

Tudományos Diákköri Dolgozat

Barkai Gyöngy

**Szén kvantumpontok szintézise és optoelektronikai
alkalmazása fénykibocsátó diódák fejlesztésében**



Témavezető: Dr. Vanyorek László, egyetemi docens

Miskolci Egyetem Kémia Intézet

Műszaki Anyagtudományi Kar

Miskolc, 2021

Tartalom

1. Célkitűzés	2
2. Bevezetés.....	3
3.1 A kvantumpontok	4
3.2 A szén kvantumpontok	5
3.3 A szén kvantumpontok szintézise.....	8
3.4 A szén kvantumpontok alkalmazása LED-ekben	9
4.1 Felhasznált anyagok.....	10
4.2 Vizsgálati módszerek.....	10
4.2.1 Röntgen fotoelektron-spektroszkópia.....	10
4.2.2 Infravörös spektroszkópia alapjai	11
4.2.3 Fluoreszcencia spektroszkópia	12
4.2.4 Nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópia (HRTEM)	12
4.2.5 Lézer-Doppler elektroforetikus mérések zéta-potenciál meghatározása céljából	13
4.3 A szén kvantumpontok előállítása	14
4.4 A szén kvantumpontok felhasználása fotoemissziós diódák lumineszcens adalékanyagaként... 14	
5.1 Az előállított szén kvantumpontok jellemzése	15
5.2 Szén kvantumpontok alkalmazása fotoemissziós diódák lumineszcens adalékanyagaként.....	18

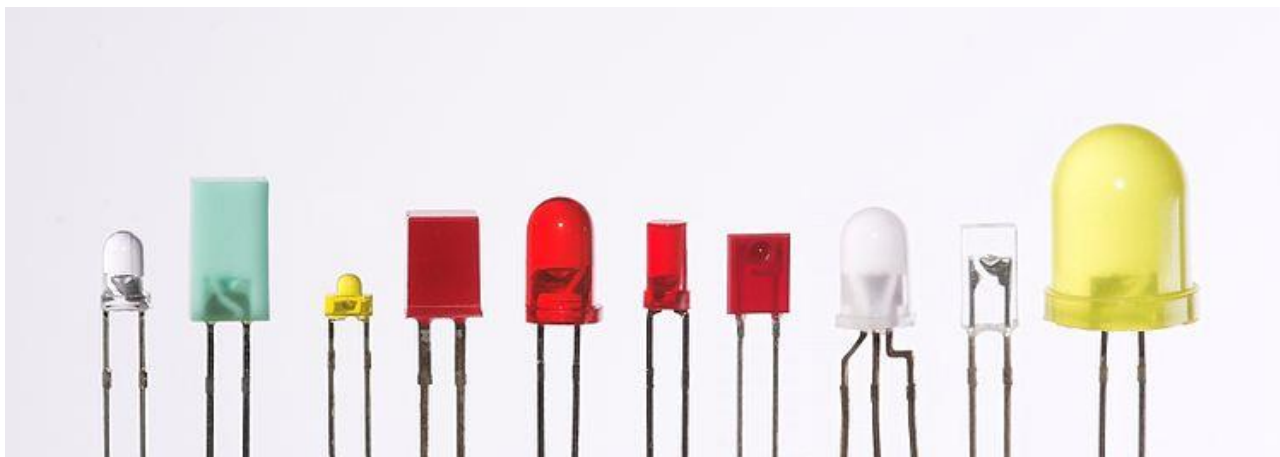
1. Célkitűzés

TDK munkám során, olyan szén alapú nanorészecskék szintézisét tervezem elvégezni, amelyek ultraibolya tartományban gerjeszthetők. Az előállított fluoreszcens szén nanorészecskék más néven szén kvantumpontok alkalmazhatók lehetnek különböző emitterekben, például a LED gyártás területén. A szén kvantumpontok szintézisét szerves vegyületek (főleg karbonsavak) termikus bontásával valósítom meg. Tesztelni fogok nitrogén tartalmú vegyületeket is abból a célból, hogy nitrogénnel dópolt szén kvantumpontokat állítsak elő. Az előállított terméket olyan szerkezet vizsgálati módszerekkel tervezem tanulmányozni, amelyekkel megállapítható a beépült nitrogén kémiai kötése, illetve a különböző oxigéntartalmú funkciós csoportok azonosíthatók. Erre a célra rendelkezésre áll röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS) és Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR). A szén kvantumpontok polaritásának, illetve vizes közegben történő diszpergálhatóságának vizsgálatára zéta-potenciál méréseket is tervezek elvégezni. A részecskeméret analízis és morfológiai jellemzés transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM) útján történik. Az előállított fluoreszcens nanorészecskék fényabszorpció és emisszió vizsgálatát fluoreszcencia spektroszkópia (FLS) segítségével fogom jellemezni. Az elkészített preparátumot epoxi gyantába fogom bekeverni, és vizsgálom ezek ultraibolya fény (UV) hatására bekövetkező gerjeszthetőségét, majd felhasználok fénykibocsátó diódák burkolataként.

2. Bevezetés

A fényt kibocsátó dióda (LED) (1. ábra) félvezető anyagból készült fényforrás. A dióda által kibocsátott fény színe a félvezető anyag összetételétől, ötvözőitől függ. A fény spektruma az infravöröstől az ultraibolyáig terjedhet. A fény a diódára kapcsolt áram által gerjesztett elektronokon át keletkezik. A gerjesztett elektronok magasabb energia szintű pályára lépnek, és a relaxáció során visszakerülnek alapállapotba, azaz eredeti energiaszintjükre, fotonokat bocsátanak ki. A LED-ek számos előnnyel rendelkeznek az izzó fényforrásokkal szemben, többek között alacsonyabb energiafogyasztással, hosszabb élettartammal, kisebb mérettel és gyorsabb kapcsolással jellemezhetők. Az említett kedvező tulajdonságok mellett a LED-ek hátrányai közé tartozik az, hogy működésükhöz alacsony feszültségre és egyenáramra van szükség [1]-[2].

Munkám célja, hogy előállítsak olyan fotolumineszcens nanoszerkezeteket, melyekkel új, energia takarékos fényforrások hozhatók létre.

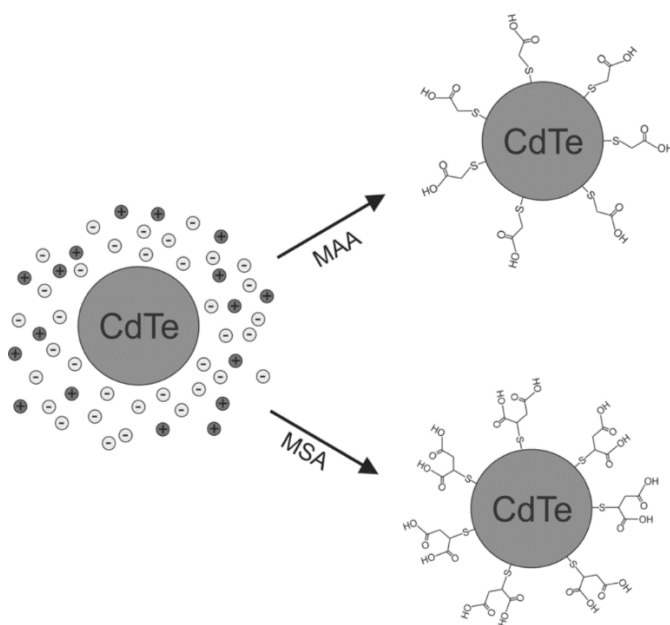


1. ábra Különböző tokozású LED-ek [3]

3. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

3.1 A kvantumpontok

A kvantumpontok, mint a kadmium-tellurid, néhány nanométer átmérőjű kolloid félvezető nanokristályok, amelyek mérete és alakja a szintézis során szabályozható és a felületükre különböző makromolekulák (fehérjék) köthetők (2. ábra). A periódusos rendszer II-V. csoportjába tartozó atomokból, például kadmiumból, tellúrból és szelénből szintetizálják őket, olyan nanorészecskéket alkotva, amelyek fluoreszcens tulajdonságai felülmúlják a jelenlegi fluorofórokat. Az ilyen módon előállított kvantumpontokat az élettudományok számos területén alkalmazzák, a kiváló optikai tulajdonságaik miatt, mint a bioleképezés, orvosi diagnosztika, fotokatalízis.[4] Az optikai tulajdonságait, mint az abszorpció, emissziós hullámhossz, és az emissziós kvantumhozam, egyszerűen a részecskeméret vagy a poszt szintetikus kezelések után lehet változtatni. A kvantumpontok továbbá nagyfokú fotostabilitást mutatnak.

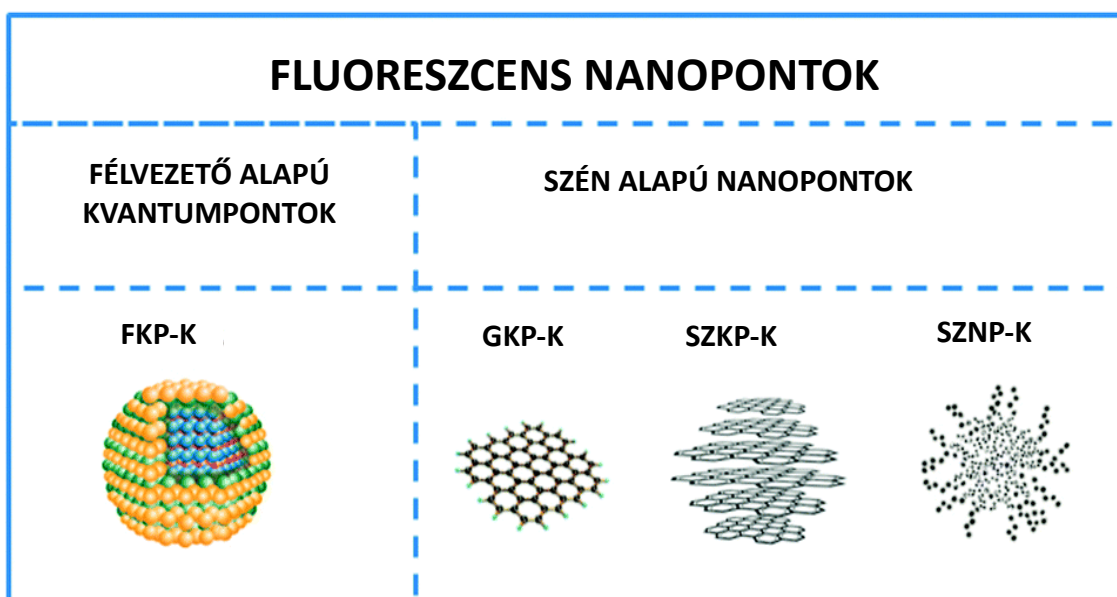


2. ábra A CdTe passziválásának és funkcionizálásának módszere merkaptocetsavval (MAA) vagy merkaptoborostyánkőssavval (MSA) [5].

Ugyanakkor hátrányuk a biokompatibilitás hiánya, mivel a legtöbb kvantumpontok, toxikus nehézfémek (Cd, Pb, Hg) felhasználásával szintetizálható. Annak ellenére, hogy a felületük csak nemtoxikus bevonattal kerülhet a sejtbe például egy képalkotó elemzés során, fennáll a veszélye annak, hogy ezek a mérgező fémek kioldódnak, kárt okozva ezzel az élő sejtekben. A kvantumpontok toxicitását széles körben tanulmányozták prokarióta és eukarióta modelleken. A kadmiummal előállított kvantumpontok esetén a megfigyelhető citotoxicitás a kadmiumionok (Cd^{2+}) felszabadulásának következménye. A kadmium-szelenidben, és kadmium-telluridban

található kadmium, szelén, és tellúr az ember számára is mérgezőek. Ezek a DNS károsító hatásuk mellett a vesére, a tüdőre és az idegrendszerre is veszélyesek.

A fent említett problémák elkerülése érdekében, új fluoreszcens anyagokat kell fejleszteni, melyek jobb optikai és biológiai tulajdonságokkal, azaz megfelelő inkompatibilitással rendelkeznek, nem toxikusak. Ezekre megoldást jelenthetnek az úgynevezett szén kvantumpontok, amelyek a szén alapú nanoszerkezetek csoportjához tartoznak. Az említett lumineszcens szén nanorészecskék csoportosíthatók szerkezetük alapján, a hagyományos szerves fluorofórokkal és a szervesetlen félvezető kvantumpontokkal összehasonlítva (3.ábra). Az újonnan megalkotott szén kvantumpontoknak számos előnye van, ilyenek, a kémiai inertség, a könnyű felületi funkcionálizálhatóság. Emellett alacsony a citotoxicitása, jól oldható vízben és magas a kvantumhozama [6].

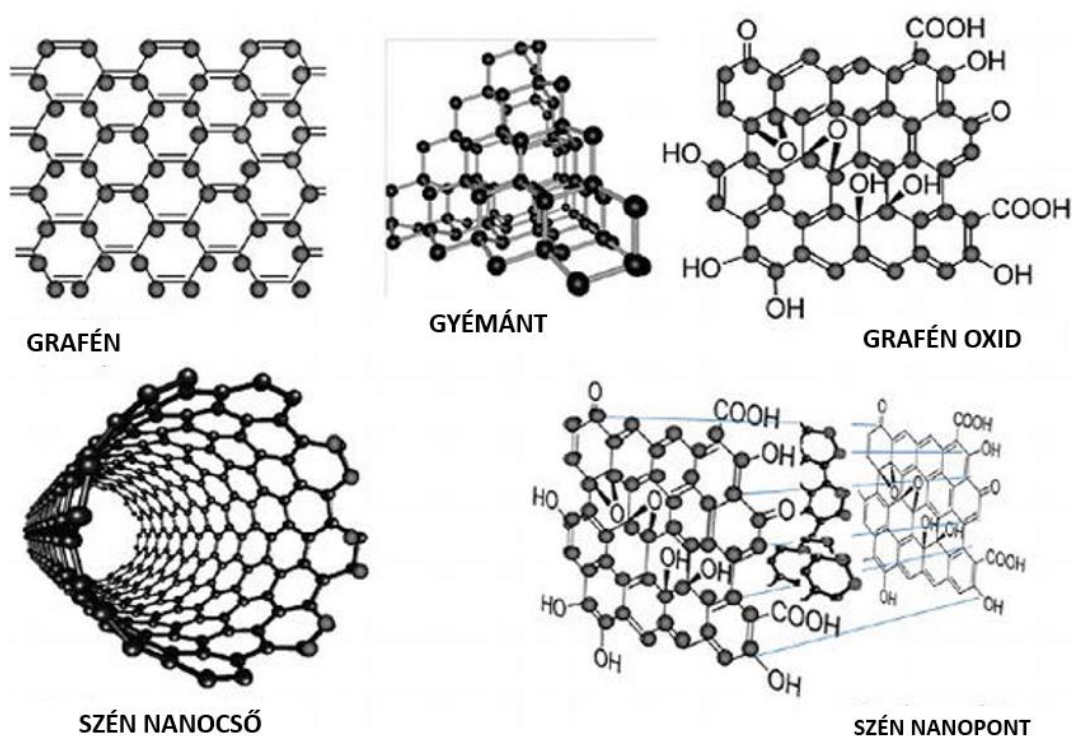


3. ábra A fluoreszcens nanopontok osztályozása: félvezető kvantumpontok (FKP), grafén kvantumpontok (GKP),[6]

3.2 A szén kvantumpontok

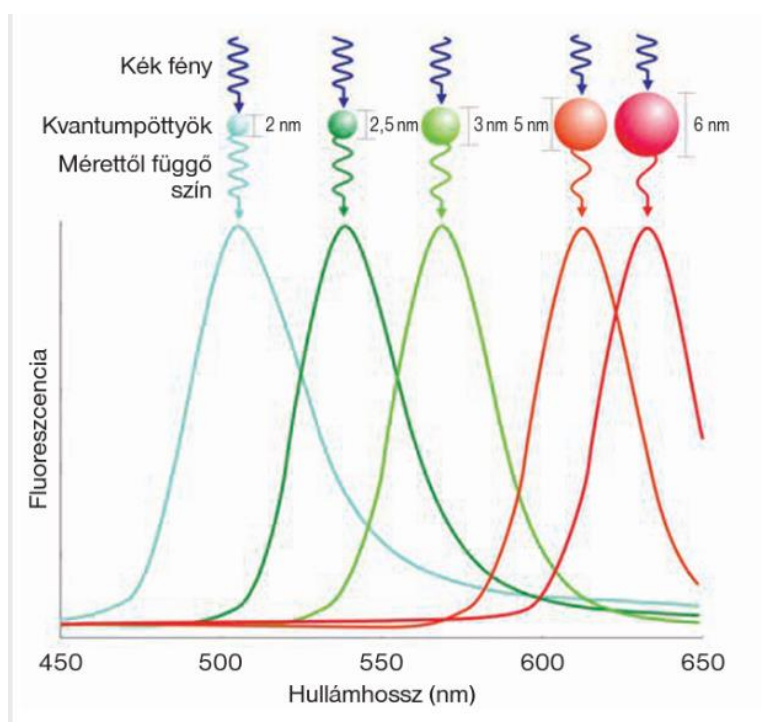
A szén a természet legnagyobb mennyiségben előforduló és az élet számos területén megtalálható eleme. A szén számos megjelenési formája közül, annak allotrópjai nagy jelentőséggel bírnak, mivel számos tudományterületen, valamint technológiai alkalmazásban találkozhatunk velük (4. ábra). A nagykeménységgel és kiváló optikai tulajdonságokkal rendelkező gyémánt, mint az egyik legértékesebb szén allotróp, nemcsak vágószerszámok gyártásánál ablakok előállításának alkalmazzák. A grafitból származtatható grafén és félvezető ipar ígéretes alapanyagai közé sorolhatók. A szén nanocsövek felhasználhatók, mint adszorbensek, katalizátorhordozók és elektródok, továbbá érzékelők fejlesztésénél is jelentős

szerepet játszanak. Az apró méretű és egyedi optikai tulajdonságokkal rendelkező szén nanorészecskék (szén kvantumpontok) ígéretesek mind az orvosi biológia területén, mind az optoelektronikában. A fluoreszcens szén nanorészecskék felfedezése annak köszönhető, hogy Xu és kollégái 2004-ben elektroforézissel tisztítottak egyfalú szén nanocsöveket, ezáltal elválasztották azokat az egyéb szénformákat, köztük a szén kvantumpontokat. [7]. A szén kvantumpontokra jellemző elnyelési tulajdonság abból ered, hogy több C=C kötés és azok $\pi=\pi$ átmenetei elnyelik az alacsony hullámhosszú fényt. Az elmúlt több, mint tíz évben nagyon sok kutatót vonzott a szén kvantumpontok izgalmas világa, kidolgoztak számos szintézis eljárást azok előállítására. Feltérképezték fizikai kémiai tulajdonságaikat, amelyek alapján értelmezhető vált optikai viselkedésük, és ezáltal utat nyitottak a szén kvantumpontok szerteágazó felhasználási lehetőségeihez. A fluoreszcens képalkotási eljárásoktól kezdve, az optoelektronikai alkalmazásokon túl az analitikai felhasználási lehetőségekig számos megoldást kínálnak a témában megjelent nemzetközi közlemények. A szén kvantumpontok nagy fajlagos felülete, alacsony toxicitása, nagy fotostabilitása, valamint azon tulajdonsága, hogy felületére kémiai, illetve biológiai aktív molekulák kapcsolhatók ideális alapanyagokká teszik az említett területeken.



4. ábra A szén nanocsalád tagjainak szerkezete [7]

A szén kvantumpontok, apró hibridizált nanorészecskék, melyek felületén nagy mennyiségű oxigén tartalmú funkciós csoport található. A szén kvantumpontok különböző szerkezeti formákban fordulhatnak elő, az amorf nanorögöktől a grafénen át a mikrokristályokig. Ami a szén kvantumpontokat igazán hívogatóvá teszi, nem más, mint azok legfontosabb jellemzője a fluoreszcencia. Továbbá a kibocsátott fluoreszcens fény hullámhossza, vagyis, hogy milyen színnel emittál a látható fény tartományában, tág határokon belül módosítható többek között a részecskék méretével, a gerjesztő fény hullámhosszával, továbbá a felület kémiai módosításával. A szén kvantumpontok fotolumineszcenciája lehet kék, zöld, sárga vagy akár vörös. (5. ábra) A változatos emissziót a részecske mérete, a gerjesztés hullámhossza, a koncentráció, a felület funkcionálizáltsága, és nitrogéntartalma külön-külön befolyásolhatja.



5. ábra A szén kvantumpontok fluorszcenciája [8]

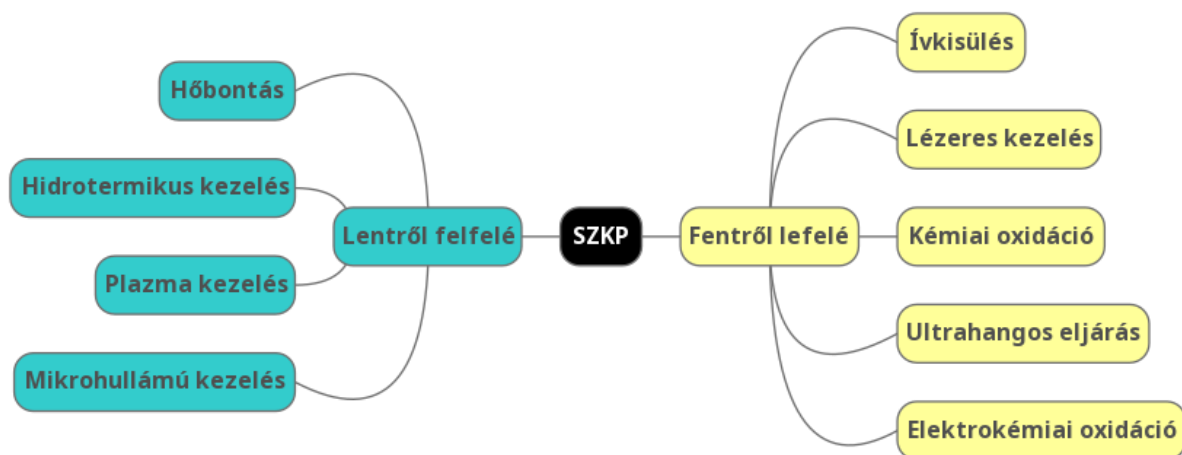
Említésre méltó még, a szén kvantumpontok elektrolumineszcens tulajdonsága, azaz, ha áram alá kerülnek, világítanak. Megannyi kedvező tulajdonságának köszönhetően a szén kvantumpontok az élet számos területén alkalmazhatók, mint a bioleképezés, nanomedicina, vagy rákterápia. [6]-[8].

3.3 A szén kvantumpontok szintézise

A szén kvantumpontok felfedezését követően több ismertető cikk jelent meg, melyek különböző szintézismódszereket mutattak be. Ezek közül két élesen elkülönülő szemlélet figyelhető meg, a „fentről lefelé” („top-down”) illetve az „alulról felfelé” („bottom-up”) történő megközelítés. [9] Amennyiben makroszkopikus szénforrások használunk, mint a grafit, aktivált szén és ezeken hidrotermikus, vagy lézeres kezelést végzünk, akkor „fentről lefelé” módszernek hívjuk. Sun és csoportja például lézeres leválasztással szén nanopontokat állított elő 900°C-on és 75 kPa nyomáson grafitpor és cement keverékének a forró préselésével. [10]

Az alulról felfelé irányuló megközelítésben a -OH, -COOH, -C = O és -NH₂ csoportokat tartalmazó kismolekulák és polimerek dehidratáción és további karbonizáción mennek keresztül, hogy szén nanopontokat hozzanak létre.[11]

Liu és kollégái például egy olyan mikrohullámú eljárásról számoltak be melyben szilika gömböket használtak hordozónak és rezolokat szén prekursoroknak.[12]



6. ábra Szén kvantumpontok szintézis módszerei [26]

Számos cikk született arról is, ahogy különböző szerves hulladékból próbálták meg szén kvantumpontokat előállítani. [13]-[15] A növényi melléktermékek alkalmasak a szén kvantumpontok alapanyagának, alacsony költségük, és toxicitásuk miatt. A leggyakrabban felhasznált elemek a különböző növényi héjak és burkok. Egy tanulmányban citromhéjból készítettek szén kvantumpontokat, a kiindulási anyagot Teflonnal melegítették 180°-on 3 órán keresztül. [16]

3.4 A szén kvantumpontok alkalmazása LED-ekben

Az eddig használt fehér fénykibocsátó diódák (LED-ek), ultraibolya-LED-ek, piros-kék-zöld (RGB) szín elérése érdekében a megfelelő fluoreszcens félvezető anyagokat tartalmazzák. Tekintettel arra, hogy ezek használatakor színváltozás következhet be, szükséges lenne olyan fehér fénykibocsátó diódák kifejlesztésére melyek ultraibolya sugárzással gerjeszthetők. A fénykibocsátó diódákban használt piros-zöld-kék fluorofórok általában ritkaföldfém-tartalmú vegyületek, melyek mérgezőek, és környezetre ártalmasak. Ezenkívül azok bányászatát és finomítását fokozatosan korlátozzák a súlyos környezetszennyezés miatt. Környezetbarát anyagként a fluoreszcens szén kvantumpontok felhívták magukra a figyelmet, mivel magas a kvantumhozamuk, alacsony az előállítási költségük, és a fotostabilitásuk kiváló. Továbbá előállíthatók növényi eredetű biomasszából (szalma, kávé, gyümölcs és növényi nedvek stb.) is.

Az erős fluoreszcencia, a stabil emisszió, a változtatható fluoreszcencia kibocsátás, a felületi funkcionálizálhatóság, és a konvertálható fotolumineszcencia mellett a szén kvantumpontok legnagyobb előnye, hogy nem toxikusak, és jó a biokompatibilitásuk. Ezen kiváló tulajdonságai miatt a szén kvantumpontokat széles körben alkalmazzák az optikai érzékelésben, a képalkotásban, a nanomediciában, az optoelektronikai eszközökben, a fotokatalízisben, és az elektrokatalízisben.



7. ábra Szén kvantumpontok alkalmazása LED-ekben[26]

Az eddigi tanulmányokban különböző típusú szén kvantumpontokat szintetizáltak és alkalmaztak ilyen területeken. A szén kvantumpontokkal kapcsolatban azonban még mindig vannak megoldásra váró problémák, például a higroszkóposság miatt nehezen kinyerhető szilárd por. Ezért a mai napig a szén kvantumpontokkal kapcsolatos legtöbb alkalmazás a vizes oldatban vagy folyadékállapotban történő fluoreszcencián alapul. Ahhoz, hogy a szén kvantumpontok szilárd halmazállapotban ne veszítsék el a fluoreszcens tulajdonságaikat, szilárd alapú mátrixokba ágyazzák be őket. Ilyen mátrix lehet például szilícium dioxid, polivinil-butirál, nátrium-borosilikát, vagy epoxi gyanta. Egy tanulmányban kéken sugárzó LED-eket állítottak elő, oly módon, hogy a szén kvantumpontokat összekeverték szilikonnal, hogy homogén elegyet kapjanak. Ezután LED chipre diszpergálták, és 100°C-on hőre keményítették. A LED-ekhez használt szilárd szén kvantumpontokat ftálsav és piperazin egy lépéses mikrohullám-alapú pirolízisével állították elő. Ezután a keletkezett szilárd anyagot porrá őrölték a könnyebb diszpergálhatóság érdekében. Mivel a szintézis nem igényelt bonyolult utókezelési és tisztítási lépéseket a szén kvantumpontok hozama elérte a 48,7%-ot, ami azt jelenti, hogy a nagyüzemi előállítás alacsony költséggel megvalósítható. Az így készített szén kvantumpontok nappali fényben sárga színt mutattak, ami arra utal, hogy erősen elnyelik a kék fényt. Ultraibolya sugárzás esetén (365 nm) élénk sárgászöld színt képesek kibocsátani, ami arra utal, hogy a kvantumpontok sikeresen legyőzték a kioltó hatást [17].

4. KÍSÉRLETI RÉSZ

4.1 Felhasznált anyagok

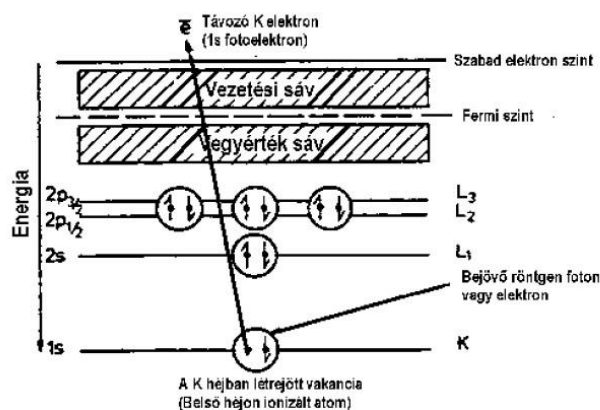
A szén kvantumpontok előállítása során ammónium-citrátot, $C_6H_{17}N_3O_7$ (Sigma Aldrich) használtam prekuzorként. Diszperziós közegként N,N-dimetil-formamidot, $HCON(CH_3)_2$ (Scharlau) alkalmaztam. A szén kvantumpontokat tartalmazó fotoemissziós diódák elkészítéséhez, Araldite 2020 típusú, víztiszta, kis viszkozitású, epoxi műgyantát (Neosil Kft.) használtam.

4.2 Vizsgálati módszerek

4.2.1 Röntgen fotoelektron-spektroszkópia

A röntgen fotoelektron-spektroszkópia (XPS) mérések célja a fotoelektron kötési energiájának meghatározása. (8. ábra) A fotoelektron kötési energiája függ az anyagi minőségtől -mely minőségi azonosítást tesz lehetővé-, tovább az illető atom oxidációs állapotától, valamint az atom kémiai környezetétől. A kötési energia annál nagyobb, minél nagyobb az atom pozitív

töltése. A röntgenforrások energiája ($\sim 1000\text{-}1500\text{ eV}$) általában a lágy röntgen tartományba esik, azonban az ilyen energiájú fotonok energiavesztés nélkül csupán néhány μm mélységbe tudnak behatolni a minta felszíne alá. Így a röntgen fotoelektron-spektroszkópia egy felületérzékeny vizsgálati módszernek tekinthető. Összességében elmondható, hogy a röntgen fotoelektron-spektroszkópia nagy hatékonyságú, felületérzékeny, minőségi és mennyiségi ismeretekkel szolgáló analitikai módszer. Alkalmazható bármely olyan területre, ahol a felületnek lényeges szerepe van, mint a katalízis, vékonyrétegek, és polimerek vizsgálata [18].



8. ábra A belső héjban kiváltott ionizáció sematikus ábrázolása [18]

A kísérleteim során a szén kvantumpontok szerkezetébe beépült heteroatomok kötés típusainak azonosítására használtam. Segítségével megállapítható volt, hogy a nitrogén atom milyen kémiai kötés formájában van jelen a mintában, továbbá az oxigéntartalmú funkciós csoportokat is azonosítottam segítségével. A minta vizsgálata és az eredmények kiértékelése a Szegedi Tudományegyetem, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Intézetében található Kratos XSAM800 típusú XPS készülékkel történt, a sugárforrás MgK α röntgencső volt (120W, 12kV, 10mA).

4.2.2 Infravörös spektroszkópia alapjai

A rezgési spektroszkópia egyik formája, az analitikai kémia egyik elemzési módszere, mely a szinképelemzés tárgykörébe tartozik. Ilyenkor a vizsgálandó mintát az infravörös tartományban besugározzák. A mintán átmenő, a minta molekuláris tulajdonságai által módosított sugárzás változását lehet mérni, ugyanis az infravörös fény energiájából a vizsgált, mint fénnyel abszorbeál, az elnyelt energia hatására az egyes kémiai kötések gerjesztődnek és különböző rezgőmozgást végeznek az atomok kötéseik mentén. Az elnyelt fény energiája, illetve annak tartománya jellemző lesz egy-egy kötés fajtára, ezeket ujjlenyomat tartománynak nevezzük, és különböző kötések, funkciós csoportok azonosítására használjuk fel. Az infravörös spektroszkópiában a minta által elnyelt fénnyel,

az abszorpciót (abszorbancia) használják, melynek során az anyag az ő rezgéseinek megfelelő hullámhosszú fényt nyeli el és a spektrumban abszorpciós sáv jelenik meg, ezek azonosításával mutathatók ki az anyagban levő kémiai kötések [19]. Jelen munka során a szén kvantumpontok felületén található oxigéntartalmú funkciós csoportok azonosítására használtam IR spektroszkópiát. A méréseket Bruker Vertex 70 készüléket végeztem. A mintaelőkészítés során 250 mg káliumbromidból és 10 mg mintából pasztillát készítettem, majd transzmissziós üzemmódban felvettem a spektrumot.

4.2.3 Fluoreszcencia spektroszkópia

A fluoreszcencia spektroszkópia, elektromágneses sugárzás által történő gerjesztés hatására fényt kibocsátó, azaz lumineszcenciára képes anyagok vizsgálatára használható módszer. A gerjesztett állapot élettartama nagyon rövid (általában 10^{-9} - 10^{-6} s közé esik) a gerjesztő sugárzás megszűnését követően, amikor is a gerjesztett elektron visszakerül az alacsonyabb energiaszintre, ekkor a fényemisszió is megszűnik. Ezt a fajta fotolumineszcenciát fluoreszcenciának nevezzük. Az általam előállított mintát különböző hullámhosszúságú fénnel (275-365 nm) besugározva meghatározhatóvá vált a fluoreszcencia hullámhossztartománya és az emisszió maximuma is. Shimadzu RF-6000 fluoriméterrel történtek a vizsgálatok a Femtonics Kft. laboratóriumában. A diszperziós közeg desztillált víz volt.

4.2.4 Nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópia (HRTEM)

A nanorészecskék morfológiai vizsgálatára jól alkalmazható eljárás a transzmissziós elektronmikroszkópia. A TEM vizsgálatnál elektronsugarak segítségével, a mintát átvilágítva kaphatók valós képet a vizsgálandó anyagról. A transzmissziós mikroszkópoknál az elektronok terjedéséhez vákuumra van szükség a műszerben. A képalkotás történhet folytonos vagy párhuzamos elektronsugárral, valamint pásztázó elektron sugarakkal. A mintákat érő elektronok egy része irányváltoztatás nélkül áthatol a vizsgált anyagon, másik része pedig szóródik. Képalkotásra a rugalmasan szórt elektronokat használhatók. A nagyfelbontású (200 kV gyorsító feszültséggel működő) készülékekkel atomi felbontás érhető el, ezt HRTEM-nek (high-resolution transmission electron microscopy) nevezik. Az általam előállított szén kvantumpontok morfológiájának és méret eloszlásának meghatározása HRTEM felvételek kiértékelésével történt. A vizsgálatok egy nagy felbontású elektronmikroszkóppal FEI Technai G2 készülékkel lettek kivitelezve. A minta előkészítés, a minta desztillált vizes szuszpenziójának felcseppentésével történt folytonos szénhártyával rendelkező, réz minta tartó rostélyra (Ted Pella grid).

4.2.5 Lézer-Doppler elektroforetikus mérések zéta-potenciál meghatározása céljából

A nanorészecskék körül elektromos kettősréteg alakul ki a folyadékban lévő ionokból, mivel felszínükön jelenlévő felületi töltés vonzza az ellentétes töltésű ionokat. A diszperziós közegben a részecskék hőmozgást végeznek, ennek során velük együtt mozog ez az elektromos kettősrétegük az elektromos kettősréteg és a környező folyadék közötti határfelület mentén, amelyet nyírási felületnek nevezünk. A nyírási felületen mérhető elektromos potenciált elektrokinetikai-, más néven zéta-potenciálnak hívják. A zéta potenciál mértéke szabja meg a kolloid rendszer stabilitását, ugyanis kellően magas érték esetén (abszolút értékét tekintve) érvényesül a részecskék között az elektrosztatikus taszítás, amely megakadályozza a Van der Waals féle vonzó erők adhéziós hatását. A zéta potenciál mérésének egyik lehetősége a elektroforetikus mozgékonyág meghatározása lézer-Doppler elektroforézis (LDE) módszerrel [20]-[21]. Az elektromos töltéssel rendelkező részecskék az alkalmazott elektromos mező hatására elmozdultak a részecskék töltésével ellentétes töltésű elektródok irányába egy U alakú, kapilláris mérőcellán belül. A részecskék mozgása, annak sebessége dinamikus fényszórás mérésével (lézer alkalmazásával) határozható meg. A részecskék zéta-potenciálját a Smoluchowsky képlet segítségével számítja ki a mérőszoftver a mobilitás mérésekből. A zétapotenciál méréseket Malvern Nano ZS Zetasizer készülékkel végeztem el, desztillált vizes közegben. Az általam előállított szén kvantumpontok felületén található hidroxil és karboxil funkciós csoportok vizes közegben (pH-tól függően) deprotonálódnak, a felületen kialakuló negatív töltéseket a zéta-potenciál értékét negatív irányba tolják el. A kellően negatív elektrokinetikai potenciál biztosítja a nanorészecskék közötti taszító kölcsönhatás fenntartását, amely a kolloidrendszer elektrosztatikai stabilitását eredményezi.

4.3 A szén kvantumpontok előállítása

Izzítótégelybe kimértem 2,00 g ammónium-citrátot, amelyet egy 200 °C-ra felfűtött izzító kemencébe helyeztem. Levegő atmoszférán hőkezeltém a nitrogéntartalmú szénforrást 20 percen keresztül, ezt követően exikátorba helyeztem a fekete színű, felhabosodott mintát. A keletkezett karbonizátumot dörzsmozsárban porítottam.

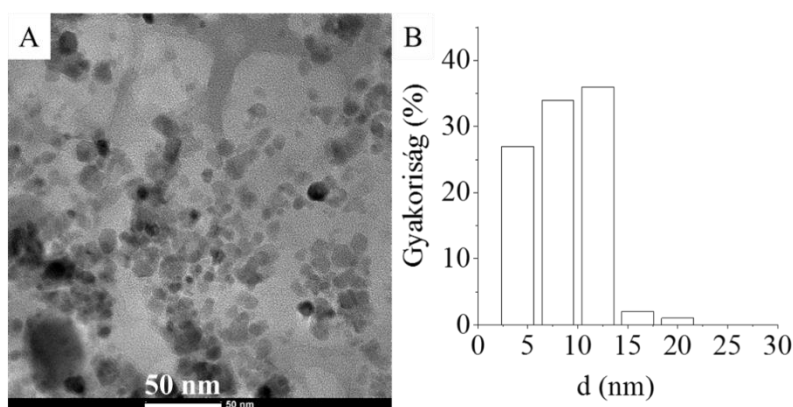
4.4 A szén kvantumpontok felhasználása fotoemissziós diódák lumineszcens adalékanyagaként

A napjainkban széles körben alkalmazott LED fényforrások, műanyag borításai epoxi műgyantából készülnek. Az általam használt fényforrás típusa VAOL-5EUVTE UV LED, amely 365-415 nm hullámhossz tartományban emittál, és az emissziós maximuma 385 nm, indium-gallium-nitrid (InGaN) félvezető réteggel rendelkezik. A szén kvantumpontok vizes közegben kiválóan diszpergálhatók, ez poláros jellegükre utal, amely problémát jelentett az apoláros tulajdonságú epoxi gyantában történő diszpergáltatásuk során. Ezért szükséges volt megtalálni azt a diszperziós közeget, illetve oldószert, amelyben a poláris tulajdonságú kvantumpontok sikeresen eloszthatók és stabilizálhatók ráadásul jól elegyíthető az apoláris tulajdonságú epoxi gyantával is. Választásom a N,N-dimetil-formamidra (DMF) esett, egy olyan poláris aprotikus oldószerre, amely nem csak vízzel hanem apoláris szerves vegyületekkel, mint esetemben az epoxigyantával, kiválóan elegyedik, így eleget tesz mindkét követelménynek amely alapfeltétele az epoxi alapú kompozit elkészítésének. Az epoxi anyagú emitter elkészítése során 1 g Araldit műgyantához 100 µl CQD/DMF oldatot pitettáztam, amelyet 20 mg szén kvantumpontok (CQD) 5 ml DMF-ben történő diszpergáltatásával készítettem. A CQD tartalmú műgyantát ultrahangos fürdőben 2 percig homogenizáltam, majd ehhez 300 mg iniciátort adtam, majd ismét ultrahangos kezelésnek vetettem alá. A mintát PE centrifugacsőbe töltöttem, amelybe elhelyeztem az UV fénykibocsátó diódát, majd hagytam kötni 48 órán keresztül. Elkészítettem a fényforrás kvantumpontok nélküli változatát is a fentebb leírt módon.

5 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

5.1 Az előállított szén kvantumpontok jellemzése

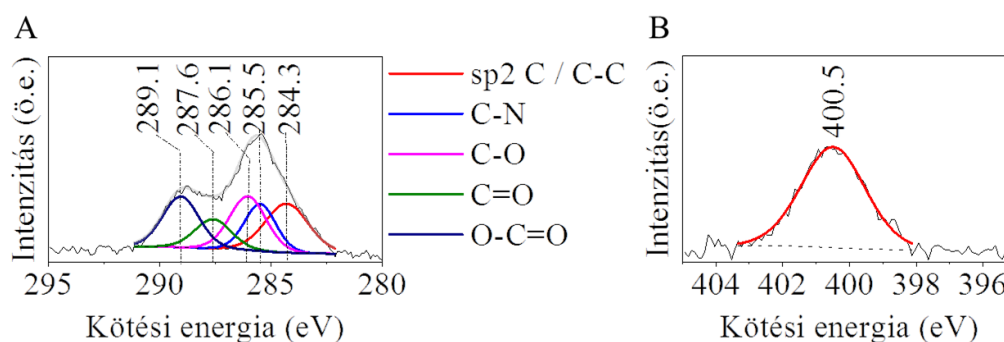
A szén kvantumpontok morfológiája és méreteloszlása transzmissziós elektronmikroszkópiai vizsgálatok felhasználásával lett jellemezve. A HRTEM felvételen megfigyelhető, hogy a szén nanorészecskék heterodiszperz eloszlást mutatnak (9. ábra, A és B). Origin program segítségével méretanalízist végeztem, az átlagos részecskeméret $8,5 \pm 3,2$ nm. A legkisebb mért részecske 3,4 nm átmérővel rendelkezett, a részecskék csupán 5 %-a volt kisebb mint 4,0 nm. A részecskék 95 %-ának mérete 4 nm és 12,7 nm közötti tartományban változik. Elmondható, hogy az előállított szén kvantumpontok nagy diszperzitással jellemezhetők.



9. ábra Szén kvantumpontok TEM felvétele (A) és részecskeméret eloszlása (B)

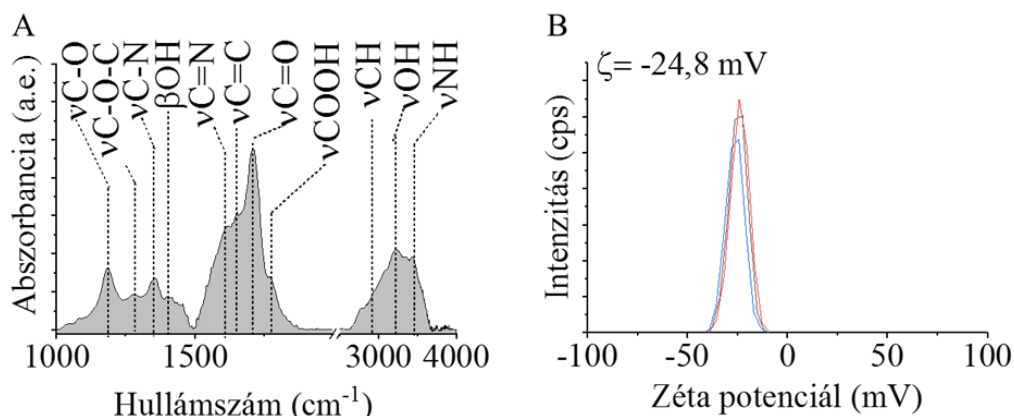
A szén kvantumpontok grafitos szerkezetébe a szintézis során beépült heteroatomok és az azok által kialakított kémiai kötések röntgen fotoelektron spektroszkópia segítségével lettek azonosítva. A CQD minta teljes, kémiailag kötött nitrogéntartalma 10,71 At% volt, amely magasnak tekinthető a nitrogén dópolt szénformák családján belül. Az oxigéntartalom 24,16 At% volt az XPS mérések alapján, amely funkciós csoportok formájában van jelen [23]-[24]. A C 1s sáv felbontását követően láthatóvá váltak azok a sávok, amelyek segítségével beazonosíthatók a szén oxigénnel, valamint nitrogén kialakított kötés típusai (9. A ábra). A CC kötésekre jellemző kötési energia 284.3 eV, amely kiszélesedett sáv formájában azonosítható az XPS spektrumon. A felbontott C 1s sáv esetében megjelenik egy maximum 285.5 eV kötési energia értéknél, amely C-N közötti kémiai kötések jelenlétét támasztja alá. A prekursor

ammónium-citrát volt, amelynek nitrogéntartalma a karbonizáció során beépült a szén nanorészecskék szerkezetébe, és így nitrogén dópolt karbon kvantumpontokat eredményezett. A C-N kötésre jellemző sáv 400.5 eV kötés energiájánál megtalálható az XPS spektrumon (10. Ábra B). A kémiai kötött oxigén különböző funkcionális csoportok formájában található meg a szén kvantumpontok felületén. Beazonosítható a spektrumon többek mellett a C-O kötés, amely a hidroxil (-OH) funkcionális csoportok meglétére utal, a rá jellemző kötés energiája 286.1 eV. A karbonil sáv (C=O) pozíciója 287.6 eV, amely egyaránt utalhat keto és karboxil csoportok jelenlétére. A karboxil, valamint észter csoportok jelenlétére utal a O-C=O kötések sávja 289.1 eV-nál.



10. ábra A szén kvantumpontok XPS spektrumai, dekonvulált C1s (A) és N1s (B) sávok

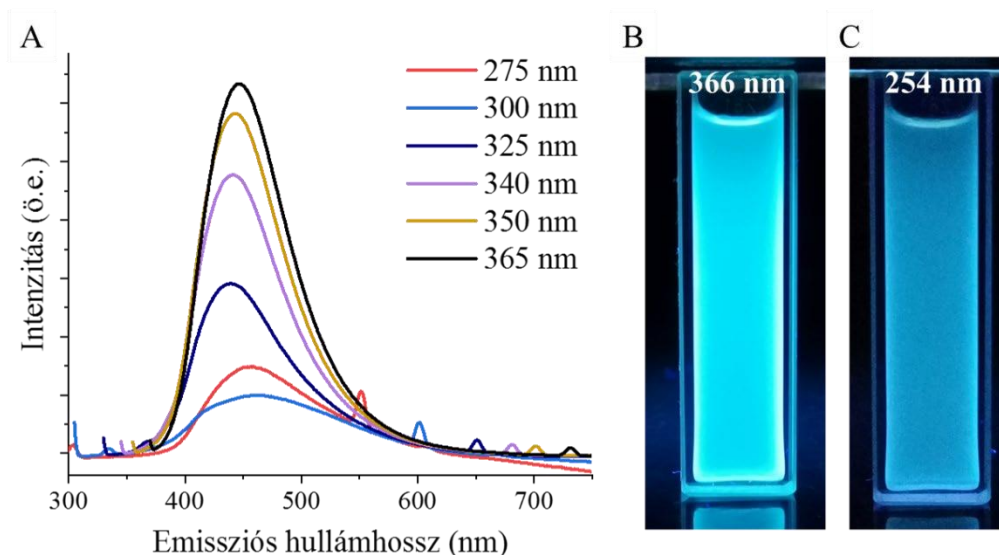
A nitrogén-tartalmú, valamint az oxigéntartalmú funkcionális csoportok jelenléte infravörös spektroszkópiai mérésekkel is alátámasztható. A szén kvantumpontok FTIR spektrumán megtalálhatók a C-O, C-O-C vegyértékrezgések abszorpciós sávjai 1187 cm^{-1} és 1283 cm^{-1} hullámszám értékeknél, amely kötések jellemzőek a hidroxil, epoxi valamint karboxil csoportokra (11. A ábra). Hidroxil csoportok deformációs rezgése 1403 cm^{-1} értéknél, a vegyérték rezgései (νOH) 3416 cm^{-1} hullámszámnál mutattak elnyelést. A karboxil (COOH) funkcionális csoportra jellemző rezgési sáv 1770 cm^{-1} hullámszámnál, vállként jelenik meg a karbonil sávon. A C=C vegyértékrezgés, amely 1651 cm^{-1} -nél eredményezett IR sávot, szintén nagy intenzitással jelentkezik az infravörös színekben. A nitrogén dópolt szén formák esetében, akár csak a jelen mintánál azonosíthatók C-N, C=N és N-H vegyértékrezgések sávjai 1355 cm^{-1} , 1608 cm^{-1} és 3470 cm^{-1} hullámszámoknál.



11. ábra Szén kvantumponatok FTIR spektruma (A) és zéta potenciál eloszlás függvénye (B)

Az oxigén tartalmú funkciós csoportok elsősorban a hidroxil és karboxil csoportok megjelenése a levegőn végzett karbonizálás következménye. Jelentősége abban rejlik, hogy az említett funkciós csoportok vizes közegben képesek protont leadni, azaz deprotonálódnak, amely negatív töltések megjelenéséhez vezet (C-O^- és COO^-). A felületen kialakuló negatív pont töltések a nanorészecskék elektrokinetikai potenciálját (zéta potenciál) negatív irányba tolják el. A szén kvantumponatok vizes közegű diszperziójában, negatív $-24,8 \text{ mV}$ zéta potenciált átlagértéket eredményeztek az Lézer-Doppler elektroforetikus mérések során (11. ábra, B). A vizes közegű kolloidot környezeti pH-n (5.8) mértem. A mért, negatív Zéta potenciál elegendő az elektrosztatikus kolloidstabilitás fenntartásához, hosszú időn keresztül képes megakadályozni kvantumponatok aggregációját a köztük fellépő elektrosztatikus taszításnak köszönhetően.

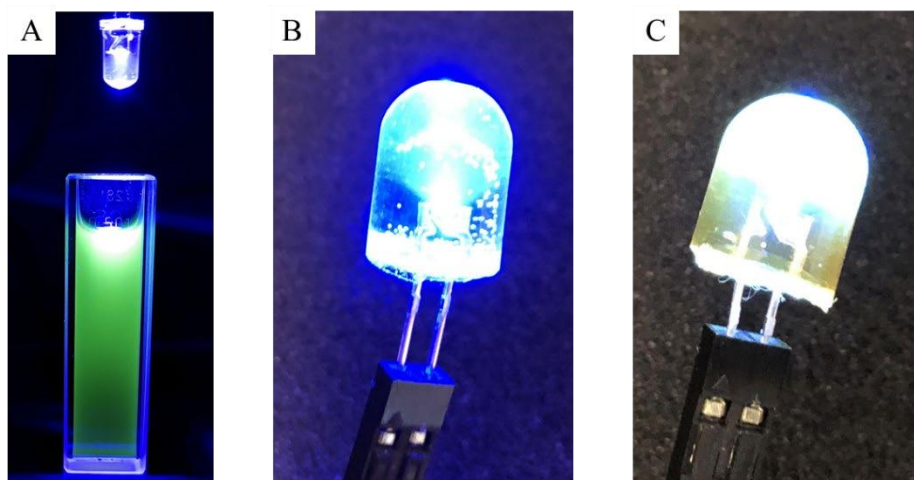
Felvettem a szén kvantumponatok vizes közegű diszperzióinak fluoreszcens spektrumait különböző hullámhosszúságú gerjesztő sugárzás mellett (12. ábra, A). A legmagasabb intenzitással a 365 nm hullámhosszon történő gerjesztés hatására emittált a minta, az emissziós maximum ebben az esetben $446,1 \text{ nm}$ volt, amely a kék fény tartományába esik ($420 - 490 \text{ nm}$). A gerjesztő sugárzás hullámhosszát 275 nm -re csökkentve az emissziós sáv maximuma 456 nm -re tolódik el. UV lámpával gerjesztve a minta vizes közegű diszperzióját, szemmel látható az intenzitás különbség a 366 nm és 254 nm hullámhosszokon történő abszorpciót követően (12. ábra B és C). A csökkenő gerjesztési hullámhossz (275 nm) hatására 551 nm emissziós hullámhossznál megjelenik egy újabb, kisebb intenzitású sáv, amely már a zöld színek tartományába esik ($490-575 \text{ nm}$).



12. ábra. Szén kvantumpontok fluoreszcencia spektrumai különböző hullámhosszon végzet gerjesztés mellett (A) és 366 nm és 254 nm hullámhosszon történt besugárzás hatására fellépő fluoreszcencia (B, C) [25]

5.2 Szén kvantumpontok alkalmazása fotoemissziós diódák lumineszcens adalékanyagaként.

Az előállított fluoreszcens szén nanorészecskéket epoxi gyantában diszpergáltattam, majd a fent ismertetett fénykibocsátó dióda beágyazásával előállítottam olyan fényforrást, amely zöld fényt bocsájt ki. A szén kvantumpontok jól diszpergálhatók DMF közegben és fotolumineszcens tulajdonságukat is képesek fenntartani, a VAOL-5EUVTE UV LED általi sugárzás hatására intenzív emissziót mutatnak (13. ábra, A). Összehasonlítás céljából, elkészítettem az epoxigyanta alapú fényforrást szén kvantumpontok felhasználása nélkül is (13. ábra, B). A diódákat 8,4 V feszültségű telepről üzemeltetve, jól megfigyelhető a CQD mentes (13. ábra B) és a CQD tartalmú (13. ábra, C) fényforrások által kibocsátott fény esetében, az emberi szemmel is érzékelhető különbség az emissziós tartományok között.



13. ábra UV LED által történő gerjesztés hatására fellépő fluoreszcencia szén kvantumpontok DMF közegű kolloidjában (A). Szén kvantumpontok mentes (B) és azzal adalékolt (C) fényforrások. [25]

6 ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatómunkám során sikerrel állítottam elő szén kvantumpontokat ammónium-citrát termikus bontásával. XPS mérések alátámasztották, hogy az előállított szén kvantumpontok szerkezetébe nitrogén atomok épültek be, továbbá oxigéntartalmú funkciós csoportokat, karboxil, hidroxil csoportokat tartalmaznak a szén nanorészecskék. A -COOH és -OH csoportok vizes közegben képesek a protonok leadására ezáltal negatív felületi töltést eredményeznek a szén kvantumpontok felületén, amelyet zéta potenciál mérésekkel is alátámasztottam. A negatív elektrokinetikai potenciálnak köszönhetően fellép a részecskék között elektrosztatikus taszítás, amely megakadályozza a vizes közegű kolloid rendszer aggregációját. Fluoreszcencia spektroszkópia segítségével kimutattam, hogy a különböző hullámhosszon elvégzett gerjesztés során a 365 nm-es fénnel történő besugárzással érhető el a legintenzívebb emisszió. Az előállított fluoreszcens szén részecskék jól diszpergálhatók N,N-dimetil-formamidban, és stabil kolloidrendszer állítható elő. Az előállított szén kvantumpontokat sikerrel diszpergáltattam epoxi gyantában, amelybe beágyaztam egy UV LED-et, a polimerben található nanorészecskék zöld színnel emittáltak. Megállapítható, hogy szén kvantumpontok alkalmazhatók fénykibocsátó diódák fluoreszcens adalékanyagaként. Az ammónium-citrát karbonizálásával, egyszerűen és nagy mennyiségben gyárthatók olyan fluoreszcens nanorészecskék, amelyek intenzív emissziót mutatnak. További előnye a szén alapú kvantumpontoknak, hogy azok nem

mutatnak a kadmium-szelenid és ólom tartalmú kvantumpontokhoz hasonló toxicitást és környezetkárosító hatást.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretném megköszönni témavezetőmnek Dr. Vanyorek László egyetemi docensnek a szakmai támogatást mely segítségével ez a dolgozat elkészülhetett.

Szeretnék köszönetet mondani Karacs Gábornak (MTA-ME Anyagtudományi Kutatócsoport) a HRTEM mérésekért. Köszönöm Dr. Nagy Miklósnak (ME MAK KI) és a Femtonics Kft. munkatársainak a fluoriméterrel végzett vizsgálatok során nyújtott segítséget. Köszönetet szeretnék mondani Dr. Kónya Zoltánnak (SZTE, AKKT) hogy lehetővé tette az XPS mérések elvégzését.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1]- Pelaez, E. A., & Villegas, E. R. (2007). LED power reduction trade-offs for ambulatory pulse oximetry. 2007 29th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society. doi:10.1109/iembs.2007.4352784
- [2]- Lossev, O. V. (1928). CII.Luminous carborundum detector and detection effect and oscillations with crystals. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 6(39), 1024–1044. doi:10.1080/14786441108564683
- [3]- https://en.wikipedia.org/wiki/Light-emitting_diode
- [4]- Mo, Dan; Hu, Liang; Zeng, Guangming; Chen, Guiqiu; Wan, Jia; Yu, Zhigang; Huang, Zhenzhen; He, Kai; Zhang, Chen; Cheng, Min (2017). Cadmium-containing quantum dots: properties, applications, and toxicity. Applied Microbiology and Biotechnology, 101(7), 2713–2733. doi:10.1007/s00253-017-8140-9
- [5]- Gomes, S. A. O., Vieira, C. S., Almeida, D. B., Santos-Mallet, J. R., Menna-Barreto, R. F. S., Cesar, C. L., & Feder, D. (2011). CdTe and CdSe Quantum Dots Cytotoxicity: A Comparative Study on Microorganisms. Sensors, 11(12), 11664–11678. doi:10.3390/s111211664
- [6]- Mariadoss Asha Jhonsi, (2018) Carbon Quantum Dots for Bioimaging - State of the Art in Nano-bioimaging DOI: 10.5772/intechopen.
- [7]- Xu XY, Ray R, Gu YL, Ploehn HJ, Gearheart L, Raker K, Scrivens WA. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. Journal of the American Chemical Society. 2014;126:12736-12737
- [8]- Braun T.: Szén kvantumpontok kémiája és biokémiája. Újabb allotróp a nanoszéncsaládban, Magyar Kémikusok Lapja, 2017, szeptember,
- [9]- Peixoto de Oliveira, B., & Oliveira Monteiro da Silva Abreu, F. (2020). Carbon Quantum Dots Synthesis from Waste and By-products: perspectives and challenges. Materials Letters, 128764. doi:10.1016/j.matlet.2020.128764
- [10]- Y. P. Sun and L. Yi, J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 7756–7757
- [11]- R. L. Liu, D. Q. Wu, S. H. Liu, K. Koynov, W. Knoll and Q. Li, Angew. Chem., Int. Ed., 2009, 48, 4598–4601.

- [12]- Lim, S. Y., Shen, W., & Gao, Z. (2015). Carbon quantum dots and their applications. *Chemical Society Reviews*, 44(1), 362–381. doi:10.1039/c4cs00269e
- [13] - Mosconi, D., Mazzier, D., Silvestrini, S., Privitera, A., Marega, C., Franco, L., et al. (2015). Synthesis and photochemical applications of processable polymers enclosing photo luminescent carbon quantum dots. *ACS Nano* 9, 4156–4164. doi: 10.1021/acsnano.5b00319.,
- [14]- Zheng, X. G., Wang, H. L., Ding, G. Q., Cui, G. L., Chen, L., Zhang, P. ., ... Wang, S. M. (2017). Facile synthesis of highly graphitized nitrogen-doped carbon dots and carbon sheets with solid-state white-light emission. *Materials Letters*, 195, 58–61. doi:10.1016/j.matlet.2017.02.094
- [15]- Zhou, J., Shan, X., Ma, J., Gu, Y., Qian, Z., Chen, J., & Feng, H. (2014). Facile synthesis of P-doped carbon quantum dots with highly efficient photoluminescence. *RSC Advances*, 4(11), 5465. doi:10.1039/c3ra45294h
- [16] B. Shen, Y. Wang, Z. Hu, S. Tang, Y. Chen, J. Zhang, Y. Zhu, Growth of monolithically grained CH₃NH₃PbI₃ film by a uniform intermediate phase for high performance planar perovskite solar cells, *J. Alloys Compd.* 776 (2019) 250e258. [9] E. Aydin,
- [17] Z. Zhu, J. Ma, Z. Wang, C. Mu, Z. Fan, L. Du, Y. Bai, L. Fan, H. Yan, D.L. Phillips, S. Yang, Efficiency enhancement of perovskite solar cells through fast electron extraction: the role of graphene quantum dots, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 3760e3763.
- [18]- Behnood, R., & Sodeifian, G. (2021). Novel ZnCo₂O₄ embedded with S, N-CQDs as efficient visible-light photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 405, 112971. doi:10.1016/j.jphotochem.2020.112
- [19]- Rohit Ranganathan Gaddam, Ramanuj Narayan, KVS N Raju *Spectroscopy of Polymer Nanocomposites 2016, Pages 158-180, Chapter 7 - Fluorescence spectroscopy of nanofillers and their polymer nanocomposites* doi:10.1016/B978-0-323-40183-8.00007-0
- [20]- Molebny, V. V. (2018). Micro-Lidars for Short Range Detection and Measurement. *Encyclopedia of Modern Optics*, 496–537. doi:10.1016/b978-0-12-803581-8.09433-9
- [21]- Vander Wal, R. L., Tomasek, A. J., Pamphlet, M. I., Taylor, C. D., & Thompson, W. K. (2004). Analysis of HRTEM images for carbon nanostructure quantification. *Journal of Nanoparticle Research*, 6(6), 555–568. doi:10.1007/s11051-004-3724-6

[22]- Malher, E., Martin, D., Duvivier, C., Volochine, B., & Stoltz, J. F. (1982). New device for determination of cell electrophoretic mobility using Doppler velocimetry. *Biorheology*, 19(5), 647–654. doi:10.3233/bir-1982-19506

[23]-Clogston, J. D., & Patri, A. K. (2010). Zeta Potential Measurement. *Characterization of Nanoparticles Intended for Drug Delivery*, 63–70. doi:10.1007/978-1-60327-198-1_6

[24]- Briscoe, J., Marinovic, A., Sevilla, M., Dunn, S., & Titirici, M. (2015). Biomass-Derived Carbon Quantum Dot Sensitizers for Solid-State Nanostructured Solar Cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(15), 4463–4468. doi:10.1002/anie.201409290

[25]-saját kép