

Wielkie małe kropki



Piotr Kościelniak

dziennikarz, popularyzator nauki

Od nowoczesnych telewizorów przez elastyczną elektronikę po techniki obrazowania medycznego i analizy chemicznej – kropki kwantowe pozwoliły wykorzystać możliwości nanotechnologii w przedmiotach, z których korzystamy na co dzień. A ich potencjał dopiero zaczynamy poznawać.

Kropki kwantowe większości z nas kojarzą się zapewne z reklamami telewizorów, w których technologia ta odpowiada za wyświetlanie obrazu. Dla tych, którzy interesują się nauką, kropki kwantowe (quantum dots) to osiągnięcie, za które trzech naukowców – Aleksiej Jeki-

mow, Louis Brus i Moungi Bawendi – otrzymało w 2023 r. Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii. Technologia ta nie jest jednak tak, bardzo nowa, jak mogłoby się wydawać, a jej zakres zastosowań wykracza daleko poza wyświetlacze telewizorów.

Rewolucja na ekranie

Technologia kropek kwantowych polega na wykorzystaniu nanokryształów półprzewodnikowych, które emitują światło o różnych kolorach w zależności od ich rozmiaru i kształtu. Technologia ta obecnie jest stosowana do produkcji ekranów telewizorów i laptopów. Najwięksi producenci, którzy wykorzystują technologię kropek kwantowych w swoich produktach, to m.in.:

- Samsung technologię opartą na nanokryształach stosuje od wielu lat w telewizorach oznaczanych jako QLED, które oferują lepszą jakość obrazu, większy zakres kolorów i większą jasność niż tradycyjne telewizory LCD. Najnowsza wersja tej technologii – Neo QLED – wykorzystuje ok. 40 razy mniejsze diody LED do podświetlenia warstwy z kropkami kwantowymi, co pozwala zmieścić ich znacznie więcej w wyświetlaczu i precyzyjnie sterować jasnością i czernią.
- LG używa kropek kwantowych w telewizorach określanych jako NanoCell. Udoskonalona wersja, wykorzystująca podświetlenie diodami mini LED, jest określana skrótem QNED (skrót od Quantum NanoCell Emitting Diodes).
- Sony była jedną z pierwszych firm, które wprowadziły technologię kropek kwantowych do komercyjnie dostępnych urządzeń konsumentskich. Ekran tego typu, znane pod nazwą Triluminos, stosowane były w laptopach, a obecnie w telewizorach japońskiej marki.
- Chińska firma TCL również oferuje telewizory QLED wykorzystujące kropki kwantowe oraz mini LED, pozwalające uzyskać bardzo wysoką jasność obrazu przy jednoczesnym zachowaniu doskonałego kontrastu. To obecnie firma z pierwszej trójki największych producentów telewizorów na świecie, mająca swoje zakłady również w Polsce.



Rozmiar ma znaczenie

W świecie makro opisywanym przez chemię właściwości materii zależą od tego, ile elektronów i protonów ma atom danego pierwiastka. W świecie nano sprawy wyglądają inaczej. Kiedy posługujemy się miarami rzędu jednej milionowej milimetra (czyli nanometrem), w grę wchodzi nowe zjawiska – efekty kwantowe zależne od rozmiarów, a nie liczby atomowej.

Czym zatem są kropki kwantowe? To kryształy o rozmiarach rzędu nanometrów, co sprawia, że wykazują niezwykle właściwości optyczne i elektronowe. W dodatku zjawiska te często przeczą intuicji i zdrowemu rozsądkowi – na przykład mogą emitować lub pochłaniać światło o barwie zależnej od kształtu i rozmiaru takiego kryształu. Jak małe są to struktury, niech świadczy porównanie – kropka kwantowa składająca się z kilku tysięcy atomów tak się ma rozmiarem do piłki futbolowej, jak piłka do całej Ziemi.

Zasada działania kropek kwantowych opiera się na ograniczeniu ruchu cząstek w nanokryształach – wewnątrz uwięziona jest cząstka o długości fali porównywalnej z rozmiarami kropki. W wyniku tego energia cząstek zależy od rozmiaru i kształtu kropki kwantowej, co z kolei przekłada się m.in. na kolor i intensywność światła, które emituje lub pochłania. Im mniejsza jest kropka kwantowa, tym bardziej niebieskie jest światło, które emituje. Im większa jest kropka kwantowa, tym mniejsza jest energia cząstek i tym bardziej czerwone jest światło, które emituje.

Emisja światła to nie wszystko (choć to właśnie ta cecha decyduje o popularności technologii kropek kwantowych) – inne właściwości, którymi można sterować przez zmianę rozmiaru kryształów, to m.in. potencjał redoks, temperatura topnienia czy przejścia fazowe.



Kwantowa historia

Co ciekawe, właściwości nanocząstek przewidziano blisko 90 lat temu. Herbert Fröhlich, wnosząc na podstawie słynnego równania Schrödingera, uznał, iż nanokryształy, ze względu na swoje rozmiary, powinny mieć właściwości całkowicie odmienne od materii w skali makro. Ale to, co tak pięknie dawało się opisywać równaniami matematycznymi, znacznie trudniej było potwierdzić w świecie rzeczywistym. Przyczyna była oczywista – nie dysponowaliśmy narzędziami i technikami pozwalającymi manipulować materią w tak małej skali.

Manipulować, czyli świadomie wywoływać efekty kwantowe – bo same nanocząsteczki wykorzystywane były od stuleci. Na przykład opracowana w epoce greckiej substancja pozwalająca na barwienie włosów na ciemniejszy kolor wykorzystywała kryształy siarczku ołowiu o wielkości 5 nanometrów. Innym fascynującym przykładem jest pochodzący

z IV w. n.e. rzymski puchar Likurga. Wykonany jest ze szkła, które zmienia kolor z czerwonego na zielony w zależności od umiejscowienia źródła światła. Tę zdumiewającą właściwość zawdzięcza nanocząsteczkom złota i srebra „zawieszonym” w szkłe. Zresztą eksperymenty z nanokryształami wytworzonymi w szkło to również specjalność laureatów Nagrody Nobla.

Oczywiście nikt nie przypuszcza, że twórca czernidla czy rzymski (lub aleksandryjski – bo historia pucharu Likurga ma kilka luk) rzemieślnik wiedzieli o właściwościach nanocząsteczek. Korzystali z nich bez świadomości istoty zjawisk, które odpowiadały za niezwykle efekty finalne. Praktyczne badania efektów kwantowych rozpoczęły się na dobrą sprawę dopiero w latach 70. XX wieku. Naukowcy IBM i Bell Laboratories równoległe stworzyli tzw. studnie kwantowe pozwalające ograniczyć przestrzennie ruch cząstek. Kolejne lata – i coraz doskonalsze techniki litograficzne – umożliwiły konstruowanie doskonalszych studni kwantowych (tzw. drutów kwantowych) i wreszcie całkowite zablokowanie swobodnego ruchu elektronów. Za osiągnięcia w tej dziedzinie Komitet Noblowski przyznawał nagrody już dwukrotnie: w 1986 i 1998 roku.



Trzej malarze nanoświata

Badanie efektów kwantowych w układach o ograniczonej wymiarowości dało początek pracom nad kropkami kwantowymi dopiero na początku lat 80. XX w. Aleksiej Jekimow eksperymentował ze szkłem barwionym chlorkiem miedzi, które poddawał temperaturze od 500 do 700 st. Celsjusza przez nawet kilkadziesiąt godzin. Po ostygnięciu prześwietlał je promieniami rentgenowskimi, badając powstałe struktury. Okazało się, że w szkłe powstawały nanokryształy o wielkości od kilku do 30 nanometrów. Niektóre z nich absorbowały różne barwy światła. Im mniejsze były kryształy w szkłe, tym intensywniej pochłaniały kolor niebieski.

Jekimowowi udało się pierwszy raz wytworzyć kropki kwantowe w sposób celowy. Niestety, pracował wówczas w rosyjskim Państwowym Instytucie Optyki i publikował wyniki w rosyjskich magazynach naukowych, jego prace na Zachodzie były praktycznie nieznanne. Dość podobną drogą, zupełnie niezależnie od Jekimowa, poszedł Louis Brus, który wykorzystywał do eksperymentów kryształy siarczku kadmu w zawieszynie – głównym celem badań była absorpcja energii słonecznej i wykorzystanie jej do zasilania reakcji chemicznych. Brus zauważył jednak ciekawą rzecz – kiedy kryształy się powiększały, zmieniały się również ich właściwości optyczne. Porównał te o rozmiarach 12,5 nm oraz te o średnicy ok. 4,5 nm – te mniejsze absorbowały światło niebieskie.

Obaj naukowcy wiedzieli, że mają do czynienia z efektami kwantowymi zależnymi od rozmiarów cząstek. I choć takie cząstki udawało się wytworzyć, problemem pozostawała jakość. Sterowanie wielkością kryształów i eliminowanie

defektów można było wprowadzić zrobić w laboratorium wielkim nakładem pracy i czasu, jednak o przeniesieniu tych procesów na skalę przemysłową nie było mowy.

To udało się dopiero kilka lat później, a dokonał tego uczeń Brusa – Mounji Bawendi. W 1993 r. przedstawił metodę otrzymywania kropek kwantowych w roztworze, którego podgrzewanie i schładzanie pozwalało na kontrolowanie wielkości i kształtu kryształów. Dzięki temu osiągnięciu kropki kwantowe stały się stabilne w roztworach, łatwiej było nimi manipulować i łączyć z innymi materiałami. To właśnie Bawendi otworzył drogę do masowej produkcji urządzeń wyposażonych w technologię kropek kwantowych, co pozwoliło na opracowanie ekranów nowej generacji, urządzeń do detekcji molekularnej czy terapii fotodynamicznej.

Technika trafiła pod strzechy

Znaczenie kropek kwantowych w mikroelektronice wynika z ich zdolności do generowania i przetwarzania sygnałów świetlnych na poziomie pojedynczych fotonów. Jak to działa np. w wyświetlaczach? Niebieskie światło jest wytwarzane przez LED – jak w zwykłych płaskich telewizorach. Kropki kwantowe – w zależności od swoich rozmiarów – mogą zmieniać barwę światła na czerwoną lub zieloną – jeżeli chcemy otrzymać barwę niebieską, po prostu przepuszczamy światło bez wykorzystywania kropek kwantowych. W ten sposób punkt na ekranie może „produkować” trzy kolory podstawowe. Takie ekrany mają znacznie wyższą jasność, a wyświetlane kolory są odbierane jako czystsze. Mogą być również cieńsze niż tradycyjne ekrany LCD.

Jeszcze bardziej zaawansowane odmiany wyświetlaczy wykorzystują kropki kwantowe (np. kryształy selenku kadmu) do wytwarzania światła. Pozwalają one osiągnąć jasność obrazu od 50 do nawet 100 razy większą niż w przypadku telewizorów kineskopowych i z ekranami LCD. Paleta kolorów poszerzona jest o ok. 30 proc. Wszystko to dzieje się przy zużyciu energii niższym o połowę w stosunku do ekranów LCD. Co więcej – wyświetlacze mogą być bardzo cienkie i elastyczne.

Takie ekrany nie są jednak idealne – podobnie jak panele OLED mają one problemy z wypaleniem, czyli szczątkowym „duchem” na ekranie pozostałym po długotrwałym wyświetlaniu statycznego obrazu. Mogą to być np. czarne pasy z boku ekranów przy wyświetlaniu starszych filmów w formacie 4:3 lub paski wiadomości w telewizjach informacyjnych.

Nie tylko telewizory

Kropki kwantowe mogą być wykorzystane jako źródła światła, detektory, przełączniki, wzmacniacze, lasery, modulatory, tranzystory, diody, komórki pamięci i logiczne. Mają wiele zalet w porównaniu z tradycyjnymi materiałami półprzewodnikowymi, takie jak wysoka sprawność, niska temperatura pracy, mała wrażliwość na zakłócenia, duża szybkość i niski pobór mocy. Kropki kwantowe mogą również być zintegrowane z innymi materiałami, takimi jak krzem, szkło, polimery czy metale, a także z materiałem biologicznym.

Szczególnie obiecujące jest zastosowanie kropek kwantowych w fotowoltaice do poprawy wydajności i obniżenia kosztów ogniw słonecznych. Ponieważ mogą pochłaniać i emitować światło o różnych długościach fal, pozwalają na lepsze wykorzystanie widma promieniowania słonecznego. Kropki kwantowe nanoszone na powierzchnię lub wtopione w strukturę innych materiałów fotowoltaicznych, takich jak perowskity, tworzą ogniwa tandemowe o wysokiej sprawności (przekraczającej 23 proc.).

W biologii i medycynie kropki kwantowe mogą być użyte do obrazowania i terapii różnych procesów i chorób. Mają lepsze właściwości niż tradycyjne barwniki fluorescencyjne – są jaśniejsze, a zatem łatwiejsze do zaobserwowania, bardziej stabilne i można je „stroić” do pożądanej długości fali.

Kropki kwantowe nadają się również do oznaczania i śledzenia różnych struktur, takich jak komórki, tkanki, białka czy nawet łańcuchy DNA i RNA. Pozwala to śledzić rozwój infekcji i wykrywać przerzuty nowotworowe. Kropki kwantowe mogą być także użyte do obrazowania in vivo w zakresie zarówno promieniowania widzialnego, jak i bliskiej podczerwieni, co pozwala na lepszą rozdzielczość niż konwencjonalne techniki obrazowania.

Kropki kwantowe można modyfikować za pomocą dołączanych do nich materiałów biologicznych, takich jak przeciwciała, peptydy czy leki, co daje selektywne wiązanie się z docelowymi komórkami, molekułami lub patogenami. Trwają prace nad wykorzystaniem kropek kwantowych w terapii fotodynamicznej, w której światło aktywuje kropki, które następnie generują np. reaktywne formy tlenu zabijające komórki nowotworowe lub bakterie. Można do nich również doczepić leki, które zostaną uwolnione w pożądanym miejscu wewnątrz ciała po naświetleniu światłem o konkretnej barwie.