

Felületmódosított arany nanorészecskék önszerveződése és optikai tulajdonságai

MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

Deák András

Energiatudományi Kutatóközpont
Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet

2021

1 Bevezetés

Az orvosbiológiai, optoelektronikai, és szenzorikai alkalmazások fejlesztésében és kutatásában már jó ideje fontos az anyag nanométeres skálán történő manipulációja, hiszen az anyagi minőség mellett a felületi tulajdonságok, az alak és a strukturáltság léptéke nemcsak megszabja az anyag viselkedését, hanem új tulajdonságok is megjelenhetnek. Másfelől a folyadékközegben található, nanoméretű objektumok közötti kölcsönhatások alapvető fontosságúak nem csak nanotechnológiai alkalmazások, de például a hagyományos élelmiszeripar, orvosbiológia területén is. Ezek a kölcsönhatások szabják meg az affinitási viszonyokat, legyen az makromolekulák, fehérjék vagy diszpergált objektumok asszociációja, illetve ezek kölcsönhatása a környezettel (felületek, technológiai környezet, stb.).

A munka átfogó célkitűzése nanorészecskék, illetve határfelületek nanométeres méretskálán megvalósított, tervezett és szabályozott módosítása révén annak tanulmányozása, hogyan hatnak ezek a nanoszerkezeteken lejátszódó fizikai-kémiai és optikai folyamatokra. A kutatás gondolati háttérét elsősorban a nanoméretű rendszerek sokszor elfeledett kolloidkémiai aspektusa adja. Pedig e tudományterület – sokszor több évtizeddel ezelőtt kifejlesztett – koncepciói és kísérleti megközelítései komoly és még mindig aktuális relevanciával bírnak a 'nano' tudományokban. A munkában felhasznált arany nanorészecskék és nanoszerkezetek optikai tulajdonságaikon keresztül lehetőséget teremtenek a kolloidkémia szempontjából releváns, 100 nm-nél kisebb mérettartományokban lejátszódó folyamatok tanulmányozására.

2 Módszerek

A kutatás során megvalósított munka széles spektrumot ölel fel, melyben egyaránt hangsúlyos szerephez jutnak a kémiai szintézis, a műszerépítés, szoftverfejlesztés valamint a modellszámítási tevékenységek.

Az arany nanorészecskék és határfelületi nanoszerkezetek előállítása, felületmódosítása nedveskémiai úton történt. A különböző méretű arany nanorészecskék (göbök, rudak) előállítása hidrogén-tetraklorid-aurát vizes közegű redukciójával készült különböző alak és méretszabályozó faktorok jelenlétében. A ligandumcseréhez tiol-csoportot tartalmazó (makro)molekulák kerültek felhasználásra

szintén vizes közegben. A határfelületi arany nanostruktúrák alapját folyadék/levegő határfelületi, kontrollált rétegeképzési eljárás (Langmuir-Blodgett technika) jelenti.

A minták szerkezeti jellemzésére elektronmikroszkópia (pásztázó és transzmissziós) szolgált. A részecskék méretének, molekulás felületi borítottságának, valamint a tömbfázisú kontrollált aggregációjának jellemzése dinamikus fényszórás méréssel, valamint – a lokalizált plazmonrezonanciának köszönhetően – optikai spektroszkópiával volt megvalósítható. Egyedi nanorészecskéken vizsgált, önszerveződéssel és ligandumcserével kapcsolatos kísérletekben egy saját tervezésű és építésű mikrospektroszkópiai mérőállomás került felhasználásra. Ezzel úgy a nanorészecske-önszerveződés, mint a ligandumcsere az egyedi nanorészecskék szórási spektrumának megváltozásán keresztül vizsgálható.

A kísérletes munkát a kolloid-kölcsönhatások és az optikai tulajdonságok végeselem valamint határelemek módszerén alapuló szimulációk egészítik ki.

3 Vizsgált rendszerek

Arany nanorudakat mezopórusos szilika réteggel borítva olyan kompozit rendszer hozható létre, mely ötvözi a plazmonikus nanorészecskékre épülő alkalmazások szempontjából fontos kolloid és termikus stabilitás követelményeket, valamint az arany részecske molekulák, ionok számára biztosított hozzáférhetőséget. Az arany nanorészecskék beágyazóközeg és geometria függő plazmonrezonanciájának vizsgálata alapján mindkét aspektus tanulmányozható. Mivel az LSPR jelensége elválaszthatatlan az elektronoscillációval összefüggő disszipációs folyamatoktól, maguk a nanorészecskék is felhasználhatók lokális hőforrásként, melyre az egyre népszerűbb – és számos gyakorlati alkalmazással kecsegtető – termoplazmonika területe épül. Ezen optotermális hatás felhasználásával azt demonstráltuk, hogyan tanulmányozhatók gyenge akusztikus jelek folyadék közegben.

Az arany nanorészecskék ideálisak aggregációs folyamatok tanulmányozásához, mivel ennek során jellegzetes spektrális változásokat tapasztalni a részecskék közötti plazmoncsatolás következtében. Másfelől a részecske felületi kémiájának megfelelő tervezésével a kolloid-kölcsönhatásokon keresztül akár az aggregáció során létrejövő nanorészecskés klaszterek szerkezete is befolyásolható. A szabályozható részecskeklaszter méret és szerkezet megvalósításához egy olyan rendszert dolgoztunk

ki, melynek alapja megfelelően megválasztott molekulatömegű polietilén-glikollal felületmódosított arany nanorészecske. A folyadékközeg ionerősségének és hőmérsékletének megváltoztatásával, a felületi polimerláncok konformációváltozásán keresztül érhető el a szabályozott részecske-aggregáció.

A nanorészecske felületi kémia és az irányított önszerveződés egyik, a nanorészecskés rendszerek alkalmazhatósága szempontjából kiemelt jelentőségű metszete az egyedi nanorészecskék szintjén tervezett módon megvalósított felületkémiai inhomogenitás. Ez egy olyan heterogén részecskefelszínt jelent, ahol térben jól körülhatárolható módon a részecske felületi kémiája eltérő (foltosság vagy „patchiness”). Megfelelő molekulák megválasztásával, valamint a részecske felületmódosítási folyamat finomhangolásával lehetséges például arany nanorudak felületének régió-szelektív felületmódosítása. Ez – a kolloid-kölcsönhatásokon keresztül – lehetőséget teremt olyan részecske aggregátumok létrehozására, melyekben a részecskék relatív elrendeződése előre tervezett módon befolyásolható.

Nedveskémiai és nanofizikai módszerek kombinálásával viszonylag kis számú lépés mellett létrehozhatók olyan felületek, melyek nanostrukturáltsággal összefüggő nanofotonikai jelenségeknek köszönhetően alkalmasak akár szenzorikai akár alapkutatási célokra. Egy határfelületi polimerrétegbe süllyesztett nanorészecskéken alapuló újfajta eljárással lehetséges precízen szabályozott geometriájú plazmonikus felületek, valamint Janus-típusú plazmonikus nanorészecskék létrehozása. Míg utóbbi részecskék rendkívül jól definiált szerkezetük miatt ideális modellrészecskék lehetnek önszerveződési és más fizikai-kémiai alapjelenségek tanulmányozásához, addig a határfelületi arany nanostrukturák a nagy lokális elektromágneses terek miatt optikai és optoelektronikai alapjelenségek vizsgálatára vagy jelerősítésre használhatók fel.

4 Tézisek

Nanorészecskék termikus manipulációja

1. Elsőként állítottuk elő arany nanorúd/mezopórusos szilika mag/héj nanorészecskék Langmuir- és Langmuir–Blodgett típusú filmjeit. A mag/héj részecskék a szilikabevonatnak köszönhetően gyengén kohezív filmet alkotnak a víz/levegő határfelületen. Mivel a szilikahéj megakadályozza a részecskék közötti plazmoncsatolást, a szilárd hordozós filmek kioltási spektruma a részecskék szintjén tervezhető. Optikai spektroszkópiai mérésekkel igazoltuk, hogy a szilikakéreg pórusai az oldatban lévő színezékmolekulák (Rodamin 6G) számára hozzáférhetőek, a mag/héj részecskék filmje által megkötött molekulák 62%-a a kéreg pórusaiban helyezkedik el.^{1T,2T}
2. Kísérletileg igazoltuk széles (300 °C – 900 °C) hőmérséklettartományban, hogy a szilárd hordozón kialakított, arany/mezopórusos szilika mag/héj nanorudak filmjeiben az arany magok deformációval szemben megmutatkozó stabilitása jelentősen nagyobb, mint a héj nélküli arany nanorudaké.^{3T} A kompozit részecskéknél arany olvadáspontja alatti hőkezelésével elsőként demonstráltuk, hogy gömb alakú mag/héj részecskékké alakíthatók – a folyamat során a szilikahéj követi a magrészecske alakváltozását.^{4T}
3. Megállapítottuk, hogy az aranyrészecske mezopórusos szilikahéjon belüli növekedése során a héj nélküli arany részecskékre vonatkozó növekedési szabályok érvényesek, így a hőkezeléssel előállított mag/héj gömbök rúd alakúvá növeszthetők. A növekedési folyamatnak a szilikahéj felrepedése szab határt.^{4T}
4. Elsőként demonstráltuk, hogy egy optikai csipesszel csapdázott nanorészecske folyadékközegben felhasználható akusztikus források detektálására. Egy periodikus optotermális akusztikus forrás hatását vizsgálva a módszer érzékenységére -60 dB adódott.^{5T}

Nanorészecskék tömbfázisú klaszterképződése

5. Eljárást dolgoztunk ki polietilén-glikollal stabilizált arany diszperzók vizes közegű, kontrollált aggregáltatására. Az aggregáció mechanizmusát modellszámítások révén tanulmányoztuk, és megállapítottuk, hogy az aggregáció az adott hőmérsékleten – feltehetően – a stabilizáló polimerláncok konformációváltozása miatt a kölcsönhatási potenciál néhány kT -értékű minimumára vezethető vissza, ami a kialakuló aggregátumok kompakt és rendezett szerkezetét is magyarázza.^{6T,7T} Megállapítottuk továbbá, hogy a klaszterképződés kinetikája szabályozható, növekvő hőmérséklet és ionerősség hatására az aggregátumok mérete növelhető.^{9T}
6. Gömb alakú arany nanorészecskék aggregációja szempontjából releváns szerkezetek (láncok, valamint két illetve három dimenziós klaszterek) kioltási spektrumainak optikai szimulációi alapján megállapítottuk, hogy kizárólag optikai spektrum alapján nem lehet egyértelműen következtetni az aggregáció során létrejövő szerkezetre, mivel a különböző részecskeszámokhoz, távolságokhoz illetve elrendeződésekhez rendelhető domináns kioltási csúcsok nagymértékben átfedhetnek.^{8T}

Inhomogén felületi tulajdonságú nanorészecskék és részecske heterodimerek

7. Kétlépcsős felületmódosítással elsőként állítottunk elő olyan rúd alakú arany nanorészecskéket tömbfázisban, melyek vége ciszteaminnal, palást régiója mPEG-SH molekulákkal borított.^{10T,11T,12T} Végeselem szimulációval megmutattuk, hogy e rudak és gömb alakú nanorészecskék irányított önszerveződéssel létrehozott heterodimerjeinek szerkezetét alapvetően a rudak oldalán elhelyezkedő PEG-láncok által kifejtett szterikus taszítás határozza meg.^{13T} Tömbfázisú, valamint egyedi heterodimeren *in situ* megvalósított optikai mérésekkel és vonatkozó szimulációkkal rámutattunk, hogy a megfelelően felületmódosított nanorészecskékkel tervezett módon irányítható a gömbök bekötődése a rudak végeire, vagy palást régiójába.^{11T,13T}
8. Egyedi rúd/gömb heterodimerek mikrospektroszkópiai és korrelatív elektronmikroszkópos vizsgálatával elsőként mutattuk ki, hogy a polarizációs irány függvényében mért szórési spektrumok alapján lehetséges a heterodimerek

térbeli elrendeződésének pontosabb megállapítása, azaz hogy a gömb alakú nanorészecske a rudak mellett, vagy azok tetején helyezkedik el. Optikai szimulációk segítségével rámutattunk, hogy ennek alapja a csatolt módusokhoz rendelhető dipólusok eltérő térbeli orientációja. Az elvet sikeresen alkalmaztuk annak demonstrálására, hogy az *in situ*, folyadékfázisban meghatározott heterodimer szerkezet a rendszer száradása során fellépő kapilláris kölcsönhatások következtében átrendeződhet.^{14T}

9. Elsőként mutattuk meg, hogyan változik egyedi arany nanorudak szórási spektruma, amennyiben a részecske olyan éles határvonalakon helyezkedik el, melynek két oldalán a hordozó dielektromos függvénye – ionimplantáció következményeként – eltérő. Rámutattunk, hogy a lokális közeg-inhomogenitás hatása az optikai tulajdonságokra elrendezés-függő. Amennyiben a nanorúd mindkét végén ugyanolyan felülettel érintkezik, a longitudinális szórási csúcs félértékszélessége arányosan változik a rudak alatti, laterális hordozó inhomogenitással. Ugyanakkor, ha a rúdnak csak egyik vége érintkezik az implantált régióval, a longitudinális csúcs félértékszélessége 1/3 rúdhossznyi átfedésnél már a végső értéket veszi fel.^{15T}
10. Új eljárást dolgoztunk ki olyan gömb alakú, arany/szilika mag/héj szerkezetű nanorészecskék előállítására, melyeken az egyébként összefüggő szilika héj az arany részecske felületének csak egy bizonyos hányadát borítja. A határfelületi módszer szilárd hordozón rögzített arany mag részecskék polimer vékonyréteggel történő részleges maszkolásán alapul. Az eljárással nanométeres skálán kontrollálható az arany magrészecske szilikahéjjal való borítottsága, a nedveskémiai szilikaleválasztás időtartamával pedig a héj vastagsága szabályozható.^{16T}
11. Elsőként használtuk fel egyedi arany nanorudak longitudinális szórási csúcsának félértékszélesség-változását annak tanulmányozására, hogyan befolyásolja a részecskék felületén inherensen jelenlévő kationos ligandumréteg (CTAB) kismolekulás tiolok (ciszteamin, 3-merkaptopropionsav) bekötődését. Megállapítottuk, hogy a CTAB-val azonos töltéselőjelű ciszteamin megfelelő koncentrációban alkalmazva képes leszorítani a CTAB-t a rudak felületéről, míg azonos koncentrációban alkalmazva az ellentétes töltéselőjelű 3-merkaptopropionsav stabilizálja a részecske felületén a CTAB réteget.^{17T}

Határfelületi arany nanostruktúrák

12. Kolloidkémiai és nanofizikai módszerek kombinálásával új eljárást dolgoztunk ki periodikus mintázatú, plazmonikus tulajdonságú határfelületi nanostruktúrák létrehozására.^{18T} Egy ilyen felület üregeibe Raman-aktív molekulákkal (4-merkatobenzoesav) felületmódosított nanorészecskéket ültetve kimutattuk, hogy az aranyfilm nanostrukturáltsága a Raman-szórás intenzitásának 25-szörös növekedését eredményezi.^{19T}
13. Valós szerkezeteket alapul véve optikai szimulációkkal megmutattuk, hogy arany/grafén heteroszerkezetekben a grafén Raman-szórásának intenzitásváltozása milyen kapcsolatban van az arany nanorészecskék közötti, plazmoncsatolásból eredő lokális térerősséggel, valamint azzal, hogy az aranyrészecskék rétegéhez illeszkedő grafénréteg milyen mértékben tölti ki az intenzív közeltérrel jellemezhető régiókat az aranyrészecskék között.^{20T}
14. Polietilén-glikollal felületmódosított, meghatározott méretű (18 és 65 nm), gömb alakú aranyrészecskéket alkalmazva elsőként állítottunk elő egyetlen részecskesorból álló gyűrűk kétdimenziós mintázatát kapilláris litográfias technikával. Megmutattuk, hogy a mintázatok az egyedi templátrészecskék környezetében kialakuló folyadékhidak kialakulására vezethetők vissza, ezért elrendezésük a templátrészecskék monorétegének szerkezetétől függ.^{21T}

5 Tézispontokhoz kapcsolódó saját publikációk

- 1T Fülöp, E.; Nagy, N.; Deák, A.; Bársony, I. Langmuir–Blodgett Films of Gold/Silica Core/Shell Nanorods. *Thin Solid Films* **2012**, *520* (23), 7002–7005. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.07.097>.
- 2T Gergely-Fülöp, E.; Nagy, N.; Deak, A. Langmuir-Blodgett Films of Gold Nanorods with Different Silica Shell Thicknesses. *Periodica Polytechnica-Chemical Engineering* **2015**, *59* (2), 104–110. <https://doi.org/10.3311/PPch.7596>.
- 3T Gergely-Fülöp, E.; Zámbo, D.; Deák, A. Thermal Stability of Mesoporous Silica-Coated Gold Nanorods with Different Aspect Ratios. *Materials Chemistry and Physics* **2014**, *148* (3), 909–913. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.08.069>.
- 4T Gergely-Fülöp, E.; Nagy, N.; Deák, A. Reversible Shape Transition: Plasmonic Nanorods in Elastic Nanocontainers. *Materials Chemistry and Physics* **2013**, *141* (1), 343–347. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.05.020>.
- 5T Ohlinger, A.; Deak, A.; Lutich, A. A.; Feldmann, J. Optically Trapped Gold Nanoparticle Enables Listening at the Microscale. *Physical Review Letters* **2012**, *108* (1). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.018101>.

- 6T Stolarczyk, J. K.; Deak, A.; Brougham, D. F. Nanoparticle Clusters: Assembly and Control Over Internal Order, Current Capabilities, and Future Potential. *Advanced Materials* **2016**, *28* (27), 5400–5424. <https://doi.org/10.1002/adma.201505350>.
- 7T Zámbo, D.; Radnóczy, G. Z.; Deák, A. Preparation of Compact Nanoparticle Clusters from Polyethylene Glycol-Coated Gold Nanoparticles by Fine-Tuning Colloidal Interactions. *Langmuir* **2015**, *31* (9), 2662–2668. <https://doi.org/10.1021/la504600j>.
- 8T Zámbo, D.; Deák, A. Optical Simulations of Self-Assembly Relevant Gold Aggregates: A Comparative Study. *Periodica Polytechnica: Chemical Engineering* **2016**, *60* (4), 244–251. <https://doi.org/10.3311/PPch.9101>.
- 9T Zámbo, D.; Pothorszky, Sz.; Brougham, D. F.; Deák, A. Aggregation Kinetics and Cluster Structure of Amino-PEG Covered Gold Nanoparticles. *RSC Adv.* **2016**, *6* (32), 27151–27157. <https://doi.org/10.1039/C6RA03902B>.
- 10T Striolo, A.; Kim, J.; Liz-Marzán, L.; Tadiello, L.; Pauly, M.; Murphy, C.; Roig, A.; Gracias, D.; Xia, Y.; Reguera, J.; Mueller, A.; Critchley, K.; Brust, M.; Scarabelli, L.; Mayer, M.; Thiele, M.; Buzza, M.; Deák, A.; Bago Rodriguez, A. M.; Kuttner, C.; Wolf, H.; Kay, E.; Stocco, A.; Portehault, D.; Mattoussi, H.; Heatley, K.; Kumacheva, E.; González, G.; Hanske, C.; Tong, W.; Tahir, M. N.; Abécassis, B.; Granick, S.; Duguet, E.; Synytska, A.; Velikov, K. Janus and Patchy Nanoparticles: General Discussion. *Faraday Discuss.* **2016**, *191*, 117–139. <https://doi.org/10.1039/C6FD90048H>.
- 11T Pothorszky, Sz.; Zámbo, D.; Deák, T.; Deák, A. Assembling Patchy Nanorods with Spheres: Limitations Imposed by Colloidal Interactions. *Nanoscale* **2016**, *8* (6), 3523–3529. <https://doi.org/10.1039/C5NR08014B>.
- 12T Szekrenyes, D. P.; Pothorszky, S.; Zambo, D.; Osváth, Z.; Deák, A. Investigation of Patchiness on Tip-Selectively Surface Modified Gold Nanorods. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122* (3), 1706–1710. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11211>.
- 13T Pothorszky, S.; Zámbo, D.; Szekrényes, D.; Hajnal, Z.; Deák, A. Detecting Patchy Nanoparticle Assembly at the Single-Particle Level. *Nanoscale* **2017**, *9* (29), 10344–10349. <https://doi.org/10.1039/C7NR02623D>.
- 14T Szekrényes, D. P.; Pothorszky, S.; Zámbo, D.; Deák, A. Detecting Spatial Rearrangement of Individual Gold Nanoparticle Heterodimers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21* (19), 10146–10151. <https://doi.org/10.1039/C9CP01541H>.
- 15T Zolnai, Z.; Zámbo, D.; Osváth, Z.; Nagy, N.; Fried, M.; Németh, A.; Pothorszky, S.; Szekrényes, D. P.; Deák, A. Gold Nanorod Plasmon Resonance Damping Effects on a Nanopatterned Substrate. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122* (43), 24941–24948. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b07521>.
- 16T Pothorszky, S.; Zámbo, D.; Deák, A. Structural and Optical Properties of Gold/Silica “Mushroom” Particles Prepared by Interfacial Templating. *Particle & Particle Systems Characterization* **2017**, *34* (2), 1600291. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201600291>.
- 17T Szekrényes, D. P.; Kovács, D.; Zolnai, Z.; Deák, A. Chemical Interface Damping as an Indicator for CTAB Replacement by Short-Chain Thiols on Gold Nanorods. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *acs.jpcc.0c04629*. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c04629>.
- 18T Sepsi, Ö.; Pothorszky, S.; Nguyen, T. M.; Zámbo, D.; Ujhelyi, F.; Lenk, S.; Koppa, P.; Deák, A. Preparation and Characterization of Two-Dimensional Metallic Nanoparticle and Void Films

Derived from a Colloidal Template Layer. *Optics Express* **2016**, *24* (2), A424. <https://doi.org/10.1364/OE.24.00A424>.

- 19T Zámbo, D.; Szekrényes, D. P.; Pothorszky, S.; Nagy, N.; Deák, A. SERS Activity of Reporter-Particle-Loaded Single Plasmonic Nanovoids. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122* (41), 23683–23690. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06716>.
- 20T Osváth, Z.; Deák, A.; Kertész, K.; Molnár, Gy.; Vértesy, G.; Zámbo, D.; Hwang, C.; Biró, L. P. The Structure and Properties of Graphene on Gold Nanoparticles. *Nanoscale* **2015**, *7* (12), 5503–5509. <https://doi.org/10.1039/C5NR00268K>.
- 21T Nagy, N.; Zámbo, D.; Pothorszky, S.; Gergely-Fülöp, E.; Deák, A. Identification of Dewetting Stages and Preparation of Single Chain Gold Nanoparticle Rings by Colloidal Lithography. *Langmuir* **2016**, *32* (4), 963–971. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b04084>.

6 További szorosan kapcsolódó saját publikációk

- 1S Bohner, B.; Schuszter, G.; Nakanishi, H.; Zámbo, D.; Deák, A.; Horváth, D.; Tóth, Á.; Lagzi, I. Self-Assembly of Charged Nanoparticles by an Autocatalytic Reaction Front. *Langmuir* **2015**, *31* (44), 12019–12024. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03219>.
- 2S Zámbo, D.; Suzuno, K.; Pothorszky, S.; Bárdfalvy, D.; Holló, G.; Nakanishi, H.; Wang, D.; Ueyama, D.; Deák, A.; Lagzi, I. Self-Assembly of like-Charged Nanoparticles into Voronoi Diagrams. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (36), 25735–25740. <https://doi.org/10.1039/C6CP04297J>.
- 3S Nakanishi, H.; Deák, A.; Hólló, G.; Lagzi, I. Existence of a Precipitation Threshold in the Electrostatic Precipitation of Oppositely Charged Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57* (49), 16062–16066. <https://doi.org/10.1002/anie.201809779>.
- 4S Deschler, F.; Riedel, D.; Deák, A.; Ecker, B.; von Hauff, E.; Da Como, E. Imaging of Morphological Changes and Phase Segregation in Doped Polymeric Semiconductors. *Synthetic Metals* **2015**, *199*, 381–387. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.11.037>.
- 5S Osváth, Z.; Gergely-Fülöp, E.; Nagy, N.; Deák, A.; Nemes-Incze, P.; Jin, X.; Hwang, C.; Biró, L. P. Controlling the Nanoscale Rippling of Graphene with SiO₂ Nanoparticles. *Nanoscale* **2014**, *6* (11), 6030. <https://doi.org/10.1039/c3nr06885d>.
- 6S Piszter, G.; Kertész, K.; Molnár, G.; Pálinkás, A.; Deák, A.; Osváth, Z. Vapour Sensing Properties of Graphene-Covered Gold Nanoparticles. *Nanoscale Adv.* **2019**, *1* (6), 2408–2415. <https://doi.org/10.1039/C9NA00110G>.