



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR
OLÁH GYÖRGY DOKTORI ISKOLA

Szilícium-karbid nanoklaszterek előállítása és jellemzése

Tézisfüzet

Szerző: Beke Dávid
Témavezető: **Gali Ádám**
Konzulens: Horvölgyi Zoltán

MTA Wigner FK SZFI



2016

1 BEVEZETÉS

Biológiai képalkotás és nanostruktúrák. Két kifejezés, amely keretbe foglalja a doktori tanulmányaim alatt végzett kutatómunkámat.

A fluoreszcens képalkotás mindennapos eszközzé vált a molekuláris biológiában és a komplex élő szervezetek tanulmányozása során. A vizuális megjelenítésen keresztül élő betekintést kapunk a sejt folyamatok működésébe és a molekulák közötti kölcsönhatásokba, hozzájárul tumorok sebészeti úton történő tökéletesebb eltávolításához és elősegítheti a diagnosztika mellett a terápiás megoldásokat is¹⁻³. *In-vivo* képalkotáshoz azonban a lumineszcens festékmolekuláknak számos kritériumot teljesíteniük kell. Nem lehetnek toxikusak és jó, ha szervezetből való kiürülés biztosított – kellő retenciós idő mellett. Speciális *in-vitro* eljárások speciális festékeket igényelnek. A lokalizációs szuperfelbontású mikroszkópokhoz például hosszú sötétállapottal rendelkező kvantumpöttyökre van szükség⁴, ugyanakkor ezek a festékek közel sem ideálisak a tradicionálisabb fluoreszcens vagy konfokális mikroszkópiás vizsgálatok során. Az új mikroszkópiás eljárások és diagnosztikai megoldások tehát új típusú festékpróbák kifejlesztését teszik szükségessé. Ilyen festékpróbák lehetnek a szerves molekulákon túl a félvezető nanoklaszterek vagy kvantum pöttyök, illetve a szerves fémkomplexek.

A kvantumpöttyök alkalmazása gyorsan fejlődött az elmúlt években, köszönhetően a kristályok fotostabilitásának és emissziós határfokának, ugyanakkor az előnyökkel együtt a kvantumpöttyök hátrányos tulajdonságait, ezzel együtt pedig az alkalmazhatóságuk határait is jobban megismertük. A szilícium-karbid egy sok szempontból egyedülálló anyag, melynek előnyös tulajdonságait a kerámiaipar az orvostudomány és a félvezetőipar egyaránt kihasználja. Kutatócsoportunk célja, hogy a SiC előnyös tulajdonságait megőrizve és kihasználva, tervezett felülettel, szabályozott kristályszerkezettel és hibákkal rendelkező nanostruktúrákat hozzon létre a kis makromolekulák dimenziójában. Meglátásunk szerint ugyanis egy néhány nm-es átmérővel rendelkező stabil kvantum emitter alapjaiban változtathatná meg a világunkat új módszereket hozva be a biológiába és orvos biológiai kutatásokba, betegségek kezelésébe és az információtechnológiába.

2 IRODALMI HÁTTÉR

A szilícium-karbid tulajdonságai

A SiC felhasználása a szerszámipartól kezdve (csiszolóanyag) a műszaki kerámiákon át a széles tiltószávú félvezetőig terjed. Kerámiaként főként korrózióállóságát, hőtűrését használják ki^{5,6}, míg a félvezetőipar mindezt nyomtatott áramkörökben megvalósítva nagy teljesítményű elektronikák magas hőmérsékletű üzemeltethetőségében kamatoztatja⁶.

Kolloid SiC nanokristályokat 2005-ben állítottak elő először pórusos SiC-ból⁷. Ez a közlemény mérföldkönek tekinthető a kolloid SiC kutatásban és nem csupán azért, mert elsőként mutatott egy jól használható szintézis módszert. A munkában több állítást is tettek a szerzők, melyeket éveken át elfogadottnak tekintettek további ellenőrző vizsgálatok nélkül. Az egyik ilyen állítás a kimért emissziós mechanizmus leírása kvantumbezártság segítségével. Többek között ennek az állításnak a hitelességét vizsgálja ez a dolgozat.

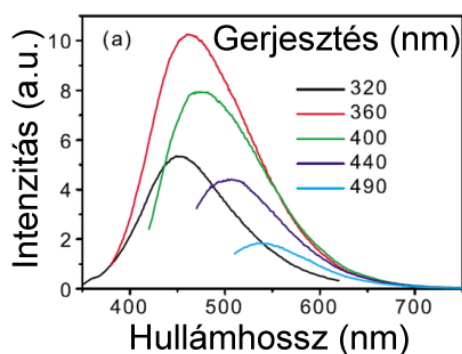
A következő nagy erőlepést ugyan az a kínai csoport tette meg, akik az elektrokémiai marással történő előállítását kidolgozták. Újabb eljárásukban egy külső elektromos tér nélküli kémiai reakciót, az ún. rozsdamarást alkalmazták SiC nanokristályok előállítására⁸.

SiC kolloidok méreteloszlása

A tanulmányozott kolloidok méreteloszlása a 2011 előtt jelentősen szórtak. Nagy általánosságban elmondható, hogy az értékek 1 és 10 nm közé estek.^{7,8}

Optikai tulajdonságok

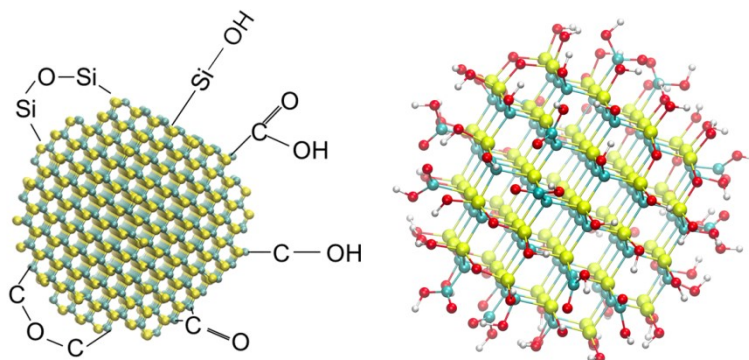
A SiC nanokristályokat 350-550 nm között mérhető széles emissziós spektrum jellemzi. A nagy félértékszélességet korábban a széles méreteloszlásnak és a kvantumbezártságának tulajdonították⁷ annak ellenére, hogy a 450-470 nm-nél jelentkező maximum a SiC politípusától függetlenül jellemzője a vizsgált SiC kolloid rendszereknek. Ebből arra lehet következtetni, hogy a mért emisszió nem felület független (2-1. ábra.).



2-1. ábra. A SiC nanokristályok gerjesztés függő emissziója

A felület kémiája

A szilícium-karbid kovalens kötésekkel rendelkezik, ezért a felületet egyéb elemmel le kell zárni. Infravörös spektroszkópiai és foto-elektron spektroszkópiai mérésekkel kimutatták, hogy a SiC nanokristályok felületén különféle C-O és Si-O kötések vannak^{9,10} (pl. karboxil csoportok és oxigén hidak: C-O-C, C-O-Si, Si-O-Si).



2-2. ábra. A SiC nanokristályok felületi rekonstrukciója. Balra : a felületi csoportok konstitúciós jelöléssel, jobbra: felületi csoportok és SiC golyó pálcika modell reprezentációban (a jobb ábrát Somogyi Bálint készítette). Jelölések: Si: zöld, C: kék, O piros, H fehér.

Célkitűzés

Szilícium-karbid egyedi tulajdonságai előnyössé teszik a biológiai felhasználás során. Ugyanakkor a 10 nm alatti kristályok tulajdonságai nem ismertek eléggé és az irodalomban fellelhető eltérések szükségessé teszik a rendszer mélyebb tanulmányozását. Az *in-vivo* felhasználáshoz elengedhetetlen az emissziós hullámhossz vörös irányba való eltolása, ami lehetséges megfelelő színcentrumok kialakításával. Mielőtt azonban mindezt elvégeznénk, elengedhetetlen az optikai tulajdonságok fizikai hátterének feltárása és a felület tervezhetővé tétele. Olyan előállítást kell kidolgozni, amely alkalmas a nanokristályok nagy mennyiségben történő előállítására. Ezek alapján az alábbi kutatási célokat fogalmaztam meg:

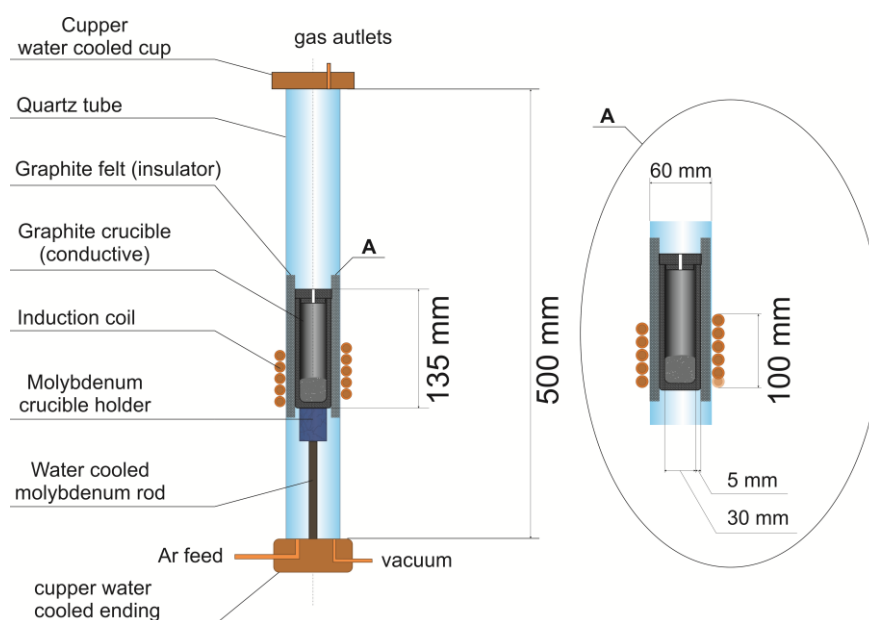
1. Fejleszteni kell a nanokristályok előállítási módszerén a nagyobb kihozatal és a kisebb szemcseméret érdekében.
2. Fel kell tárni az emisszió fizikai hátterét az alábbi kérdések megválaszolásával
 - Kimutathatóak méretfüggő emissziós tulajdonságok 10 nm alatt?
 - Hogyan befolyásolja a felület az emissziós tulajdonságokat?
3. Hozzunk létre olyan SiC nanokristályokat, melyek tartalmaznak optikailag aktív színcentrumokat!

3 MÓDSZEREK

SiC kerámia por előállítása

A SiC kerámia por előállítása indukciós kemencében történ (2-1. ábra). Az indukciós generátort 400 kHz-en üzemeltettük és a tekercsen átfolyó áramot 0,8-1,5 A között változtattuk.

A reakcióhoz használt grafit mintatartó dimenziói: 40×140 (sz×m) falvastagsága 5 (a méreteket mm-ben adtam meg).



3-2. ábra. Az indukciós kemence rajza

Felhasznált anyagok: Si (99%, 325 Mesh, Sigma), grafit por (analitikai minőség, Reanal), aktív szén (Norit CA1, Sigma), PTFE (por, 500-1000 nm, Sigma).

A SiC rozsdamarása

A nanokristályok előállítása 200 ml-es PFA (perfluor-alkoxi polimer) gömblombikban történt nyitott rendszer esetén. A reakció zárt rendszerben való végrehajtásához savas feltáró bombát használtam.

Infravörös abszorpciós mérések

A nanokristályok felületének jellemzésére infravörös spektroszkópiát használtam. A mérések során kapott spektrumokat a szerves funkciós csoportok ismert frekvenciájával való összevetésével analizáltam.

A mérésekhez Bruker Tensor 37 infravörös spektrométert használtam 4 cm^{-1} spektrális felbontással és DTGS detektorral. A spektrumokat $700\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ tartományban vettem fel ZnSe ATR

(gyengített teljes reflexió) feltétet használva. A spektrumokon polinormális alapvonal korrekciót végeztem.

UV-látható és fotolumineszcencia mérések

A fotolumineszcencia mérések során Xe lámpát használtam gerjesztő fényforrásként. A gerjesztés hullámhosszát 300-500 nm között változtatva vettem fel a spektrumokat.

A fotolumineszcencia mérések mellett időkorrelált emissziós spektrumokat is felvettem, melyekből „decay associated spectra” és területre normált időkorrelált emissziós spektrum készült.

UV-VIS spektrométer: Ocean Optics-QE65000 (200 – 950 nm)

Spektrofotométer: Horiba Jobin-Yvon Fluorolog-3 450 W Xe fényforrás (gerjesztés: 240nm - 850 nm) PMT detektor mérési tartománya 190 nm – 860 nm. Minden esetben 1 cm-es kvarc küvettát használtam a mérésekhez.

Elektron mikroszkópia

A SiC kerámia por jellemzéséhez szekunder elektron mikroszkóp (SEM) felvételeket használtam, a nanokristályok méreteloszlásának vizsgálatához pedig nagy felbontású transzmissziós elektron mikroszkópot (HR-EM vagy HR-TEM). A HR-TEM felvételeket Czigány Zsolt készítette.

Műszer: JEOL JEM-3010 HR-TEM 300 kV gyorsítófeszültség

Atomerő mikroszkópia

A nanokristályok méreteloszlásának meghatározásához atomerő mikroszkópiát (AFM) is használtam. A mintát 0.5 nm-es felületi érdességgel jellemezhető Si szeletre vittem fel. A használt szol koncentrációját és a felülettel való érintkezés idejét minden mérés előtt optimaltam. A méreteloszlás AFM esetében szemcsemagasság mérésen alapult.

Műszer: Neaspec NeaSNOM AFM

4 EREDMÉNYEK

A nanokristályok előállításának fejlesztése

A SiC nanokristályok előállítása a következő módon történ: A SiC por adott mennyiségét HF, HNO₃ 3:1 arányú sav elegyben kezeltem 100 °C hőmérsékleten 2 órán át. A reakció után a savat dekantáltam, a pórusossá tett SiC-ot vízzel mostam, majd vizes közegben 40 percig ultrahangfürdőn rázattam.

A felhasznált irodalomban a fenti reakciót nyitott rendszerben hajtották végre. Én a reakciót átvettem zárt rendszerbe savas feltáró bomba használatával. Zárt rendszerben a maximális hőmérsékletnek a reaktor kivitelezése szab határt, amit teflon belső edény esetén 250 °C.

A két rendszer összehasonlítása érdekében a rozsdamarást mindkét rendszerben 120 °C-on haj-

tottam végre. Az eredményeket a 4-1. Tábla mutatja be.

4-1. tábla. Mért paraméterek a SiC nanokristályok előállítása során

Paraméter	Nyitott rendszer	Zárt rendszer
Tömegveszteség a reakció során	0,100 g	0,101 g
Tömegveszteség az ultrahangos kezelés során	4,1 mg	3,8 mg
A keletkezett nanokristályok tömege	2 mg	3,5 mg
Átlagos szemcseátmérő	5,8 nm	3,1 nm
PL intenzitás (a.u.)	5×10^4	$1,5 \times 10^5$

Ahogy a 4-1. Táblából látható, a reakció azonos hőmérséklet mellett is jobb kihozatalt biztosít zárt rendszer esetén. Azonos tömegveszteség mellett zárt rendszerben több nanokristályt lehet létrehozni kisebb átlagos méret mellett. A kihozatal 1,7-szeresére nőtt, míg az emisszió intenzitása 3-szorosára változott. További keskenyedés érhető el a méreteloszlásban ha SiC forrásnak mezopórusos SiC-ot használunk.

SiC nanokristályok felületmódosítása

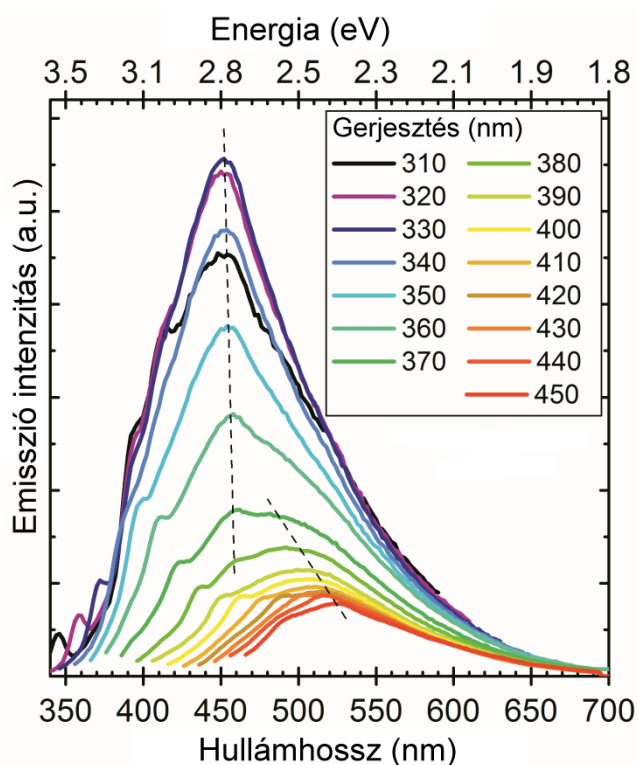
A később bemutatott optikai tulajdonságok értelmezése érdekében különböző felületi termináltsággal jellemezhető nanokristályokat hoztam létre.

A rozsdamarás során létrejött nanokristályok felületén jellemzően karboxil csoportok találhatóak¹¹. A kezeletlen minta NaBH_4 -el történő reakciója során hidroxil terminált SiC nanokristályok jönnek létre, míg Zn/H^+ -as közegben az összes felületi kötés redukálódik. Az így létrejött redukált felület vizes közegben két óra megvilágítás hatására oxidálódik. A felületi változásokat infravörös spektroszkópiával és lumineszcencia spektroszkópiával követtem.

Optikai tulajdonságok méret és felületfüggése.

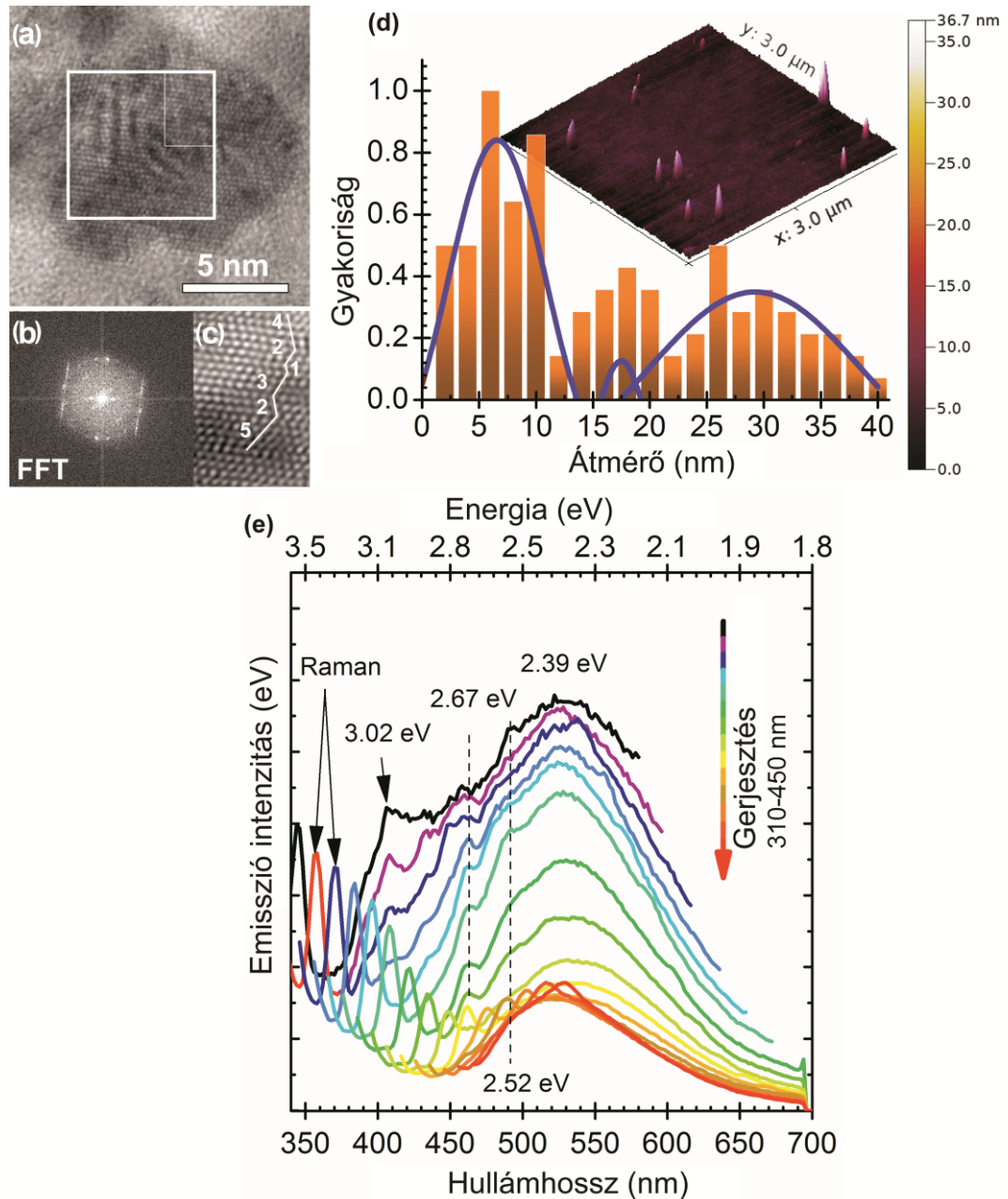
A méret szerepe

A szemcseméret optikai tulajdonságokra gyakorolt hatásának tanulmányozása érdekében széles méreteloszlású mintát hoztam létre (1-30 nm). A minta lumineszcencia (PL) spektruma a 4-1. ábrán látható. Látható, hogy a gerjesztő hullámhossz változtatásával a 370-450 nm-es gerjesztési tartományban az emisszió a nagyobb hullámhosszok irányába tolódik. Korábban ezt a jelenséget a kvantumbezártsággal köttették össze⁷.



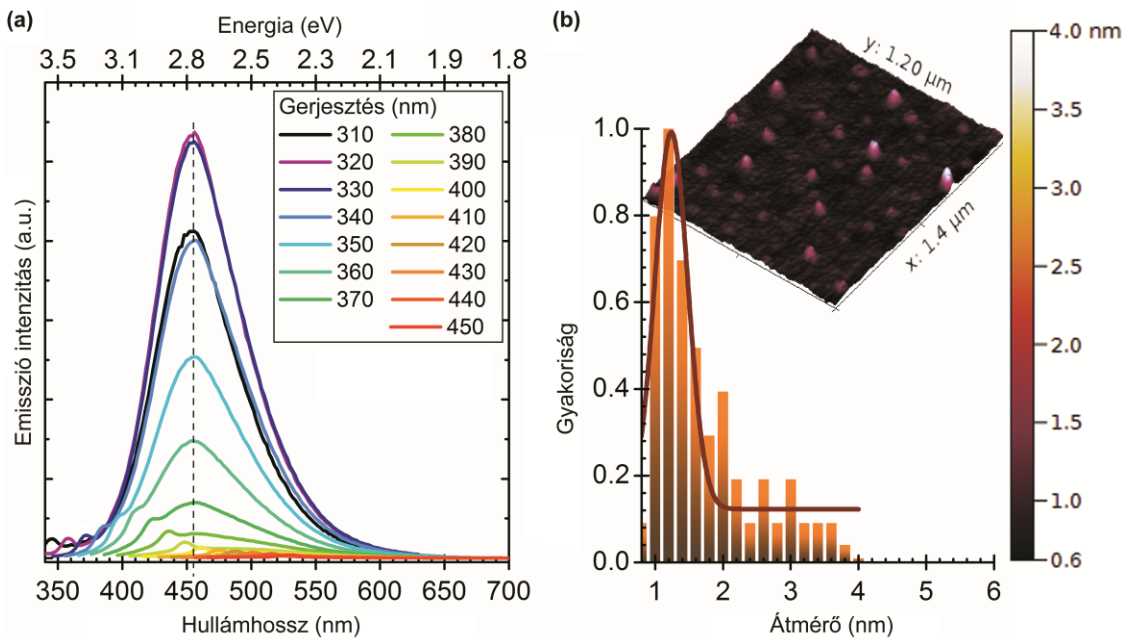
4-1 ábra. Széles méreteloszlású minta fotolumineszcencia spektruma

A mintát 30 kDa PallTM macrosep centrifugamembránon szűrtem. A 4-2. ábra mutatja a retentát oldal HR-TEM és AFM felvételeit, méreteloszlását és PL spektrumát. A retentát oldal PL spektruma gerjesztéstől függetlenül emissziót mutat 530 nm-es maximummal (2,39 eV) annak ellenére, hogy a minta széles méreteloszlással bír. A 2,39 eV-os maximum közel esik a 3C-SiC tiltott sáv energiájához (2,35 eV), ezért az 530 nm-es csúcsot a SiC tömbi jellegéből származó emisszióknak tulajdonítom. A retentát oldal PL spektrumában egyéb csúcsok is észlelhetők 408 nm-nél (3,02 eV), 460 nm-él (2,67 eV) és 492 nm-én (2,52 eV). A 408 nm-es csúcs egyezést mutat a 6H-SiC beékelődések spektrumával¹², míg a másik kettő az így keletkező rétegződési hibák spektrumával mutat azonosságot¹³.



4-2 ábra. **(a)** HRTEM felvétel egy 10nm-es szemcséről. **(b)** az (a) alábrán jelölt területről készült Fourier transzformált kép (FFT). **(c)** az (a) alábrán jelölt terület Fourier tronszformációval erősített változata és egy rétegződési hiba 5-2-3-1-2-4 rétegekkel. **(d)** A minta AFM felvétele és a belőle nyert méreteloszlás **(e)** A retentát PL spektruma

A retentát mintával szemben a filtrát az eredeti mintával nagymértékben megegyező emissziós tulajdonságokat mutat. Ugyanakkor az emissziós maximum gerjesztésfüggése megszűnt. A minta szeparálása után nem találtam méretfüggésre utaló jelet a frakciókban.



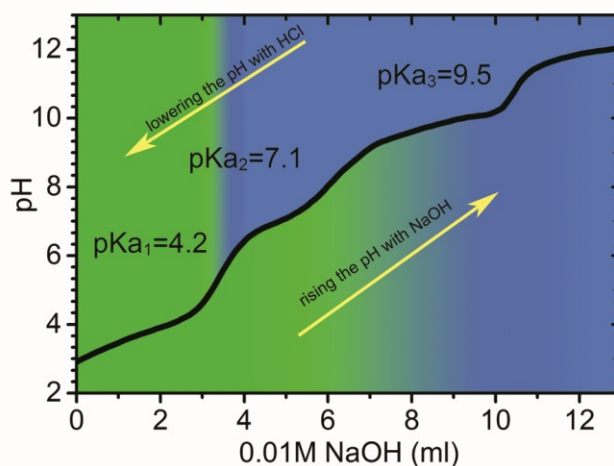
4-3 ábra. (a) filtrát PL spektruma, (b) filtrát AFM felvétele és méreteloszlása.

A felület hatása a lumineszcenciára

pH függő emissziós tulajdonságok

Potenciometriás titrálással vizsgáltam a SiC kolloid minták optikai tulajdonságainak pH függését pH 2-13 tartományban. 20 ml SiC kolloidot titráltam NaOH-al. A pH változását H elektróddal követtem és rögzítettem a pH értékeket minden 0.1 ml NaOH hozzáadása után. A kapott titrálási görbéből a görbe deriválásával és illesztéssel határoztam meg a pK_a értékeket. Három disszociációs folyamatot találtam pK_a 4.2 (karboxil csoport), 7.1 (hidroxil csoport), és 9.5 (szilanol csoport) értékekkel.

A titrálást PL-val követve, a minta lúgosítása során átcsapást találtam pH 9 körüli értéknél, ami rendelhető inflexiós ponthoz. Lúgos minta visszatitrálása során az emisszió pH 4 értéknél tért vissza 450 nm-hez, ami azt eredményezi, hogy hiszterézis hurok van a lumineszcenciában a pH változás során. Ez arra utal, hogy az emisszió változása nem köthető egy csoport disszociációjához, sokkal inkább a kolloid ionerősségének a függvénye. Ezen állításomat pH 7-re állított minta ionerősségének növelésével bizonyítottam. Ezen a pH értéken a karboxil csoportok disszociált állapotban vannak, de az emisszió még nem változik meg. A pH 7-es mintához NaCl-ot adagolva az emisszió csak úgy, mint a titrálás során, eltolódott 435 nm-re. A titrálási görbét a mért emissziós változásokkal a 4-4. ábrán mutatom be.



4-4. ábra. Titrálási görbe pH 2-13 tartományban. A görbe alatti színátmenet az emisszió változását jelöli, miközben a minta pH-ját 2-ről 13-ra változtatjuk. A görbe feletti színváltozás a minta emissziós változását jelöli pH 13-as minta savasítása során.

Időkorrelált emissziós spektrumok vizsgálata

A lumineszcencia hátterének feltárása érdekében PL spektrumokat és időkorrelált emissziós spektrumokat vettem fel eltérő felülettel rendelkező SiC nanokristályok vizes kolloid rendszeréről és az eredményeket összevettem a minták infravörös spektrumaival. Nevezetesen, decay associated spectra” (DAS) módszert és időkorrelált területre normált emissziós spektroszkópiát (TRANES) használtam, melyeket eddig csak kevés komplex rendszeren használtak¹⁴⁻¹⁶. Az időkorrelált spektrumokat a Pécsi Tudományegyetemen Erostyák János és Jánosi Tibor Zoltán vette fel.

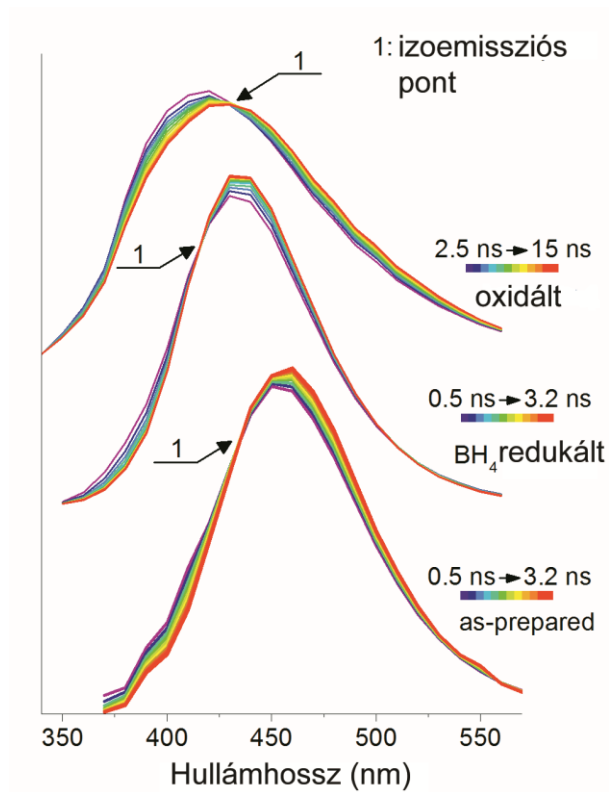
Időkorrelált területre normált emissziós spektrum analízis

TRANES területre normálással lett megalkotva az időkorrelált emissziós spektrumokból (TRES) (4-5 ábra). A módszer minden mintában két izoemissziós pontot mutatott ki, ami azt jelenti, hogy minden mintában két emitternek kell lennie.

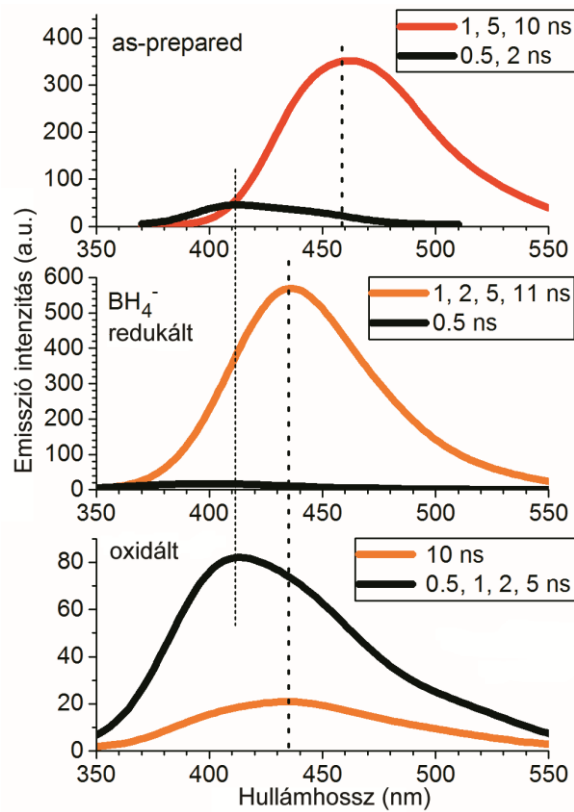
Decay associated spectra analízis

A DAS módszer egyszerű esetben a különböző emitterek emissziós spektrumát adja vissza emitter keverékek esetén. A SiC kolloidok esetében összesen 5 exponenciális alkalmazására volt szükség. Ez nem feltétlenül jelenti azonban 5 emitter jelenlétét. A SiC nanokristályok lecsengési görbéje ugyanis nem illeszthető egyetlen exponenciálissal és a DAS módszer ezt nem tudja kezelni. Ez azt eredményezi, hogy a DAS módszer által kapott spektrumok és a hozzá tartozó élettartamok nem kapcsolhatóak össze a rendszer fizikai jellemzőivel. Ugyanakkor a kapott spektrumok jellemzésére így is van lehetőség. A spektrumok két csoportba sorolhatóak minden mintában félértékszélességük és csúcsmaximumuk alapján. A 4-6. Ábra mutatja a csoportosítással létrehozott származtatott spektrumokat.

A DAS módszer – ezen módszert használva – két emitter jelenlétét mutatja a rendszerben csakúgy, mint a TRANES. Az eredményt összevetve az infravörös abszorpciós spektrumokkal és az *ab initio* számolások eredményeivel megállapítottam, hogy a SiC nanokristályokban két emitter található. Az egyik emitter a Si-O-Si kötések hibájából származik (410-420 nm-es emisszió), míg a másik a SiC-hoz kapcsolható és megállapítható, hogy a SiC fotolumineszcenciája delokalizált felületi állapotokhoz köthető.



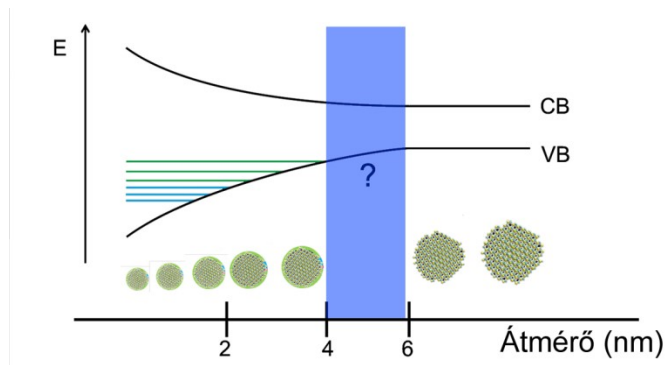
4-5. ábra. “as-prepared”, BH₄ redukált és visszaoxidált minták TRAFES görbéi



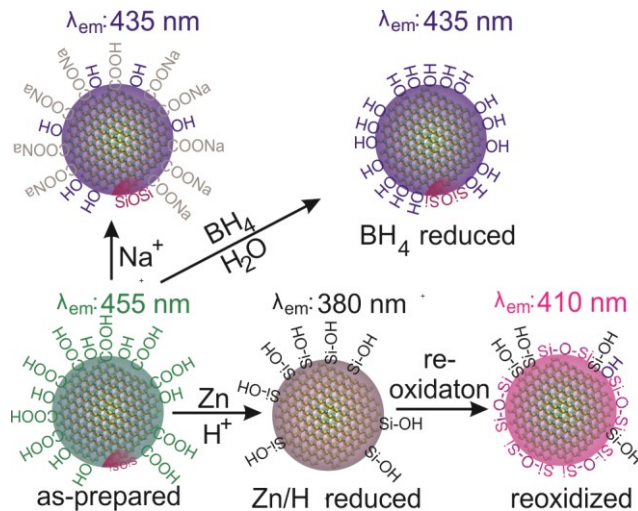
4-6. ábra. “as-prepared”, -OH- és SiO_x terminált (visszaoxidált) minták decay associated spectra (DAS) reprezentációja. A DAS módszerrel kapott azonos maximummal és félértékszélességgel rendelkező spektrumokat átlagoltam.

Összegzés

A SiC nanokristályok összetettsége az emissziós tulajdonságiban is megnyilvánul. A 4 nm-nél kisebb kristályok méretfüggetlen emisszióval rendelkeznek az ismert felületi fedettség esetén. A karboxil és a hidroxil csoportok eltávolítása erős eltolódást okoz az emissziós spektrumban¹⁷, megállapítható, hogy a SiC nanokristályok emissziója a felületi állapotokból származik 4 nm alatt. Ehhez járul hozzá a rendszerben felfedezett másik emitter, ami a felületen található SiO_x rétegből származik. A kísérleti eredmények összefoglalásaként sematikus ábrán mutatom be a SiC nanokristályok optikai tulajdonságainak méret és felületfüggését. (4-7. illetve 4-8. ábra).



4-7. ábra. A tiltott sáv alakulása a méret és a felület függvényében. A vízszintes vonalak a felületi állapotokat reprezentálják. A 4-6 nm-es tartományban várható a kvantumbezártság fellépése. Ezt a mérettartományt még nem szintetizáltuk. A 6 nm-nél nagyobb szemcsék tömbi jellegűt mutatnak.



4-8. ábra. Az emisszió felület és környezetfüggése 4 nm alatti szemcsékben

Az eredmények előre vetítik, hogy a 4 nm alatti kristályokban létrehozandó emissziós centrumok megjelenését a felületi állapotok befolyásolhatják, ezért elengedhetetlen ezen állapotok ismerete és tervezése.

Emitterek létrehozása SiC nanokristályokban

A heves reakció, amivel a SiC kerámia port előállítom, nagyszámú kristályhibákat hoz létre a rendszerben. A SiC-beli hibák ugyanakkor képesek megváltoztatni a rendszer optikai és mágne-

ses tulajdonságait. Erre képesek például a ponthibák a SiC-ban. Az olyan ponthibát, ami egyúttal emitter is, színcentrumnak nevezzük.

Castelletto csapata vizsgálta az általam létrehozott nanokristályokat és kimutatta, hogy azokban egyfoton emitterek találhatóak, melyek széles emissziós spektrummal rendelkeznek 650 nm-nél elhelyezkedő zérus fonon vonallal. Ezek a nanokristályok azonban jóval nagyobbak, mint a korábban bemutatott molekula méretű nanokristályok. A minták méreteloszlását dinamikus fényszórás módszerével (DLS) mértem és az átlagos méret 110 nm-nek adódott. A legkisebb nanokristály mérete, amelyben a színcentrumot kimutatták, 80 nm volt.

A nanokristályokat SiC kerámia póróból állítottam elő. A SiC-on kétszer hajtottam végre rozsdamarást, centrifugáltam 8000 rpm-el, majd a felülúszót 100 kDa-os centrifugamembránon szűrtem át. A retentát oldal tartalmazza a vizsgált nanokristályokat.

5 ALKALMAZÁSI LEHETŐSÉGEK

A SiC nanokristályok biológiai alkalmazhatóságát mi is és mások is bizonyították. Ugyanakkor a kékeszöld emisszió és az alacsony kvantum hatásfok nem teszi előnyössé a SiC nanokristályok alkalmazását a gyakorlatban. A SiC stabilitása és biokompatibilitása mellett ez az anyag különleges optikai tulajdonságokkal ruházható fel magas spinű alapállapottal rendelkező optikailag aktív ponthibák segítségével. Az ilyen rendszerek az alapját jelenthetik új típusú magnetométerek, bioszenzorok, egyfoton emitterek kifejlesztésének. Az általam fejlesztett módszerekkel képesek vagyunk 80 nm-es kristályokban létrehozni ilyen centrumot. Kutatásaim hozzájárultak, hogy jobban megértsük a 4 nm alatti kristályokat. A következő nagy feladat a kívánt színcentrumok kialakítása a 4 nm alatti kristályokban is.

6 TÉZISEK

Doktori cselekményemhez kapcsolható legfontosabb eredményeket 6 tézispontban foglaltam össze. Ehhez 5 közlemény tartozik (T1-T5).

1. Új módszert dolgoztam ki olyan egyfoton emittert – E centrumot – tartalmazó 80-100 nm-es szilíciumkarbid kristályok előállítására, amelyek előnyös fotoemissziós tulajdonsága lehetővé teszi felhasználásukat a biológiai képalkotásban és a kvantum-informatikai eljárásokban. (T1)
2. Új módszert dolgoztam ki olyan SiC kerámia por előállítására, amelyből kiindulva

- javíthatóak a SiC nanokristályok tulajdonságai. Megmutattam, hogy a prekursorból hidrotermális rozsdamarással előállított SiC nanokristályok felületén lévő karboxil csoportok mennyisége megnőtt a korábbi forrásokhoz képest (T2), ami javítja a SiC nanokristályok alkalmazhatóságát biológiai rendszerekben, továbbá a nanokristályok átmérője 1-4 nm-re redukálódott (T2, T4, T5), és ennek köszönhetően a nanokristályok *in-vivo* közegben is alkalmazhatóakká váltak.
3. Kifejlesztettem a SiC nanokristályok hidrotermális rozsdamarásán alapuló előállítási módszerét (T2, T3, T4, T5), és megmutattam, hogy az új módszernek köszönhetően a kitermelés a hagyományos eljárásokhoz képest a kétszeresére nőtt, az előállított részecskék mérete számottevően (6 nm-ről 3 nm-re) csökkent, méreteloszlásuk pedig szűkebbé vált (T3).
 4. Infravörös abszorpciós spektroszkópiai módszerrel kimutattam, hogy a hidrotermális rozsdamarással előállított 4 nm alatti SiC nanokristályok felületén karboxil és hidroxil csoportok találhatóak (T2, T3). Elsőként határoztam meg SiC nanokristályokat tartalmazó kolloid rendszerek titrálási görbéjét, amelynek inflexiós pontjait a felületen lévő karboxil, szilanol és alkohol csoportoknak tulajdonítom. Ezek a mérések igazolták, hogy a SiC nanokristályok felületén mind a C mind a Si atom kapcsolódik hidroxil csoportokhoz (T2).
 5. Centrifugaszűréseken alapuló eljárást dolgoztam ki hidrotermális rozsdamarással előállított 1-30 nm-es részecskéket tartalmazó SiC szolok méretszeparálására. Az így előállított rendszerek optikai tulajdonságait tanulmányozva igazoltam, hogy a 4 nm-nél kisebb SiC nanokristályok nem mutatnak kvantumbezártságot (T5), továbbá, hogy a 4-30 nm-es SiC nanokristályok esetében tiltott sávhoz és pakolási hibákhoz rendelhető emisszió mutatkozik (T5).
 6. Vizes közegű szintézist dolgoztam ki hidroxil csoportokkal borított, valamint hidrogénnel borított, stabil SiC kolloidok előállítására (T2), továbbá a hidrogén borított SiC kolloid foto-oxidációjával SiO_x borítású SiC-ot állítottam elő (T2). A felületi csoportokat infravörös abszorpciós spektroszkópiával azonosítottam. Az így előállított SiC nanokristályok egyszerűbb felülettel rendelkeznek, ezért alkalmasak a felületi csoportok optikai tulajdonságokra gyakorolt hatásának vizsgálatára.
 7. Időkorrelált emissziós spektroszkópiával vizsgáltam az eltérő felületű SiC nanokristályok optikai tulajdonságait. Kidolgoztam egy, a kolloidokra is használható analitikai módszert egymásba átlapoló emissziós spektrumokkal rendelkező fénykibocsátó centrumok azonosítására (T2). Az előállított modellrendszereken megmutattam, hogy a hidrogénnel borított SiC nanokristályok oxidálódnak vizes közegben a SiC ismert stabilitásának ellenére (T2). Elsőként azonosítottam egy SiO_x-beli emissziós centrumot a SiC nanokristályokban (T2), és megmutattam, hogy a 4 nm-nél kisebb SiC nanokristályok emissziója delokalizált felületi állapotokon keresztül történik (T2, T5).

Tézispontokhoz rendelt publikációk

T1: Stefania Castelletto, Brett Johnson, Cameron Zachreson, Dávid Beke, István Balogh, Takeshi Ohshima, Igor Aharonovich, and Adam Gali, *Room Temperature Quantum Emission from Cubic Silicon Carbide Nanoparticles*. ACS Nano. **8**, 7938–7947 (2014).

IF: 12.881; I: 25

T2: Dávid Beke, Tibor Z. Jánosi, Bálint Somogyi, Dániel Á. Major, Zsolt Szekrényes, János Erostyák, Katalin Kamarás, and Adam Gali, *Identification of Luminescence Centers in Molecular-Sized Silicon Carbide Nanocrystals*. J. Phys. Chem. C. **120** 685-691 (2016).

IF: 4.772; I: 4

T3: David Beke, Zsolt Szekrényes, István Balogh, Zsolt Czigány, Katalin Kamarás and Adam Gali, *Preparation of small silicon carbide quantum dots by wet chemical etching*. J. Mater. Res. **28**, 44–49 (2013).

IF: 1.647; I: 13

T4: David Beke, Zsolt Szekrényes, Denes Pálfi, Gergely Róna, István Balogh, Pal Andor Maák, Gergely Katona, Zsolt Czigány, Katalin Kamarás, Balazs Rózsa, Laszlo Buday, Beáta Vértessy and Adam Gali, *Silicon carbide quantum dots for bioimaging*. J. Mater. Res. **28**, 205–209 (2012).

IF: 1.647; I: 19

T5: David Beke, Zsolt Szekrényes, Zsolt Czigány, Katalin Kamarás and Adam Gali, *Dominant luminescence is not due to quantum confinement in molecular-sized silicon carbide nanocrystals*. Nanoscale. **7**, 10982–10988 (2015).

IF: 7.394; I: 7

Magyar nyelvű közlemények

T6: Beke D, Szekrényes Zs, Róna G, Pálfi D, Vértessy B, Rózsa B, Kamarás K, Gali Á *Silicon Carbide Quantum Dots As A Non-Toxic Probe For Bioimaging: Synthesis And Characterization* In: Szilárd Szélpál (ed.) I. Innovation in Science - Doctoral Student Conference 2014: eBook of Abstracts. 207 p. (Doktoranduszok Országos Szövetsége, Biológiai és Kémiai Tudományok Osztálya) Szeged: Magyar Kémikusok Egyesülete, 2014. pp. 30-31. (ISBN:978-963-9970-52-6)

T7: Jánosi TZ, Beke D, Szekrényes Zs, Kamarás K, Gali A, Erostyák J *Szilícium-karbid kvantum dotok fluoreszkáló centrumainak szétválasztása időemissziós mátrix analízisével* In: Ádám P, Almási G (ed.) Kvantumelektronika 2014: VII. Szimpózium a hazai kvantumelektronikai kutatások eredményeiről. P09. 2 p. (ISBN:978-963-642-697-2)

T8: Beke D, Szekrényes Zs, Kamarás K, Gali Á *Lumineszcens szilíciumkarbid kvantumpöttyök előállítása és jellemzése* In: Keresztes Gábor (ed.) Tavasz Szél, 2013: Spring wind, 2013. 659 p. Budapest: Doktoranduszok Országos Szövetsége, 2013. pp. 62-71. (ISBN:978-963-89560-2-6)

T9: David Beke: *Kvantumpöttyök – biológiai képkalkotás*, Természet Világa, **145(9)**, 396 (2014)

Conference Presentations

T10: [előadás] E-MRS Spring Meeting and Exhibit, Lille, France (2016), *Identification of Luminescence Centers in Molecular-Sized Silicon Carbide Nanocrystals*

T11: [előadás] Oláh György PhD. Conference, Budapest, Hungary (2015). *Szilíciumkarbid alapú nanoklaszterek előállítása és jellemzése*

T12: [előadás] MRS Fall Meeting, Boston, USA (2014), *Surface Dependent Optical Properties of Silicon Carbide Quantum Dots*

T13: [előadás] E-MRS Spring Meeting and Exhibit, Lille, France, (2014) *Silicon Carbide Quantum Dots: Properties and Application*

T14: [előadás] 1st Innovation in Science, Szeged, Hungary (2014), *Silicon Carbide Quantum Dots as a Non-toxic Probe for Bioimaging: Synthesis and Application*

T15: [előadás] Spring Wind Ph.D Conference, Debrecen, Hungary (2014), *Szilíciumkarbid kvantumpöttyök időfelbontásos lumineszcencia-spektroszkópiás vizsgálata*

T16: [előadás] NanoValid Training and Workshop, Zaragoza, Spain (2013), *Luminescence Silicon Carbide Quantum Dots*

T17: [előadás] Spring Wind Ph.D Conference, Sopron, Hungary, *Lumineszcens Szilíciumkarbid Kvantumpöttyök előállítása és jellemzése*

T18: [előadás] Francelab Scientific Days, Budapest, Hungary (2013), *Lumineszcens szilícium-karbid kvantumpöttyök: jellemzés és lehetséges alkalmazások*

T19: [előadás] SIWAN5, Szeged, Hungary (2012), *Luminescent Silicon Carbide Quantum Dots Prepared by Reactive Bonding and Subsequent Wet Chemical Etching: Characterization and Potential Applications*

T20: [előadás] XIX International Summer School Fluorescent Nanoparticles in Biomedicine, Miraflores de la Sierra (Madrid) Spain (2012), *Fluorescent Silicon Carbide Quantum Dots for Bioimaging And Sensing*

T21: [poszter] SIWAN6, Szeged, Hungary (2014.), *Time-Resolved Luminescence Spectroscopy of Silicon Carbide Quantum Dots*

T22: [poszter] FQDots14, Oxford, UK, (2014.), *Surface-Dependent Optical Properties of Silicon Carbide Quantum Dots*

T23: [poszter] Oláh György PhD. Conference, Budapest, Hungary (2014), *Szilíciumkarbid-alapú festékpróbák*

T24: [poszter] ACIN2013 Namur, Belgium (2013), *Preparation of small silicon carbide quantum dots by wet chemical etching*

T25: [poszter] Oláh György PhD. Conference, Budapest, Hungary (2012): *Silicon Carbide Quantum Dots for bioimaging and Sensing*

T26: [poszter] MRS 2012 Spring Meeting, San Francisco, USA, *Luminescent Silicon Carbide Quantum Dots Prepared by Reactive Bonding and Subsequent Wet Chemical Etching*

További közlemények

T27: David Beke, Zsolt Szekrényes, István Balogh, Miklós Veres, Éva Fazakas, Lajos K. Varga, Katalin Kamarás, Zsolt Czigány, and Adam Gali, *Characterization of luminescent silicon carbide nanocrystals prepared by reactive bonding and subsequent wet chemical etching*. Appl. Phys. Lett. **99**, 213108 (2011).

IF: 3.302; I: 24

T28: Zsolt Szekrényes, Bálint Somogyi, Dávid Beke, Gyula Károlyházy, István Balogh, Katalin Kamarás, and Adam Gali, *Chemical Transformation of Carboxyl Groups on the Surface of Silicon Carbide Quantum Dots*. J. Phys. Chem. C. **118**, 19995–20001 (2014).

IF:4.772; I: 5

T29: Gabriella Dravecz, László Bencs, Dávid Beke, and Ádám Gali, *Determination of silicon and aluminum in silicon carbide nanocrystals by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry*. Talanta. **147**, 271–275 (2016).

IF: 3.545; I: 1

T30: David Beke, Anita Pongracz, Gábor Battistig, Katalin Josepovits, Béla Pécz, *Selective Growth of Nanocrystalline 3C-SiC Thin Films on Si*. AIP 2(1), 23-26 (2010).

7 REFERENCES

- 1 J. W. Lichtman and J.-A. Conchello, *Nat. Methods*, 2005, **2**, 910–9.
- 2 T. Ishizawa and N. Kokudo, 2013, **31**, 1–9.
- 3 T. F. Massoud, T. F. Massoud, S. S. Gambhir and S. S. Gambhir, *Genes Dev.*, 2003, 545–580.
- 4 G. T. Dempsey, J. C. Vaughan, K. H. Chen, M. Bates and X. Zhuang, *Nat. Methods*, 2011, **8**, 1027–1036.
- 5 H. A. and E. S. B. H. Hmida, *Properties and Applications of Silicon Carbide*, 2011.
- 6 K. E. Petersen, *Proc. IEEE*, 1982, **70**, 420–457.
- 7 X. L. Wu, J. Y. Fan, T. Qiu, X. Yang, G. G. Siu and P. K. Chu, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **94**, 26102.
- 8 J. Zhu, Z. Liu, X. L. Wu, L. L. Xu, W. C. Zhang and P. K. Chu, *Nanotechnology*, 2007, **18**, 365603.
- 9 J. Y. Fan, H. X. Li, N. Zhang and R. F. Lu, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **258**, 627–630.
- 10 Y. Zakharko, J. Botsoa, S. Alekseev, V. Lysenko, J.-M. Bluet, O. Marty, V. A. Skryshevsky and G. Guillot, *J. Appl. Phys.*, 2010, **107**, 13503.
- 11 Z. Szekrényes, B. Somogyi, D. Beke, G. Károlyházy, I. Balogh, K. Kamarás and A. Gali, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 19995–20001.
- 12 G. Wei, W. Qin, G. Wang, J. Sun, J. Lin, R. Kim, D. Zhang and K. Zheng, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 2008, **41**, 235102.
- 13 G. Emelchenko, A. Zhokhov, I. I. Tartakovskii, A. Maksimov and E. Steinman, *Mater. Sci. Forum*, 2013, **740–742**, 43–47.
- 14 J. R. Lakowicz, I. Gryczynski, Z. Gryczynski, K. Nowaczyk and C. J. Murphy, *Anal. Biochem.*, 2000, **280**, 128–136.
- 15 B. Konkena and S. Vasudevan, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**, 1–7.
- 16 C. Tiseanu, M. U. Kumke, V. I. Parvulescu, a. S. R. Koti, B. C. Gagea and J. A. Martens, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 2007, **187**, 299–304.
- 17 D. Beke, Z. Szekrényes, I. Balogh, M. Veres, Éva Fazakas, L. K. Varga, K. Kamarás, Z. Czirány and A. Gali, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **99**, 17–20.