggregált mintát ultrahangon rázattam 2 órán keresztül, majd ezután felvettem az emissziós spektrumát (6.1. ábra).



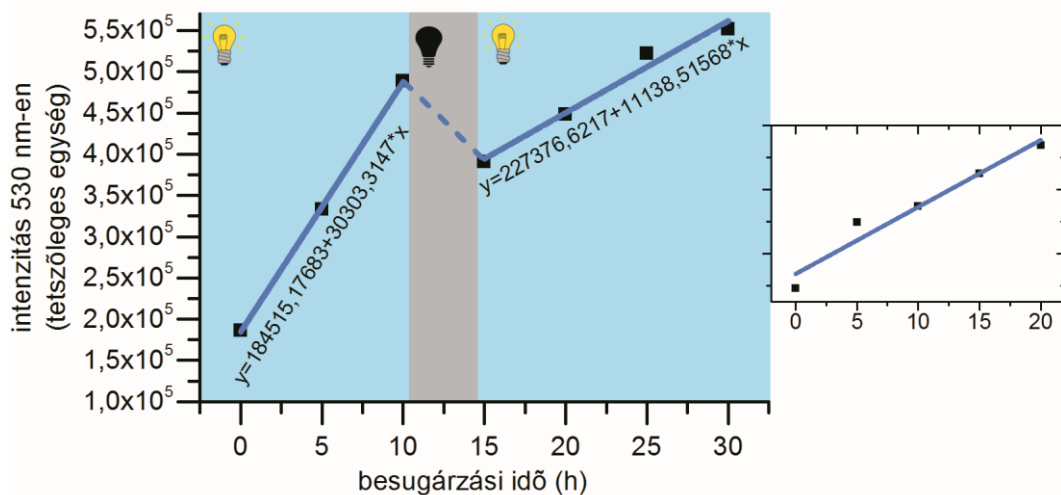
6.1. ábra: Besugározatlan (fekete), több órán át 322 nm-es fényvel besugárzott (kék), majd azután ultrahanggal rázott (sárga) oldat emissziós spektruma. A görbék a 456 nm-es csúcsra normáltak.

Látható, hogy a rázatás után az 500 nm környékén újonnan megjelent csúcs jelentősen csökken. A leírt elméletnél maradva ez annak a jele lehet, hogy a szemcsék relatíve lazán kapcsolódnak egymáshoz, és az aggregátumok mechanikai hatásra könnyen szétesnek, a 4 nm-nél nagyobb méretű szemcsék számának csökkenésével pedig csökken a tömbi anyagra jellemző, 500 nm körüli csúcs. Hasonló jelenség figyelhető meg a minták ciklikus besugárzása során is, ahol a sötét szakasz után az 500 nm fölötti emissziós csúcs intenzitásának csökkenése volt tapasztalható (6.2. ábra).



6.2. ábra: A besugározatlan (fekete), az 5 (kék) és 10 óráig (zöld) besugárzott, majd ezután 5 óráig sötétben állni hagyott oldat (sárga) emissziós spektruma. A görbék a 460 nm-es csúcsra normáltak.

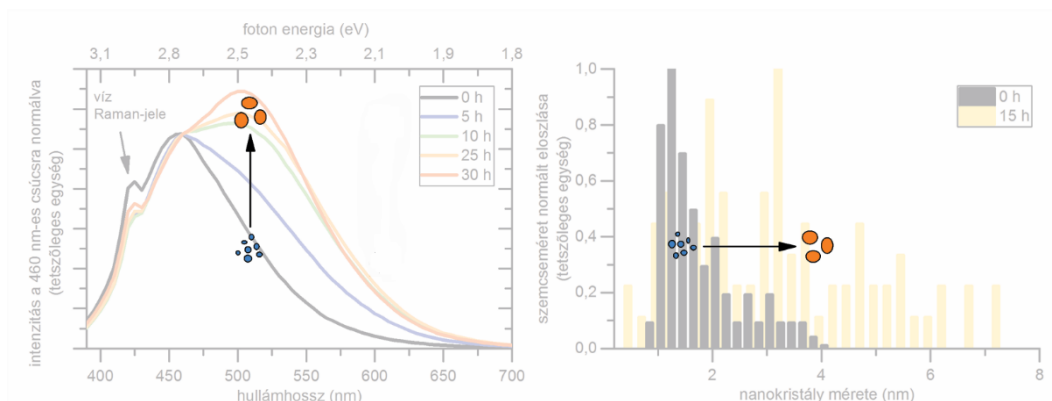
A korrelációt bizonyíthatja az aggregációs folyamat és az emissziós spektrum változásának hasonló lefutása is. Az aggregáció lefutása kevéssé jól ábrázolható, azonban az 5.4. ábrán jól látszik, hogy már 5 órás besugárzás után érzékelhetően változik a szemcseméret eloszlás, 15 órás besugárzás hatására pedig további diszperzitásváltozás lép fel. Az emissziós spektrum változásának lefutását olyan módon vizsgáltam, hogy az 5.1. ábra értékeit felhasználva az 530 nm-en mérhető intenzitást ábrázoltam a besugárzási idő függvényében (6.3. ábra). A pontokra viszonylag nagy pontossággal lehetett egyenest illeszteni. A fő ábrán látható szakadás oka, hogy 10 órányi besugárzás után az oldat sötétben állt kb. 5 óráig, és ez idő alatt a csúcs visszacsökkent. Az első három pont esetében az illesztés pontossága 0,99951, majd a 15 órás méréstől indulva 0,96535 volt. A mellékelt kisebbik ábrán egy másik, független mérés eredményei láthatóak. Ebben a kísérletben a besugárzást 20 órán keresztül végeztem, megszakítás nélkül, majd az elkészült spektrumok alapján szintén az 530 nm-en mérhető intenzitást ábrázoltam a besugárzási idő függvényében. Látható, hogy ebben az esetben is viszonylag nagy pontossággal (0,93561) illeszkedő egyenessel lehetett közelíteni a folyamat lefutását.



6.3. ábra: Emissziós spektrumok 530 nm-en mérhető intenzitása a besugárzási idő függvényében ábrázolva, két független kísérlet esetében

Megjegyzendő azonban, hogy a lumineszcencia spektrum intenzitásváltozásának bármilyen jellemzése a kísérletek jelenlegi szakaszában csak nagy óvatossággal tehető meg. A mérések jellegéből kifolyólag el kell fogadnunk, hogy a kezdeti szakaszban három pontra kell illesztést végeznünk. Ha ezt elfogadjuk, akkor feltűnik, hogy a sötét szakasz előtti mérési eredményekből származtatott meredekség eltér a sötét szakasz után mért értéktől, ellenben a folyamatos besugárzás esetén is az egyenes ad jó közelítést. Ennek több okból is jelentősége van. Egyrészt a Lambert-Beer törvényt lumineszcenciára is lehet alkalmazni, ezáltal a fotoaggregáció időfüggésére, pontosabban a 4 nm-nél nagyobb aggregátumok számára következtetéseket tudunk levonni. Ezt jelen pillanatban azonban nem tehetjük meg. Ennek egyik oka, hogy a megvilágításhoz használt xenon-lámpa intenzitása nem elég stabil, és a besugárzott térfogat nagyságát is nehéz kiszámolni. Sokkal nagyobb problémát okoz, hogy a SiC indirekt jellege és a méretbeli diszperzitás növekedése miatt nem élhetünk a feltételezéssel, hogy minden egyes aggregátum kvantum hatásfoka azonos nagyságú. Sokkal valószínűbb, hogy a kvantumhatásfok is folyamatosan változik a mérettel. A származtatott görbének annyiban van értelme, hogy egyrészt a többi mérés ábráival összevetve fontos következtetéseket vonhatunk le, másrészt a lineáris jelleg további tanulmányozást követően a minták validálása során fontos szerephez juthat. A lumineszcenciámérés időben, költségben és a kiértékelés nehézségét tekintve is sokkal egyszerűbb módszer mint az AFM, vagy a transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM).

A leírtak alapján az aggregációs folyamatnak a fotolumineszcencia spektrum, valamint a szemcseméret eloszlás változásával való kapcsolatát szematikusan ábrázolja a 6.4. ábra.

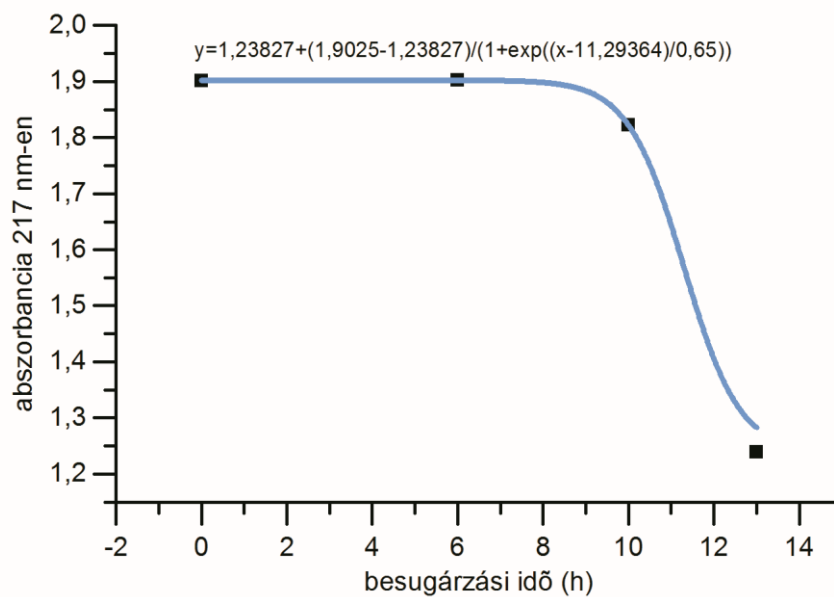


6.4. ábra: Az aggregációs folyamat kapcsolata az emissziós spektrummal és a szemcsék méreteloszlásával

6.2. Az abszorbanciacsökkenés és az aggregációs folyamat kapcsolata

Kolloid oldatok esetében a szemcseméret befolyásolhatja az UV-látható abszorpciós spektrumot. A vizsgált tartományban a szemcseméret növekedésével a fényszórás általában nő, amely elkenődést okoz a spektrumban. Az abszorpció azonban csökkenhet is az aggregáció során azért, hogy a szemcsemérettel változik a (látszólagos) abszorpciós koefficiens, így elméletben feltételezhető lehet valamilyen korreláció a két jelenség között. A jelenséget megfigyelték már például szerves festékmolekulák aggregált rendszerének esetében. A szerzők a méretnövekedés okozta specifikus felületredukcióval magyarázták tapasztalataikat. Méréseik során az aggregált szemcsék esetében kapott abszorpciós spektrumok globuláris formák jelenlétére utaltak, ami jól közelíthető feltételezéseikkel, miszerint a rendszerben például nagy sűrűségű vagy lazán tömörült gömbök jönnek létre [76].

Kísérleteim eredményei azonban nem támasztják alá a korrelációt. Az aggregációs folyamat lineáris jellegű lefutásával szemben a vizsgált kolloid oldat abszorbanciáját 217 nm-en (ahol a maximum található) a besugárzási idő függvényében ábrázolva a lefutást leginkább szigmoidális görbével lehetett közelíteni (6.5. ábra), bár hozzá kell tenni, hogy sajnos nem állt rendelkezésre elegendő pont a valódi jelleg meghatározásához. Emellett az emissziós spektrumnál tapasztaltakkal ellentétben az UV-látható abszorpciós spektrum nem változott meg a besugárzást követő ultrahangos rázás hatására, ami egyértelművé teszi, hogy a szemcseméret-változás és az abszorpciós spektrum változása között nincs kapcsolat.



6.5. ábra: Az UV-látható abszorpciós spektrum változásának időbeli lefutása (szigmoidális görbével közelítve)

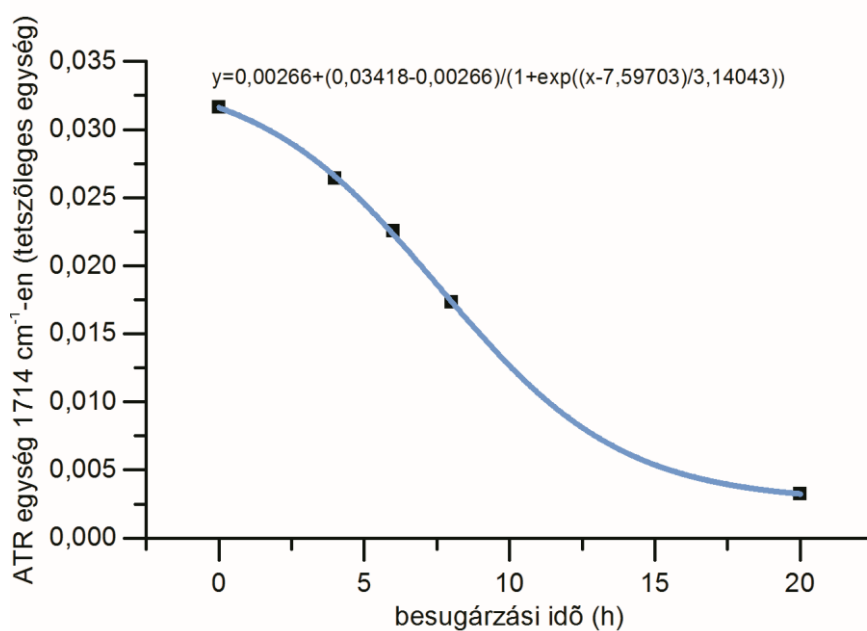
6.3. Az infravörös és az UV-látható abszorpciós spektrum változása közti lehetséges összefüggések

Az infravörös spektrum változása elsősorban a karboxilcsoport aszimmetrikus nyújtási rezgéséhez rendelhető 1720 cm^{-1} körüli csúcs csökkenésében nyilvánult meg. A karboxilcsoportra két UV tartományba eső elektronátmenet ($n \rightarrow \sigma^*$; $\pi \rightarrow \pi^*$) jellemző, tehát koncentrációja a SiC nanokristályok felületén elméletben hatással lehet az abszorpciós spektrumra is.

Az abszorpciós spektrum értelmezését illetően meglehetősen eltérőek a vélemények a szakirodalomban. A leggyakrabban előforduló elmélet szerint az egyes csúcsok a vegyértéksáv-vezetési sáv elektronátmenethez, a vállak pedig fononabszorpcióhoz rendelhetőek [77]. Néhány esetben felmerült már, hogy az abszorpciót a felületi csoportokból származó szerves molekulák okozzák. Csoportunk korábbi mérései utóbbit igazolták.

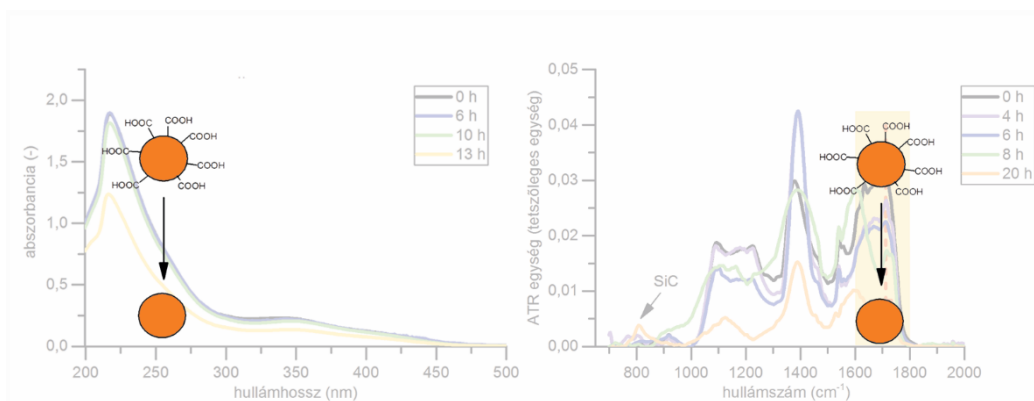
Bizonyítékképpen ábrázoltam az 5.3. ábra alapján a karboxilcsoportra jellemző csúcs magasságát a besugárzási idő függvényében (6.6. ábra). Látható, hogy az abszorpciós csúcs csökkenéséhez hasonlóan ezt a folyamatot is szigmoidális görbével lehet közelíteni. Csoportunk korábbi eredményei és a két folyamat lefutásának hasonlósága alapján

elmondható tehát, hogy az abszorpciós spektrum változása nagy valószínűséggel a kristályok felületi csoportjainak, azon belül is elsősorban a karboxilcsoportok koncentrációváltozásának köszönhető. Az abszorpciós spektrumban bekövetkező változás alapján pedig kijelenthető, hogy a SiC nanokristályok abszorbanciájáért elsősorban a felületi csoportok felelősek.



6.6. ábra: Az infravörös spektrum változásának időbeli lefutása (szigmoidális görbével közelítve)

A leírtak alapján a felületi karboxilcsoportok koncentrációcsökkenésének az infravörös, illetve az UV-látható abszorpciós spektrum változásával való kapcsolatát szematikusan mutatja be a 6.7. ábra.



6.7. ábra: A dekarboxileződés folyamatának kapcsolata az infravörös és az UV-látható abszorpciós spektrummal

6.4. Az aggregációs folyamat és a felületi karboxilcsoportok koncentrációcsökkenésének kapcsolata

Az eredmények alapján tehát kijelenthető, hogy az emissziós spektrum változását a szemcsék aggregációja, az UV-látható abszorpciós spektrum változását pedig a felületi karboxilcsoportok koncentrációjának csökkenése okozza. Az aggregáció és a karboxilcsoportok koncentrációcsökkenésének kapcsolatát illetően felmerül a kérdés, hogy vajon a karboxilcsoportok eltűnése okozza-e az aggregációt, vagy az aggregáció felelős-e a karboxilcsoportok eltűnéséért.

Az aggregációs folyamatot magyarázhatná a karboxilcsoportok koncentrációjának csökkenése. Alapesetben a vizsgált SiC nanokristályok felületén változatos formában oxidált, polarizált, ionos csoportok találhatóak, melyek biztosítják a kolloid rendszer nagyfokú stabilitását. Ha a karboxilcsoportok koncentrációja lecsökken, az a felület polaritásának csökkenését vonja maga után, ami végül a rendszer stabilitásának csökkenéséhez vezethet. A karboxilcsoportok eltűnésére pedig magyarázat lehet a 3. fejezetben bemutatott fotokémiai aktivitás. Az ismertetett reakcióút során (7-13. egyenlet) a besugárzás hatására reaktív hidroxilgyökök keletkeznek a rendszerben, melyek egyéb lebontható anyag hiányában a kristályok felületi karboxilcsoportjait oxidálhatják. Ezzel az elmélettel ellentmond azonban az a tapasztalat, hogy a több órára sötétben hagyott minta esetében relaxációs folyamat megy végbe. Ha a leírt stabilitáscsökkenés lenne az aggregáció oka, és feltételezzük, hogy a stabilizáló, polaritást növelő csoportok nem „nőnek vissza” a felületre, akkor az aggregációnak folytatódnia kéne addig, amíg a rendszer el nem éri következő stabil állapotát. Továbbá ebben az esetben a karboxilcsoportok koncentrációcsökkenését időben az aggregáció előtt kéne látnunk.

Mivel az aggregációért nem a felületi csoportok változása felelős, az alapállapotú és a gerjesztett állapotú nanokristály fizikai tulajdonságaiban megnyilvánuló különbség kell, hogy okozza a jelenséget. Magyarázat lehet a 3. fejezetben arany és szén nanocső kolloidok esetében ismertetett, a fotokémiai aktivitásból következő fotoaggregáció, amely valamilyen formában a felületi töltéeloszlás megváltozásából következő stabilitáscsökkenésen alapszik. Sajnos egyelőre nem ismerjük ennél pontosabban a fotoaggregációs folyamat mechanizmusát, célunk azonban, hogy a jövőben további kísérletekkel fényt derítsünk rá.

Önmagában az aggregáció, vagyis a felületek találkozása sem okozhatja a karboxilcsoportok eltűnését. Az infravörös spektroszkópiai méréseink során a

nanokristályok eleve beszáradt, vagyis aggregált formában vannak jelen, és a származtatott ábrákból is kitűnik, hogy míg az aggregáció viszonylag gyorsan megindul, a karboxilcsoportok csökkenése jóval később, a nagyobb szemcsék koncentrációjának növekedésével indul be. A dekarboxileződés megértéséhez ezért újra a fotokatalízishez kell visszanyúlnunk. A szakirodalomban több példa is található félvezető (TiO_2) nanokristályok fotokatalitikus aktivitásának szemcsemérettől való függésére. A fotokémiai aktivitás a szemcseméret függvényében maximumot mutat egy adott szemcseméretnél, ettől eltérő méretű kristályok esetében a függvény meredeken csökken [78], [79]. Ha feltételezzük, hogy SiC nanokristályok esetében is fennáll ez a jelenség, az infravörös és az UV-látható abszorpciós spektrum változásának szigmoidális görbével közelíthető lefutása könnyen értelmezhető. A folyamatos aggregáció során a kezdetben nagyon kicsi szemcsékből egyre nagyobbak lesznek, ezzel egyre inkább közelítjük azt az állapotot, amikor a fotokémiai aktivitás eléri maximumát. Ahogy a fotokatalitikus aktivitás meredeken nő, a felületi karboxilcsoportok száma csökken, ami egyúttal az abszorpció csökkenését vonja maga után.

Megemlítendő, hogy a fotokatalitikus aktivitás szemcseméret függésére bizonyíték lehet néhány általunk elvégzett kísérlet eredménye, melyeket részletesebben a 7. fejezetben ismertetek. A kísérletek során a tanulmányozott SiC nanokristályok fotokatalitikus aktivitását vizsgáltuk olyan módon, hogy oldatukhoz metilénkék festéket adtunk, és az oldat UV-látható abszorpciójának változását vizsgáltuk besugárzás hatására. Két független mérést végeztünk. Az egyik mérés során frissen előállított mintából indultunk ki. Ekkor még 4 órás besugárzás után sem tapasztaltunk változást az abszorpciós spektrumban. A másik alkalommal már besugárzott, így feltételezhetően aggregált részecskékből indultunk ki, és ebben az esetben már viszonylag rövid besugárzási idő alatt csökkent a metilénkéhez rendelhető abszorpciós csúcs, valamint állás közben megfigyelhető volt az oldat elszíntelenedése. Az első kísérletben az oldat hosszú időn keresztül megőrizte kék színét. Az eredmények alapján feltételezhető, hogy a nagyobb méretű, aggregált szemcsék fotokatalitikus aktivitása nagyobb, mint a frissen előállított mintában található aggregátlan nanokristályoké, azonban egyelőre még nem áll rendelkezésünkre elegendő adat ahhoz, hogy ezt kijelenthessük.

6.5. Összegzés

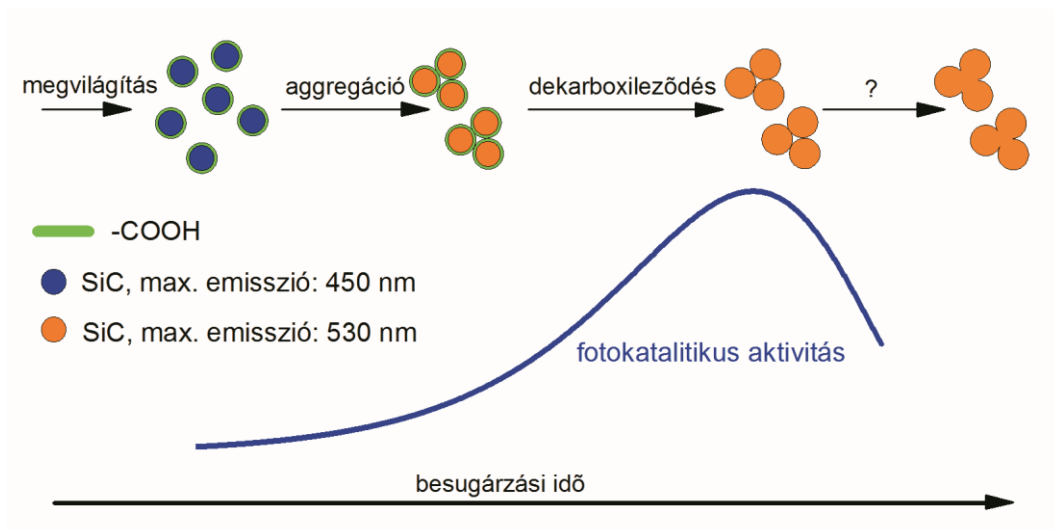
Az általam vizsgált SiC kolloidok sok tekintetben összetett, interdiszciplináris kutatást igénylő rendszert képeznek. A szervesetlen, kristályos SiC mag és a felületi szén- illetve

szilíciumatomokon kialakuló szerves csoportok összessége szabja meg a rendszer jellemzőit, de minden esetben figyelembe kell venni a kristályok méretét és az egyes csoportok eloszlását. A vizsgált SiC nanokristályokat tartalmazó kolloid oldat besugárzásának hatására négy alapvető, az irodalomban eddig nem ismertett jelenséget tapasztaltam: az emissziós, az infravörös, illetve az UV-látható abszorpciós spektrum változását, valamint AFM-felvételek alapján a részecskék aggregációját. A szakirodalom és az elvégzett kísérletek eredményei alapján levonható néhány következtetés a megfigyelt alapjelenségekről és azok kapcsolatáról.

- A SiC nanokristályok fotoaggregációs viselkedést mutatnak, vagyis megvilágítás hatására rendeződnek, aggregálódnak.
- A rendeződés reverzibilis.
- Az aggregációs folyamat korrelációt mutat az emissziós spektrum változásával, a fotolumineszcencia megváltozását a nanokristályok aggregációja okozza.
- Az abszorpciós spektrum változása az aggregációval nem hozható egyértelműen összefüggésbe. Sokkal valószínűbb, hogy a mért abszorpciós spektrumban az irodalmi adatokkal ellentétben a felületi csoportok járuléka dominál és a felületi karboxilcsoportok eltűnése okozza az abszorpcióban mérhető csökkenést.
- Az aggregációért és a karboxilcsoportok eltűnéséért feltehetően a SiC méretfüggő fotokémiai aktivitása tehető felelőssé. Az aggregációt a felületi töltéseloszlás megváltozása okozhatja, ennek pontos mechanizmusa egyelőre még felderítésre vár. Az azonban egyértelműnek tűnik, hogy a fotokatalitikus aktivitás az aggregáció következtében (egy darabig) nő, ami a felületi csoportok degradációját okozza.
- A besugárzás hatására lezajló komplex mechanizmusok eredményeképpen az egyedi SiC szemcsék között elsőrendű kémiai kötések, pontosabban kovalens kötések alakulnak ki szobahőmérsékleten, oldott állapotban egy olyan anyagban, amely extrém stabilitásáról ismert.

A méréseimből felállított modell alapján fény hatására a SiC szemcsék összetapadnak, a szemcseméret nő. A szemcseméret növekedésével a fotokatalitikus aktivitás is nő, ami a felületi csoportok degradációját okozza. A karboxilcsoportok távozásával szabad kötések keletkeznek a határfelületen, ami a szemcsék összenövéséhez vezet. Utóbbit az infravörös

spektrumban megjelenő tömbi SiC-ra jellemző fonon módus megjelenése igazolja. A vizsgálataim során feltárt komplex folyamatokat sematikus ábrázolom a 6.8. ábrán.



6.8. ábra: A feltárt komplex folyamat sematikus rajza

7. Kitekintés

Kísérleteim ez idáig a SiC kolloid rendszerben megvilágítás hatására bekövetkező jelenségek felderítésére irányultak. A továbbiakban egyik fő célom az lesz, hogy feltárjam a tapasztalt folyamatok hátterét jól definiált kísérletsorokkal, például egyes mérések megismétlésével optimalizált formában, azaz minél jobban lecsökkentve a mérés pontosságát hátrányosan befolyásoló hatásokat (pl. a besugárzáshoz nagyobb teljesítményű, stabilabb fényforrás használatával; a vizsgált oldatok, illetve az ATR-kristályra felvitt minta koncentrációjának állandó értéken tartásával; stb.).

Munkám során több, a témámhoz szorosan kapcsolódó új kísérletsorozatba is belekezdtem, ezek azonban jelenleg is folyó kutatások, így még nem volt alkalmam dolgozatomban beszámolni eredményeikről. Az egyik ilyen kísérletsorozat a fotokatalitikus aktivitás méretfüggésére irányul. Ennek során különböző mértékben aggregált SiC nanoszemcséket tartalmazó rendszerben vizsgáljuk különböző szerves festékmolekulák (pl. metilénkék) bomlását besugárzás hatására. Eddigi eredményeink azt mutatják, hogy a SiC nanorészecskék effajta viselkedése összhangban van a szakirodalomban leírtakkal, azonban további megerősítő kísérletekre van szükségünk ahhoz, hogy ezt egyértelműen kimondhassuk. Ha elméletünk igaznak bizonyulna, az nagy jelentőségű lenne, ugyanis az általunk vizsgált mérettartományban, egyedi SiC nanokristályok esetében még nem mutatták ki a fotokatalitikus aktivitás meglétét. A SiC nanokristályok abszorpciója pedig jóval közelebb esik a látható tartományhoz, mint a jelenleg használt fotokatalizátoroké.

A másik megkezdett kísérletsorozat az aggregációs folyamat sókoncentrációfüggésének feltárására irányul. Mivel a SiC kvantumpöttyöket a jövőben biológiai felhasználásra szánjuk, akár *in-vivo* kísérletekben, fontos, hogy felmérjük fotostabilitását biológiailag releváns környezetben. Ha ugyanis a kristályok aggregálnának a biológiai kísérletek során, az egyrészt megváltoztathatná hatásukat a célmolekulákkal, célsejtekkel szemben, másrészt könnyen lehet, hogy megakadályozná kiürülésüket a szervezetből. Az eddig elvégzett kísérletek során különböző mennyiségben NaCl-ot tartalmazó oldatokon végeztünk besugárzást és figyeltük, hogy fellép-e aggregáció, illetve hogy az milyen mértékű. Azt tapasztaltuk, hogy a sókoncentráció növekedése visszaszorítja az aggregációt. Emellett PBS-ben (phosphate-buffered saline) is elvégeztük a kísérletet, melynek során nem tapasztaltunk aggregációt. Utóbbi eredmény meglehetősen pozitív a biológiai felhasználás szempontjából, hiszen a PBS jól közelíti a biológiai közegek tulajdonságait. Egyelőre

azonban nem rendelkezünk megfelelő mennyiségű információval ahhoz, hogy messzemenő következtetéseket vonjunk le, így a jövőben további kísérletek elvégzésére lesz szükség.

Érdekes kérdés az is, hogy vajon mi okozhatja az emissziós spektrumban a sötétben végbemenő relaxációs folyamat után a pontokra illeszthető egyenes meredekségének nagyfokú megváltozását. A jelenségre több lehetséges magyarázatunk is van. Az egyik, hogy a relaxáció során a rendszer egy, a kezdetitől eltérő energiaminimumra kerül, vagyis az aggregátum nem egyedi szemcsékre esik szét, hanem csak kisebb aggregátumokra. A másik elmélet szerint a relaxációs folyamat közben a kristályok felülete oxidálódik, és újabb poláris csoportok jelennek meg rajta. A relaxáció utáni besugárzást tehát gyakorlatilag egy új rendszeren végezzük el mindkét elmélet szerint, ami magyarázat lehet a folyamat eltérő lefutására. Ezen kívül lehetségesnek tartjuk azt is, hogy mivel a szemcsék aggregációja nem tarthat a végtelenségig, a folyamat lefutása végül egy telítési görbéhez vezetne, és ez okozza a csökkenő meredekséget az illesztett egyeneseknél. A folyamat feltárásához az eddigieknél több óráig tartó folyamatos, illetve több lépésből álló ciklikus besugárzások elvégzését tervezzük, az emissziós spektrum rendszeres időközönkénti felvételével.

A dolgozatomban leírt, illetve a még elvégzésre váró kísérletek eredményei kiemelkedő jelentőséggel bírhatnak a SiC nanokristályok felhasználhatóságát illetően. A már ismertett lumineszcens festékpróbaként való felhasználásuk mellett fotokatalitikus aktivitásuk méretfüggésének köszönhetően a szabályozott hatóanyagleadás területén is fontos szerepet játszhatnak a biológiai alkalmazásban. A szemcsék irányított aggregációja vagy önszerveződése felhasználható lehet nanoméretű elektronikai és optoelektronikai eszközök gyártásában. Az aggregációs folyamat és az emissziós spektrum között fennálló korreláció következményeként pedig lehetőségessé válhat a SiC nanokristályok méreteloszlásának viszonylag egyszerű, optikai úton történő tanulmányozása és szabályozása.

Irodalomjegyzék

- [1] R. F. Davis, G. Kelner, M. Shur, J. W. Palmour, and J. a. Edmond, "Thin film deposition and microelectronic and optoelectronic device fabrication and characterization in monocrystalline alpha and beta silicon carbide," *Proc. IEEE*, vol. 79, no. 5, 1991.
- [2] J. B. Casady and R. W. Johnson, "Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications: A review," *Solid. State. Electron.*, vol. 39, no. 10, pp. 1409–1422, 1996.
- [3] H. Morkoç, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, and M. Burns, "Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies," *J. Appl. Phys.*, vol. 76, no. 3, pp. 1363–1398, 1994.
- [4] Y. M. Tairov and V. F. Tsvetkov, "Progress in controlling the growth of polytypic crystals," *Prog. Cryst. Growth Charact.*, vol. 7, no. 1–4, pp. 111–162, 1983.
- [5] B. Adolph, K. Tenelsen, V. I. Gavrilenko, and F. Bechstedt, "Optical and loss spectra of SiC polytypes from ab initio calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 55, no. 3, pp. 1422–1429, 1997.
- [6] F. Bechstedt and A. Belabbes, "Structure, energetics, and electronic states of III-V compound polytypes," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 25, no. 27, p. 273201, 2013.
- [7] P. Käckell, B. Wenzien, and F. Bechstedt, "Influence of atomic relaxations on the structural properties of SiC polytypes from ab initio calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 40, no. 9, 1994.
- [8] P. Patnaik, *Handbook of Inorganic Chemicals*. 2003.
- [9] J. Z. Zhang and C. D. Grant, "Optical and Dynamic Properties of Undoped and Doped Semiconductor Nanostructures," *Annu. Rev. Nano Res.*, vol. 2, pp. 1–61, 2008.
- [10] D. Beke, Z. Szekrényes, I. Balogh, M. Veres, É. Fazakas, L. K. Varga, K. Kamarás, Z. Czigány, and A. Gali, "Characterization of luminescent silicon carbide nanocrystals prepared by reactive bonding and subsequent wet chemical etching," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 21, pp. 6–9, 2011.
- [11] X. L. Wu, J. Y. Fan, T. Qiu, X. Yang, G. G. Siu, and P. K. Chu, "Experimental evidence for the quantum confinement effect in 3C-SiC nanocrystallites," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, no. 2, pp. 6–9, 2005.
- [12] J. Y. Fan, X. L. Wu, and P. K. Chu, "Low-dimensional SiC nanostructures: Fabrication, luminescence, and electrical properties," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 8, pp. 983–1031, 2006.

- [13] D. Beke, Z. Szekrényes, Z. Czigány, K. Kamarás, and Á. Gali, “Dominant luminescence is not due to quantum confinement in molecular-sized silicon carbide nanocrystals,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 25, pp. 10982–10988, 2015.
- [14] J. Y. Fan, X. L. Wu, H. X. Li, H. W. Liu, G. G. Siu, and P. K. Chu, “Luminescence from colloidal 3C-SiC nanocrystals in different solvents,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 4, pp. 1–3, 2006.
- [15] Y. Zakharko, J. Botsoa, S. Alekseev, V. Lysenko, J.-M. Bluet, O. Marty, V. a. Skryshevsky, and G. Guillot, “Influence of the interfacial chemical environment on the luminescence of 3C[Single Bond]SiC nanoparticles,” *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 1, p. 013503, 2010.
- [16] S. Yang, W. Cai, H. Zeng, and X. Xu, “Ultra-fine β -SiC quantum dots fabricated by laser ablation in reactive liquid at room temperature and their violet emission,” *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 38, p. 7119, 2009.
- [17] J. Zhang, K. Sugioka, S. Wada, H. Tashiro, and K. Toyoda, “Direct photoetching of single crystal SiC by VUV-266 nm multiwavelength laser ablation,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 64, no. 4, pp. 367–371, 1997.
- [18] Y. Zakharko, D. Rioux, S. Patskovsky, V. Lysenko, O. Marty, J. M. Bluet, and M. Meunier, “Direct synthesis of luminescent SiC quantum dots in water by laser ablation,” *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.*, vol. 5, no. 8, pp. 292–294, 2011.
- [19] Park J., “Chemical Vapor Deposition,” 2001.
- [20] V. Buschmann, S. Klein, H. Fueß, and H. Hahn, “HREM study of 3C-SiC nanoparticles: influence of growth conditions on crystalline quality,” *J. Cryst. Growth*, vol. 193, no. 3, pp. 335–341, 1998.
- [21] Y. Kamlag, a. Goossens, I. Colbeck, and J. Schoonman, “Laser CVD of cubic SiC nanocrystals,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 184, no. 1–4, pp. 118–122, 2001.
- [22] L. T. Canham, “Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, no. 10, pp. 1046–1048, 1990.
- [23] J. Zhu, Z. Liu, X. L. Wu, L. L. Xu, W. C. Zhang, and P. K. Chu, “Luminescent small-diameter 3C-SiC nanocrystals fabricated via a simple chemical etching method,” *Nanotechnology*, vol. 18, no. 36, p. 365603, 2007.
- [24] D. Beke, Z. Szekrényes, I. Balogh, Z. Czigány, K. Kamarás, and A. Gali, “Preparation of small silicon carbide quantum dots by wet chemical etching,” *J. Mater. Res.*, pp. 1–6, 2012.
- [25] M. Vörös, P. Deák, T. Frauenheim, and A. Gali, “The absorption of oxygenated silicon carbide nanoparticles,” *J. Chem. Phys.*, vol. 133, no. 6, pp. 1–6, 2010.

- [26] R. Hardman, "A toxicologic review of quantum dots: Toxicity depends on physicochemical and environmental factors," *Environ. Health Perspect.*, vol. 114, no. 2, pp. 165–172, 2006.
- [27] C. Torres-Raya, D. Hernandez-Maldonado, J. Ramirez-Rico, C. Garcia-Gañan, A. R. de Arellano-Lopez, and J. Martinez-Fernandez, "Fabrication, chemical etching, and compressive strength of porous biomimetic SiC for medical implants," *J. Mater. Res.*, vol. 23, no. 12, pp. 3247–3254, 2008.
- [28] J. Botsoa, V. Lysenko, a. Géloën, O. Marty, J. M. Bluet, and G. Guillot, "Application of 3C-SiC quantum dots for living cell imaging," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 17, pp. 2008–2010, 2008.
- [29] D. Beke, Z. Szekrényes, D. Pálfi, G. Róna, I. Balogh, P. A. Maák, G. Katona, Z. Czigány, K. Kamarás, B. Rózsa, L. Buday, B. Vértessy, and A. Gali, "Silicon carbide quantum dots for bioimaging," *J. Mater. Res.*, pp. 1–5, 2012.
- [30] I. L. Medintz, H. T. Uyeda, E. R. Goldman, and H. Mattoussi, "Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing," *Nat. Mater.*, vol. 4, pp. 435–446, 2005.
- [31] W. van Sark, P. Frederix, D. J. Van den Heuvel, H. C. Gerritsen, a. a. Bol, J. N. J. van Lingen, C. D. Donega, and a. Meijerink, "Photooxidation and photobleaching of single CdSe/ZnS quantum dots probed by room-temperature time-resolved spectroscopy," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, pp. 8281–8284, 2001.
- [32] R. Matthews, "Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide," *J. Catal.*, vol. 111, no. 2, pp. 264–272, 1988.
- [33] A. L. Linsebigler, A. L. Linsebigler, J. T. Yates Jr, G. Lu, G. Lu, and J. T. Yates, "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 3, pp. 735–758, 1995.
- [34] A. Fujishima, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, 1972.
- [35] A. Fujishima and X. Zhang, "Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 9, no. 5–6, pp. 750–760, 2006.
- [36] S. Wu, H. Zheng, Y. Lian, and Y. Wu, "Preparation, characterization and enhanced visible-light photocatalytic activities of BiPO₄/BiVO₄ composites," *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 8, pp. 2901–2907, 2013.
- [37] J. Liqiang, Q. Yichun, W. Baiqi, L. Shudan, J. Baojiang, Y. Libin, F. Wei, F. Honggang, and S. Jiazhong, "Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 12, pp. 1773–1787, 2006.
- [38] X. Chen and S. S. Mao, "Titanium Dioxide Nanomaterials : Synthesis , Properties , Modifications , and Applications," 2007.

- [39] Z. Kang, C. H. a Tsang, N. B. Wong, Z. Zhang, and S. T. Lee, "Silicon quantum dots: A general photocatalyst for reduction, decomposition, and selective oxidation reactions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 40, pp. 12090–12091, 2007.
- [40] I. Lauermann, "Electrochemical Properties of Silicon Carbide," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 1, p. 73, 1997.
- [41] F. Zhu, J. Hu, I. Matulionis, T. Deutsch, N. Gaillard, a. Kunrath, E. Miller, and a. Madan, "Amorphous silicon carbide photoelectrode for hydrogen production directly from water using sunlight," *Philos. Mag.*, vol. 89, no. 28–30, pp. 2723–2739, 2009.
- [42] D. H. Van Dorp, N. Hijnen, M. Di Vece, and J. J. Kelly, "SiC: A photocathode for water splitting and hydrogen storage," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 48, no. 33, pp. 6085–6088, 2009.
- [43] J. Akikusa and S. U. M. Khan, "Photoelectrolysis of water to hydrogen in p-SiC/Pt and p-SiC/n-TiO₂ cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 27, no. 9, pp. 863–870, 2002.
- [44] C. Schnabel, M. Wörner, B. González, I. Del Olmo, and A. M. Braun, "Photoelectrochemical characterization of p- and n-doped single crystalline silicon carbide and photoinduced reductive dehalogenation of organic pollutants at p-doped silicon carbide," *Electrochim. Acta*, vol. 47, no. 5, pp. 719–727, 2001.
- [45] W. Zhou, L. Yan, Y. Wang, and Y. Zhang, "SiC nanowires: A photocatalytic nanomaterial," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 1, pp. 54–56, 2006.
- [46] J. Y. Hao, Y. Y. Wang, X. L. Tong, G. Q. Jin, and X. Y. Guo, "Photocatalytic hydrogen production over modified SiC nanowires under visible light irradiation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 20, pp. 15038–15044, 2012.
- [47] Y. Gao, Y. Wang, and Y. Wang, "Photocatalytic hydrogen evolution from water on SiC under visible light irradiation," *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 91, no. 1, pp. 13–19, 2007.
- [48] Y. Zhang, T. Xia, P. Wallenmeyer, C. X. Harris, A. a. Peterson, G. a. Corsiglia, J. Murowchick, and X. Chen, "Photocatalytic Hydrogen Generation from Pure Water using Silicon Carbide Nanoparticles," *Energy Technol.*, vol. 2, no. 2, pp. 183–187, 2014.
- [49] B. R. Eggins, P. K. J. Robertson, E. P. Murphy, E. Woods, and J. T. S. Irvine, "Factors affecting the photoelectrochemical fixation of carbon dioxide with semiconductor colloids," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 118, no. 1, pp. 31–40, 1998.
- [50] O. Haibo, H. Jianfeng, Z. Xierong, C. Liyun, L. Cuiyan, X. Xinbo, and F. Jie, "Visible-light photocatalytic activity of SiC hollow spheres prepared by a vapor-solid reaction of carbon spheres and silicon monoxide," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 2, pp. 2619–2625, 2014.
- [51] X. Wu, K. Li, and H. Wang, "Facile synthesis of ZnS nanostructured spheres and their photocatalytic properties," *J. Alloys Compd.*, vol. 487, no. 1–2, pp. 537–544, 2009.

- [52] S. Xiong, B. Xi, C. Wang, D. Xu, X. Feng, Z. Zhu, and Y. Qian, "Tunable synthesis of various wurtzite ZnS architectural structures and their photocatalytic properties," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 15, pp. 2728–2738, 2007.
- [53] J. Yu, J. Zhang, and S. Liu, "Ion-exchange synthesis and enhanced visible-light photoactivity of CuS/ZnS nanocomposite hollow spheres," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 32, pp. 13642–13649, 2010.
- [54] L. Obalová, M. Šihor, P. Praus, M. Reli, and K. Kočí, "Photocatalytic and photochemical decomposition of N₂O on ZnS-MMT catalyst," *Catal. Today*, vol. 230, no. September 2015, pp. 61–66, 2014.
- [55] J. Zhang, X. L. Wu, L. Z. Liu, L. Yang, Z. X. Gan, and P. K. Chu, "3C-SiC/ZnS heterostructured nanospheres with high photocatalytic activity and enhancement mechanism," *AIP Adv.*, vol. 5, no. 3, p. 037120, 2015.
- [56] Z. Nie, A. Petukhova, and E. Kumacheva, "Properties and emerging applications of self-assembled structures made from inorganic nanoparticles.," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 1, pp. 15–25, 2010.
- [57] S. Lin, M. Li, E. Dujardin, C. Girard, and S. Mann, "One-dimensional plasmon coupling by facile self-assembly of gold nanoparticles into branched chain networks," *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 21, pp. 2553–2559, 2005.
- [58] C. Sun, J. S. H. Lee, and M. Zhang, "Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 60, no. 11, pp. 1252–1265, 2008.
- [59] B. Chertok, B. a. Moffat, A. E. David, F. Yu, C. Bergemann, B. D. Ross, and V. C. Yang, "Iron oxide nanoparticles as a drug delivery vehicle for MRI monitored magnetic targeting of brain tumors," *Biomaterials*, vol. 29, no. 4, pp. 487–496, 2008.
- [60] J. E. Rosen, L. Chan, D.-B. Shieh, and F. X. Gu, "Iron oxide nanoparticles for targeted cancer imaging and diagnostics," *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.*, vol. 8, no. 3, pp. 275–290, 2012.
- [61] S. Laurent, D. Forge, M. Port, a Roch, C. Robic, L. V Elst, and R. N. Muller, "Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications (vol 108, pg 2064, 2008)," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 4, p. 2574, 2010.
- [62] R. Klajn, K. J. M. Bishop, and B. a Grzybowski, "Light-controlled self-assembly of reversible and irreversible nanoparticle suprastructures.," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 104, no. 25, pp. 10305–10309, 2007.
- [63] H. Itoh, A. Tahara, K. Naka, and Y. Chujo, "Photochemical assembly of gold nanoparticles utilizing the photodimerization of thymine," *Langmuir*, vol. 20, no. 5, pp. 1972–1976, 2004.

- [64] P. K. Kundu, D. Samanta, R. Leizrowice, B. Margulis, H. Zhao, M. Börner, T. Udayabhaskararao, D. Manna, and R. Klajn, "Light-controlled self-assembly of non-photoresponsive nanoparticles," *Nat. Chem.*, no. July, pp. 1–7, 2015.
- [65] A. Sharma, E. S. Prasad, and H. Chaturvedi, "Optically Induced Aggregation In Single Walled Carbon Nanotubes Functionalized with Bacteriorhodopsin," pp. 1–13, 2015.
- [66] M. Gopannagari and H. Chaturvedi, "Light Induced Aggregation of Specific Single Walled Carbon Nanotubes," pp. 1–13, 2015.
- [67] H. Eckstein and U. Kreibig, "Light induced aggregation of metal clusters," *Zeitschrift für Phys. D Atoms, Mol. Clust.*, vol. 26, no. 1, pp. 239–241, 1993.
- [68] N. Satoh, H. Hasegawa, K. Tsujii, and K. Kimura, "Photoinduced Coagulation of Au Nanocolloids," *J. Phys. Chem.*, pp. 2143–2147, 1994.
- [69] S. J. Zhen, Z. Y. Zhang, N. Li, Z. D. Zhang, J. Wang, C. M. Li, L. Zhan, H. L. Zhuang, and C. Z. Huang, "UV light-induced self-assembly of gold nanocrystals into chains and networks in a solution of silver nitrate.," *Nanotechnology*, vol. 24, no. 5, p. 055601, 2013.
- [70] N. Oyabu, Y. Sugimoto, M. Abe, Ó. Custance, and S. Morita, "Lateral manipulation of single atoms at semiconductor surfaces using atomic force microscopy," *Nanotechnology*, vol. 16, no. 3, pp. S112–S117, 2005.
- [71] C. Wagner, N. Fournier, F. S. Tautz, and R. Temirov, "Measurement of the Binding Energies of the Organic-Metal Perylene-Teracarboxylic-Dianhydride/Au(111) Bonds by Molecular Manipulation Using an Atomic Force Microscope," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, no. 7, p. 076102, 2012.
- [72] N. Gavara and R. S. Chadwick, "Determination of the elastic moduli of thin samples and adherent cells using conical atomic force microscope tips," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 11, pp. 733–736, 2012.
- [73] E. Canetta, A. Riches, E. Borger, S. Herrington, K. Dholakia, and A. K. Adya, "Discrimination of bladder cancer cells from normal urothelial cells with high specificity and sensitivity: Combined application of atomic force microscopy and modulated Raman spectroscopy," *Acta Biomater.*, vol. 10, no. 5, pp. 2043–2055, 2014.
- [74] D. Alsteens, V. Dupres, S. Yunus, J. P. Latgé, J. J. Heinisch, and Y. F. Dufre ne, "High-resolution imaging of chemical and biological sites on living cells using peak force tapping atomic force microscopy," *Langmuir*, vol. 28, no. 49, pp. 16738–16744, 2012.
- [75] C. Kagan, C. Murray, and M. Bawendi, "Long-range resonance transfer of electronic excitations in close-packed CdSe quantum-dot solids," *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 12, pp. 8633–8643, 1996.

- [76] R. Weigand, F. Rotermund, and a Penzkofer, "Aggregation Dependent Absorption Reduction of Indocyanine Green," *J. Phys. Chem. A*, vol. 101, no. 42, pp. 7729–7734, 1997.
- [77] L. Patrick, D. R. Hamilton, and W. J. Choyke, "Optical properties of cubic SiC: Luminescence of nitrogen-exciton complexes, and interband absorption," *Phys. Rev.*, vol. 132, no. 1962, pp. 2023–2031, 1963.
- [78] P. Calza, E. Pelizzetti, K. Mogyorósi, R. Kun, and I. Dékány, "Size dependent photocatalytic activity of hydrothermally crystallized titania nanoparticles on poorly adsorbing phenol in absence and presence of fluoride ion," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 72, no. 3–4, pp. 314–321, 2007.
- [79] G. Cernuto, N. Masciocchi, A. Cervellino, G. M. Colonna, and A. Guagliardi, "Size and shape dependence of the photocatalytic activity of TiO₂ nanocrystals: A total scattering Debye function study," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 9, pp. 3114–3119, 2011.