

dr inż. Piotr Bujak
Politechnika Warszawska
Wydział Chemiczny
Katedra Chemii i Technologii Polimerów
ul. Noakowskiego 3
00-664 Warszawa
Tel. +48600302214
E-mail: piotr**bujak**chem@poczta.onet.pl

**Nowe nanomateriały nieorganiczne i organiczne o kontrolowanych
właściwościach elektronowych i luminescencyjnych: otrzymywanie,
badania spektroskopowe, strukturalne i elektrochemiczne oraz
przykłady zastosowań**

Autoreferat do wniosku habilitacyjnego

Warszawa, 2017

1. IMIĘ I NAZWISKO

Piotr Bujak

2. POSIADANE DYPLOMY I STOPNIE NAUKOWE:

Uniwersytet Śląski, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Instytut Chemii

Obrona pracy doktorskiej, kwiecień 2008

Tytuł pracy: *Charakterystyka mikrostrukturalna wybranych kopolimerów akrylowych za pomocą spektroskopii NMR*

Promotor: dr hab. inż. Marek Matlengiewicz

Politechnika Śląska w Gliwicach, Wydział Chemiczny, kierunek: Technologia Chemiczna, specjalizacja: Technologia Chemiczna Organiczna.

Obrona pracy magisterskiej, wrzesień 2002

Tytuł pracy: *Próby wykorzystania układu KCl/"Oxone" ($2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$) do utleniania alkoholi*

Promotor: dr inż. Andrzej Skibiński

Śląskie Techniczne Zakłady Naukowe w Katowicach, kierunek: analiza chemiczna

Obrona pracy dyplomowej, czerwiec 1997

Tytuł pracy: *Równowagi jonowe w roztworach wodnych*

Promotor: mgr Krzysztof Stachurka

3. INFORMACJE O ZATRUDNIENIU W JEDNOSTKACH NAUKOWYCH:

Samodzielny chemik, staż podoktorski realizowany w ramach projektu OPUS (nr 2015/17/B/ST5/00179) „*Nowe półprzewodniki organiczne o kontrolowanych właściwościach luminescencyjnych, magnetycznych i elektronowych dla elektroniki molekularnej i spintroniki*”, Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii i Technologii Polimerów, 2016 - do chwili obecnej.

Samodzielny chemik, staż podoktorski realizowany w ramach projektu TEAM (TEAM/2011-8/6) „*New solution processable organic and hybrid (organic/inorganic) functional materials for electronics, optoelectronics and spintronics*”, Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii i Technologii Polimerów, 2012 - 2015.

Adiunkt, Uniwersytet Śląski, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Instytut Chemii, Zakład Chemii Organicznej, 2011 - 2012.

Asystent, Uniwersytet Śląski, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Instytut Chemii, Zakład Chemii Nieorganicznej i Koordynacyjnej, 2007 - 2011.

4. OMÓWIENIE NAJWAŻNIEJSZYCH OSIĄGNIĘĆ ZAWARTYCH W PRACACH PRZEDSTAWIONYCH DO OCENY W POSTĘPOWANIU HABILITACYJNYM (Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311)

a) Tytuł

Nowe nanomateriały nieorganiczne i organiczne o kontrolowanych właściwościach elektronowych i luminescencyjnych: otrzymywanie, badania spektroskopowe, strukturalne i elektrochemiczne oraz przykłady zastosowań

b) Cytowane w Autoreferacie oryginalne naukowe prace stanowiące podstawę wniosku o wszczęcie postępowania habilitacyjnego:

Poniżej wymienione prace stanowiące podstawę moich osiągnięć naukowych (H1-H15) uszeregowane są według kolejności występowania w autoreferacie. We wszystkich pracach byłem autorem korespondującym.

H1. P. Bujak, Core and surface engineering in binary, ternary and quaternary semiconductor nanocrystals - A critical review. *Synth. Met.*, **2016**, 222, 93-114. (IF = 2,435)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na przeprowadzeniu przeglądu literaturowego, analizie zebranego materiału, przygotowaniu manuskryptu oraz wykonaniu korekty manuskryptu zgodnie z sugestiami recenzentów. Mój udział procentowy szacuję na 100%.

H2. G. Gabka, K. Leniarska, A. Ostrowski, K. Malinowska, L. Skorka, M. Donten, P. Bujak*, Effect of indium precursor, and ligand type on the structure, morphology and surface functionalization of InP nanocrystals prepared by gas-liquid approach. *Synth. Met.*, **2014**, 187, 94-101. (IF = 2,252)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu badań dotyczących otrzymywania nanokryształów InP przy zastosowaniu różnych prekursorów indu oraz wymiany ligandów pierwotnych, analizie uzyskanych wyników, przygotowaniu manuskryptu, przeprowadzeniu korekty manuskryptu zgodnie z sugestiami recenzentów. Mój udział procentowy szacuję na 45%.

H3. G. Gabka, K. Leniarska, A. Ostrowski, K. Malinowska, M. Donten, P. Bujak*, Solvent effect in the synthesis of Cu-In-S and Cu-In-Se nanocrystals with tunable structure and composition. *Mater. Chem. Phys.*, **2015**, 162, 291-298. (IF = 2,101)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaproponowaniu tematu badań dotyczącego określenia wpływu rozpuszczalnika na strukturę otrzymywanych nanokryształów Cu-In-S i Cu-In-Se, przeprowadzeniu części syntez nanokryształów Cu-In-S, analizie uzyskanych wyników, przygotowaniu manuskryptu oraz wykonaniu korekty manuskryptu zgodnie z sugestiami recenzentów. Mój udział procentowy szacuję na 50%.

H4. G. Gabka, P. Bujak*, K. Giedyk, K. Kotwica, A. Ostrowski, K. Malinowska, W. Lisowski, J. W. Sobczak, A. Pron, Ligand exchange in quaternary alloyed nanocrystals - spectroscopic study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 23082-23088. (IF = 4,493)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaproponowaniu tematu badań dotyczącego wymiany ligandów w nanokryształach stopowych Cu-In-Zn-S, zaplanowaniu charakterystyki spektroskopowej nanomateriałów na każdym etapie wymiany ligandów, otrzymaniu próbek nanokryształów Cu-In-Zn-S, przeprowadzeniu analizy uzyskanych wyników badań, przygotowaniu manuskryptu oraz wykonaniu korekty manuskryptu zgodnie z sugestiami recenzentów. Mój udział procentowy szacuję na 35%.

H5. G. Gabka, P. Bujak*, M. Gryszel, K. Kotwica, A. Pron, Anchor Groups Effect on Spectroscopic and Electrochemical Properties of Quaternary Nanocrystals Cu-In-Zn-S Capped with Arylamine Derivatives. *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 9656-9664. (IF = 4,509)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu badań dotyczących określenia wpływu grupy funkcyjnej na trwałość wiązania pomiędzy organicznym ligandem i powierzchnią

nanokryształów, analizie uzyskanych wyników badań spektroskopowych i elektrochemicznych, przygotowaniu manuskryptu, wykonaniu korekty manuskryptu zgodnie z sugestiami recenzentów. Mój udział procentowy szacuję na 40%.

H6. G. Gabka, P. Bujak*, K. Giedyk, A. Ostrowski, K. Malinowska, J. Herbich, B. Golec, I. Wielgus, A. Pron, A Simple Route to Alloyed Quaternary Nanocrystals Ag-In-Zn-S with Shape and Size Control. *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 5002-5012. (IF = 4,762)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaproponowaniu tematu badań dotyczącego opracowania nowej metody otrzymywania nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S, zaplanowaniu charakterystyki otrzymywanych nanomateriałów, analizie uzyskanych wyników badań, przygotowaniu manuskryptu, wykonaniu korekty manuskryptu zgodnie z sugestiami recenzentów. Mój udział procentowy szacuję na 40%.

H7. G. Gabka, P. Bujak*, K. Kotwica, A. Ostrowski, W. Lisowski, J. W. Sobczak, A. Pron, Luminophores of tunable colors from ternary Ag-In-S and quaternary Ag-In-Zn-S nanocrystals covering visible to near-infrared spectral ranges. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, 19, 1217-1228. (IF = 4,123)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu badań prowadzących do optymalizacji metody otrzymywania nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S w celu uzyskania wysokich wydajności kwantowej luminescencji, opracowaniu metody wymiany ligandów pierwotnych prowadzącej do przeniesienia nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S do wody przy zachowaniu wysokiej wydajności kwantowej luminescencji, analizie uzyskanych wyników badań, przygotowaniu manuskryptu, wykonaniu korekty manuskryptu zgodnie z sugestią recenzentów. Mój udział procentowy szacuję na 45%.

H8. G. Gabka, P. Bujak*, M. Gryszel, A. Ostrowski, K. Malinowska, G. Z. Zukowska, F. Agnese, A. Pron, P. Reiss, Synthesis and surface chemistry of high quality wurtzite and kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals using tin(II) 2-ethylhexanoate as a new tin source. *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 12985-12988. (IF = 6,567)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu badań prowadzących do opracowania nowych metod otrzymywania nanokryształów $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ przy zastosowaniu nowego prekursora cyny, zaplanowaniu charakterystyki otrzymywanych nanomateriałów, analizie uzyskanych wyników, przygotowaniu manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 35%.

H9. G. Gabka, P. Bujak*, J. Żukrowski, D. Zabost, K. Kotwica, K. Malinowska, A. Ostrowski, I. Wielgus, W. Lisowski, J. W. Sobczak, M. Przybylski, A. Pron, Non-injection synthesis of monodisperse Cu-Fe-S nanocrystals and their size dependent properties. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, 18, 15091-15101. (IF = 4,123)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu badań prowadzących do opracowania nowych metod otrzymywania nanokryształów CuFeS₂ przy zastosowaniu prostych prekursorów, zaplanowaniu charakterystyki otrzymywanych nanomateriałów, analizie uzyskanych wyników, przygotowaniu manuskryptu, wykonaniu korekty manuskryptu zgodnie z sugestią recenzentów. Mój udział procentowy szacuję na 30%.

H10. G. Gabka, P. Bujak*, A. Ostrowski, W. Tomaszewski, W. Lisowski, J. W. Sobczak, A. Pron, Cu-Fe-S Nanocrystals Exhibiting Tunable Localized Surface Plasmon Resonance in the Visible to NIR Spectral Ranges. *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 6660-6669. (IF = 4,857)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu badań prowadzących do opracowania nowych metod otrzymywania nanokryształów CuFeS₂ przy zastosowaniu prostych prekursorów, zaplanowaniu charakterystyki otrzymywanych nanomateriałów, zaplanowaniu analizy zastosowanych prekursorów siarki, analizie uzyskanych wyników, przygotowaniu manuskryptu, wykonaniu korekty manuskryptu zgodnie z sugestią recenzentów. Mój udział procentowy szacuję na 45%.

H11. G. Gabka, R. Zybala, P. Bujak*, A. Ostrowski, M. Chmielewski, W. Lisowski, J. W. Sobczak, A. Pron, Facile Gram-Scale Synthesis of the First n-type CuFeS₂ Nanocrystals for Thermoelectric Applications. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, 3150–3153 (IF = 2,444)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu badań prowadzących do otrzymania próbek nanokryształów Cu-Fe-S dla których określono właściwości termoelektryczne, zaplanowaniu charakterystyki otrzymywanych próbek nanokryształów, analizie uzyskanych wyników, przygotowaniu manuskryptu, wykonaniu korekty manuskryptu zgodnie z sugestią recenzentów. Mój udział procentowy szacuję na 40%.

H12. P. Bujak*, I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagorska, V. Maurel, I. Wielgus, A. Pron*, Polymers for electronics and spintronics. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 8895-8999. (IF = 33,383)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na dokonaniu przeglądu literaturowego dotyczącego polimerów przewodzących, dokonaniu analizy zebranego materiału, napisaniu części podrozdziałów, przygotowania manuskryptu. Mój udział procentowy szacuje na 40%.

H13. K. Kotwica, P. Bujak*, D. Wamil, M. Materna, L. Skorka, P. A. Gunka, R. Nowakowski, B. Golec, B. Luszczynska, M. Zagorska, A. Pron, Indanthrone dye revisited after sixty years. *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 11543-11546. (IF = 6,834)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu badań dotyczących otrzymywania indantronu oraz alkoksylowych pochodnych indantronu, analizie przeprowadzonych badań spektroskopowych i elektrochemicznych, przygotowaniu manuskryptu, przeprowadzeniu korekty manuskryptu zgodnie z sugestiami recenzentów. Mój udział procentowy szacuję na 35%.

H14. K. Kotwica, P. Bujak*, P. Data, W. Krzywiec, D. Wamil, P. A. Gunka, L. Skorka, T. Jaroch, R. Nowakowski, A. Pron, A. Monkman, Soluble Flavanthronone Derivatives: Synthesis, Characterization, and Application to Organic Light-Emitting Diodes. *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 7978-7986. (IF = 5,317)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu badań dotyczących otrzymywania flawantronu oraz alkoksylowych pochodnych flawantronu, analizie przeprowadzonych badań spektroskopowych i elektrochemicznych, przygotowaniu manuskryptu, przeprowadzeniu korekty manuskryptu zgodnie z sugestiami recenzentów. Mój udział procentowy szacuję na 35%.

H15. K. Kotwica, P. Bujak*, L. Skorka, T. Jaroch, R. Nowakowski, Luminophore from forgotten dye: di(Alkylthiophene) derivative of benzo[h]benz[5,6]acridino[2,1,9,8-klmna]acridine. *Synth. Met.*, **2017**, 232, 117-122. (IF = 2,435)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu badań dotyczących otrzymywania pochodnych flawantronu zawierających podstawniki tiofenowe, analizie przeprowadzonych badań spektroskopowych i elektrochemicznych, przygotowaniu manuskryptu, przeprowadzeniu korekty manuskryptu zgodnie z sugestiami recenzentów. Mój udział procentowy szacuję na 40%.

Sumaryczny impact factor (według listy Journal Citation Reports, zgodnie z rokiem opublikowania) prac **H1-H15** przedstawionych w autoreferacie = **90,635**

c) Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

1. Wprowadzenie: cel i zakres pracy

2.1 Koloidalne nanokryształy półprzewodników nieorganicznych

2.1.1 Koloidalne nanokryształy półprzewodników zawierających ind

2.1.1.1 *Nanokryształy InP*

2.1.1.2 *Nanokryształy Cu-In-S i Cu-In-Se*

2.1.1.3 *Nanokryształy stopowe Cu-In-Zn-S*

2.1.1.4 *Nanokryształy stopowe Ag-In-Zn-S*

2.1.2 Koloidalne nanokryształy półprzewodników niezawierających indu

2.1.2.1 *Nanokryształy Cu₂ZnSnS₄*

2.1.2.2 *Nanokryształy CuFeS₂*

2.2 Małocząsteczkowe półprzewodniki organiczne

3. Podsumowanie i wnioski

4. Literatura

1. Wprowadzenie: cel i zakres pracy

Rozwój nanotechnologii w pierwszym piętnastolecu XXI wieku stymuluje rozwój chemii materiałów i nanomateriałów funkcjonalnych, która w ostatnich latach stała się samodzielną dziedziną nauk chemicznych, obejmującą preparatykę, funkcjonalizację *post-preparatywną*, przetwarzanie oraz badania właściwości i możliwości zastosowania nowych nanomateriałów. Chemia nanomateriałów jest dziedziną interdyscyplinarną i czerpie z doświadczeń preparatyki organicznej i nieorganicznej, spektroskopii oraz technik charakteryzacji stosowanych w chemii, fizyce ciała stałego oraz inżynierii materiałowej. Pouczającym przykładem jest ogromny postęp w dziedzinie otrzymywania koloidalnych nanocząstek metali, tlenków metali oraz szerokiej grupy nanokryształów nieorganicznych półprzewodników o kontrolowanej wielkości i kształcie, dzięki połączeniu zaawansowanych metod preparatyki organicznej i nieorganicznej, co pozwoliło na otrzymanie nowych bardziej efektywnych prekursorów prowadzących do nanokryształów o lepszych właściwościach fizycznych oraz na kontrolowaną zmianę właściwości powierzchniowych otrzymanych nanoobjektów poprzez wymianę ligandów pierwotnych na ligandy funkcjonalne.[1-5] Innym

ważnym kierunkiem badawczym w chemii nanomateriałów jest taka modyfikacja warunków reakcji i procedury preparatywnej, aby możliwe było stosowanie prostych prekursorów i łatwo dostępnych rozpuszczalników.[6,7]

W przypadku półprzewodników organicznych, zarówno małe- jak i wielkocząsteczkowych nanoobjekty trój- lub dwuwymiarowe (monowarstwy) otrzymuje się zazwyczaj w wyniku procesu samoorganizacji odpowiednio funkcjonalizowanych cząsteczek, przy czym, ze względu na ich anizotropię konieczne jest również zbadanie wpływu podłoża, na którym takie nanoobjekty są osadzone, na ich strukturę i teksturę. W ostatnich latach w projektowaniu nowych półprzewodników organicznych często wykorzystuje się związki znane od lat (często syntetyczne lub naturalne barwniki), których odpowiednia funkcjonalizacja nadaje im nowe właściwości.[8-15]

Interesującą dziedziną chemii nanomateriałów są też materiały hybrydowe, w których nanokryształy półprzewodników nieorganicznych są powierzchniowo funkcjonalizowane ligandami elektroaktywnymi.[4,16] Moja rozprawa habilitacyjna dotyczy wszystkich wymienionych powyżej kierunków badawczych, które omówię szerzej.

Istnieje bardzo wiele metod otrzymywania nanomateriałów, ale większość z nich, ze względu na swoją specyfikę, może być wykorzystana do wytwarzania nanomateriałów o bardzo określonych zastosowaniach. W tym aspekcie chemiczne metody otrzymywania koloidalnych nanokryształów (nanocząstek) z roztworów ich prekursorów należą do najbardziej uniwersalnych. Koloidalne nanokryształy półprzewodników nieorganicznych testowane są w zastosowaniach związanych z elektroniką,[3,6,7] katalizą,[17] biologią i medycyną.[18,19] Nanocząstki takie zbudowane są z nieorganicznego rdzenia i ligandów, które nadają im stabilność koloidalną. Upraszczając nieco, można stwierdzić, że nieorganiczny rdzeń odpowiada za podstawowe właściwości półprzewodnikowe natomiast ligandy związane z warstwą powierzchniową atomów odpowiadają za oddziaływanie z szeroko pojmowanym otoczeniem, istotnie wpływając na możliwości wykorzystania danego nanomateriału. W takim przypadku powierzchniowa funkcjonalizacja *post*-preparatywna nanokryształów koloidalnych, np. poprzez wymianę ligandów pierwotnych na ligandy o określonych właściwościach pozwala na zmianę właściwości nanomateriału, otwierając nowe możliwości aplikacyjne.

Przez wiele lat badania dotyczące otrzymywania, właściwości i zastosowań koloidalnych nanokryształów skupiły się na dwuskładnikowych półprzewodnikach takich jak CdSe ($E_g = 1,73 \text{ eV}$) i PbS ($E_g = 0,37 \text{ eV}$). Dla nanokryształów tych półprzewodników opracowano liczne metody otrzymywania, modyfikacji powierzchni polegającej na wymianie ligandów oraz prowadzono pionierskie badania dotyczące licznych zastosowań w ogniwach

fotowoltaicznych, diodach elektroluminescencyjnych (QD-LED) oraz tranzystorach polowych.[1] Ponadto dzięki wymianie pierwotnych ligandów hydrofobowych na hydrofilowe otrzymano wodne dyspersje tych nanocząstek, co umożliwiło wykorzystanie luminescencyjnych właściwości nanokryształów półprzewodnikowych w biologii i medycynie zarówno w badaniach *in-vitro* jak i *in-vivo*. [18] Wykorzystanie efektu uwięzienia kwantowego pozwoliło na otrzymywanie nanokryształów CdSe o ściśle kontrolowanym widmie emisyjnym, [20] jednak poważnym problemem stała się toksyczność kadmu, która eliminowała te nanokryształy z zastosowań biomedycznych. W warunkach fizjologicznych dochodzi bowiem do uwalniania z powierzchni nanokryształów CdSe, [21] wolnych jonów kadmu niebezpiecznych dla organizmów żywych. [22] Dodatkowo, nawet w przypadku odpowiedniego kapsułkowania tych nanokryształów, występuje niebezpieczeństwo ich kumulowania się w organizmach ssaków. [23]

Niebezpieczeństwa związane ze stosowaniem koloidalnych nanokryształów zawierających toksyczne pierwiastki spowodowały zintensyfikowanie prac dotyczących otrzymywania nanokryształów niezawierających kadmu i ołowiu. W licznej grupie tych związków wykorzystuje się nie tylko półprzewodniki dwuskładnikowe, ale przede wszystkim trójskładnikowe i czteroskładnikowe, w tym półprzewodniki stopowe. [6,24] Cenną cechą tych ostatnich jest możliwość kontrolowanej zmiany ich widma luminescencyjnego poprzez zmianę składu, co jest znacznie wygodniejsze niż wykorzystanie efektu uwięzienia kwantowego w półprzewodnikach dwuskładnikowych, które wymagają rygorystycznej kontroli kształtu i wielkości nanocząstki, a tym samym ściślej kontroli warunków reakcji ich otrzymywania.

W skład większości alternatywnych dla CdSe oraz PbS nanokryształów półprzewodników dwu-, trój- i czteroskładnikowych wchodzi ind jeden z najbardziej popularnych pierwiastków, stosowanych we współczesnej elektronice. Należy on również do najdroższych pierwiastków, którego cena z roku na rok nieustannie rośnie. [25] Dlatego w syntezie koloidalnych nanokryształów półprzewodnikowych szczególnym zainteresowaniem cieszą się półprzewodniki, które nie zawierają indu.

Z kolei małowartościowe półprzewodniki organiczne stanowią liczną grupę materiałów otrzymywanych, przede wszystkim, na drodze wcześniej zaplanowanych wieloetapowych syntez, wykorzystujących wyszukane reagenty i układy katalityczne. [26] W grupie tego typu materiałów półprzewodnikowych możemy wyróżnić aceny, węglowodory aromatyczne zawierające skondensowany układ pierścieni [8] oraz azaaceny zawierające szkielet acenu w którym wymieniono część metinowych atomów węgla na atomy azotu. [9] Aceny należą do najprostszych pod względem budowy chemicznej półprzewodników

organicznych. Ze względu na zdolność do tworzenia uporządkowanych agregacji nadcząsteczkowych, w tym monokryształów, aceny oraz pochodne acenów należą do półprzewodników typu p charakteryzujących się najwyższymi zmierzonymi wartościami ruchliwości nośników ładunku (dziur elektronowych).[8] Aceny nie wykazują jednak przewodnictwa typu n (elektronowego). Wynika to ze zbyt wysoko położonego poziomu LUMO. Powoduje to dużą barierę wstrzykiwania elektronów z elektrody i nietrwałość anionorodników generowanych (czasowo) podczas przepływu prądu. Ponadto wyższe azaaceny jak np. pentaceni ulegają powolnemu utlenianiu degradacyjnemu w warunkach pracy tranzystora.

Wprowadzenie pirydynowych atomów azotu do struktury acenów radykalnie zmienia właściwości półprzewodnikowe. Azaaceny to znacznie trwalsze związki organiczne nie ulegające łatwo utlenieniu degradacyjnemu, charakteryzujące się wysokim powinowactwem elektronowym, co istotnie wpływa na właściwości półprzewodnikowe.[27] Bazując na szkielecie jednego acenu np. (pentacenu) w zależności od liczby wprowadzonych pirydynowych atomów azotu oraz ich rozmieszczenia można otrzymać półprzewodnik typu p, półprzewodnik ambipolarny, czyli wykazujący zarówno przewodnictwo typu n jak i p w zależności od polaryzacji, oraz półprzewodnik typu n.[28,29] W licznej grupie acenów i azaacenów oraz ich pochodnych można znaleźć szereg organicznych półprzewodników testowanych w organicznych tranzystorach polowych jak również szereg elektroluminoforów testowanych w organicznych diodach elektroluminescencyjnych.[8,9]

Od wielu lat poszukiwania nowych małącząsteczkowych półprzewodników organicznych należących do acenów i azaacenów opierały się na projektowaniu nowych cząsteczek, których otrzymanie wymagało wieloetapowych syntez z zastosowaniem zaawansowanych reagentów i kosztownych układów katalitycznych. Alternatywą dla takiej strategii syntezy jest wykorzystanie znanych związków niestosowanych wcześniej w syntezie organicznych półprzewodników, które poprzez odpowiednią funkcjonalizację zyskują właściwości półprzewodnikowe i/lub elektroluminescencyjne. Przykładowo, znane od lat barwniki, takie jak izoindygo [10,11] czy diketopirolopirol,[12] z powodzeniem wykorzystano do syntezy licznej grupy małącząsteczkowych i wielkocząsteczkowych półprzewodników organicznych.[13-15]

Celem prowadzonych przeze mnie badań było otrzymanie nowych elektroaktywnych nanomateriałów zarówno nieorganicznych jak i organicznych oraz hybrydowych (nanokryształów półprzewodników z elektroaktywnymi ligandami) o kontrolowanych

właściwościach elektronowych i luminescencyjnych. W ramach tak określonego celu prowadziłem badania w dwóch obszarach.

Pierwszy obszar dotyczył opracowania nowych metod otrzymywania koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników pozbawionych toksycznych pierwiastków, ze szczególnym uwzględnieniem trój- i czteroskładnikowych półprzewodników, w skład których nie wchodzi ind - jeden z najdroższych pierwiastków. Ze względu na liczną grupę półprzewodników trójskładnikowych i czteroskładnikowych, w tym półprzewodników stopowych, ważnym kierunkiem prowadzonych w tym zakresie badań było określenie wpływu składu mieszaniny reakcyjnej (prekursorów, ligandów, rozpuszczalnika) na skład, strukturę, kształt i rozmiar nanokryształów. Oprócz opracowania nowych metod syntezy nanokryształów przeprowadziłem pełną charakterystykę ligandów pierwotnych (pochodzących z mieszaniny reakcyjnej), co umożliwiło mi opracowanie metod wymiany ligandów pierwotnych w celu wprowadzenia ligandów o pożądanych właściwościach, w tym ligandów elektroaktywnych (w przypadku hybrydowych materiałów organiczno-nieorganicznych). Otrzymanie nowych materiałów termoelektrycznych i koniugatu nanokryształów z transferryną, zdolnego do selektywnego wykrywania komórek rakowych stanowi ilustrację zastosowań otrzymanych przeze mnie nanokryształów w inżynierii materiałowej i naukach biomedycznych.

Drugi obszar moich badań dotyczył otrzymywania nowych małowymiarowych półprzewodników organicznych o dużej wydajności foto- i elektroluminescencji. Do planowania syntezy tego typu materiałów zastosowałem, opracowaną przeze mnie od podstaw, oryginalną strategię polegającą na funkcjonalizacji znanych i praktycznie zapomnianych barwników kadziowych w celu ich przekształcenia w przetwarzalne z roztworu elektroluminoforesy z rodziny azaacenów. Badałem również ich samoorganizację w nanoskali poprzez wytwarzanie i obserwację przy pomocy skaningowej mikroskopii tunelowej (STM) monowarstw tych związków na takich podłożach jak grafit pirolityczny (HOPG) czy monokryształ złota. Ilustrację zastosowań tych nowych związków stanowi wytworzenie szeregu organicznych diod elektroluminescencyjnych typu gość/gospodarz.

Badania dotyczące wytwarzania i zastosowań nowych nieorganicznych, organicznych i hybrydowych (nieorganiczno-organicznych) nanomateriałów prowadziłem w ramach trzech projektów badawczych:

i) ukończonego projektu TEAM „*New solution processable organic and hybrid (organic/inorganic) functional materials for electronics, optoelectronics and spintronics*” (TEAM/2011-8/6, 2011-2015) realizowanego w grupie Prof. Adama Pronia na Politechnice Warszawskiej;

ii) nadal trwających projektów *NCN OPUS* kierowanych przez prof. Małgorzatę Zagórską („*Nowe półprzewodniki organiczne o kontrolowanych właściwościach luminescencyjnych, magnetycznych i elektrycznych dla elektroniki molekularnej i spintroniki*” nr 2015/17/B/ST5/00179, 2016-2019) oraz prof. Adama Pronia („*Trójskładnikowe i czteroskładnikowe nanokryształy półprzewodnikowe o małej przerwie energii wzbronionej: nowe metody syntezy, funkcjonalizacja powierzchni, nanokompozyty z półprzewodnikami organicznymi oraz zastosowania w konwersji energii*” nr 2015/17/B/ST4/03837, 2016-2019).

2.1 Koloidalne nanokryształy półprzewodników nieorganicznych

2.1.1 Koloidalne nanokryształy półprzewodników zawierających ind

Dwu-, trój i czteroskładnikowe nanokryształy półprzewodników zawierających ind stanowią ciekawą alternatywę dla nanokryształów zawierających toksyczne pierwiastki takie jak kadm, ołów czy rtęć. Wynika to przede wszystkim z ich interesujących właściwości optycznych, a szczególności dużych wartości wydajności kwantowych fotoluminescencji (PLQY), w całym zakresie światła widzialnego oraz bliskiej podczerwieni. Ta ostatnia cecha powoduje, że stanowią perspektywiczne materiały do zastosowań w bioobrazowaniu,[19,24] jako składniki fotodiod działających w podczerwieni, czy tandemowych ogniw fotowoltaicznych,[6,7,24] dla nanokryształów szerokiej grupy półprzewodników o małej przerwie energetycznej. Dwu i trójskładnikowe nanokryształy półprzewodnikowych związków stechiometrycznych o małej przerwie energii wzbronionych (InP , $E_g = 1,35 \text{ eV}$, CuInS_2 $E_g = 1,54 \text{ eV}$, CuInSe_2 $E_g = 1,04 \text{ eV}$, AgInS_2 $E_g = 1,87 \text{ eV}$) mogą być dodatkowo modyfikowane poprzez tworzenie nanokryształów stopowych ze związkami dwuskładnikowymi takimi jak ZnS czy ZnSe .[6,24] Należy również podkreślić, że w przypadku wieloskładnikowych nanokryształów stopowych dla osiągnięcia dużych wartości PLQY nie zawsze jest konieczne nanoszenie dodatkowej otoczki pasywacyjnej. Inną korzystną cechą wieloskładnikowych nanokryształów stopowych jest, jak już wspomniałem, możliwość precyzyjnego kształtowania ich widma emisyjnego nie tylko poprzez efekt uwięzienia kwantowego, ale również poprzez zmianę ich składu chemicznego.

W pracy „*Core and surface engineering in binary, ternary and quaternary semiconductor nanocrystals - A critical review*”,(H1) przeprowadziłem szczegółową analizę zależności pomiędzy strukturą rdzenia oraz rodzajem ligandów a właściwościami fizycznymi nanokryształów typu A(II)B(VI) , A(I)B(III)C(II)_2 oraz ich stopów. Cechą wyróżniającą tej

pracy przeglądowej jest również wyselekcjonowanie najlepszych metod preparatywnych nanokryształów danego typu, których szczegółowe opisy zamieszczone są na końcu artykułu.

2.1.1.1 Nanokryształy InP

Warunki otrzymywania nanokryształów fosforu indu są w dużym stopniu determinowane przez bardziej kowalencyjny, niż w innych omawianych w tej rozprawie przypadkach, charakter wiązań. Zastosowanie tlenu trioktylofosfiny (TOPO), czyli silnie koordynującego rozpuszczalnika radykalnie wydłuża czas reakcji do kilku dni, w porównaniu z reakcją prowadzoną w niekoordynującym 1-oktadecenie (ODE), która trwa tylko kilka godzin, przy zachowaniu jednakowej temperatury i zastosowaniu takich samych prekursorów indu i fosforu. Od momentu pojawienia się pierwszych prac w 1994 roku, dotyczących otrzymywania nanokryształów InP, prowadzone badania w tym zakresie dotyczyły uproszczenia układu reakcyjnego, przede wszystkim zastąpienia tris(trimetylosililo)fosfiny innymi tańszymi i trwalszymi prekursorami fosforu. **(H1)** Jednym z możliwych rozwiązań jest zastosowanie gazowego PH₃, który generowany jest w reakcji Ca₃P₂ [30] lub Zn₃P₂ [31] z kwasem solnym.

W pracy dotyczącej preparatyki nanokryształów InP badałem wpływ składu mieszaniny reakcyjnej na właściwości otrzymywanych nanokryształów. **(H2)** W szczególności porównywałem nanokryształy otrzymane znaną już metodą *tn.* w wyniku reakcji prekursora indu In(OAc)₃ z PH₃ generowanym w reakcji Zn₃P₂ z kwasem solnym, w obecności wyższego kwasu tłuszczowego jako ligandu zewnętrznego z nanokryształami otrzymywanymi przy zastosowaniu soli indu z wyższym kwasem tłuszczowym, jako prekursora indu i równocześnie źródła ligandów. Tą pierwszą metodą otrzymaliśmy sferyczne nanokryształy InP o średnicy ~3,0 nm i regularnej strukturze. Stosując drugą metodę otrzymaliśmy nanokryształy InP/In₂O₃ o budowie rdzeń/otoczka (core/shell) i podobnym rozmiarze ~3,5 nm. Nanokryształy otrzymane tymi dwiema metodami w znaczący sposób różniły się zdolnością do wymiany ligandów pierwotnych, mimo że ich postać chemiczna była taka sama, co stwierdziliśmy na podstawie badań ¹H NMR. Próba wprowadzenia ligandu elektrochemicznie aktywnego - 1,6-diaminoheksan do nanokryształów InP stabilizowanych anionami wyższych kwasów tłuszczowych, czyli otrzymanych metodą pierwszą, skończyła się niepowodzeniem. Natomiast w przypadku nanokryształów InP/In₂O₃ (otrzymanych metodą drugą) wymiana ligandów pierwotnych na 1,6-diaminoheksan zachodziła stosunkowo łatwo. **(H2)**

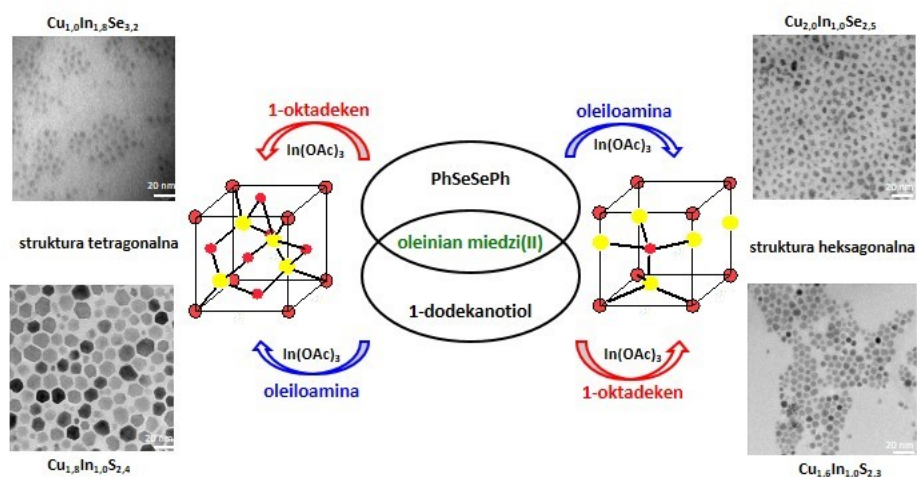
Zaproponowana przeze mnie modyfikacja metody otrzymywania nanokryształów InP, polegająca na zastosowaniu prekursora, będącego równocześnie źródłem ligandów pozwoliła więc na otrzymanie nanokryształów InP o zaaktywowanej powierzchni w wyniku powstania warstwy tlenku In₂O₃. W efekcie w kryształach InP/In₂O₃ możliwa jest swobodna wymiana ligandów. Jak stwierdzono wcześniej, wprowadzenie warstwy In₂O₃ zwiększa również wydajność luminescencji nanokryształów.[32] W przypadku nanokryształów InP/ZnS, charakteryzujących się 80% wydajnością kwantową luminescencji, stwierdzono obecność In₂O₃ jako międzywarstwy pomiędzy rdzeniem i otoczką.[33] Wprowadzony ligand, będący *de facto* trimerem aniliny, po przyłączeniu do powierzchni nanokryształów zachował swoją aktywność elektrochemiczną, podlegając dwustopniowej reakcji utleniania przy przemiataniu potencjału od -0,5 V do 1,0 V (wzgl. Ag/Ag⁺).**(H2)**

Podsumowując, mój oryginalny wkład w tę dziedzinę chemii fosforu indu polegał na opracowaniu prostej metody otrzymywania najmniejszych jak dotąd nanokryształów InP (~ 3 nm) i InP/In₂O₃ (~ 3,5 nm). Te ostatnie charakteryzują się powierzchnią ułatwiającą wymianę ligandów pierwotnych na ligandy funkcjonalne, w tym na ligandy elektrochemicznie aktywne.

2.1.1.2 Nanokryształy Cu-In-S i Cu-In-Se

Opracowane dotychczas metody syntezy nanokryształów półprzewodników dwuskładnikowych pozwalają na otrzymywanie nanocząstek o kontrolowanym kształcie i wielkości, a także charakteryzujących się małą dyspersją rozmiarów. Zmianę ich właściwości luminescencyjnych uzyskać można jedynie poprzez efekt uwięzienia kwantowego pod warunkiem dostatecznie dużego promienia Bohra ekscytonu.[20] W przypadku nanokryształów trójskładnikowych, które mogą być formalnie traktowane jako nanokryształy stopowe dwóch półprzewodników dwuskładnikowych o wspólnym anionie, możliwa jest również modyfikacja nie tylko ich właściwości luminescencyjnych,[34] ale również właściwości półprzewodnikowych takich jak przerwa energetyczna i typ przewodnictwa,[35] poprzez zmianę ich składu. Tę z kolei, uzyskać można poprzez właściwy dobór prekursorów. Ponadto, nanokryształy półprzewodników trójskładnikowych mogą istnieć w różnych odmianach polimorficznych. W przypadku Cu-In-S i Cu-In-Se oprócz termodynamicznie trwałej struktury tetragonalnej (chalkopiryty) można otrzymać nanokryształy o strukturze heksagonalnej (wurcytu) i regularnej (blendy cynkowej), czyli strukturach metastabilnych dla półprzewodników makrokryształicznych o tym samym składzie. Typ struktury istotnie wpływa na właściwości półprzewodnikowe, przerwę energetyczną i typ przewodnictwa.[24]

Zajmując się otrzymywaniem nanokryształów trójskładnikowych półprzewodników nieorganicznych zainteresowałem się metodą syntezy nanokryształów Cu-In-Se o strukturze wurcytu, polegającą na wprowadzeniu prekursora indu do mieszaniny zawierającej prekursory miedzi i selenu.[36] Przeprowadziliśmy szereg modyfikacji tej wybranej metody oraz przystosowaliśmy ją do otrzymania nanokryształów Cu-In-S. We wszystkich przeprowadzonych reakcjach jako prekursora miedzi i indu zastosowaliśmy oleinian miedzi(II) i octan indu(III), dla nanokryształów Cu-In-Se jako prekursora selenu stosowaliśmy diselenek difenyłu natomiast dla nanokryształów Cu-In-S jako prekursor siarki wykorzystaliśmy 1-dodekanotiol (DDT). Dla powyższych układów reakcyjnych uzyskaliśmy różnicowanie struktury i wielkości nanokryształów, w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika: oleiloaminy (OLA) lub 1-oktadeken (ODE). Zachowując takie same warunki prowadzenia reakcji oraz stosując OLA jako rozpuszczalnik otrzymaliśmy nanokryształy Cu-In-Se o strukturze heksagonalnej, natomiast prowadząc reakcje w ODE otrzymaliśmy nanokryształy o strukturze tetragonalnej. W przypadku Cu-In-S, nanokryształy o strukturze tetragonalnej powstawały w reakcji prowadzonej w OLA, natomiast nanokryształy o strukturze heksagonalnej przy wykorzystaniu ODE jako rozpuszczalnika. Opisane tu wyniki badań w prosty sposób obrazuje **Rysunek 1.(H3)**



Rysunek 1. Wpływ rozpuszczalnika (OLA lub ODE) na typ struktury (tetragonalna lub heksagonalna) otrzymywanych nanokryształów Cu-In-Se i Cu-In-S.(H3)

Wychodząc z stechiometrycznej mieszaniny prekursorów Cu:In:Se(S) = 1:1:2 otrzymaliśmy nanokryształy Cu-In-Se (lub Cu-In-S) o składzie niestechiometrycznym, zależnym od struktury. Dla struktury heksagonalnej, nanokryształy charakteryzowały się

zwiększoną zawartością miedzi $C_{2,0}In_{1,0}Se_{2,5}$ ($2Cu_2Se-In_2Se_3$). Prawdopodobny mechanizm wzrostu takich nanokryształów można pokrótce opisać w następujący sposób. OLA redukuje jony miedzi(II) do jonów miedzi(I), jednocześnie obniżając temperaturę rozkładu diselenku difenyłu, co sprzyja powstawaniu zarodków Cu_2Se o strukturze heksagonalnej. Po dodaniu prekursora indu, następuje wymiana kationów miedzi na kationy indu i powstanie nanokryształów o strukturze heksagonalnej o zwiększonej zawartości miedzi. W przypadku zastosowania ODE jako rozpuszczalnika otrzymane nanokryształy o strukturze tetragonalnej charakteryzowały się zwiększoną zawartością indu, $Cu_{1,0}In_{1,8}Se_{3,2}$ ($Cu_2Se-1,8In_2Se_3$). W tym przypadku zastąpienie OLA typowo niekoordynującym rozpuszczalnikiem ODE radykalnie zmienia warunki prowadzenia reakcji, przede wszystkim ODE nie działa jako reduktor, a ponadto wzrasta stabilność prekursora selenu. W mieszaninie oleinianu miedzi(II) i diselenku difenyłu nie powstają zarodki Cu_2Se . Po wprowadzeniu do mieszaniny prekursora indu następuje zarodkowanie In_2Se_3 o strukturze tetragonalnej. Następnie w wyniku wymiany jonów indu na jony miedzi powstają nanokryształy o zwiększonej zawartości indu. **(H3)** Zastąpienie prekursora selenu, prekursorem siarki, 1-dodekanotiolem przy zastosowaniu OLA lub ODE jako rozpuszczalników pozwoliło na otrzymanie nanokryształów o strukturze tetragonalnej ($Cu_{1,8}In_{1,0}S_{2,4}$) lub heksagonalnej ($Cu_{1,6}In_{1,0}S_{2,3}$), w obu przypadkach o zwiększonej zawartości miedzi. Niezależnie od zastosowanego rozpuszczalnika w pierwszym etapie reakcji w mieszaninie oleinianu miedzi(II) i 1-dodekanotiole następuje redukcja jonów miedzi(II) do miedzi(I) i utworzenie kompleksu Cu-DDT. Natomiast różnicowanie struktury wynika z różnic w szybkości zarodkowania i wzrostu nanokryształów. Dla OLA, koordynacja jonów metali przez cząsteczki rozpuszczalnika spowalnia zarodkowanie i wzrost nanokryształów, co sprzyja powstawaniu termodynamicznie trwałej struktury tetragonalnej. Natomiast dla niekoordynującego rozpuszczalnika ODE zwiększenie szybkości zarodkowania i wzrostu nanokryształów prowadzi do struktury heksagonalnej. **(H3)**

Podsumowując, mój oryginalny wkład badawczy, dotyczący preparatyki nanokryształów trójskładnikowych półprzewodników Cu-In-S i Cu-In-Se, polega na opracowaniu ogólnej metody syntezy pozwalającej nie tylko na otrzymywanie nanokryształów o różnorodnym kształcie i składzie, ale również na kontrolę ich struktury krystalicznej poprzez prostą zmianę rozpuszczalnika, w którym prowadzona jest reakcja. Ponadto otrzymane nanokryształy charakteryzują się strukturą krystaliczną, która w przypadku makromateriałów jest metastabilna.

2.1.1.3 Nanokryształy stopowe Cu-In-Zn-S

Koloidalne nanokryształy półprzewodnikowe charakteryzują się unikalnymi właściwościami luminescencyjnymi, które można w prosty sposób modyfikować na etapie otrzymywania nanomateriału. Po pierwsze, jak już wspomniano, w przypadku nanokryształów półprzewodników o małej przerwie energetycznej i relatywnie dużym promieniu Bohra ekscytonu (CdSe, $E_g = 1,76 \text{ eV}$, $r = 4,8 \text{ nm}$) zmieniając rozmiar nanokryształów można zmieniać przerwę energetyczną. Wykorzystuje się tu zjawisko uwięzienia kwantowego, a tym samym wpływa na barwę luminescencji.[20] Po drugie można otrzymywać nanokryształy o budowie rdzeń/otoczka CdSe/ZnSe, dla których nałożenie dodatkowej warstwy półprzewodnika redukuje defekty powierzchniowe, co prowadzi do zwiększenia wydajności kwantowej luminescencji.[37,38] Po trzecie dla półprzewodników charakteryzujących się dobrym dopasowaniem strukturalnym możliwe jest otrzymanie nanokryształów stopowych $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$, dla których zmieniając skład możemy zmieniać przerwę energetyczną i barwę luminescencji.[39]

Obecnie znane metody otrzymywania nanokryształów dwuskładnikowych (InP) i trójskładnikowych półprzewodników (CuInS_2 , CuInSe_2), pozwalają na otrzymywanie nanomateriałów charakteryzujących się niską, często nieprzekraczającą 1%, wydajnością kwantową luminescencji. Opracowano jednak wiele metod pozwalających na zwiększenie wydajności luminescencji nanokryształów tej grupy półprzewodników w wyniku różnych operacji *post-preparatywnych*.(H1)

Dla nanokryształów CuInS_2 o stechiometrycznym składzie Cu:In:S = 1:1:2 wydajność kwantowa luminescencji nie przekracza kilku procent, natomiast możliwe jest jej zwiększenie do poziomu 80%. Szczególnie efektywne są tu metody wykorzystujące CuInS_2 ($E_g = 1,53 \text{ eV}$) w połączeniu z ZnS ($E_g = 3,7 \text{ eV}$). Można je podzielić na dwie grupy. Pierwsza grupa metod polega na zachowaniu stechiometrii CuInS_2 i naniesieniu na rdzeń trójskładnikowy otoczki ZnS. Kolor luminescencji nanokryształów $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ (rdzeń otoczka) zależy od rozmiaru rdzenia.[40] W modyfikacji tej metody nanokryształy rdzeń/otoczka są dodatkowo wygrzewane, co powoduje migrację jonów i utworzenie warstw stopowych przy granicy faz rdzeń/otoczka. W przypadku granicznym następuje utworzenie nanokryształu stopowego o jednorodnym składzie $(\text{CuInS}_2)_x(\text{ZnS})_{1-x}$, a kolor świecenia zależy od wartości x.[41]

Inna strategia polega na wykorzystaniu niestechiometrycznych trójskładnikowych nanokryształów Cu-In-S. Zwiększenie wydajności kwantowej luminescencji można uzyskać w tym przypadku poprzez wprowadzenie stanów donorowych, defektów polegających na

zastąpieniu jonów miedzi jonami indu oraz wakancji siarki, a także stanów akceptorowych wakancji miedzi.[34,42] Takie podejście praktycznie sprowadza się do zmniejszenia zawartości miedzi w trójskładnikowych nanokryształach Cu-In-S i naniesienia otoczki ZnS w celu otrzymania nanokryształów o budowie rdzeń/otoczka (Cu-In-S/ZnS). Inną, bardzo efektywną, jeśli chodzi o wydajność kwantową fotoluminescencji, strategią jest otrzymywanie stopowych nanokryształów czteroskładnikowych Cu-In-Zn-S.(H1)

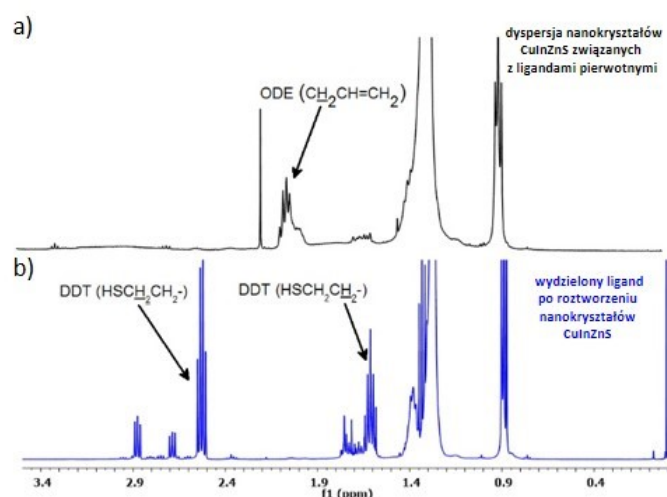
Większość badań dotyczących powyżej omówionych nanokryształów ma charakter fenomenologiczny i dotyczy optymalizacji metod preparatywnych, a prace poświęcone identyfikacji ligandów pierwotnych czy mechanizmom wymiany ligandów są bardzo rzadkie, mimo że zrozumienie tych procesów jest kluczowe dla rozwoju tej dziedziny chemii. W trakcie prowadzonych badań zainteresowałem się stopowymi, niestechiometrycznymi nanokryształami Cu-In-Zn-S, dla których możliwa jest kontrola zawartości poszczególnych pierwiastków w szerokim zakresie, nie tylko poprzez stosunek składników stopu CuInS_2 i ZnS. Inspirując się wcześniejszymi publikacjami [43] opracowałem nową jednoetapową metodę otrzymywania nanokryształów Cu-In-Zn-S, polegającą na wykorzystaniu mieszaniny prostych ogólnodostępnych prekursorów. Do mieszaniny oleinianu miedzi(II), chlorku indu(III), stearynianu cynku, 1-dodekanotolu w ODE jako rozpuszczalniku wprowadzaliśmy siarkę roztworzoną w OLA. Zmieniając stężenia poszczególnych prekursorów metali otrzymaliśmy serię nanokryształów Cu-In-Zn-S o różnym składzie. Szeroki zakres składów jest w tym przypadku możliwy ze względu na bardzo dobre dopasowanie sieci krystalicznych CuInS_2 i ZnS. Otrzymane nanokrystały, niezależnie od składu, charakteryzowały się bardzo zbliżoną średnicą od 2 do 3 nm.(H4) Do dalszych badań wybraliśmy próbkę nanokryształów Cu-In-Zn-S o składzie Cu:In:Zn = 1:15:24 (określonym na podstawie analizy EDS) otrzymaną z mieszaniny prekursorów o stosunku molowym Cu:In:Zn = 1:38:56. W widmie emisji tych nanokryształów obserwujemy szeroki pik o maksimum przy około 512 nm i przesunięciu Stokesa 150 nm. Duża szerokość połówkowa piku i duże przesunięcie Stokesa świadczą o obecności defektów donorowych i akceptorowych, prowadzących do zwiększenia wydajności kwantowej.

W drugim etapie badań przeprowadziliśmy dokładną analizę powierzchni wybranych nanokryształów Cu-In-Zn-S stosując spektroskopię XPS i spektroskopię NMR.(H4, H5) Przede wszystkim zaobserwowaliśmy różnice pomiędzy składem określonym na podstawie analizy EDS i XPS. Zakładając, że analiza EDS określa całkowity skład, natomiast analiza XPS pozwala w przybliżeniu określić skład powierzchni, badana próbka nanokryształów Cu-In-Zn-S charakteryzowała się zwiększoną całkowitą zawartością cynku In:Zn = 1,0:1,6, a równocześnie

zwiększoną zawartością indu na powierzchni In:Zn = 1,7:1,0. Zwiększona zawartość indu na powierzchni może być uważana za dowód na otrzymanie typowo stopowych nanokryształów Cu-In-Zn-S, gdyż wyklucza powstanie nanokryształów o budowie rdzeń/otoczka Cu-In-Zn-S/ZnS, dla których powinno się obserwować zwiększoną zawartość cynku na powierzchni. Na podstawie zarejestrowanych widm HR XPS tych nanokryształów nie stwierdzono obecności jonów miedzi na ich powierzchni, natomiast potwierdzono obecność jonów In^{3+} (444,9 eV) i Zn^{2+} (1021,9 eV).[34,44] Rozkład widma HR XPS S2p wykazał obecność dubletu przy 161,8 i 163,0 eV pochodzącego od sprzężenia spin-orbital charakterystycznego dla siarki (S^{2-}) związanej w sieci krystalicznej.[45]

Do badań EDS i XPS stosuje się próbki nanokryształów w postaci stałej, natomiast widma ^1H NMR zarejestrowaliśmy dla dyspersji nanokryształów w CDCl_3 . W widmie ^1H NMR obserwujemy przede wszystkim dwa multiplety przy 5,90 i 4,90 ppm, odpowiadające protonom winylowym oraz multiplet przy 1,98-2,06 ppm odpowiadający grupie metylenowej znajdującej się w bezpośrednim sąsiedztwie podwójnego wiązania, co dowodzi występowania terminalnego alkenu. Ze względu na obecność szeregu nakładających się multipletów i widma wyższego rzędu w obszarze alifatycznym, można podejrzewać że występujący alken należy do długołańcuchowych terminalnych alkenów. Na podstawie porównania otrzymanego widma ^1H NMR z widmem wzorca, zarejestrowanym w tym samym rozpuszczalniku można z dużym prawdopodobieństwem założyć, że poszukiwanym alkenem jest 1-oktadeken, który stosowano jako rozpuszczalnik. Dyspersje otrzymanych nanokryształów w typowych organicznych rozpuszczalnikach charakteryzują się dobrą stabilnością. W takim przypadku 1-oktadeken, typowy niekoordynujący rozpuszczalnik nie może być rozpatrywany jako ligand stabilizujący. Fakt, że rejestrowane dla 1-oktadekenu linie widmowe są wąskie wskazuje, że nie może on być silnie związany z powierzchnią nanokryształów, w przeciwnym bowiem wypadku niemożliwa byłaby eliminacja bezpośrednich oddziaływań dipolowych i anizotropii przesunięcia chemicznego, które są źródłem poszerzenia linii widmowych. 1-oktadeken powinien więc być rozpatrywany jako cząsteczka towarzysząca ligandom, ale nie znajdująca się w bliskiej sferze koordynacyjnej w stosunku do powierzchni nanokryształu. Konieczne więc było rozszerzenie badań, mające na celu identyfikację rzeczywistych ligandów pierwotnych.(H5) W tym celu opracowałem metodę polegającą na roztworzeniu nieorganicznego rdzenia w kwasie solnym i analizie wydzielonej organicznej pozostałości. **Rysunek 2** przedstawia zestawienie obszarów alifatycznych widm ^1H NMR zarejestrowanych dla dyspersji nanokryształów Cu-In-Zn-S oraz organicznej pozostałości po roztworzeniu nanokryształów, w obu przypadkach stosowano CDCl_3 jako rozpuszczalnik. Dla dyspersji nanokryształów Cu-In-Zn-S w tym zakresie widma

można zidentyfikować jedynie multiplet odpowiadający grupie metylenowej znajdującej się w bezpośrednim sąsiedztwie podwójnego wiązania. Natomiast w widmie zarejestrowanym dla organicznej pozostałości po rozтворzeniu nanokryształów Cu-In-Zn-S w kwasie wyraźnie obserwujemy dwa multiplety przy 2,52 i 1,16 ppm, które odpowiadają protonom grup metylenowych odpowiednio $\text{HSCH}_2\text{CH}_2-$ i $\text{HSCH}_2\text{CH}_2-$, struktury 1-dodekanotiolu. Identyfikacja tego ligandu była więc możliwa dopiero po rozтворzeniu nieorganicznej części nanokryształów. **(H5)** W wyniku silnego związania tiolu z powierzchnią nanokryształów zmieniają się czasy relaksacji protonów znajdujących się w bezpośrednim sąsiedztwie grupy funkcyjnej, co prowadzi do utraty multipletowości, poszerzenia sygnału i w konsekwencji jego zaniku.

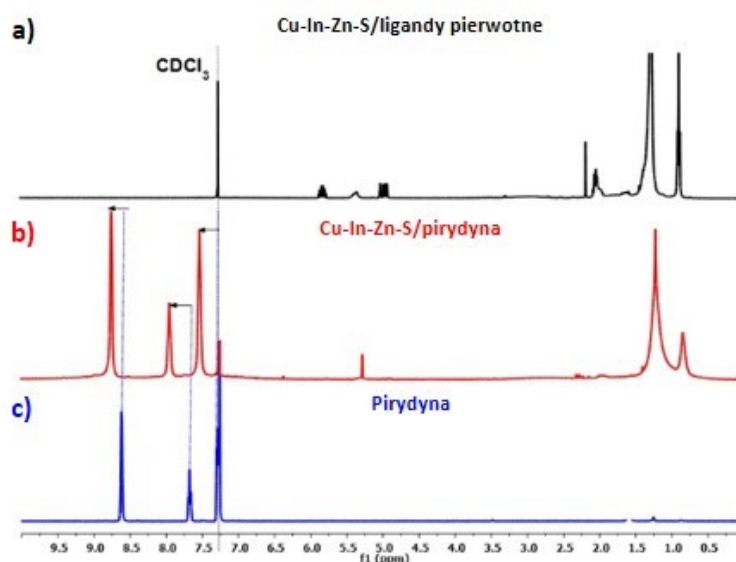


Rysunek 2. Obszary alifatyczne widm ^1H NMR zarejestrowanych (w CDCl_3) dla dyspersji nanokryształów Cu-In-Zn-S zawierających ligandy pierwotne (a) i organicznej pozostałości wydzielonej po rozтворzeniu nieorganicznej części nanokryształów (b). **(H5)**

Dokładna identyfikacja ligandów pierwotnych jest konieczna dla precyzyjnej charakterystyki powierzchni nanokryształów oraz dla właściwego zaplanowania metody wymiany ligandów pierwotnych. Dla ligandów pierwotnych, słabo związanych z powierzchnią, stosuje się prostą metodę wymiany polegającą na dodaniu nadmiaru nowego ligandu do dyspersji nanokryształów. Procedurę tę powtarzać można kilkakrotnie. Wymiana ligandów w tym przypadku polega na wypieraniu ligandu pierwotnego przez pożądany ligand, który silniej wiąże się z powierzchnią nanokryształów. Dla silnie wiążących się z powierzchnią nanokryształów ligandów pierwotnych takich jak tiole należy zastosować inne metody. Opierając się na wcześniejszych pracach dotyczących wymiany ligandów pierwotnych w

nanokryształach CdSe [46] opracowałem dwuetapową metodę wymiany ligandów dla nanokryształów Cu-In-Zn-S. Testowana metoda polegała na zastosowaniu pirydyny jako labilnego ligandu. Tak więc, w pierwszym etapie ligandy pierwotne wymienia się na pirydynę, w drugim etapie pirydynę wymienia się na właściwy ligand. **(H4)** Przeprowadziliśmy również szczegółową analizę procesu wymiany ligandów pierwotnych na pirydynę stosując spektroskopię NMR. **Rysunek 3** przedstawia zestawienie widm ^1H NMR zarejestrowanych dla dyspersji nanokryształów przed i po wymianie na pirydynę oraz widmo czystej pirydyny. We wszystkich przypadkach rozpuszczalnikiem był CDCl_3 . W widmie ^1H NMR, zarejestrowanym dla dyspersji nanokryształów Cu-In-Zn-S po wymianie ligandów pierwotnych, w obszarze aromatycznym obserwujemy wyraźne przesunięcie wszystkich pików pochodzących od pirydyny. Obserwowany efekt odsłaniania protonów spowodowany jest zmniejszeniem gęstości elektronowej w wyniku związania pirydyny z powierzchnią nanokryształów. Ligandy pirydynowe, pomimo związania z powierzchnią nanokryształu, ulegać muszą szybkiej w NMR-owskiej skali czasowej rotacji i reorientacji (prawdopodobnie w wyniku reorientacji całego nanokryształu), skoro linie widmowe pirydyny związanej z nanokryształem podlegają jedynie nieznacznemu poszerzeniu.

Należy również zaznaczyć że wymiana ligandów pierwotnych na pirydynę w nanokryształach Cu-In-Zn-S powodowała wygaszenie luminescencji. **(H4)**



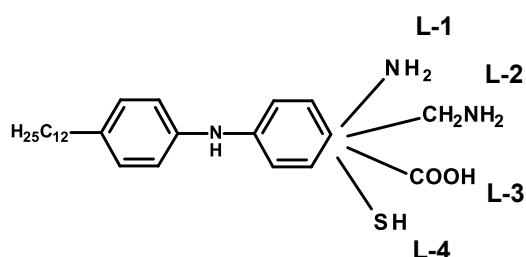
Rysunek 3. Widma ^1H NMR zarejestrowane (w CDCl_3) dla dyspersji nanokryształów Cu-In-Zn-S zawierających ligandy pierwotne (a), po wymianie ligandów pierwotnych na pirydynę (b) oraz pirydyny (c). **(H4)**

Drugi etap wymiany przetestowaliśmy stosując dwa często stosowane ligandy: i) *n*-butyloaminę stosowaną często jako aktywujący powierzchnię krótkołańcuchowy ligand oraz ii) kwas 11-merkaptoundekanowy, pozwalający na przeniesienie nanokryształów do fazy wodnej. Wymianę pirydyny na te ligandy potwierdziliśmy rejestrując widma ^1H NMR. W przypadku kwasu 11-merkaptoundekanowego przeprowadzona analiza pozwoliła określić sposób związania ligandu z powierzchnią nanokryształu. W widmie ^1H NMR zarejestrowanym dla dyspersji nanokryształów Cu-In-Zn-S (w D_2O) obserwujemy przesunięcie tripletu (2,49 ppm), pochodzącego od grupy metylenowej HSCH_2 - w porównaniu do niezwiązanego ligandu (2,34 ppm), spowodowane związaniem tiolu z powierzchnią i zwiększeniem gęstości elektronowej w sąsiedztwie rozpatrywanych protonów. **(H4)**

Kontynuując prace dotyczące wymiany ligandów postanowiłem zastosować proces wymiany ligandów do otrzymywania nanomateriałów hybrydowych, zawierających ligandy aktywne elektrochemicznie. **(H5)** Ligandy pierwotne, składające się np. z długich łańcuchów alifatycznych i grup karboksylowych, są elektrochemicznie nieaktywne. W woltamogramach nanokryształów stabilizowanych tymi ligandami obserwuje się jedynie piki związane z nieodwracalnym utlenianiem lub redukcją nieorganicznego rdzenia. **[16]** Z kolei, oligoaminy aromatyczne, w tym diaminy jak np. *N*-fenylo-*p*-fenylenodiamina, w elektrolitach aprotycznych ulegają jednoelektronowemu, dwustopniowemu, odwracalnemu utlenianiu do kationorodnika i bezspinoowego dikationu. **[47]** Co więcej, proces utleniania rozpoczyna się przy znacznie niższych potencjałach, niż proces utleniania rdzenia nieorganicznego. Przyłączenie do nieorganicznego rdzenia ligandów elektrochemicznie aktywnych jest ważne z dwóch co najmniej powodów: i) ułatwia przenoszenie nośników ładunku pomiędzy pojedynczymi nanokryształami, co w przypadku ligandów pierwotnych jest trudne, ze względu na fakt, że tworzą one izolującą otoczkę wokół nieorganicznego rdzenia; ii) pozwala na stosunkowo łatwe otrzymywanie materiałów elektrochromowych, w tym fluoroelektrochromowych. Obydwie te cechy są bardzo ważne w aspekcie zastosowania nanokryształów w urządzenia elektronicznych i elektrochemicznych.

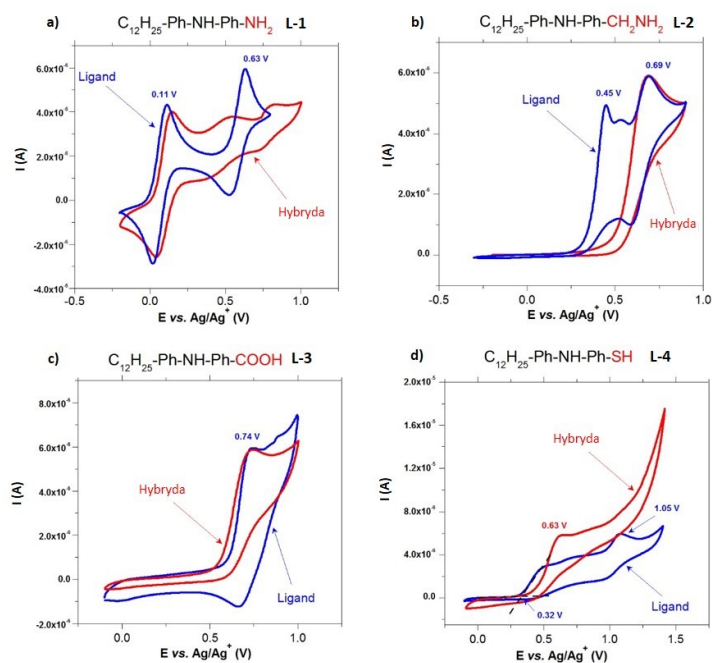
Określenie wpływu postaci chemicznej grupy wiążącej się z powierzchnią nanokryształu na właściwości redoksove nanomateriałów hybrydowych składających się z nieorganicznego rdzenia i elektrochemicznie aktywnych ligandów ma więc kluczowe znaczenie. **(H5)** W tym celu zsyntezowaliśmy cztery modelowe ligandy, zawierające jednakowy segment difenyloaminowy z podstawnikiem alkilowym, zapewniającym rozpuszczalność związku, połączony z czterema różnymi grupami funkcyjnymi, $-\text{C}_{\text{Ar}}-\text{NH}_2$ (**L-1**), $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ (**L-2**), $-\text{COOH}$ (**L-3**), $-\text{SH}$ (**L-4**) (**Schemat 1**). We wszystkich przypadkach

przeprowadziliśmy wymianę ligandów pierwotnych nanokryształów Cu-In-Zn-S najpierw na pirydynę, a w drugim etapie na ligandy **L1-L4** opisane powyżej.



Schemat 1. Struktury modelowych ligandów, stosowanych do badań wpływu typu grupy funkcyjnej na właściwości redoksove nanomateriałów hybrydowych rdzeń Cu-In-Zn-S elektroaktywny ligand.(H5)

Obecność w ligandach elektrochemicznie aktywnego fragmentu difenylaminy pozwoliło na przeprowadzenie badań metodą chronowoltamperometrii, polegających na porównaniu woltamogramów cyklicznych wolnych ligandów (**L1-L4**) i materiałów hybrydowych zawierających rdzeń Cu-In-Zn-S i ligandy **L1-L4** (Rysunek 4).



Rysunek 4. Zestawienie krzywych woltamperometrycznych zarejestrowanych dla roztworów otrzymanych ligandów **L-(1-4)** i dyspersji układów hybrydowych Cu-In-Zn-S/**L-(1-4)**. (elektrolit: 0,1 M $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, elektroda odniesienia: Ag/0,1 M AgNO_3 w acetonitrylu, $v = 50 \text{ mV/s}$).(H5)

W zależności od typu grupy funkcyjnej zaobserwowaliśmy wyraźne różnice pomiędzy krzywymi voltamperometrycznymi zarejestrowanymi dla niezwiązanych ligandów i układów hybrydowych. Dla ligandu **L-1** gdzie grupa aminowa sprzężona jest z rdzeniem $-C_{Ar}-NH_2$ dla wolnego ligandu obserwujemy dwa odwracalne piki przy 0,11 i 0,63 V, odpowiadające utlenianiu odpowiednio pierwszorzędowej i drugorzędowej grupy aminowej. W układzie hybrydowym obserwujemy niewielkie przesunięcie pierwszego pików w kierunku wyższych potencjałów, przy zachowaniu odwracalności procesu. W przypadku znacznie bardziej zasadowego ligandu - **L-2**, pik przy 0,45 V, odpowiadający nieodwracalnemu utlenieniu grupy $-CH_2NH_2$ w wolnym ligandzie, dla układu hybrydowego nie występuje. Zanik pików utlenienia jednoznacznie wskazuje na silne związanie pierwszorzędowej grupy aminowej ligandu **L-2** z powierzchnią nanokryształów Cu-In-Zn-S. Dowód na podobne silne związanie uzyskaliśmy również dla ligandu **L-4** zawierającego grupę $-SH$. W tym przypadku dla wolnego ligandu obserwujemy utlenianie grupy funkcyjnej prowadzące do dimeryzacji ligandu poprzez utworzenie wiązania S-S. Dla układu hybrydowego gdzie grupa $-SH$ silnie wiąże się z powierzchnią nanokryształów proces dimeryzacji utleniającej nie występuje.

Dodatkowo przeprowadziliśmy analizę widm 1H NMR, otrzymanych dla pozostałości organicznej, odzyskanej po rozтворzeniu nieorganicznych rdzeni Cu-In-Zn-S w omawianych powyżej materiałach hybrydowych. Dla porównania zarejestrowaliśmy również widma wolnych ligandów. **(H5)** Dla wszystkich badanych układów operacja rozтворzenia rdzeni nieorganicznych nanokryształów pozwoliła odzyskać i zidentyfikować zastosowane ligandy **L1-L4**, co dowodzi że w trakcie wymiany ligandy nie uległy żadnym przemianom zmieniającym ich postać chemiczną. Dodatkowo w przypadku ligandu **L-2** uzyskaliśmy dodatkowy dowód na silne związanie tego ligandu z powierzchnią nanokryształów, rejestrując widmo nie dla odzyskanej części organicznej materiału, ale dla dyspersji Cu-In-Zn-S/**L-2**. W widmie tym nie obserwowaliśmy charakterystycznego singletu przy 3,8 ppm, (wyraźnie widocznego w widmie wolnego ligandu **L-2**), który odpowiada grupie metylenowej (CH_2NH_2) znajdującej się w bezpośrednim sąsiedztwie grupy aminowej. W przypadku pozostałych widm zarejestrowanych dla dyspersji układów hybrydowych obserwowaliśmy charakterystyczne poszerzenia sygnałów. **(H5)** W wyniku silnego związania grupy funkcyjnej z powierzchnią nanokryształów, dla protonów znajdujących się w jej bezpośrednim sąsiedztwie skróceniu ulega czas relaksacji T_2 (spin-spin), co powoduje znaczne zwiększenie szerokości linii rezonansowej, w skrajnych przypadkach prowadzące do zaniku pików. [48]

Podsumowując, mój oryginalny wkład badawczy w dziedzinie czteroskładnikowych nanokryształów Cu-In-Zn-S dotyczy, w głównej mierze, identyfikacji ligandów pierwotnych i badania mechanizmu ich wymiany na ligandy funkcjonalne, przy zastosowaniu metod komplementarnych takich jak EDS, XPS i NMR. Prace dotyczące tej grupy nanokryształów mają zazwyczaj charakter użytkowy i koncentrują się na optymalizacji procedury preparatywnej. Z tego punktu widzenia moje badania były pionierskie, co szybko zostało docenione w literaturze przedmiotu. Pozwolę sobie zacytować tutaj fragment artykułu przeglądowego Isabel Pastoriza-Santos i Jorge Perez-Juste'a oraz ich współpracowników opublikowanego w *CrystEngComm*, 2015, 17, 3727-3762 [49]: *“Regarding the surface chemistry of such quaternary nanomaterials, Gabka et al. illustrated in a very recent study the utility of XPS and NMR techniques to monitor ligand exchange processes. The investigation of these phenomena is interesting not only from the basic research point of view but also for practical reasons.”*

Ponadto szczegółowa identyfikacja ligandów pierwotnych i badania procesu ich wymiany pozwoliły mi na otrzymanie nanomateriałów hybrydowych składających się z rdzenia Cu-In-Zn-S oraz elektrochemicznie aktywnych ligandów aminowych, a także na wyjaśnienie różnic w odpowiedzi elektrochemicznej ligandów wiążących się z powierzchnią nanokryształu różnymi grupami funkcyjnymi.

2.1.1.4 Nanokryształy stopowe Ag-In-Zn-S

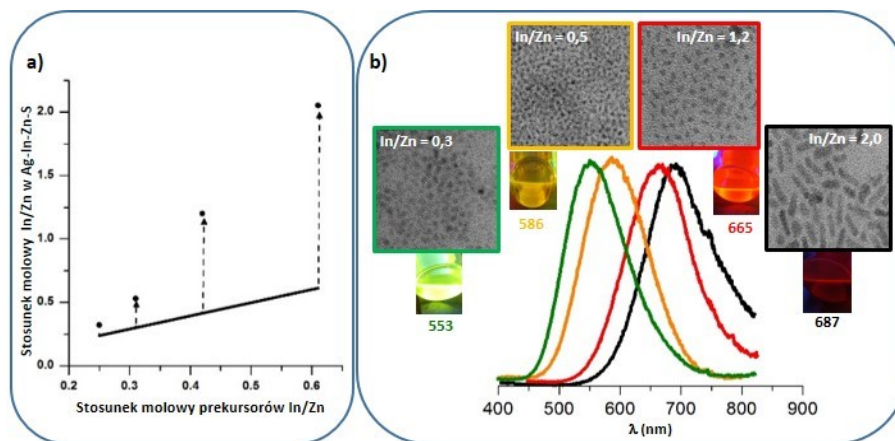
W grupie półprzewodników trójskładnikowych oprócz CuInS₂ podobnymi właściwościami luminescencyjnymi charakteryzują się nanokryształy AgInS₂ ($E_g = 1,87 \text{ eV}$) i nanokryształy ich połączeń z ZnS ($E_g = 3,7 \text{ eV}$) w układach rdzeń/otoczka i w układach stopowych. Ze względu na podobieństwa w zależnościach właściwości luminescencyjnych od składu [50] nanokryształy stopowe AgInS₂-ZnS traktowane są często jako układy bardzo zbliżone do stopowych układów CuInS₂-ZnS. Jednak analizując liczne publikacje dotyczące nanokryształów AgInS₂-ZnS i CuInS₂-ZnS można znaleźć wiele istotnych różnic dotyczących metod otrzymywania, struktury oraz właściwości. Po pierwsze, większość znanych metod syntezy nanokryształów AgInS₂-ZnS opiera się na termicznym rozkładzie wcześniej otrzymanego jednego złożonego prekursora zawierającego wszystkie niezbędne pierwiastki $(\text{AgIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$. [51] Stanowi to istotne ograniczenie, gdyż skład nanokryształów stopowych jest determinowany stechiometrią prekursora. W tym kontekście metody, w których stosuje się mieszaninę prostych jednoskładnikowych prekursorów wydają

się bardziej uniwersalne. Druga istotna różnica wynika z dopasowania struktur półprzewodników. Obecnie znane są metody otrzymywania nanokryształów AgInS_2 o strukturze ortorombowej, tetragonalnej i regularnej.[52] Dla nanokryształów stopowych AgInS_2 -ZnS o dużej zawartości srebra i indu różnice w dopasowaniu struktury ortorombowej lub tetragonalnej AgInS_2 a strukturą regularną ZnS powodują różnicowanie kształtu. W rezultacie otrzymuje się nanokryształy o podłużnych kształtach.[53] Ponadto skład stopu AgInS_2 -ZnS wpływa na właściwości luminescencyjne. Znacznie większe wydajności kwantowej luminescencji uzyskuje się dla nanokryształów o zwiększonej zawartości AgInS_2 .[54]

Poszerzając alternatywną grupę metod wykorzystującą mieszaninę prostych prekursorów, opracowałem metodę syntezy nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S polegającą na wstrzyknięciu roztworzonej siarki w OLA do mieszaniny, azotanu(V) srebra, chlorku indu(III), stearynianu cynku, DDT w ODE jako rozpuszczalniku.(H6) Opracowana metoda pozwoliła na otrzymanie nanokryształów o zmiennej zawartości wszystkich pierwiastków, nie tylko składników stopu (AgInS_2 i ZnS). Stosując zaproponowany skład mieszaniny reakcyjnej oraz zmieniając stosunek molowy prekursorów metali, ilość dodawanego DDT i ilość roztworzonej siarki otrzymaliśmy serię nanokryształów o zmiennym składzie i różnych widmach fotoluminescencyjnych.(H6, H7)

Porównując skład mieszaniny reakcyjnej i skład otrzymywanych nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S obserwujemy wyraźną różnicę w reaktywności prekursora indu i cynku. W warunkach prowadzonych reakcji prekursor indu wykazuje znacznie wyższą reaktywność niż prekursor cynku. Tak więc, wychodząc z mieszaniny o stosunku molowym $\text{In/Zn} = 0,60$ otrzymujemy nanokryształy o składzie $\text{In/Zn} = 2,00$. Dopiero stosując znaczący nadmiar prekursora cynku ($\text{In/Zn} = 0,23$) uzyskujemy nanokryształy o zbliżonym składzie ($\text{In/Zn} = 0,32$) (Rysunek 5). Obserwowane różnice w reaktywności prekursorów wynikają z przemian zachodzących w mieszaninie. Jony srebra i indu tworzą kompleks z DDT o charakterze polimerowym, który rozkłada się prowadząc do zarodków nanokryształów AgInS_2 . Etap wzrostu nanokryształów związany jest z wymianą jonów indu na jony cynku. Wzrost stężenia prekursora cynku ogranicza tworzenie się kompleksu i zwiększa stopień wymiany jonów. Potwierdzają to również obserwacje zmiany kształtu i rozmiaru nanokryształów. Dla stopów o zwiększonej zawartości indu, ze względu na strukturę ortorombową, nanokryształy przyjmują podłużne kształty. Ze zwiększeniem stężenia prekursora cynku współczynnik kształtu nanokryształów zmniejsza się do jedności. Nanokryształy o składzie zbliżonym do składu mieszaniny reakcyjnej charakteryzują się strukturą regularną i sferyczną budową. Zwiększenie

zawartości cynku w nanokryształach Ag-In-Zn-S powoduje zmianę koloru luminescencji uzyskiwanych dyspersji, na widmach emisji obserwujemy hipsochromowe przesunięcie pików emisji od 687 nm ($\text{In/Zn} = 2,00$) do 553 nm ($\text{In/Zn} = 0,32$).**(H6)**



Rysunek 5. a) Zależność stosunku molowego In/Zn w otrzymanych nanokryształach Ag-In-Zn-S od stosunku molowego prekursorów In/Zn w mieszaninie reakcyjnej, b) zestawienie widm emisji zarejestrowanych dla próbek nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S o różnym składzie.**(H6)**

Otrzymane próbki nanokryształów Ag-In-Zn-S charakteryzowały się dużym zróżnicowaniem wydajności kwantowej luminescencji 10-40% wyraźnie zależnym od składu.**(H6)** Dlatego w kolejnym etapie postanowiłem przeprowadzić badania optymalizacji składu mieszaniny reakcyjnej, stosunku molowego prekursorów, ilości DTT i ilości rozтворzonej siarki w OLA, prowadzące do zwiększenia wydajności kwantowej luminescencji. W wyniku prowadzonych badań dla mieszanin o stosunku molowym prekursorów $\text{Ag/In/Zn} = 1,0/3,4/8,1$ i $1,0/3,4/3,6$ otrzymaliśmy nanokryształy stopowe charakteryzujące się zieloną (543 nm) i czerwoną (730 nm) luminescencją o wydajności odpowiednio 48% i 59%.**(H7)**

W kolejnym etapie badań przeprowadziliśmy badania powierzchni nanokryształów stosując spektroskopię XPS. Do określenia ligandów powierzchniowych wykorzystaliśmy wcześniej opracowaną metodę polegającą na rozтворzeniu nanokryształów i analizie wydzielonej organicznej pozostałości. W widmie ^1H NMR zarejestrowanym dla pozostałości organicznej, wydzielonej po rozтворzeniu nanokryształów Ag-In-Zn-S obserwujemy multiplety charakterystyczne dla 1-oktadekenu, który był stosowany jako rozpuszczalnik oraz triplety przy 2,34 ppm i 2,68 ppm, które możemy przypisać grupą metylenowym związanym

bezpośrednio z grupami odpowiednio -COOH i -NH₂. Ze względu na brak w widmie pików przy 5,35 ppm odpowiadającego protonom -CH=CH- tego samego fragmentu występującego w kwasie oleinowym i oleiloaminie obecność tych ligandów można wykluczyć. Biorąc pod uwagę skład mieszaniny reakcyjnej można przypuszczać, że ligandami pierwotnymi dla nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S są aniony kwasu stearynowego (pochodzące od stearynianu cynku) oraz cząsteczki 1-amino-oktadekanu powstałego w wyniku uwodornienia 1-amino-9-oktadekenu (oleiloaminy). Na uwagę zasługuje fakt, że w widmie nie zaobserwowano multipletu przy 2,52 ppm, świadczącego o obecności grupy metylenowej znajdującej się w bezpośrednim sąsiedztwie grupy -SH potwierdzającego obecność 1-dodekanotiolu (DDT), silnie wiążącego się z powierzchnią nanokryształów ligandu stosowanego w mieszaninie reakcyjnej.(H7)

W przypadku nanokryształów stopowych Cu-In-Zn-S obecność 1-dodekanotiolu silnie związanego z powierzchnią nanokryształów, wymagało zastosowania dwuetapowej wymiany ligandu. Tak prowadzona wymiana ligandów pierwotnych już na etapie wymiany na pirydynę powodowała praktycznie całkowite wygaszenie luminescencji. Obecność kwasu stearynowego, ligandu znacznie słabiej związanego z powierzchnią nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S, skłoniła mnie do podjęcia próby przeniesienia nanokryształów z fazy organicznej do fazy wodnej w procesie jednoetapowym, tzn. bez użycia pirydyny jako ligandu labilnego. Do wymiany ligandów pierwotnych zastosowałem więc najprostszą metodę polegającą na dodaniu do dyspersji nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S w toluenie, roztworu wodnego kwasu 11-merkaptoundekanowego. Zastosowana metoda pozwoliła na przeniesienie nanokryształów z toluenu do wody. W wyniku przeniesienia nanokryształów nastąpił spadek wydajności kwantowej luminescencji z 59% do 31%.(H7) Jednak analizując dane literaturowe dotyczące wodnych dyspersji nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S możemy zakwalifikować uzyskaną wartość wydajności luminescencji (31%) do najwyższych wartości dotychczas uzyskanych.[24]

Uzyskane wodne dyspersje nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S zostały wykorzystane do dalszych badań prowadzonych w ramach współpracy z grupą Pani Dr hab. Anny Nowickiej z Uniwersytetu Warszawskiego i grupą Pani Prof. Zofii Mazerskiej z Politechniki Gdańskiej. Istotą tego specyficznego zastosowania syntezowanych przeze mnie nanokryształów opisuję w dużym skrócie poniżej.

Obecność wolnej grupy karboksylowej w cząsteczkach kwasu 11-merkaptoundekanowego (MUA), związanego poprzez grupę tiolową z powierzchnią nanokryształów Ag-In-Zn-S, została wykorzystana do przyłączenia cząsteczek transferryny

(Tf) - białka regulującego stężenie jonów żelaza w osoczu krwi. Następnie uzyskany nanokoniugat nanokryształy Ag-In-Zn-S-MUA-Tf został użyty jako nośnik leku przeciwnowotworowego - doksorubicyny. Przeprowadzone badania wyjściowego nośnika oraz koniugatu z zastosowanym lekiem wykazały zachowanie aktywności biologicznej transferryny i doksorubicyny wobec linii komórek raka płuc H460. W szczególności nie zostało zaburzone oddziaływanie leku ze swobodnie cyrkulującym DNA nowotworu (*ctDNA, cel-free circulating tumor DNA*). Ponadto, zastosowane układy hybrydowe oparte na nanokryształach Ag-In-Zn-S nie wykazały cytotoksyczności wobec linii komórek nowotworowych, utrzymując aktywność leku porównywalną z aktywnością leku stosowanego bez nośnika.[55]

Mój oryginalny wkład badawczy w dziedzinie syntezy i charakterystyki czteroskładnikowych nanokryształów Ag-In-Zn-S polega na opracowaniu nowych metod preparatywnych, pozwalających na otrzymywanie nanokryształów o widmie fotoluminescencyjnym w zakresie tzw. „okna biologicznego”. Nanokryształy te wykazywały w środowiskach niewodnych wydajność kwantową fotoluminescencji (PLQY) sięgającą 60%. Otrzymana wartość PLQY należy do najwyższych, jak dotąd, opublikowanych w literaturze dla czteroskładnikowych nanokryształów Ag-In-Zn-S bez pasywującej otoczki ZnS. Ponadto wnikliwa analiza ligandów metodami XPS i NMR pozwoliła mi na zaproponowanie i opracowanie jednoetapowej, prostej metody wymiany ligandów prowadzącej do dyspersji nanokryształów w środowisku wodnym, wykazujących wydajność kwantową fotoluminescencji 31%. Jest to również jedna z najwyższych wartości PLQY opublikowanych w literaturze dla dyspersji wodnych tych nanokryształów. Współpracując z dr hab. Anną Nowicką z Uniwersytetu Warszawskiego i grupą prof. Zofii Mazerskiej z Politechniki Gdańskiej wykazałem przydatność otrzymanych przeze mnie nanokryształów do otrzymywania nietoksycznych nanokoniugatów zdolnych do rozpoznawania komórek nowotworowych i stanowiących nośnik leku przeciwnowotworowego - doksorubicyny.

2.1.2 Koloidalne nanokryształy półprzewodników niezawierających indu

W trzech poprzednich podrozdziałach omówiłem badania dotyczące dwu-, trój- i czteroskładnikowych nanokryształów półprzewodników zawierających ind. Te półprzewodniki o małej przerwie energii wzbronionych są interesujące głównie ze względu na swoje właściwości optyczne i optoelektroniczne.[6,24] Zainteresowanie półprzewodnikami tego typu spowodowało, że w ostatnich dwóch dekadach produkcja indu regularnie wzrasta od 100 ton/rok w 1990 r do 900 ton/rok w 2016 r. Jednocześnie zaobserwowano wzrost ceny indu - w

2013 cena 1 kg indu (99,995%) dla zastosowań w elektronice osiągnęła poziom 900 \$/kg, co pozwoliło sklasyfikować ind w grupie najdroższych materiałów metalicznych.[25,56] W ostatnich kilku latach zaobserwowano więc zwiększone zainteresowanie nanokryształami półprzewodników o małej przerwie energii wzbronionych, które nie zawierają indu. Należy tutaj wymienić przede wszystkim liczne prace dotyczące otrzymywania nanokryształów półprzewodników czteroskładnikowych $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ($E_g = 1,50 \text{ eV}$), $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_2$ ($E_g = 1,02 \text{ eV}$) i nanokryształów stopowych $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$. [6,7,24] Koloidalne nanokryształy tych półprzewodników z powodzeniem testowane są w urządzeniach fotowoltaicznych, ponadto nanokryształy $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ wykazują właściwości termoelektryczne pozwalające na konwersję energii cieplnej na energię elektryczną.[57] W licznej grupie chalcogenków można znaleźć również szereg innych półprzewodników niezawierających indu, które charakteryzują się bardzo małą przerwą energetyczną takich jak CuFeS_2 ($E_g = 0,60 \text{ eV}$) i CuFeSe_2 ($E_g = 0,16 \text{ eV}$), których nanokryształy są obecnie intensywnie badane.

2.1.2.1 Nanokryształy $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Wykorzystanie koloidalnych nanokryształów $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ do otrzymywania testowych urządzeń fotowoltaicznych wynika przede wszystkim z optymalnej przerwy energetycznej 1,5 eV oraz dużych współczynników absorpcji ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$). [58,59] Ponadto pojawienie się wielu metod otrzymywania nanokryształów $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ pozwoliło na różnicowanie struktury tego półprzewodnika otwierając nową ścieżkę zmiany właściwości. Oprócz nanokryształów $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ charakteryzujących się termodynamicznie trwałą strukturą tetragonalną (kesterytu) możliwe jest otrzymanie nanokryształów $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ o metastabilnej strukturze heksagonalnej (wurcytu), nieobserwowanej w przypadku makromateriału.[60]

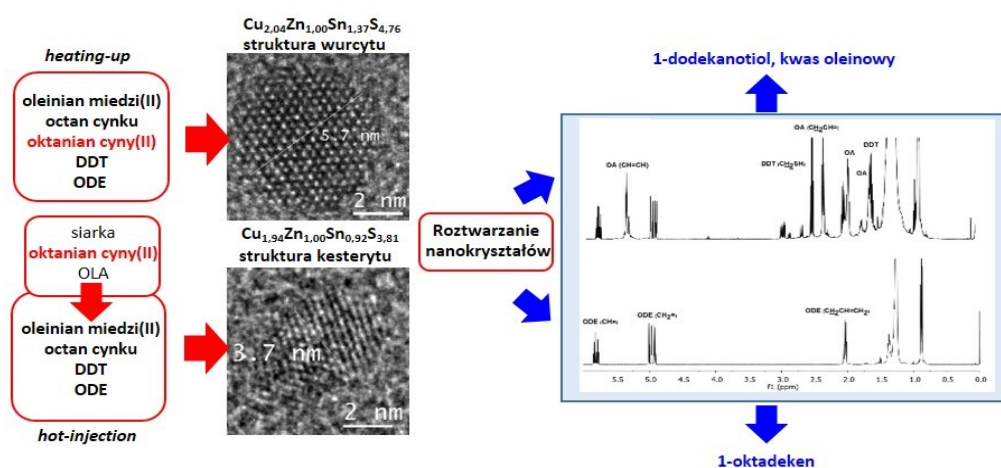
Analizując liczne prace dotyczące otrzymywania nanokryształów $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ można wymienić kilka problemów związanych z ich preparatyką. Po pierwsze, w syntezie nanokryształów czteroskładnikowego półprzewodnika istotny jest właściwy dobór prekursorów i warunków prowadzenia reakcji, tak równoważąc reaktywność prekursorów, aby nie dopuścić do powstania mieszaniny faz. Po drugie, konieczne jest jednoznaczne potwierdzenie występowania jednej fazy. Nie jest to problem trywialny, gdyż w dyfraktogramach proszkowych refleksy charakterystyczne dla $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nakładają się na refleksy faz Cu_{2-x}S , ZnS i Cu_2ZnS_3 . W tym celu oprócz badań dyfrakcyjnych najczęściej stosuje się dodatkowo spektroskopię Ramana.[61] Po trzecie, różnicowanie struktury nanokryształów $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ możliwe jest poprzez niewielkie zmiany składu mieszaniny reakcyjnej tak jak w

przypadku stosowania siarki roztworzonej w ODE o różnej reaktywności. Interpretacja tych efektów jest często bardzo trudna.[62]

W preparatyce nanokryształów $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ wykorzystuje się wiele prostych, łatwo dostępnych prekursorów miedzi i cynku, natomiast w przypadku prekursorów cyny najczęściej stosowane są trudno rozpuszczalne chlorki i octany, co znacząco utrudnia właściwy dobór warunków prowadzenia reakcji, zarówno przy zastosowaniu metody *heating-up* jak i metody *hot-injection*. Zaproponowałem rozwiązanie tego problemu przez zastosowanie nowego prekursora cyny - soli cyny(II) i kwasu 2-etyloheksanowego tzw. *oktanianu cyny(II)*, który jest trwałą na powietrzu cieczą. Oktanian cyny(II) jest ogólnodostępnym związkim, używanym jako katalizator w reakcji otrzymywania poli-L-laktydu,[63] nie był natomiast stosowany dotychczas jako prekursor cyny w preparatyce nanomateriałów. Zaproponowany prekursor cyny wykorzystaliśmy do otrzymywania nanokryształów $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ stosując metodę *heating-up* i metodę *hot-injection*.(H8)

Dla obu metod jako prekursory metali wykorzystałem, oleinian miedzi(II), octan cynku oraz oktanian cyny(II). Wychodząc z mieszaniny prekursorów metali, 1-dodekanotolu (DDT) jako prekursora siarki w ODE jako rozpuszczalniku oraz stosując metodę *heating-up* (230 °C, 3 godziny) otrzymaliśmy nanokryształy $\text{Cu}_{2,04}\text{Zn}_{1,00}\text{Sn}_{1,37}\text{S}_{4,76}$ o strukturze heksagonalnej (wurcytu), sferycznym rozmiarze i średnicy $6,0 \pm 2,0$ nm (**Rysunek 6**). Warto zaznaczyć, że w porównaniu do wcześniej stosowanych metod otrzymywania nanokryształów o strukturze wurcytu zaproponowana metoda pozwala uzyskać nanokryształy o najmniejszych, jak dotąd, wymiarach. Wykazaliśmy również, że w przypadku zastosowania metody *hot-injection*, poprzez wstrzyknięcie mieszaniny oktanianu cyny(II) i roztworzonej siarki w OLA do mieszaniny oleinianu miedzi(II), octanu cynku, DDT w ODE w temperaturze 150 °C, otrzymuje się nanokryształy $\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{1,00}\text{Sn}_{0,92}\text{S}_{3,81}$ o strukturze tetragonalnej (kesterytu), budowie sferycznej i średnicy $3,4 \pm 0,7$ nm (**Rysunek 6**). W przypadku metody *hot-injection* dodatkowo zaproponowaliśmy modyfikację układu reakcyjnego stosując 1,2-dichlorobenzen jako rozpuszczalnik zamiast ODE. Zastosowanie 1,2-dichlorobenzenu pozwoliło na prowadzenie reakcji w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika, zapewniając idealną wymianę ciepła oraz eliminując konieczność przestrzegania ścisłego reżimu temperaturowego, niezbędnego w przypadku zastosowania wysokowrzącego ODE. Zmiana rozpuszczalnika nie miała wpływu na strukturę, skład $\text{Cu}_{2,10}\text{Zn}_{1,00}\text{Sn}_{0,92}\text{S}_{3,89}$ i rozmiar $3,0 \pm 0,9$ nm otrzymywanych nanokryształów.(H8)

W celu dokładnego scharakteryzowania otrzymanych nanokryształów przeprowadziliśmy analizę ligandów pierwotnych polegającą na rozтворzeniu nieorganicznego rdzenia i wydzieleniu fazy organicznej. W przypadku nanokryształów o strukturze wurcytu w widmie ^1H NMR odzyskanej fazy organicznej zaobserwowaliśmy sygnały charakterystyczne dla kwasu oleinowego i 1-dodekanotolu, czyli ligandów pierwotnych pochodzących z zastosowanego prekursora miedzi (oleinianu miedzi(II)) oraz prekursora siarki 1-dodekanotolu. W przypadku nanokryształów o strukturze kesterytu otrzymanych przy zastosowaniu 1,2-dichlorobenzenu w widmie NMR zaobserwowaliśmy sygnały charakterystyczne dla długołańcuchowego terminalnego alkenu. Stosując GC-MS jednoznacznie stwierdziliśmy obecność 1-oktadekenu (ODE). Alken ze względu na brak odpowiednich grup funkcyjnych nie może być klasycznym ligandem pierwotnym, związanym z powierzchnią nanokryształów. Pochodzenie 1-oktadekenu może więc wynikać z występowania wiązania kowalencyjnego pomiędzy powierzchnią nanokryształu i łańcuchem alkilowym zapewniającym stabilizację dyspersji nanokryształów w organicznych rozpuszczalnikach. W mieszaninie reakcyjnej oleinian miedzi(II) i/lub oleiloamina ulega przemianom, w wyniku których pomiędzy powierzchnią nanokryształu i łańcuchem alkilowym tworzy się typowe wiązanie kowalencyjne. W trakcie roztwarzania nanokryształów wiązanie to ulega rozerwaniu i w wyniku następczej reakcji eliminacji powstają cząsteczki 1-oktadekenu. **(H8)** Typowo kowalencyjne połączenie pomiędzy nanokryształem i łańcuchem alkilowym zaobserwowano wcześniej dla nanokryształów Cu_2S otrzymywanych różnymi metodami. [64]



Rysunek 6. Zdjęcia HR-TEM zarejestrowane dla próbek nanokryształów o strukturze wurcytu i kesterytu oraz widma ^1H NMR zarejestrowane dla pozostałości powstałej po ich roztworzeniu. **(H8)**

Podsumowując, mój oryginalny wkład badawczy w obszarze syntezy nanokryształów czteroskładnikowych $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ polega na opracowaniu nowych metod syntezy z zastosowaniem oktanianu cyny(II) jako nowego prekursora cyny. Opracowana procedura preparatywna pozwala na otrzymanie zarówno nanokryształów o strukturze wurcytu jak i kesterytu z praktycznie tej samej mieszaniny reakcyjnej, jedynie poprzez zmianę metody syntezy z *heating up* na *hot injection*. W tym pierwszym przypadku otrzymałem nanokryształy o najmniejszej, jak dotąd, średnicy. Stosując komplementarne metody charakteryzacji stwierdziłem również, że nanokryształy o strukturze kesterytu stabilizowane są łańcuchami alkilowymi przyłączonymi do powierzchni nanokryształów wiązaniami kowalencyjnymi, utworzonymi z powierzchniowymi atomami siarki.

2.1.2.2 Nanokryształy CuFeS_2

Analiza w 2013 r. prac dotyczących nanokryształów półprzewodników trójskładnikowych jednoznacznie wskazywała, że w tej grupie związków CuFeS_2 należał w tym czasie do najmniej badanych materiałów.[24] Ten trójskładnikowy siarczek, główny składnik popularnego minerału chalkopirytu, jest półprzewodnikiem o bardzo małej przerwie energetycznej (0,6-0,7 eV). CuFeS_2 należy również do nielicznej grupy materiałów charakteryzujących się właściwościami termoelektrycznymi. Warto zaznaczyć, że w przypadku CuFeS_2 znacznie lepszymi parametrami termoelektrycznymi charakteryzują się nanokryształy tego związku w porównaniu z materiałem makrokryształicznym.[65]

W okresie gdy rozpocząłem badania CuFeS_2 , znanych było niewiele prac dotyczących otrzymywania nanokryształów tego półprzewodnika. Najmniejsze nanokryształy CuFeS_2 ($6,4 \pm 0,5$ nm) otrzymano wprowadzając dietyloditiokarbaminian sodu w 1-dodekanoliu do mieszaniny CuCl_2 , FeCl_3 , kwasu oleinowego w 1-dodekanoliu.[65] Natomiast pozostałe znane metody, pozwalające na różnicowanie struktury,[66] składu,[67] i kształtu,[68] nanokryształów prowadziły do znacznie większych nanocząstek, na pograniczu makromateriałów i nanomateriałów.

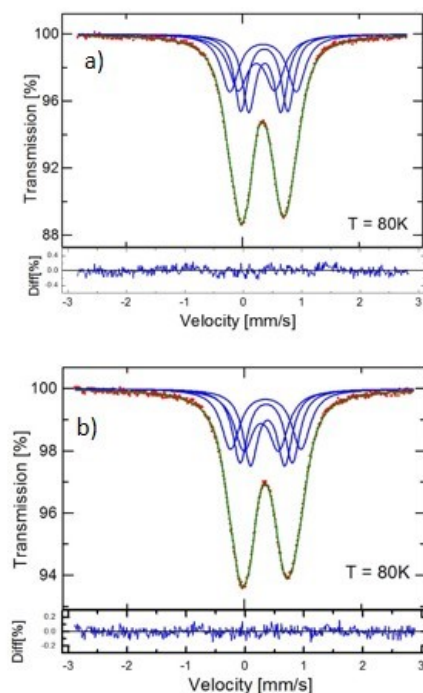
W ramach prowadzonych badań w tym zakresie opracowałem dwie metody otrzymywania nanokryształów CuFeS_2 stosując metodę *heating-up* i metodę *hot-injection*.(H9, H10)

Wychodząc z mieszaniny chlorku miedzi(I), chlorku żelaza(III), tiomocznika, kwasu oleinowego w OLA jako rozpuszczalnika oraz stosując metodę *heating-up* (180 °C, 1 godzina)

otrzymaliśmy nanokryształy Cu-Fe-S o różnym składzie, strukturze, kształcie i rozmiarze, w zależności od stosunku molowego reagentów. **(H9)** Stosując stechiometryczny skład prekursorów Cu:Fe:S = 1,0:1,0:2,0 otrzymaliśmy nanokryształy o strukturze tetragonalnej (chalkopiryty) i składzie $\text{Cu}_{1,92}\text{Fe}_{1,00}\text{S}_{2,05}$. Zwiększenie stężenia prekursora miedzi Cu:Fe = 4,0:1,0 pozwoliło na otrzymanie nanokryształów $\text{Cu}_{4,20}\text{Fe}_{1,00}\text{S}_{3,20}$, dla których dyfraktogram proszkowy wskazywał na obecność czystej fazy wysokotemperaturowej odmiany regularnej bornitu. Natomiast zastosowanie zwiększonej zawartości żelaza w mieszaninie Cu:Fe = 1,0:4,0 pozwoliło na otrzymanie nanokryształów o strukturze tetragonalnej (chalkopiryty) zawierających zwiększoną zawartość żelaza $\text{Cu}_{1,00}\text{Fe}_{1,79}\text{S}_{2,27}$. W wszystkich przypadkach otrzymane nanokryształy charakteryzowały się budową sferyczną o średnicach od 1,5 do 3,0 nm. Opracowana metoda pozwoliła również na różnicowanie kształtu i rozmiaru nanokryształów przy zachowaniu jednakowej struktury (chalkopiryty) i składu ($\text{Cu}_{1,60}\text{Fe}_{1,00}\text{S}_{2,00}$). Wychodząc ze stechiometrycznego składu prekursorów stosując stosunek molowy prekursor miedzi:kwas oleinowy (OA) = 1,0:2,1 otrzymano nanokryształy o budowie sferycznej i średnicy $2,7 \pm 0,3$ nm. Natomiast zmniejszając stężenie kwasu oleinowego w mieszaninie (CuCl:OA = 1,0:1,2) otrzymano nanokryształy o kształcie czworościanów i krawędzi $9,3 \pm 1,7$ nm. **(H9)**

Dla otrzymanych próbek nanokryształów $\text{Cu}_{1,60}\text{Fe}_{1,00}\text{S}_{2,00}$ o strukturze chalkopiryty i różnym kształcie oraz dwóch różnych rozmiarach przeprowadziliśmy analizę ligandów pierwotnych, polegającą na roztworzeniu nanokryształów i wydzieleniu fazy organicznej. Na widmach ^1H NMR zarejestrowanych dla wydzielonych ligandów z obu próbek zaobserwować można sygnały świadczące o obecności oleiloaminy (OLA) i 1-oktadenu (ODE). Oleiloamina stosowana była jako rozpuszczalnik, natomiast 1-oktaden nie był stosowany w mieszaninie reakcyjnej. Podobnie jak w przypadku nanokryształów $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, 1-oktaden powstaje w mieszaninie w wyniku roztwarzania nanokryształów i reakcji następczych. Otrzymywane metodą *heating-up* nanokryształy $\text{Cu}_{1,60}\text{Fe}_{1,00}\text{S}_{2,00}$ o strukturze chalkopiryty stabilizowane są więc przez dwa typy ligandów, cząsteczki OLA związane koordynacyjnie oraz łańcuchy alkilowe połączone z powierzchnią wiązaniem kowalencyjnym. **(H9)**

Wykorzystując fakt, że badane nanokryształy posiadają jądra mössbauerowsko aktywne (^{57}Fe) postanowiłem przeprowadzić dokładniejsze badania spektroskopowe nieorganicznego rdzenia dla opisanych powyżej dwóch próbek nanokryształów o tym samym składzie ($\text{Cu}_{1,60}\text{Fe}_{1,00}\text{S}_{2,00}$) i dwóch różnych rozmiarach (2,7 nm oraz 9,3 nm).



Rysunek 7. Widma Mössbauera zarejestrowane w $T = 78$ K dla nanokryształów o składzie $\text{Cu}_{1,60}\text{Fe}_{1,00}\text{S}_{2,00}$ różniących się wielkością: 2,7 nm (a); 9,3 nm (b). **(H9)**

Powyżej 6 K w widmach obydwu próbek wyróżnić można kwadrupolowy dublet o poszerzonych liniach, co przedstawiono na **Rysunku 7**. W widmie zarejestrowanym w 6 K (niepokazany na **Rysunku 7**) pojawia się natomiast sekstet Zeemana, świadczący o uporządkowaniu magnetycznym, a dublet kwadrupolowy praktycznie zanika. Dublet o poszerzonych liniach można rozłożyć na cztery składowe o nieco różniących się wartościach rozszczepienia kwadrupolowego. Otrzymane wartości przesunięcia izomerycznego ($\delta=0,442$ mm/s) są takie same dla obydwu próbek, natomiast wartości rozszczepienia kwadrupolowego są różne: 0,78 mm/s dla mniejszych nanokryształów i 0,82 mm/s - dla większych. Jest to wynik oczekiwany, gdyż wartość δ zależy w głównej mierze od składu chemicznego rdzenia, który jest jednakowy dla obu próbek, z kolei na wartość QS w największym stopniu wpływa rozkład ładunków, który dla małych nanocząstek silnie zależy od ich wielkości. Uzyskane parametry mössbauerowskie są zbyt wysokie dla Fe(III) i zbyt niskie dla Fe(II), [69] co wskazuje na pośredni stan utlenienia wynikający z szybkiej wymiany elektronu pomiędzy Fe(II) i Fe(II). **(H9)**

Z temperaturowej zależności parametrów mössbauerowskich obliczyliśmy temperaturę Debye'a (θ_D), charakteryzującą dynamikę Fe w sieci krystalicznej. Otrzymane wartości θ_D , 432

K dla mniejszych nanokryształów i 419 K - dla większych są znacząco wyższe (o 70 - 150 K) od wartości θ_D zmierzonych dla makromateriałów o zbliżonym składzie. Zgodnie z tym trendem mniejsze nanokryształy charakteryzują się wyższą temperaturą Debye'a, a większe - niższą.

W drugim etapie badań dotyczących otrzymywania nanokryształów CuFeS_2 zastosowaliśmy metodę *hot-injection*. Wychodząc z mieszaniny oleinianu miedzi(II) i stearynianu żelaza(III) w ODE jako rozpuszczalniku prowadziliśmy reakcje w dwóch wariantach wprowadzając siarkę roztworzoną w oleiloaminie (S/OLA), albo w 1-okatedekenie (S/ODE). W przypadku S/OLA roztwarzanie prowadziliśmy w temperaturze pokojowej, natomiast dla S/ODE w temperaturze 200 °C. **(H10)**

Wychodząc ze stechiometrycznego stosunku molowego $\text{Cu:Fe:S} = 1,0:1,0:2,0$ przy zastosowaniu S/OLA jako prekursora siarki otrzymaliśmy nanokryształy o składzie $\text{Cu}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}\text{S}_{1,8}(\text{S}_{2,0})$ **(A-1)** (w nawiasie podana jest obliczona zawartość siarki przypadająca na wyznaczoną na podstawie analizy EDS zawartość metali). Otrzymane nanokryształy charakteryzowały się strukturą tetragonalną (chalkopiryty) i miały kształt czworościanów o rozmiarach od 5 do 15 nm. Charakterystyczną cechą widma UV-vis-NIR dyspersji tych nanokryształów w chloroformie jest pojawienie się stosunkowo szerokiego piku o maksimum przy 486 nm **(Rysunek 8)**. Pik ten przypomina pasmo zlokalizowanego rezonansu plazmonowego, często obserwowane w widmach nanokryształów metali szlachetnych. [70] W przypadku nanokryształów półprzewodników nieorganicznych nie obserwowano, jak dotąd, absorpcji plazmonowej w widzialnej części widma. Pasma pochodzące od takiej absorpcji, zlokalizowane w obszarze widmowym bliskiej podczerwieni, znaleźć można jedynie w widmach dyspersji nanokryształów niestechiometrycznego siarczku miedzi $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$. [71] Należy jednak podkreślić, że jednoznaczne zidentyfikowanie natury pasma absorpcji, obecnego w widmie UV-vis-NIR, wymaga dalszych badań we współpracy z fizykami.

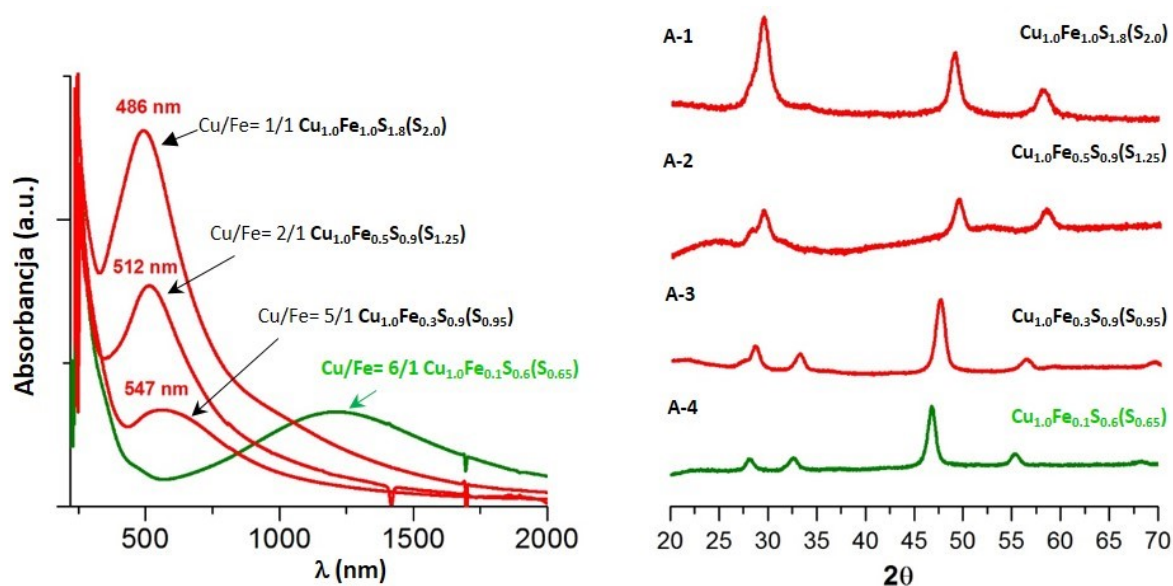
W przypadku zastosowania S/ODE otrzymaliśmy dwie próbki nanokryształów przy zastosowaniu zmniejszonej $\text{Cu:Fe:S} = 1,0:1,0:1,6$ **(B-1)** i zwiększonej $\text{Cu:Fe:S} = 1,0:1,0:2,4$ **(B-2)** w stosunku do stechiometrycznej zawartości prekursora siarki w mieszaninie. Pierwsza próbka nanokryształów **(B-1)** $\text{Cu}_{1,00}\text{Fe}_{0,60}\text{S}_{0,70}(\text{S}_{1,40})$ charakteryzowała się zmniejszoną zawartością żelaza i siarki. Natomiast w jej dyfraktogramie proszkowym nie występowały refleksy charakterystyczne dla struktury chalkopiryty lecz układ refleksów charakterystyczny dla regularnej struktury Cu_5FeS_4 (JCPDS 34-0135). Należy zaznaczyć że podobny układ refleksów obserwujemy dla nanokryształów $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$. Nanokryształy miały budowę sferyczną o

średnicy $6,8 \pm 0,8$ nm. Natomiast w widmie absorpcyjnym zarejestrowanym dla dyspersji nanokryształów (**B-1**) nie zaobserwowano wyraźnego pików plazmonowego przy około 500 nm, tak jak w przypadku próbki **A-1**, oraz pików plazmonowego w obszarze bliskiej podczerwieni świadczącego o obecności nanokrystalicznego $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ jako osobnej fazy.[71] Dla próbki otrzymanej przy zastosowaniu nadmiaru prekursora siarki, otrzymane nanokryształy $\text{Cu}_{1,00}\text{Fe}_{0,70}\text{S}_{1,20}(\text{S}_{1,60})$ charakteryzowały się zmniejszoną zawartością żelaza, podobnie jak w przypadku próbki **B-1**, natomiast zwiększoną zawartością siarki. W dyfraktogramie proszkowym zarejestrowanym dla próbki **B-2** obserwujemy układ refleksów charakterystyczny dla struktury chalkopiryty. Nanokryształy charakteryzowały się nieregularnym kształtem i znacznie większymi rozmiarami w porównaniu do nanokryształów **B-1**. W widmie absorpcyjnym zarejestrowanym dla dyspersji nanokryształów **B-2** widoczny jest intensywny pik plazmonowy przy 494 nm podobnie jak w przypadku próbki **A-1** (*vide supra*).**(H10)**

Dla próbek nanokryształów **A-1**, i **B-1**, w widmach których odpowiednio obserwowano i nie obserwowano pików plazmonowego, przeprowadziliśmy analizę ligandów pierwotnych, polegającą na roztworzeniu nanokryształów i wydzieleniu organicznej pozostałości. Należy zaznaczyć że próbkę **A-1** do tego celu otrzymaliśmy stosując 1,2-dichlorobenzen jako rozpuszczalnik, co nie miało wpływu na strukturę, skład, kształt i rozmiar nanokryształów. W widmie ^1H NMR, zarejestrowanym dla pozostałości po roztworzeniu próbki **A-1**, widoczne są jedynie sygnały charakterystyczne dla 1-oktadenu, co jak wynika z analizy przedstawionej w podrozdziale 2.1.2.1 świadczy o kowalencyjnym związaniu łańcucha alkilowego z powierzchnią nanokryształów. Natomiast w widmie ^1H NMR zarejestrowanym dla pozostałości organicznej, po roztworzeniu próbki **B-1**, oprócz sygnałów świadczących o obecności 1-oktadenu wyraźnie widoczne były sygnały charakterystyczne dla wyższych kwasów tłuszczowych tzn. kwasu oleinowego i kwasu stearynowego, pochodzących od prekursorów metali. Tak więc, prawie stechiometryczne nanokryształy $\text{Cu}_{1,00}\text{Fe}_{1,00}\text{S}_{1,80}(\text{S}_{2,00})$ **A-1**, w ich koloidalnych dyspersjach stabilizowane są przez łańcuchy alifatyczne połączone z powierzchnią wiązaniem kowalencyjnym. W tym przypadku obojętny ligand nie wpływa na gęstość nośników ładunku, a w widmie absorpcyjnym obserwujemy intensywny pik plazmonowy przy 486 nm. Dla niestechiometrycznych nanokryształów $\text{Cu}_{1,00}\text{Fe}_{0,60}\text{S}_{0,70}(\text{S}_{1,40})$ **B-1**, których powierzchnia wzbogacona jest w kationy metali, oprócz kowalencyjnie związanych łańcuchów alkilowych pojawiają się koordynacyjnie związane z powierzchnią aniony wyższych kwasów tłuszczowych. Obecność anionów powoduje pułapkowanie dodatnich nośników ładunku i wygaszenie pików plazmonowego.**(H10)**

Kontynuując badania dotyczące występowania powierzchniowego zlokalizowanego rezonansu plazmonowego otrzymaliśmy szereg próbek nanokryształów Cu-Fe-S stopniowo zmniejszając zawartość prekursora żelaza od Cu/Fe = 1,0 do Cu/Fe = 5,0. Ze wzrostem zawartości miedzi w otrzymanych nanokryształach od Cu/Fe = 1,0 do Cu/Fe = 3,3 obserwujemy batochromowe przesunięcie pików plazmonowych od 486 nm do 547 nm w widmach UV-vis-NIR, połączone ze zmniejszeniem intensywności pasma (**Rysunek 8**). Dla próbki nanokryształów o najmniejszej zawartości żelaza Cu/Fe = 10, pik plazmonowy pojawia się w obszarze bliskiej podczerwieni (~1200 nm), podobnie jak w przypadku niestechiometrycznych nanokryształów Cu_{1,8}S.

Porównując zmiany w dyfraktogramach proszkowych nanokryształów o wzrastającej zawartości miedzi zauważyć można przejście od struktury chalkopiryty (Cu/Fe = 1,0) do struktury regularnej Cu₅FeS₄ (Cu/Fe = 3,3). W przypadku próbki o największej zawartości miedzi (Cu/Fe = 10) w dyfraktogramie obserwujemy układ refleksów charakterystyczny dla regularnej struktury Cu_{1,8}S, dla której obserwowano już wcześniej pik plazmonowy w obszarze bliskiej podczerwieni.[71] Na **rysunku 8** przedstawiono zestawienie widm absorpcyjnych i dyfraktogramów proszkowych zarejestrowanych dla próbek nanokryształów Cu-Fe-S o różnym składzie.(H10)



Rysunek 8. Zestawienie widm absorpcyjnych i dyfraktogramów proszkowych zarejestrowanych dla próbek nanokryształów Cu-Fe-S o różnym składzie.(H10)

Zwiększając zawartość miedzi w nanokryształach można w kontrolowany sposób przejść od materiału Cu_{1,0}Fe_{1,0}S_{1,8}(S_{2,0}) wykazującego zlokalizowany powierzchniowy

rezonans plazmonowy w zakresie światła widzialnego (~500 nm) do materiału $\text{Cu}_{1,0}\text{Fe}_{0,1}\text{S}_{0,6}(\text{S}_{0,65})$ wykazującego rezonans plazmonowy w zakresie bliskiej podczerwieni (~1200 nm). Podobieństwo widm nanokryształów $\text{Cu}_{1,0}\text{Fe}_{0,1}\text{S}_{0,6}(\text{S}_{0,65})$ i nanokryształów $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ [71] świadczy o występowaniu wspólnych cech strukturalnych i właściwości powierzchni, generujących obserwowaną absorpcję plazmonową.

W trakcie prac dotyczących właściwości otrzymywanych nanokryształów Cu-Fe-S prowadziłem równoległe prace poświęcone dokładnej charakterystyce stosowanych w reakcjach prekursorów siarki tzn. roztworów siarki w OLA i ODE. Określenie „roztwór” często stosowane w literaturze dla tych prekursorów siarki sugeruje że siarka rozpuszcza się w tych rozpuszczalnikach. Takie określenie nie jest właściwe, siarka w obu przypadkach ulega rozтворzeniu w wyniku reakcji chemicznych, przechodząc w różne związki siarki, które są rzeczywistymi prekursorami siarki o różnej reaktywności.

Analizie poddaliśmy roztwór powstały przez rozтворzenie 64 mg siarki w 2 ml OLA w temperaturze pokojowej przez 10 minut przy zastosowaniu łaźni ultradźwiękowej. Na podstawie zarejestrowanych widm masowych i widm ^1H NMR stwierdziliśmy, że w trakcie rozтворzenia siarki utlenieniu ulega grupa aminowa, natomiast siarka ulega redukcji. W wyniku reakcji następuje deprotonowanie grupy aminowej ($\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}^+$) w konsekwencji prowadzące do utworzenia wiązania N-S. W układzie powstają dwa związki chemiczne $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH-S}_8\text{-H}$ lub $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH-S}_8^-$ będące rzeczywistymi prekursorami siarki. **(H10)**

Analizie poddaliśmy również trzy roztwory powstałe przez rozтворzenie 640 mg siarki w 25 ml ODE. Żółty i pomarańczowy roztwór otrzymaliśmy w warunkach analogicznych do warunków literaturowych ogrzewając mieszaninę w temperaturze 160 °C, w atmosferze argonu odpowiednio przez 1 i 2 godziny. [62] Czerwony roztwór siarki stosowany do otrzymywania nanokryształów Cu-Fe-S otrzymaliśmy ogrzewając mieszaninę w temperaturze 200 °C przez 20 minut. Warto zwrócić uwagę, zgodnie z sugestią autorów, [62] że przejście od żółtego roztworu do pomarańczowego związane jest z dokładną kontrolą temperatury i czasu. Podobną zależność zaobserwowaliśmy pomiędzy roztworami pomarańczowym i czerwonym. Ze względu na największą trwałość roztworu czerwonego, który nie zmienia się nawet po miesiącu przechowywania, dokładnej analizie poddaliśmy właśnie ten roztwór. Analizowany roztwór rozdzieliliśmy na kolumnie chromatograficznej. Dla otrzymanych frakcji zarejestrowaliśmy widma masowe i widma ^1H NMR. Przeprowadzona analiza widm wykazała obecność mieszaniny pierwszorzędowego siarczku (siarczku dioktadekanylu) i drugorzędowego siarczku (siarczku dioktadekan-2-ylu). **(H10)** Poznanie rzeczywistej postaci chemicznej prekursorów

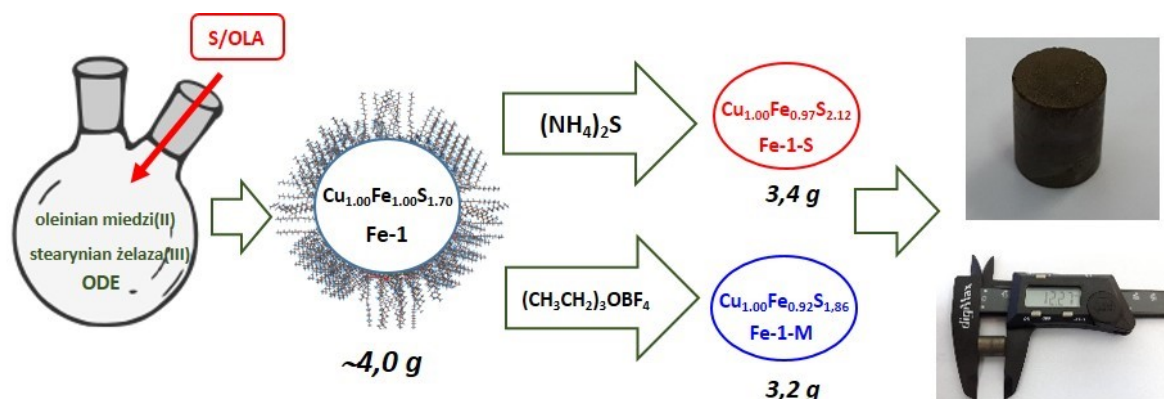
siarki ma duże znaczenie dla zrozumienia mechanizmów zarodkowania i wzrostu nanokryształów. Przed podjęciem przeze mnie prac dotyczących preparatyki nanokryształów Cu-Fe-S, autorzy nie identyfikowali postaci chemicznej tych prekursorów, ograniczając się do prostego opisu: „roztwór żółty”, „pomarańczowy” lub „czerwony”.

Analizując szereg prac dotyczących otrzymywania nanokryształów różnych półprzewodników stwierdziłem, że praktycznie w żadnej z nich nie jest analizowana wydajność otrzymywania nanokryształów. Zaledwie w kilku przypadkach autorzy podają masy otrzymywanych próbek. Podanie masy próbki bez określenia nieorganicznej zawartości nie dostarcza praktycznie żadnej informacji pozwalającej określić rzeczywistą konwersję zastosowanych prekursorów. Problem ten wynika z trudności oddzielenia części nieorganicznej półprzewodnika od części organicznej (ligandów). W przypadku gdy ten sam pierwiastek występuje zarówno w części nieorganicznej i części organicznej, szacowanie rzeczywistej wydajności obarczone jest dużym błędem.

Jak już wspomniałem, dla próbek nanokryształów CuFeS₂, otrzymanych w wyniku wstrzykiwania S/OLA do roztworu oleinianu miedzi(II) i stearynianu(III) żelaza, stwierdziłem, na podstawie analizy ligandów pierwotnych, że ligandy w postaci grup alkilowych łączą się z powierzchnią nanokryształów wiązaniem kowalencyjnym. W tym przypadku, w wyniku roztwarzania rdzenia nieorganicznego, powstaje alken. Rozdzielenie części nieorganicznej nanokryształu zawierającego CuFeS₂ od jego części organicznej (ligandu) zawierającej węgiel pozwala na oszacowanie wydajności prowadzonych reakcji. Dla otrzymanych próbek zaproponowałem prostą metodę szacowania wydajności reakcji, na podstawie masy uzyskanej próbki i przeprowadzonej analizy składu przy zastosowaniu techniki EDS (energy dispersion X-ray spectroscopy). Wychodząc z 1 mmola prekursora miedzi otrzymaliśmy 233 mg nanokryształów zawierających 68,0% wagowych sumy Cu+Fe+S, co daje w przybliżeniu wydajność na poziomie 87%.**(H10)**

Wysoka wydajność opracowanej metody otrzymywania nanokryształów CuFeS₂ pozwoliła na zaplanowanie dalszych prac prowadzących do badań właściwości termoelektrycznych otrzymanego materiału. Badaniom tego typu podaje się kształtki do których otrzymania niezbędna jest kilkugramowa próbka nanokryształów. Dlatego konieczne było 20-krotne zwiększenie skali prowadzonej reakcji. Opracowana przeze mnie metoda preparatywna pozwoliła na otrzymywanie jednorazowo próbki o masie około ~4,0 g. Zwiększenie skali praktycznie nie wpłynęło na strukturę, skład i rozmiar otrzymywanych nanokryształów. Otrzymaliśmy tą metodą nanokryształy Cu_{1,00}Fe_{1,00}S_{1,70}(S_{2,00}) **(Fe-1)** o strukturze chalkopiryty i rozmiarach od 5 do 15 nm.

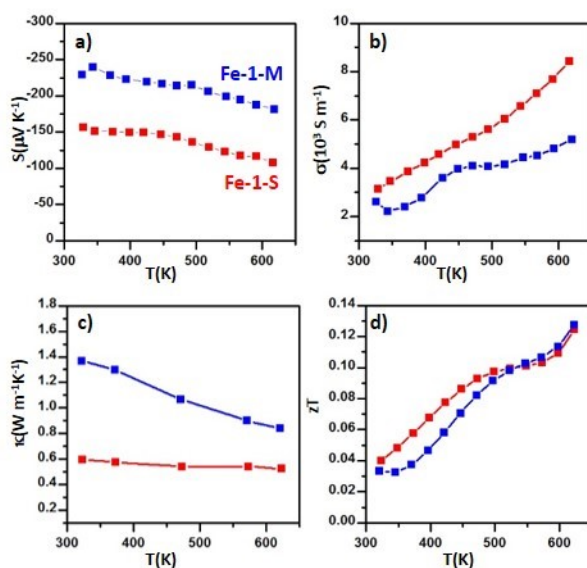
Otrzymanie litego materiału termoelektrycznego z nanokryształów stabilizowanych ligandami organicznymi wymaga usunięcia ligandów pierwotnych. Obecność długołańcuchowych ligandów w nanokryształach półprzewodnikowych nie tylko utrudnia transport ładunku, ale również stwarza dodatkowe niebezpieczeństwo występowania niekontrolowanych przemian degradacyjnych, zachodzących w trakcie formowania próbki metodą obróbki termicznej. Usunięcie ligandów pierwotnych prowadziliśmy stosując $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Odczynnik ten jest szeroko stosowany do wymiany organicznych ligandów na jony S^{2-} i przeniesienia nanokryształów do silnie polarnych rozpuszczalników.[72,73] Wykorzystywaliśmy również sól Meerweina $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{OBF}_3$, pozwalającą na usunięcie różnego typu ligandów w wyniku alkilowania.[74] Wychodząc za każdym razem z próbki nanokryształów **Fe-1** o masie $\sim 4,0$ g oraz stosując $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ otrzymaliśmy 3,4 g nanokryształów o składzie $\text{Cu}_{1,00}\text{Fe}_{0,97}\text{S}_{2,12}(\text{S}_{1,96})$ (**Fe-1-S**). Stosując, z kolei, sól Meerweina otrzymaliśmy 3,2 g nanokryształów o składzie $\text{Cu}_{1,00}\text{Fe}_{0,92}\text{S}_{1,86}(\text{S}_{1,89})$ (**Fe-1-M**). Dalszą obróbką próbek oraz badania właściwości termodynamicznych przeprowadził Pan Doktor Rafał Zybala z Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie. Próbki nanokryształów po zmieleniu poddano prasowaniu w temperaturze $500\text{ }^\circ\text{C}$ przy ciśnieniu 30 MPa w czasie 30 minut w atmosferze argonu.(H11) Dla otrzymanych kształtek zarejestrowano dyfraktogramy proszkowe. Poddano je również badaniom mikroskopowym (SEM) oraz określono parametry termoelektryczne. Na **rysunku 9** przedstawiono schemat przeprowadzonych operacji od syntezy koloidalnych nanokryształów do otrzymania badanych kształtek.



Rysunek 9. Etapy przemian prowadzące od syntezy koloidalnych nanokryształów CuFeS_2 do otrzymania kształtek dla których określono parametry termoelektryczne.(H11)

Dla badanych próbek określono parametry termoelektryczne, prowadząc pomiary w zakresie od 323 do 623 K (**Rysunek 10**). W obu przypadkach ujemny współczynnik Seebecka

(S) świadczy o występowaniu przewodnictwa elektronowego. Dla **Fe-1-M** wartość współczynnika w temp. 323K wynosił około $-227 \mu\text{V}\times\text{K}^{-1}$, zmniejszając się nieznacznie ze wzrostem temperatury. Podobny charakter zmian zaobserwowaliśmy dla próbki **Fe-1-S**, przy czym wartość S w każdej temperaturze była o ok. $80 \mu\text{V}\times\text{K}^{-1}$ niższa. Dla obu próbek wystąpił wzrost konduktywności (σ) i spadek przewodnictwa cieplnego (κ) z temperaturą. W przypadku próbki **Fe-1-S** spadek κ był nieznaczny. Wyznaczenie tych parametrów pozwoliło na obliczenie współczynnika dobroci termoelektrycznej zT ($zT = S^2\sigma T/\kappa$, gdzie S – współczynnik Seebecka, σ - przewodnictwo elektryczne, T – temperatura, κ - przewodnictwo cieplne), który był bardzo zbliżony dla obu materiałów i w temperaturze 623 K przekroczył 0,13. Podobna wartość współczynnika zT dla obu materiałów wynika z równoważenia parametrów termoelektrycznych, próbka **Fe-M-1** charakteryzowała się wyższym współczynnikiem Seebecka natomiast dla próbki **Fe-S-1** obserwowałem wyższe przewodnictwo elektryczne i niższe przewodnictwo cieplne.(H11)



Rysunek 10. Zależności temperaturowe współczynnika Seebecka (a), przewodnictwa elektrycznego (b), przewodnictwa cieplnego (c) i współczynnika zT (d) dla próbek **Fe-1-S** i **Fe-1-M**.(H11)

Opracowana metoda otrzymywania nanokryształów CuFeS_2 oraz zastosowane metody wymiany ligandów pozwoliły na otrzymanie materiału termoelektrycznego charakteryzującego się przewodnictwem elektronowym. Jest to pierwszy przypadek otrzymania nanokryształów tego półprzewodnika o przewodnictwie typu n, dotychczasowe doniesienia literaturowe, dotyczące właściwości termoelektrycznych nanokryształów CuFeS_2 wskazywały na

występowania przewodnictwa dziurowego w tym materiale.[65] Analizując oba materiały na etapie otrzymywania nie można wskazać wyraźnych różnic pod względem struktury, składu i rozmiaru nanokryształów. Różnice występują w dalszych etapach, w przypadku materiału dla którego nie przeprowadzono usunięcia ligandów pierwotnych [65] uzyskano materiał charakteryzujący się przewodnictwem dziurowym, natomiast w przypadku usunięcia ligandów niezależnie od zastosowanej metody otrzymano materiał charakteryzujący się przewodnictwem elektronowym.(H11) Prezentowane tutaj wyniki to kolejny przykład na możliwość dokonania radykalnych zmian właściwości materiału poprzez operację wymiany ligandów w koloidalnych nanokryształach półprzewodnikowych.

Podsumowując, mój oryginalny wkład w tej dziedzinie chemii nanomateriałów polegał na opracowaniu szeregu metod preparatywnych, pozwalających na otrzymywanie nanokryształów Cu-Fe-S o różnym składzie, kształcie i wielkości, w tym najmniejszych, jak dotąd, nanokryształów tego półprzewodnika. Komplementarna analiza nieorganicznego rdzenia przy zastosowaniu EDS i spektroskopii Mössbauera oraz analiza organicznych ligandów przy pomocy EDS, NMR i spektrometrii mas pozwoliły na dokonanie najpełniejszej, jak dotychczas, charakterystyki tych nanokryształów. Znaczącą nowość naukową stanowi również odkrycie nietypowej postaci widm UV-vis-NIR nanokryształów Cu-Fe-S, w których obserwuje się pasmo absorpcji, pochodzące prawdopodobnie od rezonansu plazmonowego, którego położenie zależy do składu nanokryształów. Wreszcie po raz pierwszy wykazałem, że z nanokryształów Cu-Fe-S, poprzez spiekanie pod ciśnieniem, można otrzymać materiał o przewodnictwie typu n, charakteryzujący się, na dodatek, obiecującymi właściwościami termoelektrycznymi.

2.2 Małocząsteczkowe półprzewodniki organiczne

Mało- i wielkocząsteczkowe półprzewodniki i metale organiczne stanowią przedmiot żywego zainteresowania już od lat 70 ubiegłego stulecia, tzn. od odkrycia metalicznych właściwości TTF-TCNQ [75] i przewodzącej formy poliacetyleny.[76] Po przyznaniu w 2000 r. nagrody Nobla z chemii [77-79] obserwuje się bardzo szybki rozwój tej dziedziny chemii i inżynierii materiałowej, przy czym w ostatnim piętnastoleciu znacząco więcej prac poświęconych jest półprzewodnikom organicznym niż metalom organicznym. Liczne prace dotyczące półprzewodników organicznych obejmują syntezę tych związków, badania ich właściwości strukturalnych, elektronowych, spektroskopowych, elektrochemicznych i innych. Prowadzone są również w szerokim zakresie badania przetwarzania tych związków w technologicznie użyteczne formy oraz prace dotyczące wytwarzania testowych urządzeń

elektronicznych i opto-elektronicznych takich jak organiczne tranzystory polowe, ogniwa fotowoltaiczne, fotodiody oraz organiczne diody elektroluminescencyjne.

Należy zauważyć że w wielu przypadkach wielkocząsteczkowe półprzewodniki organiczne wywodzą się z odpowiednich półprzewodników małowcząsteczkowych, które po odpowiedniej funkcjonalizacji przekształcane są w monomery zdolne do polimeryzacji. Ścisłe określona struktura i wiążąca się z tym monodispersyjność masy molowej to podstawowa zaleta małowcząsteczkowych organicznych materiałów. Z kolei w przypadku półprzewodników wielkocząsteczkowych konieczne jest opracowanie takich metod syntezy, które prowadzą do makrocząsteczek o dużej stereo- i regioregularności łańcucha i małej dyspersji masy molowej, gdyż te dwa czynniki mają decydujący wpływ na zdolność do tworzenia odpowiedniej struktury nadcząsteczkowej, która z kolei determinuje ich właściwości fizyczne. Rozwój chemii związków heterocyklicznych pozwolił na opracowanie metod syntezy wielu nowych mało- i wielkocząsteczkowych półprzewodników organicznych o kontrolowanej przerwie energii wzbronionych i znakomitych właściwościach fizycznych, w tym przetwórczych. Problemom tym poświęciłem obszerną (104 strony) pracę przeglądową pt. „*Polymers for electronics and spintronics*” opublikowaną w *Chemical Society Reviews*.(H12)

Znacząca większość półprzewodników organicznych charakteryzuje się przewodnictwem typu p (dziurowym), znacznie mniej jest półprzewodników typu n, a półprzewodniki ambipolarne, tzn. takie, które w zależności od polaryzacji wykazują albo przewodnictwo typu p albo typu n, są bardzo rzadkie.(H12) Ambipolarność wykazują niektóre azaaceny, ale ich synteza jest na ogół skomplikowana, wymaga wielu etapów i użycia bardzo drogich katalizatorów. Synteza nowych, przetwarzalnych z roztworu i trwałych w warunkach pracy, półprzewodników ambipolarnych stanowi poważne wyzwanie współczesnej chemii materiałów. Interesującym w tej dziedzinie kierunkiem jest funkcjonalizacja znanych barwników zarówno naturalnych jak i syntetycznych w celu przekształcenia ich w elementy budulcowe mało- i wielkocząsteczkowych półprzewodników organicznych. Zastosowanie pochodnych *izo*-indyga [10,11,14] czy diketopirolopirolu [12,13,15] do otrzymywania nowych półprzewodników organicznych, w tym półprzewodników ambipolarnych, stanowi tutaj pouczający przykład.

Zainspirowany tymi odkryciami doszedłem do wniosku, że funkcjonalizacja znanych od lat i praktycznie zapomnianych barwników kadziowych zawierających azot, takich jak indantron (6,15-dihydrodinafto[2,3-*a*;2',3'-*h*]fenazyno-5,9,14,18-tetraon) czy flawantron (benzo[*h*]benz[5,6]akrydino[2,1,9,8-*klmna*]akrydyna-8,16-dion), może prowadzić do przetwarzalnych z roztworu związków o właściwościach zbliżonych do azaacenów.

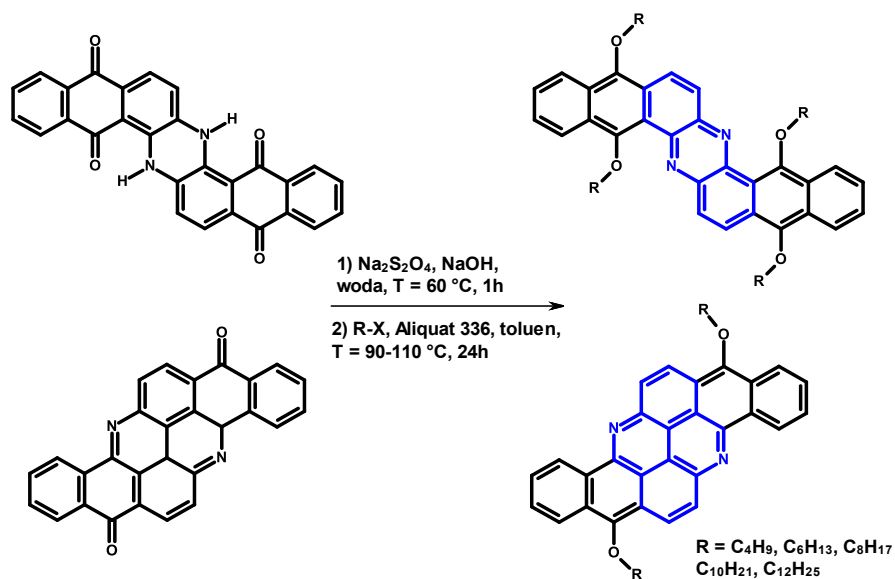
Rozwój przemysłu barwników datowany na koniec XIX i początek XX wieku stymulował liczne prace dotyczące syntezy barwników kadziowych. W 1901 roku w laboratorium firmy BASF, René Bohn prowadził intensywne prace nad otrzymaniem antrachinowego analogu indyga. Prowadząc kondensację 2-aminoantrachinonu w środowisku zasadowym w temperaturze poniżej 270 °C, otrzymał niebieski barwnik kadziowy - indantron (6,15-dihydrodinafto[2,3-*a*;2',3'-*h*]fenazyno-5,9,14,18-tetraon), natomiast w temperaturze powyżej 270 °C żółty barwnik kadziowy - flawantron (benzo[*h*]benzo[5,6]akrydino[2,1,9,8-*klmna*]akrydyna-8,16-dion).[80]

Indantron i flawantron są obecnie dostępne handlowo, nie były jednak nigdy stosowane wcześniej jako substraty w syntezie półprzewodników organicznych, zbliżonych do azaacenów. W obu przypadkach w syntezie tych barwników stosowane są proste substraty oraz układy reakcyjne niewymagające stosowania drogich katalizatorów. Jednak ze względu na nierozpuszczalność barwników kadziowych, bezpośrednie zastosowanie indantronu i flawantronu w elektronice organicznej jest ograniczone. Dodatkowy problem stanowi nieciągłość sprzężenia w wyniku obecności azotów aminowych w indantronie oraz grup karbonylowych zarówno w indantronie jak i flawantronie. Konieczna jest więc taka modyfikacja struktury, która zapewni sprzężenie w obrębie całego rdzenia cząsteczki, a równocześnie uczyni ją rozpuszczalną w rozpuszczalnikach organicznych. Rozpuszczalność półprzewodnika organicznego pozwala na przeprowadzenie pełnej jego charakterystyki, oraz poprzez zastosowanie odpowiednich technik nanoszenia jak wylewanie strefowe [81] czy krystalizacja epitaksjalna,[82] na otrzymanie warstw o kontrolowanej strukturze nadcząsteczkowej. Kontrola struktury warstwy aktywnej ma kluczowe znaczenie dla wytwarzania elektronicznych urządzeń testowych.

W pierwszym etapie prac, pomimo dostępności obu barwników kadziowych, przeprowadziliśmy syntezę zarówno indantronu jak i flawantronu dostosowując ich preparatykę do współczesnych warunków laboratoryjnych.(H13, H14) Do wprowadzenia do struktury barwników solubilizujących grup alkilowych wykorzystaliśmy obecność grup ketonowych. Cztery grupy ketonowe w przypadku indantronu i dwie grupy ketonowe w przypadku flawantronu pozwoliły na otrzymanie szeregu tetraalkoksyłowych pochodnych indantronu (5,9,14,18-tetraalkoksy-dinafto[2,3-*a*:2',3'-*h*]fenazyn) (I-CX, X = 4,6,8,10,12) i analogicznych pochodnych flawantronu (8,16-dialkoksybenzo[*h*]benzo[5,6]akrydino[2,1,9,8-*klmna*]akrydyn) (F-CX, X = 4,6,8,10,12) o różnej długości łańcuchów alkilowych (R = C₄H₉, C₆H₁₃, C₈H₁₇, C₁₀H₂₁, C₁₂H₂₅). Pochodne otrzymaliśmy w reakcji dwuetapowej, bez wydzielenia produktu pośredniego. W pierwszym etapie wykorzystując reakcje kadziowania,

przeprowadziliśmy w środowisku zasadowym reakcję redukcji stosując $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, natomiast w drugim etapie dodając do mieszaniny odpowiedni bromek alkilowy prowadziliśmy alkirowanie w warunkach katalizy przeniesienia międzyfazowego (**Schemat 2**).(**H13**)

Dodatkowo, obecność grup ketonowych flawantronu wykorzystaliśmy do utworzenia wiązań C-C i wprowadzenia dwóch podstawników 5-oktylotiofen-2-ylowych. Reakcje prowadziliśmy w układzie one-pot, stosując kolejno reakcje sprzęgania przy zastosowaniu odpowiednich litopochodnych oraz prowadząc redukującą aromatyzację (SnCl_2/HCl).(**H15**)

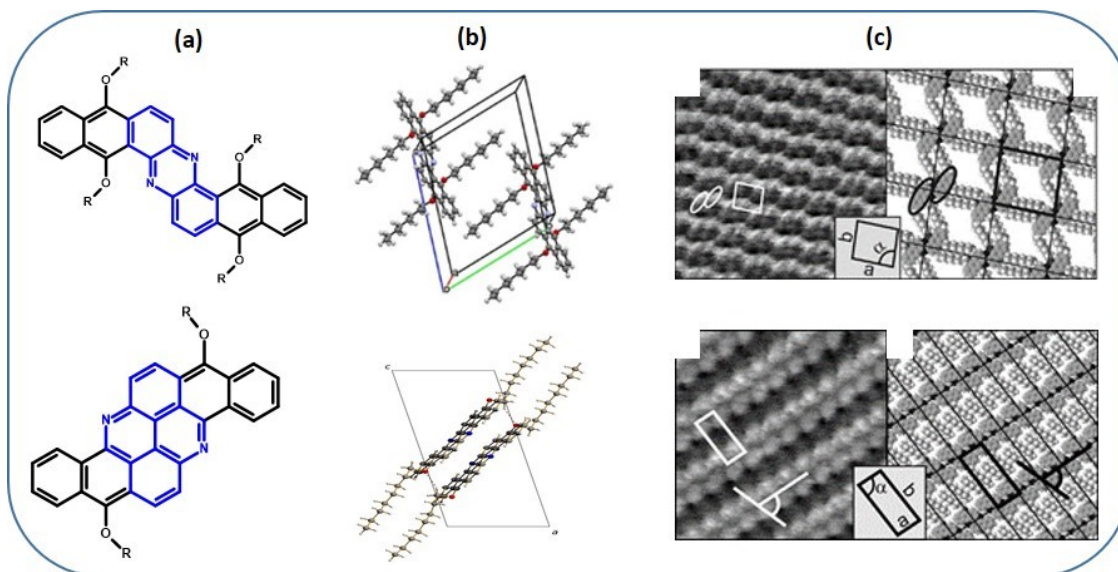


Schemat 2. Otrzymywanie tetraalkoksyłowych pochodnych indantronu (**I-CX**) i dialkoksyłowych pochodnych flawantronu (**F-CX**).

Struktura otrzymanych pochodnych została jednoznacznie określona na podstawie zarejestrowanych widm ^1H i ^{13}C NMR, widm masowych oraz badań rentgenostrukturalnych przeprowadzonych dla uzyskanych monokryształów. W obu przypadkach wprowadzeniu łańcuchów alkoksyłowych towarzyszyła całkowita aromatyzacja struktury. Na szczególną uwagę zasługuje fakt że otrzymane pochodne indantronu zawierały jednostkę fenazyny, co jednoznacznie potwierdzają badania rentgenostrukturalne. W tym przypadku nie było konieczne przeprowadzenie dodatkowej reakcji utleniania często koniecznej w syntezie typowych azaacenów.[9] Wynika to z labilności atomów wodoru związanych z atomami azotu, spowodowanej bliskim położeniem grup ketonowych w cząsteczce indantronu.

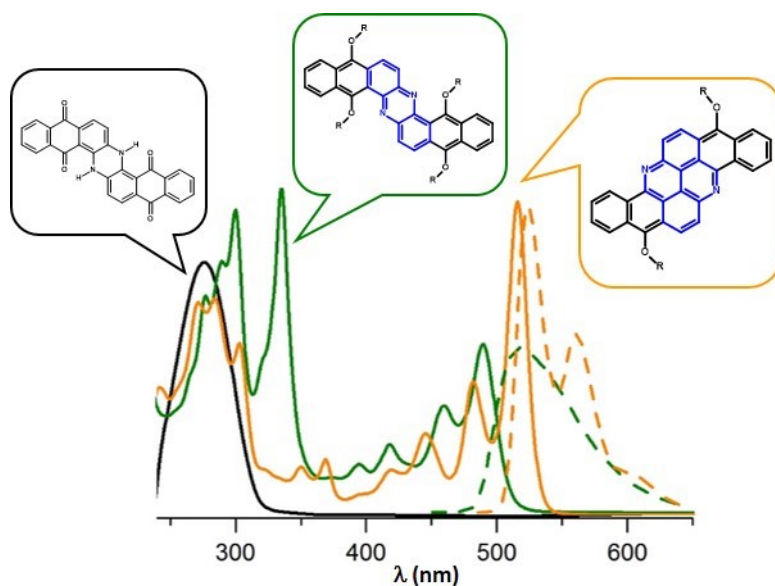
Przeprowadzone badania rentgenostrukturalne dla pochodnych **I-C8** i **F-C8** wykazały różne ułożenie cząsteczek w komórkach elementarnych (**Rysunek 11b**). Wynika to z różnego położenia alkoksyłowych łańcuchów w stosunku do rdzeni cząsteczek. Dla pochodnej

indantronu łańcuchy położone są prostopadle do rdzenia, natomiast w przypadku pochodnych flawantronu ich praktycznie równoległe w stosunku do rdzenia położenie ułatwia oddziaływanie międzycząsteczkowe -C-H--O- prowadzące do dimeryzacji i kolumnowego ułożenia cząsteczek. Związki obydwu grup łatwo tworzą uporządkowane monowarstwy na powierzchni grafitu (HOPG) w wyniku procesu samoorganizacji. We współpracy z grupą profesora Roberta Nowakowskiego z Instytutu Chemii Fizycznej PAN zbadano strukturę tych monowarstw, stosując skaningową mikroskopię tunelową (STM). Obraz mikroskopowy monowarstw wraz z modelem upakowania molekularnego przedstawia **Rysunek 11c**. W przypadku pochodnych indantronu długość łańcuchów alkoksyłowych oddziałujących w dwóch prostopadłych kierunkach wyraźnie wpływa na organizację monowarstw, najtrwalsze monowarstwy uzyskano dla łańcuchów oktylowych.(**H13, H14, 83**) Natomiast w przypadku pochodnych flawantronu równoległe ułożenie łańcuchów umożliwia bardzo dobrą samoorganizację w dużych domenach (**Rysunek 11c**).(H14) Ponadto, przeprowadzono porównanie parametrów trójwymiarowej komórki, wyznaczonych na podstawie badań rentgenostrukturalnych z parametrami dwuwymiarowymi monowarstw, uzyskując znacznie lepszą zgodność parametrów dla pochodnych flawantronu niż dla pochodnych indantronu.(**H13, H14, 83**) Oznacza to, że w tym drugim przypadku upakowanie cząsteczek w monowarstwie jest inne niż w trójwymiarowym monokryształ. Badanie struktury monowarstwy nabiera coraz większego znaczenia, w kontekście ostatnich prac, opisujących wytwarzanie tranzystorów z monomolekularną warstwą aktywną.[**84**]



Rysunek 11. Struktury otrzymanych pochodnych indantronu i flawantronu (a), ułożenie cząsteczek pochodnych **I-C8** i **F-C8** w komórkach elementarnych określone na podstawie badań rentgenostrukturalnych (b), obrazy z mikroskopu STM zarejestrowane dla monowarstw otrzymanych pochodnych **I-C8** i **F-C8** oraz uzyskane na ich podstawie wyniki modelowania molekularnego (c).

Wprowadzenie podstawników alkoksylowych do struktury indantronu i flawantronu, oprócz zapewnienia rozpuszczalności w rozpuszczalnikach organicznych, radykalnie wpłynęło na właściwości spektroskopowe i elektrochemiczne otrzymanych pochodnych. W widmie absorpcyjnym, zarejestrowanym dla indantronu obserwujemy jedno pasmo przy 278 nm, natomiast dla otrzymanych pochodnych indantronu obserwujemy rozbudowane widmo, o maksimach przy 300, 333 i 489 nm, przy czym pasma te mają wyraźnie zaznaczoną strukturę oscylacyjną. Podobnie rozbudowane widmo absorpcyjne z maksimami przy 286, 302 i 515 nm o strukturze oscylacyjnej obserwujemy dla pochodnych flawantronu. Ponadto otrzymane związki charakteryzują się intensywną zieloną luminescencją (wydajności kwantowe luminescencji dla **I-C8** i **F-C8** wynoszą odpowiednio 60% i 80%) nie obserwowaną dla wyjściowych barwników. W widmach emisji pochodnych indantronu i flawantronu obserwujemy intensywne piki odpowiednio przy 517 nm i 524 nm, charakteryzujące się niewielkim przesunięciem Stokesa, odpowiednio 28 nm i 9 nm (**Rysunek 12**).(**H13**, **H14**)



Rysunek 12. Zestawienie widm absorpcyjnych zarejestrowanych dla indantronu, tetraalkoksylowej pochodnej indantronu (**I-C8**) i dialkoxylowej pochodnej flawantronu (**F-C8**) oraz zestawienie widm emisji zarejestrowanych dla **I-C8** i **F-C8** stosując CH_2Cl_2 jako rozpuszczalnik.

Optyczne przerwy energetyczne dla pochodnych indantronu wynoszą 2,40 eV i 2,33 eV, odpowiednio dla pochodnych indantronu i flawantronu, a ich wielkość jest niezależna od długości podstawnika alkoksylowego. (**H13, H14**) Otrzymane związki są również aktywne elektrochemicznie, co pozwala na wyznaczenie ich potencjału jonizacji (IP) i powinowactwa do elektronu (EA). Odpowiednie wartości wynoszą: $IP = 5,64$ eV, $EA = -3,24$ eV dla pochodnej **I-C8** oraz $IP = 5,12$ eV, $EA = -3,18$ eV dla **F-C8**. Należy podkreślić, że bezpośrednią metodą pomiaru IP i EA są spektroskopia fotoelektronowa (PES) i odwrócona spektroskopia fotoelektronowa (IPES). Niemniej jednak, wartości IP i EA uzyskane z pomiarów elektrochemicznych bardzo dobrze korelują się z tymi otrzymanymi z pomiarów PES i IPES. [**85,86**]

Ze względu na wspomniane już wysokie wydajności kwantowe luminescencji, sięgające 60% i 80% odpowiednio dla pochodnych indantronu i flawantronu, postanowiłem zastosować te nowe związki jako składniki warstwy aktywnej w organicznych diodach elektroluminescencyjnych. Badania obejmujące otrzymanie testowych urządzeń i określenie ich parametrów zostały przeprowadzone w ramach współpracy z grupą profesora Jacka Ulańskiego na Politechnice w Łodzi oraz grupą profesora Andrew Monkmana na Uniwersytecie w Durham w Wielkiej Brytanii.

Dla obu materiałów otrzymano emitujące światło organiczne diody o konstrukcji gość-gospodarz. W tego typu urządzeniach warstwę aktywną urządzenia stanowi mieszanina niewielkiej ilości emitera (gość) w matrycy (gospodarz) stanowiącej mieszaninę półprzewodników charakteryzujących się przewodnictwem dziurowym i elektronowym. Dla pochodnych indantronu otrzymano diody o konstrukcji ITO/PEDOT:PSS/(PVK+I-CX+PBD/LiF/Al, gdzie PVK – poli(*N*-winylokarbazol) odpowiadał za transport dziur natomiast PBD – 2-(4-*t*-butylofenylo)-5-(4-bifenylo)-1,3,4-oksadiazol odpowiadał za transport elektronów.(H13) Dla pochodnych flawantronu otrzymano diody testowe o konstrukcji ITO/PEDOT:PSS/PVK/F-CX+CBP/TPBi/LiF/Al gdzie warstwę aktywną stanowiła mieszanina luminoforu z 4,4'-bis(*N*-karbazolo)-1,1'-bifenylem (CBP).(H14) Dla obu badanych grup pochodnych testowane diody charakteryzowały się najlepszymi parametrami i charakterystykami prądowo-napięciowymi bez efektu przełączenia przy niskich stężeniach emitera na poziomie 1 wt.% W przypadku pochodnych indantronu diody charakteryzujące się najwyższą luminacją 1670 cd/m² i wydajnością elektroluminescencji ~0,8 cd/A uzyskano dla pochodnej z łańcuchami butylowymi. Natomiast w przypadku pochodnych flawantronu diody charakteryzujące się najwyższą luminacją ~1900 cd/m² i wydajnością elektroluminescencji 3 cd/A uzyskano dla pochodnych z łańcuchami butylowymi i oktylowymi.(H13, H14)

Chciałbym podkreślić, że wszystkie artykuły dotyczące nowych pochodnych indantronu uzyskały bardzo pochlebne lub nawet entuzjastyczne recenzje. Pozwolę sobie przytoczyć najbardziej entuzjastyczną:

Recenzent nr. 2 artykułu **H-14**: „*This work by Kotwica et al. describes a method to chemically transform flavanthrone, a heterocyclic compound that is, as the authors describe, very old and somehow forgotten, into a soluble dye with useful emissive properties. The work features good x-ray structural data complemented by evaluation of a 2D surface structure on HOPG. Electrochemical and emissions measurements are reported and all conclusions appear well-supported by the presented evidence. Finally, a demonstration of a light-emitting diode device featuring one of the flavanthrone derivatives shows a possible application and highlights the favorable emissive properties of the material. Another issue that should be commented on in the paper is the method of using sodium dithionite as the key step in reducing the carbonyl groups on the flavanthrone structure, allowing them to be alkylated. This is a neat move, in my opinion, but it should also be set in the context of the very old knowledge and practice of using exactly sodium dithionite as the reductant in the vat dyeing process. In effect, this work takes this "old" dye and makes a clever modification onto the old chemistry. The work appears very well-performed and is a good contribution of the field of heterocyclic and pigment chemistry*

as well as organic electronic materials. It should stimulate research in using such "forgotten" compounds in modern applications. I recommend the paper for publication essentially as-is."

Podsumowując, moim oryginalnym wkładem do tej części badań jest idea zastosowania zapomnianych barwników kadziowych jako substratów w prostej syntezie nowych, przetwarzalnych z roztworu elektroluminoforów z rodziny azaacenów. Związki te, w wyniku procesu samoorganizacji, łatwo tworzą dwuwymiarowe, uporządkowane struktury nadcząsteczkowe w monowarstwach osadzonych na powierzchni grafitu HOPG, co ma duże znaczenie w świetle rozwoju monowarstwowych urządzeń elektronicznych.

3. Podsumowanie i wnioski

Badania dotyczące projektowania i wytwarzania nowych materiałów prowadziłem w dwóch obszarach. Pierwszy dotyczył otrzymywania i modyfikacji właściwości koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników, a drugi obszar - syntezę nowych, przetwarzalnych z roztworu półprzewodników organicznych o właściwościach elektroluminescencyjnych.

Głównym celem badań dotyczącym koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników było poszukiwanie nowych nanomateriałów w grupie półprzewodników niezawierających toksycznych pierwiastków. Zainteresowałem się szeregiem różnych półprzewodników, które podzieliłem na dwie grupy. Pierwszą grupę półprzewodników stanowiły dwuskładnikowe i trójskładnikowe półprzewodniki zawierające ind. Natomiast do drugiej grupy, zgodnie z najnowszymi trendami badawczymi, zakwalifikowałem półprzewodniki niezawierające indu, jednego z najdroższych pierwiastków stosowanych w elektronice.

W trakcie prowadzonych badań, dużo uwagi poświęciłem koloidalnym nanokryształom stopowym Cu-In-Zn-S i Ag-In-Zn-S. Dla tych układów stopowych opracowałem metody otrzymywania nanokryształów, pozwalające na kontrolę składu w szerokim zakresie poprzez zmianę składu mieszaniny reakcyjnej złożonej z prostych prekursorów oraz poprzez modyfikację warunków reakcji („*heating up*” vs „*hot injection*”). W przypadku nanokryształów Cu-In-Zn-S ze względu na podobieństwo struktur CuInS₂ i ZnS, zmiana składu nie miała wpływu na kształt i rozmiar nanokryształów, otrzymywałem nanokryształy o budowie sferycznej i średnicy 2-3 nm. Dla nanokryształów Ag-In-Zn-S różnice w dopasowaniu struktur AgInS₂ i ZnS umożliwiały różnicowanie kształtów poprzez zmianę składu. Dla większych zawartości AgInS₂ w kryształach stopowym otrzymywałem nanokryształy o podłużnym kształcie. W przypadku zwiększonej zawartości ZnS w kryształach stopowym

otrzymywałem nanokryształy sferyczne. Dodatkowo w przypadku nanokryształów Ag-In-Zn-S optymalizacja składu mieszaniny reakcyjnej pozwoliła na otrzymanie nanokryształów charakteryzujących się zieloną (543 nm) i czerwoną (730 nm) luminescencją przy wydajnościach kwantowych luminescencji sięgających odpowiednio 48% i 59%, bez konieczności nanoszenia warstwy pasywacyjnej.

Dla otrzymanych nanokryształów Cu-In-Zn-S i Ag-In-Zn-S przeprowadziłem dokładną analizę ligandów pierwotnych. W tym celu, opracowałem metodę ich identyfikacji polegającą na rozтворzeniu nieorganicznego rdzenia nanokryształów i analizie wydzielonej organicznej pozostałości.

W przypadku nanokryształów Cu-In-Zn-S zidentyfikowałem obecność 1-dodekanoliu jako ligandu pierwotnego silnie wiążącego się z powierzchnią. Następnie dla nanokryształów Cu-In-Zn-S opracowałem metodę wymiany ligandów pierwotnych stosując pirydynę jako labilny ligand. Opracowana metoda pozwoliła na wymianę ligandów pierwotnych na szereg innych ligandów, włączając w to ligandy elektrochemicznie aktywne. W przypadku tych ostatnich przeprowadziłem badania elektrochemiczne i spektroskopowe układów hybrydowych z modelowymi ligandami o charakterze amin aromatycznych, co pozwoliło zidentyfikować grupy funkcyjne (-CH₂NH₂, -SH) tworzące najtrwalsze wiązania pomiędzy nanokryształem Cu-In-Zn-S i organicznym ligandem.

W przypadku nanokryształów Ag-In-Zn-S zidentyfikowałem obecność anionów kwasu stearynowego i 1-aminooktadekanu jako ligandów pierwotnych. Dla znacznie słabiej związanych ligandów pierwotnych zastosowałem jednoetapową wymianę ligandów, polegającą na zmieszaniu dyspersji nanokryształów w toluenie z wodnym roztworem kwasu 11-merkaptoundekanowego. Otrzymane wodne dyspersje nanokryształów Ag-In-Zn-S charakteryzowały się wysoką wydajnością kwantową luminescencji sięgającą 31%. Tak modyfikowane nanokryształy wykorzystałem do wytworzenia nanokoniugatu zdolnego do rozpoznawania komórek rakowych, przyłączając kolejno transferynę i lek doksorubicynę. Uzyskane hybrydy nie wykazywały cytotoksyczności, przy zachowaniu aktywności biologicznej leku w badaniach *in vitro* prowadzonych na linii komórek nowotworu płuc H460.

Drugą grupę badanych półprzewodników stanowiły półprzewodniki niezawierające indu. W preparatyce popularnych w chemii materiałów nanokryształów Cu₂ZnSnS₄ zaproponowałem zastosowanie ciekłego prekursora cyny, oktanianu cyny(II). Stosując nowy prekursor cyny opracowałem metodę *heating-up* i metodę *hot-injection* pozwalającą na otrzymanie nanokryształów Cu₂ZnSnS₄ o strukturze wurcytu i kesterytu. Stosując metodę identyfikacji ligandów pierwotnych, opartą na rozтворzeniu nieorganicznych rdzeni

nanokryształów, zidentyfikowałem ligandy pierwotne, stabilizujące otrzymane nanokryształy. W przypadku nanokryształów $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ o strukturze wurcytu stwierdziłem obecność 1-dodekanotolu i kwasu oleinowego tworzących z powierzchnią typowo koordynacyjne wiązanie. Natomiast w przypadku nanokryształów $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ o strukturze kesterytu obecność jedynie 1-oktadekenu, jako jedyne go produktu reakcji roztwarzania rdzenia, dowiodła typowo kowalencyjnego połączenia łańcuchów alkilowych z powierzchnią nanokryształów.

W momencie rozpoczęcia moich badań dotyczących nanokryształów CuFeS_2 w 2014 r. znanych było zaledwie kilka metod ich otrzymywania. W 2016 roku sytuacja się radykalnie zmieniła, pojawiło się bowiem szereg prac dotyczących licznych zastosowań tych nanokryształów, opublikowanych w takich prestiżowych czasopismach jak *Chemical Communications*, *Journal of the American Chemical Society* i *Chemistry of Materials*.

Mój wkład w tę niezwykle konkurencyjną dziedzinę chemii nanomateriałów polegał na opracowaniu dwóch nowych procedur otrzymywania nanokryształów CuFeS_2 , zarówno w układzie *heating-up* jak i *hot-injection*. Opracowane metody pozwoliły na kontrolę, struktury, składu, kształtu i rozmiaru nanokryształów. W widmach absorpcyjnych, zarejestrowanych dla dyspersji nanokryształów CuFeS_2 w chloroformie zaobserwowałem szerokie pasmo przy około 500 nm, mogące świadczyć o zlokalizowanym powierzchniowym rezonansie plazmonowym. Opracowana metoda *hot-injection* pozwoliła na zmianę składu nanokryształów Cu-Fe-S w szerokim zakresie, prowadzącą do wygaszenia piku plazmonowego lub jego przesunięcia w obszar bliskiej podczerwieni, zakresu charakterystycznego dla rezonansu plazmonowego obserwowanego w nanokryształach $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$.

Opracowana metoda *hot-injection* pozwoliła również na 20-krotne zwiększenie skali syntezy nanokryształów CuFeS_2 i otrzymanie jednorazowo próbek nanomateriału o masie około 4 g, umożliwiającą otrzymanie, w wyniku reakcji spiekania pod ciśnieniem, kształtek litego materiału, dla którego można było zmierzyć konduktancję, przewodnictwo cieplne i współczynnik Seebecka, i tym samym określić jego właściwości termoelektryczne. Otrzymane nanomateriały charakteryzowały się przewodnictwem elektronowym, nie odnotowanym wcześniej dla nanokryształów CuFeS_2 . Obserwowany typ przewodnictwa wynikał z zastąpienia ligandów pierwotnych ligandami nieorganicznymi.

Do otrzymywania nowych półprzewodników organicznych, wykazujących wydajną elektroluminescencję, zastosowałem strategię polegającą na modyfikacji struktur znanych związków, niewykorzystywanych wcześniej w tego typu zastosowaniach. Znane od ponad stu lat barwniki kadziowe takie jak indantron i flawantron, zawierające układ skondensowanych pierścieni aromatycznych z atomami azotu można przekształcić w związki zbliżone do

azaacenów, popularnych organicznych półprzewodników, często o charakterze ambipolarnym. W przypadku indantronu modyfikacja taka polega na wprowadzeniu poprzez grupy ketonowe, w wyniku reakcji redukcji i alkilowania, czterech łańcuchów alkoksyloowych o różnej długości, a w przypadku flawantronu - dwóch łańcuchów. Wprowadzenie łańcuchów alkoksyloowych zapewniło rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych oraz zmieniło radykalnie właściwości otrzymanych pochodnych w porównaniu do wyjściowych barwników. Dla otrzymanych pochodnych indantronu i flawantronu zaobserwowano intensywną zieloną luminescencję o wydajnościach kwantowych sięgających odpowiednio 60% i 80%. Z tego względu otrzymane pochodne wykorzystaliśmy do wytworzenia organicznych diod elektroluminescencyjnych o konstrukcji gość-gospodarz. Zastosowanie szeregu pochodnych o różnej długości łańcuchów alkilowych pozwoliło na optymalizację parametrów uzyskanych urządzeń.

4. Literatura

- [1] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 4630-4660.
- [2] J. Li, J. Z. Zhang, Optical properties and applications of hybrid semiconductor nanomaterials. *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 3015-3041.
- [3] D. V. Talapin, J.-S. Lee, M. V. Kovalenko, E. V. Shevchenko, Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications. *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 389-458.
- [4] P. Reiss, E. Couderc, J. De Girolamo, A. Pron, Conjugated polymers/semiconductor nanocrystals hybrid materials - preparation, electrical transport properties and applications. *Nanoscale*, **2011**, 3, 446-489.
- [5] S. G. Kwon, T. Hyeon, Formation Mechanisms of Uniform Nanocrystals via Hot-Injection and Heat-Up Methods. *Small*, **2011**, 7, 2685-2702.
- [6] P. Reiss, M. Carrière, C. Lincheneau, L. Vaure, S. Tamang, Synthesis of Semiconductor Nanocrystals, Focusing on Nontoxic and Earth-Abundant Materials. *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 10731-10819.
- [7] C. Coughlan, M. Ibáñez, O. Dobrozhan, A. Singh, A. Cabot, K. M. Ryan, Compound Copper Chalcogenide Nanocrystals. *Chem. Rev.*, **2017**, 117, 5865-6109.
- [8] J. E. Anthony, The Larger Acenes: Versatile Organic Semiconductors. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 452-483.
- [9] U. H. F. Bunz, J. U. Engelhart, B. D. Lindner, M. Schaffroth, Large N-Heteroacenes: New Tricks for Very Old Dogs. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 3810-3821.

- [10] J. Mei, K. R. Graham, R. Stalder, J. R. Reynolds, Synthesis of Isoindigo-Based Oligothiophenes for Molecular Bulk Heterojunction Solar Cells. *Org. Lett.*, **2010**, 12, 660-663.
- [11] E. D. Głowacki, G. Voss, N. S. Sariciftci, 25th Anniversary Article: Progress in Chemistry and Applications of Functional Indigos for Organic Electronics. *Adv. Mater.*, **2013**, 25, 6783-6800.
- [12] M. Fukuda, K. Kodama, H. Yamamoto, K. Mito, Evaluation of new organic pigments as laser-active media for a solid-state dye laser. *Dyes Pigm.*, **2004**, 63, 115-125.
- [13] P. Sonar, G.-M. Ng, T. T. Lin, A. Dodabalapur, Z.-K. Chen, Solution processable low bandgap diketopyrrolopyrrole (DPP) based derivatives: novel acceptors for organic solar cells. *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 3626-3636.
- [14] E. Wang, Z. Ma, Z. Zhang, K. Vandewal, P. Henriksson, O. Inganäs, F. Zhang, M. R. Andersson, An Easily Accessible Isoindigo-Based Polymer for High-Performance Polymer Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 14244-14247.
- [15] C. B. Nielsen, M. Turbiez, I. McCulloch, Recent Advances in the Development of Semiconducting DPP-Containing Polymers for Transistor Applications. *Adv. Mater.*, **2013**, 25, 1859-1880.
- [16] M. Amelia, C. Lincheneau, S. Silvi, A. Credi, Electrochemical properties of CdSe and CdTe quantum dots. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 5728-5743.
- [17] S. C. Jensen, S. B. Homan, E. A. Weiss, Photocatalytic Conversion of Nitrobenzene to Aniline through Sequential Proton-Coupled One-Electron Transfer from a Cadmium Sulfide Quantum Dot. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 1591-1600.
- [18] G. Palui, F. Aldeek, W. Wang, H. Mattoussi, Strategies for interfacing inorganic nanocrystals with biological systems based on polymer-coating. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 193-227.
- [19] G. Xu, S. Zeng, B. Zhang, M. T. Swihart, K.-T. Yong, P. N. Prasad, New Generation Cadmium-Free Quantum Dots for Biophotonics and Nanomedicine. *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 12234-12327.
- [20] A. M. Smith, S. Nie, Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering. *Acc. Chem. Res.*, **2010**, 43, 190-200.
- [21] A. M. Derfus, W. C. W. Chan, S. N. Bhatia, Probing the Cytotoxicity of Semiconductor Quantum Dots. *Nano Lett.*, **2004**, 4, 11-18.
- [22] C. Kirchner, T. Liedl, S. Kudera, T. Pellegrino, A. M. Javier, H. E. Gaub, S. Stölzle, N. Fertig, W. J. Parak, Cytotoxicity of Colloidal CdSe and CdSe/ZnS Nanoparticles. *Nano Lett.*, **2005**, 5, 331-338.

- [23] L. Ye, K.-T. Yong, L. Liu, I. Roy, R. Hu, J. Zhu, H. Cai, W.-C. Law, J. Liu, K. Wang, J. Liu, Y. Liu, Y. Hu, X. Zhang, M. T. Swihart, P. N. Prasad, A pilot study in non-human primates shows no adverse response to intravenous injection of quantum dots. *Nat. Nanotechnol.*, **2012**, 7, 453-458.
- [24] D. Aldakov, A. Lefrançois, P. Reiss, Ternary and quaternary metal chalcogenide nanocrystals: synthesis, properties and applications. *J. Mater. Chem. C*, **2013**, 1, 3756-3776.
- [25] T. Bell, Strategic Metal Report, Indium & the Investment Industry, 2013.
- [26] A. Pron, P. Gawrys, M. Zagorska, D. Djurado, R. Demadrille, Electroactive materials for organic electronics: preparation strategies, structural aspects and characterization techniques. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 2577-2632.
- [27] M. Winkler, K. N. Houk, Nitrogen-Rich Oligoacenes: Candidates for n-Channel Organic Semiconductors. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 1805-1815.
- [28] Z. Liang, Q. Tang, J. Xu, Q. Miao, Soluble and Stable N-Heteropentacenes with High Field-Effect Mobility. *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 1535-1539.
- [29] Z. Liang, Q. Tang, R. Mao, D. Liu, J. Xu, Q. Miao, The Position of Nitrogen in N-Heteropentacenes Matters. *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 5514-5518.
- [30] L. Li, M. Protière, P. Reiss, Economic Synthesis of High Quality InP Nanocrystals Using Calcium Phosphide as the Phosphorus Precursor. *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 2621-2623
- [31] F. Zan, J. Ren, Gas-liquid phase synthesis of highly luminescent InP/ZnS core/shell quantum dots using zinc phosphide as a new phosphorus source. *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 1794-1799.
- [32] M. Protière, P. Reiss, Amine-induced growth of an In₂O₃ shell on colloidal InP nanocrystals. *Chem. Commun.*, **2007**, 2417-2419.
- [33] H. Virieux, M. Le Troedec, A. Cross-Gagneux, W.-S. Ojo, F. Delpech, C. Nayral, H. Martinez, B. Chaudret, InP/ZnS Nanocrystals: Coupling NMR and XPS for Fine Surface and Interface Description. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 19701-19708.
- [34] L. De Trizio, M. Prato, A. Genovese, A. Casu, M. Povia, R. Simonutti, M. J. P. Alcocer, C. D'Andrea, F. Tassone, L. Manna, Strongly Fluorescent Quaternary Cu-In-Zn-S Nanocrystals Prepared from Cu_{1-x}InS₂ Nanocrystals by Partial Cation Exchange. *Chem. Mater.*, **2012**, 24, 2400-2406.
- [35] F. M. Courtel, R. W. Paynter, B. Marsan, M. Morin, Synthesis, Characterization, and Growth Mechanism of n-Type CuInS₂ Colloidal Particles. *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 3752-3762.

- [36] J.-J. Wang, Y.-Q. Wang, F.-F. Cao, Y.-G. Guo, L.-J. Wan, Synthesis of Monodispersed Wurtzite Structure CuInSe₂ Nanocrystals and Their Application in High-Performance Organic - Inorganic Hybrid Photodetectors. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 12218-12221.
- [37] P. Reiss, J. Bleuse, A. Pron, Highly Luminescent CdSe/ZnSe Core/Shell Nanocrystals of Low Size Dispersion. *Nano Lett.*, **2002**, 2, 781-784.
- [38] P. Reiss, M. Protière, L. Li, Core/Shell Semiconductor Nanocrystals. *Small*, **2009**, 5, 154-168.
- [39] M. Protière, P. Reiss, Highly Luminescent Cd_{1-x}Zn_xSe/ZnS Core/Shell Nanocrystals Emitting in the Blue-Green Spectral Range. *Small*, **2007**, 3, 399-403.
- [40] R. Xie, M. Rutherford, X. Peng, Formation of High-Quality I-III-VI Semiconductor Nanocrystals by Tuning Relative Reactivity of Cationic Precursors. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 5691-5697.
- [41] D. Pan, D. Weng, X. Wang, Q. Xiao, W. Chen, C. Xu, Z. Yang, Y. Lu, Alloyed semiconductor nanocrystals with broad tunable band gaps. *Chem. Commun.*, **2009**, 4221-4223.
- [42] S. L. Castro, S. G. Bailey, R. P. Raffaele, K. K. Banger, A. F. Hepp, Synthesis and Characterization of Colloidal CuInS₂ Nanoparticles from a Molecular Single-Source Precursor. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 12429-12435.
- [43] J. Zhang, R. Xie, W. Yang, A Simple Route for Highly Luminescent Quaternary Cu-In-Zn-S Nanocrystals Emitters. *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 3357-3361.
- [44] J. Park, S.-W. Kim, CuInS₂/ZnS core/shell quantum dots by cation exchange and their blue-shifted photoluminescence. *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 3745-3750.
- [45] Y. Xie, A. Riedinger, M. Prato, A. Casu, A. Genovese, P. Guardia, S. Sottini, C. Sangregorio, K. Miszta, S. Ghosh, T. Pellegrino, L. Manna, Copper Sulfide Nanocrystals with Tunable Composition by Reduction of Covellite Nanocrystals with Cu⁺ Ions. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 17630-17637.
- [46] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 8706-8715.
- [47] A. Lefrançois, E. Couderc, J. Faure-Vincent, S. Sadki, A. Pron, P. Reiss, Effect of the treatment with (di-)amines and dithiols on the spectroscopic electrochemical and electrical properties of CdSe nanocrystals' thin films. *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 11524-11531.
- [48] Z. Hens, J. C. Martins, A Solution NMR Toolbox for Characterizing the Surface Chemistry of Colloidal Nanocrystals. *Chem. Mater.*, **2013**, 25, 1211-1221.

- [49] L. Polavarapu, S. Mourdikoudis, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, Nanocrystal engineering of noble metals and metal chalcogenides: controlling the morphology, composition and crystallinity. *CrystEngComm*, **2015**, 17, 3727-3762.
- [50] T. Ogawa, T. Kuzuya, Y. Hamanaka, K. Sumiyama, Synthesis of Ag-In binary sulfide nanoparticles - structural tuning and their photoluminescence properties. *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 2226-2231.
- [51] T. Torimoto, T. Adachi, K.-i. Okazaki, M. Sakuraoka, T. Shibayama, B. Ohtani, A. Kudo, S. Kuwabata, Facile Synthesis of ZnS-AgInS₂ Solid Solution Nanoparticles for a Color-Adjustable Luminescence. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 12388-12389.
- [52] M. Dai, S. Ogawa, T. Kameyama, K.-i. Okazaki, A. Kudo, S. Kuwabata, Y. Tsuboi, T. Torimoto, Tunable photoluminescence from the visible to near-infrared wavelength region of non-stoichiometric AgInS₂ nanoparticles. *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 12851-12858.
- [53] X. Yang, Y. Tang, S. T. Tan, M. Bosman, Z. Dong, K. S. Leck, Y. Ji, H. V. Demir, X. W. Sun, Facile Synthesis of Luminescent AgInS₂-ZnS Solid Solution Nanorods. *Small*, **2013**, 9, 2689-2695.
- [54] T. Chevallier, G. Le Blevenec, F. Chandezon, Photoluminescence properties of AgInS₂-ZnS nanocrystals: the critical role of the surface. *Nanoscale*, **2016**, 8, 7612-7620.
- [55] E. Matysiak-Brynda, P. Bujak, E. Augustin, A. Kowalczyk, Z. Mazerska, A. Pron, A. M. Nowicka, Stable nanoconjugate of transferrin with alloyed quaternary nanocrystals Ag-In-Zn-S as biological entity for tumor recognition. *Nanoscale*, 2017, DOI: 10.1039/C7NR07819F.
- [56] Y. Zhao, C. Burda, Development of plasmonic semiconductor nanomaterials with copper chalcogenides for a future with sustainable energy materials. *Energy. Environ. Sci.*, **2012**, 5, 5564-5576.
- [57] H. Yang, L. A. Jauregui, G. Zhang, Y. P. Chen, Y. Wu, Nontoxic and Abundant Copper Zinc Tin Sulfide Nanocrystals for Potential High-Temperature Thermoelectric Energy Harvesting. *Nano Lett.*, **2012**, 12, 540-545.
- [58] K. Ramasamy, M. A. Malik, P. O'Brien, Routes to copper zinc tin sulfide Cu₂ZnSnS₄ a potential material for solar cells. *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 5703-5714.
- [59] U. Ghorpade, M. Suryawanshi, S. W. Shin, K. Gurav, P. Patil, S. Pawar, C. W. Hong, J. H. Kim, S. Kolekar, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 11258-11273.
- [60] X. Lu, Z. Zhuang, Q. Peng, Y. Li, Wurtzite Cu₂ZnSnS₄ nanocrystals: a novel quaternary semiconductor. *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 3141-3143.
- [61] A. Singh, H. Geaney, F. Laffir, K. M. Ryan, Colloidal Synthesis of Wurtzite Cu₂ZnSnS₄ Nanorods and Their Perpendicular Assembly. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 2910-2913.

- [62] Y. Zou, X. Su, J. Jiang, Phase-Controlled Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanocrystals: The Role of Reactivity between Zn and S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 18377-18384.
- [63] R. E. Drumright, P. R. Gruber, D. E. Henton, Poly(lactic Acid) Technology. *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 1841-1846.
- [64] M. J. Turo, J. E. Macdonald, Crystal-Bound vs Surface-Bound Thiols on Nanocrystals. *ACS Nano*, **2014**, 8, 10205-10213.
- [65] D. Liang, R. Ma, S. Jiao, G. Pang, S. Feng, A facile synthesis approach for copper iron sulfide nanocrystals with enhanced thermoelectric performance. *Nanoscale*, **2012**, 4, 6265-6268.
- [66] P. Kumar, S. Uma, R. Nagarajan, Precursor driven one pot synthesis of wurtzite and chalcopyrite CuFeS_2 . *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 7316-7318.
- [67] P. Kumar, M. Gusain, P. S. Kumar, S. Uma, R. Nagarajan. *RSC Adv.*, **2014**, 4, 52633-52636.
- [68] Y.-H. A. Wang, N. Bao, A. Gupta, Shape-controlled synthesis of semiconducting CuFeS_2 nanocrystals. *Solid State Sci.*, **2010**, 12, 387-390.
- [69] I. S. Lyubutin, C.-R. Lin, S. S. Starchikov, Y.-J. Siao, Y.-T. Tseng, Synthesis, structural and electronic properties of monodispersed self-organized single crystalline nanobricks of isocubanite CuFe_2S_3 . *J. Solid. State Chem.*, **2015**, 221, 184-190.
- [70] D. J. de Aberasturi, A. B. Serrano-Montes, L. M. Liz-Marzán, Modern Applications of Plasmonic Nanoparticles: From Energy to Health. *Adv. Optical Mater.*, **2015**, 3, 602-617.
- [71] L. Liu, H. Zhong, Z. Bai, T. Zhang, W. Fu, L. Shi, H. Xie, L. Deng, B. Zou, Controllable Transformation from Rhombohedral $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ Nanocrystals to Hexagonal CuS Clusters: Phase- and Composition-Dependent Plasmonic Properties. *Chem. Mater.*, **2013**, 25, 4828-4834.
- [72] R.-Y. Yao, Z.-J. Zhou, Z.-L. Hou, X. Wang, W.-H. Zhou, S.-X. Wu, Surfactant-Free CuInS_2 Nanocrystals: An Alternative Counter-Electrode Material for Dye-Sensitized Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, 5, 3143-3148.
- [73] A. Nag, M. V. Kovalenko, J.-S. Lee, W. Liu, B. Spokoyny, D. V. Talapin, Metal-free Inorganic Ligands for Colloidal Nanocrystals: S^{2-} , HS^- , Se^{2-} , HSe^- , Te^{2-} , HTe^- , TeS_3^{2-} , OH^- and NH_2^- as Surface Ligands, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 10612-10620.
- [74] E. L. Rosen, R. Buonsanti, A. Llordes, A. M. Sawvel, D. J. Milliron, B. A. Helms, Exceptionally Mild Reactive Stripping of Native Ligands from Nanocrystal Surfaces by Using Meerwein's Salt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 684-689.
- [75] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, Jr. J. H. Perlstein, Electron Transfer in a New Highly Conducting Donor-Acceptor Complex, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 948-949.

- [76] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1970**, 578-580.
- [77] A. J. Heeger, Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2591-2611.
- [78] A. G. MacDiarmid, "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2581-2590.
- [79] H. Shirakawa, The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawning of an Era of Conducting Polymers (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2574-2580.
- [80] J. Park, J. Shore, Dye and fibre discoveries of the twentieth century. Part 1: From the magic of electric light to the nightmare of world war. *Color. Technol.*, **1999**, 115, 157-167.
- [81] I. Tszedel, M. Kucinska, T. Marszalek, R. Rybakiewicz, A. Nosal, J. Jung, M. Gazicki-Lipman, C. Pitsalidis, C. Gravalidis, S. Logothetidis, M. Zagorska, J. Ulanski, High-Mobility and Low Turn-On Voltage n-Channel OTFTs Based on a Solution-Processable Derivative of Naphthalene Bisimide. *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, 22, 3840-3844.
- [82] M. Brinkmann, J.-C. Wittmann, Orientation of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) by Directional Solidification: A Simple Method to Reveal the Semicrystalline Structure of a Conjugated Polymer. *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 860-863.
- [83] T. Jaroch, A. Maranda-Niedbala, K. Kotwica, D. Wamil, P. Bujak, A. Pron, R. Nowakowski, Self-assembly of tetraalkoxydinaphthophenazines in monolayers on HOPG by scanning tunneling microscopy. *Surf. Sci.*, **2015**, 641, 252-259
- [84] M. Li, T. Marszalek, K. Müllen, W. Pisula, Role of Sub-Nanometer Dielectric Roughness on Microstructure and Charge Carrier Transport in α,ω -Dihexylsexithiophene Field-Effect Transistors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8, 16200-16206.
- [85] R. Rybakiewicz, P. Gawrys, D. Tsikritzis, K. Emmanouil, S. Kennou, M. Zagorska, A. Pron, Electronic properties of semiconducting naphthalene bisimide derivatives - Ultraviolet photoelectron spectroscopy versus electrochemistry. *Electrochim. Acta*, **2013**, 96, 13-17.
- [86] J. Sworakowski, J. Lipiński, K. Janus, On the reliability of determination of energies of HOMO and LUMO levels in organic semiconductors from electrochemical measurements. A simple picture based on the electrostatic model. *Org. Electron.*, **2016**, 33, 300-310.

5. OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO – BADAWCZYCH

Działalność naukowo-badawcza przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora

Lista publikacji powstałych w ramach pracy doktorskiej

(prace cytowane są jako D1-D5)

D1. P. Bujak, M. Matlengiewicz, N. Henzel, Incremental calculation of sequence distribution of poly(butyl acrylate), *Int. J. Polym. Anal. Ch.*, **2007**, 12, 95-104. (IF = 0,824)

D2. P. Bujak, M. Matlengiewicz, N. Henzel, Microstructure study of poly(*tert*-butyl acrylate) by ^{13}C NMR spectroscopy, *Int. J. Polym. Anal. Ch.*, **2007**, 12, 431-443. (IF = 0,824)

D3. P. Bujak, M. Matlengiewicz, N. Henzel, Microstructure study of methyl methacrylate/*n*-butyl acrylate copolymer by ^{13}C NMR spectroscopy, *Int. J. Polym. Anal. Ch.*, **2008**, 13, 149-162. (IF = 0,824)

D4. M. Matlengiewicz, M. Pasich, **P. Bujak**, N. Henzel, Microstructure analysis of acrylate-methacrylate copolymers by ^{13}C NMR spectroscopy, *Int. J. Polym. Anal. Ch.*, **2009**, 14, 686-694. (IF = 0,775)

D5. P. Bujak, M. Matlengiewicz, M. Pasich, N. Henzel, Microstructure of methyl methacrylate/*tert*-butyl acrylate copolymer characterized by ^{13}C NMR spectroscopy, *Polym. Bull.*, **2010**, 64, 259-273. (IF = 1,215)

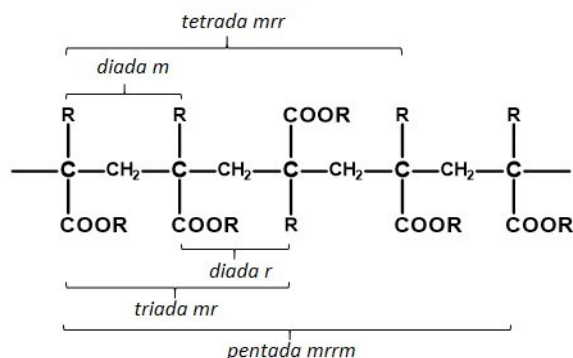
Po ukończeniu studiów w 2002 roku rozpocząłem pracę na stanowisku aparatuwego instalacji nadtlenu benzoilu w firmie NOWICHEM w Chorzowie. Następnie w 2003 roku rozpocząłem pracę jako nauczyciel przedmiotów zawodowych w Śląskich Technicznych Zakładach Naukowych w Katowicach. Równolegle rozpocząłem studia doktoranckie na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii, Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach.

Pracę doktorską wykonałem pod kierunkiem dr hab. inż. Marka Matlengiewicza, profesora Uniwersytetu Śląskiego, w Zakładzie Chemii i Technologii Środowiska w Instytucie Chemii. Tematyka prowadzonych przeze mnie badań dotyczyła analizy mikrostruktury polimerów i kopolimerów akrylowych przy wykorzystaniu spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego.

Właściwości fizykochemiczne polimerów i kopolimerów zależą od czynników molekularnych, takich jak mikrostruktura makrocząsteczki, masa molowa i jej dyspersja, a w cieple stałym również od rodzaju agregacji nadcząsteczkowej. W wielu przypadkach w obrębie

jednego łańcucha polimeru możliwe jest różnorodne ułożenie tych samych merów. Występujące różnice opisuje mikrostruktura łańcucha, na którą składa się w zależności od rodzaju meru: regioregularność, stereoizomeria oraz izomeria geometryczna. Mikrostruktura łańcucha decyduje o podstawowych właściwościach polimeru takich jak temperatura zeszklenia, zdolność do tworzenia uporządkowanych agregacji nadcząsteczkowych *etc.*. Ustalenie dokładnej mikrostruktury polimeru jest praktycznie niemożliwe ze względu na masę molową makrocząsteczek, dlatego w badaniach mikrostruktury wykorzystuje się rozkłady statystyczne. Jednym z najlepszych narzędzi do badania mikrostruktury polimerów i kopolimerów jest spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego.

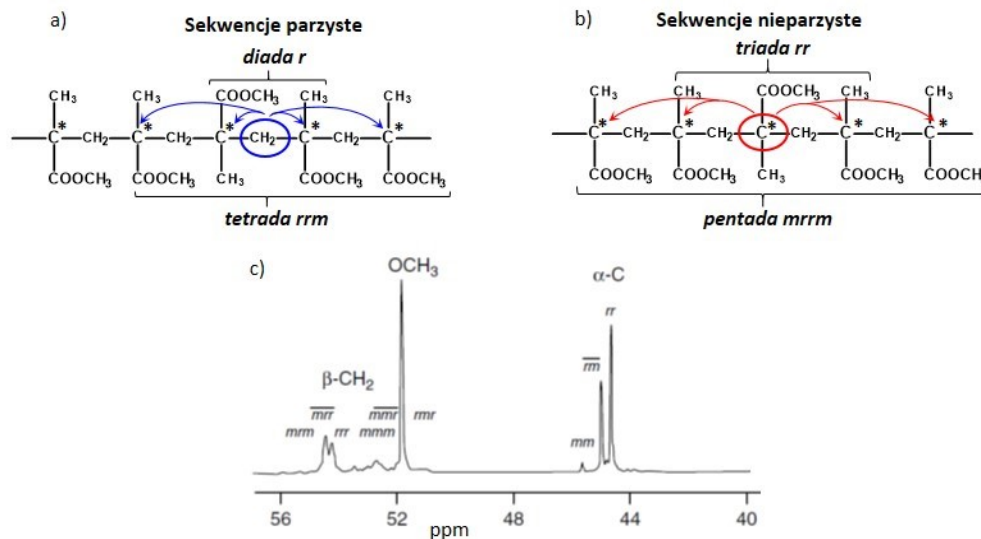
Dla licznej grupy polimerów akrylowych, właściwości fizykochemiczne ściśle związane są z stereoizomerią łańcucha. Wychodząc z monomerów nie zawierających asymetrycznych atomów węgla takich jak metakrylan metylu w wyniku polimeryzacji powstaje łańcuch, którego każda jednostka meru zawiera asymetryczny atom węgla. Według notacji bezwzględnej konfiguracji przestrzennej (R lub S), polimeryzacja może prowadzić do trzech typów konfiguracji łańcucha: ataktycznego o przypadkowej konfiguracji kolejnych asymetrycznych atomów węgla (np. RSSRSRRR), syndiotaktycznego o naprzemiennej konfiguracji kolejnych atomów węgla (np. RRSRSRS) i izotaktycznego o jednakowej konfiguracji kolejnych atomów węgla (np. RRRRRRRR).[1] Do opisu względnych konfiguracji łańcucha zawierającego jednostkę meru z jednym centrum asymetrii Bovey i inni.[2-4] zdefiniowali pojęcie diady opisujące segment łańcucha polimeru obejmujący dwa kolejne mery. Jeżeli kolejne asymetryczne atomy węgla rozpatrywanego segmentu polimeru mają taką samą konfigurację to diada nazywana jest diadą *mezo* (*m*), natomiast gdy konfiguracja jest przeciwna to diada jest nazywana diadą *racemiczną* (*r*). Zaletą wprowadzonego względnego opisu konfiguracji łańcucha polimeru jest możliwość rozszerzenia segmentu. Dla sekwencji zawierającej trzy centra asymetrii rozpatrujemy dwie kolejne diady, możliwe są następujące triady, *mm*, *mr*, *rm* i *rr*, natomiast dla czterech centrów asymetrii rozszerzamy opis o następną diadę dając układ kolejnych tetrad, *mmm*, *mrm*, *rmm*, itd (**Rysunek 1**).



Rysunek 1. Przykład segmentu łańcucha poli(metakrylanu metylu) ($R = CH_3$) zawierającego pięć asymetrycznych atomów węgla, opisanego za pomocą konfiguracji względnej (pentada *mrrm*) stosując diady *m* i *r*.

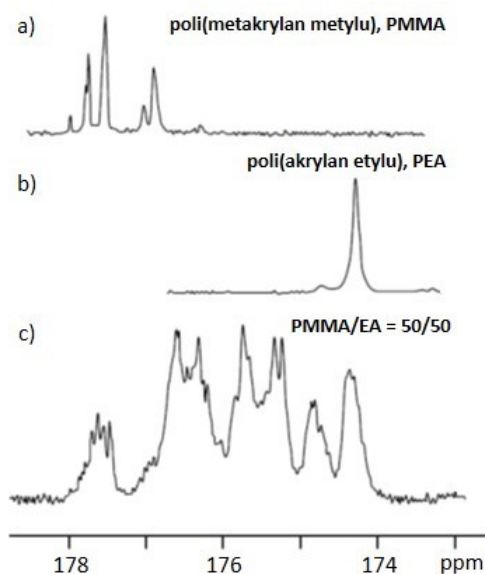
W licznej grupie metod stosowanych do badania struktury i mikrostruktury polimerów spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego należy do najbardziej precyzyjnych metod. W przypadku polimerów i kopolimerów akrylowych możliwa jest rejestracja widm 1H i ^{13}C NMR dla rozpuszczonych próbek. Zróżnicowany mikrostrukturalnie łańcuch polimeru powoduje zróżnicowanie przesunięć chemicznych poszczególnych rozpatrywanych sygnałów w merze, dając w widmie dodatkowe sygnały. Liczba sygnałów oddaje zakres obserwowanego segmentu łańcucha, natomiast ich intensywność jest uzależniona od udziału poszczególnych konfiguracji w łańcuchu. Analiza widm 1H NMR, ze względu na niewielki zakres występowania sygnałów (10 ppm) i nakładanie się sygnałów, szczególnie w obszarze alifatycznym, dostarcza bardzo ograniczonych informacji dotyczących mikrostruktury łańcucha polimeru.[4] W przypadku widm ^{13}C NMR, znacznie większy zakres występowania linii widmowych (220 ppm) zapewnia lepsze rozdzielenie sygnałów, umożliwiając dokładną analizę mikrostruktury.[5] Dodatkowo, w przypadku nakładania się sygnałów szczególnie w obszarze alifatycznym, możliwe jest zastosowanie techniki DEPT, pozwalającej na rozdział sygnałów węgla w zależności od ich rzędowości. W zależności od rozpatrywanego atomu węgla w merze, obserwowane sygnały dostarczają informacji dotyczących parzystych i nieparzystych sekwencji.[6,7] W przypadku większości polimerów akrylowych, takich jak np. poli(metakrylanu metylu), dla węgli $\beta-CH_2$ związanych z dwoma asymetrycznymi atomami węgla kolejnych merów obserwujemy różnicowanie sygnałów, wynikających z różnych sekwencji parzystych diad, tetrad, heksad, odpowiadające wpływowi dwóch, czterech i sześciu asymetrycznych atomów węgla (**Rysunek 2a**). Dla węgla asymetrycznego oraz węgli $\alpha-CH_3$, $C=O$, OCH_3 , najmniejszy rozpatrywany segment łańcucha obejmuje trzy mery. W tym

przypadku obserwujemy sygnały przypisywane nieparzystym sekwencjom: triadom, pentadom *etc.*, odpowiadające wpływowi konfiguracji trzech i pięciu asymetrycznych atomów węgla (**Rysunek 2b**).



Rysunek 2. a,b) Segmenty łańcucha poli(metakrylanu metylu) obrazujące zależność pomiędzy typem rozpatrywanego atomu węgla meru, a typem rozpatrywanych sekwencji (parzystych i nieparzystych), obserwowanych na widmach ^{13}C NMR, c) fragment widma ^{13}C NMR poli(metakrylanu metylu) pokazujący rozkład sekwencji na poziomie pentad dla $\beta\text{-CH}_2$ i na poziomie triad dla $\alpha\text{-C}$.

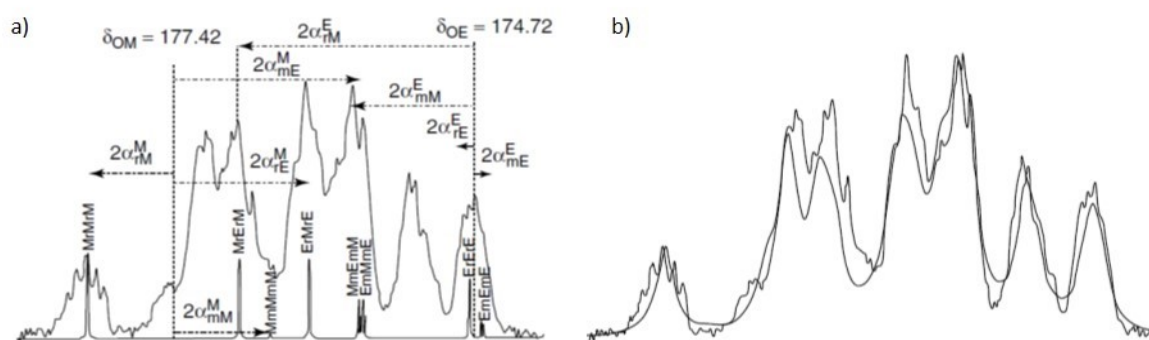
Dla kopolimerów dwa mery zawierające asymetryczne atomy węgla dają sekwencje kompozycyjne wynikające ze składu kopolimeru i sekwencje konfiguracyjne wynikające z możliwości różnej orientacji przestrzennej rozpatrywanych jednostek. W przypadku kopolimeru metakrylanu metylu (M) i akrylanu etylu (E) na widmach ^{13}C NMR obserwujemy sekwencje kompozycyjno-konfiguracyjne. Porównując obszar karbonylowy widm ^{13}C NMR poli(metakrylanu metylu) i poli(akrylanu etylu) z widmem kopolimeru metakrylanu metylu - akrylanu etylu o składzie 50/50, otrzymanego tą samą metodą, możemy wyróżnić obszary skrajne odpowiadające homopolimerom. W widmie kopolimeru w tych obszarach obserwujemy sygnały odpowiadające sekwencjom wzbogaconym w jeden z monomerów, sekwencje kompozycyjno-konfiguracyjne np. MrMrM, MrMmM, ErErE, EmEmE. W obszarze środkowym występują natomiast sygnały odpowiadające sekwencjom mieszanym, sekwencje kompozycyjno-konfiguracyjne np. MrErE, MrMrE, ErMrM, ErEmM (**Rysunek 3**).[8]



Rysunek 3. Obszary karbonylowe widm ^{13}C NMR zarejestrowanych dla próbek: poli(metakrylanu metylu) (PMMA) a), poli(akrylanu etylu) (PEA) b), kopolimeru PMMA/EA o składzie 50/50 c).

Analiza mikrostruktury homopolimerów i kopolimerów wykorzystująca spektroskopię NMR składa się z kilku etapów. Pierwszym etapem, prowadzącym do precyzyjnej analizy kopolimeru jest dokładna charakterystyka mikrostruktury odpowiednich homopolimerów. W przypadku homopolimerów, w analizie mikrostruktury pomocne jest otrzymanie próbek polimerów przy zastosowaniu różnych metod polimeryzacji. Dla szerokiej grupy akrylowych monomerów, stosując polimeryzację rodnikową, otrzymujemy polimer syndiotaktyczny, zawierający w przewodzie sekwencje racemiczne *r* na poziomie diad, sekwencje *rr* na poziomie triad. Natomiast stosując polimeryzację jonową otrzymujemy polimer izotaktyczny, zawierający w przewodzie sekwencje mezo *m* na poziomie diad, sekwencje *mm* na poziomie triad. W ten sposób na zarejestrowanych widmach ^{13}C NMR dla otrzymanych polimerów obserwujemy zwiększenie intensywności odpowiednich sekwencji konfiguracyjnych, co ułatwia ich przypisanie. Podobną strategię stosuje się również dla kopolimerów otrzymując szereg próbek o różnym składzie, co pozwala w zarejestrowanych widmach ^{13}C NMR na przypisanie sekwencji kompozycyjnych, odpowiadającym blokom wzbogaconym w jeden z monomerów. Dokładne przypisanie sekwencji konfiguracyjnych w homopolimerach i sekwencji kompozycyjno-konfiguracyjnych w kopolimerach wiąże się z określeniem przesunięć chemicznych i intensywności poszczególnych sekwencji. Do określenia przesunięć chemicznych z powodzeniem stosuje się metodą inkrementalną, która opiera się na obliczeniu wartości przesunięć chemicznych poszczególnych sekwencji poprzez określenie addytywnych

efektów odsłaniania i/lub przesłaniania poszczególnych sekwencji. Intensywność sygnałów odpowiadających poszczególnym sekwencjom określana jest na podstawie typu rozkładu, co związane jest z mechanizmem polimeryzacji.[9] Jeśli prawdopodobieństwo $P(m)$ utworzenia diady mezo przy przyłączeniu kolejnego monomeru (to samo odnosi się do prawdopodobieństwa $P(r)$ dla diady racemicznej) jest niezależne od konfiguracji poprzednio przyłączonego monomeru, to rozkład diad można wyrazić w funkcji jednego parametru $P(m)$, dlatego że $P(r) = 1 - P(m)$, a powstający łańcuch można wtedy opisać statystyką Bernoulliego. Natomiast jeśli prawdopodobieństwo powstania określonej diady zależy od rodzaju poprzedniej diady, czyli przyłączenie kolejnego monomeru w określonej konfiguracji jest zależne od konfiguracji końca łańcucha, którą można określić dla dwóch ostatnich merów, czyli diady, to rozkład podlega tak zwanej statystyce Markowa pierwszego rzędu. Obliczając przesunięcia chemiczne poszczególnych sekwencji stosując metodę inkrementalną, oraz obliczając intensywność sekwencji dobierając właściwą statystykę, można przyporządkować większość sygnałów w danym obszarze widma. Ostatnim etapem analizy rozkładu sekwencji, potwierdzającym właściwe przypisanie większości sekwencji, jest przeprowadzenie symulacji danego obszaru widma ^{13}C NMR na podstawie obliczonych przesunięć chemicznych, intensywności poszczególnych sekwencji oraz założonej szerokości połówkowej i porównanie tak otrzymanego symulowanego widma z danym obszarem zarejestrowanego widma ^{13}C NMR (Rysunek 4).[8]



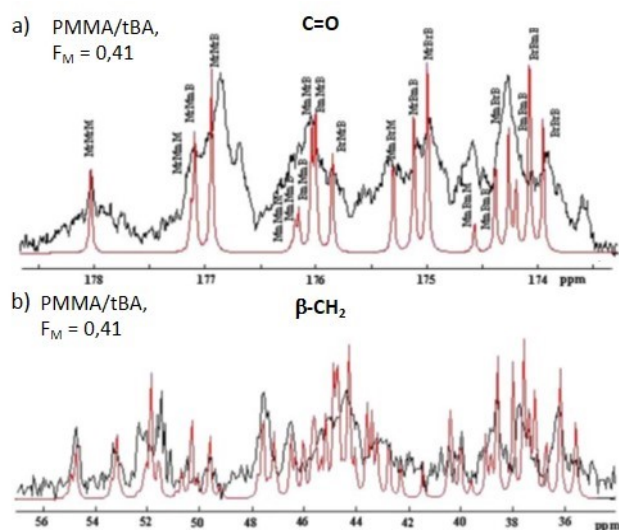
Rysunek 4. a) Określenie przesunięć chemicznych sekwencji kompozycyjno-konfiguracyjnych przy zastosowaniu metody inkrementalnej dla obszaru karbonylowego widma ^{13}C NMR zarejestrowanego dla kopolimeru PMMA/EA = 50/50, b) porównanie obszaru karbonylowego widma symulowanego i obszaru karbonylowego widma eksperymentalnego ^{13}C NMR dla kopolimeru PMMA/EA = 50/50.[8]

W ramach pracy doktorskiej otrzymałem próbki homopolimerów, poli(metakrylanu metylu), poli(akrylanu *n*-butylu) i poli(akrylanu *tert*-butylu) stosując polimeryzację rodnikową i jonową. W przypadku poli(metakrylanu metylu) dokładna analiza mikrostrukturalna została wcześniej przeprowadzona i opisana w literaturze.[6] Natomiast dla poli(akrylanu *n*-butylu) i poli(akrylanu *tert*-butylu) takich badań wcześniej nie przeprowadzono. Dla próbek tych homopolimerów zarejestrowałem widma ^{13}C NMR w różnych rozpuszczalnikach: CDCl_3 , deuterowanym acetonie i deuterowanym benzenie. Porównując zarejestrowane widma zaobserwowałem wpływ rozpuszczalnika na stopień rozszczepień sygnałów karbonylowych. Dla poli(akrylanu *n*-butylu), przechodząc od CDCl_3 przez aceton do benzenu, zaobserwowałem zwiększenie rozszczepień od pentad do heptad. Ze względu na dobre rozdzielanie sygnałów w przypadku deuterowanego acetonu, właśnie ten rozpuszczalnik wybrałem do dalszych badań. Stosując metodę inkrementalną określania przesunięć chemicznych sekwencji konfiguracyjnych na poziomie pentad, oraz prowadząc obliczenia intensywności poszczególnych sekwencji za pomocą statystyki Bernoulliego i Markowa pierwszego rzędu, przeprowadziłem przypisanie poszczególnych sygnałów w obszarze karbonylowym widma ^{13}C NMR. Prawidłowe przypisanie zweryfikowałem przeprowadzając symulację widma.(D1) Podobny efekt wpływu deuterowanego rozpuszczalnika na stopień rozszczepień sygnałów w obszarze karbonylowym widma ^{13}C NMR zaobserwowałem dla próbek poli(akrylanu *tert*-butylu). W tym przypadku, dla widma zarejestrowanego w deuterowanym benzenie, w obszarze karbonylowym przeprowadziłem przypisanie sygnałów na poziomie pentad i heptad konfiguracyjnych. Lepsze dopasowanie widma symulowanego i eksperymentalnego, przede wszystkim biorąc pod uwagę intensywność sygnałów, uzyskałem przy zastosowaniu statystyki Markowa pierwszego rzędu.(D2) Uzyskane wyniki analizy mikrostrukturalnej homopolimerów następnie wykorzystałem do analizy sekwencji kompozycyjno-konfiguracyjnych kopolimerów metakrylanu metylu z akrylanem *n*-butylu (PMMA/*n*BA) i akrylanem *tert*-butylu (PMMA/*t*BA).

W pierwszym etapie badań otrzymałem szereg próbek kopolimerów PMMA/*n*BA i PMMA/*t*BA stosując polimeryzację rodnikową, wychodząc z różnego stosunku molowego komonomerów. Rzeczywisty skład kopolimerów określiłem na podstawie zarejestrowanych widm ^1H NMR. Ze względu na wyniki wcześniejszej analizy mikrostrukturalnej poli(akrylanu *n*-butylu), przeprowadzonej na podstawie widm ^{13}C NMR zarejestrowanych dla próbek w deuterowanym acetonie, również w przypadku próbek kopolimeru PMMA/*n*BA o różnym składzie zastosowałem ten sam rozpuszczalnik. W obszarze karbonylowym zarejestrowanych widm ^{13}C NMR przeprowadziłem przypisanie na poziomie triad i wybranych pentad

nieparzystych sekwencji konfiguracyjno-kompozycyjnych, co zweryfikowałem poprzez symulację widm. Bardzo dobre wyniki symulacji pozwoliły nie tylko potwierdzić przypisanie linii, ale również wykazać że dla jednostek metakrylanu metylu obserwujemy efekty konfiguracyjne na poziomie pentad, natomiast dla jednostek akrylanu *n*-butylu efekty konfiguracyjne na poziomie triad. **(D3, D4)** Uzupełnieniem przeprowadzonych badań była analiza mikrostrukturalna rozszczępień sygnałów węgla β -CH₂, pozwalająca na przypisanie parzystych sekwencji kompozycyjno-konfiguracyjnych. Ze względu na nakładanie się sygnałów węgla β -CH₂ z innymi sygnałami węgla komonomerów w obszarze alifatycznym widm ¹³C NMR, konieczne było zastosowanie techniki DEPT pozwalającej wyizolować wszystkie rozszczępienia odpowiadające β -CH₂. Dla analizowanych rozszczępień sygnałów β -CH₂ przypisałem sekwencje na poziomie tetrad konfiguracyjno-kompozycyjnych, co zostało potwierdzone poprzez symulacje widma w tym obszarze.

Dla próbek kopolimerów PMMA/tBA o różnym składzie przeprowadziłem analizę mikrostrukturalną na podstawie zarejestrowanych widm ¹³C NMR stosując deuterowany benzen jako rozpuszczalnik, ze względu na wyniki wcześniej przeprowadzonej analizy mikrostrukturalnej poli(akrylanu *tert*-butylu) na podstawie widm zarejestrowanych w tym rozpuszczalniku. Analiza obszarów karbonylowych zarejestrowanych widm ¹³C NMR wykazała rozszczępienia sygnałów na poziomie pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych z tą różnicą w porównaniu do wcześniej badanego kopolimeru z jednostkami akrylanu *n*-butylu, że efekty konfiguracyjne na poziomie pentad zaobserwowałem zarówno dla jednostek metakrylanu metylu jak i jednostek akrylanu *tert*-butylu. Przypisanie sekwencji nieparzystych pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych potwierdziłem przeprowadzając symulacje widm i porównanie z zarejestrowanymi widmami eksperymentalnymi. **(D5)** Dla rozszczępień sygnałów węgla β -CH₂ przeprowadziłem przypisanie sekwencji parzystych na poziomie tetrad konfiguracyjno-kompozycyjnych, co zostało zweryfikowane poprzez symulacje widm. **(D5)** Na **rysunku 5** przedstawiłem zestawienie widm symulowanych i widm eksperymentalnych dla obszaru karbonylowego i obszaru alifatycznego (β -CH₂) zarejestrowanych dla próbki kopolimeru PMMA/tBA o ułamku molowym jednostek metakrylanu metylu ($F_M = 0,41$). **(D5)**



Rysunek 5. a) Zestawienie symulowanego i eksperymentalnego obszaru karbonyłowego widma ^{13}C NMR zarejestrowanego dla próbki kopolimeru PMMA/tBA ($F_M = 0,41$), b) zestawienie symulowanego i eksperymentalnego obszaru alifatycznego $\beta\text{-CH}_2$ widma ^{13}C NMR zarejestrowanego dla próbki kopolimeru PMMA/tBA ($F_M = 0,41$).**(D5)**

Uzyskane wyniki badań zebrałem w rozprawie doktorskiej: „*Charakterystyka mikrostrukturalna wybranych kopolimerów akrylowych za pomocą spektroskopii NMR*”, którą obroniłem 4 kwietnia 2008 roku w Instytucie Chemii, Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego.

Spis literatury cytowanej w tym rozdziale:

- [1] G. Natta, F. Danusso, Nomenclature relating to polymers having sterically ordered structure. *J. Polym. Sci.*, **1959**, 34, 3-11.
- [2] F. A. Bovey, Polymer conformation & configuration, Academic Press, New York, 1969.
- [3] H. L. Frisch, C. L. Mallows, F. A. Bovey, On the stereoregularity of vinyl polymer chains, *J. Chem. Phys.*, **1966**, 45, 1565-1577.
- [4] H. L. Frisch, C. L. Mallows, F. A. Bovey, On the Stereoregularity of Vinyl Polymer Chains, *Macromolecules*, **1968**, 1, 533-537.
- [5] J. Schaefer, Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Analysis of Ethylene Oxide-Maleic Anhydride Copolymers, *Macromolecules*, **1969**, 2, 210-214.
- [6] G. Nguyen, M. Matlengiewicz, D. Nicole, Incremental Method for Determination of Sequence Distribution of Poly(methyl methacrylate) by ^{13}C NMR Spectroscopy, *Analysis*, **1999**, 27, 847-853.

- [7] M. Matlengiewicz, G. Nguyen, D. Nicole, N. Henzel, Analysis of β -CH₂ Signals in the ¹³C NMR Spectra of the Methyl Methacrylate - Ethyl Acrylate Copolymers as a Tool for Microstructure Determination, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2000**, 38, 2147-2155.
- [8] G. Nguyen, D. Nicole, M. Swistek, M. Matlengiewicz, B. Wiegert, Sequence Distribution of the Methyl Methacrylate-Ethyl Acrylate Copolymer by ¹³C NMR Spectroscopy, *Polymer*, **1997**, 38, 3455-3461.
- [9] D. O. Hummel. *Polymer spectroscopy*, Verlag Chemie: Weinheim, 1974.

Działalność naukowo-badawcza po uzyskaniu stopnia naukowego doktora nie wchodząca w skład prezentowanego autoreferatu

Lista publikacji powstałych w ramach pracy w Zakładzie Chemii Nieorganicznej, Metaloorganicznej i Katalizy i Zakładzie Chemii Organicznej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego

(prace cytowane są jako K1-K5)

K1. S. Krompiec, **P. Bujak**, W. Szczepankiewicz, Convenient synthesis of isoxazolines *via* tandem isomerization of allyl compounds to vinylic derivatives and 1,3-dipolar cycloaddition of nitrile oxides to the vinylic compounds, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 6071-6074. (IF = 2,538)

K2. S. Krompiec, R. Penczek, **P. Bujak**, E. Kubik, J. Malarz, M. Penkala, M. Krompiec, N. Kuźnik, H. Maciejewski, A new method for the synthesis of mixed orthoesters from *O*-allyl acetals, *Tetrahedron Lett.*, **2009**, 50, 1193-1195. (IF = 2,66)

K3. **P. Bujak***, S. Krompiec, J. Malarz, M. Krompiec, M. Filapek, W. Danikiewicz, M. Kania, K. Gębarowska, I. Grudzka, Synthesis of 5-aminoisoxazolines from *N*-allyl compounds and nitrile oxides *via* tandem isomerization-1,3-dipolar cycloaddition, *Tetrahedron*, **2010**, 66, 5972-5981. (IF = 3,011)

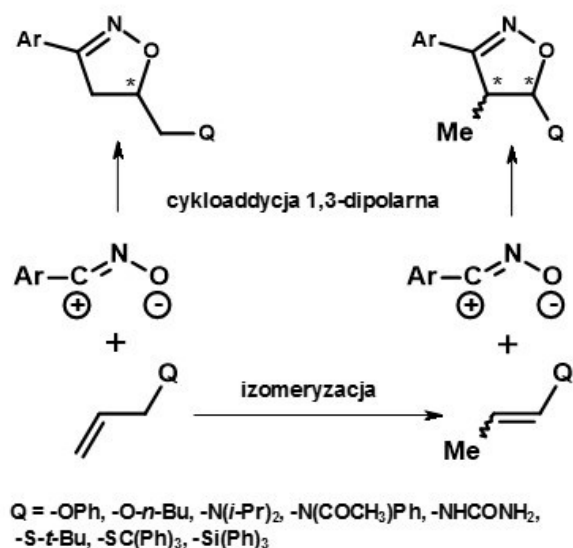
K4. S. Krompiec, **P. Bujak**, J. Malarz, M. Krompiec, Ł. Skórka, T. Pluta, W. Danikiewicz, M. Kania, J. Kusz, An isomerization-1,3-dipolar cycloaddition tandem reaction towards the synthesis of 3-aryl-4-methyl-5-O-substituted isoxazolines from *O*-allyl compounds, *Tetrahedron*, **2012**, 68, 6018-6031. (IF = 2,803)

K5. **P. Bujak***, P. Bartczak, J. Polański, Highly efficient room-temperature oxidation of cyclohexene and D-glucose over nanogold Au/SiO₂ in water, *J. Catal.*, **2012**, 295, 15-21. (IF = 5,787)

Po obronie pracy doktorskiej w 2008 roku rozpocząłem prace w Zakładzie Chemii Nieorganicznej, Metaloorganicznej i Katalizy. W trakcie pracy w Zespole Pana Prof. Stanisława Krompca zajmowałem się wykorzystaniem tandemu reakcji izomeryzacja – cykloaddycja 1,3-dipolarna do otrzymywania nowej grupy pochodnych 4,5-dihydroizoksazoli.

Cykloaddycja 1,3-dipolarna [4+2] polega na reakcji pomiędzy 1,3-dipolem i dipolarofilem w wyniku której powstaje pięcioczłonowy pierścień heterocykliczny. Wszystkie stosowane dipole zawierają układ 4 elektronów π rozmieszczonych na trzech atomach takich pierwiastków jak: węgiel i azot lub węgiel, azot, tlen w układach liniowych typu allilowego lub kątowych typu propargilowego. Rolę dipolarofila zawierającego 2 elektrony π , zazwyczaj pełnią podstawione alkeny i alkiny. Dobór właściwego 1,3-dipola umożliwia otrzymanie pożądanego pięcioczłonowego pierścienia heterocyklicznego, natomiast struktura dipolarofila decyduje o jego nasyceniu i podstawieniu.[1] Cykloaddycja 1,3-dipolarna tlenków nitryli do alkenów lub podstawionych alkenów prowadzi do otrzymywania pochodnych 4,5-dihydroizoksazoli. Pierścień tego typu 4,5-dihydroizoksazolu (izoksazolin) stanowi przede wszystkim bardzo ważny substrat w syntezie γ -amino alkoholi, β -hydroksyketonów, β -hydroksynitryli, β -hydroksykwasów, α,β -nienasyconych oksymów. [2,3]

Zastosowanie niesymetrycznego dipolarofila prowadzi do struktury izoksazolin zawierającej centra stereogeniczne pochodzące od dipolarofila. Obecnie dostępnych jest szereg typowych allilowych dipolarofili prowadzących do struktury 4,5-dihydroizoksazolu zawierającego jedno centrum stereogeniczne. Natomiast układy 1-propenyłowe, praktycznie niedostępne handlowo, stosowane jako dipolarofile w reakcji cykloaddycji 1,3-dipolarnej prowadzą do struktury 4,5-dihydroizoksazolu, zawierającego dwa centra stereogeniczne. Zastosowanie 1-propenyłowych dipolarofili pozwala na otrzymanie szeregu *O*, *N*, *S*, *P*-podstawionych izoksazolin. Dodatkowo tego typu dipolarofile umożliwiają badanie regioselektywności oraz stereoselektywności reakcji cykloaddycji 1,3-dipolarnej. Praktycznie jedyną prostą drogą do otrzymywania 1-propenyłowych układów jest izomeryzacja układów allilowych (**schemat 1**).

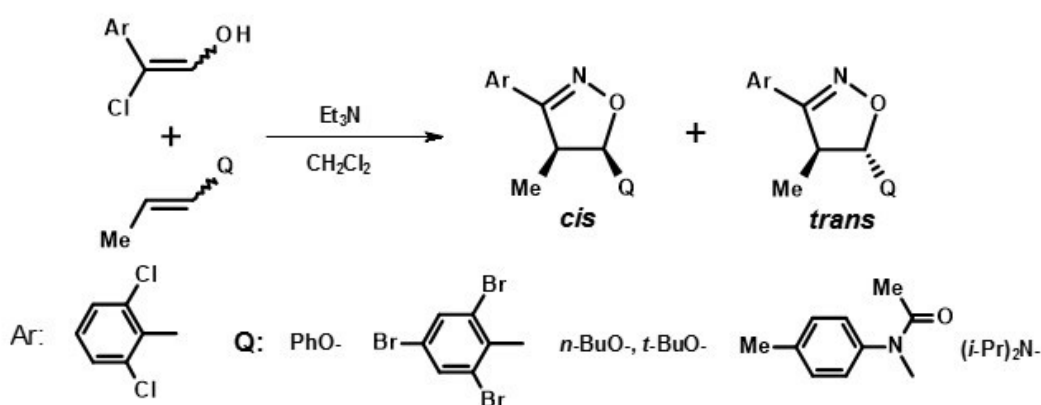


Schemat 1. Porównanie struktur podstawionych 4,5-dihydroizoksazoli otrzymywanych w wyniku cykloaddycji 1,3-dipolarnej tlenków nitryli z dipolarofilami allilowymi i 1-propenyłowymi.

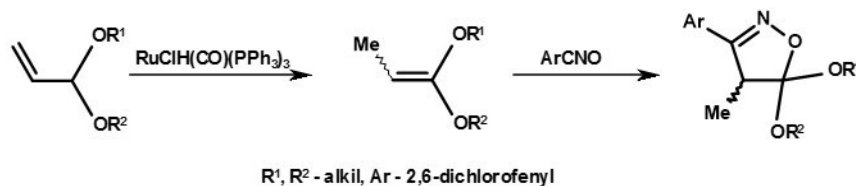
Tlenki nitryli stosowane do reakcji cykloaddycji 1,3-dipolarnej generowałem *in situ* w mieszaninie reakcyjnej zawierającej dipolarofil, w reakcji odpowiedniego chlorku oksymoilowego z trietyloaminą, stosując chlorek metylenu jako rozpuszczalnik.[4,5] Natomiast, wyjściowe chlorki oksymoilowe otrzymywałem z oksymów (odpowiednich aldehydów) w reakcji chlorowania, stosując *N*-chloroimid kwasu bursztynowego (NCS, *N*-chlorosuccinimide) z dodatkiem katalitycznych ilości chlorowodoru, koniecznych do zainicjowania reakcji.[6]

W przypadku dipolarofili stosowałem typowe dostępne handlowo allilowe układy oraz układy 1-propenyłowe, otrzymywane w reakcji izomeryzacji. Istotą procesu izomeryzacji związku allilowego jest migracja jednego atomu wodoru wraz z towarzyszącą jej migracją wiązania podwójnego. Do katalizatorów migracji wiązania podwójnego w układach allilowych zaliczamy kwasy protonowe (np. H₂SO₄, HClO₄), zasady (np. KOH, NaOH, NaOMe, *t*-BuOK), metale na nośnikach (np. Pd/C, Pd/Al₂O₃, Rh/C, Ru/C), kompleksy metali przejściowych (np. [RuCl₂(PPh₃)₃], [RhCl(PPh₃)₃], [RuClHCO(PPh₃)₃], [RuH(PPh₃)₄], [Fe(CO)₅]).[7-19] Do układów allilowych oprócz klasycznych alkenów można zaliczyć szeroką grupę układów *O*, *N*, *S*, *P*, *Se*, *Si*-allilowych pozwalających na badanie wpływu heteroatomu na mechanizm izomeryzacji, która prowadzi do mieszaniny izomerów geometrycznych *E/Z* lub pojedynczego izomeru geometrycznego *Z* lub *E*.

W trakcie prowadzonych badań otrzymałem szereg *O*, *N*, *S*, *P*, *Se*, *Si*-(1-propenyłowych) układów będących mieszaninami izomerów geometrycznych o różnym stosunku *E/Z* lub pojedynczymi izomerami *E* lub *Z*. Obecność heteroatomu w bezpośrednim sąsiedztwie podwójnego wiązania dipolarofila pozwala na zbadanie jego wpływu na kierunek przyłączenia w reakcji cykloaddycji 1,3-dipolarnej, natomiast obecność różnych izomerów geometrycznych pozwala na określenie stereoselektywności reakcji cykloaddycji 1,3-dipolarnej. We wszystkich przeprowadzonych reakcjach cykloaddycji 1,3-dipolarnej stosowałem tlenek nitrylu otrzymany z 2,6-dichlorobenzaldehydu, należący do najtrwalszych tlenków nitryli. W przypadku układów *O*, *N*-(propenyłowych), które można zaliczyć między innymi do eterów, amin, amidów reakcja cykloaddycji 1,3-dipolarnej charakteryzowała się wysoką regioselektywnością prowadzącą do 5-*O*- i 5-*N*-podstawionych 4,5-dihydroizoksazoli (**schemat 2**).**(K1)** Dodatkowo ze względu na wysoką regioselektywność reakcji 1,3-cykloaddycji dipolarnej, dla dipolarofili zawierających atom tlenu w sąsiedztwie podwójnego wiązania otrzymałem szereg dipolarofili, 1-propenyłowych acetalu, które zastosowałem do otrzymania 5-*O*-podstawionych izoksazolin należących do ortoestrów (**schemat 3**).**(K2)**

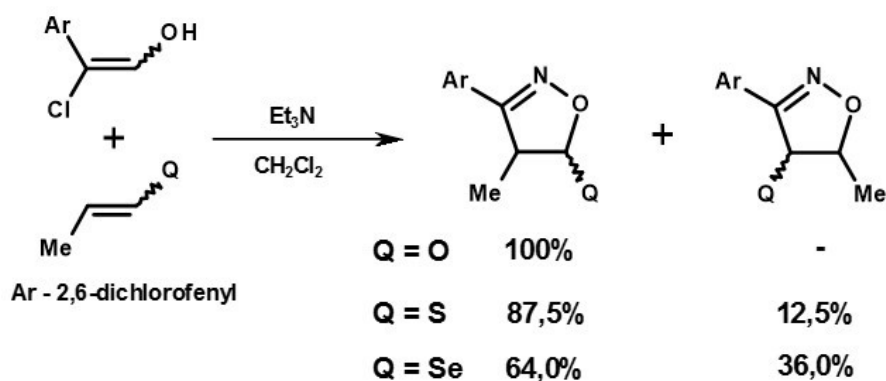


Schemat 2. Cykloaddycja 1,3-dipolarna tlenku 2,6-dichlorobenzonitrylu z dipolarofilami *O*, *N*-(1-propenyłowymi).

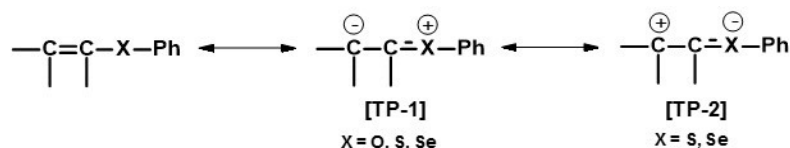


Schemat 3. Cykloaddycja 1,3-dipolarna tlenku 2,6-dichlorobenzonitrylu z dipolarofilami *O*-winyłowi acetalami.

W przypadku układów *P*, *S*, *Se*, *Si*-(1-propenyłowymi) w wyniku cykloaddycji 1,3-dipolarnej oprócz 5-hetero-podstawionych 4,5-dihydroizoksazoli otrzymałem również 4-hetero-podstawione 4,5-dihydroizoksazole. (**K3**, **K4**) Wychodząc z siarczku fenylo-(1-propenyłowego) otrzymałem mieszaninę 5-*S*-fenylo/4-*S*-fenylo podstawionych 4,5-dihydroizoksazoli o stosunku molowym 7/1, natomiast w przypadku selenku fenylo-(1-propenyłowego) otrzymałem mieszaninę 5-*Se*-fenylo/4-*Se*-fenylo podstawionych 4,5-dihydroizoksazoli o stosunku molowym 2/1 (**schemat 4**). (**K4**) Zmiana regioselektywności reakcji cykloaddycji 1,3-dipolarnej przechodząc od dipolarofila *O*-(1-propenyłowego), przez *S*-(1-propenyłowego) do *Se*-(1-propenyłowego) wynika z obecności różnych struktur rezonansowych w zależności od obecności danego heteroatomu (**schemat 5**). Dla eteru fenylo-(1-propenyłowego) obecność struktury rezonansowej [TP-1] powoduje powstanie jedynie 5-*O*-fenylo-podstawionego 4,5-dihydroizoksazolu. Natomiast w przypadku siarczków i selenków fenylo-(1-propenyłowych) zwiększa się udział struktury rezonansowej [TP-2], spowodowany akceptorowym charakterem π -elektronów w wyniku udziału orbitali d heteroatomów. (**K4**)

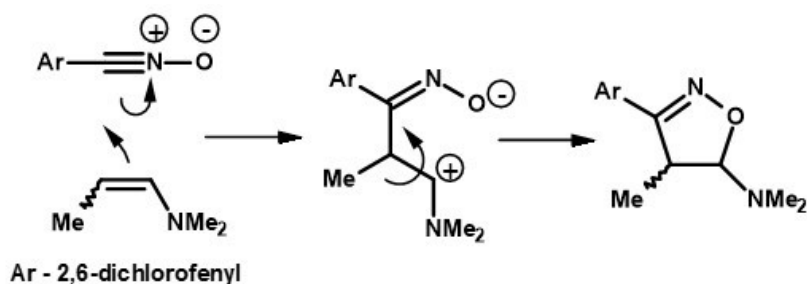


Schemat 4. Wpływ obecności heteroatomu ($X = O, S, Se$) w strukturze dipolarofila na kierunek cykloaddycji 1,3-dipolarnej i powstanie 5-*X*- i 4-*X*-podstawionych 4,5-dihydroizoksazoli.



Schemat 5. Wpływ heteroatomów ($X = O, S, Se$) na struktury rezonansowe dipolarofila, wpływające na regioregularność reakcji cykloaddycji 1,3-dipolarnej. (**K4**)

Porównanie stosunku molowego izomerów geometrycznych (*E/Z*) zastosowanych układów *O*, *N*, *S*, *P*, *Se*, *Si*-(1-propenyowych) ze stosunkiem molowym stereoizomerów *trans/cis* powstałych 5-*X*-podstawionych 4,5-dihydroizoksazoli pozwoliło określić stereoselektywność reakcji cykloaddycji 1,3-dipolarnej. Dla większości układów *O*, *N*-(1-propenyowych) stosunek molowy izomerów geometrycznych (*E/Z*) różnił się od stosunku molowego 5-*O*, *N*-podstawionych izoksazolin (*trans/cis*). Najlepszym przykładem wyraźnej różnicy pomiędzy stereochemią substratu i produktu była przeprowadzona reakcja z *N,N*-dimetylo-(1-propenylo)amina, dla której wychodząc tylko z izomeru *E* otrzymałem jedynie izomer *cis*-5-*N,N*-dimetylo-podstawionej izoksazolin. Taka zmiana wzajemnego położenia podstawnika metylowego i *N,N*-dimetylowego dowodzi braku typowego jednoetapowego, uzgodnionego mechanizmu cykloaddycji. Reakcja zachodzi według dwuetapowego mechanizmu, który umożliwia swobodny obrót wokół pojedynczego wiązania i zmianę orientacji podstawników (schemat 6).(K3)



Schemat 6. Proponowany dwuetapowy mechanizm reakcji cykloaddycji 1,3-dipolarnej wyjaśniający zmianę wzajemnej orientacji podstawników pomiędzy substratem (dipolarofilem) i produktem (powstałą izoksazoliną).(K3)

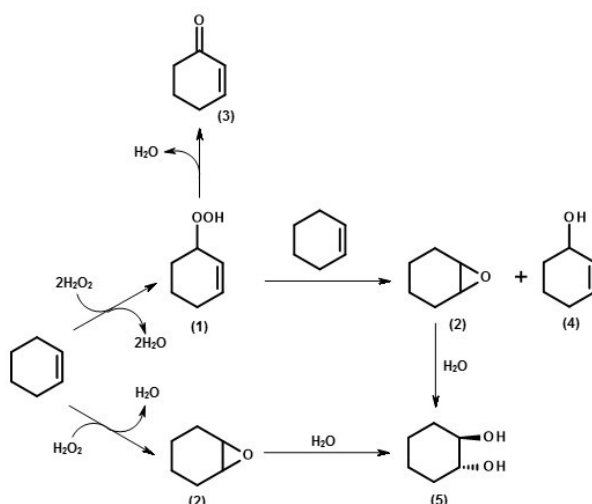
W 2011 roku rozpocząłem pracę w Zakładzie Chemii Organicznej, Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego gdzie zajmowałem się wykorzystaniem katalizatorów opartych na nanozłocie do utleniania związków organicznych.

Pierwsza praca opisująca katalityczne właściwości nanozłota w reakcjach utlenienia alkoholi ukazała się w 2005 roku.[20] Od tego momentu pojawiło się szereg prac dotyczących różnorodnych układów Au/C, Au/Al₂O₃, Au/SiO₂, Au/TiO₂, Au-SiC₈, Au-SC₈, Au-N⁺(C₈)₄ opartych na nanozłocie, a wykorzystywanych do utleniania różnorodnych związków organicznych.[21,22]

Badania właściwości katalitycznych prowadziłem dla nanocząstek złota osadzonych na krzemionce (Au/SiO₂). Nośnik otrzymaliśmy stosując metodę Stöbera, czyli dodając

tetraetyloortokrzemian do mieszaniny etanolu, wody i amoniaku. Natomiast nanocząstki złota osadziliśmy na nośniku poprzez dodanie prekursora złota (kwasu chlorozłotowego) i redukcję wodorem w temperaturze 500 °C. **(K5)** Stosując powyższą procedurę otrzymaliśmy układy katalityczne zawierające 0,1, 1,0, 5,0 i 10% wagowych Au osadzonych na SiO₂. Katalizatory te zostały otrzymane w ramach współpracy z Panem Piotrem Bartczakiem pracującym w firmie POCH S.A. (Part of Avantor Performance Materials).

Reakcję utleniania wobec Au/SiO₂ prowadziłem stosując 30% roztwór H₂O₂ jako utleniacz. W pierwszym etapie badań prowadziłem badania związane z utlenianiem cykloheksenu. Prowadząc reakcje bez dodatku układu katalitycznego i stosując tylko nośnik (SiO₂) otrzymałem niskie konwersje utleniania cykloheksenu odpowiednio 9,0% i 4,7%, prowadzące praktycznie wyłącznie do otrzymania *trans*-cykloheksanodiolu. W przypadku zastosowania opisanych powyżej układów katalitycznych skład mieszaniny produktów utlenienia wyraźnie uległ zmianie. W mieszaninie zidentyfikowałem obecność 2-cykloheksen-1-onu, 2-cykloheksen-1-olu, *trans*-cykloheksanodiolu oraz 1-wodoronadtlenku-2-cykloheksenu. Dla katalizatora zawierającego 1% wagowy Au/SiO₂ otrzymałem największą konwersję cykloheksenu sięgającą 67%. W skład mieszaniny produktów wchodził przede wszystkim 2-cykloheksen-1-on (53,5%) i 2-cykloheksen-1-ol (26,7%). W ramach prowadzonych badań przeprowadziłem optymalizację temperatury reakcji, największą konwersję (67%) uzyskałem dla temperatury 80 °C. **(K5)** Na podstawie przeprowadzonych badań, przede wszystkim analizy składu mieszanin reakcyjnych przy zastosowaniu spektroskopii NMR i chromatografii GC-MS, zaproponowałem mechanizm utleniania cykloheksenu (**schemat 7**). **(K5)**



Schemat 7. Zaproponowany mechanizm utleniania cykloheksenu przy zastosowaniu Au/SiO₂ jako układu katalitycznego. **(K5)**

W drugim etapie badań, stosując podobny układ reakcyjny Au/SiO₂-H₂O₂, prowadziłem reakcje utleniania D-glukozy. Podobnie jak w przypadku utlenienia cykloheksenu najlepsze wyniki uzyskałem dla układu katalitycznego zawierającego 1% wagowy Au/SiO₂. Praktycznie 100% konwersje reakcji utlenienia D-glukozy uzyskałem w czasie 15 minut (TOF = 9600 h⁻¹). Reakcja utlenienia prowadzona w tych warunkach okazała się bardzo selektywna, otrzymałem mieszaninę kwasu D-glukonowego i kwasu D-glukarowego o stosunku molowym 4:1. (K5)

Spis literatury cytowanej w tym rozdziale:

- [1] S. Kobayashi, K. B. G. Jorgensen, In *Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, 2002.
- [2] A. P. Kozikowski, The Isoxazoline Route to the Molecules of Nature, *Acc. Chem. Res.*, **1984**, 17, 410-416.
- [3] S. Tang, J. He, Y. Sun, L. He, X. She, Efficient and Regioselective Synthesis of 5-Hydroxy-2-isoxazolines: Versatile Synthons for Isoxazoles, β -Lactams, and γ -Amino Alcohols, *J. Org. Chem.*, **2010**, 75, 1961-1966.
- [4] R. Huisgen, M. Christl, 1,3-Doplaré Cycloadditionen, 72. Reaktionen der Knallsäure mit ungesättigten, *Chem. Ber.*, **1973**, 106, 3291-3311.
- [5] H. Feuer, Nitrile Oxides, Nitrones, and Nitronates in Organic Synthesis; Wiley-Interscience, 2007; pp 1-127.
- [6] K.-C. Liu, B. R. Shelton, R. K. Howe, A particularly convenient preparation of benzohydroximinoyl chlorides (nitrile oxide precursors), *J. Org. Chem.*, **1980**, 45, 3916-3918.
- [7] F. Pruchnik, *Homogeneous Catalysis*, PWN, Warszawa, 1993, chap. 3.
- [8] G. W. Parchall, *Homogeneous Catalysis*, John Wiley, 1980, pp. 31-35.
- [9] B. Connlis, A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compound*, Wiley-VCH, Weimheim, 2002, part 3.2.14.
- [10] H. M. Colquhoun, J. Holton, D. J. Thomson, M. V. Twig, *New Pathways for Organic Synthesis. Practical Applications of Transition Metals*, Plenum Press, 1983, chap. 5, pp. 173-193.
- [11] F. Guibé, Allylic protecting groups and their use in a complex environment part I: Allylic protection of alcohols, *Tetrahedron*, **1997**, 53, 13509-13556.
- [12] S. Krompiec, M. Pigulla, T. Bieg, W. Szczepankiewicz, N. Kuźnik, M. Krompiec, M. Kubicki, Isomerisation of *N*-allyl-*N*-arylethanamides catalysed by ruthenium complexes, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2002**, 189, 169-185.

Wykaz pozostałych publikacji

1. S. Krompiec, M. Penkala, E. Kowalska, R. Penczek, **P. Bujak**, W. Danikiewicz, G. Spólnik, A. Kita, I. Grudzka, Synthesis of unsymmetrical alkyl acetals via addition of primary alcohols to allyl ethers mediated by ruthenium complexes. *Monatsh. Chem.*, **2011**, 142, 1241-1247. (IF = 1,532)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na rejestracji i interpretacji widm 1H i ^{13}C NMR.

2. Z. Wojnarowska, M. Paluch, P. Włodarczyk, L. Hawelek, R. Wrzalik, J. Ziolo, M. Wygledowska-Kania, B. Bergler-Czop, L. Brzezinska-Wcislo, **P. Bujak**, Nanoscale domains with nematic order in supercooled vitamin-A acetate: Molecular dynamics studies. *Phys. Rev. E*, **2011**, 83, 051502. (IF = 2,255)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na rejestracji i interpretacji widm 1H i ^{13}C NMR.

3. E. Schab-Balcerzak, A. Sobolewska, J. Stumpe, L. Hamryszak, **P. Bujak**, Surface relief gratings in azobenzene supramolecular systems based on polyimides. *Opt. Mater.*, **2012**, 35, 155-167. (IF = 1,918)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na rejestracji i interpretacji widm 1H i ^{13}C NMR.

4. Z. Wojnarowska, K. Grzybowska, L. Hawelek, A. Swiety-Pospiech, E. Masiewicz, M. Paluch, W. Sawicki, A. Chmielewska, **P. Bujak**, J. Markowski, Molecular Dynamics Studies on the Water Mixtures of Pharmaceutically Important Ionic Liquid Lidocaine HCl. *Mol. Pharm.*, **2012**, 9, 1250-1261. (IF = 4,57)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na rejestracji i interpretacji widm 1H i ^{13}C NMR.

5. Z. Wojnarowska, K. Grzybowska, L. Hawelek, M. Dulski, R. Wrzalik, I. Gruszka, M. Paluch, K. Pienkowska, W. Sawicki, **P. Bujak**, K. J. Paluch, L. Tajber, J. Markowski, Molecular Dynamics, Physical Stability and Solubility Advantage from Amorphous Indapamide Drug. *Mol. Pharm.*, **2013**, 10, 3612-3627. (IF = 4,787)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na rejestracji i interpretacji widm 1H i ^{13}C NMR.

6. K. Kotwica, **P. Bujak***, D. Wamil, A. Pieczonka, G. Wiosna-Salyga, P. A. Gunka, T. Jaroch, R. Nowakowski, B. Luszczynska, E. Witkowska, I. Glowacki, J. Ulanski, M. Zagorska, A.

Pron, Structural, Spectroscopic, Electrochemical, and Electroluminescent Properties of Tetraalkoxydinaphthophenazines: New Solution-Processable Nonlinear Azaacenes. *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 10700-10708. (IF = 4,509)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zebraniu wszystkich wyników i przygotowaniu publikacji (autor korespondencyjny).

7. T. Jaroch, A. Maranda-Niedbala, K. Kotwica, D. Wamil, **P. Bujak**, A. Pron, R. Nowakowski, Self-assembly of tetraalkoxydinaphthophenazines in monolayers on HOPG by scanning tunneling microscopy. *Surf. Sci.*, **2015**, 641, 252-259. (IF = 1,931)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na interpretacji widm 1H i ^{13}C NMR.

8. J. Żukrowski, A. Błachowski, K. Komędera, K. Ruebenbauer, G. Gabka, **P. Bujak**, A. Pron, M. Przybylski, Dynamics of Ternary Cu-Fe-S₂ Nanoparticles Stabilized by Organic Ligands. *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121, 6977-6985. (IF = 4,536)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na otrzymaniu próbek nanokryształów CuFeS₂.

9. E. Matysiak-Brynda, **P. Bujak**, E. Augustin, A. Kowalczyk, Z. Mazerska, A. Pron, A. M. Nowicka, Stable nanoconjugate of transferrin with alloyed quaternary nanocrystals Ag-In-Zn-S as biological entity for tumor recognition. *Nanoscale*, 2017, DOI: 10.1039/C7NR07819F.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na otrzymaniu próbek nanokryształów Ag-In-Zn-S oraz przeniesieniu nanokryształów do wody w wyniku wymiany ligandów pierwotnych na kwas 11-merkaptoundekanowy.

Piotr Bujak