

Kateřina Kůsová; Anna Fučíková

Velká cena za malé tečky

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 69 (2024), No. 1, 15–25

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/152321>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 2024

Institute of Mathematics of the Czech Academy of Sciences provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This document has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library*
<http://dml.cz>

Velká cena za malé tečky

Kateřina Kůsová, Anna Fučíková

Abstrakt. Článek se věnuje tématu kvantových teček, za které byla udělena loňská Nobelova cena za chemii. V úvodu jsou zařazeny krátké medailonky laureátů, po nichž následují části zabývající se fyzikální podstatou objevu a jeho komerčním využitím. Článek uzavírá část věnující se tématu kvantových teček v českém prostředí.

1. Medailonky laureátů

Nobelovu cenu za chemii v roce 2023 získali Moungi Bawendi, Alexej Jekimov a Louis Brus za objev a syntézu kvantových teček.

Alexej Ivanovič Jekimov (*28. 2. 1945, Leningrad, Rusko) po svém studiu na Fyzikální fakultě Leningradské státní univerzity a aspirantuře ve Fyzikálně technickém ústavu Akademie věd SSSR začal v roce 1974 pracovat ve Vavilovově státním optickém ústavu (Leningrad), kde se věnoval polovodičovým částicím ve skleněné matici. Na základě pozorování vlivu zmenšování nanočástic, určeného pomocí rentgenovských spekter, na jejich optické absorpční spektrum popsal se svým studentem Alexejem A. Onuščenkem v roce 1981 kvantový rozměrový jev v polovodičových nanokrystalech CuCl a CdSe [5]. Dnes tento jev nazýváme také efekt kvantového omezení (angl. quantum confinement effect).

Louis Eugene Brus (*10. 8. 1943, Cleveland, Ohio, USA) se narodil do rodiny, kde se spíše ctí práce než studia. I přesto se mu podařilo díky námořnímu stipendiu (Naval Reserve Officers Training Corps) vystudovat chemii na Rice University (1961–1965). Každé léto během studia trávil na bitevních křižnících a i po studiu dále pracoval v námořnictvu. Doktorskou práci na téma fotodisociace par NaI obhájil na Columbia University v New Yorku pod vedením R. Bersohna. Po skončení studia a ukončení práce pro námořnictvo nastoupil do Bellových laboratoří v roce 1973. Svou cestu k Nobelově ceně popsal takto: „Celý svůj život jsem se snažil hledat nové problémy, na kterých bych pracoval. Začal jsem pracovat na nízkoteplotní spektroskopii v Bell Labs, což jsme považovali za nejlepší místo pro vědeckou práci ve fyzice ve svobodném světě. Takto jsem se dostal i k literatuře o koloidních polovodičích (což jsou nanometrové krystalky volně plovoucí, ale nerozpuštěné v kapalině). V roce 1982 jsem dospěl k poznání, že šířka zakázaného pásu částice je dle experimentů závislá na velikosti částice (což nyní známe pod názvem efekt kvantového omezení). Uvědomil jsem si, že se jedná o velice zajímavý a pro průmysl významný problém. Tak jsme začali zkoušet vytvářet stále menší a menší částice, které měly maximálně stovky až

RNDr. KATEŘINA KŮSOVÁ, Ph.D., Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i., Cukrovarnická 10/112, 162 00 Praha 6, e-mail: kusova@fzu.cz, Mgr. ANNA FUČÍKOVÁ, Ph.D., Katedra chemické fyziky a optiky, Matematicko-fyzikální fakulta UK, Ke Karlovu 3, 121 16 Praha 2, e-mail: anna.fucikova@mff.cuni.cz



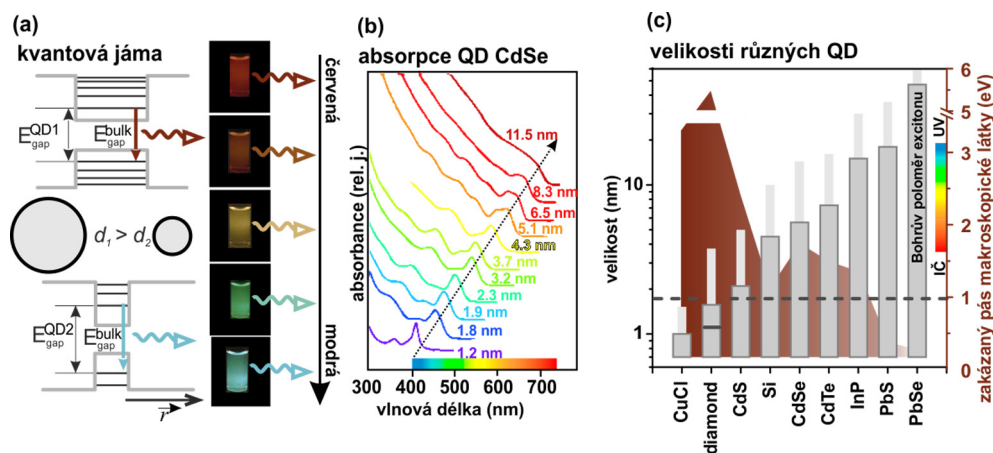
Obr. 1. Laureáti Nobelovy ceny za chemii 2023: Alexej Ivanovič Jekimov, Louis Eugene Brus a Moungi Gabriel Bawendi (autor fotografií: Nanaka Adachi, © Nobel Prize Outreach)

tisíce atomů. Uvědomovali jsme si, že toto je velice důležité a že existuje možná aplikace v polovodičovém průmyslu, protože i zde jsme se snažili zmenšovat tranzistory. Nakonec ale k první reálné aplikaci těchto nanočástic došlo v biologii, kde nahradily fluorescenční značky, a to už po 10 letech od doby, kdy jsem na této problematice pracoval.“

Moungi Gabriel Bawendi (*15. 3. 1961, Paříž, Francie) se narodil v Paříži, už jako malé dítě však emigroval společně s rodiči do USA, kde v roce 1983 vystudoval Harvardovu universitu a doktorát získal na University of Chicago. Klíčovým okamžikem v jeho životě byly studentské letní praxe v Bell Labs, kde se setkal s L. Brusem a pracoval zde v letech 1988–1990 jako postdok. V roce 1990 odchází na MIT, kde se v roce 1996 stal řádným profesorem. Jeho hlavním příspěvkem je vyvinutí syntézy koloidních nanočástic [11], které vykazovaly rozumnou fotoluminiscenci, a následné zdokonalení této luminiscence přidáním slupky k jádru nanočástice. Výsledná kvantová účinnost luminiscence dosahovala až 95 % [3]. Na této syntéze pracoval se svými studenty D. J. Norrisem a C. B. Murrayem.

2. Fyzikální podstata objevu

Kvantové tečky jsou drobné krystaly s rozměry v řádu jednotek a někdy i desítek nanometrů, ve kterých se mísí vlastnosti molekul a pevných látek [10], a proto se jedná o struktury na pomezí fyziky a chemie. Podle idealizovaných představ může částice v nekonečné potenciálové jámě, jako například elektron, jehož pohyb je omezen působením vnějších sil na velmi malou část prostoru, nabývat pouze velmi konkrétních, diskrétních hodnot energie, podobně jako elektrony v atomech. Z tohoto důvodu se o kvantových tečkách původně uvažovalo jako o „umělých atomech“. U kvantových



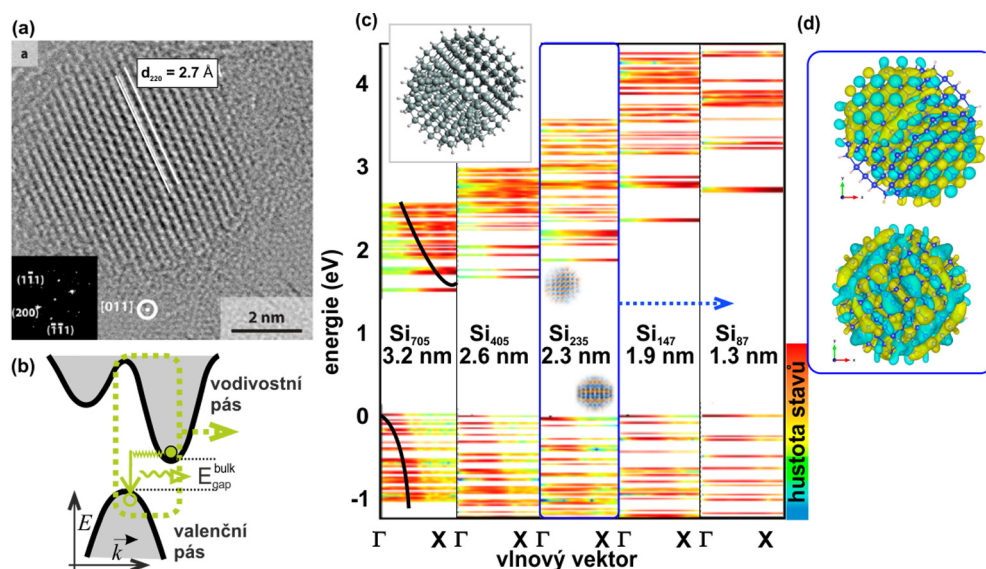
Obr. 2. (a) Kvantová jáma jako model pro ladění elektronických vlastností, tedy hodnot povolených energií, pomocí velikosti. Elektronové hladiny se od sebe vzdalují se zmenšující se velikostí. (b) Laditelnost absorpčního spektra reálných kvantových teček CdSe velikostí (převzato z [4]). (c) Jevy kvantového omezení v různých materiálech. Šedé sloupce značí velikosti pod Bohrovým poloměrem excitonu, tenčí sloupce označují velikosti mezi Bohrovým poloměrem a průměrem excitonu. Přerušovanou čarou je vyznačena velikost odpovídající třem mřížkovým konstantám. Vyplněná plocha označuje zakázaný pás v makroskopickém polovodiči, u kvantových teček se potom zakázaný pás zvětšuje, tj. posouvá směrem nahoru. U pravé svislé osy je naznačena viditelná spektrální oblast

teček začíná hrát působení kvantové mechaniky takovou roli, že podstatným způsobem mění jejich fyzikální vlastnosti. Nejznámější vlastností kvantových teček je možnost ovlivňovat energetickou polohu povolených hodnot energií elektronů a děr velikostí kvantové tečky. Je tedy možné pouhým zmenšením tečky zvětšovat rozdíl mezi energiemi elektronu a díry, a tím posouvat barvu vyzářeného světla do vysokoenergetičtější modré oblasti. Základní fyzikální model kvantové tečky a energetického spektra je znázorněn na obrázku 2a. Absorpční energie například ve formě světla se na energeticky povolené hladiny v kvantové tečce vybudí pár elektron–díra, který potom může zpětně rekombinovat nezářivě nebo zářivě, tedy předáním společné energie emitovanému fotonu. Proto je možné ladit energii neboli barvu vyzářeného fotonu právě velikostí kvantové tečky [4], [13], [14] a změna energetických hladin se následně projevuje jak v absorpčním spektru, jako na obrázku 2b, tak i ve vyzářeném světle, tedy v emisi. Jednou z důležitých charakteristik emise je její kvantová účinnost, což je poměr počtu vyzářených a absorbovaných fotonů. Tato charakteristika určuje, jak pravděpodobné je vyzáření fotonu vzhledem k jiným, nezářivým a tedy konkurenčním procesům rekombinace.

Samotný název kvantová tečka se nejčastěji používá pro krystalické polovodičové nanočástice s elektronickými vlastnostmi laditelnými pomocí velikosti. Proto ne každá nanočástice je kvantová tečka, pojem nanočástice je obecnější. Kvantové jevy se u nanočástic začínají projevovat pod kritickým rozměrem, který je spojen s Bohrovým poloměrem excitonu a_x v dané látce. Pokud v pevné látce vybudíme pár elektron–díra,

bude se za určitých okolností chovat jako coulombicky vázaný stav elektronu a díry, tedy exciton. V polovodičích lze exciton popsat analogicky k atomu vodíku a odtud vychází představa Bohrova poloměru excitonu a_x , tedy jakési typické vzdálenosti díry a k ní vázanému elektronu v makroskopickém krystalu. Pokud jsou elektron a díra nuceny se vyskytovat mnohem blíže u sebe, než by bylo přirozené, začne celý materiál navenek vykazovat jiné fyzikální a někdy i chemické vlastnosti a vzniká kvantová tečka. Typická velikost poloměru a_x se pohybuje okolo 5 nm a polovodičové nanočástice se začínají chovat jako kvantové tečky zhruba při velikostech pod průměrem Bohrova excitonu, okolo 10 nm. V různých materiálech se ale může a_x výrazně lišit, od 1 do 50 nm, a tím pádem se značně liší i rozměry, kdy se nanokrystaly chovají jako kvantové tečky. Konkrétní příklady rozměrů kvantových teček různých polovodičů a jejich zakázaného pásu, který lze vlivem kvantového omezení zvětšovat, je uveden na obrázku 2c.

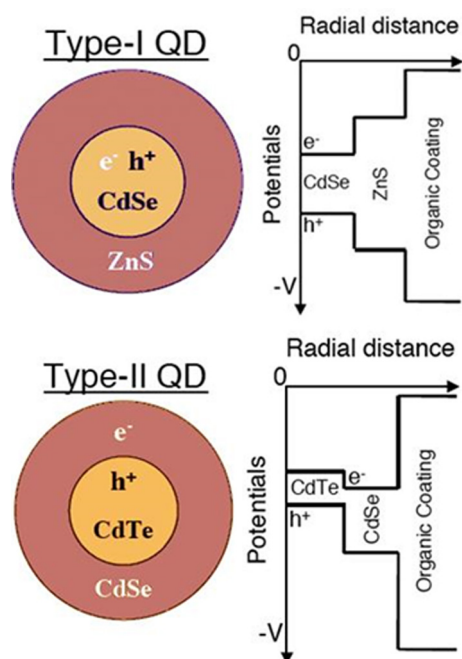
Jak typické makroskopické krystaly, tak i nanokrystaly jsou tvořeny krystalickou mřížkou, ve které se periodicky opakuje prostorový motiv rozložení atomů. Základní buňka tohoto motivu se nejjednodušeji popisuje mřížkovou konstantou, jejíž typická velikost, snad s výjimkou diamantu, je 0,55–0,65 nm. Kvantové tečky tedy mohou být tak drobné, že jsou „napříč“ tvořeny pouze několika základními buňkami, jak je vidět na obrázku 3a. Navíc ale není reálná kvantová tečka pouze výřezem makroskopického



Obr. 3. (a) Kvantová tečka křemíku zobrazená elektronovým mikroskopem s vysokým rozlišením (převzato z [12]). Jednotlivé krystalické roviny jsou zřetelně vykreslené. V levém spodním rohu panelu je ukázána elektronová difrakce. (b) Pásová struktura křemíku, je vyznačen nepřímý přechod a výřez pro porovnání s panelem (c). (c) Vypočtená pásová struktura křemíkových kvantových teček. V největších kvantových tečkách jsou jasně viditelné základní rysy pásové struktury. Se zmenšující se velikostí se postupně zvětšuje zakázaný pás a navzájem se oddalují energetické hladiny. U velikosti 2,3 nm jsou zobrazeny i hustoty stavů v reálném prostoru pro nejnižší excitovaný stav elektronu a díry. Tyto hustoty stavů jsou přesněji vykresleny v panelu (d), kde je dobře viditelná i vysoká míra prostorové delokalizace

krystalu. V takto malém systému je velká část (někdy 10 nebo i 50 %) atomů na povrchu. Kdyby byla zachována makroskopická krystalová struktura, měly by povrchové atomy zcela volné vazby, což je samozřejmě z hlediska minimalizace celkové energie nevýhodné, a tedy nerealistické. Proto u kvantových teček dochází k restrukturalizaci povrchu, ať už napojením na okolní atomy kvantové tečky, nebo chemickým navázáním jiných atomů či molekul. Povrch reálných kvantových teček je pak tvořen buď povrchovými ligandy, nebo tlustší slupkou většinou jiného polovodiče navázanou na krystalické jádro kvantové tečky. Kombinací různých typů jader a povrchů kvantových teček vznikají heterostrukтуры s cíleně laditelnými vlastnostmi [8].

Protože vlnové funkce elektronu a díry jsou v miniaturní kvantové tečce „prostorově stlačené“, mají tendenci zasahovat i mimo samotnou tečku. Čistě z geometrických představ je jasné, že kromě jádra kvantové tečky budou i vlastnosti a případné nedokonalosti povrchu hrát významnou roli. Z nedokonalostí povrchu vznikají poruchy, které působí jako energetické pasti pro elektrony a díry a vedou k nežádoucí nežádivé rekombinaci. Tyto stavy lze kompenzovat ligandy nebo slupkou. V případě heterostrukturní kvantové tečky s vhodným vzájemným naladěním potenciálu jádra a slupky lze ovlivňovat prostorovou lokalizaci elektronu a díry v tečce, a tím i ladit (angl. engineering) jejich prostorový překryv a zářivou rekombinaci, jak je znázorněno na obrázku 4. Právě tento jev byl použit k dramatickému zlepšení účinnosti kvantových teček v článku od Bawendiho [11], který otevřel cestu k průmyslovému využití.



Obr. 4. Cílené ladění elektronických vlastností kvantových teček změnou složení jejich slupky. Obrázek převzat ze stránek Bawendiho skupiny, MIT

Dosud jsme zde kvantové tečky popisovali podobně jako molekulu na základě představ diskrétních hladin energie a prostorového rozložení náboje. U kvantových teček ale hraje roli i jejich krystalická struktura. V makroskopických pevných látkách je vliv krystalické mřížky na elektrony a díry popisován pomocí pásové struktury, která je určena chemickým složením a typem krystalické mřížky. V makroskopickém krystalu jsou valenční elektrony silně prostorově delokalizované, „rozmazané“, a jen velmi těžko o nich lze uvažovat jako o částicích. Pokud se ale celý problém převede Fourierovou transformací do prostorových frekvencí, tedy v terminologii fyziky pevných látek do reciprokého prostoru, lze ukázat, že elektrony nabývají velmi konkrétních hodnot kvaziimpulzu, jakési kvantově mechanické obdoby hybnosti. Na rozdíl od reálného prostoru můžeme v reciprokém prostoru o elektronech uvažovat jako o částicích charakterizovaných kvaziimpulzem. Kvantově mechanicky povolené hodnoty energie pro elektrony a díry v závislosti na kvaziimpulzu se potom v reciprokém prostoru popisují pomocí pásové struktury. Příklad pásové struktury je znázorněn na obrázku 3b. Pro zářivou rekombinaci je v makroskopické krystalické pevné látce podstatnější právě kvůli prostorovému „rozmazání“ kvaziimpulzu, a tedy pásové struktury. V polovodičových krystalech s přímým zakázaným pásem, kde se první excitované stavy elektronu a díry nacházejí v reciprokém prostoru přímo nad sebou, je zářivá rekombinace nejpravděpodobnější, a tedy v reálu nejúčinnější, protože se během rekombinace kvaziimpulz nemění. Přímé polovodiče jsou proto velmi dobrými emitory světla. U nepřímých přechodů je nutno změnu kvaziimpulzu kompenzovat jinou kvazičásticí, což je složitější, méně pravděpodobný a v reálu tedy méně účinný proces, proto nepřímé polovodiče svítí jen velmi špatně.

Materiály, na nichž se prováděly průkopnické práce v oblasti kvantových teček, byly polovodiče s přímým zakázaným pásem, jako je CdS, CdSe, CdTe nebo PbS. Zajímavý je ale v tomto kontextu křemík, což je polovodič s nepřímým zakázaným pásem, zato s velmi širokým aplikačním uplatněním. Práce z počátku devadesátých let ukázaly, že na rozdíl od přímých polovodičů, u kterých lze působením kvantových jevů „pouze“ ladit fotoluminiscenční maximum, u křemíku lze zmenšením velikosti krystalů mnohonásobně (10 000krát!) zvýšit samotnou pravděpodobnost zářivé rekombinace. Praktickým důsledkem je, že křemík ve formě kvantových teček na rozdíl od makroskopického křemíku vykazuje okem viditelnou luminiscenci. Představa pásové struktury je tedy pro křemík mnohem důležitější, než u materiálů klasicky používaných pro kvantové tečky. Samotný model pásové struktury je ale založen na nekonečně velkém periodickém krystalu, což kvantové tečky určitě nejsou. Přesto byla u křemíku pásová struktura kvantových teček spočítána Fourierovou transformací příslušných vlnových funkcí do reciprokého prostoru [7] a výsledky tohoto výpočtu intuitivním způsobem ilustrují přechod od elektronických vlastností kvantových teček směrem k vlastnostem typickým pro molekuly při zmenšování velikosti, viz obrázek 3c. U velmi malých nanočástic, v podstatě molekulárních klastrů, je nanopásová struktura rozmazaná, neobsahuje žádnou informaci a je tvořena víceméně diskrétními stavy jako u molekul. U větších kvantových teček začínají maxima hustoty stavů v reciprokém prostoru dobře kopírovat pásovou strukturu křemíku, jak je jasné vidět u největších nanočástic na obrázku 3c. U větších teček se i diskretizace energií více projevuje u stavů energeticky blíže zakázanému pásu. Obrázek také osvětluje, proč kvantové tečky křemíku svítí: kvůli rozmazání vlnových funkcí elektronu a díry v reciprokém prostoru částečně přestává platit zá-

kon zachování kvaziimpulzu, což značně zvyšuje pravděpodobnost zářivého přechodu. (Intuitivně lze tento důsledek očekávat přímo z Heisenbergových relací neurčitosti.) Bohužel je ale intuitivní určení účinnosti zářivé rekombinace kvantových teček na základě jejich chemického složení a struktury komplikovanější než u makroskopických krystalů, kde lze vycházet čistě z pásové struktury, protože v kvantových tečkách, podobně jako u molekul, hraje roli i prostorový překryv vlnových funkcí. Právě tímto způsobem dochází u kvantových teček k mísení vlastností pevných látek a molekul.

Dalším fundamentálně i prakticky zajímavým problémem je určení optických spekter jednotlivých kvantových teček [6]. Vzhledem k tomu, že kvantové tečky jsou mnohem menší než vlnová délka viditelného světla a tedy i s ní související rozlišení optických mikroskopů (cca 250 nm), jedná se o netriviální problém. Toto fyzikální omezení lze obejít tím, že se připraví dostatečně naředený vzorek, ve kterém jsou jednotlivé kvantové tečky od sebe dále, než je rozlišení mikroskopu. Stále se ale, podobně jako u detekce spekter jednotlivých molekul (Nobelova cena za chemii 2014), jedná o experimentálně náročnou techniku, protože je nutné detekovat velmi nízké fotonové toky. Přesto byla tato technika úspěšně použita na klasických kvantových tečkách už v devadesátých letech, kdy vedla k objevu celé škály ne zcela očekávaných jevů. Jednotlivé kvantové tečky například vykazují blikání, tedy náhodné vypínání a zapínání emise světla na velmi široké časové škále pohybující se až v sekundách. Typická doba života excitonu před rekombinací v přímém polovodiči je 10 ns, celý proces vyzařování fotonů má tedy svou charakteristickou dynamiku na časové škále miliardy i více samotných procesů rekombinace. Dále jednotlivé kvantové tečky vykazují spektrální difuzi, neboli náhodné posuny celého optického spektra v rámci relativně širokého intervalu energií. Důležitým problémem je i šířka luminiscenčního pásu jednotlivé kvantové tečky bez působení vnějších vlivů, běžně se vyjadřující pomocí FWHM (full width at half maximum, tedy šířka pásu v polovině maxima intenzity). Šířka pásu říká, jak moc jsou energetické hladiny elektronu opravdu diskrétní, případně jak moc je luminiscence ovlivněna energetickými fluktuacemi okolního prostředí.

Všechny výše uvedené jevy jsou živě diskutovanými vědeckými problémy [8]. I když existuje všeobecná shoda, že tyto jevy souvisejí s různými fluktuacemi v okolí a v rámci kvantové tečky, technické a matematické detaily modelů vysvětlující tyto procesy zatím nejsou jasné. To má samozřejmě přímé důsledky pro případné využití kvantových teček jako kvantových zdrojů světla. Vytvářejí se „giant“ (doslovně česky obrovské) kvantové tečky s velmi tlustou slupkou s optimalizovaným složením, jejíž funkcí je potlačení blikání nebo spektrální difuze jakožto potenciálně nežádoucích jevů [8]. Velká pozornost se věnuje také vlastnostem kvantových teček moderních materiálů, jako jsou například perovskity. Široké pole působnosti mají nanokompozity, které různým způsobem kombinují vlastnosti kvantových teček s jiným materiálem. Náročné jsou i teoretické výpočty struktur kvantových teček a následné předpovídání jejich vlastností. Podle názoru autorek jsou ale stále otevřeným a důležitým problémem vlastnosti kvantových teček křemíku [10]. Je to dáno aplikačním potenciálem křemíku kvůli nízké toxicitě a dobré dostupnosti tohoto materiálu. Kromě toho se krystalický křemík fundamentálně liší od materiálů typických pro kvantové tečky, což jsou látky s výrazným podílem iontové vazby, čistě kovalentními vazbami mezi atomy. Kovalentní vazby by mohly díky vyšší prostorové delokalizaci náboje vysvětlovat zjevnou vyšší citlivost křemíku ke kvantovým jevům. Zároveň ale svou vyšší vazebnou energií způsobují,

že kovalentně vázané materiály mají vyšší bod tání a tuhnutí. Krystalizaci kvantových teček křemíku, který má bod tání okolo 1 400 °C, nelze jednoduše provádět pomocí chemických syntetizačních metod v kapalině jako u CdSe. Jak vlastnosti, tak samotná syntéza kvantových teček křemíku je tedy komplikovanější. Jednou ze slibných možností je technicky náročnější syntéza v netermálním plazmatu. Významný pokrok v oblasti kvantových teček přinesl širokou škálu znalostí, přesto ale zbývá ještě spousta práce i na poli čistě základního výzkumu.

3. Použití

Hlavní uplatnění nacházejí kvantové tečky v biologii. Zde se používají jako fluorescenční značky [17], tj. lze různou barvou označit různé organely v buňce a dívat se, jak vypadají v rámci biologického experimentu, například zda dochází k deformaci těchto organel, nebo zda léčivo označené luminiskujícími kvantovými tečkami dorazilo na specifické místo v buňce. Jednou z nejčastějších pozorovacích metod, kterou lze studovat takto nabarvené buňky, je konfokální mikroskop, kde jako excitační zdroj používáme lasery. Odtud vyplývají požadavky na vysokou chemickou stálost a fotostabilitu fluorescenčních značek. Jednou z nejstarších fluorescenčních značek biologického původu je faloidin (psáno též phalloidin), což je toxin pocházející z muchomůrky zelené, která je smrtelně jedovatá pro člověka. Tato látka se navazuje v buňce na aktin, který tvoří jakousi vnitřní dynamicky se měnící kostru každé buňky, takovým způsobem, že zamkne dvě základní stavební jednotky aktinu dohromady. Ty se následně už nemohou dynamicky měnit a takto buňka ustrne a případně umře. Podobné nevýhody má mnoho dalších fluorescenčních barviv organického původu, které kvůli vysoké toxicitě znemožňují studovat živé buňky, ale vyžadují spíše tvorbu trvalých preparátů. Další nevýhodou těchto látek je, že mají značnou spektrální šířku emisního pásu. Při ideálním pokrytí celého viditelného spektra různými barvivami lze kombinovat pouze dvě až čtyři barviva, a tedy i pozorovat pouze dva až čtyři jevy, což je žalostně málo. Značky organického původu rovněž silně podléhají fotodegradaci. Oproti tomu fluorescenční značky na bázi kvantových teček jsou poměrně chemicky stabilní, mají vysokou kvantovou účinnost a oproti organickým značkám nefotodegradují. I jejich velikost v oblasti cca 5–20 nm je dostatečně malá pro studium buněčných organel. Šířka emisního pásu těchto kvantových teček bývá cca 30–50 nm, což umožňuje obarvit více organel různými kvantovými tečkami a studovat více efektů najednou. Další nespornou výhodou je, že se dají těmito kvantovými tečkami obarvovat i živé buňky a můžeme tedy pozorovat reakce „v přímém přenosu“. Současná technika rovněž umožňuje studovat jednu nanočástici a její cestu v buňce, což se hodí například při studiu cesty léčiva v buňce. Kvantové tečky se používají i v lékařství, kde se například pomocí nich obarvují tumory, a to hlavně v mozku. Kvantové tečky jsou pak primárně zachycovány v rakovinných buňkách, po jejich excitaci operátor jasně vidí fluorescenci z kvantových teček a může odstranit zasaženou tkáň a zachovat co nejvíce zdravé tkáně v blízkosti tumoru. Z dlouhodobého hlediska (v řádu několika měsíců) je převážná většina kvantových teček rozložitelná v živém organismu, zároveň nanočástice o velikosti cca 30 nm lze vyloučit z organismu močí. Prvotní kvantové tečky vyrobené Bawendim a spol. obsahovaly toxické kadmium a jejich užití v lidské medicíně bylo nevhodné. V dnešní době máme již širokou škálu kvantových teček z mnohem méně

toxických elementů (např. ZnS, ZnHgSe, In-Cu-Se, popř. lanthanoidy) a jejich užití v lidské medicíně začíná být běžnou praxí.

Spoustu kvantových teček nalezneme i ve svých kapsách a domácnostech. Velká většina kvantových teček emitujících ve viditelné oblasti je excitovatelná modrým světlem, což díky snadné komerční dostupnosti modrých LED diod (Nobelova cena 2014, S. Nakamura) umožnilo jejich další enormní použití jako součásti obrazovek a monitorů či displejů [16]. Typické LCD obrazovky jsou tvořeny kombinací podsvícení, často pomocí LED diod, a různých prvků transformujících bílé světlo na potřebnou barvu konkrétního pixelu. V obrazovkách označovaných jako QLED firem jako je Samsung, TCL nebo LG jsou ale používány modré podsvětlovací diody v kombinaci s kvantovými tečkami pro „transformaci“ světla do zelené a červené. V roce 2022 potom Samsung uvedl na trh kombinaci organické OLED technologie s kvantovými tečkami, označenou jako QD-OLED, kdy jeden pixel je tvořen univerzální excitační modrou diodou, na které jsou nanášeny kvantové tečky o požadované barvě emise. Obrazovky s kvantovými tečkami nabízejí obecně vysoký jas, větší barevný rozsah a dlouhou životnost. Na rozdíl od těchto technologií, kde se u kvantových teček využívá jejich fotoluminiscence, tedy emise světla po absorpci světelného záření jiné vlnové délky, se v budoucnosti očekává komerční produkce elektroluminiscenčních kvantových teček, tedy přímá konverze vstupního elektrického proudu na světlo kvantovými tečkami [9]. Tato technologie je nyní poněkud nelogicky označována jako nanoLED, ale slibuje další snížení cen displejů.

Kvantové tečky se nyní používají mnohem častěji než různá organická fluorescenční barviva, jejichž nevýhody zmiňujeme výše. Pomalu ale jistě se začínají používat i jako fluorofoři pro LED diody pro osvětlení interiérů a exteriérů. Mají poměrně dlouhou životnost a jejich cena už je rovněž příznivá. Hlavní slabinou LED diody je obecně potřeba usměrňovače měnícího střídavý proud na stejnosměrný, který má omezený počet sepnutí a zkracuje tedy životnost celého zařízení. Samotné kvantové tečky jsou z tohoto pohledu věčné. Co se týče aktuální efektivity LED diod, tak například oproti obyčejné žárovce, která vyzáří jen cca 5 % ze svého spektra ve viditelné oblasti a 95 % je vyzářeno v podobě tepla, se světelná účinnost LED pohybuje okolo 60 %. I LED diody se zahřívají, ale v menší míře než žárovka. Účinnost LED diod na bázi kvantových teček se pravděpodobně časem zlepší, protože kvantová účinnost jedné jednotlivé kvantové tečky se může dostat až na 98 %.

Kromě obrazovek jsou dnes již komerčně dostupné i lasery s epitaxně vyrobenými kvantovými tečkami z kombinací prvků z III.–V. skupiny periodické tabulky, tedy klasických směsných polovodičů s dobrými světloemitujícími vlastnostmi jako je například GaAs. Nacházejí uplatnění v telekomunikacích, nebo naopak jako senzory pro blízkou infračervenou oblast 900–2500 nm, využívané v automobilovém průmyslu nebo pro noční vidění [15]. Mezi zatím plánované oblasti aplikací se řadí solární panely. Zde by bylo možné využívat kvantové tečky jako samotnou aktivní vrstvu, která absorbuje sluneční záření a transformuje je na elektrickou energii, nebo jako solární koncentrátory. Ty znovu využívají fotoluminiscenčního jevu, kdy „transformují“ absorbované záření, např. v UV spektrální oblasti, na světlo o vyšší vlnové délce, které je v dalším kroku solárním panelem lépe absorbováno a zvyšuje tak jeho účinnost. Ve spojitosti s aktivní vrstvou solárních panelů se často skloňují perovskitové kvantové tečky, zatímco jako solární koncentrátory by mohly být využívány i kvantové tečky křemíku, které umož-

ňují transformaci (neviditelného) UV záření na (také okem neviditelné) infračervené záření, a mohly by tedy umožnit zabudování solárních panelů i do oken s jen malým vlivem na jejich průhlednost [15]. Integrace miniaturních laserů na kvantových tečkách a přechod z elektronických obvodů na fotonické, kde by informace nebyla nesena elektrony, ale právě fotony, by odbourala současné přehřívání procesorů. Mezi další potenciální aplikace patří fotokatalyzátory pro uchovávání energie a palivové články, qubity v kvantových počítačích, nebo kvantové zdroje jednotlivých fotonů [15]. Posledně jmenovaná témata ale zatím patří k spíše k hudbě budoucnosti.

4. Česká stopa

Výzkum vlastností kvantových teček zdomácněl i v českých zemích. Zajímavostí je, že už v roce 1983, tedy dva roky po popisu kvantového rozměrového jevu, byly českými teoretickými fyziky pod vedením prof. Lubomíra Skály z Matematicko-fyzikální fakulty Univerzity Karlovy (MFF UK) publikovány v mezinárodním časopise *Physica status solidi (B)* výpočty vlivu velikosti a tvaru nanokrystalů s diamantovou strukturou (C, Si, Ge) na jejich elektronické vlastnosti [1], [2]. V této práci byly kvantové tečky ještě nazývány molekulárními „klastry“. Této práci dokonce předchází publikace týchž výsledků v *Czechoslovak Journal of Physics (B)* v letech 1978 a 1979.

Větší rozmach kvantové tečky u nás zaznamenaly až v devadesátých letech, kdy se začaly studovat optické vlastnosti kvantových teček na bázi Si a CdS. V té době měly vzorky většinou podobu kvantových teček ve skleněné matici nebo v tenké vrstvě. Na charakterizaci kvantových teček $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ se používaly i běžné optické filtry, ve kterých tyto nanokrystalové neúmyslně vznikají [18]. Výzkum kvantových teček probíhal zejména na MFF UK (prof. Petr Malý, prof. Petr Němec), ve Fyzikálním ústavu Akademie věd ČR (FZÚ AV ČR) a na Českém vysokém učení technickém (prof. Anton Fojtík) [18]. Velmi důležitou roli zde hrají ale hlavně jména prof. Ivana Pelanta (MFF UK a později FZÚ AV ČR) a prof. Jana Valenty (MFF UK). Prof. Pelant byl vedoucím disertační práce prof. Valenty a jejich dlouholetá spolupráce vedla k řadě zajímavých výsledků na poli optických vlastností kvantových teček a jiných nanostruktur. K luminiscenční spektroskopii napsali i učebnici přeloženou do angličtiny [13], [14]. Prof. Pelant byl jeden z prvních, kdo se v Česku začal zajímat o křemíkové kvantové tečky a inicioval jejich výrobu v tehdejší Tesle Rožnov pod Radhoštěm. V té době se tečky připravovaly elektrochemickým leptáním. Jejich optické vlastnosti se ve FZÚ AV ČR studují dodnes, i když konkrétní podstata studovaných fyzikálních jevů je dnes samozřejmě jiná. Prof. Valenta mj. vybudoval v Česku první aparaturu luminiscenční spektroskopie jednotlivých kvantových teček včetně experimentů za nízkých teplot a dlouhodobě se tomuto tématu věnuje. Právě na tuto dvojici navazuje současná práce autorek tohoto článku.

L i t e r a t u r a

- [1] BÍLEK, O., SKÁLA, L., KÜNNE, L.: *Tight-binding cluster model for C, Si, and Ge I.* Phys. Stat. Sol. B 117 (1983), 675–681.
- [2] BÍLEK, O., SKÁLA, L., KÜNNE, L.: *Tight-binding cluster model for C, Si, and Ge II.* Phys. Stat. Sol. B 118 (1983), 173–178.

- [3] DABBOUSI, B. O., RODRIGUEZ-VIEJO, J., MIKULEC, F. V., HEINE, J. R., MATTOUSI, H., OBER, R., JENSEN, K. F., BAWENDI, M. G.: *(CdSe)ZnS core – shell quantum dots: Synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites*. J. Phys. Chem. B 101 (1997), 9463–9475.
- [4] EFROS, A. L., BRUS, L. E.: *Nanocrystal quantum dots: From discovery to modern development*. ACS Nano 15 (2021), 6192–6210.
- [5] EKIMOV, A. I., ONUSHCHENKO, A. A.: *Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals*. Soviet J. of Experimental and Theoretical Phys. Lett. 34 (1981), 345–349.
- [6] FERNÉE, M. J., TAMARAT, P., LOUNIS, B.: *Cryogenic single-nanocrystal spectroscopy: Reading the spectral fingerprint of individual CdSe quantum dots*. J. Phys. Chem. Lett. 4 (2013), 609–618.
- [7] HAPALA, P., KŮSOVÁ, K., PELANT, I., JELÍNEK, P.: *Theoretical analysis of electronic band structure of 2- to 3-nm Si nanocrystals*. Phys. Rev. B 87 (2013), article no. 195420.
- [8] HOLLINGSWORTH, J. A.: *Heterostructuring nanocrystal quantum dots toward intentional suppression of blinking and Auger recombination*. Chem. Mater. 25 (2013), 1318–1331.
- [9] ISHIDA, T., NAKANISHI, Y., IWATA, N., IZUMI, M.: *How nanoLED will enable next-generation displays*. Inform. Display 39 (2023), 26–31.
- [10] KOVALENKO, M. V., et al.: *Prospects of nanoscience with nanocrystals*. ACS Nano 9 (2015), 1012–1057.
- [11] MURRAY, C. B., NORRIS, D. J., BAWENDI, M. G.: *Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites*. J. Am. Chem. Soc. 115 (1993), 8706–8715.
- [12] PANTHANI, M. G., HESSEL, C. M., REID, D., CASILLAS, G., JOSÉ-YACAMÁN, M., KORGEL, B. A.: *Graphene-supported high-resolution TEM and STEM imaging of silicon nanocrystals and their capping ligands*. J. Phys. Chem. C 116 (2012), 22463–22468.
- [13] PELANT, I., VALENTA, J.: *Luminiscenční spektroskopie I*. Academia, 2006.
- [14] PELANT, I., VALENTA, J.: *Luminiscenční spektroskopie II*. Academia, 2010.
- [15] PELAYO GARCÍA DE ARQUER, F., et al: *Semiconductor quantum dots: Technological progress and future challenges*. Science 373 (2021), article no. eaaz8541.
- [16] Quantum dots and devices including the same. United States Patent US10954440B2, 2021. Dostupné z: <https://patents.google.com/patent/US10954440B2/en>
- [17] RESCH-GENGER, U., GRABOLLE, M., CAVALIERE-JARICOT, S., NITSCHKE, R., NANN, T.: *Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels*. Nat. Methods 5 (2008), 763–775.
- [18] VALENTA, J., PELANT, I.: *Na velikosti někdy záleží – zejména v nanosvětě. Průkopníci oboru polovodičových kvantových teček získali Nobelovu cenu za chemii 2023*. Čs. čas. fyz. 73 (2023), 441–452.