

Szilícium-karbid nanokristályok vizsgálata első elvű számítási módszerekkel

Tézisfüzet

Somogyi Bálint

Témavezető: Dr. Gali Ádám



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Atomfizika Tanszék

2017

A kutatások előzménye

A fluoreszcens biológiai képalkotás az újszerű nanoanyagok egy nagyon ígéretes alkalmazási területe. Fluoreszcens biológiai képalkotás során egy vagy több biológiai molekulát (például antitesteket, peptideket, oligonukleotideket vagy vírusokat) kémiai úton egy molekula méretű fluoreszcens részecskéhez (biomarkerhez) kapcsolnak, és ezek a biokonjugált nanorészecskék nyomon követhetők a fluoreszcens fényük detektálásával megfelelő megvilágítás és leképező rendszer alkalmazása esetén. A fluoreszcens biomarkerek alkalmazási módjai a biológiai képalkotásban két jól elkülönülő családba sorolhatók: *i) in vitro* alkalmazások, ahol a biomarkereket egy biológiai mintához adják amit aztán laboratóriumi körülmények között vizsgálnak (jellemzően fluoreszcens mikroszkópiát alkalmazva), és *ii) in vivo* alkalmazások, ahol a biomarkereket élő szervezetbe juttatják. A hagyományos képalkotó módszerekhez, például a mágnesesrezonancia-képalkotáshoz, pozitronemissziós tomográfiához vagy komputertomográfiához hasonlítva az *in vivo* fluoreszcens képalkotás egy költséghatékony alternatívát jelent, amely a jövőben kiegészítheti vagy akár helyettesítheti az említett módszereket. Minden biológiai alkalmazásnak megvannak a maga szigorú követelményei amely a fluoreszcens biomarkerek tervezésének és előállításának szempontjából nagy kihívást jelent. Ez különösen igaz az *in vivo* felhasználási területre, ahol a biomarkereknek biológiailag inertnek, kémiaailag stabilnak kell lenniük, és stabil, erős fluoreszcenciával kell hogy rendelkezzenek az úgynevezett biológiai ablakban. A biológiai ablak az a spektrális tartomány, ahol a vér és szövet abszorpciója minimális, valamint a test auto-fluoreszcenciája és Rayleigh-szórása viszonylag gyenge. Ez az ablak a közeli infravörös tartományba (NIR) esik, és gyakran megkülönböztetik az első (650-950 nm) és második (1000-1350 nm) biológiai ablakot, illetve a mostanában javasolt [Hemmer et al., 2016] harmadik biológiai ablakot (1550-1870 nm). Az első fluoreszcens biomarkerek szerves festékmolekulák voltak, a zöld fluoreszcens protein a legismertebb példa. A szerves molekulákra azonban jellemző az úgynevezett kifakulás jelensége, azaz hosszabb megvilágítás hatására elveszítik fluoreszcens tulajdonságaikat, ráadásul a fény hatására végbemenő kémiai átalakulás gyakran mérgező melléktermékeket eredményez. A szerves biomarkerek említett hiányosságai miatt az utóbbi időben félvezető nanokristályok (más néven kvantum pöttyök) váltak a legígéretesebb jelöltek *in vivo* biomarkerek megvalósítására. II-VI. illetve III-V. főcsoportbeli vegyület félvezetőkből készült félvezető nanokristályoknak kitűnő fotostabilitással és erős fotolumineszcenciával rendelkeznek. Ezek a nanokristályok erősen hidrofóbok, ezért felületüket megfelelő molekulákkal kell borítani hogy vízben ne aggregálódjanak. Sajnos a ma létező nanokristályok egyike sem képes egyszerre megfelelni a két legfontosabb *in vivo* biomarkerekkel szemben támasztott követelménynek: ugyan lehetséges olyan félvezető nanokristályokat készíteni amelyek emissziója a NIR tartományba esik (InAs, PbSe nanokristályok) [Michalet et al., 2005],

de a mérgező ionok potenciális bekerülése a szervezetbe erősen megkérdőjelezi az alkalmazhatóságukat *in vivo* körülmények között. A toxikus mellékhatások súlyossága a mai napig vitatott mivel a káros mellékhatások értékelését célzó vizsgálatok eredménye függ a nanokristályok méretétől, bevonatától és a különböző sejtek eltérő ellenálló képességétől [Wang et al., 2013]. Összefoglalva tehát, jelenleg nem létezik olyan fluoreszcens biomarker amely lehetővé tenné biológiai molekulák biztonságos és hatékony nyomon követését az emberi szervezetben. Ez az oka annak, hogy míg sejtek, sejtközi molekulák vagy antigének *in vitro* detektálása már rutinnak tekinthető, az *in vivo* alkalmazások még mindig csak a kísérleti stádiumban vannak.

Miközben a II-VI. illetve III-V. főcsoportbeli vegyület félvezető nanokristályok toxicitásának megszüntetését célzó erőfeszítések folytatódnak, érdemes alternatív, nem mérgező anyagokat is megfontolni fluoreszcens biomarkerek megvalósításának szempontjából. A szilícium-karbid (SiC) egy széles tiltott sávú félvezető, amelyet kiváló biológiai kompatibilitásának köszönhetően széleskörűen használnak fel különféle orvosi alkalmazásokban [Saddow, 2016]. Pár nanométer átmérőjű SiC nanorészecskék előállíthatók nedves kémiai marással, és az előállított SiC nanokristályok kiváló biológiai kompatibilitást mutattak [Fan et al., 2008]. Sajnos az előállított SiC nanokristályok optikai tulajdonságai messze nem ideálisak *in vivo* alkalmazások megvalósítására, hiszen a látható tartományban emittálnak és igen alacsony fluoreszcens kvantumhatásfokkal rendelkeznek ($\lesssim 1\%$). Az optikai tulajdonságok módosításával ezek a hiányosságok potenciálisan kiküszöbölhetőek, *in vivo* alkalmazásokhoz ideális jelölő anyagot eredményezve.

Célok

A doktori tanulmányaim alatt végzett kutatás elsődleges célja az volt, hogy felfedezzük SiC nanokristályok optikai tulajdonságainak az *in vivo* alkalmazások szempontjából kedvezőbbé tételének lehetséges módjait, anélkül hogy elrontanánk a nanokristályok kiváló biológiai kompatibilitását vagy optikai stabilitást. Ennek elérésének érdekében atomi szintű számítógépes szimulációkat végeztem, amelyek költséghatékony módon egészíthetik ki a kísérleti kutatásokat. Színcentrumok beágyazása a nanokristályokba egy ígéretes megközelítés. Megvizsgáltam Si-vakancia, divakancia és bizonyos átmenetifém atomokhoz kötődő ponthibákat, mivel a tömbi SiC-ban végzett kísérletek alapján várható volt, hogy esetleg a NIR tartományban emittáljanak. Ugyan az említett ponthibák SiC nanokristályokba történő ágyazása továbbra is egy nehéz kihívást jelent az anyagtudomány számára, a SiC nanokristályok biológiai kompatibilitása és a ponthibák erős NIR emissziója nagy potenciállal bír. A donor-akceptor párokkal történő adalékolás egy másik lehetséges alternatíva NIR emisszió elérésére. A célom az volt, hogy megvizsgáljam a SiC nanokristályok

Al-N és B-N donor-akceptor párokkal történő adalékolásának hatását az optikai tulajdonságokra. Ugyan a donor-akceptor párokkal adalékolt nanokristályok talán nem olyan ígéretesek biológiai jelzőrendszerek megvalósítására mint a színcentrumok amelyek mély hibaállapotokat hoznak létre a tiltott sávban, a SiC nanokristályok adalékolása B, N és Al szennyezőkkel várhatóan könnyebb, hiszen tömbi SiC-ot nagy ($\sim 1\%$) koncentrációban sikerült már adalékolni velük [Muranaka et al., 2008].

A másodlagos célom a nanokristályok felületének az optikai tulajdonságokra kifejtett hatásának vizsgálata volt, ezúttal is a fotolumineszcenciára koncentrálni. Ugyan lehetséges, hogy pusztán a felület módosításával nem lesz a NIR emisszió elérhető, a nanokristályok felületének és szerepének megértése így is nagyon fontos. A felülettel kapcsolatos kutatásaink a csoportunk kísérleti részlegével szoros együttműködésben történtek.

Módszerek

Mivel a nanométeres skálán a kvantummechanikai effektusok nagyon jelentőssé válnak, a molekula méretű nanokristályok tulajdonságait nem lehet klasszikus vagy félklasszikus számítási módszerekkel meghatározni. Ahhoz hogy a pár száz atomos nanokristályok fizikai tulajdonságait megjósoljuk, a Schrödinger egyenletet kell megoldanunk egy megfelelően megválasztott közelítő módszer segítségével. A kutatásaim során sűrűségfunkcionál-elméleten (DFT) alapuló módszereket alkalmaztam a SiC nanokristályok tulajdonságainak tanulmányozására, mivel DFT egy megfelelő kompromisszumot jelent a módszer pontossága, megbízhatósága és a számítási költségek között. Számításokat végeztem időfüggő sűrűségfunkcionál-elmélet alkalmazásával, a PBE0 hibrid kicserélődési-korrelációs funkcionált alkalmazva amely megbízható és viszonylag pontos eredményeket ad IV. főcsoportbeli félvezetők vagy szerves molekulák tulajdonságaira.

Új tudományos eredmények

1. Színcentrumok SiC nanokristályokban

- (a) Különböző, 1-2 nanométeres köbös szilícium-karbid nanokristályokba ágyazott átmenetifém ponthibák által kialakított színcentrumokat jellemeztem sűrűségfunkcionál-elméleten alapuló módszerekkel. Megállapítottam, hogy ezek a ponthibák mély hibaállapotokat alakítanak ki a nanokristályok „tiltott sávjában”, amelyek erősen lokalizáltak a ponthibákra. A ponthibák, illetve a kialakuló hibaállapotok szimmetriáit csoportelméleti módszerekkel elemeztem. Megmutattam, hogy a kvantubezárttság hatás viszonylag gyenge ezen lokalizált állapotok esetében, hiszen az állapotok energiája illetve lokalizációjuk mértéke csak gyengén függ a nanokristályok átmérőjétől. Si-vakancia és divakancia esetében is elvégeztem ugyanazt az analízist, és azt találtam hogy ezen intrinszik ponthibák lokalizált hibaállapotai

is csak gyengén függenek a nanokristály méretétől. Kiszámítottam az első dipólus rendben megengedett átmenetek energiáját adiabatikus lineáris-válasz közelítést alkalmazva az időfüggő sűrűségfunkcionál-elmélet keretein belül, az PBE0 hybrid kicserélődési-korrelációs funkcionált használva. Az eredmények megerősítették, hogy a színcentrumok beágyazásának eredményeképpen a nanokristályok abszorpciós éle méretfüggése lecsökken. Ezen felül az eredményeink arra engednek következtetni, hogy a vizsgált színcentrumokkal adalékolt nanokristályok ígéretesek *in vivo* biológiai képkeltő alkalmazások megvalósítására mivel az abszorpciós élük a NIR tartományba került az adalékolás hatására, ahol a vér és szövet abszorpciója és szórása minimális [T1,T2,T3].

- (b) Meghatároztam a SiC nanokristályokba ágyazott ponthibák geometriájának gerjesztés hatására bekövetkező relaxációját a Δ SCF módszer alkalmazásával. Kiszámítottam ezen rendszerek dinamikus mátrixát, rezgési frekvenciáit és normális módusait. Ez lehetővé tette a emissziós spektrumok számítását a Franck-Condon közelítés keretein belül. Azt találtam, hogy az emissziós spektrum valóban a NIR tartományba esik a legtöbb vizsgált ponthiba esetében. Megállapítottam, hogy a gerjesztett állapotbeli relaxáció és a rezgési kiszélesedés erős méretfüggést mutat a divakancia hiba esetében, legalábbis kis nanokristályok esetében. Meghatároztam a gerjesztett állapotok élettartamát, és megállapítottam hogy a ponthibák beágyazásának hatására az élettartam több nagyságrendekkel lecsökken a hibamentes SiC nanokristályokhoz képest. Különösen gyors relaxációt találtam a negatívan töltött Si-vakancia esetén, indikálva hogy a Si-vakanciát tartalmazó SiC nanokristályok fényessége megközelítheti a direkt tiltott sávú félvezetőkből készült nanokristályokét. Ezek az eredmények közvetlenül jelzik, hogy a megfelelő ponthibák beágyazása nagyban javíthatja az egyébként viszonylag gyenge optikai tulajdonságait a SiC nanokristályoknak.

2. Donor-akceptor párok SiC nanokristályokban

- (a) Megvizsgáltam $Al_{Si} - N_C$ és $B_C - N_C$ donor-akceptor párokkal adalékolt SiC nanokristályok optikai tulajdonságait. Megállapítottam, hogy a tömbi esethez hasonlóan a B_C defekt egy elég mély akceptor szintet hoz létre, a Al_{Si} egy jóval sekélyebb akceptor szintet míg a N_C donor szint még a legkisebb nanokristályok esetében is a vezetési sáv közelében marad. Megvizsgáltam a nanokristály méretének, illetve a donor és akceptor atomok távolságának a hatását az optikai tulajdonságokra. Sűrűségfunkcionál-elmélet, időfüggő sűrűségfunkcionál elmélet, illetve a Δ SCF módszer alkalmazásával megmutattam, hogy az első gerjesztési energia nanokristály méretével és a donor-akceptor távolsággal is csökken.
- (b) A Δ SCF módszer alkalmazásával meghatároztam az adalékolt SiC nanokristályok geometriáját a gerjesztett állapotban, illetve a rezgési frekvenciákat és normál módusokat. Az így kapott eredmények felhasználásával meghatároztam az adalékolt nanokristályok fotolumineszcens spektrumait. A kapott eredmények és a korábban az optikai tulajdonságok méretfüggésével kapcsolatos trend összekapcsolásával megállapíthatjuk, hogy a B-N donor-akceptor párokat tartalmazó SiC nanokristályok ígéretesek *in vivo* biomarkerek megvalósítására.

- ## 3. Anhidrid képződés SiC nanokristályok felületén
- Számításaim alátámasztották, hogy az infravörös spektrum illetve fotolumineszcens emisszió 370 K-en bekövetkező, kísérletileg megfigyelt változása valóban megmagyarázható a nanokristályok felületén lévő szomszédos karboxilcsoportok anhidrid csoporttá történő átalakulásával. Kiszámítottam a rezgési állapotsűrűséget több különböző lehetséges anhidrid konfiguráció esetén, és megállapítottam hogy a mért dupla IR sáv

a nanokristály (111) jellegű felületéhez kapcsolódó anhidrid csoportból ered. Demonstráltam a deprotonálódott karboxilcsoportok hatását az optikai tulajdonságokra, amely megmagyarázta a fotolumineszcens spektrum magasabb hőmérsékleten megfigyelt, az anhidrid képződés hatására bekövetkező kék-eltolódását [T5].

4. **Különböző felületi kémiájú SiC nanokristályok optikai tulajdonságai** Sűrűségfunkcionál-elmélet és időfüggő sűrűségfunkcionál-elmélet alkalmazásával megvizsgáltam hogy hogyan változnak a SiC nanokristályok optikai tulajdonságai a nanokristályok felületi kémiájának függvényében. Megmutattam, hogy a Si-OH csoportok nem játszanak érdemi szerepet az emissziós spektrumban, viszont C-OH csoportok a viszonylag mély defekt szintet hoznak létre a nanokristály „vegérték sávja” felett. Demonstráltam, hogy a Si-OH csoportok Si-COOH csoportokkal történő helyettesítése tovább csökkenti az abszorpciós él energiáját, annak ellenére hogy a felületi hibaállapot a C-OH csoportokra lokalizált marad. Ezt a jelenséget egy egyszerű, fenomenológikus modell segítségével megmagyaráztam meg. Szintén létrehoztam egy modellt a SiO₂-szerű felületű, újra oxidálódott SiC nanokristályokra, és azt találtam hogy az emisszió a kék irányba tolódott el az eredeti mintához képest. Az eredményeim jó összhangban állnak a párhuzamosan lezajlott kísérletek eredményeivel [T6].

Publikációk

- [T1] Near-infrared luminescent cubic silicon carbide nanocrystals for in vivo biomarker applications: an ab initio study
Bálint Somogyi, Viktor Zólyomi, and Adam Gali
Nanoscale **4** 7720-7726 (2012)
- [T2] Introducing Color Centers to Silicon Carbide Nanocrystals for In Vivo Biomarker Applications: A First Principles Study
Bálint Somogyi, Viktor Zólyomi and Adam Gali
Mater. Sci. Forum **740-742** 641-644 (2013)
- [T3] Transition Metal Defects in Cubic and Hexagonal Polytypes of SiC: Site Selection, Magnetic and Optical Properties from ab initio Calculations
V. Ivády, B. Somogyi, V. Zólyomi, A. Gällström, N.T. Son, E. Janzén, and A. Gali
Mater. Sci. Forum **717-720** 205-210 (2012)
- [T4] Computational design of in vivo biomarkers
Bálint Somogyi and Adam Gali
Journal of Physics: Condensed Matter **26** 143202 (2014)
- [T5] Chemical Transformation of Carboxyl Groups on the Surface of Silicon Carbide Quantum Dots
Zsolt Szekrényes, Bálint Somogyi, Dávid Beke, Gyula Károlyházy, István Balogh, Katalin Kamarás, and Adam Gali
The Journal of Physical Chemistry C **118** 19995-20001 (2014)
- [T6] Identification of Luminescence Centers in Molecular-Sized Silicon Carbide Nanocrystals
Dávid Beke, Tibor Z. Jánosi, Bálint Somogyi, Dániel Á. Major, Zsolt Szekrényes, János Eróstyák, Katalin Kamarás, and Adam Gali
The Journal of Physical Chemistry C **120** 685-691 (2016)

Hivatkozások

- Fan, J., Li, H., Jiang, J., So, L. K. Y., Lam, Y. W., and Chu, P. K. (2008). 3c-sic nanocrystals as fluorescent biological labels. *Small*, 4(8):1058–1062.
- Hemmer, E., Benayas, A., Legare, F., and Vetrone, F. (2016). Exploiting the biological windows: current perspectives on fluorescent bioprobes emitting above 1000 nm. *Nanoscale Horiz.*, 1:168–184.
- Michalet, X., Pinaud, F. F., Bentolila, L. A., Tsay, J. M., Doose, S., Li, J. J., Sundaresan, G., Wu, A. M., Gambhir, S. S., and Weiss, S. (2005). Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics. *Science*, 307(5709):538–544.
- Muranaka, T., Kikuchi, Y., Yoshizawa, T., Shirakawa, N., and Akimitsu, J. (2008). Superconductivity in carrier-doped silicon carbide. *Science and Technology of Advanced Materials*, 9(4):044204.
- Saddow, S. E., editor (2016). *Silicon Carbide Biotechnology*. Elsevier, second edition edition.
- Wang, Y., Hu, R., Lin, G., Roy, I., and Yong, K.-T. (2013). Functionalized quantum dots for biosensing and bioimaging and concerns on toxicity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(8):2786–2799.