

**mgr inż. Grzegorz Gąbka**

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

*"Wieloskładnikowe nanokryształy nietoksycznych półprzewodników nieorganicznych: otrzymywanie, modyfikacja powierzchni, właściwości spektroskopowe i elektrochemiczne"*

promotor: prof. dr hab. inż. Adam Proń

promotor pomocniczy: dr inż. Piotr Bujak

Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska

Warszawa 2016

W niniejszej pracy zebrano wyniki badań dotyczących syntezy koloidalnej nanokryształów nieorganicznych półprzewodników o niewielkiej przerwie energetycznej, nie zawierających silnie toksycznych kationów metali ciężkich. W szczególności przedmiotem zainteresowań było otrzymywanie i pełna charakteryzacja nanokryształów InP, CuInX<sub>2</sub> (X = S, Se), Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, CuFeS<sub>2</sub> oraz nanokryształów stopowych Cu-In-Zn-S i Ag-In-Zn-S. Nanokryształy fosforu indu(III) otrzymano wykorzystując nową metodę syntezy, stanowiącą modyfikację procedur uprzednio opisanych w literaturze. Metoda opierała się na reakcji gaz-ciecz pomiędzy generowanym *in situ* PH<sub>3</sub> i gorącym roztworem prekursora indu w 1-oktadecenie (ODE). W roli prekursorów indu wykorzystano zarówno mieszaninę octanu indu(III) z kwasem tłuszczowym jak i odpowiednią sól indową kwasu tłuszczowego (zsyntezowaną według nowo opracowanej procedury, polegającej na reakcji pomiędzy wodorotlenkiem indu(III) i kwasem tłuszczowym). Otrzymano nanokryształy InP o niewielkim rozrzucie rozmiarów (2,0 - 3,5 nm) oraz nanokryształy typu *core-shell* InP/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o rozmiarach 3,0-3,5 nm. Syntezę nanokryształów CuInX<sub>2</sub> (X = S, Se) przeprowadzono metodą *hot-injection*, wykorzystując oleinian miedzi(II) i octan indu(III) w roztworze w oleiloaminie (OLA) lub 1-oktadecenie. Jako prekursorzy chalcogenu zastosowano 1-dodekanotiol (CuInS<sub>2</sub>) oraz diselenek difenylu lub odczynnik Woollinsa (CuInSe<sub>2</sub>). Odczynnik Woollinsa, będący szeroko stosowanym reagentem do syntezy związków selenoorganicznych został w przedstawionej pracy po raz pierwszy wykorzystany w preparatyce nieorganicznych nanokryształów półprzewodników. W przypadku CuInS<sub>2</sub>, prowadząc reakcję w ODE otrzymano nanokryształy o strukturze typu wureytu, stosując zaś oleiloaminę otrzymano nanokryształy o strukturze typu chalkopirytu. Dokładnie odwrotna zależność wystąpiła podczas syntezy nanokryształów CuInSe<sub>2</sub> z użyciem diselenku difenylu - zastosowanie ODE prowadziło do uzyskania nanokryształów o strukturze chalkopirytu,

a oleiloaminy - wurcytu. Odczynnik Woollinsa pozwolił na otrzymanie nanokryształów  $\text{CuInSe}_2$  o bardzo małych rozmiarach i niewielkiej polidispersyjności (3,0-5,0 nm). W celu otrzymywania nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S opracowano nową procedurę syntezy - bazującą na metodach literaturowych - wykorzystującą roztwór azotanu(V) srebra, chlorku indu(III), stearynian cynku, 1-dodekanotolu (DDT) w ODE. Syntezę przeprowadzono metodą *hot-injection*, wstrzykując do mieszaniny prekursorów roztwór siarki w oleiloaminie w temperaturze  $150^\circ\text{C}$ . Poprzez odpowiedni dobór stosunku molowego prekursorów możliwe było otrzymanie nanokryształów o kształcie sferycznym i nanoprętów, wykazujących fotoluminescencję w całym zakresie widma widzialnego (z wydajnością kwantową fotoluminescencji dochodzącą do 37%). W bardzo podobny sposób dokonano syntezy nanokryształów stopowych Cu-In-Zn-S, tym razem jednak w trakcie badań skoncentrowano się na opracowaniu wydajnego procesu wymiany ligandów pierwotnych. Jako nowe ligandy zastosowano pirydynę, kwas 11-merkaptoundekanowy i butyloaminę. W przypadku wszystkich nowych ligandów zaobserwowano przesunięcie i znaczne poszerzenie odpowiadających im sygnałów w widmie  $^1\text{H}$  NMR, mierzonym w roztworze w  $\text{CDCl}_3$  lub  $\text{D}_2\text{O}$ . Analiza XPS pozwoliła ponadto na zidentyfikowanie charakteru zmian w składzie powierzchni nanokryształów podczas procesu wymiany ligandów. W celu głębszego zbadania oddziaływań ligand-nanokryształ przeprowadzono także syntezę czterech pochodnych difenylaminy zawierających różne grupy funkcyjne, zdolne do utworzenia wiązania z powierzchnią nanokryształów. Otrzymane materiały hybrydowe z nanokryształami Cu-In-Zn-S wykazywały aktywność elektrochemiczną, a poprzez połączenie spektroskopii  $^1\text{H}$  NMR, IR, UV-vis i woltamperometrii cyklicznej udało się podać jednoznaczny dowód na związanie nowego ligandu aromatycznego z powierzchnią nanokryształów. Tego typu dowód dla organiczno-nieorganicznych elektroaktywnych materiałów hybrydowych nie został dotychczas przedstawiony w literaturze. Opracowano także nową procedurę trawienia rdzenia nieorganicznego i ekstrakcji ligandów z nanokryształów koloidalnych, pozwalającą na dokładną analizę składu otoczki organicznej. Nanokryształy  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  otrzymano z wykorzystaniem nie stosowanego wcześniej, ciekłego prekursora cyny (2-etyloheksanianu cyny). Prowadząc syntezę metodą *heating-up* z dodatkiem DDT otrzymano nanokryształy o strukturze pseudowurcytowej i rozmiarach 4,0-8,0 nm, zaś wstrzykując na gorąco roztwór siarki w oleiloaminie otrzymano nanokryształy o strukturze kesterytu i rozmiarach 2,7-4,1 nm. Nanokryształy Cu-Fe-S otrzymane przy zastosowaniu nowego zestawu prekursorów metali (oleinian miedzi(II), stearynian żelaza(III)) wykazywały istnienie bardzo intensywnego szerokiego pasma absorpcji w obszarze widzialnym, pod względem charakteru

zblizonego do pasma odpowiadajacego zlokalizowanemu rezonansowi plazmonowemu w nanocząstkach złota. Wraz ze zmianą stosunku prekursorów Cu/Fe położenie i intensywność charakterystycznego piku absorpcji ulegały kontrolowanej zmianie, czemu towarzyszyły także przekształcenia strukturalne, zaobserwowane na dyfraktogramach proszkowych.