

A 2023. ÉVI KÉMIAI NOBEL-DÍJ: KVANTUMPONTOK A NANOTECHNOLÓGIÁBAN

THE 2023 NOBEL PRIZE IN CHEMISTRY: QUANTUM DOTS IN NANOTECHNOLOGY

Dékány Imre

az MTA rendes tagja, professor emeritus

Szegedi Tudományegyetem Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék, Szeged

ÖSSZEFOGLALÁS

A félvezetők anyagának nanométeres skálán (1–100 nm között) való szintézise egyszerű kémiai reakciókkal könnyedén megvalósítható. A szintézis eredményeként kapott anyag mint kvantum pont, azonban teljesen új elektronszerkezeti és optikai tulajdonságokkal rendelkezik, annak ellenére, hogy a kémiai összetétel bármilyen méretnél azonos. Ennek oka az, hogy a fényrel való kölcsönhatás során a félvezetők a részecskeméret függvényében különböző színeket bocsátanak ki, ezért az elektronikai eszközökben (szenzorok, QLED-képernyők, detektorok) való alkalmazásuk a csúcstechnológiában elterjedt. Számos napelem és fotokatalizátor anyagai szintén nanoszerkezetű anyagok, és ezek alkalmazásánál is a részecskeméret és -alak pontos szabályozása változatos fizikai tulajdonságú anyagok előállítását teszi lehetővé.

ABSTRACT

The synthesis of semiconductor materials on the nanometre scale (1–100 nm) can be easily achieved by simple chemical reactions. The resulting quantum dot material, however, has a completely new electron structure and optical properties, despite the fact that the chemical composition is the same at any size. The reason is that semiconductors emit different colours depending on the particle size when interacting with light, and their application in electronic devices (sensors, QLED screens, detectors) is therefore widespread in high technology. Many solar cells and photocatalysts are also made of nanostructured materials, and the precise control of particle size and shape in their application also allows the production of materials with diverse physical properties.

Kulcsszavak: kvantumpontok, nanotechnológia, szenzorok, anyagtudomány

Keywords: quantum dots, nanotechnology, sensors, material science

A Svéd Királyi Tudományos Akadémia Mounji G. Bawendinek, Louis E. Brusnak és Alexei I. Ekimovnak ítélte a 2023. évi kémiai Nobel-díjat. Mindhárom kitüntetett az Egyesült Államokban dolgozik. A Nobel Bizottság 2023. október 4-én bejelentett értékelése szerint a három tudós elismerésével a kvantumponatok, vagyis olyan nanorészecskék (méretük a milliméter milliomod része, akár 5–10 nanométer is lehet) felfedezését és mesterséges létrehozását díjazták, amelyek nanométeres – ún. méretkvantált – tartományban meghatározzák a részecskék fizikai és optikai tulajdonságait. A kvantumponatok a nanotechnológia legkisebb eszközei, és ma már számos gyakorlati alkalmazásuk létezik, a LED-es tévéktől a LED-lámpákig, sőt az orvosi/sebészeti és terápiás alkalmazásuk is elterjedőben van. A felfedezés legfontosabb jellemzője az, hogy az azonos kémiai összetételű kvantumponatok/nanorészecskék a méretüktől függően különböző fizikai-kémiai tulajdonságokat mutatnak, például más lesz a részecske sűrűsége, a kristályszerkezete, az olvadáspontja, az elektromos vezetőképessége, a mágnesezhetősége. A szigetelő tulajdonságú vegyületből szabályozott vezetőképességű/félvezető vegyületeket lehet előállítani, például szilárd port, folyadékfázisban diszpergált kolloid rendszert és szilárd mátrixba, például üvegbe zárt nanorészecskéket tartalmazó rendszereket, köztük színes optikai szálakat.

A három tudós a Nobel-díjat azért kapta, mert bebizonyították, hogy az anyagoknak ez a tulajdonsága valójában az ún. kvantumhatások miatt alakul ki. A részecske felületi elektronjainak a felületi határok miatt nem lehet tetszőleges hullámhosszuk, és mivel a méret által megszabott tulajdonságok specifikusak, az adott anyagot csak adott hullámhosszú fény fogja gerjeszteni. Így beigazolódott, hogy az anyag színét egy kvantumhatás révén lehet szabályozni a részecskemérettel. Ha a nanorészecskék mérete csökken, megjelenik a kvantumeffektus, az elektronok rendelkezésére álló tér összehúgódik. Ha kisebb a nanorészecske, akkor az elektronhullámnak is csökken a mozgáster. A kvantumponatok elnyelik a fényt, majd más hullámhosszú – más színű – sugárzást bocsátanak ki. Ezért a fény színe a részecske méretétől függ, a nagyobb hullámhosszú nanorészecske vörös színű sugárzást, a kisebb méretű részecske kék színű sugárzást bocsát ki.

A nanométeres tartományban található diszpergált részecskék létéről és előállításáról Michael Faraday, Wolfgang Ostwald és Zsigmondy Richárd (kémiai Nobel-díj, 1925) alapvető megállapításokat adtak a kémiai tudománynak arról, hogy bármilyen anyag diszpergált állapota elérheti a milliméter milliomod részét. Az anyag kolloid állapotáról Wolfgang Ostwald *Az elhanyagolt dimenziók világa* című – először 1914-ben megjelent – könyvében már részletesen is írt.¹ Ez a könyv alapozta meg a kolloidkémia tudományát, és 1944-ig tizenkét kiadást ért meg. A fizikai vizsgálati módszerek rohamos fejlődése és Richard Feynman

¹ Az „elhanyagolt dimenziók” elnevezés Wolfgang Ostwaldtól származik.

jelentős előadása az Amerikai Kémiai Társaság (ACS) 1959-ben megtartott ülésén a kutatók figyelmét azonban az úgynevezett nanovilág felé fordította (Feynman, 1960). Míg Wolfgang Ostwald a kolloidok mérettartományát 1–500 nm között definiálta, Zsigmondy Richárd az arany kolloidok ultramikroszkópos mérései alapján bizonyította az Avogadro-állandó helyes értékét, de hét-nyolc évtized kellett ahhoz, hogy a korszerű anyagvizsgáló módszerekkel (például elektronmikroszkóp, atomerő-mikroszkóp) bebizonyítsák, hogy a kolloidmérések alsó tartományában, 1–100 nm között az anyag új fizikai-kémiai tulajdonságokkal bír. A fizikai Nobel-díjat csak 1986-ban kapta meg a mérés-technikai felfedezésekért Gerd Binnig, Heinrich Rohrer és Ernst Ruska. Az anyagtudósok azt találták, hogy más lesz az elektromos vezetőképesség, a mágnesezhetőség, az optikai tulajdonságok, a félvezetők elektronszerkezete stb. Az 1980-as évektől a fizikában és az anyagtudományban alapvető felfedezéseket tettek, és bevezették a méretkvantálás fogalmát (Brus, 1984, 1986; Rosetti et al., 1985). Ezek szerint, például a félvezetők ún. tiltottsáv-energiája (optikai tulajdonság) függ a nanorészecske méretétől. Az optikai tulajdonságok, a félvezetők elektronszerkezetének szisztematikus változtatása miatt például a részecske színe és tiltottsáv-energiája egyaránt függ a félvezető nanorészecske méretétől. Louis E. Brus alapvető cikkében (1984) megadta azt az összefüggést, amellyel kimutatható, hogy a kémikus a méret változtatásával hogyan „hangolja” például a CdS-, a ZnO-, a TiO₂- és az SnO₂-félvezetők tiltottsáv-energiáját. A félvezetőre jellemző tiltottsáv-energia egyszerű fényadszorpciós spektrofotometriai mérések alapján határozható meg a Brus-egyenlet segítségével.

Alapvető spektroszkópiai módszereket fejlesztettek ki, amelyekkel lehetővé tették az elektronok dinamikus szerkezeti tulajdonságainak 100 ps és 1 ms közötti időskálán történő vizsgálatát. A kvantumpontokból vagy kvantumpont/szerves hibridekből álló filmek töltéstranszport-tulajdonságait is vizsgálták munkatársakkal (Nirmal et al., 1996). Ezek az alapvető transzporttulajdonságok kritikusak az olyan eszközök tervezésénél, mint az elektromosan kvantumponthalapú fényki-bocsátó berendezések, lézerek, fotodetektorok és fotovoltaiikus elemek.

Az egyedi optikai tulajdonságokkal rendelkező kadmium-szulfid kvantum-pontokat egyre gyakrabban használják optikai kapcsolókban, érzékelőkben, lézerekben és orvosi biológiai címkézésben. Ezen alkalmazások közül sok a kvantum-pontok és polimerek kombinációját igényli. Ennek megfelelően, számos folyadékfázisú feldolgozási módot fejlesztettek ki CdS/polimer nanokompozit részecskék szintetizálására. Ezek közé tartozik a CdS- és TiO₂-nanorészecskék rögzítése például szilikáthalapú hordozókban (Fendler–Dékány, 1996; Mogyorósi et al., 2001, 2003).

A kadmium-szulfid nanorészecskék nagy fajlagos felületük miatt gyakran aggregálódnak polimerekben. A funkciócsoportokat tartalmazó polimerek a CdS-nanorészecskék specifikus stabilizátoraiként működnek, szabályozzák

mérettartományukat, és javítják felületi szerkezetüket. A funkciós csoportok a stabilizáló monomerhez kapcsolhatók, majd polimerizációs reakcióval az előállított nanorészecskékhez csatolhatók. Alternatív megoldásként a CdS-nanorészecskék diszpergálhatósága javítható CdS- és polimerrészecskék *in situ* képzésével. A CdS-nanorészecskék polimerekhez való kapcsolódási hatékonyságának további előmozdítása érdekében hiperelágazó polimerek vagy dendrimerek használatát javasolják nagy sűrűségű funkciós csoportokkal. Az ilyen anyagok várhatóan hatékony templátként szolgálnak a CdS-részecskék funkciós csoportjaik révén történő stabilizálására. A CdS nanokompozit részecskék szintézise és optikai tulajdonságaik jellemzése terén a közelmúltban elért jelentős eredmények ellenére számos kérdés továbbra is tisztázatlan és megoldatlan. A félvezető nanokristályok lehetőséget kínálnak arra, hogy nanoskálán tanulmányozzuk a tömbfázisú anyagok tulajdonságainak alakulását a rendszer méretének növekedésével. Az erősen méretfüggő optikai tulajdonságaik vonzó jelölteké teszik a kvantumpontokat hangolható fényelnyelőként és -sugárzóként optoelektronikai eszközökben, például fénykibocsátó diódákban és kvantumpontlézerekben, valamint biológiai rendszerek optikai szondájaként. Így Brus és munkatársai megmutatták, hogy a kadmium-szelenid egyedi fluoreszkáló nanokristályaiból származó fénykibocsátás folyamatos gerjesztés mellett szakaszosan be- és kikapcsol, körülbelül 0,5 másodperces jellemző időskálával (Nirmal et al., 1996). Ezek a felfedezések új lehetőségeket kínálnak kémikusok, anyagtudósok és fizikusok számára az ilyen lenyűgöző témák jövőbeli vizsgálatához.

A díjazottaknak először sikerült olyan parányi nanorészecskéket előállítaniuk, amelyek tulajdonságait már a kvantum jellegzetességeik határozzák meg. A kémiai Nobel-bizottság elnöke, Johan Åqvist elmondta, hogy a kvantumpontok nem várt tulajdonságokkal bírnak, a színük például a méretüktől függ. A fizikusok az elméleti kutatásokból már régen tudták (például Feynman, 1960), hogy a nanométeres mérettartományban a kvantum jelenségek a részecskék méretétől függenek, de a díjazottak előtt senkinek sem sikerült a valóságban is létrehozni szabályozott méretű (monodiszperz) részecskéket, ezért sokan szkeptikusak voltak az elméleti ismeretek gyakorlati jelentőségét illetően.

Alexei Ekimov az 1980-as évek elején sikerrel hozott létre olyan nanorészecskéket tartalmazó üvegmátrixokat, amelyekben megjelent a méretfüggő optikai tulajdonság, azaz különböző színekben jelentkezett az azonos kémiai összetételű üveg vagy optikai szál. Néhány évvel később Louis Brus (1986) bizonyította először, hogy folyadékokban is létezhet a méretfüggő kvantumeffektus. A kilencvenes évek elején pedig Mounji Bawendi kutatásai forradalmasították a kvantumpontok előállítási technológiáját, mivel a folyadékfázisban történő szintézis során tisztázta a nukleáció és a részecskenyelődés kinetikáját, annak érdekében, hogy a gyakorlatban is felhasználható perfekt kvantumpontokat és a fejlesztései révén

monodiszperz nanorészecskéket legyenek képesek előállítani. Bawendi ebben az esetben klasszikus kolloidkémiai módszereket alkalmazott a precíziós nanorészecske-szintézishez.

A Bawendi Laboratórium kutatásai az alap kutatásoktól az elektrooptika és a biológia alkalmazásaiig terjednek. Mindezek háttérében jelentős erőfeszítéseket tettek a nanokristályok és nanokristályos heterostrukturák új összetételének és morfológiájának, valamint új ligandumok létrehozásának kihívásaira, hogy a nanokristályokat be lehessen építeni hibrid szerves/szerveetlen eszközökbe vagy biológiai rendszerekbe. Biológiai és orvosi biológiai oldalon számos biológiai és orvosi csoporttal működnek együtt, hogy olyan nanokristályszondákat tervezzenek, amelyek megfelelnek bizonyos kihívásoknak. Ezek közé tartoznak a nanokristályok, amelyek szelektíven kötődnek a sejt felszínén lévő egyetlen receptorhoz az alkalmazások nyomom követése érdekében. „Okos” nanokristályokat szintetizáltak, amelyek érzékelik az analitokat, hogy jelentést adjanak a biológiailag aktív anyagok koncentrációjáról, beleértve például a pH-t is, amely fontos az endocitotikus utak és a tumor mikro környezetének követéséhez. Ez utóbbi információ kritikus fontosságú a nanokristályszondák mint molekuláris képalkotó technológiák *in vivo* tervezésében.

A fentiekben ismertetett áttörések nélkül lehetetlennek bizonyult volna a kvantumponatok ipari alkalmazása. Ma már időnk jelentős részében kvantumponokat nézünk, hiszen a QLED-kijelzők nevében a Q betű a kvantumponatot rövidíti. Sok televízió és számítógép-monitor működik ezzel a technológiával, de a LED-lámpák színét is lehet velük befolyásolni, a sebészek pedig kvantumponatok segítségével világítják meg a különféle szöveteket. A kutatók szerint a kvantumponatok a jövőben még sokkal szélesebb körben alkalmazhatók lesznek, a hajlítható elektronikai eszközöktől a mikroszkopikus szenzorokig.

A díjazottak által fejlesztett technológiáknak óriási szerepük van a mére szabályozott katalizátorok előállításánál, amelyek a heterogén katalízishez és fotokatalízishez csatlakozó környezetkímélő technológiákban és az energiatermelésben (például napelemek alkalmazása) szintén jelentős innovációs lehetőségekkel bírnak.

A Quantum Dot (rövidítve QD) technológia olyan fénykibocsátó diódákat használ, amelyek képesek elnyelni, és ezt követően kibocsátani az alap fény sugarakat. Mivel minden alapszínnek saját kvantumpon diódája van, minden színnek saját fény sugara van. A pixelek ebben az esetben egyenként saját fényt bocsátanak ki, tehát nincs háttérvilágítás, és nincs szükség LCD-kijelzőre sem. A gyakorlatban ez azt jelenti, hogy a képernyőn megjelenő színek egyszerűen fogalmazva gyönyörűek és tiszták. Ezért a QD-technológiájú tévék sokkal szebb színeket jelenítenek meg, mint a közönséges színszűrőt tartalmazó tévék készülékek. A QD-technológia másik nagy előnye, hogy a tévék készülékek vagy a számítógépek energiatakarékosak. Ezzel szemben az OLED-tévék fel-

építésének technikája nagyban különbözik a QLED-ékétől. A nevében szereplő O az organikusra utal (organic light emitting diode), az organikus a kémiában pedig a szénalapú anyagokat jelenti. A technikát már 1987-ben felfedezték az Eastman Kodak szakemberei, de televíziókban csak az elmúlt években kezdtek el alkalmazni. Felépítéséhez hat réteget használnak, középen helyezkedik el két szénmolekulából álló réteg, az emissziós, amely a fényt produkálja, ez áll a katódhoz közelebb, és egy konduktív, vagyis vezető réteg, amely az anód, a pozitív terminál mellett található. Elektromos áram hatására az anód és katód közötti töltéskülönbség az emissziós rétegben fotonok kibocsátását eredményezi. Léteznek üveg és műanyag, vagyis polimeralapú OLED-ek is. Minden egyes pixelen belül három mikropixel található, egy piros, egy zöld és egy kék, ezek kombinációjából születik meg a kívánt szín, ami nagyon jó kontrasztot tud adni, a hátránya, hogy rossz esetben ki tudnak égni a pixelek, de ez a normál tévénézési szokások esetében (vagyis, hogy nem bámuljuk napokig pont ugyanazt a csatornát, ugyanazzal a logóval) nem valószínű, hogy bekövetkezik. Mivel a pixelek egymástól függetlenül működnek, gyors színváltást tesznek lehetővé.

Számos félvezető-oxid nanorészecske például szabályozott katalitikus tulajdonságokkal bír, amelyek szerepe alapvetően fontos a heterogén katalízist és fotokatalízist alkalmazó iparágakban is. A reaktív nanorészecskék a gyakorlatban azért is fontosak, mert megfelelő felületen (hordozón) alkalmasak arra, hogy felszínükön fotokatalitikus reakciók játszódjanak le. Ez azt jelenti, hogy kvázi-kétdimenziós szerkezetű nanofilmeket kell létrehozni, amelyekbe reaktív nanorészecskéket építünk be. Ilyenek lehetnek például a heterogén fotokatalízisben használt titán-dioxid nanofilmek, amelyek például üvegfelületen kiválóan katalizálnak különböző fotooxidációs folyamatokat. Így például megfelelő színezőanyagok (metilénkék, narancsakridin stb.) lebonthatók titán-dioxid nanofilmekkel, amelyek vastagsága 800–900 nm is lehet. A gyakorlatban azonban elsősorban azon katalizátorok alkalmazására van igény, amelyek nemcsak az ultraibolya-tartományban gazdag fénnel gerjeszthetők, hanem nagyobb hullámhosszaknál, a látható tartományban, azaz 400–500 nm között is alkalmazhatók. Ez azt jelenti, hogy a környezetvédelem elsősorban a látható fényt részesíti előnyben. A fotokatalizátorok fényabszorpciók képessége pedig szintén „hangolható” a részecskemérettel is, vagy 2-3 nm-es arany/ezüst kvantumpontokkal a fény abszorpciója tetszőlegesen szabályozható (Mulvaney et al., 2006; Patakfalvi et al., 2003). Ebben a témában már 1996-ban rendeztünk Szegeden egy NATO-*workshop*ot, amelynek amerikai társigazgatója Fendler János professzor volt (Syracuse University, NY, USA). A rendezvényről egy könyvet jelentettünk meg *Nanoparticles in Solids and Solutions* címmel (Fendler–Dékány, 1996).

IRODALOM

- Brus, Louis E. (1984): Electron–Electron and Electron–Hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites: The Size Dependence of the Lowest Excited Electronic State. *The Journal of Chemical Physics*, 80, 4403–4409., DOI: 10.1063/1.447218, https://wwwold.fizyka.umk.pl/~wj/EDU/Pracownia_Projektowa/brus.pdf
- Brus, Louis E. (1986): Electronic Wave Functions in Semiconductor Clusters: Experiment and Theory. *Journal of Physical Chemistry*, 90, 2355–2560., DOI: 10.1021/j100403a003
- Fendler János H. – Dékány Imre (eds.) (1996): *Nanoparticles in Solids and Solutions. North Atlantic Treaty Organization Scientific Affairs Division, NATO Advanced Research Workshop on Nanoparticles in Solids and Solutions – an Integrated Approach to Their Preparation and Characterization*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, ISBN 9780792343387
- Feynman, Richard (1960): There’s Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics. *Engineering and Science*, 23, 5, 22–36., ISSN 00137812, <https://resolver.caltech.edu/CaltechES:23.5.1960Bottom>
- Mogyorósi Károly – Dékány Imre – Fendler János H. (2003): Preparation and Characterization of Clay Mineral Intercalated Titanium Dioxide Nanoparticles. *Langmuir*, 19, 7, 2938–2946., DOI: 10.1021/la025969a, https://www.researchgate.net/publication/231674724_Preparation_and_Characterization_of_Clay_Mineral_Intercalated_Titanium_Dioxide_Nanoparticle
- Mogyorósi Károly – Németh József – Dékány Imre et al. (2001): Preparation and Characterization of TiO₂ and ZnO Nanoparticles Supported by Layer Silicates. In: Dékány Imre (ed.): *Progress in Colloid and Polymer Science*, Volume 117, Springer-Verlag, 88–93.
- Mulvaney, Paul – Pérez-Juste, Jorge – Giersig, Michael et al. (2006): Drastic Surface Plasmon Mode Shifts in Gold Nanorods Due to Electron Charging. *Plasmonics*, 1, 61–66., DOI: 10.1007/s11468-005-9005-0, https://www.researchgate.net/publication/226098246_Drastic_Surface_Plasmon_Mode_Shifts_in_Gold_Nanorods_Due_to_Electron_Charging
- Nirmal, Manoj – Dabbousi, Bashir O. – Bawendi, Mounqi G. et al. (1996): Fluorescence Intermittency in Single Cadmium Selenide Nanocrystals. *Nature*, 383, 6603, 802–804. DOI: 10.1038/383802a0
- Ostwald, Wolfgang (1914): *Die Welt der Vernachlässigten Dimensionen*. Dresden–Leipzig: Verlag von Theodor Steinkopff, ISBN 9783958012202, https://collections.thulb.uni-jena.de/rsc/viewer/HisBest_derivate_00011384/KNT_078_001.tif (8. kiadás, 1922)
- Patakfalvi Rita – Oszkó Albert – Dékány Imre (2003): Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticle/Kaolinite Composites. *Colloids and Surfaces A*, 220, 1–2, 45–54. DOI: 10.1016/S0927-7757(03)00056-6, <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927775703000566>
- Rossetti, R. – Hull, R. – Gibson, J. M. et al. (1985): Excited Electronic States and Optical Spectra of ZnS and CdS Crystallites in the ≈ 15 to 50 Å Size Range: Evolution from Molecular to Bulk Semiconducting Properties. *The Journal of Chemical Physics*, 82, 1, 552–559. DOI: 10.1063/1.448727, <https://tinyurl.com/4b4ckmfx>