POLITECHNIKA WARSZAWSKA

DYSCYPLINA NAUKOWA: NAUKI CHEMICZNE

DZIEDZINA NAUKOWA: DZIEDZINA NAUK ŚCISŁYCH I PRZYRODNICZYCH

Rozprawa doktorska

mgr inż. Patrycja Kowalik

Układy hybrydowe zbudowane z nanokryształów stopowych AgInS₂-ZnS i organicznych ligandów bioaktywnych do zastosowań biomedycznych

Promotorzy

dr hab. inż. Piotr Bujak, prof. PW prof. dr hab. Anna Maria Nowicka

WARSZAWA 2022



Promotorzy:

dr hab. inż. Piotr Bujak, prof. PW (Politechnika Warszawska)

prof. dr hab. Anna Maria Nowicka (Uniwersytet Warszawski)

Projekt "Od chemii do bioinnowacji dla lepszego życia - interdyscyplinarne studia doktoranckie TRI-BIO-CHEM" realizowany przez trzy jednostki partnerskie (Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, Instytut Biologii Doświadczalnej im. M. Nenckiego) w ramach Projektu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój 2014-2020, współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego, POWR.03.02.00-00-I007/16-00 (POWER 2014-2020).



Rzeczpospolita Polska

Unia Europejska Europejski Fundusz Społeczny



Badania były współfinansowane przez:

Projekt OPUS finansowany przez NCN w latach 2018-2019, nr 2015/17/B/ST4/03837 pod tytułem: "Trójskładnikowe i czteroskładnikowe nanokryształy półprzewodnikowe o małej przerwie energii wzbronionej: nowe metody syntezy, funkcjonalizacja powierzchni, nanokompozyty z półprzewodnikami organicznymi oraz zastosowania w konwersji energii"

Projekt OPUS finansowany przez NCN w latach 2020-2023, nr 2019/33/B/ST5/00582 pod tytułem: "Nowe organiczne i hybrydowe (organiczno-nieorganiczne materiały i nanomateriały elektroaktywne o kontrolowanych właściwościach elektronowych, magnetycznych i optycznych"

Projekt Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza (IDUB) w latach 2021-2022, nr POB_TM2 pod tytułem:

"Luminescencyjne koloidalne nanokryształy nieorganicznych półprzewodników jako komponenty funkcjonalnych nanomateriałów do zastosowań biologicznych"

STRESZCZENIE

W licznej popularnych nanomateriałów koloidalne nanokryształy grupie nieorganicznych półprzewodników zajmują szczególne miejsce, przede wszystkim ze względu na budowę. W rzeczywistości to układy hybrydowe złożone z nanokrystalicznego, nieorganicznego rdzenia i organicznych ligandów. Dla nieorganicznych półprzewodników typ struktury, kształt, rozmiar i skład nanokrystalicznego rdzenia pozwala na kontrolę przerwy energetycznej, co przekłada się bezpośrednio na kontrolę zakresu absorpcji i emisji światła. Natomiast typ ligandu, hydrofobowy lub hydrofilowy, pozwala na uzyskanie stabilnych dyspersji w niepolarnych i polarnych rozpuszczalnikach. To połączenie pozwala w pełni wykorzystać potencjał nanomateriału, a ściślej mówiąc, pozwala na zaprojektowanie koloidalnej nanostruktury, dedykowanej dla konkretnego zastosowania. Dzięki temu koloidalne nanokryształy nieorganicznych półprzewodników, szczególnie te charakteryzujące się intensywną fotoluminescencją, wykorzystuje się do otrzymywania cienkich warstw luminoforów, testowanych w diodach emitujących światło, popularnych QD-LED lub w postaci dyspersji wodnych do obrazowania w biologii i medycynie. Przez wiele lat badania prowadzone w tym zakresie dotyczyły koloidalnych luminoforów w postaci nanokryształów dwuskładnikowych nieorganicznych półprzewodników, takich jak CdSe i CdTe. Jednak dla tego typu luminoforów występuje szereg ograniczeń związanych z obecnością toksycznego kadmu.

Prezentowana praca doktorska stanowi przykład poszukiwań alternatywnych luminescencyjnych nanomateriałów, bazujących na nieorganicznych półprzewodnikach pozbawionych toksycznych pierwiastków. W badaniach skupiono się na opracowaniu metod otrzymywania koloidalnych nanokryształów stopowych AgInS₂-ZnS, przeznaczonych do typowych medycznych zastosowań. Wybrany układ stanowi połączenie dwóch nieorganicznych półprzewodników, trójskładnikowego AgInS₂ i dwuskładnikowego ZnS, co pozwala na kontrolę koloru luminescencji poprzez zmianę składu nanostruktury. Wynikiem intensywnych badań, prowadzonych w zakresie opracowania nowych metod syntezy, jest metoda otrzymywania koloidalnych nanokryształów Ag₂S i AgInS₂, po raz pierwszy przeprowadzona w temperaturze pokojowej. Zaproponowana metoda pozwoliła przeprowadzić reakcje w próbówce NMR i określić mechanizm tworzenia luminescencyjnych nanokryształów trójskładnikowych. Przeprowadzono również badania w zakresie określenia mechanizmu otrzymywania nanokryształów stopowych AgInS₂-ZnS, jednoznacznie wskazujące na istotną rolę prekursora srebra (AgNO₃) w zarodkowaniu, prowadzącym do nanostruktury stopowej. Ponadto opracowano metodę otrzymywania nanokryształów stopowych AgInS₂-ZnS, po raz pierwszy przy zastosowaniu chlorku indu(II) (In₂Cl₄), co pozwoliło na kontrolę koloru luminescencji w zakresie od 528 nm do 731 nm przy wydajnościach kwantowych fotoluminescencji na poziomie 21-40%. W ramach prac prowadzonych w zakresie wymiany ligandów, dla nanokryształów stopowych AgInS₂-ZnS przeprowadzono badania przy wykorzystaniu hydrofobowych elektroaktywnych ligandów i hydrofilowych ligandów. Przy wykorzystaniu ligandu o budowie donor-akceptor-donor (D-A-D), otrzymano układ hybrydowy AgInS2-ZnS/D-A-D, dla którego zaobserwowano radykalną zmianę koloru luminescencji z czerwonej, pochodzącej od nanokryształów stopowych, na zieloną pochodzącą od zastosowanego ligandu. W wyniku prowadzonego procesu wymiany przy wykorzystaniu hydrofilowych ligandów; kwasu 11-merkaptoundekanowego, kwasu dihydroliponowego i L-cysteiny, otrzymano stabilne wodne dyspersje nanokryształów stopowych AgInS₂-ZnS, charakteryzujące się czerwoną i zieloną fotoluminescencją. Otrzymane wodne dyspersje wykorzystano do otrzymywania układów hybrydowych, pozwalających na przyłączenie cząsteczek leków przeciwnowotworowych. Koloidalne nanokryształy stopowe AgInS2-ZnS wykorzystano jako uniwersalne nośniki leków, zdolne do tworzenia niekowalencyjnych połączeń z niesymetrycznymi pochodnymi bisakrydyny i kowalencyjnych połączeń z cząsteczkami doksorubicyny. Ponadto zaproponowane układy hybrydowe rozbudowano o cząsteczki kwasu foliowego, zdolne do rozpoznawania komórek nowotworowych. Otrzymane układy hybrydowe zostały przebadane na komórkach raka płuc, jelita grubego i prostaty. W wyniku tych badań stwierdzono wyraźny wpływ struktury nośnika, to znaczy układu nanokryształ-ligand na aktywność biologiczną testowanych układów hybrydowych.

Słowa kluczowe: koloidalne nanokryształy nieorganicznych półprzewodników, nanokryształy stopowe AgInS₂-ZnS, fotoluminescencja, wymiana ligandów, wodne dyspersje nanokryształów, nośniki leków, bioobrazowanie, aktywność cytotoksyczna, komórki raka płuc, prostaty i jelita grubego.

ABSTRACT

Among a plethora of nanomaterials presently fabricated, nanocrystals of inorganic semiconductors deserve a special attention, mainly due to their peculiar constitution resulting in several chemical and physical properties unmatched by other types of materials. These hybrid-type nanoobjects consist of an inorganic core to which organic ligands are attached assuring their colloidal stability. Size, shape as well as chemical composition of the inorganic core together with its crystal structure determine the band gap of a given nanocrystal. All these parameters can be controllably tuned yielding nanocrystals differing in their band gaps and, by consequence, absorbing and emitting light in different spectral ranges. Hydrophilicity or hydrophobicity of ligands make the studied nanocrystals dispersable either in nonpolar or in polar solvents. Appropriate combination of these inorganic and organic components allows for the fabrication of "tailor made" nanocrystals devoted to a given application. For example, thin films of highly luminescent inorganic semiconductor nanocrystals are widely used as active layers in "quantum dot light emitting diodes" (QD-LED). In a form of colloidal dispersions they are frequently applied in biomedical sciences for bioimaging. For many years research on semiconductor nanocrystals was focused on binary systems such as cadmium chalcogenides (CdSe, CdTe). Although exhibiting excellent luminescent properties, these nanoparticles show several limitations, among them toxicity of cadmium and limited possibility of fabrication nanocrystals emitting light in the so called "biological window" (650 nm - 900 nm).

This PhD dissertation is devoted to the elaboration of ternary and quaternary semiconductor nanocrystals which do not contain toxic elements. Special attention was paid to the elaboration of new alloyed AgInS₂-ZnS nanocrystals for medical application. Alloying a ternary (AgInS₂) semiconductor with a binary (ZnS) one allows for a precise tuning of the nanocrystals emission colors *via* varying their composition. Several new methods of the preparation of these nanocrystals were elaborated, including ultrasounds-supported room temperature one. Preparations carried out at RT, *in situ*, in an NMR tube allowed for the elucidation of the nanocrystals nucleation and growth mechanisms. In particular they shed light on the role of silver precursor (AgNO₃) in the nucleation process resulting in the consecutive growth of nanocrystals of alloyed nature. Application of a new indium precursor, namely indium(II) chloride (In₂Cl₄), resulted in the preparation of a set of nanocrystals emitting light in a wide spectral range (528 nm - 731 nm) and exhibiting high photoluminescence quantum yields (PLQYs) of 21%-40%, without the necessity of depositing a passivating shell. New

ligands exchange procedures were also elaborated. For example, exchange of insulating primary ligands for organic semiconductor ones of donor-acceptor-donor (DAD) type resulted in a profound change of the nanocrystals emission color. Red emission originating from the inorganic core was totally quenched with concomitant appearance of a green emission arising from the new ligand. Colloidal dispersions of AgInS₂-ZnS alloyed nanocrystals, stable in aqueous media and emitting green or red light were obtained through exchange of primary hydrophobic ligands for hydrophilic ones such as 11-mercaptoundecanoic acid, dihydrolipoic acids or L-cysteine. Hydrophilic nanocrystals were tested as substrates for the preparation of drug nanocarriers of new generation. In particular, they formed non-covalent associations with anti-cancer drugs such as non-symmetric derivatives of bisacridine or doxorubicine. Further functionalization of these nanocarriers involved introduction of folic acid molecules, known to selectively recognize tumor cells. The toxicity of the obtained conjugates towards tumor cells of lung, large intestine, prostate gland cancers were tested *in vitro*. Biological activity of these nanocarriers was found to be strongly dependent on the chemical and structural constitutions of both (inorganic core and ligand) components of the nanocrystal.

Keywords: colloidal inorganic semiconductor nanocrystals, alloyed AgInS₂-ZnS nanocrystals, photoluminescence, ligand exchange, aqueous nanocrystals solution, drug carriers, bioimaging, cytotoxic activity, lung, prostate gland and colon cancer cells.

Wykaz stosowanych skrótów

- 1D-jednowymiarowy (ang. one-dimensional)
- 2D dwuwymiarowy (ang. two-dimensional)
- 3D-trójwymiarowy (ang. three-dimensional)
- AIBN azobis(izobutylonitryl) (ang. 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile))
- β -CD β -cyklodekstryny (ang. β -cyclodextrin)
- BDMS tert-butylodimetylosililo (ang. tert-butyldimethylsilyl)
- CBC model klasyfikacji wiązań kowalencyjnych (ang. covalent bond classification)

CBPIL – ligand poliimidazolowy sfunkcjonalizowany karboksybetainą (ang. *carboxybetaine-functionalized poly(imidazole) ligands*)

- CDs nanokropki węglowe (ang. carbon dots)
- CFE test wydajności tworzenia kolonii (ang. Colony Forming Efficiency test)
- COSY spektroskopia korelacyjna (ang. correlation spectroscopy)
- Cys-L-cysteina (ang. L-cysteine)
- DA dodecyloamina (ang. *dodecylamine*)
- DCB 1,2-dichlorobenzen (ang. 1,2-dichlorobenzene)
- DCC *N*,*N*'-dicykloheksylokarbodiimid (ang. *N*,*N*'-dicyclohexylcarbodiimide)
- DDT 1-dodekanotiol (ang. 1-dodecanethiol)
- DFT teoria funkcjonałów gęstości (ang. density functional theory)
- DHLA kwas dihydroliponowy (ang. dihydrolipoic acid)
- DLS dynamiczne rozpraszanie światła (ang. dynamic light scattering)
- DMAP-4-dimetyloaminopirydyny (ang. 4-(dimethylamino)pyridine)
- DMF *N*,*N*-dimetyloformamid (ang. *N*,*N*-dimethylformamide)
- DMSO-dimetylosulfotlenek (ang. dimethyl sulfoxide)
- DOSY spektroskopia dyfuzyjno-kierunkowa (ang. diffusion-ordered spectroscopy)
- DOX doksorubicyna (ang. doxorubicin)
- EA powinowactwo elektronowe (ang. electron affinity)
- EBL warstwa blokująca elektrony (ang. electron blocking layer).
- EDCxHCl chlorowodorek 1-etylo-3-(3-dimetyloaminopropylokarbodiimidu)
- EDS spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii (ang. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)

- EDT 1,2-etanoditiol (ang. 1,2-ethanedithiol)
- EQE zewnętrzna wydajność kwantowa (ang. external quantum efficiency)
- ETL warstwa transportująca elektrony (ang. electron transport layer)

FA – kwas foliowy (ang. *folic acid*)

Fc – ferrocen (ang. *ferrocene*)

FWHM - szerokość piku w połowie wysokości (ang. full width at half maximum)

GSH – glutation (ang. *glutathione*)

HBL – warstwa blokująca dziury (ang. hole blocking layer)

HDA – heksadecyloamina (ang. hexadecylamine)

HMBC – heterojądrowa korelacja dalekiego zasięgu (ang. heteronuclear multi bond coherence)

HOMO – najwyższy obsadzony orbital molekularny (ang. highest occupied molecular orbital)

HPA – kwas heksylofosfonowy (ang. hexylphosphonic acid)

HR-TEM – wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. *high-resolution transmission electron microscopy*)

HSAB - teorii twardych i miękkich kwasów i zasad (ang. hard and soft acids and bases)

HTL - warstwa transportująca dziury (ang. hole transport layer)

InAg - wymiana w sieci krystalicznej jonów srebra na jony indu

In_{Cu} – wymiana w sieci krystalicznej jonów miedzi na jony indu

- IP potencjał jonizacji (ang. *ionization potential*)
- IPES spektroskopia odwróconej fotoemisji (ang. inverse photoelectron spectroscopy)
- IR spektroskopia w podczerwieni (ang. *infrared spectroscopy*)
- ITO tlenek indowo-cynowy (ang. *indium tin oxide*)

LA-kwas laurynowy (kwas dodekanowy, ang. lauric acid)

LUMO - najniższy nieobsadzony orbital molekularny (ang. Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

- MA-kwas mirystynowy (kwas tetradekanowy, ang. myristic acid)
- MCP przetwarzanie mechanochemiczne (ang. MechanoChemical Processing)
- MPA kwas 3-merkaptopropionowy (ang. 3-mercaptopropionic acid)
- MS nanocząstki mezoporowatej krzemionki modyfikowanej grupami aminowymi,
- MTT test określający aktywność metaboliczną komórek
- MUA kwas 11-merkaptoundekanowy (ang. 11-mercaptoundecanoic acid)
- MW reaktor mikrofalowy (ang. microwave reactor)

NHS – N-hydroksysukcynoimid (ang. N-hydroxy-succinimide)

NMR – magnetyczny rezonans jądrowy (ang. Nuclear Magnetic Resonance)

NOESY – spektroskopia jądrowego efektu Overhausera (ang. Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy)

- OA kwas oleinowy (kwas (Z)-oktadek-9-enowy, ang. *oleic acid*)
- OAc-reszta kwasu octowego
- OCA *N*-oktyloaminy (ang. *octylamine*)
- ODA oktadecyloamina (ang. octadecylamine)
- ODE 1-oktadeken (ang. 1-octadecen)
- ODPA kwas oktadecylofosfoniowy (ang. octadecylphosphonic acid)
- OLA oleiloamina ((Z)-oktadek-9-enyloamina) (ang. oleylamine)
- OLED Organiczna dioda elektroluminescencyjna (ang. organic light-emitting diode)
- PA kwas palmitynowy (kwas heksadekanowy, ang. palmitic acid)
- PAA poliakrylanu sodu (ang. *sodium polyacrylate*)

PBS – bufor fosforanowy (ang. *phosphate-buffered saline*)

- PDI stopień polidyspersyjności (ang. polidyspersity index)
- PEDOT:PSS poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytiofen) domieszkowany sulfonowanym polistyrenem
- PEG poli(glikol etylenowy) (ang. *poly(ethylene glycol)*)
- PL-fotoluminescencja (ang. photoluminescence)
- Poli-TPD poli(N,N'-bis(4-butylofenylo)-N,N'-bis(fenylo)benzydyna)
- PPV poli(*p*-fenylenowinylen) (ang. *polyphenylene vinylene*)
- PVK poli(*N*-winylokarbazol) (ang. *poly*(*N*-vinylcarbazole))

Q.Y. - wydajność kwantowa (ang. quantum yield)

QD-LED – dioda elektroluminescencyjna oparta na kropkach kwantowych (ang. *quantum-dot light-emitting diodes*)

QYPL - wydajność kwantowa fotoluminescencji (ang. fluorescence quantum yield)

RAFT – polimeryzacja rodnikowa kontrolowana odwracalnym przenoszeniem łańcucha przez addycyjną fragmentację (ang. *reversible addition - fragmentation chain-transfer*)

RoHS – Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2011/65/UE z dnia 8 czerwca 2011 r. w sprawie ograniczenia stosowania niektórych niebezpiecznych substancji w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym (ang. *Restriction of Hazardous Substances*)

rt – temperatura pokojowa (ang. room temperature)

SA - kwas stearynowy (kwas oktadekanowy, ang. stearic acid)

SAED – dyfraktometria elektronów w wybranym obszarze (ang. Selected Area Electron Diffraction)

SBPIL – ligand poliimidazolowy sfunkcjonalizowany sulfobetainą (ang. *sulfobetaine-functionalized poly(imidazole) ligands*)

SILAR – ang. Successive Ion Layer Adsorption and Reaction

TBP – tributylofosfina (ang. tributylphosphine)

TCSPC – metoda skorelowanego w czasie liczenia pojedynczych fotonów (ang. *Time Correlated Single Photon Counting*)

TDPA – kwas tetradecylofosfoniowy (ang. tetradecylphosphonic acid)

TEM – Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa (ang. Transmission Electron Microscopy)

TFB – poli[9,9-dioktylofluorenyl-2,7-diylo)-co-(4,4'-(N-4-sec-butylfenylo))difenyloamina

- TG-3-merkapto-1,2-propanodiol (ang. 1-thioglycerol)
- TGA kwas merkaptooctowy (ang. thioglycolic acid)
- THF-tetrahydrofuran
- TMAH wodorotlenek tetrametyloamoniowy (ang. tetramethylammonium hydroxide)
- TMS- trimetylosililo
- TOA trioktyloamina (ang. *trioctylamine*)
- TOP trioktylofosfina (ang. *trioctylphosphine*)
- TOPO tlenek trioktylofosfiny (ang. *trioctylphosphine oxide*)
- TPD tieno[3,4-c]pirolo-4,6-dion
- UAs niesymetryczna pochodna bisakrydyny (ang. unsymmetrical bisacridine derivatives)
- UPS spektroskopia fotoelektronowa w nadfiolecie (ang. UV-Photoelectron Spectroscopy)
- V_{Ag}-wakancje srebra
- V_{Cu}-wakancje miedzi
- V_S wakancje siarki

XPS – spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (ang. X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

ZP-potencjał zeta (ang. Zeta Potential)

Spis treści

1. Wstęp i cel pracy	7				
CZĘŚĆ LITERATUROWA					
2. Nanomateriały	9				
3. Koloidalne nanokryształy nieorganicznych półprzewodników	2				
3.1 Budowa i podstawowe właściwości koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników22	2				
3.2. Koloidalne nanokryształy o budowie rdzeń/otoczka i nanokryształy stopowe	6				
3.3. Klasyfikacja i identyfikacja ligandów powierzchniowych dla koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników40	0				
3.4. Mechanizm otrzymywania koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników5.	1				
4. Metody otrzymywania koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników 5	8				

4.1. Metody otrzymywania koloidalnych nanokryształów chalkogenków kadmu 56	8
4.2. Metody otrzymywania koloidalnych nanokryształów fosforku indu	8
4.3. Metody otrzymywania koloidalnych nanokryształów trójskładnikowych półprzewodników o budowie rdzeń/otoczka oraz układów stopowych	6

5. Zastosowania koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników112

CZĘŚĆ BADAWCZA

6. Koloidalne nanokryształy stopowe AgInS ₂ -ZnS – badania mechanizmu tworzenia nanokryształów stopowych
7. Wymiana ligandów pierwotnych w nanokryształach stopowych AgInS ₂ -ZnS na hydrofobowe ligandy elektroaktywne
8. Wymiana ligandów pierwotnych w nanokryształach stopowych AgInS ₂ -ZnS na ligandy hydrofilowe
9. Wykorzystanie hydrofilowych nanokryształów stopowych AgInS ₂ -ZnS do otrzymywania bioaktywnych układów hybrydowych – badania biologiczne
10. Badania wpływu reaktywności prekursorów na budowę niestechiometrycznych trójskładnikowych (Ag-In-S) i czteroskładnikowych (Ag-In-Zn-S) nanokryształów
11. Synteza koloidalnych nanokryształów dwuskładnikowych (Ag ₂ S) i trójskładnikowych (AgInS ₂) półprzewodników w temperaturze pokojowej

12. Wykorzystanie chlorku indu(II) w syntezie koloidalnych nanokryształów AgInS ₂ i układów stopowych AgInS ₂ -ZnS	05
13. Wykorzystanie ultradźwięków do wymiany ligandów hydrofobowych na ligandy hydrofilowe w nanokryształach stopowych AgInS ₂ -ZnS2	33
14. Wykorzystanie hydrofobowych i hydrofilowych nanokryształów stopowych AgInS ₂ -Zn w fotokatalizie	S 41
15. Podsumowanie i wnioski	44
16. Część eksperymentalna	54
16.1 Wykaz stosowanych odczynników2	54
16.2 Techniki pomiarowe	55
16.3 Otrzymywanie próbek nanokryształów2	58
16.4 Charakterystyka spektroskopowa ligandów2	66
16.5 Analiza i wymiana ligandów pierwotnych w nanokryształach stopowych Ag-In-Zn-S. 2	69
16.6 Fotokatalityczna redukcja furfuralu prowadzona wobec hydrofobowych (In-1 lub In-4 lub hydrofilowych (In-1/MUA lub In-4/MUA) nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S 2) 74
17. Wykaz prac naukowych	75
18. Literatura	77

1. Wstęp i cel pracy

Pierwsze prace dotyczące otrzymywania i badania właściwości koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników pojawiły się na początku lat 90. XX wieku. Ten pierwszy okres badań dotyczył koloidalnych nanokryształów dwuskładnikowych półprzewodników, takich jak popularne do dziś chalkogenki kadmu (CdS, CdSe, CdTe) i ołowiu (PbS, PbSe, PbTe). W wyniku tych badań opracowano szereg metod otrzymywania koloidalnych nanokryształów tych nieorganicznych półprzewodników oraz pojawiły się pionierskie prace dotyczące ich licznych zastosowań. Rozpatrując tylko właściwości fotoluminescencyjne, koloidalne nanokryształy nieorganicznych półprzewodników praktycznie jednocześnie zaczęto wykorzystywać do otrzymania cienkich warstw luminoforów i testować w diodach emitujących światło (QD-LED, quantum-dot light-emitting diodes) oraz wykorzystywać w formie dyspersji w biologii i medycynie do obrazowania. Tak skrajnie różne zastosowania wynikały z unikalnych w porównaniu do innych materiałów możliwości projektowania luminoforów, to znaczy możliwości kontroli długości emitowanego światła w szerokim zakresie oraz możliwości przetwarzania koloidalnego nanomateriału z niepolarnych i polarnych rozpuszczalników, takich jak woda. Rozwój tych badań przyniósł również szereg uzasadnionych pytań związanych bezpośrednio z warunkami zastosowania tego typu nanomateriałów. W odpowiedzi na te pytania pojawiły się prace, jednoznacznie wskazujące na niebezpieczeństwo związane z toksycznością i kumulowaniem się nawet zakapsułkowanych nanokryształów zawierających kadm. W konsekwencji tych ustaleń nastąpił istotny rozwój metod otrzymywania koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników pozbawionych toksycznych pierwiastków. Okazało się, że wyeliminowanie kadmu Z nanostruktury przy zachowaniu możliwości projektowania właściwości fotoluminescencyjnych, możliwe jest dla nanokryształów dwuskładnikowych i trójskładnikowych nieorganicznych półprzewodników zawierających ind. Szczególnie w zakresie technologii QD-LED z roku na rok publikuje się co raz więcej prac wskazujących na możliwość zastąpienia koloidalnych luminoforów bazujących na nanokryształach CdSe, luminoforami bazującymi na fosforku indu. Poszukiwania nowych nanomateriałów przyczyniły się również do rozwoju chemii koloidalnych nanokryształów, szczególnie w zakresie otrzymywania trójskładnikowych półprzewodników, takich jak AgInS₂ i CuInS₂. Przejście od dwuskładnikowego do trójskładnikowego półprzewodnika otwiera wiele nowych możliwości związanych z wpływem składu nanostruktury na właściwości fotoluminescencyjne, równocześnie wprowadza szereg komplikacji związanych z otrzymywaniem ale

17

i charakterystyką tego typu koloidalnych nanokryształów. Szczególnie jest to istotne dla luminescencyjnych nanomateriałów, dla których w celu zwiększenia wydajności kwantowej fotoluminescencji wprowadza się dodatkowe półprzewodniki i otrzymuje układy typu rdzeń/otoczka lub układy stopowe.

Prezentowana praca doktorska to wynik obszernych prac prowadzonych w zakresie otrzymywania koloidalnych nanokryształów stopowych AgInS₂-ZnS jako potencjalnych luminescencyjnych nanomateriałów do zastosowań medycznych. W ramach prowadzonych prac można wyróżnić trzy główne obszary badań. Pierwszy obszar badań dotyczył opracowania nowych metod otrzymywania nanokryształów stopowych AgInS2-ZnS o właściwościach fotoluminescencyjnych oraz prac prowadzących do określenia mechanizmu tworzenia nanostruktur wieloskładnikowych. Drugi obszar badań dotyczył modyfikacji powierzchni otrzymywanych koloidalnych nanokryształów stopowych AgInS₂-ZnS, to znaczy opracowania metod wymiany hydrofobowych ligandów na hydrofilowe ligandy i otrzymania stabilnych wodnych dyspersji nanomateriałów przy zachowaniu właściwości fotoluminescencyjnych. Natomiast trzeci obszar badań, stanowiący główny cel realizowanej pracy doktorskiej, dotyczył wykazania możliwości wykorzystania otrzymanych wcześniej wodnych dyspersji nanokryształów stopowych AgInS2-ZnS jako luminescencyjnych nośników leków. Na ten obszar badań składały się prace prowadzące do otrzymania układów hybrydowych zbudowanych z nanokryształów i cząsteczek leku oraz typowo biologiczne badania prowadzące do określenia parametrów wskazujących na aktywność biologiczną tego typu układów.

CZĘŚĆ LITERATUROWA

2. Nanomateriały

Określenie nanomateriały i nanotechnologie najczęściej odnosi się do materiałów, których drobiny charakteryzują się rozmiarem nieprzekraczającym 100 nm. To umowna, ogólna definicja nieoddająca głównej idei otrzymywania nanomateriałów. W rzeczywistości rozpatrywany w skali nanometrycznej rozmiar należy odnieść za każdym razem do właściwości materiału. Według prawidłowego podejścia nanomateriał definiujemy jako materiał, dla którego zmniejszenie rozmiaru w danym zakresie powoduje zmianę określonych właściwości. W takim ujęciu nie można podać jednej granicznej wartości rozmiaru rozpatrywanego dla wszystkich materiałów i wszystkich rozpatrywanych właściwości. Takie definiowanie nanomateriałów ma również istotne praktyczne przełożenie. Na podstawie przeprowadzonej analizy dostępnej literatury, obserwowane pożądane efekty zmiany właściwości materiału, wiążą się z rozmiarami znacznie mniejszymi niż 100 nm, często mniejszymi niż 10 nm. Oprócz górnej wartości granicznej, różnicującej dany materiał na nanomateriał i makromateriał, warto określić dolną wartość graniczną rozmiaru, która wiąże się przede wszystkim z możliwościami praktycznymi opracowanej metody otrzymywania. Statystycznie za dolną granicę rozmiaru przyjmuje się rozmiar na poziomie około 1 nm.

Obecnie stosuje się wiele systemów klasyfikujących nanomateriały i nanotechnologię. Dla objętościowego nanomateriału zmniejszenie rozmiaru wiąże się również z różnicowaniem kształtu. W literaturze znajdziemy wiele prac poświęconych różnorodnym kształtom nanomateriałów. Jednak podstawowy podział nanostruktur ze względu na kształt ściśle związany jest z liczbą wymiarów, dla których zmiana rozmiaru powoduje pożądany efekt. Studnie kwantowe (z ang. *quantum wells*) lub dyski to typowe jednowymiarowe (1D) nanomateriały, dla których jeden z wymiarów rozpatrujemy w skali nanometrycznej. Natomiast druty kwantowe (z ang. *quantum wires*) i kropki kwantowe (z ang. *quantum dots*) to typowe odpowiednio dwuwymiarowe (2D) i trójwymiarowe (3D) nanomateriały.[1,2]

Drugi system podziału nanomateriałów wiąże się bezpośrednio z nanotechnologią ich otrzymywania. W tym zakresie wyróżniamy dwa główne podejścia. Strategię *top-down*, polegającą na rozdrobnieniu makromateriału do nanomateriału oraz strategię *bottom-up*, która polega na budowie nanomateriału atom po atomie. Należy również wyraźnie rozgraniczyć metody otrzymywania izolowanych nanomateriałów i nanostrukturyzacji powierzchni. Tak jak w przypadku technik litograficznych składających się z etapu nanoszenia warstwy

19

i selektywnego trawienia.**[3]** Stosowany w tym kontekście podział na typowo fizyczne i chemiczne metody można uznać za zbyt ogólny, dotyczący tylko części opracowanych metod. W wielu przypadkach ze względu na złożoność zachodzących procesów opracowane metody stanowią połączenie procesów fizycznych i chemicznych.

Jedną z najprostszych metod top-down jest mielenie proszków makrokrystalicznych za pomocą młyna kulowego.[4,5] W metodzie tej wyjściowy proszek, o odpowiednim stopniu uziarnienia, umieszcza się razem z kulami wykonanymi z materiału o dużej gęstości w szczelnym pojemniku, który następnie poddawany jest intensywnym wibracjom lub obrotom. W wyniku zderzenia kul następuje pękanie i ścieranie proszku oraz zgrzewanie na zimno rozdrobnionych cząstek, co jest procesem niekorzystnym. W zależności od rodzaju rozdrabnianego materiału istnieje minimalna średnica kryształów, jakie można w ten sposób otrzymać. Statystycznie dla większości otrzymywanych w ten sposób materiałów najmniejszy rozmiar drobin mieści się w zakresie od 3 do 25 nm.[6,7] W wyniku mielenia najczęściej otrzymuje się nanoproszki metali oraz nanokrystaliczne stopy często niemożliwe do uzyskania przy wykorzystaniu innych metod. [8-10] Do grupy tych metod zaliczamy również tzw. procesy mechanochemiczne otrzymywania nanomateriałów o budowie związków chemicznych (MechanoChemical Processing, MCP). Zastosowanie MCP opiera się na wykorzystaniu reakcji pomiędzy dwoma fazami stałymi [11] lub reakcją fazy stałej z fazą gazową.[12] Do innych typowych metod top-down zaliczamy elektro-eksplozję, polegającą na przepuszczeniu prądu o bardzo wysokim natężeniu przez drut metalowy w atmosferze gazu obojętnego. Wysokie natężenie prądu rozgrzewa drut do wysokich temperatur (2000-3000 °C), tworząc plazmę o dużym oporze, co prowadzi do przerwania obwodu. Wysokie ciśnienie par metalu prowadzi do powstania fali uderzeniowej, po której zachodzi gwałtowne adiabatyczne ochłodzenie. W wyniku tego procesu następuje w pierwszej fazie utworzenie aerozolu, w drugiej fazie zestalenie w postaci nanocząstek.[6] W wyniku elektro-eksplozji można otrzymać nanocząstki wszystkich metali, z których da się uformować drut.[13] Stosunkowo nową metodą top-down jest ablacja laserowa, polegająca na odrywaniu nanometrycznych fragmentów z makrokrystalicznego materiału. W wyniku użycia lasera o odpowiednio dużej mocy dochodzi do wrzenia niewielkiej powierzchniowej warstwy makromateriału, który w postaci pary jest transportowany do fazy otaczającego zimnego gazu, gdzie dochodzi do ponownego zestalenia z utworzeniem nanomateriału.[14-17]

Podstawą metod *bottom-up* jest zastosowanie prekursorów pierwiastków, tak jak w przypadku koloidalnych metod otrzymywania nanocząstek i nanokryształów przy wykorzystaniu rozpuszczalnika, co zostanie dokładnie omówione w następnych rozdziałach pracy. W innym podejściu zamiast mieszaniny prekursorów w rozpuszczalniku stosuje się aerozole rozpylonych ciekłych prekursorów w strumieniu gazu obojętnego lub reaktywnego, które wprowadza się do komory reakcyjnej.[18] W ten sposób można również otrzymać nanomateriały stabilizowane ligandami organicznymi.[19] Ponadto metody aerozolowe pozwalają na prowadzenie reakcji w relatywnie dużej skali.[20] Jedną z najstarszych metod *bottom-up* jest kondensacja atomowa i cząsteczkowa.[21] Podstawą tej metody jest podgrzanie materiału stałego pod zmniejszonym ciśnieniem, odparowanie i gwałtowne schłodzenie, co prowadzi do krystalizacji nanomateriału. W wyniku zastosowania tej metody otrzymuje się najczęściej nanocząstki metali [22] i nanokryształy tlenków.[23]

Przedstawione powyższe omówienie metod otrzymywania nanomateriałów, stanowi zaledwie przegląd kilku najważniejszych metod opartych na strategii *top-down* i *bottom-up*. Inne stasowane podziały nanomateriałów i nanotechnologii odnoszą się do typu rozpatrywanych materiałów. W tym przypadku możemy wyróżnić: nanocząstki metaliczne i ich stopy, nanokryształy tlenkowe, nanokryształy nieorganicznych półprzewodników oraz liczną grupę nanomateriałów węglowych. Ponadto bardzo często stosuje się podział nanomateriałów ze względu na rozpatrywane właściwości jak również na ich zastosowanie np.: nanomateriały plazmonowe, nanomateriały luminescencyjne, nanomateriały magnetyczne, nanomateriały zdolne do konwersji światła na prąd elektryczny lub nanomateriały termoelektryczne zdolne do konwersji ciepła na prąd elektryczny.

3. Koloidalne nanokryształy nieorganicznych półprzewodników

3.1 Budowa i podstawowe właściwości koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników

Koloidalne nanomateriały, w porównaniu do innych nanomateriałów, wyróżnia przede wszystkim budowa. W rzeczywistości to układy hybrydowe zbudowane z nanokrystalicznego rdzenia i ligandów zapewniających stabilność. Nanokrystaliczny rdzeń odpowiada za podstawowe właściwości nanomateriału, natomiast ligandy odpowiadają za możliwość przetwarzania nanomateriału z dyspersji, stosując różne rozpuszczalniki. Takie połączenie stanowi podstawę uniwersalności koloidalnych nanomateriałów, o czym świadczy liczna grupa zastosowań nieporównywalna z innymi nanomateriałami. Obecnie do koloidalnych nanomateriałów zaliczamy nanocząstki metali i stopy metali, nanokryształy tlenkowe i nanostruktury nieorganicznych półprzewodników. Ponadto do tej grupy należy zaliczyć również węglowe kropki kwantowe (z ang. *carbon quantum dots*) **[24-26]** oraz koloidalne nanokryształy krzemu.**[27]** Dla każdej z tych grup nanomateriałów można wyróżnić szereg właściwości, które można modyfikować poprzez zmianę rozmiaru nanokrystalicznego rdzenia.

Niezależnie od typu rozpatrywanego materiału wspólnym efektem dla wszystkich nanomateriałów jest zwiększenie frakcji atomów lub jonów powierzchniowych w wyniku zmniejszenia rozmiaru nanostruktury. Obserwowany wzrost frakcji atomów powierzchniowych ściśle związany jest z kształtem rozpatrywanej nanostruktury (**Rysunek** 1).[28] Dla nanostruktur sferycznych możliwe jest uzyskanie najmniejszych rozmiarów przy największej frakcji atomów powierzchniowych. Dla nanocząstek złota Au₅₅(PPh₃)₁₂Cl₁₆ o średnicy rdzenia 1,4 nm i całkowitej średnicy 2,3 nm, ponad 70% atomów tworzy powierzchnię rdzenia, co potwierdza duża liczba ligandów.[29]

W przypadku koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników dodatkowym czynnikiem różnicującym budowę jest obecność kationów i anionów. Na podstawie przeprowadzonej analizy rentgenostrukturalnej nanokryształu InP In₃₇P₂₀(OOCCH₂Ph)₅₁ o średnicy 1,3 nm, wykazano obecność rdzenia [In₂₁P₂₀]³⁺, który związany jest z 16 jonami In³⁺ tworzącymi powierzchnię, które związane są z ligandami, cząsteczkami kwasu fenylooctowego.[**30**] Przedstawione powyższe wyniki badań jednoznacznie dowodzą, że koloidalne nanokryształy składają się z trzech elementów wymagających dokładnego scharakteryzowania. Szczególnie w przypadku koloidalnych

22

nanokryształów o relatywnie małych rozmiarach, oprócz nanokrystalicznego rdzenia i ligandów, wyraźnie zróżnicowana i istotna jest powierzchnia rdzenia.



Rysunek 1. Zależność frakcji atomów powierzchniowych od całkowitej liczby atomów. Porównanie zależności dla nanocząstek sferycznych (kolor niebieski) z zależnościami dla nanoprętów (kolor fioletowy) o stałej długości 1 µm, nanodysków (kolor zielony) o stałej średnicy 20 nm i nanodrutów (kolor czerwony) o stałej średnicy 4 nm.**[28]**

Bezpośrednią konsekwencją radykalnego zmniejszenia rozmiaru nanokryształów jest wyraźne obniżenie temperatury topnienia. Dla siarczku kadmu przejście od makrokrystalicznej formy do nanokrystalicznej formy obniża temperaturę topnienia z 1600 K do 400 K (**Rysunek 2**).[**31**] Im mniejszy nanokryształ, tym większy udział atomów powierzchniowych i nanostruktura przechodzi w budowę sferyczną pozbawioną elementów typowych dla makromateriału, istotnie wpływających na zwiększenie energii pomiędzy fazą stałą i ciekłą. Zmniejszenie różnicy energii między fazą stałą i fazą ciekłą prowadzi do radykalnego obniżenia temperatury topnienia, co po raz pierwszy zaobserwowano dla topnienia w porach o małej średnicy [**32**] i opisano równaniem Gibbsa-Thomsona (**1**):

$$T_{\rm m}({\rm d}) = T_{\rm mB} \left(1 - \frac{4\sigma_{\rm sl}}{H_{\rm f}\rho_{\rm s}d} \right)$$
(1)

gdzie: $T_{\rm m}(d)$ – to temperatura topnienia materiału o danej średnicy, $T_{\rm mB}$ – to temperatura topnienia makromateriału, $\sigma_{\rm sl}$ – energia powierzchniowa dla układu ciecz-ciało stałe, $H_{\rm f}$ – entalpia tworzenia materiału, $\rho_{\rm s}$ – gęstość fazy stałej, d – średnica poru/nanomateriału.



Rysunek 2. Porównanie teoretycznej (linia ciągła) i eksperymentalnie wyznaczonej zależności temperatury topnienia $T_{\rm m}$ (K) od promienia (Å) nanokryształów dla koloidalnych nanokryształów CdS.[**31**]

W pierwszej fazie prac, związanych z otrzymywaniem koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników, skupiono się przede wszystkim na dwuskładnikowych półprzewodnikach, takich jak popularne chalkogenki kadmu i ołowiu. W drugiej fazie badań skupiono się na nieorganicznych półprzewodnikach niezawierających toksycznych pierwiastków. Natomiast w ostatnich latach, coraz częściej sięga się do nieorganicznych półprzewodników pozbawionych również drogich i deficytowych pierwiastków. Rozwój tych strategii doprowadził do opracowania szeregu metod otrzymywania koloidalnych nanokryształów dwuskładnikowych, trójskładnikowych i czteroskładnikowych półprzewodników.

Podstawowym parametrem każdego nieorganicznego półprzewodnika jest przerwa energetyczna E_g , która dla makrokrystalicznego półprzewodnika jest wielkością stałą zależną od składu i typu struktury. W **tabeli 1** zestawiono wartości E_g dla termodynamicznie stabilnych struktur popularnych w chemii koloidalnych nanokryształów nieorganicznych dwuskładnikowych, trójskładnikowych i czteroskładnikowych półprzewodników.[**33**]

Półprzewodnik	Тур	Eg [eV]	<i>r</i> _B [nm]	Struktura [300 K]	Parametry komórki [Å]
CdS	II-VI	2,49	2,8	wurcytu	4,136/6,714
CdSe	II-VI	1,74	5,6	wurcytu	4,300/7,010
CdTe	II-VI	1,43	7,5	blendy cynkowej	6,482
ZnS	II-VI	3,61	2,5	blendy cynkowej	5,41
ZnSe	II-VI	2,69	3,8	blendy cynkowej	5,668
ZnTe	II-VI	2,39	5,2	blendy cynkowej	6,104
InN	III-V	0,80	5,1	wurcytu	3,545/5,703
InP	III-V	1,35	10	blendy cynkowej	5,869
InAs	III-V	0,35	35	blendy cynkowej	6,058
PbS	IV-VI	0,41	20	soli kamiennej	5,936
PbSe	IV-VI	0,28	46	soli kamiennej	6,117
РbТе	IV-VI	0,31	152	soli kamiennej	6,462
AgInS ₂	I-III-VI	1,87	5,5	chalkopirytu	5,879/11,200
CuInS ₂	I-III-VI	1,53	4,1	chalkopirytu	5,520/11,120
CuInSe ₂	I-III-VI	1,05	10,6	chalkopirytu	5,610/11,020
CuFeS ₂	I-III-VI	0,60	-	chalkopirytu	5,280/10,41
Cu ₂ ZnSnS ₄	I-II-IV-VI	1,50	2,5-3,3	kesterytu	5,450/10,860
Cu ₂ ZnSnSe ₄	I-II-IV-VI	1,02	6,0	kesterytu	5,610/11,200

Tabela 1. Wartości przerw energetycznych E_g , promienia Bohra ekscytonu r_B , typ struktury, parametrykomórkielementarnejdlanieorganicznychdwuskładnikowych,trójskładnikowychi czteroskładnikowych półprzewodników.[33]

W wyniku radykalnego zmniejszenia rozmiaru i przejściu od makrokrystalicznego do nanokrystalicznego nieorganicznego półprzewodnika oprócz termodynamicznie stabilnych struktur możliwe jest otrzymanie nanomateriałów charakteryzujących się metastabilnymi strukturami. Dla CuInS₂ oprócz nanokryształów o strukturze chalkopirytu możliwe jest otrzymanie nanokryształów o strukturze blendy cynkowej i strukturze wurcytu (**Rysunek 3**).[**34**] Różnicowanie struktur otrzymywanych nanokryształów prowadzi się poprzez prostą modyfikację mieszaniny reakcyjnej polegającą na zastosowaniu różnych prekursorów często w podobnych warunkach temperaturowych. Dla makrokrystalicznych nieorganicznych

półprzewodników otrzymanie metastabilnych struktur wiąże się z zastosowaniem wysokich temperatur i ciśnień. W wyniku różnicowania struktury otrzymywanych nanokryształów istotnie wpływa się na przerwę energetyczną nanomateriału. Dla nanokryształów CuInS₂ o strukturze chalkopirytu przerwa energetyczna wynosi 1,53 eV, natomiast dla nanokryształów tego samego półprzewodnika o metastabilnych strukturach wurcytu i blendy cynkowej, przerwa energetyczna wynosi odpowiednio 1,30 eV [**35**] i 1,07 eV.[**36**]



Rysunek 3. Porównanie komórek elementarnych struktury chalkopirytu, blendy cynkowej i wurcytu CuInS₂ (**a**) oraz odpowiednich dyfraktogramów proszkowych (**b**).[34]

Przechodząc od makrokrystalicznego do nanokrystalicznego półprzewodnika o takiej samej strukturze, w wyniku zmniejszenia rozmiaru następuje pojawienie się dyskretnych poziomów energetycznych oddzielonych pasmami wzbronionymi. Dlatego nanokryształy o bardzo małych rozmiarach należy rozpatrywać jako rozbudowane makrocząsteczki, dla których zamiast pasm walencyjnych i pasm przewodnictwa występują poziomy energetyczne odpowiadające orbitalom molekularnym, odpowiednio HOMO i LUMO. Dla nanokryształów nieorganicznych półprzewodników w wyniku zmniejszenia rozmiaru następuje oddalanie się od siebie poziomów energetycznych, co prowadzi do zwiększenia przerwy energetycznej. Zjawisko to nazywa się efektem uwięzienia kwantowego (**Rysunek 4a**). Dane eksperymentalne świadczące o tym efekcie publikowano już wcześniej,**[37,38]** jednak szczegółowy opis tego efektu dla siarczku kadmu został przedstawiony dopiero w 1983 roku.**[39]**



Rysunek 4. Schematyczne przedstawienie wpływu efektu uwięzienia kwantowego na położenie poziomów energetycznych w nanokryształach nieorganicznych półprzewodników (**a**), zależność przerwy energetycznej (eV) od rozmiaru (nm) dla nanokryształów CdSe ($E_g = 1,74$ eV, $r_B = 5,6$ nm) o różnej liczbie wymiarów poddanych zmniejszeniu o budowie sferycznej (3D), podłużnej: nanodrutów (2D) i nanodysków (1D) (**b**).[**28**]

Progowa wartość rozmiaru, po której przekroczeniu zmniejszenie rozmiaru nanokryształu prowadzi do efektu uwięzienia kwantowego i zwiększenia przerwy energetycznej, określa promień Bohra ekscytonu (r_B). W wyniku przejścia elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa, po absorpcji kwantu promieniowania elektromagnetycznego, powstaje sprzężona para dziura-elektron zwana ekscytonem. Elektron krąży wokół dziury po orbicie tak jak w modelu atomu wodoru Bohra. Wartość promienia Bohra ekscytonu zależy od danego nieorganicznego półprzewodnika i jego struktury (**Tabela** 1). Do obliczenia promienia Bohra ekscytonu (r_B) dla danego półprzewodnika wykorzystuje się równanie (2)[40]:

$$r_{\rm B} = \varepsilon \frac{m}{m^*} r_0 \tag{2}$$

gdzie: ε – stała dielektryczna materiału, *m* – masa spoczynkowa elektronu, *m** – zredukowana masa efektrywna elektronu i dziury, *r*₀ – promień pierwszej orbity Bohra (0,529 Å).

W wyniku zmniejszenia rozmiaru nanokryształu poniżej wartości $r_{\rm B}$ w nanostrukturze następuje wymuszona kontrakcja ekscytonu, co prowadzi do podwyższenia energii i zwiększenia przerwy energetycznej. Na wartość $E_{\rm g}$ oprócz rozmiaru wpływ ma również kształt nanostruktury, to znaczy obserwowany efekt zmiany E_g jest tym wyższy, im wyższa jest liczba wymiarów podlegająca zmniejszeniu (**Rysunek 4b**).[**28**] Wykorzystując efekt uwięzienia kwantowego, można poprzez zmianę rozmiaru nanokryształu kontrolować wartość przerwy energetycznej w granicach określonych przez wartość r_B i E_g makrokrystalicznego nieorganicznego półprzewodnika (**Tabela 1**). W tym kontekście na szczególną uwagę zasługują nieorganiczne półprzewodniki charakteryzujące się relatywnie dużą wartością r_B (nm) przy relatywnie małej wartości E_g (eV). Przyjmując, że najmniejszy możliwy do otrzymania nanokryształ o budowie sferycznej charakteryzuje się średnicą około 1 nm, czyli promieniem około 0,5 nm. Relatywnie duża wartość r_B (nm) zwiększa zakres rozmiaru, co praktycznie sprzyja jego kontroli. Z drugiej strony mała wartość E_g rozszerza zakres możliwej kontroli.

Możliwość kontroli przerwy energetycznej przekłada się bezpośrednio na kontrolę zakresu absorpcji nanomateriału. Co ważne koloidalne nanokryształy nieorganicznych półprzewodników charakteryzują się wysokimi wartościami (>105 cm-1) molowych współczynników absorpcji (ɛ). Ponadto dla koloidalnych nanokryształów obserwujemy intensywną fotoluminescencję, praktycznie nieobserwowaną lub obserwowaną w niskich temperaturach w przypadku ich makrokrystalicznych odpowiedników.[41-43] Na rysunku 5a przedstawiono zestawienie widma absorpcyjnego i widma emisyjnego zarejestrowanego dla dyspersji nanokryształów CdSe w chloroformie. Na widmie absorpcyjnym występuje pik ekscytonowy, odpowiadający podstawowemu przejściu elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodzenia i powstaniu ekscytonu. Na widmie emisyjnym obserwujemy pik odpowiadający promienistej rekombinacji powstałego ekscytonu. Dla podstawowego przejścia $1S_{(e)} \rightarrow 1S_{3/2(h)}$ obserwujemy niewielkie przesunięcie Stokesa i małą szerokość połówkową piku emisji. Dodatkowym czynnikiem wpływającym na szerokość połówkową piku ekscytonowego i piku emisji jest rozkład rozmiarów otrzymanej frakcji nanokryształów. Ze zwiększeniem rozrzutu rozmiaru nanokryształów następuje zwiększenie szerokości połówkowej obu rozpatrywanych pików. Dla CdSe ($E_g = 1,74 \text{ eV}, r_B = 5,6 \text{ nm}$) stopniowe zmniejszanie rozmiaru poniżej wartości r_B prowadzi do otrzymania frakcji nanokryształów, dla których na widmach absorpcyjnych i emisyjnych obserwujemy hipsochromowe przesunięcie piku ekscytonowego i piku emisji (Rysunek 5b). Wykorzystując efekt uwięzienia kwantowego, poprzez kontrolę dyspersji nanokryształów CdSe, można uzyskać rozmiaru serie nanomateriałów charakteryzujących się absorpcją i emisją światła w całym zakresie światła widzialnego (Rysunek 5c).[33]



Rysunek 5. Przykładowe widmo absorpcyjne i emisyjne zarejestrowane dla dyspersji nanokryształów CdSe (**a**), zestawienie widm absorpcyjnych i emisyjnych zarejestrowanych dla dyspersji nanokryształów CdSe o średnicach od 1,8 nm do 20,0 nm (**b**), zdjęcia dyspersji nanokryształów CdSe o różnym rozmiarze zarejestrowane wobec światła otoczenia i lampy UV (**c**).[33]

Na podstawie zarejestrowanych widm absorpcyjnych i emisyjnych można dokonać charakterystyki otrzymanych dyspersji nanokryształów. Z kolei na podstawie położenia piku ekscytonowego i emisji można oszacować optyczną przerwę energetyczną $E_{g(opt)} = 1240/\lambda$. Ponadto dla nanokryształów CdSe na podstawie maksimum piku ekscytonowego można oszacować średnicę nanokryształów i molowy współczynnik absorpcji, wykorzystując empiryczne równania (3) i (4)[44]:

$$D = (1.6122 \times 10^{-9})\lambda^4 - (2.6575 \times 10^{-6})\lambda^3 + (1.6242 \times 10^{-3})\lambda^2 - (0.4277)\lambda + (41.57)$$
(3)

$$\varepsilon = 5857(D)^{2.65} \tag{4}$$

gdzie: D – średnica nanokryształów, λ – maksimum piku ekscytonowego, ε – molowy współczynnik absorpcji.

Obecność dobrze wykształconego piku ekscytonowego obserwujemy jedynie na widmach absorpcyjnych zarejestrowanych dla dyspersji nanokryształów tylko niewielkiej grupy nieorganicznych półprzewodników, takich jak CdS, CdSe, CdTe.[44] Dla dyspersji nanokryształów szeregu półprzewodników ze względu na wyraźne różnice w rozmiarze i obecność defektów powierzchni nanostruktur na widmach absorpcyjnych nie obserwujemy piku ekscytonowego, tylko próg szerokiego pasma. Na podstawie położenia progu absorpcji można oszacować optyczną przerwę energetyczną ($E_{g(opt)}$). Podejmowane próby wykorzystania tego typu widm absorpcyjnych typowych dla nanokryształów CuInS₂ i nanokryształów stopowych Cu-In-Zn-S, pozwoliły w dużym przybliżeniu na oszacowanie rozmiaru i molowego współczynnika absorpcji.[45] Na **rysunku 6** przedstawiono porównanie widm absorpcyjnych i widm emisyjnych zarejestrowanych dla dyspersji nanokryształów CdSe i CuInS₂.[46]



Rysunek 6. Porównanie widm absorpcyjnych i widm emisyjnych zarejestrowanych dla dyspersji nanokryształów CdSe (a) i CuInS₂ (b).[46]

Określenie wartości E_g to tylko pierwszy etap w pełnej charakterystyce koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników. Szczególnie w przypadku nanokryształów, dla których obserwujemy efekt uwięzienia kwantowego, konieczne jest ustalenie położenia krawędzi pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa. Na **rysunku 7** przedstawiono porównanie położenia pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa dla makrokrystalicznych nieorganicznych dwuskładnikowych półprzewodników.**[47,48]**



Rysunek 7. Porównanie energii ($E_{poziom próźni}$, eV) pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa dla makrokrystalicznych nieorganicznych dwuskładnikowych półprzewodników.[**47**,**48**]

Dla roztworów małocząsteczkowych i wielkocząsteczkowych półprzewodników organicznych, zastosowanie woltamperometrii cyklicznej pozwala w prosty sposób, na podstawie potencjału sygnału utleniania i redukcji, obliczyć potencjał jonizacji (IP) i powinowactwo elektronowe (EA). Otrzymane wartości w przybliżeniu odpowiadają wartościom energii poziomów HOMO i LUMO, dzięki czemu możliwe jest wyznaczenie wartości elektrochemicznej przerwy energetycznej ($E_{g(ele)}$).[49-52] W przypadku zastosowania tych samych metod do charakterystyki elektrochemicznej koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników należy uwzględnić dodatkowe efekty istotnie wpływające otrzymane dane eksperymentalne. Po pierwsze obecność elektroobojętnych na długołańcuchowych ligandów izoluje nieorganiczne rdzenie w roztworze i warstwie, co utrudnia transport ładunku. W skrajnych przypadkach na woltamperogramach możemy praktycznie nie obserwować nawet nieodwracalnego sygnału utlenienia i redukcji. Po drugie obecność defektów powierzchni nanostruktury może sprzyjać procesom utlenienia i redukcji, komplikować właściwa interpretację co może zarejestrowanych złożonych woltamperogramów.[53] Obserwowane efekty stanowią istotne ograniczenie metod elektrochemicznych jako metod uniwersalnych stosowanych powszechnie do charakterystyki koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników. Stosowanie metod elektrochemicznych ogranicza się do prowadzenia badań porównawczych dla serii nanokryształów otrzymanych tych samych warunkach. Najczęściej W metody elektrochemiczne wykorzystuje się do badań defektów koloidalnych nanostruktur. [54,55]

Praktycznie dla wszystkich dyspersji koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników na woltamperogramach obserwujemy nieodwracalne sygnały utlenienia i redukcji. W takich przypadkach wartości E_{HOMO} (eV) i E_{LUMO} (eV) obliczamy, wykorzystując równania (5) i (6)[56,57]:

$$E_{\rm HOMO} = -|e| \left(E_{\rm onset}^{\rm utl} + 4,8 \right)$$
 (5)

$$E_{\rm LUMO} = -|e| \left(E_{\rm onset}^{\rm red} + 4,8 \right) \tag{6}$$

gdzie: e – ładunek elektronu, $E_{\text{onset}}^{\text{utl}}$ – wartość potencjału wyznaczona z początku piku utlenienia, $E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ – wartość potencjału wyznaczona z początku piku redukcji, 4,8 V – potencjał pary ferrocenu Fc/Fc⁺ w skali bezwzględnej, to znaczy w stosunku do poziomu próżni. (Wartość potencjału Fc/Fc⁺ w skali bezwzględnej stosowana do obliczeń dla organicznych i nieorganicznych półprzewodników cały czas jest przedmiotem sporu. Oprócz wartości 4,7-4,8 V, znajdziemy liczne przykłady stosowania wartości 5,1 V.**[50,58]**)

Dla koloidalnych nanokryształów CdSe o różnym rozmiarze przeprowadzono kompleksowe badania podstawowych parametrów półprzewodnikowych, uzyskując zadawalającą zgodność między metodami spektroskopowymi i elektrochemicznymi.[57] Dla koloidalnych nanokryształów, elektrochemiczna przerwa energetyczna $E_{g(ele)}$ jest najczęściej większa od optycznej przerwy energetycznej $E_{g(opt)}$. Obserwowana różnica wynika z dodatkowej energii odpowiadającej oddziaływaniu kulombowskiemu ($J_{e,h}$) występującemu pomiędzy elektronem i dziurą ekscytonu.[53] Wartość tej energii można obliczyć, wykorzystując równanie (7):

$$J_{\rm e,h} = E_{\rm g(el)} - E_{\rm g(opt)}$$
(7)

Dobrą korelację pomiędzy obliczonymi **[59]** i wyznaczonymi eksperymentalnie na podstawie pomiarów elektrochemicznych **[57,60]** wartościami energii poziomów HOMO i LUMO uzyskano również dla próbek nanokryształów CdSe przy stopniowym zmniejszaniu ich średnicy poniżej wartości *r*_B. Warto jednak zaznaczyć, że prezentowane na **rysunku 8** wyniki eksperymentalne, oznaczone kolorem czerwonym, uzyskano w wyniku optymalizacji warunków pomiarowych.**[60]** W przypadku danych zaznaczonych kolorem niebieskim przeprowadzono modyfikację powierzchni nanokryształów, polegającą na wymianie ligandów. Nieaktywne elektrochemicznie ligandy, cząsteczki tlenku trioktylofosfiny (TOPO), zastąpiono cząsteczkami elektroaktywnymi zawierającymi jednostki aniliny.**[57]**



Rysunek 8. Wartości poziomów energetycznych HOMO i LUMO określone na podstawie pomiarów elektrochemicznych przeprowadzonych dla dyspersji nanokryształów CdSe o różnym rozmiarze zaznaczone kolorem: czerwonym[**60**] i niebieskim[**57**] porównane z wynikami obliczeń teoretycznych zaznaczonymi kolorem czarnym.[**59**]

Dla koloidalnych nanokryształów oprócz typu struktury, kształtu i rozmiaru, czwartym istotnym czynnikiem wpływającym na parametry półprzewodnikowe jest skład. W przypadku nanokryształów dwuskładnikowych półprzewodników zwiększenie zawartości kationów lub anionów przekłada się przede wszystkim na różnicowanie składu powierzchni nanostruktury. Dla trójskładnikowych półprzewodników typu I-III-VI, takich jak CuInS₂, różnicowanie składu nanostruktury otwiera wiele nowych możliwości. Możliwość różnicowania składu pozwala otrzymać oprócz nanostruktur stechiometrycznych, charakteryzujących się stosunkiem molowym Cu:In:S = 1:1:2, nanostruktury niestechiometryczne o stosunku molowym 1,0. Cu:In ≠ Kontrola składu koloidalnych nanokryształów trójskładnikowych półprzewodników pozwala na kontrolę podstawowych parametrów półprzewodnikowych, takich jak przerwa energetyczna.

Na **rysunku 9** przedstawiono zestawienie woltamperogramów zarejestrowanych dla dyspersji niestechiometrycznych nanokryształów Cu-In-S o takim samym rozmiarze (29 ± 6 nm). Badane nanokryształy charakteryzowały się znacznie większym rozmiarem od wartości $r_{\rm B} = 4,1$ nm, co eliminuje wpływ efektu uwięzienia kwantowego. Otrzymane próbki różniły się między sobą stosunkiem molowym kationów metali Cu:In w przedziale od 0,72 do 2,95. Ze zwiększeniem zawartości miedzi w otrzymanych nanokryształach obserwujemy zmniejszenie przerwy energetycznej.**[61]**



Rysunek 9. Zestawienie cyklicznych krzywych woltamperometrycznych (**a**) i obliczonych na ich podstawie poziomów HOMO i LUMO (**b**) dla dyspersji nanokryształów Cu-In-S o takim samym rozmiarze 29 ± 6 nm, przy różnym stosunku molowym Cu/In od 0,72 do 2,95.[**61**]

Przeprowadzono również badania elektrochemiczne dla próbek niestechiometrycznych nanokryształów Cu-In-S, charakteryzujących się znacznie mniejszym rozmiarem, o średnicach od 7,3 do 3,5 nm przy jednoczesnym zwiększaniu stosunku molowego Cu:In w przedziale od 0,92 do 1,71 (**Rysunek 10**).[62] W tym przypadku należy rozpatrzeć dwa przeciwstawne efekty. Radykalne zmniejszenie rozmiaru prowadzi do efektu uwięzienia kwantowego i zwiększenia przerwy energetycznej. Natomiast zwiększenie zawartości miedzi prowadzi do zmniejszenia przerwy energetycznej. Uzyskane dane eksperymentalne świadczą o zwiększeniu przerwy energetycznej i dominacji efektu uwięzienia kwantowego nad efektem związanym ze zmianą składu nanostruktury.[62]



Rysunek 10. Zestawienie cyklicznych krzywych woltamperometrycznych (**a**) i obliczonych na ich podstawie poziomów HOMO i LUMO (**b**) dla dyspersji nanokryształów Cu-In-S o różnym rozmiarze i składzie.[**62**]

Dla koloidalnych niestechiometrycznych trójskładnikowych nanokryształów półprzewodników kontrola składu pozwala na kontrole typu przewodnictwa. Niestechiometryczne nanokryształy Cu-In-Se o zwiększonej zawartości indu (Cu:In < 1) charakteryzują się przewodnictwem elektronowym (typu n), natomiast nanokryształy o zwiększonej zawartości miedzi (Cu:In > 1) charakteryzują się przewodnictwem dziurowym (typu p).[63] Ponadto dla grupy trójskładnikowych półprzewodników, takich jak CuInS₂, CuInSe₂, AgInS₂ i AgInSe₂ skład nanokryształów istotnie wpływa na właściwości luminescencyjne, co zostanie dokładnie omówione w następnych rozdziałach pracy.

W porównaniu do metod elektrochemicznych znacznie bardziej precyzyjne dane, w zakresie charakterystyki elektronowej nanokryształów nieorganicznych półprzewodników, uzyskuje się przy wykorzystaniu metod spektroskopowych. Do określenia położenia pasma walencyjnego (E_{HOMO}) w nanomateriale wykorzystuje się spektroskopię fotoelektronową w nadfiolecie (z ang. *UV-photoelectron spectroscopy*, UPS), natomiast do określenia położenia pasma przewodnictwa (E_{LUMO}) stosuje się odwrotną spektroskopię fotoelektronową (z ang. *inverse photoelectron spectroscopy*, IPES). Na **rysunku 11** przedstawiono schematycznie procesy wykorzystujące obie metody oraz przykładowe widma UPS i IPES zarejestrowane dla cienkiej warstwy bezwodnika kwasu peryleno-3,4,9,10-tetrakarboksylowego.**[64]** Spektroskopia UPS polega na pomiarze energii kinetycznej fotoelektronów emitowanych



Rysunek 11. Schematyczne przedstawienie idei spektroskopii UPS i IPES oraz widm zarejestrowanych dla cienkiej warstwy bezwodnika kwasu peryleno-3,4,9,10-tetrakarboksylowego.**[64]**

z próbki w wyniku oddziaływania monochromatycznej wiązki promieniowania nadfioletowego, wykorzystując jako źródło promieniowania wiązkę o energii 21,2 eV (linia He I). Spektroskopia IPES polega natomiast na poddaniu próbki działaniu elektronów o stałej energii. W wyniku wychwytywania elektronów przez nieobsadzone między innymi orbitale LUMO dochodzi do wypromieniowania energii w postaci fotonów. Z widm UPS i IPES można wyznaczyć wartości E_{HOMO} i E_{LUMO} , a ponadto można obliczyć potencjał jonizacji i powinowactwo elektronowe względem poziomu próżni oraz pracę wyjścia (ϕ). Wielkości te stanowią podstawowe parametry elektronowe nieorganicznego półprzewodnika. Jednak cały czas, ze względu na ograniczoną dostępność do tych technik, w literaturze znajdziemy niewiele prac poświęconych wykorzystania spektroskopii UPS i IPES do charakterystyki materiałów półprzewodnikowych.

3.2. Koloidalne nanokryształy o budowie rdzeń/otoczka i nanokryształy stopowe.

Właściwości luminescencyjne koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników przyczyniły się do rozwoju metod otrzymywania koloidalnych nanomateriałów, pozwalających na płynną kontrolę koloru fotoluminescencji przy maksymalnym zwiększeniu wydajności kwantowej fotoluminescencji (QYPL). Poszukiwanie nowych strategii w tym zakresie wynikało z dwóch czynników. Po pierwsze dla koloidalnych nanokryształów większości nieorganicznych półprzewodników, obecność niekorzystnych defektów powierzchni nanostruktury powoduje wyraźne obniżenie QYPL, w wielu przypadkach poniżej 1%.[28] Po drugie wykorzystanie efektu uwięzienia kwantowego do kontroli koloru luminescencji dla wielu nieorganicznych półprzewodników wiąże się z precyzyjną kontrolą rozmiaru, często w wąskim zakresie ze względu na małą wartość promienia Bohra ekscytonu (r_B).

W odpowiedzi na powyższe ograniczenia opracowano liczne strategie otrzymywania luminescencyjnych koloidalnych nanomateriałów. Większość z tych strategii bazuje na otrzymywaniu nanostruktur złożonych z co najmniej dwóch nieorganicznych półprzewodników, wykorzystując podobieństwo w budowie sieci krystalicznej rozpatrywanych nanostruktur. W tym zakresie rozpatrujemy dwie skrajnie różne nanostruktury, układy rdzeń/otoczka i układy stopowe.**[48]**

W nanokryształach typu rdzeń/otoczka na rdzeń jednego nieorganicznego półprzewodnika nałożona jest warstwa drugiego półprzewodnika w postaci otoczki. Dzięki wprowadzeniu warstwy otoczki następuje usunięcie defektów powierzchni, co powoduje

36
radykalny wzrost QYPL. Właściwości luminescencyjne nanokryształów złożonych z dwóch nieorganicznych półprzewodników uzależnione są od wartości przerw energetycznych i położenia pasm walencyjnych i pasm przewodnictwa składników układu. Nanokryształy rdzeń/otoczka typu I (Rysunek 12) to układy, w których nieorganiczny półprzewodnik tworzący rdzeń charakteryzuje się znacznie mniejszą wartością przerwy energetycznej w porównaniu do Eg półprzewodnika tworzącego otoczkę. W tego typu nanostrukturach pasmo walencyjne i pasmo przewodnictwa otoczki powinno znajdować się odpowiednio poniżej i powyżej odpowiednich pasm rdzenia. Taka zależność zapewnia całkowite uwięzienie tworzących się ekscytonów w rdzeniu. W tym zakresie za modelowy można przyjąć układ złożony z nanokryształów CdSe ($E_g = 1,74 \text{ eV}$; $r_B = 5,6 \text{ nm}$) tworzących rdzeń i ZnS ($E_g = 3,61$ eV; r_B = 2,5 nm) tworzących otoczkę. Dla nanokryształów CdSe/ZnS rozmiar nanokrystalicznego rdzenia odpowiada za kolor fotoluminescencji, natomiast warstwa otoczki zapewnia zwiększenie QYPL. Porównując widma absorpcyjne i widma emisji dla nanokryształów CdSe i CdS/ZnS, praktycznie nie obserwujemy zmian w położeniu piku ekscytonowego i piku emisji.[48] W nanokryształach rdzeń/otoczka typu II i innych typów występuje znacznie mniejsza różnica pomiędzy wielkością przerwy energetycznej dla rdzenia i dla otoczki powodując zbliżenie pasm walencyjnych i/lub pasm przewodnictwa półprzewodników tworzących nanostrukturę. Takie położenie pasm przekłada się na wyłapywanie nośników ładunków tworzących się ekscytonów w rdzeniu przez warstwę otoczki nanostruktury (Rysunek 12). W układach rdzeń/otoczka typu II, takich jak nanokryształy CdSe $(E_g = 1,74 \text{ eV}; r_B = 5,6 \text{ nm})$ z nałożoną warstwą ZnTe $(E_g = 2,39 \text{ eV}; r_B = 5,2 \text{ nm})$ w wyniku nakładania pasm walencyjnych rdzenia i otoczki, a przez to wyłapywania dziur przez otoczkę następuje zmiana koloru fotoluminescencji. Ze zwiększeniem grubości warstwy otoczki obserwujemy batochromowe przesunięcie piku emisji.[48,65]



Rysunek 12. Schematyczne przedstawienie położenia pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa dla układu rdzeń/otoczka (CdSe/ZnS) typu I układu rdzeń/otoczka (CdSe/ZnTe) typu II.**[65]**

Alternatywą dla nanostruktur typu rdzeń/otoczka jest otrzymywanie nanostruktur stopowych złożonych z dwóch nieorganicznych półprzewodników. W tego typu nanokryształach nie obserwujemy wyraźnej granicy rozdzielającej dwa nieorganiczne półprzewodniki. Dzięki zbliżonym wartościom parametrów komórek elementarnych obu półprzewodników możliwe jest otrzymanie nanokryształów stopowych, dla których zmiany w parametrach komórek elementarnych opisuje prawo Vegarda.[48] Dla nanokryształów stopowych przerwa energetyczna nanomateriału bezpośrednio uzależniona jest od składu stopu w zakresie ograniczonym przez przerwy energetyczne półprzewodników tworzących stop. Na **rysunku 13** przedstawiono porównanie widm absorpcyjnych i widm emisyjnych zarejestrowanych dla nanokryształów rdzeń/otoczka typu I oraz nanokryształów stopowych



Rysunek 13. Zestawienie widm absorpcyjnych i emisyjnych zarejestrowanych dla nanokryształów CdSe/ZnSe typu I (**a**,**b**) [**66**] oraz nanokryształów stopowych Cd_{1-x}Zn_xSe o różnym składzie (x = 0,26-0,81) (**c**,**d**).[**67**]

złożonych z tych samych półprzewodników CdSe ($E_g = 1,74 \text{ eV}$; $r_B = 5,6 \text{ nm}$) i ZnSe ($E_g = 2,69 \text{ eV}$; $r_B = 3,8 \text{ nm}$). Dla nanokryształów rdzeń/otoczka CdSe/ZnSe na widmach absorpcyjnych i emisyjnych zarejestrowanych dla rdzenia i nanokryształów ze wzrostem grubości otoczki praktycznie nie obserwujemy zmian położenia piku ekscytonowego i emisji. Obserwujemy natomiast wzrost intensywności fotoluminescencji, uzyskując na końcu QYPL na poziomie 85%.[**66**] Dla nanokryształów stopowych Cd_{1-x}Zn_xSe wraz ze zwiększaniem zawartości cynku w przedziale od x = 0,26 do x = 0,81, obserwujemy hipsochromowe przesunięcie piku ekscytonowego i piku emisji przy zachowaniu wysokich wartościach QYPL, sięgających 70%.[**67**]

Istotną zaletą strategii otrzymywania nanokryształów stopowych jest możliwość kontroli przerwy energetycznej, czyli zakresu absorpcji i emisji poprzez zmianę składu nanostruktury. Kontrola składu nanostruktury jest znacznie prostsza w porównaniu do kontroli rozmiaru nanostruktury, co jest konieczne w przypadku wykorzystania efektu uwięzienia kwantowego. Kontrolę składu prowadzimy dobierając reaktywność i stosunek molowy prekursorów, co zostanie opisane w następnych rozdziałach pracy. Na **rysunku 14** przedstawiono porównanie zależności przerwy energetycznej w funkcji składu nanostruktury stopowej Cd_{1-x}Zn_xSe, otrzymane na podstawie obliczeń teoretycznych dla makrokrystalicznego stopu i danych eksperymentalnych uzyskanych dla nanokryształów stopowych o różnym składzie. W ramach przeprowadzonych badań otrzymano próbki nanokryształów o składzie praktycznie w całym możliwym zakresie. Dla wszystkich otrzymanych próbek nanokryształów



Rysunek 14. Zależność przerwy energetycznej E_g od składu układu stopowego Cd_{1-x}Zn_xSe. Porównanie zależności teoretycznej obliczonej na podstawie prawa Vegarda i danych eksperymentalnych uzyskanych dla otrzymanych nanokryształów stopowych o różnym składzie.**[67]**

stopowych $Cd_{1-x}Zn_xSe$, o średnicach od 4 do 5 nm, eksperymentalna zależność E_g od składu pokrywała się z zależnością teoretyczną. Obserwowane przesunięcie wykresu o około 0,3 eV w stronę większych wartości E_g wynika z dodatkowo obecnego efektu uwięzienia kwantowego.[67]

3.3. Klasyfikacja i identyfikacja ligandów powierzchniowych dla koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników.

Pełna charakterystyka koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników wymaga dokładnej analizy wszystkich trzech elementów nanostruktury, to znaczy nanokrystalicznego rdzenia, powierzchni nanostruktury i ligandów. Jest to szczególnie ważne w przypadku relatywnie małych nanostruktur, w których znaczna liczba jonów tworzy powierzchnię. Metody mikroskopowe i rentgenostrukturalne dostarczają podstawowe informacje dotyczące typu struktury, kształtu i rozmiaru nanokrystalicznego rdzenia, natomiast nie pozwalają one na precyzyjną charakterystykę powierzchni nanostruktury. W zakresie badań powierzchni nanostruktur najczęściej wykorzystuje się spektroskopię elektronową XPS. Jednak również w tym przypadku, szczególnie dla małych nanokryształów o średnicach mniejszych niż 5 nm, pada wiele pytań dotyczących głębokości penetracji i możliwości różnicowania stanów atomów pierwiastków znajdujących się na powierzchni oraz budujących rdzeń nanostruktury. Dlatego analizę powierzchni przy wykorzystaniu spektroskopii XPS łączy się z analizą ligandów powierzchniowych przy wykorzystaniu spektroskopii NMR i IR. W ten sposób analiza ligandów dostarcza ważnych informacji dotyczących powierzchni nanostruktury.

W mieszaninie reakcyjnej ligandy, najczęściej organiczne, w pierwszej fazie otrzymywania wpływają na rozpuszczalność i reaktywność zastosowanych prekursorów, następnie na etapie tworzenia nanostruktury decydują one o kształcie i rozmiarze tworzących się nanocząstek. W ostatnim etapie ligandy wiążą się z powierzchnią nanostruktury, zapewniając tym samym stabilność koloidalnych nanokryształów. W wielu metodach otrzymywania nanokryształów nieorganicznych półprzewodników stosuje się mieszaninę różnych ligandów, natomiast tylko niektóre z nich trwale wiążą się z powierzchnią powstałej nanostruktury. Ponadto w mieszanie reakcyjnej często dochodzi do reakcji i powstania ligandów istotnie różniących się od struktur zastosowanych ligandów. Dlatego identyfikacja pochodzących z mieszaniny reakcyjnej tzw. *ligandów pierwotnych* jest istotnym etapem charakterystyki koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników.

40

W klasyfikacji ligandów związanych z powierzchnią nanostruktur za punkt wyjścia wykorzystano model klasyfikacji wiązań kowalencyjnych (z ang. *covalent bond classification*, CBC), który jest stosowany w chemii metaloorganicznej, gdzie głównym kryterium przypisania cząsteczki do danej grupy jest identyfikacja liczby i typu wiązań.**[68,69]** Zastosowany model nie uwzględnia rozkładu gęstości elektronowej i udziału wiązania jonowego. Każde wiązanie jest rozpatrywane jako kowalencyjne oddziaływanie pomiędzy dwoma centrami z udziałem dwóch elektronów. W ten sposób, bazując na licznych wynikach badań eksperymentalnych, dokonano podziału wszystkich ligandów wiążących się z powierzchnią nanokryształów na trzy grupy. W zależności od liczby elektronów: 2; 1 i 0, którą wnosi ligand tworząc wiązanie z powierzchnią nanokryształów, wyróżniamy ligandy typu-L, typu-X i typu-Z. (**Rysunek 15**).**[68,70,71]**



Rysunek 15. Podział ligandów powierzchniowych na ligandy typu-L, -X i -Z stosowany w chemii koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników.**[68]**

Istotną zaletą tego typu klasyfikacji ligandów jest uwzględnienie praktycznie wszystkich możliwych połączeń, jakie mogą się tworzyć pomiędzy powierzchnią nanostruktury i ligandem. Najczęściej koloidalną nanostrukturę rozpatruje się jako typowy związek koordynacyjny, gdzie powierzchniowy kation metalu związany jest z organicznym ligandem. W rzeczywistości powierzchnia nanostruktury to zbiór centrów kationowych i anionowych o różnym stopniu wysycenia, związanych z różnymi ligandami. Ponadto prowadzona analiza ligandów ściśle uzależniona jest od polarności rozpuszczalnika, w którym dyspergujemy otrzymane nanokryształy.

Ligandy typu-L to typowe zasady Lewisa tworzące wiązanie z kationami metali znajdującymi się na powierzchni nanostruktury. Do typowych ligandów typu-L zaliczamy aminy, fosfiny i tlenki fosfin. Ligandy typu-L to przede wszystkim popularne w chemii koloidalnych nanokryształów koordynacyjne rozpuszczalniki takie jak oleiloamina (OLA) i tlenek trioktylofosfiny (TOPO). Do tej grupy ligandów należy również zaliczyć wodę, którą stosujemy jako rozpuszczalnik w przypadku otrzymywania hydrofilowych nanokryształów.

Ligandy typu-Z to typowe kwasy Lewisa tworzące wiązanie z anionami znajdującymi się na powierzchni nanostruktury. Natomiast ligandy typu-X to najczęściej typowe anionowe cząsteczki takie jak anion wodorotlenkowy, aniony chalkogenków np. tiole, aniony fluorowców oraz aniony kwasów karboksylowych. Tego typu ligandy są najczęściej identyfikowane w chemii koloidalnych nanokryształów. Jednak sama ich identyfikacja nie stanowi warunku potwierdzającego ich występowanie. Ligandy typu-X, mogą tworzyć wiązanie bezpośrednio z powierzchnią nanokryształów CdSe-X lub w przypadku zwiększenia zawartości kationów kadmu utworzyć połączenie typu CdSe(CdX₂) takie jak CdSe[Cd(OOCR)₂] lub CdSe(CdCl₂), które należy zaliczyć do typu Z.[70] Dla obu rozpatrywanych układów wymiana ligandu typu-X na inny ligand typu-X, może być prowadzona przy zachowaniu stanu wyjściowego powierzchni nanostruktury. Stopień wymiany ligandów najczęściej zależy od trzech czynników. Po pierwsze od powinowactwa ligandu do powierzchni nanostruktury, pomocne w tym zakresie jest wykorzystanie teorii twardych i miękkich kwasów i zasad (z ang. hard and soft acids and bases, HSAB).[72-75] Po drugie możliwości wykorzystania równowag kwasowo-zasadowych do kontrolowania procesu wymiany, kierując się wartością p K_a ligandu. Po trzecie od rozpuszczalności ligandu w danych warunkach.

Dla nanokryształów CdSe, tak jak i dla innych półprzewodników, długołańcuchowe tiole takie jak 1-dodekanotiol (DDT) wykazują silne powinowactwo do powierzchni nanostruktury, dlatego nieodwracalnie wypierają z powierzchni aniony kwasów karboksylowych.[**76**] W takich przypadkach odwrotny proces, to znaczy wymiana tioli na aniony karboksylowe, nie jest możliwa do przeprowadzenia w warunkach jednoetapowej operacji. W przypadku innych ligandów możliwe jest wykorzystanie równowag kwasowo-zasadowych. Silne kwasy takie jak kwas oktadecylofosfoniowy (C₁₈H₃₇PO(OH)₂, ODPA) o p $K_a = 2,12$ [**77**] i chlorowodór o p $K_a = -8,0$ [**78**] praktycznie wypierają z powierzchni nanokryształów CdSe znacznie słabsze kwasy karboksylowe charakteryzujące się p $K_a ~4,8$. Prowadząc wymianę w niepolarnym środowisku, jej siłą napędową jest przeniesienie protonu. Ponadto proces ten można odwrócić poprzez dodanie zasady. W ten sposób dla nanokryształów CdSe aniony kwasu fosfoniowego wymieniono poprzez zastosowanie soli kwasu propionowego,[**79,80**] natomiast dla nanokryształów HfO₂ ligandy chlorkowe zostały wymienione na aniony karboksylowe przy wykorzystaniu amin.[**81**]

Porównując dwa modelowe układy CdSe(X₂) i CdSe(CdX₂) opisujące występowanie ligandów odpowiednio typu-X i typu-Z, zdecydowanie większą labilnością charakteryzują się ligandy typu-Z. Wynika to z faktu, że tylko w tym przypadku możliwa jest wymiana ligandów X na X' oraz wymiana ligandów CdX₂ na inne ligandy typu MX₂. Ponadto ligandy typu-Z znacznie łatwiej ulegają wymianie wobec ligandów typu-L. W przypadku ligandów typu-X proces wymiany nie zachodzi lub wiąże się ze zmianą składu nanostruktury (**Rysunek 16**). Warto również zwrócić uwagę na prace dotyczące koloidalnych nanokryształów HfO₂, dla których stwierdzono możliwość występowania ligandów typu-X związanych z metalem i tlenem. Dla nanokryształów tlenku hafnu aniony kwasu karboksylowego tworzą wiązanie z kationami metalu, natomiast protony tworzą wiązanie z atomami tlenu znajdującymi się na powierzchni nanostruktury. Obecność tego typu ligandów udowodniono poprzez przeprowadzenie procesu wymiany z ligandami typu-L (**Rysunek 16**).[**82**]



Rysunek 16. Schematyczne przedstawienie wymiany ligandów typu-X na ligandy typu-L (**a**) oraz ligandów typu-Z na ligandy typu-L (**b**) dla nanokryształów CdSe, schematyczne przedstawienie wymiany ligandów typu-X na ligandy typu-L dla nanokryształów HfO₂ (**c**).

Wymiana ligandów typu-X i typu-Z na ligandy typu-L wiążę się z zastosowaniem dużego nadmiaru ligandu. Do procesu wymiany stosuje się najczęściej alifatyczne fosfiny,**[83]** tlenki fosfin,**[79]** i aminy**[84,85]** charakteryzujące się różnym powinowactwem do kationów metali. Popularne długołańcuchowe aminy tworzą silne wiązanie z powierzchnią zawierającą kationy miedzi i cynku.**[85-88]** Wymiana ligandu typu-L na inne ligandy typu-L jest ograniczona ze względu na konieczność dobrania odpowiednich wartości różnic w powinowactwie danego ligandu do danego kationu.**[79]**

Do identyfikacji organicznych ligandów stosuje się najczęściej klasyczne metody spektroskopowe stosowane do badania struktur związków organicznych. Jednak tego typu analiza wymaga kompleksowego podejścia. Oprócz samej identyfikacji organicznego ligandu konieczne jest potwierdzenie utworzenia wiązania pomiędzy ligandem i powierzchnią nanokryształów. Istotne w tych badaniach jest łączenie metod pozwalających na badania próbek w postaci dyspersji nanokryształów i próbek stałych nanokryształów.

Do analizy dyspersji nanokryształów najczęściej stosuje się spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR), przede wszystkim protonów (¹H) i węgla (¹³C). Natomiast dla ligandów zawierających fosfor wykorzystuje się również widma ³¹P NMR. Bardziej precyzyjnych informacji dostarczają w tym zakresie techniki 2D NMR. Oprócz popularnych widm ¹H-¹H COSY i ¹H-¹H NOESY do analizy koloidalnych nanokryształów stosuje się technikę DOSY (z ang. *diffusion-ordered NMR spectroscopy*).[**89**] Widma DOSY NMR pozwalają określić współczynnik dyfuzji (D_W) i obliczyć średnicę hydrodynamiczną nanokryształów D_H , wykorzystując zależność Stokesa-Einsteina (8):

$$D_{\rm H} = \frac{k_{\rm B}T}{3\pi\eta D_W} \tag{8}$$

gdzie: $k_{\rm B}$ – stała Boltzmanna, T – temperatura, η – lepkość rozpuszczalnika.

Dla koloidalnych nanokryształów CdSe (sferyczne, D = 3-3,5 nm) stabilizowanych przez cząsteczki kwasu oleinowego (OA) współczynnik dyfuzji $D_W = 9,4 \pm 0,1 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$, określony na podstawie widma DOSY NMR, jest o jeden rząd wielkości mniejszy w porównaniu do współczynnika D_W po dodaniu wolnego ligandu. Jest to dowód na związanie ligandu z powierzchnią nanokryształów. Obliczona na podstawie współczynnika dyfuzji średnica hydrodynamiczna nanokryształów wynosi 7,8 ± 0,1 nm.[**90**] Uzyskana wartość jest znacznie większa w porównaniu do wartości średnicy określonej na podstawie zdjęć TEM (D= 3-3,5 nm) co dowodzi, że zastosowana metoda uwzględnia udział ligandów. Podobną zależność, pomiędzy średnicą hydrodynamiczną koloidalnych nanocząstek a rozmiarem nieorganicznych rdzeni określonym na podstawie zdjęć TEM, uzyskano przy wykorzystaniu klasycznej metody wyznaczania średnicy hydrodynamicznej, czyli dynamicznego rozpraszania światła (z ang. *dynamic light scattering*, DLS).[91]

Wykorzystanie spektroskopii NMR do analizy ligandów opiera się na identyfikacji sygnałów charakterystycznych dla danego ligandu, najlepiej odpowiadających atomom znajdującym się w bezpośrednim sąsiedztwie grup funkcyjnych tworzących wiązanie z powierzchnią nanostruktury. W syntezie typowych hydrofobowych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników, tworzących stabilne dyspersje w niepolarnych rozpuszczalnikach, stosuje się jako ligandy: długołańcuchowe tiole, aminy i kwasy karboksylowe. Na **rysunku 17** przedstawiono zestawienie widm ¹H NMR zarejestrowane w CDCl₃ dla najczęściej stosowanych ligandów: 1-dodekanotiolu (DDT), oleiloaminy (OLA) oraz kwasu oleinowego (OA) i stearynowego (SA).



Rysunek 17. Zestawienie widm ¹H NMR zarejestrowanych (w CDCl₃) dla popularnych ligandów hydrofobowych: 1-dodekanotiolu (DDT) (**a**), oleiloaminy (OLA) (**b**), kwasu oleinowego (OA) (**c**) i kwasu stearynowego (SA) (**d**).

Identyfikacja tego typu długołańcuchowych ligandów pierwotnych, na podstawie widma ¹H NMR zarejestrowanego dla dyspersji nanokryształów, polega na identyfikacji sygnału grupy metylenowej znajdującej się w bezpośrednim sąsiedztwie grupy funkcyjnej. Mała intensywność tego sygnału w porównaniu do multipletu odpowiadającego pozostałym licznym grupom metylenowym łańcucha oraz podobne przesunięcie chemiczne: 2,52 ppm

(CH₂SH, DDT), 2,66 ppm (CH₂NH₂, OLA), 2,34 ppm (CH₂COOH, OA) i 2,37 ppm (CH₂COOH, SA) istotnie utrudniają jednoznaczną identyfikację ligandu. Ponadto utrudnieniem jest zdolność ligandów do tworzenia różnych połączeń z powierzchnią nanokryształów. Dla ligandów słabo zwiazanych z powierzchnia nanokryształów ich identyfikacja jest prosta. Na podstawie zarejestrowanych widm ¹H NMR dla dyspersji nanokryształów obserwujemy najczęściej poszerzenie charakterystycznych sygnałów. Problemy z identyfikacją najczęściej dotyczą silnie związanych ligandów. Na rysunku 18a przedstawiono widmo ¹H NMR zarejestrowane dla dyspersji nanokryształów stopowych CuInS2-ZnS. Na widmie w obszarze alifatycznym od 2,3 ppm do 2,9 ppm nie obserwujemy sygnałów charakterystycznych dla grup metylenowych znajdujących się w sąsiedztwie grup funkcyjnych typowych dla hydrofobowych ligandów typu-X, pomimo że nanokryształy charakteryzowały się wysoką stabilnością w organicznych rozpuszczalnikach. Dopiero roztworzenie nieorganicznego nanokrystalicznego rdzenia w kwasie solnym i wydzielenie organicznej pozostałości ujawniło obecność DDT. Obserwowany efekt wygaszenia sygnału wynika z radykalnej zmiany czasów relaksacji protonów grupy metylenowej w wyniku związania grupy -SH z powierzchnią nanokrystalicznego rdzenia.[92]



Rysunek 18. Zestawienie obszarów alifatycznych widm ¹H NMR zarejestrowanych dla dyspersji nanokryształów stopowych CuInS₂-ZnS w CDCl₃ (**a**) i frakcji wydzielonych organicznych ligandów w CDCl₃ po roztworzeniu nieorganicznych nanokryształów stopowych (**b**).[92]

Identyfikacja DDT jako ligandu typu-X, silnie związanego z powierzchnią nanokryształów stopowych CuInS₂-ZnS, potwierdziły pośrednio przeprowadzone próby wymiany ligandów. W wyniku przeprowadzonych prób, stosując jednoetapową metodę

wymiany polegającą na intensywnym mieszaniu dyspersji nanokryształów z nasyconym roztworem ligandu, przy wykorzystaniu szeregu amin i tioli nie udało się wymienić DDT na testowane ligandy.[92-94]

W przypadku tak silnie związanych ligandów, ich wymianę prowadzi się poprzez zastosowanie metody dwuetapowej. W pierwszym etapie silnie związany z powierzchnią nanokryształów ligand zastępowany jest ligandem labilnym, który w drugim etapie zastępowany jest właściwym ligandem. Pirydyna to typowy prosty organiczny ligand najczęściej stosowany do usuwania ligandów pierwotnych z powierzchni nanokryształów wielu nieorganicznych półprzewodników. W tego typu badaniach pirydyna była stosowana bezpośrednio jako docelowy ligand lub wykorzystywano labilność pirydyny do wprowadzenia innych organicznych ligandów. Dla nanokryształów CdSe przeprowadzono szczegółowe badania dotyczące wydajności procesu usunięcia ligandów pierwotnych przy zastosowaniu pirydyny. Prowadząc dla jednej próbki nanokryształów kilkakrotnie proces usuwania ligandów pierwotnych zaobserwowano stopniowe zmniejszenie zawartości kwasu oleinowego (OA), co prowadziło do stopniowej aglomeracji nanocząstek wyraźnie widocznej na zarejestrowanych zdjęciach TEM. Ponadto dla dyspersji nanokryształów CdSe stabilizowanych cząsteczkami pirydyny zaobserwowano na widmach ¹H NMR wyraźne przesunięcia wszystkich pików od niej pochodzących, co potwierdza związanie tego ligandu z powierzchnią nanostruktury.[95] Dla otrzymanych dyspersji nanokryształów CdSe stabilizowanych cząsteczkami pirydyny przeprowadzono szereg procesów wymiany ligandów przy wykorzystaniu amin alifatycznych, takich jak n-oktyloamina i n-butyloamina, co dowodzi labilności pirydyny.[96] Podstawowa zaletą pirydyny jest jej uniwersalność polegająca na możliwości stosowania jej wobec nanokryształów szerokiej grupy nieorganicznych półprzewodników. Potwierdziły to badania dra Grzegorza Gabki, który w ramach realizacji pracy doktorskiej wykorzystał pirydynę do usuniecia DDT z powierzchni nanokryształów stopowych CuInS₂-ZnS. Uzyskane w ten sposób nanokryształy stopowe CuInS₂-ZnS były stabilizowane cząsteczkami pirydyny, co pozwoliło na wymianę pirydyny na cząsteczki n-butyloaminy. Natomiast w ramach wymiany pirydyny na kwas 11-merkaptoundekanowy uzyskano stabilne wodne dyspersje nanokryształów stopowych CuInS₂-ZnS.[93,94]

Uzyskanie dyspersji nanokryształów stopowych CuInS₂-ZnS, stabilizowanych labilnymi cząsteczkami pirydyny, pozwoliło przeprowadzić badania dotyczące porównania zdolności popularnych grup funkcyjnych do tworzenia trwałego wiązania z powierzchnią nanokryształów. Do tego celu zaprojektowano cztery modelowe elektroaktywne ligandy zawierające różne grupy funkcyjne: -NH₂ (**L-1**), -CH₂NH₂ (**L-2**), -COOH (**L-3**), -SH (**L-4**) oraz

taki sam rdzeń złożony z difenyloaminy i łańcucha dodecylowego zapewniającego rozpuszczalność ligandu i otrzymanego układu hybrydowego w niepolarnym rozpuszczalniku (**Rysunek 19**).**[92]**



Rysunek 19. Struktury modelowych elektroaktywnych ligandów, zastosowane do analizy grup funkcyjnych, zdolnych do tworzenia wiązań z powierzchnią nanokryształów stopowych CuInS₂-ZnS.[92]

Wychodząc z takiej samej próbki nanokryształów CuInS₂-ZnS, stosując dwuetapową metodę wymiany ligandów pierwotnych, przy zastosowaniu pirydyny jako ligandu labilnego, otrzymano cztery układy hybrydowe CuInS₂-ZnS/L-(1-4). Na rysunku 20 przedstawiono porównanie cyklicznych krzywych woltamperometrycznych zarejestrowanych dla otrzymanych układów hybrydowych i wolnych ligandów. Rozpatrując właściwości elektrochemiczne, ligand L-1 stanowił punkt odniesienia ze względu na odwracalny proces utlenienia kolejno pierwszorzędowej (0,11 V) i drugorzędowej grupy aminowej (0,63 V). Natomiast dla pozostałych ligandów śledzenie zmian procesów utleniania było możliwe dzięki obecności drugorzędowej grupy aminowej. Największe różnice pomiędzy zarejestrowanymi cyklicznymi krzywymi woltamperometrycznymi zaobserwowano dla ligandu L-2 i L-4. W przypadku ligandu L-2, dla pierwszorzędowej grupy aminowej związanej z alifatycznym atomem, obserwujemy nieodwracalny sygnał utleniania (0,45 V), natomiast po przyłączeniu do powierzchni nanokryształów nie obserwujemy sygnału prądowego utleniania grupy funkcyjnej. Dla porównania w przypadku układu hybrydowego CuInS₂-ZnS/L-1, przyłączenie ligandu do powierzchni spowodowało zaledwie niewielkie przesunięcie analogicznego sygnału prądowego przy zachowaniu odwracalności procesu. Przeprowadzone badania wyraźnie pokazują, że aminy alifatyczne charakteryzujące się większą zasadowością silnie wiążą się z powierzchnią nanokryształów w odróżnieniu do amin aromatycznych. Natomiast w przypadku ligandu L-4, związanie grupy funkcyjnej z powierzchnią nanokryształów powoduje zahamowanie utleniania grupy -SH i powstanie dimerycznej formy. Ponadto w przypadku układu hybrydowego CuInS2-ZnS/L-2 uzyskano jednoznaczny dowód spektroskopowy na silne związanie ligandu z powierzchnią nanokryształów. Na widmie ¹H NMR zarejestrowanym dla dyspersji CuInS₂-ZnS/L-2 nie obserwujemy charakterystycznego singletu przy 3,8 ppm, który odpowiada grupie metylenowej znajdującej się w bezpośrednim sąsiedztwie grupy funkcyjnej.[92]



Rysunek 20. Zestawienie cyklicznych krzywych woltamperometrycznych zarejestrowanych dla roztworów wolnych **ligandów: L-1 (a), L-2 (b), L-3 (c), L-4 (d)** (kolor niebieski) i dyspersji układów hybrydowych zbudowanych z nanokryształów stopowych **CuInS₂-ZnS** i **ligandów L-(1-4)** (kolor czerwony).**[92]**

Przedstawione wyniki badań elektrochemicznych (**rysunek 20**) potwierdzają wyniki badań NMR dotyczące wyraźnego podziału ligandów ze względu na stopień związania z powierzchnią nanokryształów. Słabo związane, labilne ligandy można zidentyfikować na podstawie widm ¹H NMR zarejestrowanych dla dyspersji nanokryształów w odróżnieniu do silnie związanych ligandów, które identyfikujemy dopiero po roztworzeniu nanostruktury. Dlatego pełna analiza ligandów pierwotnych powinna polegać na przeprowadzeniu

kompleksowych badań polegających na rejestracji widm NMR dla dyspersji nanokryształów i organicznej pozostałości po roztworzeniu nieorganicznych rdzeni.

Do identyfikacji organicznych ligandów związanych z powierzchnią nanokryształów półprzewodnikowych stosuje się również spektroskopię w podczerwieni (IR), którą w przypadku tego typu analiz stosujemy najczęściej dla próbek stałych nanokryształów. Na podstawie widm IR oprócz identyfikacji organicznych ligandów można zaobserwować przesunięcia pasm charakterystycznych dla grup funkcyjnych tworzących wiązanie z powierzchnią nanokryształów. Dla popularnego ligandu pierwotnego, tlenku trioktylofosfiny (TOPO) na widmie IR obserwujemy przy liczbie falowej równej 1147 cm⁻¹ intensywne pasmo odpowiadające drganiom rozciągającym wiązania -P=O. Natomiast po związaniu TOPO z powierzchnią nanokryształów CdSe obserwujemy silne poszerzenie i przesunięcie pasma do wartości 1090 cm⁻¹. Dla *n*-oktyloaminy grupę funkcyjną identyfikujemy na podstawie intensywnego pasma przy 3380 cm⁻¹ odpowiadającego drganiom rozciągającym wiązania -N-H, które ulega silnemu poszerzeniu i przesunięciu do wartości 3230 cm⁻¹ po związaniu grupy aminowej z powierzchnia nanokryształów. Dla długołańcuchowych tioli, takich jak 1-oktanotiol, drganiom rozciągającym wiązania -S-H odpowiada mało intensywne pasmo przy liczbie falowej 2570 cm⁻¹, które ulega wyraźnej redukcji po związaniu z powierzchnią nanokryształów. Dla wyższych kwasów karboksylowych, takich jak kwas oktanowy, charakterystycznymi pasmami jest intensywne pasmo przy 1710 cm⁻¹ i szerokie pasmo przy 3000 cm⁻¹ odpowiadające drganiom rozciągającym odpowiednio wiązania -C=O i -O-H. Po związaniu cząsteczek kwasu z powierzchnią nanokryształów oba pasma ulegają zanikowi. Wszystkie obserwowane zmiany na widmach IR związane z przyłączeniem modelowych ligandów (TOPO, 1-oktyloamina, 1-oktanotiol, kwas oktanowy) do powierzchni nanokryształów zostało potwierdzone obliczeniami DFT.**[97]** klasycznych Dla długołańcuchowych ligandów pierwotnych oprócz pasm charakterystycznych dla grup funkcyjnych obserwujemy intensywne pasma w zakresie liczb falowych od 2800 cm⁻¹ do 3000 cm⁻¹ odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań -C-H łańcucha alifatycznego. W wyniku procesu prowadzącego do usunięcia ligandów pierwotnych lub wymiany na proste nieorganiczne ligandy obserwowany zanik pasm w tym zakresie wykorzystywany jest do potwierdzenia efektywności zastosowanego procesu.

Przedstawione na **rysunku 20** cykliczne krzywe woltamperometryczne wyraźnie wskazują, że organiczny ligand istotnie wpływa na właściwości elektrochemiczne koloidalnych nanokryształów, ze względu na ścisłe związanie ligandu z powierzchnią nanokryształów. Wynika to najczęściej z generowania defektów powierzchni poprzez oddziaływanie grupy

funkcyjnej ligandu z powierzchnią nanostruktury. W ten sposób dobierając odpowiedni ligand można modyfikować właściwości elektronowe nanomateriału, wpływając na położenie pasma walencyjnego i przewodnictwa. Tego typu modyfikacje można uzyskać poprzez zastosowanie prostych ligandów. Wychodząc z nanokryształów PbS o takim samym rozmiarze, stabilizowanych cząsteczkami OA, przeprowadzono proces wymiany, stosując szereg prostych ligandów, takich jak: benzenotiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-benzenoditiol, 1,2-etanoditiol, kwas 3-merkaptopropionowy i 1,2-etanodiaminę. Do określenia pasma walencyjnego wykorzystano spektroskopię UPS, natomiast położenie pasma przewodnictwa oszacowano wykorzystując wartość optycznej przerwy energetycznej określonej na podstawie widma absorpcyjnego. Na **rysunku 21** przedstawiono porównanie energii poziomów dla pasm walencyjnych i przewodnictwa analizowanych układów zbudowanych z nanokryształów PbS i prostych ligandów.[**98**]



Rysunek 21. Porównanie energii ($E_{\text{poziom próżni}}$, eV) pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa dla nanokryształów PbS związanych z prostymi ligandami: 1,4-benzenoditiolem; 1,3-benzenoditiolem; 1,2-benzenoditiolem; 1,2-etanoditiolem; kwasem 3-merkaptopropionowym; 1,2-etanodiaminą czy benzenotiolem.**[98]**

3.4. Mechanizm otrzymywania koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników.

Do otrzymywania koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników stosuje się preparatyki podobne do tych wykorzystywanych w syntezie związków organicznych. Jest to możliwe dzięki radykalnemu obniżeniu temperatury topnienia nieorganicznego nanomateriału spowodowanego dużym udziałem frakcji atomów

powierzchniowych nanostruktury.**[99-101]** Zgodnie z równaniem (1), przedstawionym w **rozdziale 3.1** pracy, dla takich nieorganicznych półprzewodników jak CdS zmniejszenie rozmiaru nanokryształów prowadzi do redukcji temperatury topnienia z 1600 K do 400 K.**[31]** Dzięki temu efektowi otrzymywanie koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników można prowadzić w kolbie wobec rozpuszczalnika, stosując mieszaninę zawierającą prekursory pierwiastków i ligandy. Natomiast warunki temperaturowe prowadzenia procesu bezpośrednio zależą od typu ligandów pierwotnych wprowadzanych na etapie syntezy.

W przypadku otrzymywania hydrofilowych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników stabilizowanych przez proste dwufunkcyjne lub wielofunkcyjne ligandy (Rysunek 22), w których jedna grupa funkcyjna łączy się z powierzchnią, natomiast druga grupa zapewnia stabilność dyspersji w polarnym rozpuszczalniku, reakcje prowadzi się najczęściej w wodzie przy temperaturach nieprzekraczających 100 °C. W ramach opracowanych w tym zakresie metod, oprócz klasycznych preparatyk polegających na prowadzeniu rekcji w kolbie, bardzo często do reakcji wykorzystuje się reaktory ciśnieniowe i reaktory mikrofalowe. Bezpośrednie otrzymywanie hydrofilowych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników w wodzie jest ściśle uzależnione od kontroli złożonego układu równowag jonowych występujących w mieszaninie reakcyjnej. Podstawową równowagę pomiędzy trudno rozpuszczalnym nieorganicznym półprzewodnikiem i stężeniem wolnych jonów opisuje iloczyn rozpuszczalności. W przypadku syntezy hydrofilowych nanokryształów półprzewodnikowych kluczowe jest uwzględnienie dodatkowych równowag wynikających z powinowactwa zastosowanego ligandu do kationów metali znajdujących się w mieszaninie reakcyjnej i na powierzchni nanostruktury. W tych warunkach wodę należy rozpatrywać jako silnie polarny i silnie koordynujący rozpuszczalnik zdolny do hydratacji jonów występujących w roztworze. Dlatego dodatkowo dla kationów należy rozpatrzeć równowagi prowadzące do powstania trudno rozpuszczalnych wodorotlenków oraz związków kompleksowych. Natomiast dla anionów należy uwzględnić równowagi związane z protonowaniem. Praktycznie wszystkie równowagi występujące w mieszaninie reakcyjnej zależą od pH, podstawowego parametru otrzymywania hydrofilowych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników.[102]



Rysunek 22. Struktury chemiczne hydrofilowych ligandów najczęściej stosowanych w syntezie koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników.

Otrzymywanie hydrofobowych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników opiera się na wykorzystaniu długołańcuchowych ligandów, takich jak tiole, aminy i kwasy karboksylowe wobec wysokowrzących rozpuszczalników, prowadząc reakcje w wysokich temperaturach, najczęściej w przedziale od 200 do 300 °C. W ramach opracowanych metod wyraźnie należy rozgraniczyć metody, w których wykorzystuje się typowe koordynujące rozpuszczalniki takie jak tlenek trioktylofosfiny (TOPO) lub oleiloamina (OLA) oraz metody wykorzystujące niekoordynujące rozpuszczalniki takie jak 1-oktadeken (ODE) lub 1,2-dichlorobenzen (DCB). Przy zastosowaniu rozpuszczalnika koordynującego pełni on również funkcję ligandu zastosowanego przy bardzo dużym stężeniu.

W typowych hydrofobowych mieszaninach głównym czynnikiem decydującym o przebiegu reakcji jest rozpuszczalność prekursorów w mieszaninie reakcyjnej. W wyniku ogrzewania mieszaniny reakcyjnej rozpuszczalność prekursora rośnie przede wszystkim ze względu na utworzenie połączenia pomiędzy prekursorem i ligandem. W przypadku utworzenia trwałego, koordynującego połączenia pomiędzy kationem metalu i ligandem reakcja tworzenia nanostruktur może nie zachodzić lub może wymagać długich czasów reakcji. Ponadto w przypadku syntezy koloidalnych nieorganicznych półprzewodników podstawowe niekorzystne efekty wynikają z prowadzania reakcji w wysokich temperaturach. Większość z otrzymywanych nieorganicznych półprzewodników to chalkogenki, czyli siarczki, selenki lub tellurki. Dla tych półprzewodników prowadzenie reakcji wobec długołańcuchowych amin i kwasów karboksylowych przy wysokich temperaturach może prowadzić do powstania faz

tlenkowych metali. Dlatego w tego typu metodach reakcje prowadzi się w obecności gazu obojętnego.[103]

Niezależnie od zastosowanych ligandów, hydrofilowych lub hydrofobowych, prowadząc reakcje otrzymywania koloidalnych nanokryształów wobec rozpuszczalnika, możemy wyróżnić dwa etapy reakcji: zarodkowanie i wzrost nanokryształów. Odpowiednie rozdzielenie tych etapów w czasie prowadzi do otrzymania monodyspersyjnych nanokryształów.

Proces zarodkowania może zachodzić homogenicznie w całej objętości roztworu lub heterogenicznie na ściankach naczynia lub innej fazie. Homogeniczne zarodkowanie charakteryzuje się wysoką barierą energetyczną spowodowaną dużym udziałem energii powierzchniowej. W odróżnieniu od zarodkowania heterogenicznego zachodzącego znacznie szybciej w przypadku występowania dogodnych centrów reakcyjnych.[104]

Siłą napędową (ΔG) tworzenia kulistych zarodków jest suma: entalpii swobodnej powierzchni zależna od powierzchni zarodka i entalpii swobodnej kryształu zależnej od stopnia przesycenia oraz objętości zarodka, którą opisuje równanie (9):

$$\Delta G(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 \times \left(\frac{-RT\ln(S)}{\nu}\right) + 4\pi r^2 \gamma \tag{9}$$

gdzie: r – promień nanokryształu, T – temperatura, R – stała gazowa, S – stopień przesycenia roztworu, v – objętość molowa, γ – energia swobodna powierzchni na jednostkę powierzchni.

Ze względu na fakt, że entalpia swobodna kryształu jest zawsze ujemna, natomiast entalpia swobodna powierzchni jest zawsze dodatnia, istnieje pewien krytyczny, najmniejszy promień nanokryształu zapewniający stabilność utworzonego zarodka (r_c).

Szybkość zarodkowania można opisać za pomocą równania (10):

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = A \exp\left(-\frac{\Delta G_{\mathrm{N}}}{k_{\mathrm{B}}T}\right) = A \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^{3}\nu^{2}}{3k_{\mathrm{B}}^{3}T^{3}N_{A}^{2}(\mathrm{In}S)^{2}}\right)$$
(10)

gdzie: N – ilość zarodków, A – czynnik przedeksponencjalny, ΔG_N – energia tworzenia zarodka dla r_c, k_B – stała Boltzmanna, T – temperatura, N_A – Stała Avogadra.

Z równania (10) jednoznacznie wynika, że największy wpływ na szybkość zarodkowania ma stopień przesycenia, zmiana parametru S z 2 na 4 powoduje zwiększenie szybkości zarodkowania 10⁷⁰ razy.**[103]** Dlatego zastosowanie dużego stopnia przesycenia jest kluczowe w zapewnieniu homogenicznego zarodkowania. Proces homogenicznego zarodkowania, określany jako *"burst nucleation"*, zachodzi bardzo szybko i wiąże się

z gwałtownym spadkiem stopnia przesycenia roztworu. Należy zaznaczyć, że pomimo iż proces ten jest bardzo szybki już na tym etapie występuje rozrzut rozmiarów otrzymanych zarodków.

Na etap wzrostu nanokryształów składa się proces dyfuzji materiału tzw. *monomeru* (rozpatrywanego często jako pojedyncza cząsteczka nieorganicznego półprzewodnika) z fazy ciekłej do powierzchni fazy stałej oraz odwracalny proces wbudowywania materiału do powierzchni tworzącej się nanostruktury. Szybkość dyfuzji opisuje prawo Ficka (11), które po przekształceniu pozwala określić proces dyfuzji *monomeru* do powierzchni nanokryształu (12):

$$J = -D\frac{\mathrm{d}[M]}{\mathrm{d}x} \tag{11}$$

$$J = 4\pi Dr([M]_{b} - [M]_{s}]$$
(12)

gdzie: J – strumień *monomeru*, x – odległość w odniesieniu do środka sferycznego nanokryształu, D – współczynnik dyfuzji, $[M]_s$ – stężenie *monomeru* przy powierzchni nanokryształu (x = r), $[M]_b$ – stężenie *monomeru* w mieszaninie reakcyjnej.

W stanie ustalonym szybkość dyfuzji równa się szybkości wbudowywania się *monomeru* w strukturę nanokryształu (13):

$$J = 4\pi r^2 k([M]_{\rm s} - [M]_{\rm r})$$
(13)

gdzie: k - stała reakcji, [M]r - rozpuszczalność sferycznych nanokryształów o średnicy (r).[104]

Rozpuszczalność nanokryształów $[M]_r$ zależy od promienia. Dla większych nanokryształów rozpuszczalność jest mniejsza, co prowadzi do ich szybkiego wzrostu. Przekształcenie powyższych równań pozwala określić zależności opisujące szybkość wzrostu nanokryształu kontrolowanego przez dyfuzję (równanie 14) i kinetykę reakcji wbudowania *monomeru* (równanie 15). Do określenia, który z procesów jest dominujący, oblicza się liczbę Damköhlera (*K*) zgodnie z równaniem (16)**[104]**:

$$\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t} = \frac{Dv}{r} ([M]_{\mathrm{b}} - [M]_{\mathrm{r}})$$
(14)

$$\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t} = kv([M]_{\mathrm{b}} - [M]_{\mathrm{r}}) \tag{15}$$

$$K = \frac{k_{\rm B}T}{2\gamma\upsilon}\frac{D}{k} \tag{16}$$

gdzie: $2\gamma \nu/k_{\rm B}T$ - to długość kapilarna.

Zwiększając stopień przesycenia roztworu (*S*), przy zachowaniu podobnych wartości liczby Damköhlera $K \approx 1,0$, szybkość wzrostu nanostruktury osiąga maksimum przy małych rozmiarach nanokryształów. Obserwujemy wtedy typowo dyfuzyjnie kontrolowany proces.

W tym przypadku szybkość wzrostu nanokryształów jest odwrotnie proporcjonalna do rozmiaru. Prowadzi to do wyrównywania różnic w rozmiarach nanokryształów, co określane jest jako *"size focusing"*. Dla mniejszych wartości stopnia przesycenia (*S*), przy zachowaniu podobnej wartości liczby Damköhlera (K), szybkość wzrostu nanokryształu osiąga maksimum przy większych rozmiarach nanokryształów. W tym przypadku dużą rolę zaczyna odgrywać rozpuszczalność zarodków o promieniu mniejszym od wartości krytycznej. Obserwujemy wtedy *dojrzewanie Ostwalda*, polegające na zwiększeniu rozmiarów dużych nanokryształów kosztem mniejszych, co prowadzi do szerokiego rozkładu rozmiarów otrzymanych nanomateriałów.[**103**]

Dla koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników rozdzielenie etapu zarodkowania od etapu wzrostu nanokryształów, przy zachowaniu wysokiego stopnia przesycenia mieszaniny, uzyskuje się najczęściej stosując preparatykę *hot-injection* lub preparatykę *heating-up*.

Metoda *hot-injection* polega na wstrzyknięciu silnie reaktywnego prekursora, najczęściej źródła anionów, do gorącego homogenicznego roztworu zawierającego pozostałe składniki mieszaniny, prekursory i ligandy w rozpuszczalniku. W momencie wstrzyknięcia następuje gwałtowne przesycenie roztworu prowadzące do zarodkowania nanokryształów. Na tym etapie odchylenie standardowe rozmiarów jest duże ze względu na losowy charakter zarodkowania i szybki proces wzrostu. Zużycie *monomeru* prowadzi bardzo szybko do obniżenia stopnia przesycenia roztworu, natomiast duża energia aktywacji homogenicznego zarodkowania prowadzi do zatrzymania tego etapu procesu. Przy dużych stężeniach początkowych prekursorów, po etapie zarodkowania, przesycenie jest na tyle duże, że proces wzrostu kontrolowany jest dyfuzyjnie, co w rezultacie prowadzi do monodyspersyjnych nanokryształów. Należy jednak zaznaczyć, że w wyniku wydłużenia etapu wzrostu może pojawić się *dojrzewanie Ostwalda*, co niekorzystnie wpływa na rozkład rozmiarów otrzymywanych nanokryształów. Dlatego w metodzie *hot-injection* koniczne jest dobranie warunków prowadzenia reakcji, temperatury i czasu trwania reakcji (**Rysunek 23a**).[103,105]

W metodzie *heating-up* wszystkie składniki mieszaniny wprowadza się w tym samym momencie i poddaje ogrzewaniu do określonej temperatury. W tym przypadku stosuje się zazwyczaj mniej aktywne prekursory, aby wyeliminować możliwość zarodkowania w temperaturze pokojowej. W metodzie *heating-up* występują trzy etapy. W pierwszej fazie zarodkowanie jest zahamowane przez wysoką energię aktywacji. Następuje stopniowe zwiększenie stężenia tzw. *monomeru* (aktywnej formy powstałej z połączenia prekursora i ligandu) i stopniowe zwiększenie stopnia przesycenia roztworu. W momencie osiągnięcia odpowiedniej temperatury i odpowiedniego przesycenia roztworu następuje etap drugi, zarodkowanie. Gdy przesycenie roztworu zaczyna wyraźnie spadać kończy się etap zarodkowania i zaczyna się etap wzrostu nanokryształów, który stanowi etap trzeci. W porównaniu do metody *hot-injection*, w metodzie *heating-up* znacznie mniejszy spadek przesycenia na etapie zarodkowania wydłuża czas typowo dyfuzyjnego wzrostu nanokryształów. Taki przebieg procesu wzrostu prowadzi do względnie dużych nanokryształów, z reguły przy osiągnięciu pożądanej monodyspersyjności z niewielkim rozkładem rozmiarów (**Rysunek 23b**).[103,105]



Rysunek 23. Wyniki komputerowej symulacji przebiegu procesów *hot-injection* (**a**) i *heating-up* (**b**) otrzymywania nanokryształów w czasie. Na wykresie przedstawiono zależności zmian szeregu parametrów mieszanin reakcyjnych w czasie: N – stężenie nanokryształów, $\sigma_{\rm r}(r)$ – odchylenie standardowe promienia nanokryształów, <r> – średni promień nanokryształów, dN/dt – szybkość zarodkowania, S – stopień przesycenia mieszaniny.[103,105]

4. Metody otrzymywania koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników

4.1. Metody otrzymywania koloidalnych nanokryształów chalkogenków kadmu

W chemii koloidalnych nanokryształów chalkogenki kadmu (CdS, CdSe, CdTe) to obecnie modelowe nieorganiczne dwuskładnikowe półprzewodniki, dla których opracowano szereg metod otrzymywania koloidalnych nanomateriałów stabilizowanych hydrofobowymi i hydrofilowymi ligandami. Porównując metody otrzymywania hydrofobowych i hydrofilowych nanokryształów podstawowe różnice wynikają z warunków prowadzenia reakcji, przede wszystkim polarności zastosowanego rozpuszczalnika. Dla typowych hydrofobowych rozpuszczalników w literaturze znajdziemy wiele przykładów uniwersalnych metod pozwalających na otrzymywanie koloidalnych nanokryształów praktycznie wszystkich chalkogenków kadmu, zmieniając jedynie prekursor niemetalu. W przypadku wykorzystania wody jako rozpuszczalnika, ze względu na różnice w rozpuszczalności i konieczność uwzględnienia wszystkich równowag, dla każdego z chalkogenków opracowuje się dedykowane metody otrzymywania koloidalnych nanokryształów.

Do otrzymywania koloidalnych nanokryształów stosuje się mieszaniny reakcyjne złożone z prekursorów pierwiastków, ligandów i rozpuszczalnika. Jednak w praktyce laboratoryjnej stosuje się różne układy reakcyjne, w których zastosowane substancje pełnią różne funkcje. W otrzymywania hydrofobowych nieorganicznych przypadku nanokryształów półprzewodników należy wyraźnie rozgraniczyć metody polegające na zastosowaniu typowych niekoordynujących rozpuszczalników i metody opierajace się wykorzystaniu na wysokowrzących substancji pełniących funkcje rozpuszczalnika i ligandu. Ze względu na stosowane prekursory najczęściej wykorzystuje się mieszaninę prekursora metalu i niemetalu. Oprócz takiego podejścia możliwe jest połączenie obu prekursorów w jednej substancji w postaci soli lub związku kompleksowego. Tego typu złożony prekursor w mieszaninie z odpowiednim ligandem, przy wykorzystaniu metody heating-up, rozkłada się, co prowadzi do nanokryształów. Zastosowanie mieszaniny prekursorów pozwala na prowadzenie reakcji przy wykorzystaniu metody heating-up i metody hot-injection. W przypadku metody hot-injection do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się ciekły prekursor niemetalu. W takich układach jako mieszaninę reakcyjną najczęściej stosuje się mieszaninę prekursora metalu i ligandu ale również jedną substancję w postaci na przykład soli, będącej połączeniem prekursora i ligandu. Istotnym ograniczeniem prowadzenia reakcji przy wykorzystaniu preparatyki *hot-injection* jest konieczność dysponowania ciekłym prekursorem.

Dla wielu dwuskładnikowych półprzewodników pierwsze metody otrzymywania hydrofobowych nanokryształów opierały się na zastosowaniu wysoce niestabilnych metaloorganicznych związków, jako prekursorów metali oraz równie niestabilnych organicznych związków, jako prekursorów niemetali. W przypadku nanokryształów chalkogenków kadmu bardzo szybko dimetylokadm zastąpiono mieszaniną tlenku kadmu (CdO) i organicznych ligandów, takich jak kwas tetradecylofosfoniowy (TDPA) lub kwas heksylofosfoniowy (HPA). Natomiast niestabilne prekursory anionów: bis(trimetylosililo)siarka $S(TMS)_2$, bis(trimetylosililo)selen Se(TMS)₂, bis(tertbutylodimetylosililo)tellur Te(BDMS)₂ zastąpiono stabilnymi na powietrzu roztworami, otrzymanymi przez roztworzenie pierwiastków siarki, selenu lub telluru w trioktylofosfinie (TOP). Niezależnie od zastosowanych prekursorów reakcje prowadzono w TOPO, typowym koordynującym rozpuszczalniku, stosując metodę hot-injection, w której do mieszaniny reakcyjnej zawierającej układ prekursor metalu i ligand, wprowadzono ciekły prekursor niemetalu.[106,107] Dla nanokryształów CdSe stosując układ reakcyjny złożony z mieszaniny prekursora kadmu i ligandu w TOPO, do którego wstrzykiwano Se/TOP, przetestowano szereg prostych prekursorów kadmu, takich jak: CdO, CdCO₃, Cd(OAc)₂ i ligandów, takich jak: kwas stearynowy (SA), kwas laurynowy (LA), dodecyloamina (DA) czy kwas tetradecylofosfoniowy (TDPA). Przeprowadzona optymalizacja warunków prowadzenia reakcji pozwoliła na otrzymanie nanokryształów CdSe o budowie sferycznej, o średnicach w przedziale od 1,5 nm do 25 nm, charakteryzujących się luminescencją w zakresie od 480 nm do 680 nm, przy QYPL = 20-30%.[108] Przedstawiony powyższy przykład jednoznacznie pokazuje istotny wpływ zastosowanego układu, prekursor kadmu - organiczny ligand, na różnicowanie rozmiaru nanokryształów. Wynika to bezpośrednio z rozpuszczalności i reaktywności testowanych układów.

Dla CdSe wykorzystanie mieszaniny tlenku kadmu i kwasu oleinowego (OA) pozwoliło syntezę nanokryształów w 1-oktadekenie (ODE), typowym niekoordynującym na rozpuszczalniku.[109] Zastosowanie niekoordynującego rozpuszczalnika pozwoliło badać kinetykę reakcji otrzymywania nanokryształów CdSe przy wykorzystaniu metody hotinjection, polegającej na wprowadzeniu Se/TOP do mieszaniny złożonej z stearynianu kadmu/kwasu stearynowego/heksyloaminy W stosunku molowym 1:2:8.**[110]** Dla zastosowanego układu reakcyjnego, podstawie wcześniej przeprowadzonych na

59

badań,[111,112] zaproponowano dwuetapowy mechanizm tworzenia cząsteczek *monomeru* [CdSe], odpowiedzialnych za zarodkowanie i wzrost nanokryształów (**Rysunek 24**).[110]

$$Cd(OOCR)_{2} + SePR_{3} \xrightarrow{k_{b}} [Cd(OOCR)(SePR_{3})]^{+}[OOCR]^{\bigcirc}$$
$$[Cd(OOCR)(SePR_{3})]^{+}[OOCR]^{\bigcirc} \xrightarrow{k_{c}} [CdSe] + OPR_{3} + O(OCR)_{2}$$

Rysunek 24. Proponowany mechanizm tworzenia cząsteczek selenku kadmu, *monomeru* odpowiedzialnego za zarodkowanie i wzrost nanostruktury CdSe.[110]

W wyniku przeprowadzonych badań teoretycznych, symulacji oraz badań eksperymentalnych stwierdzono, że szybkość zarodkowania jest kontrolowana przez szybkość tworzenia cząsteczek *monomeru* [CdSe]. Natomiast na szybkość tworzenia *monomeru* wpływa przede wszystkim stężenie prekursora kadmu i selenu. W ten sposób udowodniono możliwość kontroli rozmiaru poprzez zmianę stężenia prekursorów. Opracowany model kinetyczny przetestowano również dla analogicznej reakcji otrzymywania koloidalnych nanokryształów CdS.[110] Stosując układ reakcyjny złożony z mieszaniny oleinianu kadmu, OA i HDA w ODE jako rozpuszczalniku, do której wprowadzono prekursor selenu (Se/TOP), przeprowadzono badania wpływu stężenia ligandu (OA) na rozmiar otrzymywanych nanokryształów. Przy zapewnieniu małego stężenia zarodków nanokryształów, zwiększenie stężenia ligandu prowadzi do zwiększenia rozpuszczalnóści *monomeru*, co zwiększa szybkość wzrostu, że kontrola rozmiaru poprzez zwiększenie stężenia wolnego ligandu powoduje zwiększenie rozrzutu rozmiarów otrzymywanych nanokryształów.[113]

Z licznej grupy metod otrzymywania koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników na szczególną uwagę zasługują metody umożliwiające różnicowanie kształtu i rozmiaru nanokryształów. Możliwość różnicowania kształtu zależy przede wszystkim od typu struktury otrzymywanych nanokryształów. Struktura regularna zapewnia jednakowe tempo wzrostu we wszystkich kierunkach, co sprzyja powstawaniu nanokryształów sferycznych. W przypadku budowy heksagonalnej obecność jednej krótszej osi zapewnia samoistne złamanie symetrii wzdłuż tej osi, co skutkuje anizotropowym wzrostem nanokryształów. Tak sytuacja występuje w przypadku koloidalnych nanokryształów CdSe o strukturze wurcytu, dla których przeprowadzono szczegółowe badania w tym zakresie. Do różnicowania kształtu przetestowano dwa prekursory kadmu w postaci soli Cd-TDPA i Cd-ODPA, otrzymane w reakcji CdO odpowiednio z TDPA i ODPA. Natomiast jak prekursory selenu wykorzystano

selen roztworzony w tributylofosfinie (TBP) oraz w trioktylofosfinie (TOP).[114] Prowadząc reakcje w układzie hot-injection, wstrzykując prekursor selenu do prekursora kadmu w TOPO (rozpuszczalnik), kontrolowano kształt i rozmiar nanokryształów poprzez zmianę stosunku molowego prekursorów oraz zmianę ich stężenia. Wykorzystując różną reaktywność zastosowanych prekursorów kontrolowano stężenie wytworzonych zarodków. Stosując niestechiometryczny stosunek molowy prekursorów, zwiększając stopniowo stężenie prekursora selenu (Cd:Se = 5:1, 1:2, 1:5) zaobserwowano stopniowe zmniejszanie współczynnika kształtu otrzymanych podłużnych nanokryształów CdSe. Zwiększenie stężenia silnie reaktywnego prekursora selenu w mieszaninie przełożyło się na szybki proces zarodkowania, a przez to na wytworzenie dużej liczby zarodków. W wyniku takiego przebiegu etapu zarodkowania następował gwałtowny spadek stężenia prekursorów, co z kolei doprowadziło do ograniczenia wzrostu tworzonych nanostruktur (Rysunek 25a). Problem zahamowania wzrostu nanokryształów autorzy rozwiązali poprzez kontrolę etapu zarodkowania i zwiększenie stężenia prekursora. Uzyskując na etapie zarodkowania ograniczoną liczbę zarodków i zwiększając radykalnie w mieszaninie stężenie prekursora kadmu, zwiększono długość otrzymanych nanostruktur. Ponadto przy ponad sześciokrotnym wzroście stężenia prekursora kadmu doprowadzono do zmiany kształtu i przejścia od podłużnych nanostruktur do struktur w postaci tetrapodów (Rysunek 25b).[114]



Rysunek 25. Zdjęcia TEM zarejestrowane dla nanokryształów CdSe o różnym kształcie i rozmiarze, różnicowanym poprzez zmianę stosunku molowego prekursora kadmu i selenu (**a**) i stężenia prekursora kadmu (**b**).[114]

Dla nanokryształów o różnym kształcie, otrzymywanych powyższą metodą, przeprowadzono analizę ligandów pierwotnych. Pomimo obecności dwóch potencjalnych ligandów (TDPA i TOPO), analiza widm ¹H NMR wykazała obecność TDPA jako jedynego ligandu związanego z powierzchnią nanostruktury. W opracowanej metodzie zastosowane w mieszaninie ligandy nie miały wpływu na kształt otrzymywanych nanokryształów. W tym przypadku obserwujemy typowo kinetyczną kontrolę kształtu wywołaną wyraźnym wzrostem stężenia prekursorów (**Rysunek 26a**).[115]



Rysunek 26. Schematyczne przedstawienie kontroli kształtu poprzez zmianę stężenia prekursora – kontrola kinetyczna (**a**) i poprzez zastosowanie mieszaniny ligandów o różnym powinowactwie do określonych ścian nanostruktury (**b**).[115]

Kontrola kształtu poprzez wykorzystanie mieszaniny ligandów opiera się na założeniu, że zastosowane ligandy charakteryzują się różnym powinowactwem do ścian tworzącej się nanostruktury. W ten sposób poprzez zmianę stosunku molowego tych ligandów możemy kontrolować tempo wzrostu w dwóch różnych kierunkach (Rysunek 26b).[115] Dla nanokryształów CdSe tego typu efekt zaobserwowano dla mieszaniny złożonej z TOPO i HPA o różnym składzie. Większy udział HPA w mieszaninie powoduje zwiększenie szybkości wzrostu ściany $00\overline{1}$ nanokryształu, zawierającej atomy kadmu o trzech niewysyconych wiązaniach w porównaniu do ściany 001, która zawiera atomy kadmu o jednym niewysyconym wiązaniu.[116] W ramach tego typu badań przetestowano szereg kwasów alkilofosfoniowych o różnej długości łańcucha alkilowego. Dla krótkołańcuchowych ligandów, takich jak kwas metylofosfoniowy i HPA, zaobserwowano powstawanie anizotropowych kształtów nanokryształów CdSe. W ten sposób stosujac mieszaninę złożoną z długołańcuchowego ligandu (kwas tetradecylofosfoniowy; TDPA) i krótkołańcuchowego ligandu (kwas heksylofosfoniowy; HPA), stopniowo zwiększając stężenie HPA uzyskano stopniowy wzrost długości nanokryształów CdSe (**Rysunek 27**).[117]



Rysunek 27. Zdjęcia TEM zarejestrowane dla nanokryształów CdSe otrzymanych przy wykorzystaniu mieszaniny ligandów TDPA i HPA o różnym ułamku molowym HPA: 0 (**a**), 0,12 (**b**), 0,25 (**c**), 0,38 (**d**), 0,50 (**e**) i 1,00 (**f**).[**117**]

W przypadku różnicowania kształtu koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników istotne jest rozgraniczenie nanostruktur 3D, 2D i 1D. Tego typu różnicowanie obserwujemy dla ultracienkich nanostruktur, które możemy rozpatrywać jako nanostruktury 1D. Wychodząc z mieszaniny octanu kadmu, selenu i OLA w ODE, wobec ligandów karboksylowych o różnej długości łańcucha alkilowego, w relatywnie niskiej temperaturze 120 °C, otrzymano nanodyski w kształcie kwadratów o krawędziach od 20 nm do 100 nm. Dla otrzymanych próbek, o różnej grubości nanostruktury w przedziale od 3 nm do 1 nm, na zarejestrowanych widmach absorpcyjnych i emisyjnych obserwowano wyraźne hipsochromowe przesunięcie piku ekscytonowego i piku emisji, co świadczy o wystąpieniu efektu uwięzienia kwantowego.[**118**]

Do różnicowania kształtu nanokryształów można również doprowadzić poprzez właściwy dobór reaktywności prekursora niemetalu. Obecnie dostępnych jest wiele disiarczków (diselenków) alkilowych i aromatycznych (R(Ar)-E-E-(Ar)R, E = S, Se). Na podstawie przeprowadzonych obliczeń DFT określono energie dysocjacji wiązania C-E, co pozwoliło na uszeregowanie dichalkogenków według ich reaktywności (**Rysunek 28**). Dobierając odpowiedni prekursor siarki i selenu można kontrolować etap zarodkowania nanokryształów CdS i CdSe, co pozwoliło na różnicowanie ich kształtu. W ten sposób stopniowo zmniejszając reaktywność prekursora siarki i selenu, uzyskano kolejno

nanokryształy o budowie sferycznej, nanopręty o różnej długości i nanokryształy rozgałęzione w postaci tetrapodów.[119]

Wzrost reak	tywnoś	ci prel	kursora	(zdolnos	ść <mark>do u</mark> v	valniania <mark>I</mark>	E)
		R-E-	E-R, E	= S, Se	•		
R: Ph	Me	Et	<i>i</i> -Pr	t-Bu	Bn	Allyl	

Rysunek 28. Schematyczne przedstawienie wpływu budowy prekursorów siarki i selenu w postaci disiarczków i diselenków na ich reaktywność, zdolność do uwalniania niemetalu.**[119]**

Pierwsze prace dotyczące otrzymywania koloidalnych nanokryształów o budowie rdzeń/otoczka pojawiły się w latach 90. XX wieku, praktycznie równolegle z pierwszymi pracami dotyczącymi otrzymywania nanokryształów wielu nieorganicznych półprzewodników. Wynikało to przede wszystkim z dużego zainteresowania możliwościami projektowania właściwości fotoluminescencyjnych, kontroli zakresu emisji przy wysokich wydajnościach kwantowych fotoluminescencji. Dlatego również pod tym kątem możemy prześledzić rozwój metod otrzymywania nanokryształów, polegający na uproszczeniu układu reakcyjnego poprzez zastosowanie coraz prostszych, bardziej stabilnych i lepiej dostępnych prekursorów.

Pierwsze metody otrzymywania koloidalnych nanokryształów półprzewodników o budowie rdzeń/otoczka typu I opracowano dla układu CdSe/ZnS, wykorzystując popularne w tym czasie typowe metaloorganiczne niestabilne prekursory. Koloidalne nanokryształy CdSe/ZnS otrzymano w dwuetapowej metodzie. W pierwszym etapie otrzymano nanokryształy rdzenia CdSe, na które w drugim etapie nałożono warstwę ZnS poprzez wykorzystanie dimetylocynku (lub dietylocynku) oraz bis(trimetylosililo)siarki (S(TMS)₂).[120,121] W ten sposób dla nanokryształów CdSe o średnicach od 2,3 nm do 5,5 nm, wprowadzenie ZnS spowodowało zwiększenie wydajności kwantowej fotoluminescencji (QYPL) od 5-15% odpowiednio do 30-50%.[121] Zastosowanie tych samych metaloorganicznych prekursorów, modyfikując etap otrzymywania nanokryształów rdzenia CdSe poprzez wykorzystanie mieszaniny ligandów: HDA, TOPO i TOP, pozwoliło otrzymać nanokryształy CdSe/ZnS charakteryzujące się QYPL = 50-60%.[122] Podobnie jak we wcześniejszych badaniach dotyczących nanokryształów CdSe, istotnym krokiem w opracowaniu metod otrzymywania nanokryształów CdSe/ZnS było wykorzystanie CdO jako prekursora kadmu. W wyniku tych prac opracowano metodę otrzymywania nanokryształów o bardzo małych średnicach (1,5 nm - 2,0 nm), dla których wprowadzenie warstwy ZnS pozwoliło na uzyskanie nanokryształów CdSe/ZnS charakteryzujących sie niebieską luminescencją przy QYPL = 60%.[123] Kolejnym etapem w optymalizacji układu reakcyjnego było całkowite wyeliminowanie metaloorganicznych prekursorów. Do otrzymania nanokryształów rdzenia CdSe wykorzystano CdO i Se/TOP wobec kwasu oktylofosfoniowego oraz trioktyloamine w roli ligandu. Natomiast do nałożenia warstwy otoczki ZnS zastosowano mieszaninę octanu cynku i oktanotiolu w trioktyloaminie. Opracowana metoda pozwoliła na otrzymanie nanokryształów CdSe/ZnS charakteryzujących się niebieską fotoluminescencją (420 nm) przy wartościach QYPL sięgających 60%.[124] Porównując różnice w dopasowaniu struktury rdzenia CdSe \mathbf{Z} strukturami popularnych nieorganicznych półprzewodników wykorzystywanych jako otoczka, największe różnice występują dla ZnS (10,6%), mniejsze dla ZnSe (6,3%), natomiast najmniejsze dla CdS (3,9%). Zwiększenie dopasowania przekłada się na zwiększenie wydajności kwantowej fotoluminescencji.[48]

Pierwsze prace w zakresie otrzymywania nanokryształów CdSe/ZnSe nie przyniosły wysokich wartości wydajności kwantowej fotoluminescencji. Przy wykorzystaniu typowych metaloorganicznych prekursorów (Me₂Zn, Et₂Zn), otrzymane nanokryształy CdSe/ZnSe charakteryzowały się niską wartością QYPL = 0,4%. Wynikało to jednak z obecności niekorzystnych defektów powierzchniowych otoczki ZnSe i niekorzystnego połączenia między fazami CdSe i ZnSe.[125] Zastosowanie dla tego układu stabilnych prekursorów tlenku kadmu i stearynianu cynku oraz Se/TOP w mieszaninie z popularnymi ligandami, takimi jak TOPO i HDA, pozwoliło na otrzymanie nanokryształów CdSe/ZnSe charakteryzujących się wysoką wydajnością kwantową fotoluminescencji 60-85%.[66] Przypadek ten został dokładnie omówiony w rozdziale 3.2 jako modelowy układ nanokryształów rdzeń/otoczka typu I. Na rysunku 13a i b przedstawiono zestawienie widm absorpcyjnych i emisyjnych zarejestrowanych dla nanokryształów CdSe o średnicy 3,6 nm, na które nakładano stopniowo warstwę otoczki ZnSe. Ze wzrostem grubości warstwy otoczki, na zarejestrowanych widmach praktycznie nie obserwowano przesunięcia piku ekscytonowego i piku emisji, co potwierdza otrzymanie nanokryształów rdzeń/otoczka typu I, natomiast obserwowano wyraźny wzrost intensywności fotoluminescencji.

Podobieństwo w sieci krystalicznej CdSe i ZnSe wykorzystano do otrzymania koloidalnych nanokryształów stopowych $Cd_{1-x}Zn_xSe$, co umożliwiło kontrolę koloru fotoluminescencji poprzez kontrolę składu nanostruktury przy wysokich wydajnościach kwantowych fotoluminescencji. Układ ten został dokładnie omówiony w **rozdziale 3.2**. Opracowano szereg strategii otrzymywania nanokryształów stopowych $Cd_{1-x}Zn_xSe$. W dwuetapowych metodach, w pierwszym etapie otrzymuje się nanokryształy CdSe lub ZnSe,

natomiast w drugim etapie prowadzono wymianę kationów stosując metaloorganiczne prekursory, odpowiednio Et₂Zn lub Me₂Cd.[**126,127**] Inna dwuetapowa metoda otrzymywania układów stopowych polega na otrzymaniu nanokryształów rdzeń/otoczka (CdSe/ZnSe) w pierwszym etapie. W drugim etapie otrzymane nanokryształy CdSe/ZnSe poddaje się ogrzewaniu, co prowadzi do wymiany jonów z utworzeniem układu stopowego Cd_{1-x}Zn_xSe. W wyniku dyfuzji jonów cynku, na zarejestrowanych widmach absorpcyjnych i emisyjnych obserwujemy hipsochromowe przesunięcie piku ekscytonowego i pików emisyjnych.[**126**] Natomiast najczęściej stosowaną metodą otrzymywania nanokryształów stopowych jest metoda jednoetapowa, polegająca na zastosowaniu mieszaniny prekursorów metali. Dla nanokryształów stopowych Cd_{1-x}Zn_xSe różnicowanie składu w zakresie od x = 0,81 do x = 0,26 uzyskano, dobierając odpowiedni stosunek molowy prekursorów cynku i kadmu w postaci stearynianu cynku i kadmu, stosując Se/TOP jako prekursor selenu. Na **rysunku 13c** i **d** przedstawiono widma absorpcyjne i emisyjne zarejestrowane dla nanokryształów stopowych Cd_{1-x}Zn_xSe o różnym składzie. Na widmach obserwujemy batochromowe przesunięcie piku ekscytonowego i piku emisji wraz ze zmniejszaniem zawartości cynku.[**67**]

Wychodząc z nanokryształów CdSe otrzymano również nanokryształy rdzeń/otoczka CdSe/CdS, zawierające wspólny kation w rdzeniu i otoczce. Nanokryształy CdSe/CdS to typowe nanokryształy rdzeń/otoczka typu II, dla których położenie pasma walencyjnego i przewodnictwa rdzenia i otoczki prowadzi do wyłapywania nośników ładunku przez otoczkę, co prowadzi do batochromowego przesunięcia piku emisji.**[48]**

Ze względu na niewielkie różnice (3,9%) w dopasowaniu struktur CdSe i CdS, opracowano metodę epitaksjalnego wzrostu warstwy CdS na powierzchni nanokryształów CdSe. Opracowana preparatyka składała się z trzech etapów: (1) syntezy nanokryształów CdSe, (2) usunięcia ligandów pierwotnych z powierzchni przy wykorzystaniu pirydyny i (3) nałożenia warstwy CdS przy wykorzystaniu mieszaniny Me₂Cd i S(TMS)₂ w TBP. W ten sposób wychodząc z nanokryształów CdSe o średnicy 2,3 nm otrzymano nanokryształy CdSe/CdS o średnicy 3,9 nm, dla których wartość QYPL wynosiła 50%. [128] Kolejnym ważnym etapem w syntezie nanokryształów CdSe/CdS było wyeliminowanie niestabilnych prekursorów i opracowanie metody SILAR (*Successive Ion Layer Adsorption and Reaction*) pozwalającej na kontrolowanie wzrostu warstwy otoczki. Obecnie technika SILAR jest stosowana do otrzymywania koloidalnych nanokryształów wielu układów rdzeń/otoczka. Polega na kontrolowanym nakładaniu warstwy otoczki poprzez naprzemienne nastrzykiwanie kationowego i anionowego prekursora. W przypadku pierwszego wykorzystania techniki SILAR do nakładania warstwy otoczki CdS wykorzystano prekursor kadmu powstały przez

rozpuszczenie mieszaniny CdO i OA w ODE w temperaturze 250 °C. Natomiast jako prekursor siarki zastosowano siarkę roztworzoną w ODE w temperaturze 200 °C. W ten sposób wychodząc z nanokryształów CdSe o średnicy 3,5 nm, stosując metodę SILAR, otrzymano kolejno próbki nanokryształów CdSe/CdS o kontrolowanej grubości otoczki, od 1 do 5 monowarstw CdS. Ze zwiększeniem grubości otoczki obserwowano batochromowe przesunięcie piku emisji, co jest typowe dla nanokryształów rdzeń/otoczka typu II. Otrzymane nanokryształy CdSe/CdS charakteryzowały się QYPL od 20 do 40%.[**129**]



Rysunek 29. Zestawienie zdjęć TEM zarejestrowanych dla nanokryształów CdSe i nanokryształów CdSe/CdS o różnej grubości warstwy otoczki CdS. Na rysunku przedstawiono również zestawienie widm absorpcyjnych i emisyjnych zarejestrowanych dla nanokryształów CdSe i CdSe/CdS o różnej grubości warstwy otoczki.[**129**]

Ze względu na wysoki stopień dopasowania struktur CdSe ($E_g = 1,74 \text{ eV}$) i CdS ($E_g = 2,49 \text{ eV}$) opracowano również metodę otrzymywania koloidalnych nanokryształów stopowych CdS_xSe_{1-x}. Do reakcji wykorzystano mieszaninę CdO i OA w ODE jako rozpuszczalniku, do której wprowadzano mieszaninę prekursorów selenu i siarki. Jako prekursor selenu wykorzystano selen roztworzony w TBP, natomiast jako prekursor siarki wykorzystano siarkę roztworzoną w ODE, w temperaturze 50-100 °C. Wraz ze zwiększeniem zawartości selenu w otrzymanych próbkach nanokryształów stopowych CdS_xSe_{1-x} na zarejestrowanych widmach absorpcyjnych obserwujemy batochromowe przesunięcie piku ekscytonowego.[**130**]

W przypadku otrzymywania hydrofilowych nanokryształów popularnych chalkogenków, ze względu na konieczność uwzględnienia szeregu równowag w wodzie (rozpuszczalnik), opracowane metody dotyczą konkretnych nieorganicznych

półprzewodników. Chalkogenki kadmu to połączenie miękkiego kationu Cd²⁺ z typowymi miękkimi zasadami: S²⁻, Se²⁻ i Te²⁻. Zgodnie z teorią HSAB, charakteryzujące się typowo kowalencyjną budową rozpatrywane chalkogenki to nierozpuszczalne w wodzie sole, dla których wartość iloczynu rozpuszczalności (K_{SO} 25°C) CdS = 1×10⁻²⁸, CdSe = 4×10⁻³⁵, CdTe = 1×10⁻⁴² maleje ze wzrostem masy atomowej chalkogenku.[131] Prowadząc reakcje otrzymywania chalkogenków kadmu w wodzie, dla miękkich zasad: S²⁻, Se²⁻, Te²⁻ konkurencyjnym anionem jest anion hydroksylowy, który jako typowo twarda zasada z jonami kadmu tworzy wodorotlenek kadmu Cd(OH)₂ (K_{SO} (25°C) = 7.2×10⁻¹⁵), charakteryzujący się znacznie większą rozpuszczalności dla CdE (E = S²⁻, Se²⁻, Te²⁻) w porównaniu do K_{SO} Cd(OH)₂ pozwalają na swobodne otrzymywanie nanokryształów chalkogenków kadmu przy relatywnie wysokim stężeniu jonów hydroksylowych. Dopiero przy pH wyższym od wartości 12,5 należy uwzględnić możliwość tworzenia Cd(OH)₂ oraz kompleksów [Cd(OH)₃]⁻ i [Cd(OH)₄]²⁻.[132]

Do otrzymywania hydrofilowych nanokryształów chalkogenków kadmu, stosuje się proste prekursory kadmu w postaci soli kadmu, takich jak Cd(ClO₄)₂ i CdCl₂ w połączeniu z prostymi prekursorami siarki, selenu i telluru (H₂S, H₂Se, NaHSe, H₂Te, NaHTe). Natomiast jako ligandy stabilizujące wykorzystuje się proste, krótkołańcuchowe ligandy zawierające najczęściej oprócz grupy tiolowej, wiążącej się z powierzchnią nanokryształu, inne grupy funkcyjne zapewniające polarność (**Rozdział 3.4, Rysunek 22**). Tego typu ligandy, wprowadzone do wodnych roztworów soli metali stosowanych prekursorów, tworzą z kationami związki kompleksowe, zmniejszając stężenie wolnych jonów w mieszaninie reakcyjnej. Proces tworzenia związków kompleksowych kationów metali i zastosowanych ligandów ściśle uzależniony jest od pH mieszaniny reakcyjnej. Dla roztworu jonów cynku i glutationu (GSH), tripeptydu zbudowanego z kwasu glutaminowego, cysteiny i glicyny, popularnego hydrofilowego ligandu w syntezie nanokryształów, zmieniając pH w zakresie od 6,5 do 11,5 zidentyfikowano występowanie od jednego do trzech wiązań z grupami funkcyjnymi ligandu (**Rysunek 30**).[133]



Rysunek 30. Struktura glutationu (GSH) i kompleksów glutationu z jonami cynku, zidentyfikowanych przy różnej wartości pH roztworu.[133]

otrzymywania hydrofilowych nanokryształów Pierwsze prace dotyczące nieorganicznych półprzewodników, przy wykorzystaniu wody jako rozpuszczalnika, pojawiły się już w latach 90. XX wieku. Dla CdS opracowano metody otrzymywania koloidalnych nanokryształów charakteryzujących się bardzo małymi rozmiarami. Z mieszanin wydzielono nanokryształy określane jako molecule-like clusters, takie jak Cd17S4(SCH2CH2OH)26 [134] i Cd₃₂S₁₄(SCH₂CH(OH)CH₃)₃₆(H₂O)₄ [135] o ściśle zdefiniowanej strukturze. Ponadto dla CdS opracowano szereg metod otrzymywania pozwalających na różnicowanie rozmiaru. Wychodząc z wodnej mieszaniny Cd(ClO₄)₂×6H₂O, 3-merkapto-1,2-propanodiolu, (z ang. *1-thioglycerol*, TG) o pH = 11,2, wprowadzając gazowy H_2S jako prekursor siarki, otrzymano nanokryształy CdS o średnicach mniejszych od 2 nm. Prowadząc rozkład mieszaniny złożonej z octanu kadmu, tiomocznika i 3-merkapto-1,2-propanodiolu w N,N-dimetyloformamidzie (DMF) otrzymano nanokryształy CdS o średnicach od 2 nm do 4 nm. Koloidalne nanokryształy CdS o większych rozmiarach, otrzymano wychodząc z wodnej mieszaniny Cd(ClO₄)₂×6H₂O, polifosforanu sodu i H₂S, prowadząc reakcję przy pH w zakresie od 9,4 do 11,5.[136] Natomiast hydrofilowe nanokryształy CdSe otrzymano wychodząc z Cd(ClO₄)₂×6H₂O i N,Ndimetyloselenomocznika w roztworze wodnym, stosując cytrynian sodu jako ligand, przy pH = 9,0 z wykorzystaniem reaktora mikrofalowego. Wychodząc z mieszaniny reakcyjnej przy stosunku molowym prekursorów Cd:Se = 4:1, otrzymano nanokryształy CdSe o średnicy 4 nm, natomiast zwiększając stężenie prekursora kadmu zaobserwowano zmniejszanie rozmiaru nanokryształów.[137] Nanokryształy CdSe o średnicach mniejszych od 2 nm, otrzymano stosując CdSO₄×8/3H₂O w połączeniu z prekursorem selenu Na₂SeSO₃ otrzymanym wcześniej w reakcji Na₂SO₃ z selenem, prowadząc reakcję w roztworze wodnym przy pH \sim 12, przy wykorzystaniu różnych ligandów: L-cysteiny i jej pochodnych. Najmniejsze nanokryształy CdSe, o średnicach od 1,2 do 1,7 nm, otrzymano przy wykorzystaniu N-acetylo-L-cysteiny jako

ligandu. Dla dyspersji próbek nanokryształów CdSe na zarejestrowanych widmach absorpcyjnych obserwowany jest pik ekscytonowy w zakresie długości fali od 360 nm do 420 nm.[**138**]

Analizując dotychczas opublikowane prace, największą liczbę metod otrzymywania hydrofobowych nanokryształów odnotujemy dla CdSe ($E_g = 1,74 \text{ eV}$; $r_B = 5,6 \text{ nm}$), natomiast w przypadku hydrofilowych nanokryształów modelowym półprzewodnikiem jest CdTe $(E_g = 1,43 \text{ eV}; r_B = 7,5 \text{ nm})$. Wynika to przede wszystkim z interesujących właściwości fotoluminescencyjnych wodnych dyspersji koloidalnych nanokryształów CdTe oraz najmniejszej rozpuszczalności w wodzie tego nieorganicznego półprzewodnika. Pierwsze metody otrzymywania hydrofilowych nanokryształów CdTe opierały się na wykorzystaniu Cd(ClO₄)₂×6H₂O w połączeniu z NaHTe jako prekursora telluru. Reakcje prowadzono w wodzie, stosując jako ligand kwas merkaptooctowy (z ang. thioglycolic acid, TGA) [139] lub 3-merkapto-1,2-propanodiol (TG).[137] Prowadząc reakcję przy wysokich wartościach pH = 11,2-11,4, otrzymywane nanokryształy CdTe nie wykazywały fotoluminescencji. Po dodaniu kwasu merkaptooctowego (TGA) i roztworu HCl do wodnej dyspersji nanokryształów CdTe wraz ze spadkiem pH zaobserwowano pojawienie się wyraźnej fotoluminescencji, przy pH = 4,5 wartość QYPL = 18%.[139] Inna strategia otrzymywania hydrofilowych nanokryształów CdTe polegała na wprowadzeniu do wodnego roztworu Cd(ClO₄)₂ gazowego H₂Te, wytwarzanego w reakcji Al₂Te₃ i H₂SO₄.[140] W reakcji szereg hydrofilowych ligandów, takich 2-merkaptoetanol, przetestowano jak 2-merkaptoetyloaminy, 2-(dimetyloamino)etanotiolu, czy TGA, prowadząc reakcję przy pH od 5,0 do 11,8. Dla typowego zasadowego środowiska (pH = 11,2-11,8) otrzymane dyspersje wodne nanokryształów CdTe charakteryzowały się niskimi wartościami QYPL w zakresie 1-10%, w zależności od zastosowanego ligandu. Dla mieszanin reakcyjnych o pH w zakresie QYPL 5,0-6,0 uzyskano wartości na poziomie 30%, przy zastosowaniu 2-(dimetyloamino)etanotiolu jako ligandu. Opracowana metoda pozwoliła na otrzymanie sferycznych nanokryształów CdTe o średnicach w przedziale od 2 nm do 5 nm.[140] Obserwowany wzrost wydajności kwantowej fotoluminescencji, związany ze spadkiem pH, nie jest jednak efektem limitującym uzyskiwanie maksymalnych wartości QYPL. Możliwe jest osiągnięcie dużych wartości QYPL także dla nanokryształów otrzymywanych przy relatywnie wysokich wartościach pH. Dla powyższej metody otrzymywania, stosując TGA, przeprowadzono optymalizacje warunków prowadzenia reakcji polegającą na zmianie stosunku molowego ligandu do prekursora kadmu (przy pH ~12), co pozwoliło uzyskać wodne dyspersje nanokryształów CdTe o rozmiarach od 2 nm do 5 nm charakteryzujące się wysokimi wartościami QYPL w przedziale 40-60%. Natomiast zastosowanie kwasu 3merkaptopropionowego (z ang. *3-mercaptopropionic acid*, MPA) pozwoliło zwiększyć rozmiar nanokryształów CdTe do poziomu 6 nm. W ten sposób otrzymano serię nanokryształów CdTe o różnym rozmiarze, charakteryzujące się fotoluminescencją praktycznie w całym zakresie światła widzialnego: od 500 nm do 800 nm.[**141**]

Niezależnie od typu ligandu pierwotnego, hydrofobowego lub hydrofilowego, związanego z powierzchnią nanostruktury, najczęściej stosowane strategie prowadzące do otrzymania koloidalnych nanomateriałów charakteryzujących się fotoluminescencją w szerokim zakresie widma przy wysokich wartościach wydajności kwantowych fotoluminescencji polegają na otrzymywaniu nanokryształów o budowie rdzeń/otoczka lub nanokryształów stopowych. Dla hydrofobowych układów rdzeń/otoczka, niezależnie od rozpatrywanego nieorganicznego półprzewodnika, możliwe jest rozdzielenie etapu otrzymywania nanokryształów rdzenia i etapu nanoszenia warstwy otoczki oraz swobodnego wydzielenia nanokryształów rdzenia. Dla hydrofilowych nanokryształów silnie koordynujące właściwości wody istotnie wpływają na procesy zachodzące na powierzchni nanokryształów. Po pierwsze, procesy związane z wydzieleniem i oczyszczaniem, polegające na kilkukrotnym wytrącaniu i dyspergowaniu w wodzie, sprzyjają procesom uwalniania ligandów pierwotnych z powierzchni, powodując agregację nanokryształów. Po drugie, prowadząc nakładanie otoczki w wodzie, wykorzystanie mieszaniny złożonej z prostych prekursorów kationowych i anionowych oraz ligandów prowadzi do utworzenia związków kompleksowych, których rozkład prowadzi najczęściej do zarodkowania odrębnej fazy otoczki, natomiast nie prowadzi do wzrostu otoczki na powierzchni nanokryształów rdzenia. Powyższe ograniczenia wymusiły opracowanie całkowicie nowych strategii otrzymywania hydrofilowych nanokryształów o budowie rdzeń/otoczka i nanokryształów stopowych. Do otrzymywania hydrofilowych nanokryształów tego typu stosuje się również techniki stosowane do otrzymywania hydrofobowych nanokryształów, jednak wybór tego typu metod ściśle uzależniony jest od wyboru nieorganicznego półprzewodnika tworzącego rdzeń i nieorganicznego półprzewodnika tworzącego otoczkę.[102]

Pierwsza strategia stosowana do otrzymywania typowych hydrofilowych nanokryształów o budowie rdzeń/otoczka polegała na wprowadzeniu na powierzchnię nanokryształów CdTe warstwy otoczki CdS, wykorzystując obecność tiolu jako ligandu stabilizującego nanokryształy rdzenia. Poprzez naświetlanie wodnej dyspersji nanokryształów CdTe, w wyniku fotochemicznego rozkładu kwasu merkaptooctowego (TGA) na powierzchni nanokryształów tworzy się cienka warstwa CdS. Dla otrzymanych wodnych dyspersji

71

nanokryształów CdTe/CdS zaobserwowano radykalny wzrost QYPL do wartości na poziomie 80%.[142] Powyższą metodę otrzymywania układów rdzeń/otoczka, polegającą na fotochemicznym nakładaniu warstwy otoczki poprzez wykorzystanie tiolu (ligandu) jako prekursora siarki, wykorzystano do uzyskania nanokryształów również innych układów, takich jak ZnSe/ZnS[143-145] i ZnSeTe/ZnS.[146]

Nanokryształy CdTe/CdS otrzymywane w wyniku rozkładu ligandów powierzchniowych zawierają cienką warstwę otoczki, która eliminuje defekty powierzchniowe, co powoduje zwiększenie wydajności kwantowej fotoluminescencji. Natomiast opracowana metoda nie pozwala na kontrolę koloru luminescencji, otrzymane hydrofilowe nanokryształy CdTe/CdS zawierające cienką warstwę otoczki to typowe nanokryształy o budowie rdzeń/otoczka typu I charakteryzujące się zieloną luminescencją (~550 nm).[**142**]

Następna opracowana strategia nanoszenia warstwy otoczki polegała na termicznym rozkładzie tiolu, co pozwoliło wyraźnie zwiększyć grubość warstwę otoczki. Dla nanokryształów CdTe o średnicy 1,6 nm opracowano metodę nakładania warstwy otoczki CdS poprzez termiczny rozkład (od 20 do 90 °C) kompleksu jonów kadmu z kwasem 3-merkaptopropionowym (MPA) wprowadzonym do wodnej dyspersji nanokryształów CdTe o wartości pH = 12,2. Dla nanokryształów CdTe stopniowe zwiększanie grubości otoczki CdS spowodowało przejście od układu rdzeń/otoczka typu I do nanokryształów rdzeń/otoczka typu II. Wyjściowe nanokryształy CdTe charakteryzowały się emisją przy długości fali 480 nm, natomiast po wprowadzeniu warstwy otoczki CdS zaobserwowano batochromowe przesunięcie piku emisji do 820 nm, przy największej grubości warstwy otoczki, co ważne przy wysokich wartościach QYPL na poziomie 70%.[147] Hydrofilowe nanokryształy CdTe/CdS można otrzymać również przy wykorzystaniu jednoetapowej reakcji, prowadząc reakcję w reaktorze ciśnieniowym w temperaturze 200 °C. W ten sposób, wychodząc z mieszaniny złożonej z CdCl₂, NaHTe, N-acetylo-L-cysteiny w wodzie, jako rozpuszczalniku, otrzymano nanokryształy CdTe/CdS charakteryzujące się fotoluminescencją w zakresie od 625 nm do 795 nm, przy wysokich wartościach QYPL w zakresie 54-60%.[148] Oprócz klasycznych układów reakcyjnych, polegających na prowadzeniu reakcji w wodzie w temperaturach do 100 °C lub reakcjach prowadzonych w reaktorach ciśnieniowych (autoklawach) przy temperaturach powyżej 100 °C, do otrzymywania hydrofilowych nanokryształów o budowie rdzeń/otoczka wykorzystuje się również reaktory mikrofalowe (MW). Wychodząc z wodnej (pH = 8,4) nanokryształów CdTe stabilizowanych dyspersji cząsteczkami kwasu 3-merkaptopropionowego (MPA), nakładano warstwę CdS, stosując mieszaninę CdCl₂, Na₂S i MPA przy wykorzystaniu reaktora mikrofalowego. Po nałożeniu warstwy otoczki dla
otrzymanych próbek nanokryształów zaobserwowano batochromowe przesunięcie piku emisji w zakresie od 535 nm do 623 nm, przy maksymalnej QYPL sięgającej około 75%.**[149]**

Opisane powyżej metody otrzymywania hydrofilowych nanokryształów rdzeń/otoczka ograniczały się do otrzymywania układów zawierających wspólny kation w rdzeniu i otoczce oraz wprowadzenia siarczków w roli otoczek. Wprowadzenie otoczki zawierającej inny kation uzyskano w wyniku wymiany kationów w nanokrystalicznym rdzeniu. Jednak istotnym ograniczeniem tego podejścia jest obecność takiego samego anionu w rdzeniu i otoczce. Warunkiem otrzymywania tego typu układów jest odpowiednie dobranie nieorganicznych półprzewodników, tak aby nieorganiczny półprzewodnik tworzący otoczkę charakteryzował się znacznie mniejszą rozpuszczalnością w wodzie w porównaniu do nieorganicznego półprzewodnika tworzącego rdzeń. Metodę opartą na wymianie kationów zastosowano do otrzymania nanokryształów CdTe/HgTe. Prowadząc wymianę jonów kadmu na jony rtęci otrzymano nanokryształy złożone z rdzenia CdTe z warstwą otoczki w postaci układu stopowego Cd_xHg_{1-x}Te, dla których zaobserwowano wyraźne batochromowe przesunięcie piku emisji.[150] Praktycznie identyczny promień jonów Cd²⁺ i Hg²⁺ sprzyja dopasowaniu struktur obu nieorganicznych półprzewodników i otrzymaniu nanokryształów stopowych Cd_xHg_{1-x}Te w jednym etapie, stosując mieszaninę zawierającą wszystkie niezbędne prekursory.[151] Wychodząc z wodnego roztworu CdCl₂ i HgCl₂ wobec kwasu 3-merkaptooctowego (TGA) jako ligandu, przy pH = 9.0, wprowadzając prekursor telluru NaHTe, otrzymano w jednym etapie nanokryształy stopowe Cd_xHg_{1-x}Te. Skład otrzymanych, hydrofilowych nanokryształów Cd_xHg_{1-x}Te kontrolowano, zmieniając stosunek molowy prekursora kadmu i rtęci. Otrzymane nanokryształy stopowe charakteryzowały się emisją w zakresie długości fali od 940 nm do 1135 nm, przy zakresie wartości QYPL = 19-45%.[152]

Oprócz metod otrzymywania hydrofilowych nanokryształów o budowie rdzeń/otoczka opartych na rozkładzie ligandów lub wymianie kationów, możliwe jest otrzymanie takich układów poprzez wprowadzenie prostych prekursorów do dyspersji nanokryształów rdzeni, umożliwiających wzrost warstwy otoczki na powierzchni. Tego typu metody opierają się na wykorzystaniu różnic w powinowactwie kationów tworzących rdzeń i otoczkę do ligandów znajdujących się w mieszaninie reakcyjnej. Kluczowe jest zapewnienie warunków sprzyjających związaniu kationów z powierzchnią nanokryształów rdzenia, jednocześnie eliminując możliwość zarodkowania odrębnej fazy otoczki. Możliwość zarodkowania odrębnej fazy otoczki ogranicza się poprzez zmniejszenie tempa dodawania prekursorów oraz poprzez obniżenie temperatury reakcji.**[102]**

Dla nanokryształów rdzeń/otoczka typu-II, takich jak CdTe/CdSe, opracowano szereg metod otrzymywania opierających się na zapewnieniu wzrostu otoczki CdSe na powierzchni nanokryształów CdTe. Wychodząc z wodnej dyspersji (pH = 9,5) nanokryształów CdTe stabilizowanych cząsteczkami kwasu 3-merkaptopropionowego (MPA) otrzymano nanokryształy CdTe/CdSe poprzez dodanie roztworu soli Cd-MPA i Na2SeSO3. Porównując widma emisyjne, zarejestrowane przed i po wprowadzeniu warstwy otoczki, zaobserwowano wyraźne batochromowe przesunięcie piku emisji wraz ze wzrostem grubości otoczki. Otrzymane wodne dyspersje nanokryształów CdTe/CdSe charakteryzowały QYPL w zakresie od 10% do 20%.[153] Hydrofilowe nanokryształy CdTe/CdSe otrzymano również, wychodząc z wodnej dyspersji (pH = 10,5) nanokryształów CdTe stabilizowanych przez cząsteczki kwasu 3-merkaptopropionowego (MPA) i mieszaniny Cd-MPA, Na₂SeO₃ i NaBH₄, prowadząc reakcje w reaktorze ciśnieniowym w temperaturze 150 °C. Opracowana metoda opierała się na epitaksjalnym wzroście otoczki CdSe na powierzchni nanokryształów CdTe przy wykorzystaniu metody layer-by-layer, gdzie jony kadmu wiążą się z powierzchnią, natomiast prekursor selenu Se²⁻ powstaje w reakcji SeO₃²⁻ i NaBH₄. Wyjściowe nanokryształy CdTe charakteryzowały się emisją przy długości fali 620 nm, natomiast po wprowadzeniu jednej monowarstwy CdSe i kolejnych, w sumie czterech monowarstw CdSe, zaobserwowano batochromowe przesunięcie piku emisji odpowiednio do 675 nm i 738 nm.[154] Optymalizując skład mieszaniny reakcyjnej, hydrofilowe nanokryształy CdTe/CdSe otrzymano stosując epitaksjalny wzrost warstwy otoczki, przy wykorzystaniu metody layer-by-layer w klasycznym układzie reakcyjnym w temperaturze do 100 °C. Wyjściowe nanokryształy CdTe stabilizowane przez cząsteczki L-cysteiny, otrzymano wychodząc z wodnego roztworu CdCl₂ i L-cysteiny o pH = 11, do którego wprowadzono wodny roztwór KHTe. Natomiast warstwy CdSe nanoszono, wprowadzając na przemian wodny roztwór prekursora kadmu wobec L-cysteiny i wodny roztwór KHSe (Rysunek 31).[155] Wyjściowe nanokryształy CdTe charakteryzowały się emisją przy 613 nm, natomiast po wprowadzeniu jednej monowarstwy CdSe i kolejnych, w sumie pięciu monowarstw CdSe, zaobserwowano batochromowe przesunięcie piku emisji odpowiednio do 655 nm i 743 nm. Dla otrzymanych nanokryształów CdTe/CdSe otrzymane wartości QYPL mieściły się w przedziale od 6% do 12%.[155]



Rysunek 31. Schematyczne przedstawienie otrzymywania hydrofilowych nanokryształów CdTe/CdSe za pomocą metody *layer-by-layer*.[155]

Dla półprzewodników CdSe ($E_g = 1,74 \text{ eV}$) i ZnSe ($E_g = 2,69 \text{ eV}$) opracowano szereg metod otrzymywania hydrofobowych nanokryształów rdzeń/otoczka CdSe/ZnSe oraz nanokryształów stopowych Zn_xCd_{1-x}Se.[48] Również w przypadku metod otrzymywania hydrofilowych nanokryształów, układy stopowe złożone z tych półprzewodników należą do popularnych koloidalnych nanomateriałów. Hydrofilowe nanokryształy Zn_xCd_{1-x}Se można otrzymać bezpośrednio w jednoetapowej reakcji lub w reakcji dwuetapowej, prowadząc wymianę jonów cynku na jony kadmu we wcześniej otrzymanych nanokryształach ZnSe. Stosując roztwory Zn(ClO₄)₂ i Cd(ClO₄)₂, do których wprowadzano prekursor selenu NaHSe, przetestowano szereg ligandów: kwas merkaptooctowy (TGA), kwas 3-merkaptopropionowy (MPA) i L-cysteine, prowadząc reakcje przy różnych wartościach pH. Optymalne okazało się zastosowanie L-cysteiny jako ligandu oraz prowadzenie reakcji przy pH = 6,0. Otrzymane próbki nanokryształów Zn_xCd_{1-x}Se o różnym składzie charakteryzowały się fotoluminescencją w zakresie od 430 nm do 505 nm, przy wartości QYPL w zakresie od 8,5% do 26,5%. [156] Do otrzymania hydrofilowych nanokryształów Zn_xCd_{1-x}Se można zastosować metodę polegającą na wymianie jonów cynku na jony kadmu. W opracowanej metodzie wyjściowe nanokryształy ZnSe otrzymano, wychodząc z mieszaniny $ZnCl_2$ i glutationu (GSH) przy pH = 11,5, do której wprowadzono prekursor selenu (NaHSe lub H₂Se). Wymianę jonów prowadzono, stosując wodny roztwór (pH = 11,5) chlorku kadmu wobec ligandu (GSH). Wyjściowe nanokryształy charakteryzowały się emisją przy 370 nm, natomiast po wymianie uzyskano próbki nanokryształów stopowych Zn_xCd_{1-x}Se o emisji w zakresie od 428 nm do 474 nm, przy QYPL sięgającej 50%.[157]

Niezależnie od typu ligandu pierwotnego (hydrofobowego lub hydrofilowego) w syntezie koloidalnych nanokryształów półprzewodnikowych na szczególną uwagę zasługują

metody pozwalające w jednym etapie otrzymać nanokryształy o budowie rdzeń/otoczka. Wynika to z trudności osiągnięcia tak zróżnicowanej reaktywności zastosowanych prekursorów w mieszaninie reakcyjnej. Dla hydrofilowych nanokryształów przykładem tego typu układu półprzewodników jest CdTe i ZnTe, dla którego opracowano jednoetapową metodę otrzymywania hydrofilowych nanokryształów CdTe/ZnTe.[158] Nanokryształy CdTe/ZnTe otrzymano, wychodząc z wodnego roztworu chloranów(VII) kadmu i cynku oraz L-cysteiny, wprowadzając prekursor telluru NaHTe, prowadząc reakcję w temperaturze 100 °C. W zastosowanym układzie reakcyjnym użyte prekursory charakteryzowały się różną reaktywnością. Wprowadzenie w tych warunkach prekursora telluru powodowało zarodkowanie nanokryształów CdTe, natomiast nie tworzyły się zarodki ZnTe, co potwierdzono, prowadząc reakcje dla mieszanin zawierających jedynie prekursor cynku. Dobierając stosunek zastosowanych prekursorów cynku i kadmu otrzymano próbki nanokryształów CdTe/ZnTe charakteryzujące się emisją w zakresie od 526 nm do 688 nm, przy wartości QYPL przekraczającej 50%.[158] Dla półprzewodników CdTe (Eg = 1,43 eV) i ZnTe $(E_g = 2,39 \text{ eV})$ otrzymano również hydrofilowe nanokryształy stopowe $Zn_xCd_{1-x}Te$. Do reakcji jako prekursory metali stosowano wodne roztwory ZnCl₂ i CdCl₂ w połączeniu z glutationem jako ligandem, jako prekursor telluru stosowano NaHTe generowany w reakcji NaBH4 z tellurem. Otrzymane nanokryształy stopowe Zn_xCd_{1-x}Te charakteryzowały się emisją w zakresie długości fal od 470 nm do 610 nm, przy zakresie wartości QYPL od 10% do 75%.[159] Wykorzystanie takiej samej mieszaniny prekursorów metali wobec telluru, generowanego w reakcji NaBH₄ i Na₂TeO₃, przy wykorzystaniu reaktora mikrofalowego pozwoliło otrzymać nanokryształy stopowe Zn_xCd_{1-x}Te, charakteryzujące się fotoluminescencją w przedziale od 500 nm do 610 nm, przy wartościach QYPL sięgających 90%.[160] W tabeli 2 przedstawiono zestawienie wybranych metod otrzymywania hydrofilowych i hydrofobowych nanokryształów o budowie rdzeń/otoczka i nanokryształów stopowych oraz zakresy ich emisji i wydajności kwantowych fotoluminescencji.

Tabela 2. Zestawienie metod otrzymywania hydrofobowych i hydrofilowych nanokryształów o budowie rdzeń/otoczka i układów stopowych, zakres emisji (PL), wartość wydajności kwantowej fotoluminescencji (*Q.Y.*)

Układ	Prekursory, ligandy, rozpuszczalnik	PL (nm)	Q.Y. (%)	Lit.				
Hydrofobowe								
CdSe/ZnS	1) Me ₂ Cd, Se/TOP, TOPO 2) CdSe/TOPO + Et ₂ Zn, S(TMS) ₂ /TOP	470-620	30-50	121				
	1) CdO, ODPA, TOA, Se/TOP 2) CdSe + Zn(OAc) ₂ , OA, TOA, oktanotiol	420	60	124				
CdSe/ZnSe	1) CdO, HDA, TOPO, Se/TOP 2) CdSe + Zn(OAc) ₂ , Se/TOP	525-625	60-85	66				
Cd _{1-x} Zn _x Se	Cd-stearynian, Zn-stearynian, Se/TOP, ODE, OLA	472-574	60-70	67				
CdSe/CdS	 Me₂Cd, Se/TBP, TOPO CdSe/TOPO + pirydyna CdSe/pirydyna + Me₂Cd, S(TMS)₂, TBP 	490-590	50	128				
	1) CdO, SA, ODE, ODA, TOPO, Se/TBP 2) (a) CdO, OA, ODE, (b) S/ODE	~620	20-40	129				
	Hydrofilowe							
CdTe/CdS	1) CdCl ₂ , TGA, pH = 11,2, NaHTe (Te+NaBH ₄) 2) CdTe/TGA, naświetlanie 20 dni	528-546	8 80	142				
	1) Cd(NO ₃) ₂ , MPA, pH = 12,2, NaHTe (Te+NaBH ₄) 2) CdTe/MPA, Cd-MPA, pH = 12,2, (20 do 90 °C)	480-820	70	147				
	1) CdCl ₂ , MPA, pH = 8,4, NaHTe (Te+NaBH ₄), MW 2) CdTe/MPA, CdCl ₂ , Na ₂ S, MPA, pH = 8,4, MW	535-623	30-75	149				
CdTe/CdSe	1) CdCl ₂ , MPA, pH = 10,5, cytrynian sodu, Na ₂ TeO ₃ , NaBH ₄ 2) CdTe, Cd-MPA, Na ₂ SeO ₃ , NaBH ₄ ,	620 675-738	44,2	154				
	1) CdCl ₂ , Cys, pH = 11, KHTe (Te+KBH ₄) 2) CdTe, Cd-Cys, pH = 11 KHSe (Se+KBH ₄)	613 655-743	6 1-12	155				
Cd _x Hg _{1-x} Te	CdCl ₂ , HgCl ₂ , MPA, pH = 9.0, NaHTe(Te+NaBH ₄)	940-1135	19-45	152				
Zn _x Cd _{1-x} Se	$Zn(ClO_4)_2$, $Cd(ClO_4)_2$, Cys , $pH = 6,0$, $NaHSe$ (Se+NaBH ₄)	430-505	8,5-26,5	156				
	1) ZnCl ₂ , GSH, pH = 11,5, (NaHSe lub H ₂ Se) 2) ZnSe + CdCl ₂ , GSH, pH = 11,5	350-474	20-50	157				
Zn _x Cd _{1-x} Te	ZnCl ₂ , CdCl ₂ , GSH, pH = 9,0, NaHTe (Te+NaBH ₄)	470-610	10-75	159				
	ZnCl ₂ , CdCl ₂ , GSH, Na ₂ TeO ₃ + NaBH ₄ , MW	500-610	58-90	160				

 $TOP - trioktylofosfina, TOPO - tlenek trioktylofosfiny, S(TMS)_2 - bis(trimetylosililo)siarka, ODPA - kwas oktadecylofosfoniowy, ODA - oktadecyloamina, HDA - heksadecyloamina, ODE - 1-oktadeken, OLA - oleiloamina, TOA - trioktyloamina, TGA - kwas merkaptooctowy, TBP - tributylofosfina, OA - kwas oleinowy, Cys - L-cysteina, GSH - glutation, MPA - kwas 3-merkaptopropionowy, MW - zastosowanie reaktora mikrofalowego, SA - kwas stearynowy.$

4.2. Metody otrzymywania koloidalnych nanokryształów fosforku indu

Duże zainteresowanie fosforkiem indu w chemii koloidalnych nanokryształów wynika przede wszystkim z poszukiwania alternatywnych półprzewodników dla koloidalnych nanomateriałów zawierających kadm. InP należy do półprzewodników charakteryzujących się jedną z najmniejszych przerw energetycznych $E_g = 1,35$ eV przy relatywnie dużej wartości promienia Bohra ekscytonu $r_B = 10$ nm.[**161**] Najczęściej otrzymuje się koloidalne nanokryształy InP o strukturze blendy cynkowej, na dyfraktogramach proszkowych obserwujemy trzy charakterystyczne refleksy: 111; 220 i 311 przy wartościach kąta 20: 31,8°; 45,4° i 56,4°.[**162**]

Prace dotyczące otrzymywania koloidalnych nanokryształów InP pojawiły się już na początku lat 90. XX wieku. W pierwszej opracowanej metodzie jako prekursor indu zastosowano prekursor otrzymany w reakcji InCl₃ i Na₂C₂O₄ w acetonitrylu, natomiast jako prekursor fosforu tris(trimetylosililo)fosfinę (P(TMS)₃). Stosując tlenek trioktylofosfiny (TOPO) jako rozpuszczalnik, prowadząc reakcje od 3 do 6 dni w temperaturze 270 °C otrzymano nanokryształy InP o średnicach nieprzekraczających 3 nm. W ramach przeprowadzonych badań nie przeprowadzono dokładnej analizy właściwości fotoluminescencyjnych.[162] Dokładną analizę właściwości fotoluminescencyjnych przeprowadzono dla nanokryształów InP otrzymanych w reakcji kompleksu In-TOPO i P(TMS)₃. Prowadząc reakcję w temperaturze 265 °C przez kilka dni otrzymano frakcję nanokryształów InP o średnicach od 2 nm do 5 nm, dla których przerwa energetyczna wynosiła odpowiednio od 2,4 eV do 1,7 eV. Koloidalne nanokryształy InP charakteryzowały się niewielką wartością QYPL, od 0,004% dla większych nanokryształów InP (4,4 nm) do 0,12% dla mniejszych nanostruktur InP (2,8 nm).[163] Problem związany z niską wartością wydajności kwantowej fotoluminescencji dla koloidalnych nanokryształów InP, postanowiono rozwiązać stosując dwie strategie. Po pierwsze przeprowadzono modyfikację powierzchni nanostruktury InP poprzez zastosowanie prostych odczynników. Po drugie, poprzez wprowadzenie warstwy nieorganicznego półprzewodnika i otrzymanie układów rdzeń/otoczka.

W ramach pierwszej strategii, dla nanokryształów InP o średnicach od 1,7 nm do 6,5 nm, zastosowanie kwasu fluorowodorowego pozwoliło zwiększyć QYPL do 20-40%, w zależności od rozmiaru nanokryształów.[**164**] W ramach kontynuacji tych prac przeprowadzono dokładne badania powierzchni nanokryształów w celu wyjaśnienia mechanizmu prowadzącego do tak radykalnej zmiany właściwości optycznych nanokryształów

InP.[165] Badaniom poddano trzy próbki: (1) wyjściowe nanokryształy InP stabilizowane ligandami pierwotnymi: TOPO i TOP, (2) nanokryształy InP po wymianie ligandów pierwotnych na pirydynę oraz (3) nanokryształy InP poddane działaniu kwasu fluorowodorowego. Pierwsza i druga próbka charakteryzowała się niską wartością $QYPL = \sim 0.05\%$, natomiast dla trzeciej próbki zaobserwowano wysoką wartość QYPL = 40%. Dla pierwszej próbki dekonwolucja widma wysokiej rozdzielczości XPS w obszarze P2p pozwoliła na identyfikację atomów fosforu pochodzących od ligandu pierwotnego, koordynującego atomy indu oraz atomy fosforu na wyższych stopniach utlenienia P-O, występujące na powierzchni ale niepochodzące od ligandu TOPO. Przeprowadzona analiza została zweryfikowana na etapie analizy drugiej próbki, gdzie zastosowanie pirydyny spowodowało usunięcie ligandów pierwotnych. Dla trzeciej próbki w analizowanym obszarze widma XPS P2p, na podstawie przeprowadzonej dekonwolucji, zidentyfikowano atomy fosforu związane z atomami fluoru. Związanie atomów fluoru z powierzchnią nanokryształów InP potwierdzono również poprzez analizę obszaru F1s widma XPS. Na widmie zaobserwowano dwa sygnały występujące przy ~687,5 eV i ~684,5 eV, które odpowiadają utworzeniu wiązań odpowiednio P-F i In-F. Na podstawie uzyskanych wyników zaproponowano mechanizm prowadzący do zwiększenia wydajności kwantowej fotoluminescencji. Zastosowanie kwasu fluorowodorowego istotnie wpływa na skład powierzchni nanokryształów InP, usunięciu ulegają atomy fosforu zawierające wolne pary elektronowe, które nie tworzą wiązań z ligandami pierwotnymi. Tego typu defekty generują stany energetyczne leżące powyżej pasma walencyjnego, zdolne do pułapkowania dziur tworzonych ekscytonów, co prowadzi do procesów zmniejszających wydajność kwantową fotoluminescencji. W wyniku trawienia, powierzchnia nanokryształów wzbogacona w stany anionowe (atomy fosforu zawierające wolne pary elektronowe) przekształca się w powierzchnię wzbogaconą w stany kationowe (In³⁺) odpowiedzialne za zapewnienie promienistej rekombinacji ekscytonów i zwiększenie wydajności kwantowej fotoluminescencji (Rysunek 32).[165]



Rysunek 32. Schematyczne przedstawienie mechanizmu prowadzącego do wygaszenia oraz mechanizmu prowadzącego do zwiększenia wydajności kwantowej fotoluminescencji (w wyniku dodania kwasu fluorowodorowego) dla koloidalnych nanokryształów InP.**[165]**

Druga, rozwijana strategia zwiększenia wydajności kwantowej fotoluminescencji polegała na otrzymaniu koloidalnych nanokryształów o budowie rdzeń/otoczka. Już w 2001 roku pojawiła się pierwsza praca dotycząca otrzymywania koloidalnych nanokryształów o budowie rdzeń/otoczka typu I, przy wykorzystaniu ZnS jako nieorganicznego półprzewodnika tworzącego otoczkę.[**166**] W opracowanej metodzie, wyjściowe nanokryształy InP otrzymano w reakcji InCl₃ z P(TMS)₃ w TOP jako rozpuszczalniku. Wydzielone z mieszaniny reakcyjnej nanokryształy InP dyspergowano w TOP, do którego wprowadzono Et₂Zn i S(TMS)₂. Dla otrzymanych nanokryształów InP/ZnS, prowadząc reakcję w temperaturze pokojowej, wraz ze wzrostem grubości tworzącej się otoczki, po trzech dniach prowadzenia reakcji obserwowano wzrost wartości QYPL do 15% a po trzech tygodniach do poziomu 23%.[**166**]

Od momentu opublikowania pierwszych prac dotyczących otrzymywania koloidalnych nanokryształów InP pojawiło się wiele artykułów dotyczących optymalizacji warunków prowadzenia reakcji. Ze względu na niską wartość QYPL, nie przekraczającą 1% dla otrzymywanych koloidalnych nanokryształów InP, w wielu tego typu przypadkach badania łączy się z opracowaniem metod otrzymywania układów rdzeń/otoczka, dla których obserwujemy wyraźny wzrost QYPL. Na **rysunku 33** schematycznie przedstawiono rozwój metod otrzymywania koloidalnych nanokryształów InP, jaki nastąpił w ramach badań prowadzonych w latach 1994-2015.[**167**] Natomiast w **tabeli 3** przedstawiono zestawienie metod otrzymywania koloidalnych nanokryształów o budowie InP/otoczka oraz danych dotyczących ich zakresu emisji i wartości wydajności kwantowych fotoluminescencji.



Rysunek 33. Schematyczne przedstawienie optymalizacji warunków otrzymywania koloidalnych nanokryształów InP, w ramach badań prowadzonych w latach 1994-2015.[167]

wydajność kwantowa fotoluminescencji (Q.Y.)) bazujących na fosforku indu.								
Układ	Rdzeń (InP)	Otoczka	PL [nm]	<i>Q.Y.</i> [%]	Ref.			
InP/ZnS	InCl ₃ , P(TMS) ₃ , TOP	Et ₂ Zn, S(TMS) ₂ , TOP	~620	23	166			
InP/ZnS	In(OAc)3, MA, ODE, P(TMS)3/oktyloamina	Stearynian cynku/ODE, S/ODE	450-750	40	170			
InP/ZnS	InCl ₃ , P(TMS) ₃ , SA, HDA, (C ₁₀ H ₁₉ COO) ₂ Zn, ODE	Dietyloditiokarbaminian cynku, ODE	480-735	60	171			
InP/ZnS	In(OAc) ₃ , PA, P(TMS) ₃ , ODE	Zn(OAc) ₂ , DDT	520-600	38	175			
InP/ZnS	In(MA) ₃ , P(TMS) ₃ , stearynian cynku, ODE	1. DDT lub S, 2. Dietyloditiokarbaminian cynku, ODE	425-675	60	176			
InP-ZnS	In(MA)x, stearynian cynku, P(TMS) ₃ , DDT, ODE		537, 566	68	177			
InP/ZnS	In(OAc) ₃ , MA, ODE, PH ₃ (Ca ₃ P ₂ +HCl)	Stearynian cynku/ODE (EtOCS ₂) ₂ Zn /ODE	570-720	22	179			
InP/ZnS	In(OAc) ₃ , MA, ODE, PH ₃ (Zn ₃ P ₂ +HCl)	Stearynian cynku/ODE, DDT-ODE	540-660	60	180			
InP/ZnS	$InX_3 X = Cl, Br, I, ZnCl_2, OLA,$	S/TOP, stearynian cynku/ODE	510-630	60	186			

Tabela 3. Zestawienie metod otrzymywania nanokryształów o budowie rdzeń/otoczka (zakres emisji (PL),

P(TMS)₃ - tris(trimetylosililo)fosfina, PA - kwas palmitynowy, S(TMS)₂ -bis(trimetylosililo)siarka, TOP - trioktylofosfina, MA - kwas mirystynowy, HDA - heksadecyloamina, MA - kwas mirystynowy, SA - kwas stearynowy, DDT - 1-dodekanotiol, ODE - 1-oktadeken, OLA - oleiloamina.

Se/TOP, stearynian

cynku/ODE

530-630

50

186

tris(dietyloamino)fosfina $InX_3 X = Cl, Br, I, ZnCl_2, OLA,$

tris(dietyloamino)fosfina

InP/ZnSe

Istotnym postępem w rozwoju metod otrzymywania koloidalnych nanokryształów InP było zastąpienie koordynującego rozpuszczalnika TOPO. niekoordynującym rozpuszczalnikiem ODE.[168] Zastosowanie ODE, prowadząc reakcję w tych samych warunkach (~300 °C), pozwoliło zredukować czas reakcji do 3-4 godzin. Długi czas reakcji (3-6 dni) we wcześniej opracowanych metod otrzymywania wynikał z silnej koordynacji jonów indu przez cząsteczki TOPO, co powodowało małą stabilność zarodków nanokryształów InP i hamowało ich wzrost. Stosując ODE jako rozpuszczalnik, wychodząc z mieszaniny prekursorów: In(OAc)₃ i P(TMS)₃, przetestowano jako ligandy szereg długołańcuchowych kwasów karboksylowych, takich jak: kwas laurynowy (C11H23COOH) (LA), kwas mirystynowy (C13H27COOH) (MA), kwas palmitynowy (C15H31COOH) (PA) i kwas stearynowy (C₁₇H₃₅COOH) (SA). Wychodząc z mieszanin reakcyjnych wobec MA lub PA, przy zastosowaniu stosunku molowego In/kwas = 1/3, otrzymano nanokryształy InP o budowie sferycznej, o średnicach ~3 nm. Wydajność kwantowa fotoluminescencji dla otrzymanych próbek nie przekraczała kilku procent.[168] W 2005 roku zaproponowano alternatywne rozwiązanie polegające na zastosowaniu w tych samych warunkach wcześniej otrzymanej i wydzielonej soli indu z wyższymi kwasami karboksylowymi.[169] Sole indu, takie jak In(MA)₃, In(LA)₃ i In(SA)₃ otrzymano w reakcji Et₃In odpowiednio z MA, LA oraz SA, stosując benzen jako rozpuszczalnik. W wyniku reakcji otrzymano koloidalne nanokryształy InP o średnicach ~3 nm, charakteryzujące się wartością QYPL w przedziale od 0,5 do 2,0%. Natomiast po dodaniu kwasu fluorowodorowego wartość QYPL zwiększyła się do 18%.[169]

Dopiero po upływie około 6 lat od opracowania pierwszej metody syntezy InP/ZnS ukazała się praca dotycząca otrzymywania koloidalnych nanokryształów tego układu, pozwalająca na uzyskanie QYPL na poziomie 40%, przy wykorzystaniu relatywnie prostego układu reakcyjnego. Do otrzymania nanokryształów InP wykorzystano mieszaninę In(OAc)₃ i MA w ODE jako rozpuszczalniku, do której wstrzykiwano roztwór P(TMS)₃ w *n*-oktyloaminie. Nie wydzielając otrzymanych nanokryształów InP z mieszaniny reakcyjnej, warstwę ZnS nakładano wstrzykując na przemian roztwór stearynianu cynku w ODE i roztwór siarki roztworzonej w ODE. W zależności od rozmiaru wyjściowych nanokryształów InP otrzymane nanokryształy InP/ZnS charakteryzowały się emisją w zakresie od 450 nm do 750 nm.[**170**]

Rozdzielenie etapu otrzymywania nanokryształów rdzenia i etapu nanoszenia powłoki to klasyczne podejście często stosowane w syntezie nanokryształów o budowie rdzeń/otoczka. W przypadku otrzymywania nanokryształów InP/ZnS pojawiły się nowe rozwiązania polegające na wprowadzeniu prekursora cynku już na etapie otrzymywania nanokryształów

InP. Wychodząc z typowych prekursorów: InCl₃ i P(TMS)₃ oraz ODE jako rozpuszczalnika wobec mieszaniny kwasu stearynowego, heksadecyloaminy i prekursora cynku w postaci soli kwasu 10-undekenowego otrzymano nanokryształy InP, charakteryzujące się wysoką wartością QYPL na poziomie 30%.[171] Autorzy pracy przedstawili dokładną analizę właściwości fotoluminescencyjnych otrzymanych nanokryształów InP. Zastosowanie nadmiaru prekursora indu (InCl₃ + kwas karboksylowy) w porównaniu do prekursora fosforu, w niekoordynującym rozpuszczalniku, zapewnia szybkie zarodkowanie i otrzymanie stabilnych nanostruktur wzbogaconych w ind. Obecność tego typu defektów powoduje wyraźne poszerzenie widma emisyjnego i pojawienie się dodatkowego piku o małej intensywności, batochromowo przesuniętego w porównaniu do głównego piku. Tego typu defekty można usunąć na etapie syntezy nanokryształów InP, wprowadzając do mieszaniny prekursor cynku. W wyniku osadzania się jonów cynku na powierzchni obserwujemy wyraźny wzrost wydajności kwantowej fotoluminescencji. W warunkach względnie niskich temperatur, zastosowanie do tego celu soli cynku (np. kwasów karboksylowych) eliminuje powstawanie fazy Zn₃P₂. Do zarodkowania fazy Zn₃P₂ konieczne jest zastosowanie silnie reaktywnego prekursora cynku, wyższych temperatur i dłuższych czasów reakcji.[172-174] Dla otrzymanych koloidalnych nanokryształów InP, zawierających na powierzchni jony cynku, wprowadzono warstwę otoczki ZnS przy wykorzystaniu tylko jednego prekursora dietyloditiokarbaminianu cynku [(Et)₂NC(=S)S]₂Zn, soli będącej połączeniem prekursora cynku i siarki. Dla otrzymanych nanokryształów wartość QYPL mieściła się w zakresie od 30% do 60%.[171]

Dodanie prekursora cynku (octan cynku lub palmitynian cynku) do dyspersji nanokryształów InP w niepolarnym rozpuszczalniku prowadzi do związania jonów cynku z powierzchnią nanokryształów InP. Otrzymane nanokryształy InP-Zn²⁺ charakteryzują się wyraźną fotoluminescencją i stabilnością pozwalającą na ich wydzielenie i prowadzenie procesu wymiany ligandów.[**175**] Badania dotyczące wpływu dodatku jonów cynku zostały wykorzystane do opracowania trzyetapowej metody otrzymywania koloidalnych nanokryształów InP/ZnS o różnej grubości warstwy otoczki. W pierwszym etapie, wykorzystując stearynian cynku wprowadzono jony cynku. W drugim etapie dodano prekursor siarki (1-dodakanotiol, DDT), otrzymując nanokryształy InP/ZnS. W trzecim etapie dodatkową warstwę ZnS wprowadzono poprzez zastosowanie dietyloditiokarbaminianu cynku. Dla otrzymanych koloidalnych nanokryształów InP/ZnS, wartość QYPL wynosiła 60%.[**176**]

Całkowicie odmienne podejście do syntezy nanokryształów InP/ZnS polegało na opracowaniu jednoetapowej metody, przy wykorzystaniu mieszaniny wszystkich prekursorów. Do reakcji wykorzystano mieszaninę złożoną z mirystynianu indu, stearynianu cynku, P(TMS)₃

i DDT, stosując ODE jako rozpuszczalnik. W wyniku ogrzewania mieszaniny w temperaturze 300 °C otrzymano koloidalne nanokryształy charakteryzujące się QYPL w zakresie od 50% do 70%.[177] Przeprowadzona analiza otrzymanych nanokryształów, przy wykorzystaniu spektroskopii XPS, wykazała obecność rdzenia w postaci układu stopowego InPZnS i cienkiej warstwy otoczki ZnS.[178]

Do dnia dzisiejszego, P(TMS)₃ to najczęściej stosowany prekursor fosforu w reakcji otrzymywania nanokryształów InP i InP/ZnS. To drogi, piroforyczny związek, wymagający zapewnienia warunkach beztlenowych. Dlatego cały czas poszukuje się alternatywnych prekursorów fosforu pozwalających na otrzymanie koloidalnych nanokryształów InP (Rysunek 33). W ramach tego kierunku badań, P(TMS)₃ zastąpiono generowanym in situ fosforowodorem (PH₃). Do mieszaniny octanu indu i kwasu mirystynowego (MA) w ODE (jako rozpuszczalniku) wprowadzano PH₃ generowany w oddzielnej kolbie w reakcji Ca₃P₂ z kwasem solnym.[179] Zaproponowana metoda pozwoliła na kontrolę rozmiaru otrzymanych nanokryształów InP poprzez zmianę stężenia ligandu. Ze wzrostem stężenia ligandu (MA) obserwowano zmniejszenie rozmiaru nanokryształów, co pozwoliło otrzymać nanokryształy InP o średnicach od 3,0 nm do 6,4 nm. Nanokryształy InP charakteryzowały się niską wartością QYPL, nieprzekraczającą 0,1%. Natomiast po wprowadzeniu warstwy otoczki, przy wykorzystaniu stearynianu cynku i etyloksantogenianu cynku, otrzymane nanokryształy InP/ZnS charakteryzowały się QYPL na poziomie nie większym niż 22%.[179] W ramach modyfikacji powyższej metody do generowania fosforowodoru wykorzystano stabilny na powietrzu Zn₃P₂. Dla tak otrzymanych nanokryształów InP, w wyniku wstrzykiwania roztworu stearynianu cynku i DDT uzyskano nanokryształy InP/ZnS charakteryzujące się QYPL w zakresie od 30% do 60%.[180]

Używanie gazowego i wysoce trującego fosforowodoru wymusza konieczność prowadzenia reakcji w warunkach zapewniających pełną kontrolę na każdym z etapów jego otrzymywania, związanych z: generowaniem, przepływem i neutralizacją PH₃. W tym kontekście zastosowanie długołańcuchowych fosfin (na przykład TOP) jako prekursorów fosforu wydaje się szczególnie interesujące. W pierwszych pracach dotyczących wykorzystania TOP udowodniono, że w wyniku reakcji nanokryształów żelaza z TOP powstają nanokryształy FeP. Po przyłączeniu cząsteczek TOP do powierzchni nanokryształów żelaza w wysokiej temperaturze 340-360 °C, następuje rozpad wiązań -P-C- i dyfuzja fosforu w nanostrukturze, prowadząca do otrzymania nanokryształów FeP.[**181**] Podobne wyniki uzyskano również dla innych metali otrzymując odpowiednie fosforki.[**182**] Bazując na tych doświadczeniach, nanokryształy InP otrzymano wstrzykując roztwór Me₃In w ODE do mieszaniny TOP i TOPO.

Otrzymane w ten sposób nanokryształy InP charakteryzowały się kształtem w postaci igieł o długości do 700 nm, przy średnicach do 100 nm.[**183**] W kolejnym etapie, zamiast niestabilnego prekursora indu przetestowano halogenki indu, natomiast do generowania prekursora fosforu wykorzystano połączenie fosfiny i reduktora (*n*-butylolit).[**184**] Nanokryształy InP otrzymano, wstrzykując roztwór *n*-butylolitu w ODE do mieszaniny halogenku indu (InX₃, X = F, Cl, Br, I) w TOP i TOPO. W układzie reakcyjnym InF₃ i InCl₃ charakteryzowały się mniejszą reaktywnością. Otrzymano sferyczne nanokryształy InP o średnicach odpowiednio $8,2 \pm 2,7$ nm i $9,2 \pm 3,8$ nm. Dla InBr₃ i InI₃ znacznie większa reaktywność doprowadziła do powstania mieszanin nanokryształów, odpowiednio o większym rozkładzie rozmiarów i o podłużnym kształcie, podobnych do tych jakie otrzymano przy zastosowaniu Me₃In.[**183**] Dla nanokryształów InP o średnicach 9,2 ± 3,8 nm w wyniku zastosowania kwasu fluorowodorowego wartość QYPL wzrosła do poziomu 10%.[**184**]

Największy postęp w tych badaniach dotyczył wykorzystania w syntezie koloidalnych nanokryształów InP stabilnych na powietrzu ciekłych prekursorów fosforu, takich jak tris(dimetyloamino)fosfina i tris(dietyloamino)fosfina.[185,186] W opracowanej metodzie do mieszaniny halogenku indu (In X_3 , X = Cl, Br, I) i chlorku cynku w OLA, typowym koordynującym rozpuszczalniku, wstrzykiwano prekursor fosforu. Obecność chlorku cynku do mieszaniny reakcyjnej zapewnia uzyskanie monodyspersyjności rozmiarów otrzymanych nanokryształów InP. W wyniku przeprowadzonej analizy nie stwierdzono powstawania fazy Zn₃P₂ i fazy stopowej In(Zn)P. W zależności od zastosowanego halogenku otrzymano nanokryształy InP o średnicach: 3,2 nm (InCl₃); 3,0 nm (InBr₃) i 2,8 nm (InI₃). Wpływ zastosowanego halogenku na rozmiar nanokryształów wynikał z możliwości tworzenia trwałego połączenia pomiędzy prekursorem indu i twardą zasadą (OLA), stosowaną w reakcji jako rozpuszczalnik. Utworzenie takiego połączenia istotnie wpływało na rozpuszczalność i reaktywność prekursora. Dla otrzymanych nanokryształów InP, zastosowanie metody polegającej na wstrzykiwaniu roztworu stearynianu cynku i S/TOP pozwoliło uzyskać nanokryształy InP/ZnS o średnicach ~6 nm, dla których QYPL wynosiła 60%. Ponadto wychodząc z nanokryształów InP, w wyniku wstrzykiwania stearynianu cynku i Se/TOP, otrzymano nanokryształy InP/ZnSe, dla których QYPL wynosiła 50%.[186]

Istotny wzrost wydajności kwantowej fotoluminescencji dla nanokryształów InP/ZnS uzyskano poprzez wprowadzenie dodatkowej warstwy GaP ($E_g = 2,27 \text{ eV}$) pomiędzy warstwy InP i ZnS, redukując w ten sposób różnice w dopasowaniu struktur tych półprzewodników.[**187**] Wyjściowe nanokryształy InP otrzymano wstrzykując P(TMS)₃ do mieszaniny In(OAc)₃, Zn(OAc)₂ i PA, stosując ODE jako rozpuszczalnik. Warstwę GaP

nałożono, wstrzykując do otrzymanych nanokryształów InP mieszaninę GaCl₃ i OA w ODE. Natomiast pokrycie warstwą ZnS uzyskano poprzez dodanie octanu cynku i DDT. Analizie poddano wszystkie otrzymane próbki: InP, In/GaP i InP/GaP/ZnS. Dla wszystkich próbek zarejestrowane dyfraktogramy proszkowe potwierdziły otrzymanie struktury blendy cynkowej. Natomiast analiza zdjęć HR-TEM potwierdziła obecność jednolitej struktury (blendy cynkowej) dla całego układu, co świadczy o epitaksjalnym wzroście warstwy otoczki wynikającej z podobieństw sieci krystalicznej półprzewodników: InP (5,86 Å), GaP (5,45 Å) i ZnS (5,40 Å). Maksymalna wartość QYPL odnotowana dla nanokryształów InP wynosiła 35%, natomiast dla nanokryształów InP/GaP/ZnS 85%.[**187**]

4.3. Metody otrzymywania koloidalnych nanokryształów trójskładnikowych półprzewodników o budowie rdzeń/otoczka oraz układów stopowych

Konieczność wyeliminowania licznych zagrożeń związanych z obecnością toksycznych pierwiastków oraz związane z tym wysokie wymagania stawiane nowym materiałom doprowadziły do rozwoju metod otrzymywania nanokryształów trójskładnikowych półprzewodników niezawierających kadmu i ołowiu. [167,188-190] Podobnie jak w przypadku dwuskładnikowych półprzewodników, kierując się możliwością wykorzystania efektu uwięzienia kwantowego do projektowania przerwy energetycznej z licznej grupy trójskładnikowych i czteroskładnikowych półprzewodników do badań wybrano przede wszystkim półprzewodniki o małej przerwie energetycznej, takie jak: AgInS₂ ($E_g = 1,87 \text{ eV}$), AgInSe₂ ($E_g = 1,19 \text{ eV}$), CuInS₂ ($E_g = 1,53 \text{ eV}$), CuInSe₂ ($E_g = 1,05 \text{ eV}$), CuFeS₂ ($E_g = 0,6 \text{ eV}$), CuFeSe₂ ($E_g = 0.16 \text{ eV}$), Cu₂ZnSnS₄ ($E_g = 1.50 \text{ eV}$) oraz Cu₂ZnSnSe₄ ($E_g = 1.02 \text{ eV}$). Grupe ta dodatkowo można podzielić ze względu na obecność w ich strukturze indu. Od roku 1990 produkcja tego pierwiastka wzrosła od około 100 ton/rok do 700 ton/rok w 2014 roku, przy wzroście ceny do poziomu 900\$ za 1kg indu (99,995%) w 2013 roku.[191,192] Taki wzrost popytu i ceny indu o wysokim stopniu czystości, do zastosowań w elektronice, przyczynił się do rozwoju badań w zakresie otrzymywania koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników niezawierających indu. W chemii koloidalnych nanokryształów nieorganiczne półprzewodniki zawierające ind, takie jak: InP, AgInS₂ i CuInS₂ zajmują istotne miejsce, przede wszystkim ze względu na właściwości fotoluminescencyjne porównywalne z koloidalnymi nanokryształami chalkogenków kadmu. Pomimo licznych badań w tym zakresie, do dnia dzisiejszego nie opracowano metod otrzymywania koloidalnych nanomateriałów charakteryzujących się szerokim zakresem emisji i wysoką wydajnością kwantową fotoluminescencji, bazując na nieorganicznym półprzewodniku lub układzie półprzewodników, który w swoim składzie oprócz toksycznych pierwiastków nie zawierałby również indu. Badania prowadzone w zakresie poszukiwania alternatywnych nanomateriałów fotoluminescencyjnych przyniosły natomiast nanomateriały o właściwościach nie rozpatrywanych wcześniej dla koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników.[193]

Koloidalne nanokryształy trójskładnikowych półprzewodników wyraźnie różnią się od nanokryształów nieorganicznych dwuskładnikowych półprzewodników, dla których właściwości półprzewodnikowe przede wszystkim zależą od kształtu i rozmiaru nanokryształów. W przypadku nanokryształów trójskładnikowych półprzewodników na właściwości półprzewodnikowe istotnie wpływają cztery parametry: skład, struktura, kształt i rozmiar nanokryształów. Pomiędzy tymi parametrami występują ścisłe powiązania. Skład powiązany jest ze strukturą. Natomiast struktura decyduje o możliwości różnicowania kształtu i rozmiaru nanokryształów.

Rozpatrując liczbę opublikowanych prac w zakresie otrzymywania koloidalnych nanokryształów oraz ich modyfikacji prowadzących do luminescencyjnych koloidalnych nanomateriałów, CuInS₂ można zakwalifikować do modelowych nieorganicznych trójskładnikowych półprzewodników typu I-III-VI. Dla CuInS₂ oprócz termodynamicznie stabilnej struktury chalkopirytu ($E_g = 1,53$ eV) możliwe jest otrzymanie koloidalnych nanokryształów o strukturze blendy cynkowej ($E_g = 1,30 \text{ eV}$) i wurcytu ($E_g = 1,07 \text{ eV}$) (Rysunek 3), w każdym przypadku o różnej przerwie energetycznej.[35,36] Komórka elementarna chalkopirytu jest dwa razy większa od komórki elementarnej blendy cynkowej. Wynika to z dwóch rodzajów kationów ułożonych naprzemianlegle, co obniża symetrię struktury w porównaniu do statystycznego ułożenia tych samych kationów w przypadku symetrycznej struktury blendy cynkowej. Dla obu struktur na zarejestrowanych dyfraktogramach proszkowych obserwujemy taki sam układ głównych refleksów. Strukturę chalkopirytu można potwierdzić na podstawie typowych dla struktury chalkopirytu zniekształceń, obliczonych dla parametrów komórki elementarnej c/2a ~1,004 lub na podstawie identyfikacji dodatkowych refleksów (101), (103) i (211) o małej intensywności. Praktycznie, bazując na zarejestrowanych dyfraktogramach, taka identyfikacja możliwa jest dla próbek nanokryształów o relatywnie dużych rozmiarach. Dla próbek nanokryształów wraz ze zmniejszeniem rozmiaru obserwujemy typowe poszerzenie refleksów, co istotnie utrudnia identyfikację. Dlatego wielu autorów nie dokonuje szczegółowego przypisania struktury i wyróżnia tylko dwie: chalkopirytu i wurcytu. Warto zaznaczyć, że dla nanokryształów CuInS₂ zaobserwowano politypizm, polegający na występowaniu fazy chalkopirytu i wurcytu w obrębie jednej nanostruktury. Dla takiej nanostruktury, na zarejestrowanym dyfraktogramie obserwujemy zaburzony stosunek intensywności refleksów (100), (002) i (101), charakterystycznych dla fazy wurcytu, wynikający z nałożenia refleksu (002) z intensywnym refleksem (112) fazy chalkopirytu.[**194**] *Na potrzeby niniejszego wstępu postanowiłam rozróżnić tylko dwie struktury nanokryształów CuInS*₂: chalkopirytu i wurcytu. Natomiast dla prac, w których autorzy przypisują nanomateriałowi strukturę blendy cynkowej, bazując jedynie na dostępnych danych eksperymentalnych i nie chcąc dodatkowo interpretować przedstawionych wyników, zastosowałam opis "chalkopiryt (blenda cynkowa)".

Rozpatrując podstawowe właściwości półprzewodnikowe dla trójskładnikowych półprzewodników, takich układów jak CuInS₂, należy wyraźnie rozgraniczyć koloidalne stechiometryczne nanokryształy, dla których stosunek molowy Cu:In:S = 1:1:2 od nanokryształów niestechiometrycznych, dla których Cu:In:S \neq 1:1:2. Skład nanostruktury istotnie wpływa na wartość przerwy energetycznej i właściwości fotoluminescencyjne. Dla koloidalnych stechiometrycznych nanostruktur CuInS₂, podobnie jak w przypadku InP, ze względu na obecność defektów powierzchniowych wartość QYPL nie przekracza ~1%.[167] Jednak w przypadku trójskładnikowych półprzewodników, takich jak CuInS₂ i AgInS₂, poprzez zmianę składu koloidalnych nanokryształów można generować defekty sieci krystalicznej, prowadzące do zwiększenia wydajności kwantowej fotoluminescencji. W celu maksymalnego zwiększenia wydajności kwantowej fotoluminescencji strategię związaną z otrzymywaniem koloidalnych niestechiometrycznych nanokryształów łączy się z wprowadzeniem drugiego nieorganicznego półprzewodnika i otrzymywaniem nanokryształów rdzeń/otoczka lub stopowych.

W przypadku koloidalnych nanokryształów dwuskładnikowych półprzewodników, takich jak CdSe, dla tworzących się ekscytonów występuje prosty mechanizm promienistej rekombinacji ($1S_{(e)} \rightarrow 1S_{3/2(h)}$) pomiędzy poziomami znajdującymi w bliskim sąsiedztwie krawędzi pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego. W wyniku generowania defektów strukturalnych istotnie wpływamy na mechanizm promienistej rekombinacji, w tym przypadku rozpatrujemy mechanizm donorowo-akceptorowy promienistej rekombinacji. Zmiana składu nanostruktury trójskładnikowych półprzewodników prowadzi do generowania stanów donorowych i akceptorowych. Dla koloidalnych nanokryształów CuInS₂ korzystna jest obecność *stanów donorowych*, wakancji siarki (V_S) i defektów sieci wynikających z zastąpienia jonów miedzi, jonami indu (In_{Cu}) oraz obecność *stanów akceptorowych*, wakancji miedzi (V_{Cu}). W praktyce laboratoryjnej uzyskanie tego typu nanostruktur sprowadza się do otrzymania koloidalnych nanokryształów o zmniejszonej zawartości miedzi przy stosunku molowym In/Cu >1. Rozpatrując niestechiometryczny makrokryształ Cu-In-S o strukturze chalkopirytu i przerwie energetycznej 1,5 eV, stany donorowe V_s i In_{Cu} znajdują się odpowiednio 35 meV i 145 meV poniżej pasma przewodzenia, natomiast stan akceptorowy V_{Cu} znajduje się powyżej pasma walencyjnego.[195,196] Zmniejszenie rozmiaru nanokryształu do poziomu ~2 nm, czyli poniżej poziomu odpowiadającemu promieniowi Bohra ekscytonu ($r_{\rm B} = 4,1$ nm), powoduje zwiększenie przerwy energetycznej do 2,5 eV, różnie wpływając na położenie pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa. Rozpatrując poziomy energetyczne 1S_(e) i 1S_(h) jako funkcje odpowiednio $1/m_e^*$ i $1/m_h^*$ (gdzie m_e^* i m_h^* są efektywną masą elektronu i dziury), ze względu na znacznie mniejszą m_e^* (0,16) w porównaniu do m_h^* (1,3)[197,198] następuje większe podwyższenie pasma 1S_(e) względem pasma przewodzenia niż obniżenie poziomu 1S_(h) względem pasma walencyjnego. Zwiększenie przerwy energetycznej wpływa również na położenie stanów donorowych i akceptorowych. Wyraźnej zmianie położenia ulegają przede wszystkim tzw. płytsze pułapki, poziomy energetyczne odpowiadające stanom donorowym Vs i stanom akceptorowym V_{Cu}, leżące najbliżej pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego. Zgodnie z donorowo-akceptorowym mechanizmem promienistej rekombinacji, dla niestechiometrycznego nanokryształu Cu-In-S elektrony i dziury tworzących się ekscytonów pułapkowane są przez odpowiednio wakancje siarki i wakancje miedzi, promienista rekombinacja zachodzi pomiędzy tymi stanami. W wyniku wprowadzenia warstwy otoczki ZnS usunięciu ulegają wakancje siarki (V_S) i rekombinacja następuje pomiędzy poziomem 1S_(e) i poziomem V_{Cu}. Prowadzi to do hipsochromowego przesunięcia piku emisji, porównując niestechiometryczne nanokryształy Cu-In-S i Cu-In-S/ZnS o takim składzie rdzenia (Rysunek 34).[199] Taki mechanizm potwierdzaja wyniki badań eksperymentalnych przeprowadzone dla koloidalnych nanokryształów Cu-In-S i Cu-In-S/Zn o takim samym stosunku molowym In/Cu ~ 1,7, dla których obserwujemy pik emisji odpowiednio przy 647 nm (1,92 eV) i 565 nm (2,19 eV), przy wzroście QYPL od 5 % do 50%.[199] Możliwy jest również alternatywny donorowoakceptorowy mechanizm promienistej rekombinacji przy udziale tzw. głębszych defektów (In_{Cu}). Jednak w tym przypadku należałoby się spodziewać znacznie większego batochromowego przesunięcia piku emisji, porównując stechiometryczne CuInS₂ i niestechiometryczne nanokryształy Cu-In-S, przy braku zmian położenia piku emisji po otrzymaniu układu Cu-In-S/ZnS.



Rysunek 34. Donorowo-akceptorowy mechanizm promienistej rekombinacji zaproponowany dla niestechiometrycznych nanostruktur Cu-In-S i Cu-In-S/ZnS.[**199**]

Obecnie znanych jest wiele metod otrzymywania koloidalnych nanokryształów bazujących na trójskładnikowych nieorganicznych półprzewodnikach, charakteryzujących się emisją w szerokim zakresie widma przy wysokich wartościach wydajności fotoluminescencji. Ważnym etapem tego typu badań jest charakterystyka właściwości fotoluminescencyjnych prowadząca do określenia mechanizmu promienistej rekombinacji.

Dla koloidalnych nanokryształów dwuskładnikowych półprzewodników, takich jak CdSe, charakteryzujących się prostym mechanizmem promienistej rekombinacji $(1S_{(e)} \rightarrow 1S_{3/2(h)})$ obserwujemy wąski pik emisji o szerokości połówkowej (*full width at half* maximum, FWHM) w zakresie 80 meV - 150 meV i przy niewielkim przesunięciu Stokesa $(21 \pm 4 \text{ meV})$. [200-202] Na wartość tych parametrów, oprócz rozmiaru nanokryształów i ich rozkładu, mają wpływ defekty powierzchniowe. Obecność defektów powierzchniowych powoduje, oprócz prostego mechanizmu promienistej rekombinacji, pojawienie się szeregu konkurencyjnych procesów, takich jak pułapkowanie ładunków, przeniesienie ładunku na ligand i relaksacje do stanu podstawowego.[203] Precyzyjne badania w tym zakresie prowadzi się poprzez rejestrację krzywych zaniku fluorescencji i określenie czasu zaniku fluorescencji. Dla większości przypadków analizowanych próbek koloidalnych nanokryształów, takich jak CdSe, rozpatrywana skala czasowa jest dziesiątki lub setki razy większa, statystycznie na poziomie ~20 ns, w porównaniu do wartości czasu życia aktywnych stanów ekscytonów, które należy rozpatrywać w skali ps.[204-207] Rejestrowane dla koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników krzywe zaniku fluorescencji rzadko mają przebieg monowykładniczy. Najczęściej to równania o przebiegu dwuwykładniczym zależnym od warunków rejestracji, takich jak temperatura oraz od obecności defektów związanych

z określonymi ligandami. Zachodzące w wyniku obecności defektów procesy, związane przede wszystkim z pułapkowaniem, rozciągają się w szerokiej skali czasu od ps do µs i w pewnych przypadkach rozszerzonej do ms (**Rysunek 35**).[208-210] W tych rozważaniach należy również uwzględnić stany ekscytonów, np. taki jak *dark exciton state*, który dla nanokryształów CdSe położony jest < 20 meV poniżej *bright exciton state* i dla którego czas życia jest znacznie dłuższy i wynosi ~1 µs (**Rysunek 35**).[211] Znacznie większe wartości czasów życia w przedziale od 50 µs do 1000 µs, przy monowykładniczym przebiegu krzywej zaniku, odnotowano dla koloidalnych nanokryształów ZnSe/ZnS domieszkowanych jonami manganu.[202,212] Również w tym przypadku nie zaobserwowano prostego mechanizmu promienistej rekombinacji tylko mechanizm, w którym dochodzi do wyłapywania nośników ładunków tworzących się ekscytonów przez poziomy generowane w wyniku wprowadzenia domieszki.[213,214]



Rysunek 35. Schematyczne przedstawienie mechanizmów związanych z wzbudzeniem i emisją obserwowanych dla koloidalnych nanokryształów o budowie rdzeń(CdSe)/otoczka.[**203**]

Dla koloidalnych niestechiometrycznych nanokryształów trójskładnikowych półprzewodników, takich jak Cu-In-S i Ag-In-S, mechanizm donorowo-akceptorowy promienistej rekombinacji przekłada się na charakterystyczne efekty obserwowane na widmie

emisyjnym. Typowe z nich to wyraźne poszerzenie piku emisji przy wartościach FWHM > 0.4eV i duża wartość przesunięcia Stokesa (0,8 eV – 1,0 eV),[215] co jest tłumaczone silnym oddziaływaniem elektron-foton pułapkowanych nośników ładunku.[216] Dla koloidalnych niestechiometrycznych trójskładnikowych nanokryształów półprzewodników oraz ich połączeń w formie układów rdzeń/otoczka i układów stopowych rejestrowane krzywe zaniku fluorescencji mają najczęściej przebieg dwuwykładniczy [215-219] lub trójwykładniczy.[220-225] Problem w interpretacji tego typu danych polega przede wszystkim na rozgraniczeniu efektów związanych z mechanizmem donorowo-akceptorowym, który rozpatruje się jako efekt składu wynikający ze zmian wewnątrz nanostruktury i typowych efektów powierzchniowych, które można powiązać z obecnością określonych ligandów. W przypadku dwuwykładniczej zależności dłuższy czas (τ_2) przypisuje się mechanizmowi donorowo-akceptorowemu zachodzącemu typowo wewnątrz nanostruktury, natomiast krótszy czas życia (τ_1) wiąże się z obecnością defektów typowo powierzchniowych. [216] Dla trójwykładniczej zależności znajdziemy w literaturze różne teorie wyjaśniające pojawienie się trzeciego wykładnika zarówno dla nanokryształów Ag-In-S jak i Cu-In-S.[221,226,227] Zgodnie z jedną z tych teorii, opracowaną na podstawie badań dla koloidalnych nanokryształów AgInS₂-ZnS, najkrótszy czas (τ₁) przypisano, tak jak w przypadku dwuwykładniczej zależności, defektom powierzchni, natomiast średni (τ_2) i najdłuższy (τ_3) odpowiada rekombinacji pomiędzy stanem donorowym i stanami akceptorowymi defektów powierzchni i rdzenia nanostruktury (Rysunek 36).[221]



Rysunek 36. Schematyczne przedstawienie mechanizmów emisji związanych z obecnością stanów wewnętrznych i powierzchniowych obserwowanych dla koloidalnych nanokryształów trójskładnikowych półprzewodników, opisywane przez dwuwykładnicze lub trójwykładnicze krzywe zaniku fluorescencji.

W syntezie koloidalnych nanokryształów trójskładnikowych półprzewodników wykorzystuje się układy reakcyjne oparte na zastosowaniu jednego złożonego prekursora, zawierającego wszystkie niezbędne pierwiastki oraz układy wykorzystujące mieszaninę

prostych prekursorów. Zaletą metod opartych na jednym prekursorze jest zapewnienie zrównoważonej reaktywność elementów układu a przez to zapewnienie zarodkowania jednej fazy trójskładnikowego półprzewodnika (np. CuInS₂) przy wyraźnym ograniczeniu niebezpieczeństwa zarodkowania faz dwuskładnikowych, takich jak Cu₂S i In₂S₃. Istotną wadą tej strategii jest możliwość otrzymywania tylko stechiometrycznych nanostruktur o stosunku molowym Cu:In:S = 1:1:2. Dodatkowo aby zmienić skład otrzymywanych nanokryształów wymagana jest modyfikacja na etapie syntezy prekursora, co stanowi istotne ograniczenie.

Wykorzystanie pojedynczego prekursora do syntezy koloidalnych nanokryształów półprzewodnikowych sprowadza się do jego rozkładu w rozpuszczalniku, stosując preparatykę heating-up. Typowy pojedynczy złożony prekursor to związek koordynacyjny o budowie $[(R_3P)_2CuIn(SR')_4]$ (R = aryl, alkil, R' = alkil), w skład którego wchodzą kationy metali i organiczne ligandy. Rozkład tego typu prekursora, prowadzony w typowo niekoordynującym rozpuszczalniku (ftalanie dioktylu), pozwolił na otrzymanie koloidalnych nanokryształów CuInS₂, jednak dla uzyskanych dyspersji zaobserwowano tworzenie się agregatów. Pomimo tworzenia stabilnych związków kompleksowych, pochodzące z rozkładu prekursora ligandy takie jak trifenylofosfina i etanotiol, nie stabilizują w sposób dostateczny nanokryształów CuInS₂.[228] Problem ten rozwiązano poprzez dodanie do mieszaniny zawierającej ten sam prekursor, dodatkowy ligand. W wyniku ogrzewania tak otrzymanej mieszaniny, uzyskano stabilne dyspersje nanokryształów CuInS₂. Dodatkowo opracowana preparatyka pozwoliła na kontrolę rozmiaru nanokryształów w przedziale od 2 nm do 4 nm.[195] Innym podejściem do rozwiązania problemu związanego z tworzeniem się agregatów była modyfikacja struktury prekursora, polegająca na wymianie trifenylofosfiny na TOP ($[(TOP)_2CuIn(SR)_4]$ R = *n*-Pr, tert-Bu). Zastosowanie prekursora, zawierającego w strukturze cząsteczki popularny ligand TOP, pozwoliło otrzymać nanokryształy (~2 nm) o strukturze chalkopirytu przy zwiększonej zawartości miedzi $Cu_{2,2}In_{1,0}S_{2,4}$.[229] Ponadto dla prekursora budowie 0 [(Ph₃P)CuIn(SC{O}Ph)₄], dobierając skład mieszaniny TOPO/DDT oraz temperaturę rozkładu, możliwe jest otrzymywanie nanokryształów CuInS2 o strukturze chalkopirytu (blendy cynkowej) lub wurcytu.[230] Oprócz ograniczonych możliwości modyfikacji struktury pojedynczego prekursora, optymalizacja tego typu układu reakcyjnego polega najczęściej na testowaniu różnych organicznych ligandów i rozpuszczalników oraz prowadzenia rozkładu w różnych temperaturach.

W porównania do metod polegających na zastosowaniu jednego prekursora, zastosowanie mieszaniny prekursorów pozwala na optymalizację znacznie większej liczby parametrów reakcji. Przede wszystkim można swobodnie dobierać reaktywność poszczególnych prekursorów, wpływając tym samym na etap zarodkowania i etap wzrostu nanokryształów oraz zmieniać stosunek molowy prekursorów, co pozwala na płynną zmianę składu otrzymanych nanokryształów. W syntezie koloidalnych nanokryształów CuInS₂, jako prekursory miedzi najczęściej stosuje się proste sole miedzi(I): CuCl, CuI, Cu(OAc) lub sole miedzi(II): CuCl₂, Cu(acac)₂ (acac = acetyloacetonian), w połączeniu z prostymi prekursorami indu: InCl₃, InI₃ i In(OAc)₃ oraz solami tych metali z wyższymi kwasami karboksylowymi, takimi jak oleinian miedzi(II) lub stearynian indu. Natomiast jako prekursor siarki stosuje się szereg prekursorów charakteryzujących się różną reaktywnością: S/OLA, S/ODE, tiomocznik, 1-dodekanotiol (DDT) i *tert*-dodekanotiol (*tert*-DDT). W grupie prekursorów siarki na szczególną uwagę zasługuje DDT, który w mieszaninie reakcyjnej może być stosowany jako ligand oraz rozpuszczalnik. Ponadto DDT wykorzystuje się również jako reduktor, prowadząc reakcję wobec soli miedzi(II). Możliwe jest również wykorzystanie złożonych prekursorów w formie połączeń prekursora metalu z prekursorem siarki, tak jak w przypadku soli metali: Cu(S₂CNEt₂)₂ i In(S₂CNEt₂)₃, zawierających anion dietyloditiokarbaminianowy w skład którego wchodzi siarka.

Opracowane liczne metody otrzymywania koloidalnych nanokryształów CuInS₂ możemy podzielić na dwie grupy. Pierwsza grupa metod skupia się na możliwości otrzymywania nanokryształów CuInS₂ o różnym rozmiarze i składzie oraz o różnej strukturze: chalkopirytu (blendy cynkowej) i wurcytu. Do tych metod zaliczamy również metody oparte na wymianie kationów we wcześniej otrzymanych nanokryształach Cu₂S i In₂S₃ oraz metody ukierunkowane na różnicowanie kształtu i rozmiaru nanokryształów CuInS₂. Natomiast drugą grupę metod stanowią metody otrzymywania nanokryształów CuInS₂, pozwalające na różnicowanie składu i rozmiaru w celu uzyskiwania pożądanych właściwości fotoluminescencyjnych, to znaczy kontroli koloru emisji w połączeniu z możliwie najwyższą wartością wydajności kwantowej fotoluminescencji.

Syntezę nanokryształów CuInS₂ o stechiometrycznym składzie, o strukturze chalkopirytu, najczęściej prowadzi się w układzie *heating-up*, stosując mieszaninę prostych prekursorów CuI i In(OAc)₃ wobec DDT, który w mieszaninie pełni rolę ligandu, prekursora siarki i rozpuszczalnika.**[231]** Metodę *heating-up* można również zastosować do otrzymania niestechiometrycznych nanokryształów Cu-In-S. Wychodząc ze stechiometrycznej mieszaniny prekursorów miedzi i indu (CuI i In(OAc)₃) oraz DDT i OA, stosując ODE jako rozpuszczalnik, prowadząc reakcje od 20 do 120 minut zaobserwowano zmianę stosunku Cu/In od 1,7 do 0,9 oraz wzrost rozmiaru nanokryształów od 3,5 nm do 7,3 nm. Dla otrzymanych próbek rozpatrywano dwa przeciwstawne efekty wpływające na przerwę energetyczną. Stopniowe

zmniejszanie zawartości miedzi prowadzi do zwiększania przerwy energetycznej, natomiast zwiększanie rozmiaru prowadzi do zmniejszania przerwy energetycznej. Dla otrzymanych próbek na podstawie przeprowadzonych badań spektroskopowych i elektrochemicznych (Rozdział 3.1, Rysunek 10) stwierdzono zmniejszenie przerwy energetycznej od 2,0 eV do 1,7 eV, co potwierdza wystąpienie efektu uwięzienia kwantowego.[62] Opracowano również metody otrzymywania niestechiometrycznych nanokryształów Cu-In-S przy zachowaniu praktycznie jednakowego rozmiaru. W tym przypadku wykorzystano również preparatykę heating-up, prowadząc rozkład mieszaniny powstałej z połączenia roztworu CuI i InI3 w OLA z roztworem S/ODE z dodatkiem DDT. Zmieniając stosunek molowy prekursorów Cu:In w przedziale od 1:1 do 1:7, otrzymano niestechiometryczne nanokryształy Cu-In-S, dla których stosunek molowy Cu:In wynosił odpowiednio od 1:1 do 1:2,9. Dla nanokryształów praktycznie o tych samych średnicach 3,8 nm - 4,0 nm, wraz ze zmniejszaniem zawartości miedzi obserwowano hipsochromowe przesunięcie progu absorpcji oraz maksimum piku emisji, co dowodzi zwiększeniu przerwy energetycznej, efektu związanego ze zmniejszeniem zawartości miedzi w otrzymanych nanokryształach.[232] Do otrzymywania koloidalnych nanokryształów CuInS₂ o strukturze chalkopirytu można również wykorzystać preparatykę hot-injection, wprowadzając S/OLA do mieszaniny Cu(OAc), stearynianu indu, OA, DDT w ODE jako rozpuszczalniku. Opracowana metoda pozwoliła na kontrolę rozmiaru stechiometrycznych nanokryształów CuInS₂ w szerokim zakresie średnic od 2 nm do 20 nm.[233] Powyższe przykłady wyraźnie pokazują, że kontrola składu i rozmiaru nanokryształów trójskładnikowych półprzewodników możliwa jest poprzez kontrolę reaktywności zastosowanych prekursorów. Opierając się na teorii twardych i miękkich kwasów i zasad, występujące w mieszaninie jony miedzi(I) możemy zakwalifikować do typowych miękkich kwasów w odróżnieniu do jonów indu(III), które należą do typowych twardych kwasów. W takim układzie reaktywność kontrolowana jest poprzez stężenie dwóch ligandów, dla jonów Cu⁺ poprzez zmianę stężenia miękkiej zasady DDT, dla jonów In³⁺ poprzez zmianę stężenia znacznie twardszej zasady, anionów kwasów tłuszczowych, takich jak SA i OA.

Reaktywność zastosowanych prekursorów jest również czynnikiem istotnie wpływającym na strukturę otrzymywanych koloidalnych nanokryształów CuInS₂. Wstrzykując OLA do mieszaniny dietyloditiokarbaminianów: Cu(S₂CNEt₂)₂ i In(S₂CNEt₂)₃ w ODE jako rozpuszczalniku, różnicowanie struktur chalkopirytu (blendy cynkowej) i wurcytu uzyskano poprzez zastosowanie odpowiednio OA i DDT.**[234]** Zastosowanie OA powoduje zwiększenie rozpuszczalności prekursora indu, co sprzyja powstaniu In₂S₃. Natomiast w drugim etapie w wyniku wymiany jonów indu na jony miedzi(I) (powstałe w wyniku redukcji jonów

miedzi(II) przez OLA), powstają nanokryształy CuInS₂ o strukturze chalkopirytu (blendy cynkowej). W przypadku zastosowania DDT, w mieszaninie zachodzi szybka redukcja jonów miedzi(II) do jonów miedzi(I) i powstają nanokryształy Cu₂S w pierwszym etapie. Natomiast w drugim etapie reakcji następuje wymiana jonów miedzi na jony indu z otrzymaniem nanokryształów CuInS₂ o strukturze wurcytu (**Rysunek 37**).



Rysunek 37. Schematyczne przedstawienie otrzymywania nanokryształów CuInS₂ o strukturze chalkopirytu i wurcytu, poprzez zastosowanie różnych ligandów w mieszaninie reakcyjnej.

Modyfikacja tego typu jednoetapowej metody, polegająca na rozdzieleniu etapu zarodkowania nanokryształów Cu2S lub In2S3 od etapu wzrostu nanokryształów CuInS2, pozwoliła na kontrolę struktury, kształtu i rozmiaru nanokryształów. Pierwsze próby tego typu podejścia polegały na zastosowaniu preparatyki heating-up. Prowadząc rozkład prekursorów miedzi i indu (w postaci odpowiednich oleinianów) w mieszaninie z DDT i OLA, otrzymano nanokryształy złożone z dwóch faz: heksagonalnej-Cu2S i tetragonalnej-In2S3. W zależności od temperatury otrzymano nanokryształy o różnych kształtach. [235] W następnym etapie badań w wyniku doboru temperatury rozkładu takiej samej mieszaniny reakcyjnej, otrzymano koloidalne nanodruty CuInS₂ o strukturze wurcytu. Analizując produkty pośrednie, wyróżniono trzy etapy reakcji: (1) etap tworzenia nanodysków Cu₂S, (2) etap epitaksjalnego wzrostu fazy CuInS₂ oraz (3) etap przejścia dwufazowego układu Cu₂S-CuInS₂ w jednofazowy CuInS₂, w wyniku dyfuzji jonów (Rysunek 38).[236] Podobny mechanizm wzrostu podłużnych nanokryształów CuInS₂ stwierdzono, stosując preparatykę hot-injection. W tej metodzie, mieszaninę DDT i tert-DDT wprowadzano do mieszaniny Cu(OAc), In(OAc)₃, TOPO i OLA. Znacznie bardziej reaktywny tert-DDT w porównaniu do DDT odpowiadał za szybkie zarodkowanie Cu₂S, OLA pełniła funkcję stabilizatora otrzymywanych nanokryształów, natomiast TOPO stosowano jako twardą zasadę w stosunku do jonów In³⁺.[237] Modyfikacja opracowanej metody, polegająca na zastąpieniu TOPO kwasem oleinowym (OA), pozwoliła na kontrolę średnicy otrzymanych zarodków, nanodysków Cu₂S. Wraz ze zwiększaniem stężenia OA obserwowano zmniejszanie średnicy nanodysków i zwiększanie szybkości wzrostu nanodrutów, co w połączeniu z wydłużeniem czasu reakcji doprowadziło do otrzymania nanosieci.**[238]**



Rysunek 38. Schematyczne przedstawienie mechanizmu otrzymywania nanokryształów CuInS₂ o strukturze wurcytu wraz ze zdjęciami TEM zarejestrowanymi dla poszczególnych etapów procesu: otrzymywanie nanodysków Cu₂S (**a**), epitaksjalny wzrost CuInS₂ na nanodyskach Cu₂S (**b**), wzrost nanokryształów CuInS₂ połączony z dyfuzją jonów (**c**), docelowe nanodyski CuInS₂ o strukturze wurcytu (**d**).[236]

Możliwe jest również całkowite rozdzielenie etapów tworzenia nanokryształów Cu₂S i CuInS₂. W pierwszym etapie otrzymuje się i wydziela nanokryształy Cu₂S, następnie w drugim etapie do dyspersji nanokryształów Wprowadza się prekursor indu, co prowadzi do wymiany jonów i otrzymania nanokryształów CuInS₂. W ten sposób w wyniku rozkładu CuSC₁₂H₂₅ w *n*-dodecyloaminie w temperaturze 200 °C otrzymano nanodyski Cu_{2-x}S. Proces wymiany kationów miedzi na jony indu w otrzymanych nanokryształach, prowadzono wobec szeregu soli indu (InCl₃, InI₃, In(OAc)₃, In(acac)₃) w TOP jako rozpuszczalniku, w różnych temperaturze 200 °C) prowadziło do wymiany jonów i otrzymania nanokryształów CuInS₂, przy zachowaniu kształtu i rozmiaru wyjściowej nanostruktury. Zastosowanie InCl₃ i InI₃ (w temperaturze 150 °C) prowadziło do otrzymania nanopierścieni CuInS₂.[**239**] Tworzenie się pierścieni wynika z efektu Kirkendalla [**240**] polegającego w tym przypadku na większej szybkości dyfuzji jonów Cu⁺ ze struktury Cu_{2-x}S do powstałej na powierzchni struktury CuInS₂.

w porównaniu do dyfuzji jonów In^{3+} do struktury $Cu_{2-x}S$. Zdolność do dyfuzji jonów indu w strukturze Cu_2S zależy od anionu i wzrasta w następującym porządku $I^- < Cl^- < AcO^-$, acac⁻ (**Rysunek 39**).[**239**]



Rysunek 39. Schematyczne przedstawienie wykorzystania efektu Kirkendalla do otrzymania nanopierścieni i nanodysków CuInS₂.

Odwrotne podejście polega na otrzymaniu w pierwszym etapie nanokryształów In₂S₃, stosując preparatykę heating-up, wychodząc z mieszaniny InCl₃ i tiomocznika, stosując jako rozpuszczalnik OLA. Natomiast wymianę jonów indu(III) na jony miedzi(I) przeprowadzono poprzez dodanie do mieszaniny reakcyjnej wcześniej przygotowany roztwór złożony z CuOAc, DDT, eteru difenylowego i ODE. Opracowana metoda pozwoliła na różnicowanie struktury CuInS₂, poprzez zmianę rozmiaru wyjściowych nanokryształów In₂S₃ o strukturze chalkopirytu (blendy cynkowej). Prowadząc rozkład prekursorów w niskiej temperaturze (115-135 °C) otrzymywano nanokryształy In₂S₃ o małych rozmiarach (~1,5 nm), dla których wymiana jonów prowadziła do nanokryształów CuInS₂, przy zachowaniu wyjściowej struktury. Zwiększając temperature powyżej 135 °C, otrzymywano nanokryształy In₂S₃ o większym rozmiarze i różnych kształtach (sferycznym, prętów i płytek), dla których wymiana jonów prowadziła do otrzymania nanodysków CuInS₂ o strukturze wurcytu. W pierwszym przypadku występuje dyfuzja jonów miedzi w strukturze In₂S₃, co prowadzi do nanokryształów CuInS₂ o strukturze chalkopirytu (blendy cynkowej). W drugim przypadku, wprowadzenie prekursora miedzi i DDT w wyższej temperaturze powoduje wytworzenie zarodków Cu₂S o strukturze wurcytu, dla których wymiana jonów miedzi na jony indu doprowadziła do otrzymania nanokryształów CuInS₂ o strukturze wurcytu.[241] Alternatywą dla tej metody jest wyraźne rozdzielenie etapu otrzymania nanokryształów In₂S₃ od etapu wymiany jonów. Wychodząc z mieszaniny InCl₃ i S w OLA otrzymano i wydzielono nanokryształy In₂S₃ o strukturze chalkopirytu. Następnie, stosując dyspersję nanokryształów In₂S₃ w toluenie, prowadzono wymianę jonów, stosując rozwór CuI w DDT. Zwiększając ilość prekursora miedzi otrzymano nanokryształy Cu-In-S o strukturze chalkopirytu, o różnym składzie (Cu/In = 0,72-2,95), przy zachowaniu rozmiaru wyjściowej nanostruktury. Na podstawie przeprowadzonych badań elektrochemicznych określono przerwę energetyczną nanokryształów In₂S₃ (2,3 eV) oraz otrzymanych niestechiometrycznych nanokryształów Cu-In-S. Ze wzrostem zawartości miedzi w uzyskanych nanocząstkach obserwowano zmniejszenie przerwy energetycznej od 1,4 eV do 1,2 eV (**Rozdział 3.1, Rysunek 9**).[61]

W przypadku otrzymywania luminescencyjnych nanomateriałów bazujących na CuInS₂ wyróżniamy kilka strategii prowadzących do uzyskania wysokich wartości wydajności kwantowych w szerokim zakresie emisji. Pierwsza strategia opiera się na wykorzystaniu klasycznych układów rdzeń/otoczka i układów stopowych. To znaczy, wychodząc ze stechiometrycznych nanokryształów CuInS₂ ($E_g = 1,53$ eV) nakłada się warstwę otoczki, najczęściej ZnS ($E_g = 3,61 \text{ eV}$) ze względu na niewielkie różnice w dopasowaniu (~3,1%) struktury chalkopirytu i blendy cynkowej (ZnS) lub dla układów stopowych zmienia się skład nanokryształów (CuInS₂)_x(ZnS)_{1-x}, poprzez zmianę stosunku molowego nieorganicznych półprzewodników. W takich przypadkach stosunek molowy In/Cu ~1, co ogranicza donorowo-akceptorowego mechanizmu występowanie promienistej rekombinacji. Wprowadzenie ZnS do nanostruktury usuwa niekorzystne defekty powierzchni, co prowadzi do zwiększenia wydajności kwantowej fotoluminescencji. Druga strategia opiera się na wykorzystaniu donorowo-akceptorowego mechanizmu promienistej rekombinacji. Wychodząc z niestechiometrycznych nanokryształów Cu-In-S nakłada się warstwę otoczki. Natomiast w przypadku układów stopowych, w miejsce nanokryształów (CuInS₂)_x(ZnS)_{1-x} otrzymuje się niestechiometryczne nanokryształy Cu-In-Zn-S, dla których zamiast różnicowania składu poprzez stosunek molowy półprzewodników (Cu/In = 1) różnicuje się skład wszystkich pierwiastków (Cu/In ≠ 1). Dla stopowych nanokryształów, stechiometrycznych (CuInS₂)_x(ZnS)_{1-x} i niestechiometrycznych Cu-In-Zn-S, dodatkowo w celu zwiększenia wydajności kwantowej fotoluminescencji wprowadza się dodatkowy etap, polegający na wprowadzeniu warstwy otoczki ZnS.

Pierwsze prace dotyczące otrzymywania koloidalnych nanokryształów CuInS₂/ZnS pojawiły się 2009 roku. W opublikowanych pracach autorzy prezentowali klasyczne podejście, polegające na otrzymaniu stechiometrycznych nanokryształów CuInS₂ o różnych rozmiarach,

co pozwoliło kontrolować kolor emisji. Natomiast w drugim etapie nakładano warstwę otoczki i otrzymywano nanokryształy o budowie rdzeń/otoczka typu I, co pozwoliło zwiększyć wydajność kwantową fotoluminescencji. W ten sposób, wychodząc z nanokryształów CuInS₂ o średnicach od 2 nm do 20 nm, charakteryzujących się wydajnością kwantową fotoluminescencji < 3%, poprzez wstrzykiwanie stearynianu cynku w mieszaninie ODE/OLA, otrzymano serię próbek nanokryształów CuInS₂/ZnS charakteryzujących się emisją w zakresie od 500 nm do 950 nm, przy wartości QYPL na poziomie około 30%.[233] Stosując taką samą strategię, przy wykorzystaniu stearynianu cynku i etyloksantogenianu cynku (EtOCS₂)₂Zn, otrzymano nanokryształy CuInS₂/ZnS charakteryzujące się emisją w zakresie od 550 nm do 815 nm, przy wartościach QYPL sięgających 60%.[242]

Do otrzymywania układów rdzeń/otoczka, zawierających niestechiometryczne nanokryształy Cu-In-S tworzących rdzeń, stosuje się metody prowadzące do maksymalnego zwiększenia wydajności kwantowej fotoluminescencji na etapie otrzymywania rdzenia. Stosując metodę heating-up, prowadząc rozkład mieszaniny prekursorów o takim samym stosunku molowym prekursorów Cu:In = 1:2, można kontrolować obecność korzystnych defektów w czasie. W trakcie wzrostu nanokryształów niestechiometrycznych zaobserwowano wyraźną zmianę składu, co przełożyło się na generowanie korzystnych defektów i zwiększenie wartości QYPL od 0,7% do 8,8%. Taka optymalizacja pierwszego etapu, połączona otrzymaniem układu Cu-In-S/ZnS poprzez wykorzystanie stearynianu cynku Z i etyloksantogenianu cynku, pozwoliła na zwiększenie QYPL do poziomu 65%.[243] Inne podejście polegało na stopniowym zwiększaniu stężenia prekursora indu w mieszaninie. Wychodząc z mieszanin reakcyjnych o stosunku molowym prekursorów Cu:In = 1:1, 1:2 i 1:4, otrzymano nanokryształy Cu-In-S charakteryzujące się wartością QYPL w zakresie od 8,6% do 12,7%. Ponadto wraz ze wzrostem stężenia indu zaobserwowano hipsochromowe przesunięcie piku emisji w zakresie od 717 nm do 665 nm.[244] Obserwowany efekt wynikał ze zmiany składu otrzymywanych nanokryształów. Dla CuInS₂ najwyższy poziom energetyczny pasma walencyjnego odpowiada zhybrydyzowanym orbitalom d i p, odpowiednio miedzi i siarki. Dlatego zmniejszenie zawartości miedzi w niestechiometrycznych nanokryształach Cu-In-S, prowadzi do zwiększenia przerwy energetycznej i hipsochromowego przesunięcia piku emisji.[232,245,246] Dla otrzymanych nanokryształów wprowadzenie warstwy ZnS, stosując stearynian cynku i DDT, pozwoliło zwiększyć QYPL do wartości mieszczących się w przedziale od 68% do 78%. Wówczas na zarejestrowanych widmach emisyjnych obserwujemy hipsochromowe przesunięcie maksimum piku emisji do 623 nm dla Cu:In = 1:1 oraz do 564 nm dla Cu:In = 1:4, wynikające z donorowo-akceptorowego mechanizmu promienistej rekombinacji.[244]

W pierwszej pracy dotyczącej otrzymywania koloidalnych nanokryształów stopowych (CuInS₂)_x(ZnS)_{1-x}, została zaprezentowana metoda polegająca na wykorzystaniu mieszaniny dietyloditiokarbaminianów miedzi, indu i cynku, co pozwoliło wobec OA lub DDT na otrzymanie układów stopowych charakteryzujących się, odpowiednio, strukturą blendy cynkowej lub wurcytu. Opracowana metoda dla obu struktur pozwoliła na kontrolę składu otrzymanej nanostruktury, wyrażonego przez stosunek molowy półprzewodników ZnS:CuInS₂ w zakresie od 0:1 do 8:1.**[247]** Na **rysunku 40a i b** przedstawiono zestawienie dyfraktogramów proszkowych zarejestrowanych dla próbek nanokryształów (CuInS₂)_x(ZnS)_{1-x} stopowych o strukturze blendy cynkowej i wurcytu. Dla obu struktur obserwujemy zmianę położenia odpowiednich refleksów w zakresach odpowiadającym czystym fazom CuInS₂ i ZnS. Dla takiego układu stopowego, w oparciu o położeniu refleksów możliwe jest określenie składu nanokryształów stopowych, na podstawie liniowej zależności wyrażonej prawem Vegarda (17):

$$c_{\rm x} = c^{\rm ZnS} + (c^{\rm CuInS_2} - c^{\rm ZnS})x$$
(17)

gdzie: c_x – pozycja refleksu zarejestrowanego dla nanokryształów stopowych o ułamku molowym x półprzewodnika CuInS₂, c^{ZnS} i c^{CuInS_2} – pozycje refleksów czystych faz odpowiednio ZnS i CuInS₂.



Rysunek 40. Zestawienie dyfraktogramów proszkowych zarejestrowanych dla nanokryształów stopowych (CuInS₂)_x(ZnS)_{1-x} o strukturze blendy cynkowej (**a**) i wurcytu (**b**) oraz zależności przerwy energetycznej i parametru c komórki elementarnej od składu, wyrażonego przez ułamek molowy x CuInS₂ w nanokryształach stopowych o strukturze blendy cynkowej (**c**) i wurcytu (**d**).[247]

Ponadto na podstawie składu nanokryształów stopowych (CuInS₂)_x(ZnS)_{1-x} (**Rysunek 40c** i **d**) można oszacować wartość przerwy energetycznej ($E_g(x)$) wykorzystując empiryczną zależność (18):

$$E_{\rm g}(x) = x E_{\rm g}^{\rm CuInS_2} + (1-x) E_{\rm g}^{\rm ZnS} - bx(1-x)$$
(18)

gdzie: $E_g^{\text{CuInS}_2}$ i E_g^{ZnS} – przerwy energetyczne makrokrystalicznych półprzewodników CuInS₂ i ZnS, *x* – ułamek molowy CuInS₂ w otrzymanych nanokryształach stopowych, b – parametr odzwierciedlający różnice w dopasowaniu struktur tworzących stop, którego wartość bezpośrednio zależy od rozpatrywanego zakresu składu.[**247**]

Autorzy w ramach badań przeprowadzili dokładną analizę struktury otrzymanych nanokryształów oraz dokonali analizy zmiany przerwy energetycznych od składu, na podstawie zarejestrowanych widm absorpcyjnych. Natomiast nie przedstawili żadnych danych dotyczących właściwości fotoluminescencyjnych.[247]

Koloidalne nanokryształy stopowe $(CuInS_2)_x(ZnS)_{1-x}$, o strukturze blendy cynkowej, otrzymano również przy wykorzystaniu metody *hot-injection*, polegającej na wprowadzeniu S/OLA do mieszaniny prostych prekursorów octanów miedzi, indu i cynku. Zmieniając stosunek molowy prekursorów metali otrzymano nanokryształy stopowe o stosunku molowym Cu:Zn w zakresie od 1:20 do 2:1, charakteryzujące się fotoluminescencją w zakresie długości fali od 500 nm do 800 nm. Dla otrzymanych próbek nanokryształów stopowych, wraz ze wzrostem zawartości cynku obserwowano wyraźny wzrost wartości QYPL, od kilku procent do 70%.[**248**]

Do otrzymywania koloidalnych niestechiometrycznych nanokryształów Cu-In-Zn-S o różnym składzie, rozpatrując wszystkie pierwiastki tworzące stop, stosuje się dwuetapowe i jednoetapowe metody. W dwuetapowej metodzie w pierwszym etapie otrzymuje się nanokryształy niestechiometryczne o zmniejszonej zawartości miedzi, natomiast w drugim etapie prowadzi się wymianę miedzi i indu na jony cynku. Wychodząc z nanokryształów $Cu_{0.38}In_{1,0}S_{2.0}$ o wartości QYPL = 23%, w wyniku wymiany jonów otrzymano nanokryształy stopowe Cu_{0.13}In_{0.74}Zn_{0.59}S_{2.0} charakteryzujące się wysoką wartością QYPL, sięgającą 80%.[249] Warto zwrócić uwagę, że prowadzona w tych warunkach wymiana jonów nie wpłynęła na rozmiar otrzymanych nanokryształów. Ponadto, analizując skład nanokryształów stwierdzono większy stopień wymiany dla jonów miedzi, co autorzy powiązali z mniejszą energia wiązania Cu-S w porównaniu do energii wiązania In-S [250] oraz energetycznie preferowanym podstawieniem miedzi, jonami cynku.[198] Do otrzymywania niestechiometrycznych stopowych nanokryształów Cu-In-Zn-S znacznie wygodniejsze jest zastosowanie jednoetapowej metody. Wychodząc z prostych prekursorów metali: octanów miedzi, indu i cynku, przy wykorzystaniu siarki w mieszaninie DDT i OLA, otrzymano nanokryształy stopowe Cu-In-Zn-S o niewielkiej zawartości miedzi (Cu:In = 1:10) i różnym stosunku In:Zn. Wraz ze wzrostem stosunku molowego In:Zn od 0,31 do 0,86 obserwowano wyraźny wzrost wartości QYPL, do poziomu 63%. Natomiast dalszy wzrost zawartości indu (In:Zn od 0,86 do 16,1) powodował systematyczny spadek wydajności. Dla otrzymanych próbek nanokryształów stopowych, nałożenie warstwy otoczki ZnS pozwoliło uzyskać nanokryształy Cu-In-Zn-S/ZnS charakteryzujące się emisją w zakresie od 450 nm do 810 nm przy QYPL = 70 - 80%.[251] Dla większości opracowanych metod otrzymywania stechiometrycznych (CuInS₂)_x(ZnS)_{1-x} i niestechiometrycznych Cu-In-Zn-S nanokryształów stopowych o strukturze blendy cynkowej, różnicowanie składu nie powodowało wyraźnych zmian kształtu i rozmiaru. Otrzymane nanokryształy charakteryzowały się budową sferyczną o średnicach od 2 do 5 nm. Możliwość różnicowania kształtów uzyskano dla nanokryształów Cu-In-Zn-S o strukturze wurcytu. Nanopręty stopowe Cu-In-Zn-S otrzymano, wychodząc z mieszaniny acetyloacetonianów miedzi(II) i indu oraz octanu cynku w mieszaninie rozpuszczalników TOPO i ODE, do której wstrzykiwano mieszaninę DDT/tert-DDT. Zwiększając stężenie prekursora cynku, w mieszaninie obserwowano wzrost długości nanoprętów od 30 nm do 120 nm, przy zachowaniu praktycznie jednakowej średnicy 8,0-9,5 nm. Dla otrzymanych nanomateriałów nie podano żadnych danych dotyczących analizy właściwości fotoluminescencyjnych.[252]

Oprócz metod otrzymywania nanokryształów stechiometrycznych CuInS₂ i niestechiometrycznych Cu-In-S zawierających typowe hydrofobowe ligandy, opracowano również szereg metod otrzymywania przy wykorzystaniu wody jako rozpuszczalnika oraz typowych hydrofilowych ligandów. Hydrofilowe stechiometryczne nanokryształy CuInS₂ otrzymano, prowadząc reakcję w reaktorze ciśnieniowym (150 °C), wychodząc z roztworu CuCl₂, InCl₃ i kwasu 3-merkaptopropionowego (MPA), przy pH = 11,3, stosując tiomocznik jako prekursor siarki.[**253**] Otrzymane hydrofilowe nanokryształy CuInS₂ charakteryzowały się emisją przy 660 nm i wartością QYPL = 3,3%.

Najczęściej hydrofilowe nanokryształy o budowie rdzeń/otoczka otrzymuje się bazując na niestechiometrycznych nanokryształach tworzących rdzeń układu. Hydrofilowe nanokryształy Cu-In-S/ZnS otrzymuje się przy wykorzystaniu klasycznej dwuetapowej metody, bez wydzielanie nanokryształów rdzenia z mieszaniny reakcyjnej. W jednej z tego typu metod otrzymano nanokryształy Cu-In-S, wychodząc z roztworu Cu(NO₃)₂, InCl₃ i glutationu (GSH) o pH = 8,5, do którego wprowadzano Na₂S. Natomiast warstwę otoczki ZnS nakładano, stosując Zn(OAc)₂ i Na₂S. Oba etapy reakcji prowadzono w reaktorze mikrofalowym. Zmieniając stosunek molowy prekursorów Cu:In w zakresie od 1:20 do 1:1, otrzymano próbki hydrofilowych nanokryształów Cu-In-S/ZnS charakteryzujące się emisją w zakresie od 540 nm do 680 nm, przy wartości QYPL = 24%.[254] W innym podejściu hydrofilowe nanokryształy Cu-In-S otrzymano, wychodząc z mieszaniny CuCl₂, InCl₃, cytrynianu sodu, GSH, stosując Na₂S jako prekursor siarki. Natomiast warstwę ZnS nanoszono, stosując Zn(OAc)₂, GSH i tiomocznik jako prekursor siarki. Zmieniając stosunek molowy prekursorów Cu:In od 1:12 do 1:1, otrzymano nanokryształy Cu-In-S/ZnS charakteryzujące się fotoluminescencją w zakresie od 543 nm do 625 nm, przy wartości QYPL w zakresie od 20% do 38%.[255] Na szczególna uwagę zasługuje możliwość otrzymania hydrofilowych nanokryształów Cu-In-S/ZnS w dużej skali, prowadząc reakcję w szybkowarze elektrycznym o objętości 5 litrów. Do syntezy nanokryształów Cu-In-S wykorzystano mieszaninę CuCl₂, InCl₃, cytrynianu sodu i kwasu merkaptooctowego (TGA), stosując Na2S jako prekursor siarki. Natomiast do nakładania otoczki ZnS stosowano mieszaninę ZnCl₂, TGA oraz tiomocznik jako prekursor siarki. Zmieniając stosunek molowy prekursorów Cu:In (od 1:8,0 do 1:1,5) otrzymano nanokryształy Cu-In-S/ZnS charakteryzujące się fotoluminescencją w zakresie od 545 nm do 610 nm przy wartości QYPL sięgającej 40%.[256] Hydrofilowe nanokryształy Cu-In-S/ZnS otrzymano również w dwuetapowej metodzie, stosując CuCl₂, InCl₃, GSH, mPEG-SH ($M_w = 5000$ Da) i Na₂S do otrzymania nanokryształów rdzenia, natomiast ZnCl₂ do naniesienia warstwy ZnS. Ponadto opracowana metoda pozwoliła otrzymać hydrofilowe nanokryształy wzbogacone w izotop [⁶⁴Cu]Cu-In-S/ZnS, stosując w mieszaninie reakcyjnej ⁶⁴CuCl₂.[257]

W **tabeli 4** przedstawiono zestawienie metod otrzymywania hydrofobowych i hydrofilowych nanokryształów CuInS₂ oraz nanokryształów o różnej stechiometrii stanowiących połączenie tego półprzewodnika z ZnS.

W wielu pracach dotyczących koloidalnych nanokryształów trójskładnikowych półprzewodników CuInS₂ i AgInS₂ wskazuje się przede wszystkim na podobieństwo tych półprzewodników. W rzeczywistości sytuacja jest bardziej złożona przy wyraźnym rozgraniczeniu stechiometrycznych i niestechiometrycznych nanokryształów tych półprzewodników. Rozpatrując podstawowe właściwości koloidalnych nanokryształów o stechiometrycznym składzie, oba półprzewodniki wyraźnie różnią się pod względem strukturalnym jak również stosowanych metod otrzymywania. dla Natomiast niestechiometrycznych nanokryształów Cu-In-S i Ag-In-S podobieństwo dotyczy właściwości fotoluminescencyjnych, wynikających z donorowo-akceptorowego mechanizmu promienistej

104

Tabela 4. Zestawienie metod otrzymywania hydrofobowych i hydrofilowych nanokryształów CuInS₂ (Cu-In-S) o budowie rdzeń/otoczka i o budowie stopowej (zakres emisji (PL), wydajność kwantowa fotoluminescencji (Q.Y.))

Układ	Prekursory/ligandy/rozpuszczalnik	PL(nm)	Q.Y. (%)	Lit.					
Hydrofobowe									
CuInS ₂ /ZnS	 Cu(OAc), stearynian indu, S/OLA, OA, DDT, ODE Stearynian cynku/ODE/OLA 	500-950	<30	233					
CuInS ₂ /ZnS	 CuI, In(OAc)₃, DDT, ODE Stearynian cynku/ODE, (EtOCS₂)₂Zn/DMF(toluen) 	550-815	<60	242					
CuInS/ZnS	 CuI, In(OAc)₃, DDT Stearynian cynku, DDT, ODE 	564, 623	68, 78	244					
(CuInS ₂) _x (ZnS) _{1-x}	Cu(OAc), In(OAc) ₃ , Zn(OAc) ₂ , S/OLA, DDT, OA, ODE	500-800	<70	248					
Cu-In-Zn-S/ZnS	 Cu(OAc), In(OAc)₃, Zn(OAc)₂, S,DDT, OLA Zn(OAc)₂, OLA, ODE 	450-810	70-80	251					
Hydrofilowe									
CuInS ₂	CuCl ₂ , InCl ₃ , tiomocznik, MPA, pH = 11,3 (150 °C)	660	3,3	253					
CuInS/ZnS	1) Cu(NO ₃) ₂ , InCl ₃ , Na ₂ S, GSH, pH = 8,5 MW 2) Zn(OAc) ₂ , Na ₂ S, MW	540-680	<24	254					
CuInS/ZnS	 CuCl₂, InCl₃, Na₂S, cytrynian sodu, GSH Zn(OAc)₂, tiomocznik, GSH 	543-625	20-38	255					
CuInS/ZnS	 CuCl₂, InCl₃, Na₂S, cytrynian sodu, TGA, szybkowar ZnCl₂, tiomocznik, TGA, szybkowar 	545-610	<40	256					

DDT – 1-dodekanotiol, GSH – glutation, MPA – kwas 3-merkaptopropionowy, MW – zastosowanie reaktora mikrofalowego, OA – kwas oleinowy, ODE – 1-oktadeken, OLA – oleiloamina, TGA – kwas merkaptooctowy, DMF – N,N-dimetyloformamid.

rekombinacji. Dla koloidalnych nanokryształów $AgInS_2$ korzystna jest obecność stanów donorowych – wakancji siarki (V_S), stanów akceptorowych – wakancji srebra (V_{Ag}) oraz wymiana srebra w sieci krystalicznej na jony indu (In_{Ag}). W praktyce laboratoryjnej sprowadza się to do otrzymania niestechiometrycznych nanokryształów Ag-In-S o zmniejszonej zawartości srebra.[**258-260**]

Dla AgInS₂ możliwe jest otrzymanie nanokryształów o strukturze chalkopirytu, stabilnych w relatywnie niskich temperaturach (<620 °C) oraz nanokryształów o strukturze ortorombowej (pseudo-wurcytowej), fazy stabilnej w wysokich temperaturach (>620 °C).[**261,262**] Rozpatrując makrokrystaliczne układy AgInS₂ o strukturze chalkopirytu $E_{\rm g} = 1,87$ eV, przy $r_{\rm B} = 5,5$ nm, natomiast dla struktury ortorombowej $E_{\rm g} = 1,98$ eV.[**261**] Dla

koloidalnych nanokryształów AgInS₂ wiele metod opiera się na wykorzystaniu pojedynczych złożonych prekursorów, takich jak (Ph₃P)₂AgIn(SC(O)Ph)₄ lub AgIn(S₂CNEt₂)₄. Prowadząc rozkład powyższych prekursorów, przy wykorzystaniu preparatyki heating-up wobec OA, DDT i OLA, otrzymano nanokryształy o stechiometrycznym składzie AgInS₂ i strukturze ortorombowej.[263,264] Możliwe jest również otrzymanie złożonych prekursorów, takich jak Ag_xIn_{1-x}(S₂CNEt₂)_{3-2x} o różnym stosunku molowym metali Ag:In, co pozwala na otrzymanie koloidalnych nanokryształów o niestechiometrycznym składzie Ag-In-S.[265] Tego typu metody należy zakwalifikować do typowych dwuetapowych metod. W pierwszym etapie otrzymuje się prekursor o pożądanym składzie, natomiast w drugim etapie prowadzi się jego rozkład w odpowiednich warunkach. Alternatywa dla tego typu metod jest otrzymywanie niestechiometrycznych nanokryształów Ag-In-S, przy wykorzystaniu mieszaniny prostych prekursorów. Takie podejście pozwala również na swobodną kontrolę rozmiaru i kształtu. Stosując metodę hot-injection, wstrzykując S/OLA do mieszaniny AgNO₃, stearynianu indu, OA i DDT, przy wykorzystaniu ODE jako rozpuszczalnika, otrzymano sferyczne nanokryształy AgInS₂ o średnicach od 2 nm do 10 nm, charakteryzujące się strukturą ortorombową.[233] Natomiast wychodząc z mieszaniny prostych prekursorów: AgNO₃, In(NO₃)₃ i siarki w oktadecyloaminie, stosując metodę heating-up, różnicowanie kształtu nanokryształów AgInS₂ prowadzono poprzez zmianę stężenia siarki w mieszaninie, prowadząc rozkład w różnych temperaturach. Przy niskich stężeniach siarki i relatywnie niskich temperaturach otrzymano nanokryształy AgInS₂ o budowie sferycznej (~10 nm), natomiast zwiększając stężenie siarki przy wyższych temperaturach otrzymano nanopręty o średnicy 10 nm i długości od 60 nm do 100 nm.[266]

Pomimo praktycznie takiej samej strategii stosowanej dla CuInS₂ i AgInS₂, polegającej na otrzymywaniu niestechiometrycznych nanokryształów (M_{III}:M_I > 1) co poprzez generowanie korzystnych defektów prowadzi do radykalnego zwiększenia wydajności kwantowej fotoluminescencji, w przypadku AgInS₂ występują istotne różnice w zastosowaniu tej strategii, o czym świadczą liczne publikacje. Po pierwsze obserwujemy istotne różnice związane z wpływem składu i powierzchni (ligandów) na wydajność kwantową fotoluminescencji. Po drugie skład ma także wpływ na różnicowanie struktury nanokryształów. Dla nanokryształów wzbogaconych w srebro nanokryształy charakteryzują się strukturą ortorombową AgInS₂, najczęściej przy relatywnie niskich wartościach QYPL ~2%. Dla składu stechiometrycznego nanokryształy charakteryzują się strukturą chalkopirytu AgInS₂, przy wartości QYPL = ~10%, natomiast wyraźne zmniejszenie zawartości srebra sprzyja powstaniu nanokryształów o strukturze blendy cynkowej AgIn₅S₈, przy radykalnym wzroście QYPL do poziomu ~40%.[**265,267**] Powyższe wyniki stanowią tylko przykład zmian jakie zaobserwowano przy wykorzystaniu ściśle określonej metody otrzymywania. Dlatego nie można ich traktować jako ogólną zasadę dla wszystkich opracowanych metod o czym świadczą liczne przykłady. Po trzecie dla koloidalnych nanokryształów AgInS₂ oraz układów złożonych z dwóch półprzewodników typu rdzeń/otoczka i stopowych, obserwujemy wyraźne różnice w przebiegu krzywych zaniku fluorescencji i średnich wartościach czasów życia. W wielu przypadkach wartości średnie czasów życia rozpatruje się w skali µs, co stanowi podstawę do badań w znacznie szerszym zakresie zastosowań obejmującym nie tylko bioobrazowanie, ale również fotokatalizę i fotowoltaikę.[**216,268**] W **tabeli 5** przedstawiono porównanie wartości średnich czasów życia (τ_{av}) i innych parametrów dla próbek luminescencyjnych nanomateriałów bazujących na AgInS₂ otrzymanych w ramach realizowanej pracy doktorskiej (**Rozdzial 12**) z danymi literaturowymi.

różnice występują Ponadto wyraźne również na etapie otrzymywania. Dla nanokryształów Cu-In-S o budowie rdzeń/otoczka oraz stopowej dominuje strategia, polegająca na zastosowaniu mieszaniny prostych prekursorów. Dla nanokryształów Ag-In-S możemy wyróżnić dwie grupy metod. Pierwsza grupa metod opiera się na zastosowaniu wcześniej otrzymanych, złożonych prekursorów, $Ag_{x}In_{(1-x)}[S_{2}CN(C_{2}H_{5})_{2}]_{(3-2x)}$ lub (AgIn)_xZn_{2(1-x})(S₂CN(C₂H₅)₂)₄, które następnie rozkłada się w rozpuszczalniku do nanokryształów Ag-In-S lub (AgInS₂)_x(ZnS)_{1-x}. Skład, tak otrzymanych nanokryształów, zależy bezpośrednio od składu wcześniej otrzymanego prekursora. Druga grupa metod opiera się na wykorzystaniu mieszaniny prostych prekursorów. Dlatego, omawiając właściwości niestechiometrycznych nanokryształów luminescencyjne Ag-In-S oraz stopowych nanokryształów (AgInS₂)_x(ZnS)_{1-x} i Ag-In-Zn-S, wyraźnie należy rozgraniczyć stosowane metody otrzymywania. Należy również zwrócić uwagę, że otrzymywane nanokryształy charakteryzują się luminescencją w całym zakresie światła widzialnego, często przy dużym zróżnicowaniu wartości QYPL w zależności od rozpatrywanego zakresu długości fali emitowanej. Ponadto w przypadku koloidalnych niestechiometrycznych nanokryształów Ag-In-S i Ag-In-Zn-S możliwa jest modyfikacja właściwości fotoluminescencyjnych poprzez wprowadzenie odpowiednich ligandów.

Dla prekursora $Ag_x In_{(1-x)}[S_2CN(C_2H_5)_2]_{(3-2x)}$ możliwe jest różnicowanie składu w szerokim zakresie, co przekłada się na otrzymanie koloidalnych niestechiometrycznych nanokryształów Ag-In-S o różnej strukturze w zależności od składu. Otrzymane nanokryształy charakteryzowały się emisją w zakresie od 650 nm do 830 nm, przy wyraźnym wpływie zastosowanych ligandów na wydajność kwantową fotoluminescencji. Prowadząc rozkład prekursorów wobec OLA, otrzymano próbki charakteryzujące się QYPL w zakresie od 10% do 40%, natomiast wobec n-oktyloaminy dla otrzymanych próbek QYPL wynosiła od 40% do 70%.[265] Do otrzymywania nanokryształów stopowych (AgInS₂)_x(ZnS)_{1-x} najczęściej stosuje się prekursor (AgIn)_xZn_{2(1-x)}(S₂CN(C₂H₅)₂)₄, dla którego możliwa jest kontrola składu w zakresie x = 0.4-1.0. Prowadząc rozkład prekursorów wobec OLA otrzymane próbki charakteryzowały się fotoluminescencją w zakresie długości fali od 540 nm do 720 nm, przy maksymalnej wartości QYPL = 24% dla x = 0.86.[269] Wydajność kwantową fotoluminescencji zwiększano poprzez wygrzewanie w temperaturze 150-180 °C, co spowodowało wzrost QYPL do około 66%. Z kolei wprowadzenie warstwy ZnS pozwoliło zwiększyć QYPL do poziomu 80%. Należy zaznaczyć, że obserwowany radykalny wzrost QYPL obserwowano dla nanokryształów stopowych charakteryzujących się czerwoną fotoluminescencją przy niewielkiej zawartości cynku (x = 0.9).[270] Wychodząc z nanokryształów stopowych (AgInS₂)_x(ZnS)_{1-x}, otrzymanych z rozkładu (AgIn)_xZn₂₍₁₋ $_{x}(S_2CN(C_2H_5)_2)_4$, wyraźne zwiększenie QYPL uzyskano również poprzez prosty proces wymiany ligandów. W wyniku wymiany ligandów pierwotnych, takich jak OLA, na cząsteczki TOP, zaobserwowano wzrost QYPL w zakresach: od 35% do 49%; od 48% do 58% oraz od 63% do 78%, odpowiednio dla nanokryształów charakteryzujących się zieloną (x = 0,4), żółtą (x = 0,7) i czerwoną (x = 0,9) fotoluminescencją.[221] Ten sam prekursor (AgIn)_xZn₂₍₁₋ $_{x}(S_2CN(C_2H_5)_2)_4$ (x = 0.55-0.65) ogrzewany w mieszaninie złożonej z kwasu oleinowego (OA), oktadecyloaminy i ODE umożliwił otrzymanie nanoprętów stopowych (AgInS₂)_x(ZnS)_{1-x} o długości 32 nm i wartości QYPL = 32,5% (680 nm). Otrzymane w ten sposób nanopręty stopowe, stanowiące połączenie struktury chalkopirytu AgInS₂ i wurcytu ZnS, charakteryzowały się zróżnicowanym składem w obrębie rozpatrywanej nanostruktury, co świadczyło o zarodkowaniu fazy AgInS₂ w pierwszym etapie i wzroście struktury stopowej w drugim etapie.[271]

W przypadku zastosowania mieszaniny prekursorów do otrzymywania koloidalnych niestechiometrycznych nanokryształów Ag-In-S i nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S jako prekursory srebra i indu stosuje się AgNO₃, Ag(OAc) i InCl₃, In(OAc)₃, In(acac)₃, natomiast jako prekursory cynku stosuje się octan i stearynian cynku, najczęściej wobec siarki roztworzonej w OLA lub ODE. W mieszaninie reakcyjnej często stosuje się DDT pełniący podwójną funkcję, ligandu i prekursora siarki. Do innych stosowanych ligandów należy zaliczyć OA i TOP, prowadząc reakcję w niekoordynującym rozpuszczalniku ODE.

W jednej z pierwszych metod opartej na wykorzystaniu mieszaniny prostych prekursorów wprowadzenie roztworu stearyniany cynku w OLA do mieszaniny AgNO₃,
In(OAc)₃, DDT, OA i TOP w ODE jako rozpuszczalniku, pozwoliło na otrzymanie nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S. Wydzielone z mieszaniny nanokryształy określono jako "AgInS₂-ZnS heterodimers", ze względu na obecność fazy chalkopirytu AgInS₂ i fazy blendy cynkowej ZnS, które wzajemnie się przenikały w obrębie jednej nanostruktury. Dla otrzymanych próbek maksymalną wartość QYPL = 38%, odnotowano dla nanokryształów charakteryzujących się czerwoną fotoluminescencją (714 nm).[272] W ramach pracy doktorskiej dra Grzegorza Gąbki została opracowana uniwersalna metoda otrzymywania koloidalnych nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S. Wychodząc z mieszaniny prekursorów AgNO₃, InCl₃, stearynianu cynku i DDT w ODE jako rozpuszczalniku, do której wprowadzano S/OLA, otrzymano nanokryształy o różnym składzie zmieniając stosunek molowy prekursorów. W zależności od składu obserwowano różny kształt i rozmiar nanokryształów. Stopniowo zwiększając stężenie prekursora cynku w mieszaninie, otrzymano kolejno nanokryształy o relatywnie dużych rozmiarach, podłużnych kształtach, natomiast przy wysokich stężeniach stearynianu cynku, nanokryształy charakteryzowały się sferyczną budową przy niewielkich średnicach. Otrzymane nanokryształy stopowe Ag-In-Zn-S charakteryzowały się intensywną fotoluminescencją w zakresie długości fali od 553 nm do 696 nm, osiągając maksymalną wartość QYPL = 37% przy 641 nm.[273] Bazując na opracowanej wcześniej metodzie, przeprowadzona optymalizacja składu mieszaniny reakcyjnej, polegająca na doborze stężenia DDT i stężenia siarki w OLA, pozwoliła na zwiększenie wartości QYPL do 48% i 59% odpowiednio dla nanokryształów charakteryzujących się zieloną (543 nm) i czerwoną (710 nm) fotoluminescencja.[274] W innej opracowanej metodzie, stosując mieszaninę octanów srebra, indu i cynku oraz tiomocznika, wprowadzając DDT/OLA otrzymano nanokryształy stopowe Ag-In-Zn-S (~5 nm) charakteryzujące się czerwoną fotoluminescencją (630 nm) przy wysokiej wartości QYPL = 79%.[275] Wychodząc z mieszaniny prostych prekursorów opracowano również metodę wieloetapową. W tym przypadku w pierwszym etapie otrzymano niestechiometryczne nanokryształy Ag-In-Zn-S. W następnych etapach po wprowadzeniu prekursora cynku otrzymano nanokryształy stopowe Ag-In-Zn-S i nanokryształy o budowie Ag-In-Zn-S/ZnS. Takie podejście pozwoliło otrzymać koloidalne nanokryształy charakteryzujące się zieloną fotoluminescencją (526 nm), przy wysokiej wartości QYPL = 75%.[276]

Oddzielny obszar badań stanowią prace w zakresie otrzymywania hydrofilowych nanokryształów AgInS₂ o budowie rdzeń/otoczka i układów stopowych, dla których hydrofilowy ligand wprowadza się na etapie syntezy nanokryształów, prowadząc reakcje w wodzie. Hydrofilowe stechiometryczne nanokryształy AgInS₂ i AgInS₂/ZnS otrzymano przy

109

wykorzystaniu klasycznej dwuetapowej preparatyki. Do otrzymania nanokryształów AgInS₂ zastosowano roztwór AgNO₃, $In(NO_3)_3$ i glutationu (GSH) o pH = 8,5, do którego wprowadzano roztwór Na₂S. Natomiast do nałożenia warstwy ZnS stosowano Zn(OAc)₂ i Na₂S. Oba etapy reakcji prowadzono przy wykorzystaniu reaktora mikrofalowego. Wyjściowe nanokryształy AgInS₂ charakteryzowały się emisją przy 570 nm (QYPL = 14%), natomiast po nałożeniu warstwy ZnS zaobserwowano hipsochromowe przesunięcie piku emisji (553 nm) oraz zwiększenie wartości QYPL do poziomu 40%.[277] Hydrofilowe niestechiometryczne nanokryształy Ag-In-S otrzymano, wychodząc z mieszaniny AgNO₃, In(NO₃)₃, poliakrylanu sodu (PAA, $M_w = 1200$ Da) i kwasu merkaptooctowego, stosując Na₂S jako prekursor siarki. Do nakładania warstwy otoczki ZnS stosowano mieszaninę złożoną z Zn(NO₃)₂, cytrynianu sodu i Na₂S. Wyjściowe nanokryształy Ag-In-S charakteryzowały się niską wartością QYPL ~1%, natomiast po nałożeniu warstwy otoczki zaobserwowano wzrost QYPL do wartości 20%. Zmieniając stosunek molowy prekursorów Ag:In (od 1:10 do 1:3) otrzymane hydrofilowe nanokryształy Ag-In-S/ZnS, charakteryzowały się fotoluminescencją w zakresie długości fali od 525 nm do 640 nm.[278] Ponadto, podobnie jak w przypadku hydrofilowych nanokryształów CuInS₂/ZnS, opracowano metodę otrzymywania, wykorzystując szybkowar elektryczny o pojemności 5 litrów. Wyjściowe nanokryształy Ag-In-S otrzymano, wychodząc z mieszaniny AgNO₃, In(OH)₃, kwasu merkaptooctowego i żelatyny, stosując (NH₄)₂S jako prekursor siarki. Natomiast warstwę otoczki ZnS nakładano, dodając do układu ZnCl₂ i tiomocznik. Zmieniając stosunek molowy Ag:In (od 1:8 do 1:1) otrzymano hydrofilowe nanokryształy Ag-In-S/ZnS, charakteryzujące się fotoluminescencją w zakresie długości fali od 535 nm do 607 nm, przy wartości QYPL w przedziale od 18 % do 39%.[279] Do otrzymywania hydrofilowych niestechiometrycznych nanokryształów Ag-In-Zn-S wykorzystano roztwór AgNO₃, In(OAc)₃, Zn(OAc)₂ i glutationu o pH = 8,5. W reakcji przetestowano szereg prekursorów siarki w postaci roztworów tioacetamidu (lub tiomocznika, Na₂S₂O₃, Na₂S) wstrzykiwanych do mieszaniny reakcyjnej. Zmieniając stosunek molowy prekursorów metali oraz wykorzystując różne prekursory siarki, otrzymano nanokryształy Ag-In-Zn-S o różnym składzie, charakteryzujące się fotoluminescencją w zakresie długości fali od 525 nm do 625 nm przy wartości QYPL mieszczącej się w zakresie od 15 % do 30%.[280,281]

W **tabeli 5** przedstawiono porównanie właściwości fotoluminescencyjnych próbek niestechiometrycznych nanokryształów Ag-In-S i Ag-In-Zn-S otrzymanych w ramach realizowanej pracy doktorskiej (**Rozdział 12**) i wyników analogicznych badań opublikowanych w latach 2012-2020.

Tabela 5. Porównanie właściwości fotoluminescencyjnych (maksimum piku emisji – λ , wydajność kwantowa fotoluminescencji – Q.Y., wartości parametrów A_i i τ_i równań opisujących krzywe zaniku fluorescencji, średni czas zaniku fluorescencji – τ_{av}) próbek nanokryształów otrzymanych w ramach prowadzonych badań (**Rozdział 12** pracy) z wynikami opublikowanymi dla nanokryształów Ag-In-S i Ag-In-Zn-S o różnym składzie stabilizowanych hydrofobowymi i hydrofilowymi ligandami.

Rok	Skład	λ	<i>Q.Y.</i>	T 1	A_1	T 2	A_2	T 3	A_3	$ au_{\mathrm{av}}$
[Lit.]	nanokryształów	[nm]	[%]	[ns]	[%]	[ns]	[%]	[ns]	[%]	[ns]
Hydrofobowe										
Rozdział 12	AgIn1,4S2,5	755	12	1151	83,4	13120	16,6	-	-	9458
	AgIn _{1.5} Zn _{0,3} S _{3,3} układ stopowy	731	40	139	16,5	591	50,7	1921	32,8	1460
2012 [265]	AgIn2,3S3,9	725	25	440	83	1200	17	-	-	712
2012 [282]	AgInZn _{2,4}	520	41	79	16,8	441	83,1	-	-	428
2014 [283]	AgInZn _{3,9}	650	44	280	47,4	1248	52,6	-	-	1085
2016	AgInS _{2,3}	600	7	47	57	316	43	-	-	271
[284]	AgIn _{1,3} Zn _{1,3} S _{4,7} rdzeń/otoczka	550	40	54	40	351	60	-	-	323
2018 [223]	AgIn1,2Zn1,3S układ stopowy	650	38	9	46	670	39	2400	16	1700
			Hye	drofilow	e					
2015 [285]	AgInS ₂	817	34	115	-	853	-	-	-	-
2018 [286]	AgIn _{2,3} Zn _{0,6} S _{2,5} układ stopowy	550	41	31	11	266	89	-	-	262
2018 [287]	AgInS ₂	600	22	66	24	390	76	-	-	374
2020	AgIn _{1,9} S ₂	710	36	26	1	160	13	813	86	794
[225]	AgIn _{2,9} Zn _{1,7} S ₂ /(ZnS) _{5,0} rdzeń/otoczka	696	55	290	24	936	76	-	-	878
2020 [268]	AgInS ₂	572	37	1160	95	9630	5	-	-	3736

5. Zastosowania koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników

Koloidalne nanokryształy nieorganicznych półprzewodników należą do najbardziej uniwersalnych nanomateriałów testowanych w skrajnie różnych zastosowaniach związanych z elektroniką,[190,288] chemią analityczną,[289,290] biologią, medycyną[102,291-293] oraz fotokatalizą.[294] Tak duży zakres zastosowań wynika przede wszystkim z możliwości projektowania koloidalnego nanomateriału. Poprzez zmianę składu, typu struktury, rozmiaru i kształtu nanokrystalicznego rdzenia możliwa jest kontrola właściwości półprzewodnikowych. Natomiast poprzez wprowadzenie odpowiednich ligandów możliwa jest kontrola właściwości związanych z przetwarzaniem nanomateriału z różnych rozpuszczalników.

Trudno byłoby wymienić wszystkie zastosowania, w których testowano i cały czas testuje się koloidalne nanokryształy nieorganicznych półprzewodników. Możemy natomiast wymienić główne kierunki zastosowań, z których najważniejsze opierają się na konwersji różnego typu energii, przede wszystkim (1) światła na prąd elektryczny, tzw. materiały fotowoltaiczne, (2) absorpcji i emisji światła lub konwersji prądu elektrycznego na emisje światła o określonej długości, tzw. luminofory, (3) konwersji światła na energię chemiczną, tzw. fotokatalizatory i (4) konwersji energii cieplnej na prad elektryczny, tzw. materiały termoelektryczne. Rozpatrując tylko właściwości fotoluminescencyjne, koloidalne nanokryształy nieorganicznych półprzewodników stanowią najważniejszą dla elektroniki grupę luminoforów, które przetwarzane z roztworów wykorzystuje się w formie cienkich warstw do konstrukcji diod emitujących światło (QD-LED). Drugi kierunek wykorzystania właściwości fotoluminescencyjnych polega na bezpośrednim zastosowaniu stabilnych wodnych dyspersji. Poprzez wprowadzenie odpowiednich hydrofilowych ligandów, otrzymane koloidalne nanokryształy testuje się do bioobrazowania w biologii i medycynie. W obu tych skrajnie różnych zastosowaniach przez wiele lat testowano koloidalne nanokryształy chalkogenków kadmu.[288,291] Równolegle jednak z licznymi pracami dotyczącymi wykorzystania tego typu luminoforów pojawiły się prace dotyczące toksyczności nanokryształów CdSe,[295,296] Natomiast zmniejszenie toksyczności w wyniku zakapsułkowania prowadziło do niebezpiecznego kumulowania się takich układów w wątrobie, nerkach i śledzionie ssaków.[297] Ponadto na terenie Unii Europejskiej obowiązuje dyrektywa RoHS (Restriction of Hazardous Substances) z 2006 roku, istotnie wpływająca na rozwój technologii związanych z wykorzystaniem nieorganicznych półprzewodników. W myśl tych prawnych ustaleń zawartość toksycznych pierwiastków, takich jak: kadm, ołów i rtęć, w dowolnym możliwym do odseparowania elemencie urządzenia, nie może przekroczyć 0,01%. W świetle tych ograniczeń w chemii koloidalnych nanokryształów pojawił się trend badawczy, rozwijany również obecnie, polegający na otrzymywaniu koloidalnych nieorganicznych nanokrystalicznych luminoforów, bazując nieorganicznych półprzewodnikach na pozbawionych toksycznych pierwiastków. W grupie tej dominują przede wszystkim półprzewodniki zawierające ind, takie jak dwuskładnikowy InP, którego połączenia w formie układów rdzeń/otoczka testuje się najczęściej w QD-LED oraz takie jak trójskładnikowy CuInS₂ i AgInS₂, których połączenie w formie układów rdzeń/otoczka i układów stopowych wykorzystuje się również w innych zastosowaniach, między innymi w biologii i medycynie.[102,167,188,189,292]

Współczesne technologie wytwarzania QD-LED oparte na wykorzystaniu nanokryształów nieorganicznych półprzewodników powstawały praktycznie równolegle do technologii OLED (*organic light-emitting diode*), opartej na wykorzystaniu typowych organicznych luminoforów. W obu przypadkach zasada działania diody jest taka sama. Różnią się one praktycznie tylko typem luminoforu, typowo nieorganicznym dla QD-LED lub organicznym w przypadku OLED. W technologii QD-LED bardzo często stosuje się dodatkowe warstwy, wykorzystując materiały organiczne, tak samo jak w technologii OLED wykorzystuje się materiały nieorganiczne.

Teoretycznie do konstrukcji diody emitującej światło wystarczy jedna warstwa luminoforu umieszczona pomiędzy elektrodami, z których dochodzi do wstrzykiwania dziur i elektronów, co prowadzi do wytworzenia ekscytonów i ich anihilacji, dając światło o długości fali zależnej od zastosowanego materiału. Tego typu dioda OLED po raz pierwszy została skonstruowana przy wykorzystaniu poli(p-fenylenowinylenu) (PPV), którego warstwa została umieszczona pomiędzy katodą (Al) i przeźroczystą anodą (In₂O₃).[298] Tego typu jednowarstwowe diody charakteryzują się niskimi wydajnościami, ze względu na wysokie wymagania jakie musi spełniać w tych warunkach zastosowany luminofor. Po pierwsze zastosowany materiał powinien charakteryzować się podobna ruchliwościa dziur i elektronów, po drugie powinien posiadać ściśle dopasowane poziomy HOMO i LUMO do poziomów Fermiego elektrod. Tego typu problemy eliminuje się poprzez wprowadzenie, pomiędzy elektrodę i luminofor, dodatkowych warstw przewodzących odpowiednie nośniki, takie jak HTL (hole transport layer) i ETL (electron transport layer) oraz blokujące ich przepływ, takie jak HBL (hole blocking layer) i EBL (electron blocking layer). Tego typu diody wielowarstwowe charakteryzują się znacznie lepszymi parametrami. Właściwości elektryczne diody opisuje zależność gęstości prądu $J (mA/cm^2)$ od napięcia U(V). Dla modelowej diody krzywa powinna mieć odpowiedni przebieg, to znaczy przy wzroście napięcia prąd powinien być pomijalnie mały, aż do osiągnięcia wartości progowej, przy której powinien eksponencjalnie wzrastać i mieć przebieg praktycznie równoległy do osi rzędnych.[**299**] Natomiast do podstawowych parametrów pracy diody należy zaliczyć: luminancję (cd m⁻²) – ilość światła emitowaną z diody o danej powierzchni, napięcie pracy (V) – napięcie, przy którym urządzenie osiąga daną wartość luminacji, wydajność elektroluminescencji (wydajność prądowa) (cd A⁻¹) – stosunek luminancji do gęstości prądu, wydajność energetyczną (lm/W) – stosunek wychodzącego strumienia świetlnego do ilości zużytej energii elektrycznej oraz zewnętrzna wydajność kwantowa (external quantum efficiency, EQE) wyrażająca stosunek liczby fotonów wyemitowanych na sekundę do liczby elektronów wstrzykiwanych do LED na sekundę.[**288**]

Pierwsze konstrukcje diod typu QD-LED pojawiły się praktycznie równolegle do prac związanych z OLED. W 1994 i 1997 roku opracowano diody złożone z warstw otrzymanych z koloidalnych nanokryształów CdSe [300] i nanokryształów o budowie rdzeń/otoczka (CdSe/CdS).[301] W obu przypadkach wykorzystano praktycznie taką samą konstrukcję diody (Rysunek 41a), złożoną z katody (Mg) i anody (ITO), gdzie pomiędzy katodę i luminofor wprowadzono warstwę transportującą dziury w postaci organicznego polimerowego półprzewodnika – poli(*p*-fenylenowinylenu). Otrzymane w ten sposób **QD-LED** charakteryzowały się luminancją na poziomie 600 cd/m² przy EQE = 0,22%.[301] Od tego momentu pojawiło się szereg publikacji dotyczących otrzymywania QD-LED przy wykorzystaniu koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników. Jednak bardzo trudno jest w tym zakresie dokonać jednoznacznego porównania zastosowanych nanomateriałów, ze względu na zakres prowadzonych badań. Z jednej strony prowadzi się modyfikacje metod otrzymywania koloidalnych nanokryształów, maksymalnie zwiększając wydajność kwantowa fotoluminescencji. Z drugiej strony prowadzi się prace w zakresie nanoszenia odpowiednich warstw i modyfikuje się konstrukcje otrzymanych diod maksymalnie zwiększając EQE. W tabeli 6 przedstawiono porównanie właściwości fotoluminescencyjnych koloidalnych nanokryształów i podstawowych parametrów QD-LED otrzymanych przy ich wykorzystaniu. Najlepsze dotychczas uzyskane urządzenia QD-LED bazowały na koloidalnych nanokryształach o złożonej strukturze rdzeń/otoczka, gdzie CdSe stanowił rdzeń nanostruktury, natomiast otoczka stanowiła często połączenie dwóch półprzewodników w celu maksymalnego zwiększenia QYPL. Alternatywę dla tego typu układów stanowią koloidalne nanokryształy InP w połączenie z otoczką ZnSe/ZnS. Na rysunku 41b przedstawiono konstrukcję QD-LED wykorzystującą cienką warstwę uzyskaną z koloidalnych nanokryształów InP/ZnSe/ZnS, dla której luminancja wynosiła 10^6 cd/m² przy EQE = 21,4%.[**302**] Tak wysokie parametry czerwonej diody uzyskano przy wykorzystaniu klasycznego układu elektrod, przy wykorzystaniu koloidalnych nanokryształów ZnMgO do otrzymania warstwy transportującej elektrony i przy wykorzystaniu typowo polimerowej (TFB, struktura kopolimeru znajduje się na Rysunku 41b)) – organicznej warstwy transportującej dziury. Analizując zestawienie przedstawione w tabeli 6, widoczne jest zróżnicowanie parametrów otrzymanych QD-LED w zależności od koloru emitowanego światła. Dotychczas znacznie więcej opublikowanych prac dotyczyło QD-LED wykorzystujących czerwone luminofory, co więcej tego typu urządzenia charakteryzują się znacznie lepszymi parametrami. Dlatego ostatnie badania w zakresie poszukiwania nowych luminoforów wykorzystywanych w QD-LED skupiają się przede wszystkim koloidalnych nanokryształach nieorganicznych półprzewodników na niezawierających toksycznych pierwiastków, takich jak InP, charakteryzujących się zieloną i niebieską fotoluminescencją.[302]





Rysunek 41. Schematyczne przedstawienie QD-LED o różnej konstrukcji, zbudowanych z cienkich warstw nanokryształów CdSe/CdS (**a**),[301] InP/ZnSe/ZnS (**b**),[302] Cu-In-Zn-S (**c**)[303] i CuInS₂/ZnS (**d**)[46] jako luminoforów.

Do otrzymywania QD-LED wykorzystuje się również koloidalne nanokryształy o budowie rdzeń/otoczka i układy stopowe, bazując na rdzeniach trójskładnikowych półprzewodników, takich jak AgInS₂ i CuInS₂. Jednak tego typu diody, pomimo wykorzystania podobnych materiałów organicznych i podobnych konstrukcji, charakteryzują z reguły znacznie gorszymi parametrami.

Prowadzone w tym zakresie badania, oprócz etapu syntezy koloidalnych nanokryształów, skupiają się przede wszystkim na modyfikacji powierzchni polegającej na wprowadzeniu odpowiedniego ligandu. Długołańcuchowe ligandy zapewniają stabilność uzyskiwanych dyspersji w rozpuszczalniku, natomiast w otrzymywanych cienkich warstwach stanowią pewnego rodzaju barierę izolującą pojedyncze nanokryształy, co radykalnie wpływa parametry urządzeń.[288] Dlatego niezależnie od rozpatrywanego układu na półprzewodnikowego, korzystne jest usunięcie powierzchni Ζ nanokryształów długołańcuchowych ligandów pierwotnych i wprowadzenie prostych, znacznie mniejszych ligandów, takich jak 1,2-etanoditiol (EDT). Dla koloidalnych nanokryształów AgIn₅S₈/ZnS usunięcie ligandów pierwotnych (OA), przy wykorzystaniu EDT, spowodowało radykalny wzrost EQE dla otrzymanych QD-LED z wartości 0,023% do 1,52%.[304] Podobny efekt uzyskano dla koloidalnych nanokryształów Cu-In-S/ZnS, gdzie wymiana silnie związanego z powierzchnią długołańcuchowego tiolu (DDT) pozwoliła na uzyskanie diod QD-LED charakteryzujących się EQE = 7,8%, przy luminancji 4490 cd/m².[46] Do otrzymania cienkich warstw luminoforów wykorzystywanych w QD-LED praktycznie od samego początku wykorzystuje się typowo hydrofobowe nanokryształy nieorganicznych półprzewodników, tworzące stabilne dyspersje w niepolarnych rozpuszczalnikach. Jednak ostatnie prace w tym zakresie pokazują możliwość wykorzystania alternatywnych strategii. Dla koloidalnych nanokryształów CuInS₂/ZnS, przeprowadzona wymiana ligandów pierwotnych (OLA) na 6-merkaptoheksanol pozwoliła na uzyskanie stabilnych dyspersji w etanolu przy niewielkim spadku QYPL z 72,2% do 70,5%. Uzyskana dyspersja nanokryształów CuInS₂/ZnS w etanolu pozwoliła na uzyskanie QD-LED charakteryzujących się EQE = 3,22%, przy luminancji 8375 cd/m².[**305**]

Testowane QD-LED, wykorzystujące cienkie warstwy nanokryształów o budowie rdzeń/otoczka i układów stopowych bazujących na trójskładnikowych półprzewodnikach, najczęściej charakteryzują się klasyczną budową (**Rysunek 41c**) przy wykorzystaniu transparentnej anody w postaci połączenia ITO z PEDOT:PSS i glinu jako katody. Najczęściej przy wykorzystaniu polimerowych warstw transportujących dziury, takich jak poli(*N*,*N*'-bis(4-butylofenylo)-*N*,*N*'-bis(fenylo)benzydyna) (poli-TPD) lub poli(N-winylokarbazol) (PVK) oraz

nieorganicznych warstw transportujących elektrony, takich jak nanokrystaliczny ZnO.[**303**] Możliwe jest również uzyskanie odwróconej architektury QD-LED (**Rysunek 41d**), tak jak w przypadku diody o konstrukcji: ITO/ZnO/nanokryształy/CBP/TCTA/MoO₃/Al. Podstawą właściwego działania tego typu urządzenia jest precyzyjne dopasowanie poziomów LUMO warstwy ZnO (-4.0 eV) i luminoforu. Urządzenia QD-LED o odwróconej architekturze, bazujące na warstwach uzyskanych z dyspersji nanokryształów AgIn₅S₈/ZnS i Cu-In-S/ZnS, charakteryzowały się wartościami EQE odpowiednio: 1,52% i 7,8%.[**46,304**]

Tabela 6. Zestawienie właściwości fotoluminescencyjnych (maksimum piku emisji – λ_{max} , szerokość połówkowa piku emisji – λ_{FWHM} , wydajność kwantowa fotoluminescencji – *Q.Y.*) oraz parametrów QD-LED (zewnętrzna wydajność kwantowa – *EQE*, luminancja) dla koloidalnych nanokryształów o różnym rozmiarze, bazujących na rdzeniu CdSe i InP.[**302**]

Rdzeń	Kolor	Rozmiar D (nm)	λ _{max} (nm)	λ _{FWHM} (nm)	Q.Y. (%)	EQE (%)	Luminancja (cd/m²)	Lit.
616	Czerwony	11	600	-	90	21,6	356000	306
		9,8	627	21	84	15,1	<30000	307
		8	-	-	-	12	21000	308
		8,3	623	30	80	7,4	105870	309
					> 90	20,5	42000	310
		6	615	-	-	18	50000	311
Cuse	Zielony	6,7	525	-	90	22,9	614000	306
		-	-	-	-	21	40000	312
		7-8	533	-	75	14,5	-	308
	Niebieski	-	475	-	73	8,05	62600	306
		12-13	466	-	87	19,8	4890	313
		8	-	-	-	10,7	4000	308
InP	Czerwony	10,8	630	35	100	21,4	100000	302
		7,8	618	42	93	12,2	10000	314
		-	607	48	73	6,6	1700	315
		7,2	607	63	82	2,5	2849	316
	Zielony	7,4	525	65	70	-	10490	317
		4,5	505	50	72	3,46	3900	318

Podstawowym warunkiem decydującym możliwości zastosowania 0 luminescencyjnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników biologii W i medycynie, jest uzyskanie stabilnych wodnych dyspersji. Do obrazowania in vivo najczęściej wykorzystuje się koloidalne nanokryształy emitujące światło w zakresie bliskiej podczerwieni od 650 nm do 900 nm. Zakres ten nazywa się pierwszym oknem biologicznym, w którym absorpcja biologicznego tła jest niewielka, co umożliwia wykonanie analizy z dużą

rozdzielczością.**[319]** Ponadto w ostatnich latach poszukuje się luminoforów emitujących światło w drugim oknie biologicznie w zakresie od 1000 do 1700 nm (**Rysunek 42**).**[320]**



Rysunek 42. Efektywne współczynniki tłumienia: krwi utlenowanej, odtlenowanej, skóry i tkanki tłuszczowej.[320]

W tego zastosowaniach wykorzystuje się hydrofilowe nanokryształy typu nieorganicznych półprzewodników otrzymywane na drodze bezpośredniej syntezy, prowadząc reakcje wobec hydrofilowego ligandu, co zostało wcześniej omówione w rozdziale 4.1 lub przy wykorzystaniu dwuetapowej strategii. W dwuetapowej strategii, w pierwszym etapie otrzymuje się hydrofobowe nanokryształy, natomiast w drugim etapie prowadzi się operacje prowadzące do przeniesienia nanokryształów z niepolarnego rozpuszczalnika do wody. Pomimo tego, że jednoetapowa strategia jest znacznie prostsza, dwuetapowa strategia jest cały czas rozwijana i stosowana, szczególnie w przypadku otrzymywania złożonych układów hybrydowych, dla których oprócz typowych hydrofilowych ligandów wprowadza się złożone cząsteczki bioaktywne. Wynika to przede wszystkim z ograniczonej stabilności koloidalnych nanokryształów zawierających hydrofilowe ligandy wprowadzane na etapie syntezy nieorganicznego rdzenia. Dla tego typu dyspersji prowadzenie kolejnych etapów procesu, polegających na przyłączeniu pożądanego ligandu, wytrąceniu układu hybrydowego, oddzieleniu nadmiaru ligandu i ponownym dyspergowaniu, najczęściej kończy się uzyskaniem niestabilnych dyspersji.[102]

W przypadku modyfikacji powierzchni hydrofobowych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników, prowadzących do otrzymania stabilnych dyspersji

w wodzie, wyróżniamy dwie strategie postępowania. Pierwsza strategia polega na kapsułkowaniu nieorganicznych nanokryształów zawierających hydrofobowe ligandy pierwotne, stosując amfifilowe kopolimery blokowe. W tym przypadku przeniesienie do wody następuje praktycznie bez bezpośredniej ingerencji w powierzchnię nieorganicznego nanomateriału. Ponadto tego typu rozwiązanie pozwala na praktycznie całkowite odizolowanie nanokryształów od otoczenia, co jest szczególnie istotne dla nanokryształów nieorganicznych półprzewodników zawierających toksyczne pierwiastki. Druga strategia polega na przeniesieniu nanokryształów nieorganicznych półprzewodników w wyniku wymiany hydrofobowych ligandów na hydrofilowe ligandy. Również w przypadku tej strategii oprócz typowych, małocząsteczkowych ligandów stosuje się wielkocząsteczkowe, typowo polimerowe ligandy. Rozpatrując w tym zakresie modelowe hydrofobowe nanokryształy CdSe/ZnS, najczęściej opracowane metody przeniesienia do wody charakteryzuje się, porównując wydajność kwantową fotoluminescencji dla hydrofobowego i hydrofilowego nanomateriału oraz podając zakres pH, przy którym nie obserwujemy wyraźnych zmian właściwości fotoluminescencyjnych. Niezależnie od zastosowanej strategii postępowania, oprócz przeniesienia nanocząstek do wody i otrzymania stabilnych dyspersji wodnych dla opracowywanych metod, kluczowe jest zapewnienie możliwości przyłączenia do układu innych organicznych cząsteczek związanych z kierunkiem zastosowania hydrofilowego nanomateriału. W przypadku wykorzystania w biologii i medycynie, układy hybrydowe przede wszystkim rozbudowuje się o cząsteczki zapewniające biokompatybilność.

Hydrofobowe nanokryształy półprzewodnikowe CdSe/ZnS, stabilizowane przez typowe długołańcuchowe ligandy pierwotne takie jak TOPO, można poddać kapsułkowaniu, przy wykorzystaniu amfifilowego kopolimeru blokowego zawierającego jednostki hydrofobowe i hydrofilowe, często rozbudowanego o dodatkowe bloki zawierające na końcu łańcuchów hydrofilowych grupy funkcyjne zdolne do przyłączenia innych cząsteczek. Na **rysunku 43** przedstawiono budowę takiego typu układu zawierającego na powierzchni kapsułki oprócz jednostek typowo hydrofilowych, zapewniających stabilność, również grupy funkcyjne zdolne do przyłączenia cząsteczek bioaktywnych.[**65**]

119



Rysunek 43. Schematyczne przedstawienie nanokryształu nieorganicznego półprzewodnika zakapsułkowanego wewnątrz polimerowej kapsułki, zawierającej na powierzchni hydrofilowe łańcuchy zapewniające stabilność i grupy funkcyjne zdolne do przyłączenia bioaktywnych cząsteczek.**[65]**

W jednej z pierwszych prac, do kapsułkowania hydrofobowych nanokryształów CdSe/ZnS zawierających typowe ligandy pierwotne, takie jak TOPO, zastosowano kopolimer otrzymany z homopolimeru poprzez prostą modyfikację. Prosty amfifilowy kopolimer otrzymano, wychodząc z kwasu poliakrylowego, w którym 40% grup karboksylowych przeprowadzono w jednostki hydrofobowe w reakcji z n-oktyloamina.[321] Bardzo szybko pojawiło się szereg modyfikacji tego typu prostej strategii kapsułkowania hydrofobowych nanokryształów półprzewodnikowych. Stosujac handlowy kopolimer poli(bezwodnikmaleinowy-*alt*-1-tetradeken) ($M_n = 7300$ Da, PDI ~1,23), w pierwszym etapie prowadzono kapsułkowanie hydrofobowych nanokryształów CdSe/ZnS. Następnie w kolejnych etapach prowadzono hydrolizę i sczepianie jednostek poprzez zastosowanie bis(6-aminoheksylo)aminy, otrzymując stabilne wodne dyspersje zakapsułkowanych nanokryształów.[322] Oprócz prostych kopolimerów o małej masie czasteczkowej do kapsułkowania zastosowano trójblokowy kopolimer ($M_w = 100000$ Da) zawierający jednostki akrylanu butylu i etylu (77%) oraz jednostki kwasu metakrylowego (23%) modyfikowane w rekcji z n-oktyloamina, wobec 3-dimetyloaminopropylokarbodiimidu (EDAC). W pierwszym etapie hydrofobowe nanokryształy CdSe/ZnS (TOP/TOPO) kapsułkowano przy zastosowaniu modyfikowanego kopolimeru, natomiast w drugim etapie wykorzystując obecność wolnych grup karboksylowych w reakcji z modyfikowanym glikolem polietylenowym (amino-PEG) wprowadzano łańcuchy hydrofilowe. W wyniku przeprowadzonego procesu, wartość QYPL

nanokryształów CdSe/ZnS nie uległa zmianie i wynosiła ~60%. Uzyskane wodne dyspersje charakteryzowały się stabilnością właściwości fotoluminescencyjnych praktycznie w całym zakresie pH od 1 do 14.[323]

Druga strategia, przeniesienia nieorganicznego nanomateriału półprzewodnikowego do wody, polega na wymianie hydrofobowych ligandów pierwotnych na odpowiednio sfunkcjonalizowane organiczne ligandy. W tym zakresie przetestowano szereg małocząsteczkowych i wielkocząsteczkowych ligandów. W projektowaniu struktury tego typu ligandów należy uwzględnić: wybór grupy funkcyjnej zdolnej do trwałego związania ligandu z powierzchnią nanokryształu; wprowadzenie fragmentu zapewniającego hydrofilowość ligandu oraz grupy funkcyjnej zdolnej do przyłączenia innych cząsteczek odpowiedzialnych za biokompatybilność. W skrócie modelowy ligand tego typu pełni funkcję hydrofilowego łącznika pomiędzy nieorganicznym nanokryształem i cząsteczką zapewniającą biokompatybilność.

Dla hydrofobowych nanokryształów szerokiej grupy nieorganicznych półprzewodników najczęściej stosowana metoda przeniesienia nanokryształów do wody polega na wymianie ligandów pierwotnych na proste, dostępne, dwufunkcyjne, małocząsteczkowe, organiczne ligandy. Tego typu ligandy zawierają najczęściej w swej strukturze grupę tiolową, wiążącą się z powierzchnią nanokryształu oraz grupę karboksylową, zapewniającą rozpuszczalność układu w wodzie. Dla CdSe/ZnS, zastosowanie prostych ligandów, takich jak kwas merkaptooctowy (thioglycolic acid, TGA) [324] i kwas 3-merkaptopropionowy (3-mercaptopropionic acid, MPA), [325] pozwoliło na wymianę ligandów pierwotnych (TOPO) i przeniesienie nanokryształów do wody. Ponadto w obu przypadkach obecność wolnych grup karboksylowych wykorzystano do przyłączenia cząsteczek zapewniających biokompatybilność.

Dla układów hybrydowych, opartych na nanokryształach CdSe/ZnS i CdSe/Cd_{1-x}Zn_xS, znacznie większą stabilność wodnych dyspersji uzyskano, stosując typowo bidentne ligandy, takie jak kwas dihydroliponowy (DHLA), zawierający w swojej strukturze dwie grupy tiolowe mogące wiązać się z powierzchnią nanostruktury.**[326]** Łącząc kwas dihydroliponowy (DHLA) z poli(glikolem etylenowy) (PEG) otrzymano szereg polimerowych, hydrofilowych ligandów stabilizujących. Ponadto, dobierając odpowiednio modyfikowany PEG400, możliwe było wprowadzenie różnych grup funkcyjnych (–OH, –NH₂, –COOH) do struktury ligandu, co umożliwiło przyłączenie cząsteczek zapewniających biokompatybilność (**Rysunek 44**).**[327,328]** Dla CdSe/ZnS wymiana ligandów pierwotnych (TOPO) na hydrofilowe, polimerowe ligandy typu DHLA-PEG i przeniesienie nanokryształów do wody spowodowało

niewielkie batochromowe przesunięcie piku emisji, przy zachowaniu praktycznie niezmienionej wysokiej wartości QYPL na poziomie 50%. Otrzymane układy hybrydowe CdSe/ZnS-DHLA-PEG tworzyły stabilne dyspersje wodne w zakresie pH od 5 do 11.[**327**] W przypadku CdSe/Cd_{1-x}Zn_xS (QYPL = 65%) wymiana ligandów pierwotnych (TOPO) na ligandy typu DHLA-PEG i przeniesienie nanokryształów do wody nie spowodowało wyraźnych zmian w widmach emisyjnych, natomiast obserwowano spadek wartości QYPL do poziomu 30-40%. Otrzymane układy hybrydowe tworzyły stabilne dyspersje wodne przy pH z zakresu 5,0-9,5.[**328**]



Rysunek 44. Struktury bidentnych ligandów bazujących na kwasie dihydroliponowym (DHLA) i poli(glikolu etylenowym) PEG, modyfikowanych poprzez wprowadzenie grup funkcyjnych zdolnych do utworzenia wiązania z cząsteczkami biokompatybilnymi.**[65]**

Następną generację stosowanych ligandów stanowią multidentne hydrofilowe ligandy, należące do typowych blokowych kopolimerów. W tego typu ligandach wyróżniamy główny łańcuch polimeru, natomiast wszystkie niezbędne segmenty wchodzą w skład łańcuchów bocznych. Tego typu kopolimery zbudowane są z trzech różnych jednostek zawierających najczęściej fragmenty kwasu dihydroliponowego i poli(glikolu etylenowego) odpowiadające za zawiązanie polimeru z powierzchnią nanokryształów i zapewniające hydrofilowość układu. Natomiast trzeci segment, odpowiedzialny za sczepienie wielkocząsteczkowego ligandu z cząsteczkami odpowiedzialnymi za biokompatybilność, stanowi najczęściej połączenie hydrofilowego polimerowego łańcucha z grupą funkcyjną. Tego typu kopolimery otrzymuje się najczęściej poprzez modyfikacje prostych polimerów, takich jak poli(kwas akrylowy) lub

w wyniku reakcji kopolimeryzacji, wychodząc z mieszaniny odpowiednich monomerów, najczęściej akrylanów lub metakrylanów.

Na **rysunku 45** została przedstawiona metoda otrzymywania typowego multidentnego ligandu, polegająca na reakcji poli(kwasu akrylowego) (M_w ~1800 Da) z odpowiednio zmodyfikowanymi poli(glikolami etylenowymi): DHLA-PEG-NH₂, N₃-PEG-NH₂ (PEG, M_w ~600 Da) i CH₃O-PEG-NH₂ (PEG, M_w ~750 Da). W pierwszym etapie dochodzi do sczepienia polimerów w wyniku utworzenia wiązań amidowych wobec N,N'-dicykloheksylokarbodiimidu (DCC)/4-dimetyloaminopirydyny (DMAP), natomiast w drugim etapie prowadzi się redukcję, stosując NaBH₄. Otrzymany kopolimer, oprócz bloków z wolnymi grupami karboksylowymi, zawierała bloki z przyłączonymi hydrofilowymi łańcuchami PEG, z których część na końcach zawierała jednostki zdolne do tworzenia wiązania z powierzchnią nanokryształów (-PEG-DHLA) oraz grupy funkcyjne zdolne do prowadzenia dalszych modyfikacji (H₂N-PEG).[**329**] Otrzymane kopolimery zostały przetestowane na próbkach nanokryształów CdSe/ZnS, charakteryzujących się fotoluminescencją w zakresie długości fali od 543 nm do 617 nm. W wyniku wymiany ligandów i przeniesienia nanokryształów do wody zaobserwowano spadek wydajności QYPL ~25%-50%. Otrzymane wodne dyspersje charakteryzowały się stabilnością praktycznie w całym zakresie pH od 2 do 14.[**329**]



Rysunek 45. Otrzymywanie multidentnego hydrofilowego ligandu w wyniku sczepienia poli(kwasu akrylowego) z odpowiednio sfunkcjonalizowanymi poli(glikokolami etylenowymi), DCC/DMAP - *N*,*N*'-dicykloheksylokarbodiimidu /4-dimetyloaminopirydyny.**[329]**

Alternatywna strategia otrzymywania multidentnych ligandów polega na otrzymaniu odpowiednich monomerów i przeprowadzeniu reakcji kopolimeryzacji. Wychodząc z kwasu dihydroliponowego (DHLA), poli(glikolu etylenowego), kwasu metakrylowego i chlorku kwasu metakrylowego można otrzymać monomery, których jednostki będą odpowiadać

w otrzymanym kopolimerze za związanie ligandu z powierzchnią nanokryształów (MA-PEG-DHLA) i rozpuszczalność układu hybrydowego w wodzie. Mieszaninę monomerów poddano kopolimeryzacji rodnikowej w THF, stosując azobis(izobutylonitryl) (AIBN) jako inicjator. W wyniku reakcji otrzymano kopolimer o masie $M_n = 6300$ Da i stosunku merów MA-PEG-DHLA:MA-PEG-OCH₃ = 4:3. W ostatnim etapie otrzymany kopolimer poddano redukcji stosując NaBH₄.[330] Otrzymany polimerowy ligand został przetestowany na nanokryształach CdSe/ZnS (QYPL = 55%) zawierających TOPO jako ligandy pierwotne. Po przeniesieniu nanokryształów CdSe/ZnS do wody zaobserwowano spadek wartości QYPL do 38%. Otrzymane dyspersje charakteryzowały się stabilnością przy pH w zakresie od 5 do 9.[330] Stosując powyższą strategię, otrzymano szereg metakrylowych estrów i amidów zawierających: jednostki zdolne do związania ligandu z powierzchnią nanokryształów, jednostki zapewniające rozpuszczalność w wodzie oraz jednostki zdolne do związania ligandu z cząsteczkami zapewniającymi biokompatybilność. Wychodząc z mieszanin tego typu monomerów w wyniku polimeryzacji rodnikowej, stosując AIBN jako inicjator, otrzymano szereg kopolimerów (**Rysunek 46**) o M_n w zakresie od 46000 Da do 77000 Da i PDI w zakresie od 1,7 do 1,9. Otrzymane kopolimery przetestowano na próbkach nanokryształów CdSe/ZnS, otrzymując wodne dyspersje charakteryzujące się QYPL = 30-40% i stabilnością w szerokim zakresie pH, od 4 do 12.[331]



Rysunek 46. Otrzymywanie multidentnego hydrofilowego ligandu w wyniku kopolimeryzacji rodnikowej mieszaniny metakrylanów.[**331**]

Do projektowania typowo multidentnych ligandów, oprócz jednostek zawierających grupy tiolowe, wykorzystuje się również jednostki zawierające pierścień imidazolowy, zdolny do tworzenia trwałego wiązania z powierzchnią nanokryształów CdSe/ZnS. Natomiast

jednostki hydrofilowe zawierające poli(glikolu etylenowego), zastępuje się przez jednostki hydrofilowe w postaci jonów obojnaczych. Wychodząc z monomeru zawierającego zabezpieczony pierścień imidazolowy oraz monomer: N-[2-(dimetyloamino)etyl]pro-2enamidu, stosując polimeryzacje RAFT (reversible addition - fragmentation chain-transfer), otrzymano kopolimer, który następnie w reakcji sultonu 1,3-propanu i β-propiolaktonu, przeprowadzono W kopolimery zawierające odpowiednio hydrofilowe fragmenty sulfobetainowe i karboksybetainowe (**Rysunek 47**). Otrzymane kopolimery wykorzystano do przeniesienia do wody hydrofobowych nanokryształów InAs/Cd_xZn_{1-x}S, CdSe/Cd_xZn_{1-x}S i CdSe/CdS, charakteryzujących się luminescencją odpowiednio przy 750 nm, 612 nm i 570 nm. Dyspersje wodne otrzymanych układów hybrydowych charakteryzowały się stabilnością przy pH z zakresu od 6 do 11.[332]



Rysunek 47. Synteza multidentnych ligandów polimerowych zawierających hydrofilowe jednostki sulfobetainy (z ang. *sulfobetaine-functionalized poly(imidazole) ligands*, SBPIL) i karboksybetainy (z ang. *carboxybetaine-functionalized poly(imidazole) ligands*, CBPIL) oraz jednostki imidazolowe, odpowiedzialne za związanie ligandu z powierzchnią nanokryształów.[**332**]

Powyższe strategie, omówione dla modelowych nanokryształów CdSe/ZnS, stosuje się również do otrzymywania wodnych dyspersji nanokryształów innych półprzewodników. W **tabeli 7** zostało przedstawione zestawienie nanokryształów rdzeń/otoczka i układów stopowych bazujących na trójskładnikowych półprzewodnikach AgInS₂ i CuInS₂, dla których przeprowadzono proces wymiany hydrofobowych ligandów na hydrofilowe, co pozwoliło na ich wykorzystanie w obrazowaniu prowadzonym w badaniach *in vitro* i *in vivo*.

Tabela 7. Zestawienie nanokryształów rdzeń/otoczka i układów stopowych bazujących na trójskładnikowych półprzewodnikach otrzymanych przy zastosowaniu hydrofobowych ligandów (ligandy pierwotne, wydajność kwantowa fotoluminescencji – Q.Y.) poddanych procesowi wymiany wobec hydrofilowych ligandów (procedura wymiany, wydajność kwantowa fotoluminescencji – Q.Y.) testowanych w zastosowaniach biologicznych.

Illzład	Ligandy	<i>Q.Y.</i>	Procedura wymiany	<i>Q.Y.</i>	Zastasawania	Lit	
UKiau	pierwotne (%) ligandów		ligandów	(%)	Zastosowanie	L/11,	
AgInZnS	DA	-	MPA/MeOH, KOH/H ₂ O, pH = 13, rt 300 min	D, Bioobrazowanie, 47 komórki guza piersi, HCC1954		333	
AgInZnS	DA	-	MPA/EtOH, KOH/H ₂ O, rt 3 h	H ₂ O, Bioobrazowanie komórki gleja		334	
AgInZnS/ ZnS	OLA, DDT	43	MPA/MeOH, TMAH, rt 2h	14	Bioobrazowanie, komórki KB	335	
AgInZnS/ ZnS	OLA	-	MPA/MeOH, TMAH, 70°C, 4h	-	Bioobrazowanie, in vivo	336	
AgInZnS	ODA	59	MUA, NaOH/H ₂ O, 50 °C, 10 h	31	Nośnik leków doksorubicyna, komórki ludzkie H460	337	
AgInZnS	ODA	67 (48)	MUA, NaOH/H ₂ O, 50 °C, 10 h	30 (25)	Bioobrazowanie, nośnik leków-pochodne bisakrydyny, in vitro (H460, HCT116), in vivo	338	
CuInS ₂ / ZnS	DDT	60	DHLA, 70 °C, 2 h, DMF, <i>tert</i> -BuOK	48	48 Bioobrazowanie, in vivo		
CuInS ₂ / ZnS	DDT	37	Bromek (1-tetradecylo) trimetyloamoniowy, rt 24h	36	Bioobrazowanie, komórki HepG2	339	
CuInS2/ ZnS	OLA	68	MPA, GSH/DMF, 130 °C, 10-15 min	34	Bioobrazowanie, MCF10CA1a komórki guza piersi	340	
CuInSe/ ZnS	OLA, TOP, DDT	40	Ligand-typu jonu obojnaczego ditiosulfobetainowego/H ₂ O	20	Bioobrazowanie, in vivo	341	

rt – temperatura pokojowa, OLA – oleiloamina, DDT – 1-dodekanotiol, TOP – trioktylofosfina, MPA – kwas 3-merkaptopropionowy, DHLA – kwas dihydroliponowy, GSH – glutation, TMAH – wodorotlenek tetrametyloamoniowy, MUA – kwas 11-merkaptoundekanowy, DMF – N,N-dimetyloformamid, ODA – oktadecyloamina, DA – Dodecyloamina

CZĘŚĆ BADAWCZA

6. Koloidalne nanokryształy stopowe AgInS₂-ZnS – badania mechanizmu tworzenia nanokryształów stopowych

Pierwsze prace dotyczące otrzymywania koloidalnych nanokryształów stopowych AgInS₂-ZnS, zostały przeprowadzone w ramach realizacji pracy doktorskiej dra Grzegorza Gąbki.[94] Wyniki prowadzonych badań zostały zebrane w dwóch publikacjach [273,274], które stanowiły punkt wyjścia do badań realizowanych w ramach mojej pracy doktorskiej. Opracowana, w ramach badań, metoda otrzymywania koloidalnych tych niestechiometrycznych nanokryształów Ag-In-Zn-S polegała na zastosowaniu mieszaniny prostych prekursorów w postaci soli metali i silnie reaktywnego prekursora siarki w postaci siarki roztworzonej w oleiloaminie (OLA).[342] Wychodzac z mieszaniny zawierającej AgNO₃, InCl₃, stearynian cynku i 1-dodekanotiol (DDT) w 1-oktadekenie (ODE) jako rozpuszczalniku w temperaturze 150 °C, wstrzykiwano prekursor siarki. Następnie całość ogrzewano do osiągnięcia 180 °C i utrzymywano w tej temperaturze przez 1 godzinę. Opracowana metoda pozwalała przede wszystkim na zmianę składu otrzymywanych niestechiometrycznych nanokryształów Ag-In-Zn-S, poprzez zmianę stosunku molowego prekursorów oraz umożliwiała prowadzenie szeregu modyfikacji w ramach mieszaniny reakcyjnej, prowadzących do uzyskania pożądanych właściwości koloidalnych nanomateriałów. Na rysunku 48 zostało przedstawione porównanie stosunku molowego Ag:In i In:Zn w otrzymanych nanokryształach Ag-In-Zn-S, w zależności od wyjściowego stosunku molowego prekursorów InCl₃/stearynian cynku, przy zachowaniu takiego samego stosunku molowego AgNO₃:InCl₃ = 0,29 dla próbek otrzymanych w ramach badań prowadzonych przez dra Grzegorza Gąbkę [273,274] i próbek S-(1-3) uzyskanych w ramach moich badań.

Analizując wcześniej uzyskane wyniki można sformułować cztery ogólne wnioski dotyczące zależności składu niestechiometrycznych nanokryształów Ag-In-Zn-S od składu mieszaniny reakcyjnej. Po pierwsze, wychodząc z mieszaniny reakcyjnej o stosunku molowym InCl₃:stearynian cynku w zakresie od 0,94 do 0,25 otrzymano serię nanokryształów, dla których stosunek molowy In:Zn wynosił odpowiednio od 3,00 do 0,32, co wskazuje na większą reaktywność prekursora indu. Po drugie w otrzymanych próbkach nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S, stosunek Ag/In zmieniał się w przedziale od 0,19 do 0,06, przy czym największą konwersję prekursora srebra (0,17-0,19), obserwowano przy wysokich stężeniach prekursora indu i cynku, dla których skład nanokryształów był najbardziej zbliżony do składu mieszaniny

reakcyjnej. Najniższe konwersje prekursora srebra (0,06) uzyskano przy niskich stężeniach prekursora indu i cynku, dla których skład nanokryształów najbardziej odbiegał od składu mieszaniny reakcyjnej. Po trzecie przeprowadzenie radykalnych zmian w mieszaninie reakcyjnej, polegających na zastosowaniu DDT jako rozpuszczalnika lub prowadząc reakcję bez dodatku DDT, przy zachowaniu takiego samego składu mieszaniny reakcyjnej (InCl₃:stearynian cynku = 0,6), prowadziło do nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S o różnym składzie, odpowiednio Ag:In = 0,83 i In:Zn = 0,66 oraz Ag:In = 0,62 i In:Zn = 0,26. W obu przypadkach przeprowadzone zmiany zwiększały konwersje prekursora srebra, natomiast zmniejszały konwersje prekursora indu. Po czwarte, badając wpływ stężenia prekursora siarki (S/OLA) dla mniejszego stężenia prekursora, zaobserwowano zwiększenie konwersji prekursora srebra Ag:In = 0,37 oraz zmniejszenie konwersji prekursora indu In:Zn = 0,77. Otrzymane w ten sposób nanokryształy stopowe Ag-In-Zn-S charakteryzowały się stosunkiem molowym metali najbardziej zbliżonym do stosunku molowego zastosowanych prekursorów.[273,274]



Rysunek 48. Zależność stosunku molowego Ag:In (kolor niebieski) i In:Zn (kolor czerwony) dla niestechiometrycznych nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S w zależności od stosunku molowego prekursorów InCl₃:stearynian cynku przy zachowaniu stałego stosunku molowego prekursorów AgNO₃:InCl₃ = 0,29. Wcześniej opublikowane wyniki zostały zaznaczone na wykresie w postaci kół i trójkątów [**273,274**], natomiast dane uzyskane w ramach realizowanej pracy doktorskiej w postaci kwadratów.

Bazując na powyższych wynikach jako próbkę odniesienia wybrałam próbkę (S-1) nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S, która została otrzymana wychodząc

z optymalizowanego wcześniej stosunku molowego prekursorów metali, DDT i prekursora siarki (S/OLA): Ag/In/Zn/S_{DDT}/S_S = 1,00/3,40/3,60/5,60/2,65, stosując ODE jako rozpuszczalnik, co pozwoliło na uzyskanie wydajności kwantowej fotoluminescencji przekraczającej 60%.[**274**] Druga próbka nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S (**S-2**) została otrzymana, wychodząc z tej samej mieszaniny co pierwsza, natomiast jako rozpuszczalnik został wykorzystany 1,2-dichlorobenzen (DCB). Reakcję prowadzono w tych samych warunkach, to znaczy wstrzykując S/OLA w temperaturze 150 °C i kontynuując reakcję w temperaturze wrzenia DCB (przy około 180 °C). Trzecią próbkę nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S (**S-3**) otrzymano w tych samych warunkach co drugą próbkę, natomiast zamiast S/OLA do reakcji zastosowano siarkę roztworzoną w *n*-oktyloaminie (S/OCA).

Zaproponowane zmiany nie były przypadkowe. W chemii koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników często wykorzystuje się razem następujące odczynniki: 1-oktadeken (ODE, CH₃(CH₂)₁₅CH=CH₂), (Z)-1-amino-9-oktadeken (oleiloamina, OLA, CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₈NH₂), kwas (9Z)-oktadek-9-enowy (kwas oleinowy, OA, CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇COOH), które wywodzą się z takiego samego węglowodoru oktadekanu (C₁₈H₃₈), co znacząco utrudnia badania mechanizmu reakcji tworzenia nanokryształów. Wynika to z przemian jakie mogą zachodzić w mieszaninie reakcyjnej, często prowadzących do tych samych produktów. Ponadto nawet jeśli reagenty różnią się szkieletem cząsteczki to identyfikacja poszczególnych produktów wymaga określenia długości łańcucha, co istotnie komplikuje analizę mieszaniny reakcyjnej. Dlatego w prowadzonych badaniach, zamiast pośredniego układu ODE + S/OCA, został zastosowany układ reakcyjny DCB + S/OCA.

Próbka S-1 nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S została wydzielona z mieszaniny poreakcyjnej po wcześniejszym wydzieleniu nierozpuszczalnej pozostałości, której analizę dr Grzegorz Gąbka przedstawił w pracy doktorskiej [94] i publikacji.[273] W przypadku mieszanin poreakcyjnych dla próbek S-2 i S-3, po oddzieleniu nierozpuszczalnych pozostałości, prowadząc frakcjonowane wytrącanie polegające na stopniowym dodawaniu acetonu, wydzielono dla obu próbek dwie frakcje nanokryształów. Frakcję 1, zaledwie kilkumiligramową, nie wykazującą fotoluminescencji i frakcję 2, o znacznie większej masie, charakteryzującą się intensywną fotoluminescencją. Zdjęcia TEM i widma EDS zarejestrowane dla frakcji 1 próbek S-2 i S-3 zostały przedstawione w części eksperymentalnej pracy (Rysunek 129 i 130). Dla wydzielonej frakcji 1 przeprowadzona analiza EDS wykazała obecność nanokryształów trójskładnikowych Ag-In-S o składzie Ag1,0In2,5S4,3 (S-2) i Ag1,0In3,1S4,1 (S-3). Nanokryształy stopowe Ag-In-Zn-S wydzielone dla próbki S-1 oraz frakcja 2 nanokryształów

stopowych Ag-In-Zn-S wydzielona dla próbek S-2 i S-3, zostały poddane dokładnej analizie, której wyniki zostały zebrane w **tabeli 8**.

Tabela 8. Skład mieszanin reakcyjnych (rozpuszczalnik, prekursor siarki) i charakterystyka otrzymanych próbek nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S (wagowa (wt. %) zawartość składnika nieorganicznego, skład, stosunek molowy (Ag/In i In/Zn), rozmiar, maksimum piku emisji, wydajność kwantowa fotoluminescencji (*Q.Y.*)).

Próbka	Rozp.	Prekursor Siarki	Ag+In+Zn+S (wt. %)	Skład	Ag/In	In/Zn	Rozmiar (nm)	PL (nm)	Q.Y. [%]
S-1	ODE	S/OLA	15,0	$Ag_{1,0}In_{3,1}Zn_{1,0}S_{4,0}(S_{6,1})$	0,32	3,10	7,2 ± 1,6	720	67
S-2	DCB	S/OLA	17,0	$Ag_{1,0}In_{2,1}Zn_{0,5}S_{4,2}(S_{4,2})$	0,47	3,88	5,9 ± 0,9	665	21
S-3	DCB	S/OCA	32,0	$Ag_{1,0}In_{4,5}Zn_{0,6}S_{3,8}(S_{7,8})$	0,22	7,50	5,7 ± 1,2	625	64

Na podstawie zarejestrowanych widm EDS (**Rysunek 49a**) określono skład otrzymanych nanokryształów, jako **Ag1,0In3,1Zn1,0S4,0(S6,1) (S-1) Ag1,0In2,1Zn0,5S4,2(S4,2) (S-2)** i **Ag1,0In4,5Zn0,6S3,8(S7,8) (S-3)**, (w nawiasie podano teoretyczną zawartość siarki przypadającą na określoną na podstawie widm EDS zawartość kationów). W otrzymanych próbkach nanokryształów (**S-1**) i (**S-2**), zawartość wagowa nieorganicznych rdzeni (Ag+In+Zn+S), wynosiła odpowiednio 15% i 17%, natomiast dla próbki **S-3** obserwujemy wyraźny wzrost zawartości nieorganicznych rdzeni do poziomu 32%. Porównując skład nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S, otrzymanych wobec ODE (**S-1**) i DCB (**S-2**) obserwujemy wyraźnie mniejszą konwersję prekursora indu i cynku, co wynika z mniejszej rozpuszczalności zastosowanych prekursorów w DCB. Natomiast w przypadku próbki **S-3**, pomimo prowadzenia reakcji w DCB, konwersja prekursora indu jest znacznie większa, co może wskazywać na większą reaktywność zastosowanego prekursora siarki (S/OCA) w porównaniu do S/OLA.

Dla otrzymanych próbek nanokryształów Ag-In-Zn-S zarejestrowano dyfraktogramy proszkowe, które zestawiono na **rysunku 49b**. Dla próbki **Ag**_{1,0}**In**_{3,1}**Zn**_{1,0}**S**_{4,0}(**S**_{6,1}) (**S**-1) na dyfraktogramie obserwujemy w obszarze kątów 20: od 24° do 34° nakładające się poszerzone refleksy oraz trzy szerokie refleksy przy maksimach 45°, 49° i 54°. Maksima refleksów nie nakładają się z maksimami refleksów czystych faz AgInS₂ i ZnS, natomiast znajdują się pomiędzy odpowiednimi refleksami fazy ortorombowej AgInS₂ (JCPDS 00-025-1328) i fazy heksagonalnej ZnS (JCPDS 00-036-1450), co świadczy o otrzymaniu nanokryształów stopowych zgodnie z założeniami prawa Vegarda dla układów stopowych. Najlepiej można to przeanalizować dla refleksu (002) charakterystycznego dla obu faz AgInS₂ i ZnS, który

występuje w przypadku próbki **S-1** przy około 27° (2θ), idealnie pomiędzy refleksami czystych faz odpowiednio przy około 26° i 28°. Natomiast pozostałe refleksy znajdują się kolejno pomiędzy odpowiednimi parami refleksów: (120) i (100), (121) i (101), (320) i (110), (123) i (103) oraz (322) i (112) czystych faz. Podobna zależność dotycząca refleksu (002) i innych refleksów występuje również dla próbek **S-2** i **S-3**, jednak w tych przypadkach obserwujemy znaczne poszerzenie refleksów spowodowane mniejszym rozmiarem nanokryształów.



Rysunek 49. Zestawienie widm EDS (a) i dyfraktogramów proszkowych (b) zarejestrowanych dla próbek nanokryształów stopowych $Ag_{1,0}In_{3,1}Zn_{1,0}S_{4,0}(S_{6,1})$ (S-1), $Ag_{1,0}In_{2,1}Zn_{0,5}S_{4,2}(S_{4,2})$ (S-2) (frakcja 2) i $Ag_{1,0}In_{4,5}Zn_{0,6}S_{3,8}(S_{7,8})$ (S-3) (frakcja 2).

Na podstawie zarejestrowanych zdjęć TEM (Rysunek 50a-c) określono średnice otrzymanych nanokryształów stopowych, wynoszące: $7,2 \pm 1,6$ nm (S-1), $5,9 \pm 0,9$ nm (S-2) i 5,7 \pm 1,2 nm (S-3). W przypadku próbki Ag1,0In3,1Zn1,0S4,0(S6,1) (S-1) nanokryształy charakteryzowały się średnicą wynoszącą około 1 nm większą w porównaniu do próbek Ag1,0In2,1Zn0,5S4,2(S4,2) (S-2) i Ag1,0In4,5Zn0,6S3,8(S7,8) (S-3). Natomiast na podstawie zarejestrowanych zdjęć HR-TEM (Rysunek 50d-f) określono odległości międzypłaszczyznowe dla pojedynczych nanokryształów. Dla wszystkich próbek wartości odległości międzypłaszczyznowych mieściły się w przedziale od 0,338 nm do 0,365 nm. Mniejsze wartości odległości międzypłaszczyznowych można przypisać płaszczyźnie (002) typowej dla ortorombowej struktury AgInS₂ i heksagonalnej struktury ZnS, dla których wartości odległości międzypłaszczyznowych obliczone na podstawie dyfraktogramów

wzorców wynoszą odpowiednio 0,335 nm i 0,331 nm.[**271,343,344**] Warto zauważyć, że dla tego typu połączenia struktur w nanokryształach stopowych Ag-In-Zn-S obserwowano również większe wartości odległości międzypłaszczyznowych.[**218**] Natomiast znacznie mniejsze odległości międzypłaszczyznowe, na poziomie 0,1-0,2 nm, zaobserwowano dla nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S, stanowiących połączenie tetragonalnej strukturyAgInS₂ i regularnej ZnS.[**271,272,345**]

Podsumowując, dla wszystkich otrzymanych próbek zarejestrowane dyfraktogramy proszkowe potwierdziły taką samą strukturę nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S, stanowiącą połączenie struktury ortorombowej (AgInS₂) i heksagonalnej (ZnS). Na podstawie przeprowadzonej analizy EDS (frakcji 1) próbek nanokryształów **Ag1,0In2,5S4,3** (**S-2**) i **Ag1,0In3,1S4,1** (**S-3**) i zwiększonej zawartość indu, odnotowanej dla próbek nanokryształów Ag-In-Zn-S (frakcja 2), można przypuszczać, że w warunkach przeprowadzonych reakcji niezależnie od zastosowanego rozpuszczalnika (ODE lub DCB) oraz wstrzykiwanego prekursora siarki (S/OLA lub S/OCA) na etapie zarodkowania powstają niestechiometryczne nanokryształy Ag-In-S o zwiększonej zawartości indu, w których następuje wymiana jonów indu na jony cynku. Ponadto zaproponowane zmiany w mieszaninie reakcyjnej nie miały znaczącego wpływu na zmianę kształtu i rozmiaru otrzymanych nanokryształów.



Rysunek 50. Zdjęcia TEM (**a-c**) i HR-TEM (**d-f**) zarejestrowane dla próbek nanokryształów stopowych Ag_{1,0}In_{3,1}Zn_{1,0}S_{4,0}(S_{6,1}) (S-1), Ag_{1,0}In_{2,1}Zn_{0,5}S_{4,2}(S_{4,2}) (S-2) (frakcja 2) i Ag_{1,0}In_{4,5}Zn_{0,6}S_{3,8}(S_{7,8}) (S-3) (frakcja 2).

W następnym etapie badań przeprowadzono identyfikację ligandów pierwotnych związanych z powierzchnią otrzymanych próbek nanokryształów stopowych. Do identyfikacji ligandów pierwotnych zastosowano metodę polegającą na analizie organicznej pozostałości,

wydzielonej po roztworzeniu nanokrystalicznych nieorganicznych rdzeni. Zgodnie z badaniami prowadzonym przez dra Grzegorza Gąbkę dla nanokryształów stopowych Cu-In-Zn-S, tylko takie podejście pozwala na pełną analizę wszystkich przyłączonych ligandów.[92] W przypadku silnie wiążących się z powierzchnią ligandów pierwotnych, takich jak tiole, na widmach NMR zarejestrowanych dla dyspersji nanokryształów, w wyniku różnicowania czasów relaksacji protonów znajdujących się w sąsiedztwie grupy -SH, może nastąpić praktycznie całkowite wygaszenie charakterystycznych sygnałów, co zostało zaprezentowane w **rozdziale 3.3** na **rysunku 18**.

Roztwarzanie próbek nanokryształów stopowych zostało przeprowadzone wobec kwasu solnego. Po roztworzeniu nanokryształów mieszaninę ekstrahowano chloroformem. Na **rysunku 51** zestawiono widma ¹H NMR zarejestrowane w CDCl₃ dla pozostałości wydzielonych po roztworzeniu próbek nanokryształów stopowych **S-(1-3)**, dodatkowo zestawiono widma zarejestrowane dla substancji wzorcowych rozpuszczonych w tym samym rozpuszczalniku.

Dla wszystkich próbek na zarejestrowanych widmach ¹H NMR, w zakresie od 0,87 ppm do 0,90 ppm oraz w zakresie od 1,20 ppm do 1,30 ppm, obserwujemy nakładające się multiplety pochodzące od protonów odpowiednio grup metylowych i licznych grup metylenowych długołańcuchowych ligandów pierwotnych, których indywidualna identyfikacja ze względu na niewielkie różnice jest praktycznie niemożliwa. Natomiast w zakresie od ~1,50 ppm do ~3,50 ppm, obserwujemy sygnały protonów grup metylenowych, których różnicowanie przesunięć chemicznych wynika z obecności grup funkcyjnych lub obecności podwójnych wiązań. Należy jednak pamiętać, że identyfikacja ligandu na tej podstawie również jest utrudniona ze względu na niewielkie różnice w przesunięciach chemicznych oraz intensywność tych sygnałów, która jest znacznie mniejsza w porównaniu do intensywnych multipletów, odpowiadającym pozostałym grupa metylenowym. Dlatego warto w takim przypadku posiłkować się widmami ¹H NMR wzorcowych substancji. Dla próbki **S-1**, w analizowanym obszarze widma, obserwujemy w zakresie od 2,02 ppm do 2,07 ppm multiplet odpowiadający protonom grupy metylenowej znajdującej się w bezpośrednim sąsiedztwie podwójnego wiązania, układu winylowego (-CH=CH-) występującego w OLA lub układu allilowego (-CH=CH₂) występującego w ODE. Ponadto w tym obszarze wyraźnie widoczny jest triplet przy 2,35 ppm charakterystyczny dla grupy -CH2COOH, który możemy przypisać obecności kwasu stearynowego oraz triplet przy 2,68 ppm, charakterystyczny dla grupy metylenowej



Rysunek 51. Widma ¹H NMR (zarejestrowane w CDCl₃) dla pozostałości uzyskanych po roztworzeniu próbek nanokryształów $Ag_{1,0}In_{3,1}Zn_{1,0}S_{4,0}(S_{6,1})$ (S-1) (a), $Ag_{1,0}In_{2,1}Zn_{0,5}S_{4,2}(S_{4,2})$ (S-2) (frakcja 2) (b) i $Ag_{1,0}In_{4,5}Zn_{0,6}S_{3,8}(S_{7,8})$ (S-3) (frakcja 2) (c) oraz substancji wzorcowych: 1-oktadekenu (ODE) (d), kwasu stearynowego (SA) (e), oleiloaminy (OLA) (f), chlorowodorku oleiloaminy (OLA-HCl) (g), *n*-oktyloaminy (OCA) (h) i 1-dodekanotiolu (i).

występującej w bezpośrednim sąsiedztwie grupy aminowej ($-C\underline{H}_2NH_2$). W przypadku próbki S-2 w tym obszarze oprócz wyżej wymienionych sygnałów obserwujemy poszerzony sygnał przy ~3 ppm, który odpowiada grupie metylenowej znajdującej się w bezpośrednim sąsiedztwie grupy aminowej tworzącej chlorowodorek ($-C\underline{H}_2NH_2 \times HCl$). Natomiast dla próbki S-3 oprócz tripletów przy 2,35 ppm ($-C\underline{H}_2COOH$) i 2,68 ppm ($-C\underline{H}_2NH_2$) obserwujemy szereg multipletów, wśród których multiplet w zakresie od 2,49-2,54 ppm, możemy przypisać grupie metylenowej pierwszorzędowego tiolu (-CH₂SH) takiego jak DDT. Na zarejestrowanych widmach ¹H NMR obserwujemy również sygnały w obszarze od 4,0 ppm do 6,0 ppm, charakterystyczne dla protonów związanych z atomami węgla połączonych wiązaniem podwójnym. Dla wszystkich próbek w zakresach 4,91-5,01 ppm i 5,77-5,85 ppm, obserwujemy multiplety odpowiadające protonom (=CH₂) i protonowi (-CH=), charakterystycznym dla terminalnego wiązania podwójnego występującego w grupie allilowej (-CH₂-CH=CH₂). Ponadto w przypadku próbki **S-2** w zakresie od 5,28 ppm do 5,41 ppm obserwujemy multiplet charakterystyczny dla protonów winylowych (-CH=CH-) podwójnego wiązania znajdującego się wewnątrz łańcucha.

Przeprowadzona analiza widm ¹H NMR jednoznacznie potwierdza obecność terminalnego alkenu w mieszaninie obok typowo koordynacyjnie związanych z powierzchnią klasycznych ligandów, niezależnie od układu reakcyjnego przy wykorzystaniu obu rozpuszczalników (ODE lub DCB). W wielu pracach, szczególnie dla widm NMR rejestrowanych dla dyspersji nanokryształów, sygnały charakterystyczne dla terminalnego alkenu autorzy interpretują jako obecność zanieczyszczeń w postaci resztek ODE, stosowanego jako rozpuszczalnik. Ze względu na brak możliwości związania terminalnego alkenu z powierzchnią nanokryształów, zapewniającą stabilność otrzymywanych dyspersji, obecność ODE w mieszaninie musi wynikać z reakcji następczych spowodowanych roztworzeniem nieorganicznego rdzenia. Dowodzi to bezpośredniemu połączeniu łańcuchów alkilowych z powierzchnią nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S. Podobną sytuację obserwowano już wcześniej dla nanokryształów Cu₂S, dla których zidentyfikowano obecność DDT związanego kowalencyjnie jako "crystal-bound", gdzie atom siarki ligandu wbudowany jest w strukturę nanokryształu oraz koordynacyjnie jako "surface-bound", gdzie atom siarki ligandu związany jest z powierzchnią nanostruktury.[346] Również w badaniach dra Grzegorza Gąbki dla nanokryształów Cu₂ZnSnS₄ o strukturze kesterytu [347] oraz CuFeS₂ o strukturze chalkopirytu[342] udowodniono obecność ligandów pierwotnych w postaci łańcuchów alkilowych bezpośrednio związanych z powierzchnią nanokryształów. Warto zaznaczyć, że w obu analizowanych przypadkach do otrzymywania nanokryształów stosowano S/OLA jako prekursor siarki, który był praktycznie jedynym ligandem stabilizującym.

W przypadku analizowanych próbek nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S sytuacja jest bardziej skomplikowana, oprócz ligandów pierwotnych w postaci łańcuchów alkilowych związanych z powierzchnią nanokryształów, występują również inne ligandy związane z powierzchnią typowo koordynacyjnie. Zarejestrowane widma ¹H NMR wyraźnie wskazują

na obecność pierwszorzędowej aminy pochodzącej od aminy wykorzystanej do roztworzenia siarki oraz kwasu stearynowego pochodzącego od zastosowanego prekursora cynku. Warto w tym miejscu połączyć skład otrzymanych próbek nanokryształów stopowych Ag1,0In3,1Zn1,0S4,0(S6,1) (S-1), Ag1,0In2,1Zn0,5S4,2(S4,2) (S-2) i Ag1,0In4,5Zn0,6S3,8(S7,8) (S-3) z przeprowadzoną analizą ligandów pierwotnych. Porównując skład próbek S-1 i S-2, wyraźnie widoczne jest zmniejszenie konwersji zastosowanych prekursorów indu i cynku, spowodowane zmniejszeniem rozpuszczalności prekursorów w DCB. W obu przypadkach zastosowano taki sam prekursor siarki, silnie reaktywny jonowy prekursor (C₁₈H₃₅NH₃⁺)(C₁₈H₃₅NH-S₈⁻) powstały w wyniku roztworzenia siarki w OLA, zidentyfikowany w ramach badań dra Grzegorza Gąbki.[342] Porównując widma ¹H NMR, dla próbki S-1 obserwujemy triplet przy 2,68 ppm, świadczący o obecności grupy (-CH₂NH₂), natomiast nie obserwujemy wyraźnego multipletu w zakresie od 5,28 ppm do 5,41 ppm, typowego dla grupy (-CH=CH-) występującej dla OLA. Natomiast dla próbki S-2 oprócz tripletu przy 2,68 ppm, obserwujemy wyraźnie sygnały świadczące o obecności chlorowodorku OLA. Z tego porównania wynika, że zwiększonej konwersji zastosowanych prekursorów metali towarzyszy uwodornienie OLA do aminy pierwszorzędowej w mieszaninie reakcyjnej, połączone z utlenieniem DDT do didodecylodisiarczku, który nie wiąże się z powierzchnią nanokryształów. Uwodornienie (Z)-1-amino-9-oktadekenu do 1-aminooktadekenu korzystne jest również termodynamicznie ze względu na przejście od zgiętego sztywnie łańcucha typowego dla konfiguracji Z, do prostego węglowodorowego łańcucha swobodnie wiążącego się z powierzchnią. Przy mniejszej konwersji prekursorów, dla próbki S-2, nie występuje całkowite uwodornienie OLA. W tym przypadku część OLA ulega uwodornieniu i wiąże się typowo kowalencyjnie z powierzchnią, natomiast pozostała część wiaże się z powierzchnia nanokryształów koordynacyjnie jako ligand pierwotny. Porównując próbki S-1 i S-2 z próbką S-3, obserwujemy zwiększenie konwersji prekursora indu przy podobnej konwersji prekursora cynku, co dowodzi, że zastosowana amina (OCA) istotnie wpływa na konwersję prekursora indu. Analizowany układ reakcyjny, wykorzystywany do otrzymywania koloidalnych nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S, można porównać z układem wykorzystywanym do otrzymywania koloidalnych nanokryształów InP/ZnS, w którym wykorzystano mieszaninę heksadecyloaminy i kwasu stearynowego odpowiednio do koordynowania indu i cynku w celu zwiększenia wydajności kwantowej fotoluminescencji.[171] W przypadku próbki S-3, zastosowanie n-oktyloaminy do roztworzenia siarki istotnie zwiększa reaktywność całego układu, na widmie ¹H NMR obserwujemy szereg multipletów świadczących o mieszaninie powstałych organicznych produktów. Przede wszystkim obserwujemy sygnały świadczące o powstaniu terminalnego

alkenu tworzącego się w tym przypadku z zastosowanej aminy. Natomiast jedynie w tym przypadku wyraźnie obserwujemy sygnały świadczące o obecności DDT jako ligandu wiążącego się z powierzchnią, co pośrednio potwierdza nasze wcześniejsze wnioski dotyczące udziału DDT w uwodornieniu OLA. Na **rysunku 52** przedstawiono reakcje zachodzące w mieszaninie reakcyjnej, w trakcie otrzymywania nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S.



1-aminooktadekan

Rysunek 52. Schemat reakcji zachodzących w mieszaninie reakcyjnej w trakcie otrzymywania koloidalnych nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S.

Podsumowując ten fragment prowadzonych badań oraz opierając się na wcześniejszych wynikach badań prowadzonych przez dra Grzegorza Gąbkę, [342,347] można zaproponować mechanizm zachodzących przemian prekursorów i ligandów w mieszaninie reakcyjnej, w wyniku których dochodzi do tworzenia się nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S. Wprowadzony do mieszaniny prekursorów metali (AgNO₃, InCl₃, stearynianu cynku i DDT w ODE jako rozpuszczalniku) silnie reaktywny prekursor siarki $(C_{18}H_{35}NH_3^+)(C_{18}H_{35}NH-S_8^-)$, ze względu na obecność indu, stał się źródłem dwóch różnych ligandów. Pośrednim etapem tych przemian było uwodornienie (Z)-1-amino-9-oktadekenu do 1-aminooktadekanu połączone z utlenieniem DDT do odpowiedniego disiarczku. Następnie w wyniku równoległych reakcji zachodziły dwa procesy. Po pierwsze, przyłaczenie łańcuchów alkilowych do powierzchni nanokryształów, poprzez utworzenie wiązania kowalencyjnego "crystal-bound" C₁₈H₃₇-NHnanokryształ-S-, prowadziło do terminalnego alkenu, 1-oktadekenu. Po drugie, nastąpiło typowo koordynacyjne związanie "surface-bound" powstałego ligandu C₁₈H₃₇-NH₂ z jonami indu znajdującymi się na powierzchni nanokryształu. W rozpatrywanych wcześniej przypadkach dla koloidalnych nanokryształów Cu₂ZnSnS₄ i CuFeS₂ [342,347], ze względu na brak indu, nie było możliwe jednoznaczne zidentyfikowanie produktu uwodornienia, 1-aminooktadekanu (C₁₈H₃₇-NH₂), który jest związkiem pośrednim w przejściu od OLA do ODE, otrzymywanego za każdym razem po roztworzeniu analizowanych nanokryształów.

Skład nanokryształów i obecność określonych ligandów pierwotnych związanych z ich powierzchnią istotnie wpływa na właściwości spektroskopowe, w szczególności na właściwości fotoluminescencyjne otrzymywanych dyspersji. Badania w tym zakresie prowadzono dla dwóch serii próbek nanokryształów. Pierwszą serię próbek stanowiły dyspersje otrzymanych nanokryształów stopowych S-(1-3), w tym dla próbek S-2 i S-3 przeprowadzono badania dla obu wydzielonych frakcji, przy zastosowaniu toluenu jako rozpuszczalnika. Drugą serię próbek stanowiły dyspersje uzyskane dla nanokryształów stopowych S-1 oraz frakcji 2 próbek S-2 i S-3, po przeprowadzeniu wymiany ligandów pierwotnych na ligandy hydrofilowe. Dla wszystkich próbek zastosowano jednoetapową metodę wymiany ligandów pierwotnych, stosując jako hydrofilowy ligand kwas 11-merkaptoundekanowy (MUA). Do nasyconego wodnego roztworu MUA i NaOH w temperaturze 80 °C wprowadzono dyspersję nanokryształów w toluenie i całość intensywnie mieszano przez około 8 godzin. Nanokryształy wydzielano z mieszaniny poprzez wytrącenie i odwirowanie. Zastosowana metoda wymiany ligandów pozwoliła uzyskać stabilne wodne dyspersje dla wszystkich otrzymanych próbek nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S. Na rysunku 53 przedstawiono zestawienie widm absorpcyjnych i emisyjnych zarejestrowanych dla dyspersji wydzielonych nanokryształów próbek S-(1-3) w toluenie oraz w wodzie po przeprowadzeniu wymiany ligandów pierwotnych na MUA.



Rysunek 53. Zestawienie widm absorpcyjnych (**a**-**c**) i emisyjnych (**d**-**f**) zarejestrowanych dla dyspersji w toluenie nanokryształów stopowych **S-1** frakcji 1 i 2, nanokryształów wydzielonych z próbek **S-2** i **S-3** oraz widm zarejestrowanych dla dyspersji w wodzie nanokryształów stopowych **S-1** i frakcji 2 dla **S-2** i **S-3**.

Dla próbki **S-1** nanokryształów stopowych o składzie **Ag**_{1,0}**In**_{3,1}**Zn**_{1,0}**S**_{4,0}(**S**_{6,1}) widmo absorpcyjne zarejestrowane dla dyspersji w toluenie praktycznie pokrywa się z widmem zarejestrowanym w wodzie. Natomiast, porównując widma emisyjne obserwujemy niewielkie batochromowe przesunięcie piku emisji po przeniesieniu nanokryształów z toluenu (720 nm) do wody (728 nm) oraz zmniejszenie wydajności kwantowej fotoluminescencji z 67% do 31%.

W przypadku próbek S-2 i S-3 dodatkowo analizie poddano frakcję 1 nanokryształów o składzie odpowiednio Ag1,0In2,5S4,2(S4,2) i Ag1,0In3,1S4,1(S5,1). Porównując widma absorpcyjne, zarejestrowane dla frakcji 1 z widmami frakcji 2 odpowiednich próbek, obserwujemy wyraźne batochromowe przesunięcie progów absorpcji. Podobną zależność obserwujemy na widmach emisyjnych, dla których szerokie piki emisji przesunięte są wyraźnie w kierunku dłuższych fal. Dla frakcji 1, wyznaczona QYPL nie przekraczała 1% dla obu badanych próbek. Uzyskane wyniki jednoznacznie potwierdzają, że frakcję 1 wydzieloną dla próbek nanokryształów S-2 i S-3 stanowią nanokryształy Ag-In-S. Powstanie frakcji Ag-In-S wynika z niekorzystnego wpływu zastosowanego rozpuszczalnika DCB. Zastosowanie DCB wyraźnie różnicuje rozpuszczalność prekursora indu (InCl₃) i prekursora cynku, co powoduje zarodkowanie w pierwszym etapie nanokryształów Ag-In-S, natomiast dopiero w drugim etapie następuje wymiana kationów prowadząca do nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S.

W przypadku frakcji 2 nanokryształów o składzie **Ag1,0In2,1Zn0,5S4,2(S4,2)** (S-2) obserwujemy nakładanie się progów absorpcji widm zarejestrowanych dla dyspersji w toluenie i wodzie. Natomiast w przypadku dyspersji w toluenie, na zarejestrowanych widmach emisyjnych obserwujemy szeroki pik przy 665 nm, który przesuwa się batochromowo do 695 nm po przeniesieniu nanokryształów do wody. W porównaniu do próbki **S-1**, charakteryzującej się QYPL = 67 %, dla próbki **S-2** obserwujemy radykalny spadek wydajności do poziomu 21% w przypadku dyspersji w toluenie i 8% w przypadku dyspersji w wodzie. Radykalny spadek wydajności związany jest ze zmniejszeniem zawartości indu i cynku oraz proponowanym mechanizmem przemian ligandów. W przypadku próbki **S-1**, zwiększonej konwersji prekursora indu towarzyszy reakcja uwodornienia OLA do 1-aminooktadekanu (C₁₈H₃₇-NH₂), ligandu wiążącego się z jonami indu, zapewniającego lepszą stabilność układu i wyższe wartości QYPL. Natomiast w przypadku próbki **S-2**, o zmniejszonej zawartości indu, nanokryształy stopowe Ag-In-Zn-S stabilizowane są przez cząsteczki OLA, które ze względu na usztywnienie łańcucha, poprzez obecność podwójnego wiązania, nie zapewniają stabilności układu i wysokich wartości QYPL.

Powyższe wnioski potwierdza analiza widma emisyjnego zarejestrowanego dla frakcji 2 próbki S-3 o składzie Ag1,0In4,5Zn0,6S3,8(S7,8). W tym przypadku obserwujemy pik emisji przy

625 nm, natomiast QYPL wynosi 64% i jest praktycznie taka sama jak w przypadku próbki **S-1**. Zastosowanie *n*-oktyloaminy zapewnia zwiększenie konwersji prekursora indu oraz związanie powierzchniowych kationów indu z cząsteczkami ligandu co przekłada się na stabilność układu i wysokie wartości QYPL. Warto zwrócić uwagę, że prezentowane wnioski są zgodne z wcześniejszymi pracami dotyczącymi nanokryształów niestechiometrycznych Ag-In-S **[265]** i stechiometrycznych nanokryształów stopowych (AgInS₂)_x(ZnS)_{1-x}, **[221]** otrzymanych przy zastosowaniu złożonych prekursorów, dla których prowadzono badania wpływu ligandów, takich jak: OLA i OCA na QYPL.

W przypadku frakcji 2 wydzielonej dla próbki **S-3**, interesujące jest również porównanie widm absorpcyjnych i widm emisyjnych, przed i po przeniesieniu nanokryształów do wody. Porównując zarejestrowane widma absorpcyjne, obserwujemy wyraźne batochromowe przesunięcie progu absorpcji oraz wyraźne batochromowe przesunięcie maksimum emisji z 625 nm do 690 nm. Tym dużym przesunięciom towarzyszy znacznie większy spadek QYPL z 64% do 7% w porównaniu do próbki **S-1**, dla której obserwujemy niewielkie przesunięcie, natomiast dyspersja wodna charakteryzowała się QYPL na poziomie 30%. Można przypuszczać, że obserwowane różnice wynikają z różnic w składzie otrzymanych próbek. Dla próbki **S-3** o składzie **Ag1,0In4,5Zn0,6S3,8(S7,8)** obserwujemy znacznie większy deficyt siarki w porównaniu do kationów. W takim przypadku powierzchnia nanokryształów stopowych zawiera zwiększoną liczbę kationów indu i cynku stabilizowanych koordynacyjnie przez ligandy powierzchniowe. W przypadku próbki **S-1**, dominująca wymiana cząsteczek kwasu stearynowego związanych z jonami cynku na cząsteczek amin związanych z jonami indu na cząsteczki MUA, w przypadku próbki **S-3**.

7. Wymiana ligandów pierwotnych w nanokryształach stopowych AgInS₂-ZnS na hydrofobowe ligandy elektroaktywne

Przeprowadzona precyzyjna analiza ligandów pierwotnych dla próbek nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S jednoznacznie wykazała brak tiolu jako ligandu pierwotnego, co stanowi istotną zaletę ze względu na możliwości prowadzenia prostego procesu wymiany. Potwierdziły to również przeprowadzone wstępne badania w zakresie przeniesienia nanokryształów stopowych próbek S-(1-3) do wody wobec MUA, co zostało opisane w rozdziale 6.

W ramach kontynuacji tych prac postanowiłam określić możliwości wymiany ligandów pierwotnych na ligandy hydrofobowe i hydrofilowe. W zakresie prowadzonych procesów w rozpuszczalniku o takiej samej polarności, to znaczy wymianie hydrofobowych ligandów na inne hydrofobowe ligandy, postanowiłam określić możliwość utworzenia układów hybrydowych zbudowanych z nanokrystalicznego rdzenia nieorganicznego półprzewodnika i organicznych półprzewodnikowych ligandów. Tego typu ligand, oprócz podstawowego szkieletu zawierającego w swojej strukturze skoniugowany układ wiązań podwójnych, powinien dodatkowo zwierać dwa elementy: grupę funkcyjną, zdolną do tworzenia wiązania z powierzchnia nanokryształów oraz łańcuch alkilowy, zapewniający rozpuszczalność ligandu a zarazem otrzymanego układu hybrydowego. Pierwszy zaprojektowany ligand L-1, 7-(oktylooksy)fenazyno-2-tiol oprócz pierścienia fenazyny zawierał grupę tiolowa (-SH), odpowiedzialną za związanie cząsteczki z powierzchnią i grupę oktylooksylową (C₈H₁₇O-), zapewniającą rozpuszczalność ligandu a przez to również otrzymanego układu hybrydowego w typowych niepolarnych rozpuszczalnikach. Wybór tego typu organicznego rdzenia nie był przypadkowy. Struktura fenazyny występuje w wielu azaacenach typowych organicznych półprzewodnikach [348] oraz wchodzi w skład wielu struktur związków aktywnych biologicznie.[349]

Zaprojektowany ligand został otrzymany przez dr. hab. Zbigniewa Wróbla z Instytutu Chemii Organicznej PAN w Warszawie. Do otrzymania ligandu L-1 została zastosowana strategia oparta na syntezie odpowiednio sfunkcjonalizowanego pierścienia fenazyny (**Rysunek 54**) [350-352]. Charakterystyka spektroskopowa otrzymanego ligandu została przedstawiona w części eksperymentalnej pracy.



t-BuOK - *tert*-butanolan potasu, DMF - *N*,*N*-dimetyloformamid, BSA - *N*,*O*-bis(trimetylosililo)acetamid, *t*-BuSH - *tert*-butanotiol.

Rysunek 54. Synteza ligandu L-1 (7-(oktylooksy)fenazyno-2-tiolu). [350-352]

Do otrzymania układu hybrydowego **Ag-In-Zn-S/L-1** wybrano próbkę nanokryształów stopowych **Ag1,0In3,1Zn1,0S4,0(S6,1)** (**S-1**), charakteryzującą się intensywną czerwoną fotoluminescencją (720 nm), przy QYPL = 67%. Wymianę ligandów pierwotnych prowadzono poprzez dodanie, do dyspersji nanokryształów w toluenie, ligandu **L-1** w postaci stałej. Uzyskaną mieszaninę intensywnie mieszano w temperaturze pokojowej przez 8 godzin. Układ hybrydowy **Ag-In-Zn-S/L-1** z mieszaniny wydzielono przez wytrącenie acetonem i odwirowanie. W wyniku przeprowadzonego procesu otrzymano stabilną dyspersję **Ag-In-Zn-S/L-1** w toluenie i chlorku metylenu. Na **rysunku 55a** i **b**, przedstawiono zestawienie widm absorpcyjnych i emisyjnych zarejestrowanych dla dyspersji nanokryształów Ag-In-Zn-S (**S-1**) i układu hybrydowego **Ag-In-Zn-S/L-1** oraz dla roztworu wolnego ligandu **L-1** w toluenie. Natomiast na **rysunku 55c** zestawiono cykliczne krzywe woltamperometryczne, zarejestrowane dla dyspersji układu hybrydowego **Ag-In-Zn-S/L-1** i wolnego ligandu **L-1** w toluenie.

Na widmie absorpcyjnym, zarejestrowanym dla dyspersji otrzymanego układu hybrydowego **Ag-In-Zn-S/L-1** obserwujemy próg absorpcji nakładający się z progiem absorpcji nanokryształów oraz pasma z wyraźnymi trzema maksimami przy 359, 414 i 430 nm pochodzące od ligandu, co potwierdza przyłączenie zastosowanego ligandu do powierzchni nanokryształów. Na widmie emisyjnym, zarejestrowanym dla układu **Ag-In-Zn-S/L-1**, obserwujemy praktycznie całkowite wygaszenie luminescencji pochodzącej od nanokryształów stopowych. Wyraźnie widoczny jest natomiast układ pasm pokrywający się z pasmami ligandu, co świadczy o fotoluminescencji pochodzącej od ligandu. Dla zarejestrowanych krzywych



Rysunek 55. Zestawienie widm absorpcyjnych (**a**) i emisyjnych (**b**) zarejestrowanych dla dyspersji nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S przed i po wymianie ligandów pierwotnych na ligand **L-1** oraz wolnego ligandu **L-1** przy zastosowaniu toluenu jako rozpuszczalnika, zestawienie cyklicznych krzywych woltamperometrycznych (**c**) zarejestrowanych dla dyspersji układu hybrydowego **Ag-In-Zn-S/L-1** i roztworu wolnego ligandu **L-1** w chlorku metylenu, elektrolit: 0,1 M Bu₄NBF₄/CH₂Cl₂, elektroda odniesienia Ag/0,1 M AgNO₃ w acetonitrylu, $\nu = 50$ mV/s (**c**).

woltamperometrycznych nie występują wyraźne różnice zarówno w zakresie dodatnich jak i ujemnych potencjałów. Dla obu porównywanych układów obserwujemy nieodwracalne sygnały prądowe utleniania i redukcji. Brak wyraźnych różnic świadczy o braku przemian ligandu w trakcie przeprowadzonego procesu wymiany.

Zaobserwowane różnice na widmach emisyjnych stały się punktem wyjścia do dalszych badań, prowadzących do otrzymania układów hybrydowych złożonych z nanokryształów stopowych **Ag1,0In3,1Zn1,0S4,0(S6,1) (S-1)** i organicznych ligandów półprzewodnikowych. Drugi z testowanych ligandów zaprojektowałam, bazując na licznych doniesieniach dotyczących

otrzymywania organicznych półprzewodników o budowie donor-akceptor. Układy donorakceptor to organiczne małocząsteczkowe i wielkocząsteczkowe półprzewodniki, które swoją popularność zyskały ze względu na możliwość kontroli przerwy energetycznej oraz położenia poziomu HOMO i LUMO poprzez dobór jednostki donorowej i akceptorowej. Zdolności akceptorowe poszczególnych struktur wynikają z możliwości obniżenia poziomu LUMO, natomiast zdolności donorowe wynikają z możliwości podwyższania poziomu HOMO. Na tej podstawie, porównując właściwości szerokiej grupy otrzymanych pochodnych o budowie donor-akceptor, możliwe jest wskazanie jednostek o silnych właściwościach donorowych i akceptorowych.[49,51,353-355] Z grupy znanych jednostek akceptorowych wybrałam strukturę tieno[3,4-c]pirolo-4,6-dionu (TPD) stanowiącą podstawę wielu małocząsteczkowych [356-358] i wielkocząsteczkowych organicznych półprzewodników.[359-364] Istotną zaletą jednostki akceptorowej TPD jest obecność łańcucha alkilowego, zapewniającego rozpuszczalność ligandu i stabilność projektowanego układu hybrydowego. Dodatkowo jako jednostki donorowe postanowiłam wprowadzić dwa pierścienie tiofenowe, co w całości dało strukture 2,8-bis(tien-2-yl)-5-heksylo-tieno[3,4-c]pirolo-4,6-dionu o budowie donor-akceptordonor (**D-A-D**). Tego typu organiczny półprzewodnik dobrze rozpuszcza się w niepolarnych rozpuszczalnikach, natomiast konieczne jest wprowadzenie grupy -SH w celu zapewnienia utworzenia wiązania z powierzchnią nanokryształów. Ponadto grupa tiolowa powinna być związana w strukturze ligandu z aromatycznym atomem węgla, w celu zapewnienia sprzężenia pomiędzy nieorganicznym nanokryształem i organicznym półprzewodnikiem. W tym przypadku konieczne było przyłączenie grupy tiolowej do pierścienia tiofenu. Zaprojektowany ligand L-2: 2-(5-merkaptotien-2-yl)-8-(tien-2-yl)-5-heksyl-tieno[3,4-c]pirolo-4,6-dion można opisać schematycznie D-A-D-SH. Obecnie znane są dwie strategie otrzymywania tieno[3,4c]pirolo-4,6-dionu (TPD). W klasycznym podejściu substratem wyjściowym jest tiofen, [365, 366] natomiast alternatywna droga syntezy TPD, polega na wykorzystaniu reakcji Gewalda do otrzymania odpowiedniej pochodnej tiofenu, która następnie w wyniku kondensacji pozwala na otrzymanie pożądanej struktury.[367] Zaprojektowany ligand został otrzymany przez dr hab. Zbigniewa Wróbla z Instytutu Chemii Organicznej PAN w Warszawie. Do otrzymania wyjściowego organicznego półprzewodnika (D-A-D) zastosowano klasyczną strategie (Rysunek 56a). Wyjściowy tiofen przeprowadzono w kwas tiofeno-3,4dikarboksylowy, który w reakcji z n-heksyloaminą daje rdzeń TPD. W dalszych etapach przeprowadzono kolejno: reakcje bromowania wobec NBS i reakcje sprzęgania Suzuki z estrem pinakolowym kwasu tiofeno-2-boronowego.[368] Pochodną D-A-D poddano reakcji z rodankiem amonu i bromkiem bromodimetylosiarczku, co pozwoliło wprowadzić grupę -
SCN,[369] którą następnie wobec H₂O/HCl przeprowadzono w grupę -SH,[370] otrzymując pożądany ligand L-2: 2-(5-merkaptotien-2-yl)-8-(tien-2-yl)-5-heksyl-tieno[3,4-*c*]pirolo-4,6dion (D-A-D-SH) (Rysunek 56b). Charakterystyka spektroskopowa otrzymanych związków D-A-D i D-A-D-SH (L-2) została przedstawiona w części eksperymentalnej pracy. Na etapie badań, potwierdzających strukturę otrzymanych związków, stwierdzono wyraźną różnicę w rozpuszczalności. Dla ligandu L-2, ze względu na obecność grupy SH, zaobserwowano wyraźnie mniejszą rozpuszczalność w niepolarnych rozpuszczalnikach.



Rysunek 56. Synteza organicznego półprzewodnika o budowie **D-A-D**: 2,8-bis(tien-2-yl)-5-heksylotieno[3,4-*c*]pirolo-4,6-dionu i ligandu **D-A-D-SH**: 2-(5-merkaptotien-2-yl)-8-(tien-2-yl)-5-heksyltieno[3,4-*c*]pirolo-4,6-dionu.

Zaprojektowany układ hybrydowy **Ag-In-Zn-S/L-2** otrzymano, dodając do dyspersji nanokryształów **Ag_{1,0}In_{3,1}Zn_{1,0}S_{4,0}(S_{6,1})** (**S-1**) w toluenie 100 mg ligandu **L-2** (**D-A-D-SH**), prowadząc wymianę ligandów poprzez intensywne mieszanie w temperaturze pokojowej przez 12 godzin. Po wymianie układ hybrydowy wydzielono z mieszaniny poprzez wytrącenie acetonem i odwirowanie. Otrzymany układ hybrydowy **Ag-In-Zn-S/L-2** dyspergowano w typowych niepolarnych rozpuszczalnikach, takich jak: chlorek metylenu, chloroform i toluen. W trakcie tych prób zaobserwowano znacznie lepszą rozpuszczalność otrzymanego układu hybrydowego w porównaniu do wyjściowego ligandu **L-2**. W celu potwierdzenia utworzenia wiązania ligandu **L-2** z powierzchnią nanokryształów zarejestrowano widma ¹H NMR dla dyspersji układu hybrydowego **Ag-In-Zn-S/L-2** w C₆D₆. Na zarejestrowanym widmie, oprócz wszystkich charakterystycznych sygnałów ligandu **L-2** w zakresie alifatycznym, obserwujemy dwa triplety przy 3,53 ppm i 3,95 ppm, odpowiadające grupie (-CH₂N). Dla porównania na **rysunku 57** przedstawiono zestawienie obszarów alifatycznych (3,0-5,0 ppm) widm ¹H NMR zarejestrowanych dla (**D-A-D**) i **L-2** z widmami takich samych obszarów dla układu hybrydowego **Ag-In-Zn-S/L-2**, zarejestrowanych przy 16 i 128 skanach. Występowanie dwóch pików dowodzi obecności dwóch sfer koordynujących, pierwsza sfera dotyczy ligandów związanych z powierzchnią nanokryształów (~3,9 ppm), druga natomiast związana jest z obecnością wolnego ligandu, dla której przesunięcie chemiczne (~3,5 ppm) jest zgodne z przesunięciem chemicznym zastosowanego ligandu. Obecność dwóch sfer koordynujących potwierdza również porównanie intensywności rozpatrywanych sygnałów dla widm ¹H NMR zarejestrowanych przy różnej liczbie skanów. Dla 16 skanów stosunek intensywności pików I(3,9 ppm)/I(3,5 ppm) = ~1/2, natomiast dla 128 skanów = ~1/9. Obserwowana wyraźna różnica stosunku intensywności dowodzi różnicy w czasie relaksacji rozpatrywanych protonów. Protony odpowiadające ligandowi związanemu z powierzchnią



Rysunek 57. Zestawienie obszarów alifatycznych widm ¹H NMR zarejestrowanych (w C_6D_6 w temperaturze 25 °C) dla **D-A-D** (a), wolnego ligandu **D-A-D-SH** (L-2) (b) oraz dyspersji otrzymanego układu hybrydowego **Ag-In-Zn-S/L-2** przy **16** (c) i **128** skanach (d).

nanokryształów (~3,9 ppm) charakteryzują się znacznie dłuższymi czasami relaksacji w porównaniu do protonów tej samej grupy metylenowej wolnego ligandu (~3,5 ppm). Przy zachowaniu takiego samego odstępu pomiędzy impulsami (1 sekunda), zwiększając liczbę skanów z 16 do 128, każdy impuls powoduje wzbudzenie mniejszej liczby jąder związanego ligandu w porównaniu do niezwiązanego ligandu, zwiększając różnice w intensywności rozpatrywanych sygnałów. Przedstawione wyniki jednoznacznie wskazują na trwałe związanie L-2 z powierzchnią nanokryształów Ag1,0In3,1Zn1,0S4,2(S6,1). Obecność dwóch sfer koordynujących jest typowa dla koloidalnych nanokryształów szeregu nieorganicznych półprzewodników.[85,89]

Dla otrzymanych próbek wyjściowych koloidalnych nanokryształów Ag1,0In3,1Zn1,0S4,0(S6,1) przed wymianą ligandów, wyjściowego organicznego półprzewodnika (D-A-D), ligandu L-2 oraz układu hybrydowego Ag1,0In3,1Zn1,0S4,2(S6,1)/L-2 przeprowadzono badania właściwości elektrochemicznych i spektroskopowych.

Na podstawie widma absorpcyjnego, zarejestrowanego dla dyspersji nanokryształów stabilizowanych ligandami stopowych $Ag_{1,0}In_{3,1}Zn_{1,0}S_{4,0}(S_{6,1})$ pierwotnymi (1-aminooktadekanem i kwasem stearynowym), wykorzystując zależność $(Ahv)^2 vs hv$, gdzie: A – absorbancja, h – stała Planka, ν – częstość (**Rysunek 58a** i **b**) [371,372] wyznaczono optyczną przerwę energetyczną $E_{g(opt)} = 2,6$ eV. Przeprowadzono również badania elektrochemiczne dla dyspersji nanokryształów Ag1.0In3.1Zn1.0S4.0(S6.1) w 0,1 Μ Bu₄NBF₄/chlorku metylenu. Na zarejestrowanej krzywej woltamperometrycznej (**Rysunek** 58c) obserwujemy nieodwracalne sygnały prądowe utleniania i redukcji. Na podstawie potencjałów początków piku utleniania $E_{utl(onset)} = 1,28 \text{ V} (vs \text{ Fc/Fc}^+)$ i redukcji $E_{red(onset)} = -1,49$ V (vs Fc/Fc⁺) obliczono potencjał jonizacji (IP) i powinowactwo elektronowe (EA) wykorzystując równania (19) i (20)[50,57,58]:

$$IP(eV) = |e|(E_{ox(onset)} + 4.8)$$
(19)

$$EA(eV) = -|e|(E_{red(onset)} + 4.8)$$
(20)

Na podstawie wartości IP = 6,1 eV i EA = -3,3 eV, obliczono elektrochemiczną przerwę energetyczną $E_{g(ele)} = 2,8$ eV. Większa wartość elektrochemicznej przerwy energetycznej jest typowa dla koloidalnych nanokryształów i wynika z energii kulombowskiego oddziaływania pomiędzy elektronem i dziurą ekscytonu, zgodnie z równaniem (7), co zostało omówione w **rozdziale 3.1.[53]** Obserwowana różnica energii $\Delta E_{J} = 0,2$ eV mieści się w zakresie typowym dla szeregu koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników.[**373**] Dla koloidalnych nanokryształów stopowych $Ag_{1,0}In_{3,1}Zn_{1,0}S_{4,0}(S_{6,1})$ (S-1) obserwujemy intensywną czerwoną fotoluminescencję (720 nm), przy QYPL = 67%. Wszystkie wyniki badań elektrochemicznych i spektroskopowych zestawiono w tabeli 9.



Rysunek 58. Widmo absorpcyjne zarejestrowane dla dyspersji nanokryształów stopowych $Ag_{1,0}In_{3,1}Zn_{1,0}S_{4,0}(S_{6,1})$ w toluenie (a) i uzyskanej na tej podstawie zależności $(Ahv)^2$ od hv (b) (gdzie: A – absorbancja, h – stała Planka, v – częstość), krzywe woltamperometryczne zarejestrowane dla dyspersji nanokryształów $Ag_{1,0}In_{3,1}Zn_{1,0}S_{4,0}(S_{6,1})$ (c), elektrolit: 0,1 M Bu₄NBF₄/CH₂Cl₂, elektroda odniesienia Ag/0,1 M AgNO₃ w acetonitrylu, v = 50 mV/s.

Tabela 9. Potencjały początków piku utlenienia $E_{\text{onset}}^{\text{utl}}$ i redukcji $E_{\text{onset}}^{\text{red}}$, potencjał jonizacji (*IP*), powinowactwo elektronowe (*EA*), elektrochemiczna $E_{\text{g(ele)}}$ i optyczna $E_{\text{g(opt)}}$ przerwa energetyczna, maksimum piku emisji *PL* i wydajność kwantowa fotoluminescencji (*Q.Y.*) wyznaczona dla koloidalnych nanokryształów stopowych **Ag-In-Zn-S**, wolnego ligandu **L-2** i układu hybrydowego **Ag-In-Zn-S/L-2**.

	E ^{utl} _{onset} (V) (Fc/Fc ⁺)	E ^{red} _{onset} (V) (Fc/Fc ⁺)	IP (eV)	EA (eV)	E _{g(ele)} (eV)	Eg(opt) (eV)	PL (nm)	Q.Y. (%)
AgInZnS	1,28	-1,49	6,1	-3,3	2,8	2,6	720	67,0
L-2	0,87	-1,40	5,7	-3,4	2,3	2,6	525	2,5
Hybryda	0,84	-1.37	5,6	-3,4	2,2	2,6	508	10,0

Badania elektrochemiczne przeprowadzono również dla wolnego ligandu **L-2**. Na zarejestrowanych cyklicznych krzywych woltamperometrycznych (**Rysunek 59a i b**) obserwujemy nieodwracalny proces redukcji i utleniania. Na podstawie potencjałów początków piku utleniania $E_{utl(onset)} = 0,87$ V (*vs* Fc/Fc⁺) i redukcji $E_{red(onset)} = -1,40$ V (*vs* Fc/Fc⁺) obliczono odpowiednio IP = 5,7 eV i EA = -3,4 eV oraz $E_{g(ele)} = 2,3$ eV. Natomiast po przyłączeniu ligandu **L-2** do powierzchni nanokryształów, dla otrzymanego układu hybrydowego, progi pików utleniania i redukcji zaobserwowano przy wartościach potencjałów 0,84 V i -1,37 V (*vs* Fc/Fc⁺), zbliżonych dla wartości odpowiadających wolnemu ligandu, natomiast wyraźnie różniących się w porównaniu do wyjściowych nanokryształów. Na podstawie uzyskanych wartości obliczono IP = 5,64 eV i EA = -3,43 eV oraz $E_{g(ele)} = 2,2$ eV.



Rysunek 59. Cykliczne krzywe woltamperometryczne zarejestrowane dla wolnego ligandu L-2 (**a**,**b**) i dyspersji układu hybrydowego $Ag_{1,0}In_{3,1}Zn_{1,0}S_{4,0}(S_{6,1})/L-2$ (**c**), elektrolit: 0,1 M Bu₄NBF₄/CH₂Cl₂, elektroda odniesienia Ag/0,1 M AgNO₃ w acetonitrylu, $\nu = 50$ mV/s.

Zarówno na etapie wprowadzenia grupy -SH, czyli przejściu od **D-A-D** do struktury ligandu **L-2** (**D-A-D-SH**), jak i na etapie przyłączenia ligandu do powierzchni nanokryształów zaobserwowano wyraźne zmiany właściwości fotoluminescencyjnych. Porównując widma

absorpcyjne zarejestrowane dla **D-A-D** i **D-A-D-SH** (**Rysunek 60**) obserwujemy niewielkie przesunięcie maksimum pasma absorpcji z 383 nm do 399 nm, przy wyraźnym batochromowym przesunięciu progu absorpcji. Określona na podstawie progu absorpcji optyczna przerwa energetyczna $E_{g(opt)}$ dla **D-A-D** wynosiła 2,9 eV, natomiast dla **D-A-D-SH** $E_{g(opt)} = 2,6$ eV. Dla roztworu **D-A-D** w toluenie obserwujemy intensywną niebieską fotoluminescencję (472 nm) przy przesunięciu Stokesa 98 nm i QYPL = 10%. Po wprowadzeniu grupy -SH następuje wyraźne wygaszenie fotoluminescencji (QYPL = 2,5%) oraz obserwujemy batochromowe przesunięcie piku emisji do 525 nm, przy przesunięciu Stokesa równym około 126 nm.



Rysunek 60. Zestawienie widm absorpcyjnych (**a**) i emisyjnych (**b**) zarejestrowanych w tych samych warunkach (toluen) dla organicznego półprzewodnika (**D-A-D**), ligandu **L-2** (**D-A-D-SH**) oraz dyspersji nanokryształów $Ag_{1,0}In_{3,1}Zn_{1,0}S_{4,0}(S_{6,1})$ przed i po wprowadzeniu ligandu **L-2**.

W wyniku przeprowadzonej wymiany ligandów pierwotnych w nanokryształach stopowych **Ag1,0In3,1Zn1,0S4,0(S6,1)** i wprowadzeniu ligandu **L-2** doszło do praktycznie całkowitego wygaszenia fotoluminescencji pochodzącej od nanokryształów, tak jak we wcześniej omawianym przypadku zastosowania prostego ligandu **L-1**, natomiast pojawiła wyraźna zielona fotoluminescencja (508 nm) przy wzroście QYPL do 10%, w porównaniu do wolnego ligandu **L-2** (QYPL = 2,5%).

Wyjaśnienie obserwowanych zmian właściwości fotoluminescencyjnych bezpośrednio wynika z donorowo-akceptorowego mechanizmu promienistej rekombinacji, obserwowanego dla koloidalnych niestechiometrycznych nanokryształów Ag-In-S i Ag-In-Zn-S, co zostało omówione w **rozdziale 4.3**. Dla nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S nie obserwujemy prostego mechanizmu ($1S_{(e)} \rightarrow 1S_{3/2(h)}$) promienistej rekombinacji, tylko mechanizm rekombinacji wynikający z generowania stanów donorowych i akceptorowych.[59,258] Dla wyjściowej próbki nanokryształów o składzie Ag1,0In3,1Zn1,0S4,0(S6,1) stosunek molowy Ag:In ~ 0,3 oraz wyraźny deficyt siarki, porównując eksperymentalną zawartość (S4,0) do teoretycznej wynikającej z zawartości kationów (S6,1), świadczą o możliwości generowania stanów donorowych i akceptorowych. Potwierdzają to również badania spektroskopowe. Dla nanokryształów przy $E_{g(opt)} = 2,6$ eV obserwujemy intensywną czerwoną fotoluminescencję (720 nm) przy dużym przesunięciu Stokesa ~170 nm i szerokości połówkowej ~150 nm. Intensywna czerwona fotoluminescencja (QYPL = 67%) dowodzi obecności głębokich pułapek, stanów donorowych i akceptorowych zdolnych do promienistej rekombinacji, których różnica energii wynosi ΔE ~1,7 eV, co przedstawiono schematycznie na **rysunku 61a**.

Wprowadzenie do koloidalnych nanokryształów elektroaktywnego ligandu L-2 radykalnie wpłynęło na właściwości elektronowe otrzymanego układu hybrydowego. Przeprowadzone badania elektrochemiczne pozwoliły na oszacowanie energii poziomów $E_{\text{HOMO}} = -5,6 \text{ eV}$ i $E_{\text{LUMO}} = -3,4 \text{ eV}$, które znajdują się odpowiednio powyżej i poniżej odpowiednich poziomów HOMO i LUMO wyjściowych nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S ale relatywnie wyżej niż odpowiednie stany donorowe i akceptorowe. Taki układ powoduje pułapkowanie nośników ładunku przez ligand. Transfer nośników ładunku powoduje wygaszenie czerwonej luminescencji (720 nm) nanokryształów i pojawienie się zielonej luminescencji (508 nm) pochodzacej od ligandu. Potwierdza to również wyraźny wzrost wartości QYPL do poziomu 10,0% w porównaniu do wolnego ligandu (QYPL = 2,5%) (Rysunek 61b). Warto również zaznaczyć, że obserwowany efekt związany jest z zaprojektowaną strukturą rdzenia małocząsteczkowego organicznego półprzewodnika, a nie obecnością grupy funkcyjnej -SH związaną z powierzchnią nanostruktury. Potwierdzają to nasze wcześniejsze badania dotyczące wymiany ligandów pierwotnych dla tej samej próbki nanokryształów składzie Ag1,0In3,1Zn1,0S4,0(S6,1), wykorzystując 0 kwas 11-merkaptoundekanowy. Zastosowanie tego dwufunkcyjnego ligandu, wiążącego się z powierzchnią nanokryształów poprzez grupę -SH, umożliwia przeniesienie nanokryształów stopowych $Ag_{1,0}In_{3,1}Zn_{1,0}S_{4,0}(S_{6,1})$ do wody przy zachowaniu właściwości fotoluminescencyjnych. Następuje jedynie niewielkie batochromowe przesunięcie piku emisji z 720 nm do 730 nm oraz spadek QYPL z 67% do 31%.



Rysunek 61. Propozycja mechanizmu fotoluminescencji występującego dla nanokryształów stopowych $Ag_{1,0}In_{3,1}Zn_{1,0}S_{4,0}(S_{6,1})$ stabilizowanych ligandami pierwotnymi (a) i elektroaktywnymi ligandami L-2 (b).

8. Wymiana ligandów pierwotnych w nanokryształach stopowych AgInS₂-ZnS na ligandy hydrofilowe

W ramach prac prowadzonych w celu otrzymania hydrofilowych układów hybrydowych, zbudowanych z nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S i biologicznie aktywnych ligandów, jako punkt wyjścia wykorzystałam hydrofobowe nanokryształy stopowe charakteryzujące się czerwoną i zieloną fotoluminescencją. Wychodząc z mieszanin reakcyjnych o stosunku AgNO₃:InCl₃:stearynian molowym reagentów cynku:DDT:S 1,0:3,5:3,7:5,9:2,8 i 1,0:3,5:8,0:5,9:2,8, zostały otrzymane nanokryształy stopowe o składzie Ag1,0In3,1Zn1,0S4,0(S6,1) (Red – R) i Ag1,0In1,5Zn7,8S17,0(S10,5) (Green – G) (w nawiasie podano teoretyczną stechiometryczną zawartość siarki przypadającą na wyznaczoną na podstawie widm EDS zawartość kationów) charakteryzujące się, odpowiednio czerwoną i zieloną fotoluminescencją. Dla otrzymanych próbek zostały wprowadzone oznaczenia R i G odnoszące się bezpośrednio do koloru fotoluminescencji. Wyjściowe hydrofobowe nanokryształy stopowe R i G, stabilizowane cząsteczkami 1-aminooktadekanu i kwasu stearynowego, charakteryzowały się sferyczną budową o średnicach wynoszących odpowiednio 6.2 ± 0.9 nm i 4.2 ± 0.6 nm (**Rysunek 62a** i **b**). Na widmach emisyjnych, zarejestrowanych dla dyspersji nanokryształów stopowych R i G w toluenie, obserwujemy piki emisji odpowiednio przy 720 nm i 543 nm (Rysunek 63), natomiast QYPL dla tych próbek wynosiła odpowiednio 67% i 48%. Przeprowadzoną charakterystykę otrzymanych próbek nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S przed i po wymianie na hydrofilowe ligandy zestawiono na rysunku 62 i 63 oraz w tabeli 10.



Rysunek 62. Zdjęcia TEM zarejestrowane dla nanokryształów stopowych $Ag_{1,0}In_{3,1}Zn_{1,0}S_{4,0}(S_{6,1})$ (**R**) i $Ag_{1,0}In_{1,5}Zn_{7,8}S_{17,0}(S_{10,5})$ (**G**) (**a**,**b**) przed i po wymianie ligandów pierwotnych na kwas 11-merpkatoundekanowy (**MUA**) (**c**,**d**), kwas dihydroliponowy (**DHLA**) (**e**,**f**) i L-cysteinę (**Cys**) (**g**,**h**).



Rysunek 63. Zestawienie widm emisyjnych zarejestrowanych dla dyspersji nanokryształów stopowych $Ag_{1,0}In_{3,1}Zn_{1,0}S_{4,0}(S_{6,1})$ (R) i $Ag_{1,0}In_{1,5}Zn_{7,8}S_{17,0}(S_{10,5})$ (G) w toluenie i dyspersji wodnych nanokryształów po wymianie ligandów pierwotnych na kwas 11-merpkatoundekanowy (MUA) (G-MUA, R-MUA), kwas dihydroliponowy (DHLA) (G-DHLA, R-DHLA) i L-cysteinę (G-Cys, R-Cys).

Tabela 10. Charakterystyka (skład; wagowa (wt. %) zawartość węgla, tlenu, chloru i siarki; maksimum
piku emisji (PL); wydajność kwantowa fotoluminescencji (Q.Y.)) próbek nanokryształów stopowych
Ag-In-Zn-S przed i po wymianie ligandów pierwotnych na hydrofilowe ligandy, takie jak: MUA, DHLA
i Cys.

Dráhla	Ligandy	Skład Ag/In/Zn/S(S)	%wt.	%wt.	%wt.	Rozmiar	PL	<i>Q.Y.</i>
ГГОДКА			С	S	Ν	D (nm)	(nm)	(%)
	Pierwotne	1,0/3,1/1,0/4,0(6,1)	61,6	4,7	-	$6{,}2\pm0{,}9$	720	67,0
Red	MUA	1,0/1,0/1,1/3,5(3,1)	42,9	14,0	-	5,6±0,8	730	30,0
(R)	DHLA	1,0/1,0/1,0/3,3(3,0)	8,7	23,0	-	$4,6\pm0,6$	672	40,0
	Cys	1,0/1,0/0,80/19,4(2,8)	26,7	22,5	6,4	4,3 ± 0,7	707	28,0
Green (G)	Pierwotne	1,0/1,5/7,8/17,0(10,5)	55,3	11,5	-	$4,\!2\pm0,\!6$	543	48,0
	MUA	1,0/1,2/5,6/9,4(7,9)	50,2	13,2	-	3,7 ± 0,6	576	25,0
	DHLA	1,0/1,0/8,8/25,1(10,8)	20,9	20,7	-	3,6±0,7	540	28,0
	Cys	1,0/5,8/12,1/126,2(21,3)	24,6	20,9	6,3	3,7 ± 1,0	524	16,0

Otrzymane próbki nanokryształów stopowych **Ag**_{1,0}**In**_{3,1}**Zn**_{1,0}**S**_{4,0}(**S**_{6,1}) (**R**) i **Ag**_{1,0}**In**_{1,5}**Zn**_{7,8}**S**_{17,0}(**S**_{10,5}) (**G**), w formie dyspersji w toluenie, zostały poddane wymianie ligandów pierwotnych na proste hydrofilowe ligandy, takie jak: kwas 11-merkaptoundekanowy (MUA), kwas dihydroliponowy (DHLA) i L-cysteinę (Cys) (**Rysunek 64**).



Rysunek 64. Struktury chemiczne hydrofilowych ligandów wykorzystane do wymiany ligandów pierwotnych w nanokryształach stopowych Ag_{1,0}In_{3,1}Zn_{1,0}S_{4,0}(S_{6,1}) (R) i Ag_{1,0}In_{1,5}Zn_{7,8}S_{17,0}(S_{10,5}) (G).

Kwas 11-merkaptoundekanowy (MUA) należy zaliczyć do najbardziej popularnych hydrofilowych ligandów. Wykorzystywany jest przede wszystkim do wymiany hydrofobowych ligandów pierwotnych w nanokryształach dwuskładnikowych i trójskładnikowych nieorganicznych półprzewodników.[374,375] MUA należy do hydrofilowych ligandów praktycznie nierozpuszczalnych w wodzie. Proces wymiany dla porcji nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S, pochodzących z jednej syntezy, prowadzono wobec mieszaniny 500 mg MUA i 100 mg NaOH w 10 ml wody. Po dodaniu do nasyconego wodnego roztworu dyspersji nanokryształów stopowych w toluenie, całość intensywnie mieszano w temperaturze 80 °C, przez okres 8-10 godzin. Nanokryształy z mieszaniny wydzielano przez wytracenie acetonem i odwirowanie. Tak otrzymany osad dyspergowano w wodzie. Na rysunku 65 przedstawiono zestawienie widm ¹H NMR zarejestrowanych dla ligandu MUA w roztworze NaOD/D₂O przy pH ~10 i dla wodnych dyspersji nanokryształów **R-MUA** i **G-MUA** przy podobniej wartości pH. Na widmie zarejestrowanym dla wolnego ligandu MUA obserwujemy dwa triplety przy 2,13 i 2,49 ppm, które odpowiadają protonom grup metylenowych znajdujących się w pozycji α odpowiednio do grupy -COOH i -SH. Natomiast w zakresie 1,47-1,59 ppm obserwujemy nakładające się multiplety, pochodzące od protonów grup metylenowych znajdujących się w pozycji β do grup funkcyjnych. Dla obu próbek dyspersji nanokryształów **R-MUA** i **G-MUA** obserwujemy niewielkie przesunięcie tripletu (~2,16 ppm), pochodzacego od grupy metylenowej znajdujacej się w sasiedztwie grupy karboksylowej. Znacznie większe różnice obserwujemy w zakresie charakterystycznym dla protonów grupy -CH₂SH, co świadczy o przyłączeniu grupy tiolowej do powierzchni nanokryształów. Ponadto obecność aż trzech tripletów przy 2,49 ppm; 2,68 ppm i 2,77 ppm, może świadczyć o różnej orientacji - konformacji ligandu względem powierzchni nanostruktury. Podobny efekt obserwujemy dla próbki G-MUA. W tym przypadku dowodem na przyłączenie cząsteczek MUA jest obecność tripletu przy 2,66 ppm.



Rysunek 65. Widma ¹H NMR zarejestrowane dla roztworu kwasu 11-merkaptoundekanowego (MUA) (w NaOD/D₂O) (**a**) i dla wodnych dyspersji próbek nanokryształów **R-MUA** (**b**) i **G-MUA** (**c**).

Analiza składu koloidalnych nanokryształów przy wykorzystaniu spektroskopii EDS, oprócz określenia stosunku molowego poszczególnych pierwiastków, pozwala na oszacowanie zawartości części nieorganicznej - nanokrystalicznych rdzeni i organicznej - ligandów powierzchniowych. Pierwiastkiem najlepiej oddającym zawartość części organicznej jest węgiel. Porównując wagową zawartość węgla (%wt. C) w nanokryształach R i G przed i po wymianie na MUA (Tabela 10), obserwujemy niewielki spadek zawartości węgla. Wynika to po pierwsze, z relatywnie długiego łańcucha alkilowego C₁₁ występującego w MUA a po drugie, z niecałkowitego stopnia wymiany ligandów pierwotnych, co potwierdza analiza widm NMR. Porównując zawartość poszczególnych kationów dla obu próbek obserwujemy zmniejszenie zawartości indu, natomiast dla próbki G-MUA dodatkowo zmniejszenie zawartości cynku. W przypadku siarki określenie składu jest bardziej skomplikowane. Dla wyjściowych próbek R i G, dla których nie stwierdzono obecności tiolu jako ligandu pierwotnego, cała siarka związana jest w części nieorganicznej. Natomiast po wymianie, ze względu na obecność siarki w hydrofilowych ligandach, należy wyraźnie rozgraniczyć siarkę nieorganiczną związaną w rdzeniu i siarkę organiczną pochodzącą od organicznych ligandów związanych z powierzchnią nanostruktury. Dla próbek R-MUA i G-MUA nie jest możliwe proste określenie zawartości siarki nieorganicznej i organicznej. Dla obu próbek, po wymianie na MUA, zawartość siarki jest większa niż zawartość wynikająca z stosunku molowego kationów. Zaobserwowane zmiany składu w nieznacznym stopniu wpłynęły na rozmiar nanokryształów. Obserwujemy niewielkie zmniejszenie rozmiaru dla obu próbek (**Rysunek 62c** i **d**, **tabela 10**). Nie zaobserwowano również wyraźnej zmiany w położeniu maksimum piku emisji. Dla obu próbek po wymianie obserwujemy niewielkie batochromowe przesunięcie (**Rysunek 63**). Natomiast zaobserwowano wyraźny spadek QYPL z 67% do 30% dla **R-MUA** oraz z 48% do 25% dla **G-MUA**.

Kwas dihydroliponowy (DHLA) należy do najbardziej popularnych, bidentnych (inaczej dwuwiązalnych), hydrofilowych ligandów, stosowanych do wymiany ligandów pierwotnych dla nanokryształów szeregu nieorganicznych półprzewodników, bezpośrednio jako prosty ligand [326,376] lub jako segment złożonego, często polimerowego ligandu.[327,328,377-381] Do otrzymania DHLA i jego pochodnych jako substrat stosuje się dostępny handlowo kwas liponowy (LA), który poddaje się reakcji redukcji wobec NaBH4 [382,383] lub naświetla światłem ultrafioletowym (300 nm $< \lambda < 400$ nm).[380] Opracowana metoda wymiany ligandów pierwotnych w nanokryształach stopowych na DHLA polegała na przeprowadzeniu dwuetapowego procesu. W pierwszym etapie, wychodząc z mieszaniny LA (200 mg) i NaOH (50 mg) w wodzie, prowadzono redukcje wobec NaBH₄ (80 mg) w temperaturze 40 °C w ciągu 1 godziny. Do tak otrzymanego roztworu DHLA wprowadzono dyspersję nanokryształów R lub G (porcje pochodzącą z jednej syntezy) w toluenie. Całość intensywnie mieszano w temperaturze 40 °C w czasie 4 godzin a następnie w temperaturze pokojowej przez kolejne 8 godzin. Nanokryształy z mieszaniny wydzielano poprzez wytrącenie acetonem i odwirowanie. Tak otrzymany osad dyspergowano w wodzie. Na rysunku 66 przedstawiono widmo ¹H NMR zarejestrowane dla LA w CDCl₃ oraz widma zarejestrowane w D₂O dla próbki pobranej z nasyconego roztworu DHLA przed dodaniem nanokryształów oraz dla dyspersji nanokryształów R-DHLA i G-DHLA. Posiłkując się w analizie widmem ¹H-¹H COSY NMR, dokonano przypisania multipletów w zakresie 3,53-3,60 ppm i 3,08-3,21 ppm, które odpowiadają protonom grup -CHS- i -CH₂S-, natomiast triplet przy 2,37 ppm przypisano grupie metylenowej leżącej w bezpośrednim sąsiedztwie grupy karboksylowej. W odróżnieniu do wyjściowego LA, produkt redukcji, kwas dihydroliponowy charakteryzuje się dobrą rozpuszczalnością w wodzie. Na widmie ¹H NMR zarejestrowanym w D_2O_1 , obserwujemy multiplety w zakresach 3,56-3,70 ppm i 3,07-3,24 ppm, które odpowiadają protonom grup -CHSH i -CH2SH oraz triplet przy 2,11 ppm odpowiadający grupie metylenowej -CH₂COOH). Dodatkowo obserwujemy multiplet w zakresie 1,33-1,38 ppm, który przypisuje się protonom grup tiolowych (-SH),[377] co zostało potwierdzone na podstawie widma ¹H-¹H COSY, na którym nie zaobserwowano sprzężeń dla tego obszaru. Ponadto na podstawie zarejestrowanego widma możliwa jest identyfikacja zastosowanego reduktora, dla NaBH₄, przy około -0,2 ppm, widoczny jest kwartet o stosunku intensywności linii 1:1:1:1 i stałej sprzężenia J = 80,6 Hz oraz septet o stosunku intensywności linii 1:1:1:1:1:1:1 i stałej sprzeżenia J = 27Hz, pochodzący odpowiednio od sprzężenia ¹H i ¹¹B (I = 3/2) i ¹⁰B (I = 1). Różnica w intensywności multipletów wynika z zawartości izotopów ¹¹B i ¹⁰B wynoszących odpowiednio 80,22% i 19,78%. W porównaniu do wolnego ligandu (DHLA) na widmie ¹H NMR zarejestrowanym dla dyspersji nanokryształów **R-DHLA** obserwujemy niewielkie przesunięcia charakterystycznych sygnałów, co może świadczyć o związaniu ligandu z powierzchnią. W zakresach 3,74-3,81 ppm i 3,21-333 ppm obserwujemy multiplety odpowiadające protonom znajdującym się w sąsiedztwie grup tiolowych odpowiednio -CHSH i -CH₂SH, przy 2,21 ppm występuje sygnał pochodzący od grupy -CH₂COOH, natomiast w zakresie 1,44-1,51 ppm obserwujemy multiplety odpowiadające protonom grup tiolowych ligandu (-SH). Dla próbki G-DHLA obserwujemy praktycznie takie same przesunięcia wszystkich charakterystycznych sygnałów, dodatkowo w zakresie 1,0-1,1 ppm i 3,5-3,6 ppm obserwujemy multiplety, które można przypisać odpowiednio protonowi grup (-SH) i grupie metinowej (-CHSH), świadczące o różnych konformacjach ligandu związanego z powierzchnią nanokryształów.

Porównując skład (**tabela 10**) wyjściowych próbek **R** i **G** z otrzymanymi hydrofilowymi próbkami **R-DHLA** i **G-DHLA**, obserwujemy największy spadek zawartości wagowej węgla z 55-62% do 9-21%. Potwierdza to również analiza widm ¹H NMR, na których praktycznie nie obserwujemy sygnałów świadczących o obecności ligandów pierwotnych. Analizując stosunek molowy kationów wchodzących w skład nanokryształów, w wyniku wymiany obserwujemy wyraźne zmniejszenie zawartości indu przy zachowaniu podobnej zawartości cynku dla obu próbek. Analizując zawartość siarki, która podobnie jak w przypadku MUA stanowi połączenie siarki nieorganicznej i organicznej, obserwujemy dla obu próbek wyraźny wzrost zawartości. Porównując rozmiar nanokryształów (**Rysunek 62e i f**), wyraźne jego zmniejszenie obserwujemy dla próbki **R-DHLA**, co można powiązać z właściwościami fotoluminescencyjnymi. Dochodzi do hipsochromowego przesunięcia piku emisji z 720 nm do 672 nm (**Rysunek 63**), związanego z wystąpieniem efektu uwięzienia kwantowego. Wpływ efektu uwięzienia kwantowego potwierdza pośrednio analiza danych dla próbki **G i G-DHLA**, dla których nie obserwujemy wyraźnych różnic rozmiaru i dla których nie obserwujemy zmian w położeniu piku emisji

(~540 nm). Warto podkreślić, że w przypadku ligandu DHLA zaobserwowano najmniejszy spadek QYPL, dla **R** z 67% do 40%, natomiast dla **G** z 48% do 28%.



Rysunek 66. Widma ¹H NMR zarejestrowane dla kwasu liponowego (LA) (w CDCl₃) (**a**), kwasu dihydroliponowego (DHLA) (**b**) i dla dyspersji w wodzie próbek nanokryształów **R-DHLA** (**c**) i **G-DHLA** (**d**).

L-cysteina należy do najprostszych ligandów hydrofilowych, wykorzystywanych przede wszystkim w bezpośredniej syntezie koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników, prowadzonej w wodzie jako rozpuszczalniku.[102] Cysteina z trzech wybranych ligandów wyróżnia się bardzo dobrą rozpuszczalnością w wodzie, co oprócz wiadomych zalet wiąże się również z pewnymi ograniczeniami. To znaczy koniecznością przygotowania nasyconych roztworów ligandów, co przy bardzo dobrej rozpuszczalności wiąże się ze stosowaniem relatywnie wysokich stężeń. Wynika to z konieczności zapewnienia możliwie najwyższego gradientu stężeń, podstawowego czynnika wpływającego na proces wymiany ligandów pomiędzy dwoma niemieszającymi fazami. Niezależnie od wyjściowej próbki nanokryształów **R** lub **G**, proces wymiany prowadzono wobec stężonego roztworu ligandu zawierającego 3,0 g L-cysteiny i 50 mg NaOH w 10 ml wody. Proces wymiany prowadzono w temperaturze 40 °C w ciągu 4 godzin. W wyniku wymiany otrzymano stabilne wodne dyspersje nanokryształów **R-Cys i G-Cys**. Na **rysunku 67** przedstawiono porównanie widm ¹H NMR zarejestrowanych dla wyjściowego ligandu: L-cysteiny w D₂O i w mieszaninie

NaOD/D₂O przy różnej wartości pH ~ 7,0; ~11,0 i >13,0 oraz dla dyspersji nanokryształów **R-Cys** przy pH ~11,0. Ze wzrostem wartości pH obserwujemy dla roztworu ligandu wyraźne przesunięcie wszystkich sygnałów. W wyniku wzrostu pH następuje deprotonowanie grupy -NH₃⁺ jonu obojnaczego cysteiny występującego przy pH ~7, co powoduje zwiększenie gestości elektronowej na atomie azotu. Przekłada się to na silne ekranowanie a przez to występowanie rezonansu przy wyższym polu dla wszystkich protonów. Ponadto ze wzrostem pH obserwujemy wyraźne różnicowanie diastereotopowych protonów grupy metylenowej (-CH₂SH). Na widmie zarejestrowanym dla **R-Cys** nie obserwujemy w zakresie 1,0-1,5 ppm żadnych sygnałów, co dowodzi całkowitej wymianie ligandów pierwotnych. Natomiast porównując widmo wolnego ligandu, przy tej samej wartości pH ~11, z widmem zarejestrowanym dla dyspersji nanokryształów R-Cys obserwujemy wyraźną różnice w przesunięciach wszystkich sygnałów. W tym przypadku występuje efekt przeciwny do efektu, który obserwujemy w przypadku wzrostu pH. Różnice w przesunięciach chemicznych świadczą o tym, że w wyniku przyłączenia cząsteczek cysteiny do powierzchni nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S następuje zmniejszenie gęstości elektronowej, co przekłada się na mniejsze ekranowanie i rezonans przy mniejszym polu dla rozpatrywanych protonów.

Podobnie jak w przypadku ligandu DHLA, również w przypadku R-Cys i G-Cys wymiana ligandów spowodowała wyraźny spadek zawartości węgla dla obu próbek z 55-62% do 25-27% (tabela 10). Analizując zawartość poszczególnych kationów dla próbki R-Cys, obserwujemy wyraźne zmniejszenie zawartości indu oraz w odróżnieniu do innych próbek wywodzących się z próbki R zmniejszenie zawartości cynku. Zmiana składu w tym przypadku spowodowała wyraźne zmniejszenie rozmiaru (Rysunek 62g i h). W wyniku zachodzących zmian nastąpił wyraźny spadek QYPL do poziomu 28%, przy niewielkich zmianach położenia piku emisji (707 nm) w porównaniu do 720 nm dla wyjściowej próbki (Rysunek 63). Wynika to prawdopodobnie z przeciwstawnych efektów, to znaczy zmniejszenie zawartości cynku prowadzi do batochromowego przesunięcia piku emisji, natomiast zmniejszenie rozmiaru do hipsochromowego przesunięcia, związanego z efektem uwięzienia kwantowego. Natomiast dla próbki G-Cys obserwujemy najbardziej widoczną zmianę składu w porównaniu do próbki wyjściowej G. Biorac pod uwagę niewielkie, podobne do innych próbek zmniejszenie rozmiaru nanokryształów, jedynym wyjaśnieniem tak radykalnej zmiany składu jest zmniejszenie zawartości srebra. Natomiast porównanie stosunku molowego In:Zn przed wymianą (1:5,2) i po wymianie (1:2,1) świadczy o zmniejszeniu zawartości cynku, podobnie jak w przypadku próbki **R-Cys**. Istotną zaletą wykorzystania cysteiny jako ligandu jest możliwość oszacowania siarki związanej w nanostrukturze i siarki związanej z powierzchnią, którą można obliczyć na podstawie zawartości azotu w próbce. Stosunek molowy Ag:N = 12,6 (**R-Cys**) i 87,5 (**G-Cys**) jest równoważny stosunkowi molowemu Ag:S_{Ligand} siarki pochodzącej od ligandu. Znając stosunek molowy Ag/S, wyznaczony z widm EDS, odpowiadający całkowitemu składowi, można poprzez odejmowanie oszacować stosunek molowy Ag:S_{Rdzenia}, odpowiadający siarce strukturalnej, wynoszący odpowiednio 6,8 dla **R-Cys** i 38,7 dla **G-Cys**. W obu przypadkach uzyskane wartości były większe w porównaniu do wartości stechiometrycznych, odpowiadających zawartości kationów, co świadczy, że w wyniku przeprowadzonego procesu uzyskano nanokryształy o powierzchni wzbogaconej w aniony. Zmiany składu i rozmiaru dla próbki **G-Cys** nie wpłynęły znacząco na położenie maksimum piku emisji. Obserwujemy niewielkie hipsochromowe przesunięcie piku emisji od 543 nm do 524 nm, natomiast radykalnie zmniejszyła się QYPL z 48 do 16%.



Rysunek 67. Widma ¹H NMR zarejestrowane dla L-cysteiny (Cys) w D₂O przy pH ~7,0 (**a**), w NaOD/D₂O przy pH ~11,0 (**b**), przy pH > 13,0 (**c**) i dla dyspersji w wodzie próbki nanokryształów **R-Cys (d**).

9. Wykorzystanie hydrofilowych nanokryształów stopowych AgInS₂-ZnS do otrzymywania bioaktywnych układów hybrydowych – badania biologiczne

Przed realizacją mojej pracy doktorskiej w ramach wspólnych badań prowadzonych przez moich Promotorów, w zakresie wykorzystania koloidalnych niestechiometrycznych nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S jako nośników leków przeciwnowotworowych, zostały opublikowane dwie prace. Pierwsza z prac opublikowana w 2018 roku w czasopiśmie dotyczyła otrzymywania układów hybrydowych Nanoscale [337] zbudowanych z nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S charakteryzujących się czerwoną luminescencją, stabilizowanych hydrofilowymi ligandami MUA, do których poprzez utworzenie wiązania amidowego zostały przyłączone cząsteczki transferryny. W ostatnim etapie do cząsteczek transferryny poprzez utworzenie wiązania iminowego zostały przyłączone cząsteczki leku doksorubicyny. Otrzymane układy hybrydowe zostały przetestowane w badaniach in vitro na ludzkich komórkach raka płuc (linia komórkowa H460). Druga praca opublikowana w 2020 roku w czasopiśmie ACS Applied Materials & Interfaces [338] dotyczyła wykorzystania koloidalnych nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S charakteryzujących się czerwoną (730 nm) i zieloną (576 nm) fotoluminescencją, stabilizowanych cząsteczkami MUA. W tym przypadku układ hybrydowy został otrzymany dzięki utworzeniu niekowalencyjnego połączenia pomiędzy resztami karboksylowymi MUA i cząsteczkami leku – niesymetrycznej pochodnej bisakrydyny. Tak otrzymane układy hybrydowe zostały przetestowane w badaniach in vitro na komórkach raka płuc (linia komórkowa H460) i jelita grubego (linia komórkowa HCT116) oraz badaniach in vivo prowadzonych na myszach. Badania aktywności biologicznej w obu przypadkach zostały przeprowadzone na Politechnice Gdańskiej w grupie Prof. Zofii Mazerskiej.

Przedstawione poniżej wyniki badań dotyczą układów hybrydowych, w których nośnikiem były otrzymane przeze mnie hydrofilowe nanokryształy stopowe Ag-In-Zn-S, charakteryzujące się czerwoną i zieloną luminescencją, stabilizowane przez MUA, DHLA i Cys. Dokładna charakterystyka tych hydrofilowych nanomateriałów została przedstawiona w **rozdziale 8**. Brałam również udział w pracach związanych z otrzymaniem rozbudowanych układów hybrydowych i ich charakterystyce. Jednak większość z tych wyników powstała przy udziale członków grupy mojego promotora prof. Anny Nowickiej oraz naukowców grupy Pani prof. Zofii Mazerskiej z Politechniki Gdańskiej i prof. Ireneusza Grudzińskiego z Uniwersytetu Medycznego w Warszawie. Biorąc pod uwagę ten istotny wkład, nie należy tego rozdziału traktować jako rozdziału, który powstał przy moim wiodącym udziale. Rozdział ten został zamieszczony w pracy w celu wykazania możliwości wykorzystania koloidalnych nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S w medycynie. Podkreślając fakt, że celem niniejszego doktoratu nie było uzyskanie materiału o ściśle określonych parametrach biologicznych, ale wykazanie możliwości prowadzenia tego typu procesu, gdzie istotna jest stabilność dyspersji nanomateriału i podstawowych parametrów fotoluminescencyjnych.

Otrzymane wodne dyspersje nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S, stabilizowane różnymi hydrofilowymi ligandami (MUA, DHLA, Cys), zostały przetestowane jako luminescencyjne nośniki leków przeciwnowotworowych: niesymetrycznych pochodnych bisakrydyny (unsymmetrical bisacridine derivatives, UAs), takich jak C-2028 i C-2045 oraz doksorubicyny (DOX) (Rysunek 68). W ramach tych badań otrzymano szereg układów hybrydowych, rozpatrując możliwości tworzenia różnych połączeń pomiędzy nanokrystalicznym nośnikiem i cząsteczkami leku. Głównym celem tych prac było zapewnienie odpowiedniego transportu leku w organizmie. Dlatego oprócz prostych układów hybrydowych nośnik-lek zostały zaprojektowane również układy złożone z dodatkowych cząsteczek zapewniających odpowiedni transport leku.



Rysunek 68. Struktury chemiczne leków przeciwnowotworowych: niesymetrycznych pochodnych bisakrydyny (UAs) i doksorubicyny (DOX), wykorzystane do otrzymania układów hybrydowych bazujących na nanokryształach stopowych Ag-In-Zn-S stabilizowanych hydrofilowymi ligandami.

Wychodząc z hydrofilowych nanokryształów stopowych **R-MUA** i **G-MUA**, charakteryzujących się czerwoną (720 nm) i zieloną (576 nm) fotoluminescencją, otrzymano układy hybrydowe z cząsteczkami niesymetrycznych pochodnych bisakrydyny, wykorzystując tworzenie typowo niekowalencyjnego połączenia pomiędzy powierzchnią nanokryształów stabilizowanych MUA i cząsteczkami leku.[**338**] Wychodząc z wodnych dyspersji nanokryształów **R-MUA** i **G-MUA**, wobec buforu PBS o pH = 7,4, wprowadzono niesymetryczną pochodną bisakrydyny **UAs: C-2028** lub **C-2045** w stosunku wagowym nanokryształ/UAs = 1/3. Otrzymaną mieszaninę intensywnie mieszano przez całą noc i następnie poddawano dwukrotnej dializie w celu usunięcia niezwiązanych cząsteczek leku.

Otrzymane układy hybrydowe, **R-MUA/C-2028** (**R-MUA/C-2045**) i **G-MUA/C-2028** (**R-MUA/C-2045**) w postaci wodnych dyspersji, zostały dokładnie scharakteryzowane poprzez określenie hydrodynamicznej średnicy ($D_{\rm H}$), stopnia polidyspersyjności (PDI) i potencjału zeta (ZP) (tabela 11).

Tabela 11. Charakterystyka (skład i średnica nanokrystalicznego rdzenia określone na podstawie odpowiednio widm EDS i zdjęć TEM oraz określone na podstawie pomiarów DLS: średnica hydrodynamiczna ($D_{\rm H}$), stopień polidyspersyjności (*PDI*) i potencjał zeta (*ZP*)) próbek nanokryształów **R-MUA** i **G-MUA** przed i po wprowadzeniu cząsteczek leków UAs: **C-2028** i **C-2045**.

Układ	Skład Ag/In/Zn/S(S)	D (TEM) (nm)	D _H (DLS) (nm)	PDI (DLS)	ZP (mV)
R-MUA			9,9	0,21	-32
R-MUA/C-2028	1,0/1,0/1,1/3,5(3,1)	$5{,}6\pm0{,}8$	12,4	0,15	-33
R-MUA/C-2045			12,2	0,11	-42
G-MUA			10,1	0,20	-37
G-MUA/C-2028	1,0/1,2/5,6/9,4(7,9)	$3,7\pm0,6$	12,2	0,12	-40
G-MUA/C-245			12,6	0,11	-41

Obserwowana dla analizowanych próbek, przed i po wymianie ligandów, znacznie większa wartość średnicy hydrodynamicznej, przekraczająca dwukrotność średnicy wyznaczonej na podstawie pomiarów TEM, została odnotowana już wcześniej dla koloidalnych nanokryształów różnych nieorganicznych półprzewodników, takich jak: CdSe czy Ag-In-Zn-S.[91,273] Wynika to z budowy koloidalnych nanokryształów gdzie oprócz nieorganicznego rdzenia, który nie może być penetrowany przez cząsteczki rozpuszczalnika, należy rozpatrzeć rozbudowaną sferę koordynacyjną związaną z obecnością organicznych, często długołańcuchowych ligandów. Dla otrzymanych układów hybrydowych z cząsteczkami leku C-2028 i C-2045 następuje stosunkowo niewielki wzrost średnicy hydrodynamicznej, co ważne przy wyraźnym spadku stopnia polidyspersyjności *PDI* ~0,1. Dla wszystkich analizowanych próbek odnotowano ujemne wartości potencjału zeta przy wartościach bezwzględnych większych od 30 mV, co świadczy o wysokiej stabilności otrzymanych wodnych dyspersji układów hybrydowych.

Badania biologiczne prowadzono dla dwóch serii, testując leki **C-2028** i **C-2045** w postaci niezwiązanej oraz odpowiednie układy hybrydowe, na ludzkich komórkach raka płuc (linia komórkowa H460) i jelita grubego (linia komórkowa HCT116) oraz na ich zdrowych

odpowiednikach MRC-5 i CCD 841 CoN. W celu potwierdzenia zdolności penetracji komórek nowotworowych przez utworzone koniugaty: układ hybrydowy – lek wykorzystano skanujący laserowy mikroskop konfokalny (Confocal Laser Scanning Microscope), natomiast do określenia biologicznej odpowiedzi wykorzystano cytometrię przepływową i mikroskopię świetlną. Analizując stopień wychwytu leku przez komórki nowotworowe w czasie, zaobserwowano większą skuteczność zastosowanych układów hybrydowych w porównaniu do prób przeprowadzonych przy wykorzystaniu wolnego leku. Układy hybrydowe były skutecznie gromadzone wewnątrz komórek H460, prawdopodobnie ze względu na znaczny udział endocytozy receptorowej w porównaniu do komórek HCT116, dla których występowała tylko "zwykła" endocytoza. Porównując przetestowane układy, znacznie większą kumulację zaobserwowano dla układów hybrydowych G-MUA/C-2028, niż dla układów zbudowanych z nanokryształów charakteryzujących się czerwoną luminescencją w połączeniu z tym samym lekiem (R-MUA/C-2028). Zastosowanie cytometrii przepływowej pozwoliło uzyskać informacje o zdolności indukowania procesu śmierci komórkowej przez analizowane układy. Również w tym przypadku układy hybrydowe indukowały wiekszy stopień apoptotycznej śmierci komórek H460 w porównaniu do komórek HCT116. Ponadto analizowane układy hybrydowe nie wywołały toksycznych odpowiedzi zarówno wobec komórek nowotworowych jak i normalnych.

Bazując na tych samych głównych składnikach układu hybrydowego, nośnika w postaci hydrofilowych nanokryształów **R-MUA** i **G-MUA** oraz cząsteczek leku, niesymetrycznej pochodnej bisakrydyny – **C-2028**, istotnie rozbudowano układ hybrydowy. Wychodząc z koloidalnych nanokryształów **R(G)-MUA**, poprzez utworzenie wiązania estrowego wprowadzono cząsteczki β -cyklodekstryny (β -CD). Tak otrzymany układ hybrydowy **R(G)-MUA**/ β -CD wykorzystano jako platformę do związania kowalencyjnie cząsteczek kwasu foliowego (**FA**), natomiast w wyniku utworzenia typowo inkluzyjnego kompleksu wprowadzono cząsteczki leku (**C-2028**) (**Rysunek 69**). Główna koncepcja tak zaprojektowanego układu wynikała z konieczności wprowadzenia kwasu foliowego do układu przy jednoczesnym, typowo niekowalencyjnym, wprowadzeniu leku. Błony komórek nowotworowych w odróżnieniu do komórek normalnych charakteryzują się nadekspresją receptorów kwasu foliowego [**384,385**] i transferryny,[**386,387**] co wykorzystuje się w terapii przeciwnowotworowej.[**388**] Ponadto kwas foliowy jest niezbędnym składnikiem odżywczym dla syntezy nukleotydów wszystkich żywych komórek.[**389**]



Rysunek 69. Struktura złożonego hydrofilowego układu hybrydowego **R**(**G**)-**MUA**/βcyklodekstryna(C-2018)/FA.

Układ hybrydowy został otrzymany w trzyetapowym procesie. Wychodząc dyspersji nanokryształów R(G)-MUA, dodano kolejno chlorowodorek 1-etylo-3-(3dimetyloaminopropylokarbodiimidu (EDC×HCl) i roztwór β-CD w mieszaninie DMSO i DMAP. Reakcje prowadzono w temperaturze pokojowej przez 48 godzin, następnie otrzymane układy hybrydowe **R**(**G**)-**MUA**/β-CD oczyszczono w procesie dializy, prowadzonej w ciągu 7 dni. Drugi etap prowadzono, wychodząc z mieszaniny kwasu foliowego i EDC×HCl w DMSO, do której kroplami wprowadzano wodną dyspersję R(G)-MUA/β-CD w mieszaninie z DMAP. Reakcje prowadzono w temperaturze pokojowej przez 72 godzin, natomiast układ hybrydowy **R**(**G**)-**MUA/β-CD/FA** oczyszczono w procesie dializy, prowadzonej przez 14 dni. Trzeci etap, polegający na wprowadzeniu czasteczek leku, opierał się na wykorzystaniu zjawiska inkluzji. Rozmiar cząsteczek C-2028 pozwala na związanie leku wewnątrz cząsteczek β-CD, dla których rozmiar kieszeni wynosi 7,9×7,0 Å.[390] Proces wprowadzania cząsteczek leku prowadzono, wychodząc z mieszaniny zawierającej **R**(**G**)-**MUA**/ β -**CD**/**FA** (1,0 mg ml⁻¹) i C-2028 (300 µM), intensywnie mieszanej w temperaturze pokojowej przez 12 godzin. Pożądane układy hybrydowe R(G)-MUA/β-CD(C-2028)/FA oczyszczano z nadmiaru leku poprzez 5-krotna dialize. Na podstawie zarejestrowanych widm absorpcyjnych oznaczono ilościowo zawartość leku w otrzymanych układach hybrydowych. Ponadto wyjściowe próbki nanokryształów, wszystkie pośrednie układy hybrydowe oraz docelowe układy hybrydowe R(G)-MUA/B-CD(C-2028)/FA zostały dokładnie scharakteryzowane, w postaci wodnych dyspersji, poprzez określenie hydrodynamicznej średnicy (D_H), stopnia polidyspersyjności (PDI) oraz potencjału zeta (ZP) (tabela 12).

Tabela 12. Charakterystyka (skład i średnica nanokrystalicznego rdzenia określone na podstawie odpowiednio widm EDS oraz zdjęć TEM; średnica hydrodynamiczna ($D_{\rm H}$), stopień polidyspersyjności (*PDI*) i potencjał zeta (*ZP*) określone na podstawie techniki DLS) próbek nanokryształów **R-MUA** i **G-MUA** oraz układów hybrydowych pośrednich prowadzących do otrzymania układów **R(G)-MUA/β-CD(C-2028)/FA**.

Układ	Skład Ag/In/Zn/S(S)	D (TEM) (nm)	D _H (DLS) (nm)	PDI (DLS)	ZP (mV)
R-MUA			$9,8\pm0,4$	0,082	-34,4
R-MUA/β-CD	1,0/1,0/1,1/3,5(3,1)	5,6 ± 0,8	110 ± 20	0,093	-32,1
R-MUA/β-CD/FA			140 ± 18	0,122	-30,7
R-MUA/β-CD (C-2028)/FA	-		167 ± 27	0,125	-31,3
G-MUA			$9,9\pm0,5$	0,089	-37,5
R-MUA/β-CD	1 0/1 2/5 6/9 4(7 9)	37 ± 0.6	110 ± 20	0,093	-32,1
R-MUA/β-CD/FA	· 1,0/1,2/3,0/9,4(7,9)	5,7 ± 0,0	130 ± 15	0,115	-29,9
R-MUA/β-CD (C-2028)/FA			156 ± 23	0,120	-30,2

W porównaniu do wcześniej otrzymanych, prostych układów hybrydowych **R-MUA/C-2028** i **G-MUA/C-2028** wprowadzenie cząsteczek β -CD spowodowało radykalny, praktycznie 10-krotny wzrost średnicy hydrodynamicznej dla **R(G)-MUA**/ β -CD. Natomiast po wprowadzeniu leku i otrzymania układów **R(G)-MUA**/ β -CD(C-2028)/FA wartości średnic hydrodynamicznych wynosiły około ~160 nm, niezależnie od zastosowanego nośnika. Ten relatywnie duży rozmiar nie stanowi ograniczeń w zakresie badań biologicznych. Wcześniej prowadzone badania udowodniły, że układy nośnik(nanokrystaliczny)-lek o rozmiarach mniejszych od 500 nm łatwo przenikają do komórek nowotworowych poprzez ich układ naczyniowy i kumulują się wewnątrz, z pominięciem zdrowych tkanek.[**391**] Oba złożone układy hybrydowe **R(G)-MUA**/ β -CD(C-2028)/FA charakteryzowały się ujemnym potencjałem zeta przy wartościach bezwzględnych większych od 30 mV, co stanowi potwierdzenie wysokiej stabilności otrzymanych wodnych dyspersji.

Biorąc pod uwagę wcześniejsze wyniki, świadczące o większej kumulacji w komórkach układu **G-MUA/C-2028** opartego na wykorzystaniu nanokryształów charakteryzujących się zieloną fotoluminescencją, w dalszych badaniach biologicznych skupiono się na układzie **G-MUA/β-CD(C-2028)/FA**. W badaniach biologicznych *in vitro*, oprócz otrzymanego układu hybrydowego **G-MUA/β-CD(C-2028)/FA**, przebadano również niezwiązany lek (**C-2028**) oraz układ hybrydowy **G-MUA/β-CD(C-2028**), nie zawierający cząsteczek kwasu foliowego. Testy prowadzono na komórkach raka płuc (linia komórkowa H460) i prostaty (linie komórkowe: Du-145 i LNCaP) oraz komórkach normalnych (linie komórkowe: MRC-5 i PNT1A). Do określenia zdolności penetracji komórek przez taki układ wykorzystano skanujący laserowy mikroskop konfokalny (Confocal Laser Scanning Microscope). Na podstawie przeprowadzonych pomiarów jednoznacznie wykazano, że w przypadku zastosowania układu G-MUA/B-CD(C-2028)/FA obserwujemy wyraźny wzrost stężenia zakumulowanego układu dla linii H460 i Du-145, w porównaniu do innych analizowanych układów, czyli wolnego leku i układu pozbawionego cząsteczki nawigującej FA, co wynikało z różnych szlaków endocytozy. Warto zauważyć, że w przypadku linii LNCaP obserwowane różnice były znacznie mniejsze. Dla wyjściowych nanokryształów R(G)-MUA oraz układów hybrydowych R(G)-MUA/β-CD, R(G)-MUA/β-CD/FA przeprowadzono również badania cytotoksyczności, wykorzystując test MTT. Przeprowadzone badania wykazały, że testowane układy nie miały wpływu na wzrost komórek nowotworowych oraz nie miały wpływu na komórki normalne, co wskazuje na wysoką biokompatybilność tego typu układów jako nośników leków.

Oddzielny rozdział badań stanowiły prace prowadzące do otrzymania układów hybrydowych, w których nanokrystaliczny nośnik, w postaci nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S, został wykorzystany do transportu cząsteczek doksorubicyny (DOX). W tym przypadku przetestowano nanokryształy charakteryzujące się zieloną fotoluminescencją, stabilizowane różnymi ligandami: cząsteczkami kwasu 11-merkaptoundekanowego (G-MUA), kwasu dihydroliponowego (G-DHLA) oraz L-cysteiną (G-Cys). Do otrzymanych nośników najpierw przyłączono, poprzez wiązanie amidowe, cząsteczki kwasu foliowego (G-MUA/FA). Następnie w drugim etapie, poprzez utworzenie kolejnych wiązań amidowych, wprowadzono cząsteczki leku – doksorubicyny (G-MUA/FA/DOX) (Rysunek 70).

Wychodząc z wodnej dyspersji nanokryształów **G-MUA** (lub **G-DHLA** lub **G-Cys**), utworzenie wiązania amidowego pomiędzy ligandem i kwasem foliowym prowadzono wobec chlorowodorku 1-etylo-3-(3-dimetyloaminopropylo)karbodiimidu (EDC×HCl) i *N*-hydroksyimidu bezwodnika bursztynowego (NHS). Reakcje prowadzono w temperaturze pokojowej w ciąg 12 godzin. Następnie otrzymaną mieszaninę poddawano dializie przez 5 dni w celu usunięcia niezwiązanego kwasu foliowego. Drugi etap polegał na wykorzystaniu tego samego układu reakcyjnego EDC×HCl/NHS, stosując roztwór doksorubicyny w buforze cytrynianowym. Układy hybrydowe **G-MUA/FA/DOX** oddzielano od nieprzereagowanego leku poprzez dializę, prowadzoną przez 5 dni. Wyjściowe próbki nanokryształów, pośrednie układy hybrydowe oraz docelowe układy hybrydowe **G-MUA/FA/DOX**, w postaci wodnych dyspersji, zostały dokładnie scharakteryzowane poprzez określenie hydrodynamicznej średnicy (*D*_H), stopnia polidyspersyjności (*PDI*) i potencjału zeta (*ZP*) (**tabela 13**).



Rysunek 70. Schemat budowy i otrzymywania układów hybrydowych **G-MUA/FA/DOX**, **G-DHLA/FA/DOX** i **G-Cys/FA/DOX** zdolnych do transportu cząsteczek doksorubicyny (**DOX**), wobec cząsteczek kwasu foliowego (**FA**).

Tabela 13. Charakterystyka (skład i średnica nanokrystalicznego rdzenia określone na podstawie odpowiednio widm EDS i zdjęć TEM; średnica hydrodynamiczna ($D_{\rm H}$), stopień polidyspersyjności (*PDI*) i potencjał zeta (*ZP*) określone na podstawie techniki DLS) próbek nanokryształów **G-MUA(DHLA, Cys)**, układów hybrydowych **G-MUA(DHLA, Cys)/FA** oraz układów hybrydowych związanych z lekiem **G-MUA(DHLA, Cys)/FA/DOX**.

Układ	Skład Ag/In/Zn/S(S)	D (TEM) (nm)	D _H (DLS) (nm)	PDI (DLS)	ZP (mV)
G-MUA		3,7 ± 0,6	11,5	0,217	$-23 \pm 2,4$
G-MUA/FA	1,0/1,2/5,6/9,4(7,9)		14,2	0,197	-34 ± 2,6
G-MUA/FA/DOX	_		15,1	0,159	$-15,5 \pm 3,5$
G-DHLA		3,6 ± 0,7	18,8	0,274	-10,9 ± 1,2
G-DHLA/FA	1,0/1,0/8,8/25,1(10,8)		21,3	0,252	-13,2 ± 2,2
G-DHLA/FA/DOX	_		22,5	0,159	$-6,2 \pm 1,1$
G-Cys		3,7 ± 1,0	14,0	0,194	$-24,3 \pm 3,5$
G-Cys/FA	1,0/5,8/12,1/126,2(21,3)		16,6	0,188	-27,8 ± 2,7
G-Cys/FA/DOX	_		17,6	0,145	-17,2 ± 1,9

Dla wszystkich testowanych nośników, wprowadzenie kolejno cząsteczek kwasu foliowego i doksorubicyny spowodowało stosunkowo niewielki wzrost średnicy hydrodynamicznej. Najmniejszą wartość średnicy hydrodynamicznej (~15,1 nm) uzyskano dla układu hybrydowego G-MUA/FA/DOX, natomiast największą (~22,5 nm) dla układu hybrydowego G-DHLA/FA/DOX. Otrzymane układy charakteryzowały się ujemną wartością potencjału zeta przy wyraźnie zróżnicowanych wartościach bezwzględnych, znacznie mniejszych od 30 mV, co świadczy o znacznie mniejszej stabilności w porównaniu do wcześniej otrzymanych układów. Znacznie większe wartości bezwzględne potencjałów zeta odnotowano dla dyspersji wodnych układów G-MUA/FA/DOX i G-Cys/FA/DOX w porównaniu do G-DHLA/FA/DOX, dla którego wartość na poziomie 6 mV może świadczyć o najmniejszej stabilności dyspersji.

Dla otrzymanych układów hybrydowych **G-MUA(DHLA, Cys)/FA/DOX**, na podstawie zarejestrowanych widm absorpcyjnych, określono ilość związanego kwasu foliowego (**FA**) i doksorubicyny (**DOX**). W oparciu o przeprowadzone obliczenia określono masę **FA** i **DOX** przypadającą na 1 g nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S. W wyniku wprowadzenia **FA** osiągnięto poziom 30-40% pokrycia powierzchni nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S. Tak niski poziom pokrycia wynikał z rozbudowanej struktury cząsteczek kwasu foliowego. W kolejnym etapie związanie jednostek FA z jednostkami DOX charakteryzowało się większą konwersją, wynoszącą od 50% do 80%. Tak wysoka wartość prawdopodobnie jest zawyżona, ze względu na możliwość utworzenia dwóch typów układów hybrydowych. Oprócz układów **G-MUA(DHLA, Cys)/FA/DOX** w mieszaninie występują układy, w których cząsteczki DOX związane są również bezpośrednio z jednostkami ligandu: MUA, DHLA i Cys (**Rysunek 70**). Warto zaznaczyć, że otrzymane układy hybrydowe **G-MUA(DHLA, Cys)/FA/DOX** charakteryzowały się wysoką zawartością leku (3,9-5,4%), znacznie większą w porównaniu do wcześniej testowanych układów hybrydowych bazujących na innych koloidalnych nano-nośnikach leku, **tabela 14**.

Otrzymane układy hybrydowe G-MUA(DHLA, Cys)/FA/DOX przetestowano na ludzkich komórkach niedrobnokomórkowego raka płuc A549 oraz przy wykorzystaniu komórek normalnych linii komórkowej NIH/3T3. Cytotoksyczność układów hybrydowych określono przy wykorzystaniu testu Alamar Blue, testu CFE (*Colony Forming Efficiency*) oraz *in vitro scratch assay*, czyli tzw. testu rysy. Na **rysunku 71** przedstawiono przykładowe wyniki przeprowadzonych testów CFE. Na obrazach wykonanych przy wykorzystaniu mikroskopu stereoskopowego obserwujemy zahamowanie wzrostu komórek nowotworowych A549 w wyniku podania analizowanych układów hybrydowych G-MUA(DHLA, Cys)/FA/DOX o różnym stężeniu. Natomiast na **rysunku 72** przedstawiono wyniki testu *in vitro scratch*, określającego potencjał migracji komórek, przeprowadzony dla układów hybrydowych **G-MUA(DHLA, Cys)/FA/DOX** i po podaniu niezwiązanego leku. Dla badanej kolonii komórek przy wykorzystaniu ostrza wprowadza się zarysowanie, czyli rysę, pomiędzy komórkami. Celem testu jest określenie czasu, po którym szczelina zostanie wypełniona w wyniku migracji komórek.

Tabela 14. Porównanie danych literaturowych (rozmiaru, stopnia polidyspersyjności *PDI*, wagowej (wt. %) zawartość doksorubicyny) odnotowanych dla układów hybrydowych nośnik-DOX z danymi uzyskanymi w trakcie prowadzonych badań.

Układ	Rozmiar (DLS) (nm)	PDI	Zawartość DOX [wt. %]	Rok [Lit.]
Ag ₂ S-PEG-FA-DOX	27,0	0,291	3,67	2017 [392]
ZnO:Mn ²⁺ -CHI-FA-DOX	29,4	0,228	-	2016 [393]
MS-CDs@FA-DOX	75,0	-	2,5	2019 [394]
G/MUA/FA/DOX	15,1	0,159	4,6	uzyskane
G/DHLA/FA/DOX	22,5	0,159	3,9	wyniki
G/Cys/FA/DOX	17,6	0,145	5,4	•

PEG – modyfikowany glikol polietylenowy zawierający grupę aminową i jednostkę kwasu walerianowego, nanokryształy ZnO:Mn²⁺ – nanokryształy ZnO domieszkowane jonami manganu, MS – nanocząstki mezoporowatej krzemionki modyfikowanej grupami aminowymi, CDs – nanokropki węglowe.

Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano wyraźny wpływ zaprojektowanego układu hybrydowego, poprzez wprowadzenie kwasu foliowego, na transport leku (doksorubicyny) do komórek raka płuc (A549), co zweryfikowano poprzez badania na komórkach normalnych NIH/3T3, dla których nie zaobserwowano takiego efektu. Praktycznie dla wszystkich testowanych układów hybrydowych **G-MUA(DHLA, Cys)/FA/DOX** zaobserwowano zahamowanie wzrostu i migracji komórek nowotworowych A549. Natomiast porównując wszystkie wyniki przeprowadzonych testów, najlepsze parametry uzyskano dla układu **G-MUA/FA/DOX**, przy wykorzystaniu cząsteczek MUA jako ligandów stabilizujących.



G-MUA/FA/DOX 5 µg/ml G-Cys/FA/DOX 25 µg/ml G-DHLA/FA/DOX 10 µg/ml

Rysunek 71. Zdjęcia wykonane przy wykorzystaniu stereoskopowego mikroskopu (*Opti-Tech Scientific*) dla kolonii komórkowych A549. Porównanie próbek kontrolnych i próbek po podaniu układów hybrydowych **G-MUA(DHLA, Cys)/FA/DOX** o różnym stężeniu.



Rysunek 72. Wyniki przeprowadzonych testów rysy (*in vitro scratch*) dla komórek A549 po podaniu układów hybrydowych **G-MUA(DHLA, Cys)/FA/DOX** i samego leku, doksorubicyny (DOX).

10. Badania wpływu reaktywności prekursorów na budowę niestechiometrycznych trójskładnikowych (Ag-In-S) i czteroskładnikowych (Ag-In-Zn-S) nanokryształów

Przedstawiona w **rozdziale 6** pracy analiza reaktywności prekursorów siarki pozwoliła na optymalizacje metody otrzymywania niestechiometrycznych nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S. W wyniku tych prac otrzymano dwie modelowe próbki nanokryształów stopowych o składzie **Ag_{1,0}In_{3,1}Zn_{1,0}S4,0(S6,0) (Red-R)** i **Ag_{1,0}In_{1,5}Zn_{7,8}S_{17,0}(S_{10,5}) (Green-G)**, charakteryzujące się odpowiednio czerwoną (720 nm) i zieloną (543 nm) fotoluminescencją, przy wydajnościach kwantowych fotoluminescencji wynoszących odpowiednio 67% i 48%. W ramach kontynuacji tych prac dokonano analizy reaktywności kationowych prekursorów: azotanu(V) srebra, chlorku indu(III) i stearynianu cynku. W pierwszym etapie badań wyeliminowano prekursor srebra z mieszaniny reakcyjnej. Wybór tego prekursora wynikał z dwóch przyczyn. Po pierwsze, otrzymane wcześniej niestechiometryczne nanokryształy stopowe charakteryzowały się niewielką zawartością srebra. Po drugie, całkowite wyeliminowanie srebra powinno prowadzić do otrzymania koloidalnych nanostruktur stopowych In-Zn-S o właściwościach fotoluminescencyjnych w zakresie światła zielonego i niebieskiego.

Do badań reaktywności została wykorzystana mieszanina złożona z InCl₃, stearynianu cynku, 1-dodekanotiolu (DDT) w 1-oktadekenie (ODE) jako rozpuszczalniku o takim samym składzie jaki został wykorzystany do otrzymania próbki **Red** (**R**) nanokryształów. Do mieszany reakcyjnej w temperaturze 150 °C wstrzykiwano siarkę roztworzoną w oleiloaminie (S/OLA), następnie całość ogrzano do temperatury 180 °C i utrzymywano w tych warunkach przez 1 godzinę. Z mieszaniny wydzielono próbkę nanokryształów Ag-0, dla której określono skład Zn1,0In3,4S4,9(S6,1) na podstawie widma EDS. Otrzymane nanokryształy charakteryzowały się nieregularnym kształtem przy średnicach $D = 8,6 \pm 1,8$ nm. Oznaczenie D, odnosi się w tym przypadku do średnicy lub szerokości nanokryształów, określonej na podstawie zdjęcia TEM (*Rysunek 73*) dla populacji n = 200 nanokryształów. Analiza zarejestrowanego dyfraktogramu proszkowego wykazała, że próbka Ag-0 stanowi mieszaninę fazy In₂S₃ i fazy ZnIn₂S₄. Na dyfraktogramie proszkowym przedstawionym na **rysunku 73**, przy $\sim 20^{\circ}$ (20) obserwujemy pik, który możemy przypisać refleksowi (220) charakterystycznemu dla struktury regularnej In₂S₃ (JCPDS 00-021-0413). Znane struktury regularne In₂S₃ należą do struktur stabilnych w wysokich temperaturach (750-1100 K), dla których parametr komórki a ~ 11 Å zależy od temperatury. [395-398] Pozostałe refleksy przy (20): 21,7°; 28,4°; 47,7° i 55,4° można przypisać odpowiednio refleksom (006), (102), (110) i (022) fazy heksagonalnej ZnIn₂S₄

(JCPDS 03-065-2023).[**399-401**] Opierając się na wcześniejszych pracach i najnowszych doniesieniach w tym zakresie można stwierdzić, że w wyniku przeprowadzonej reakcji tworzą się zarodki regularnej fazy In₂S₃, na których następuje wzrost heksagonalnej struktury Zn-In₂S₄.[**116,398**] Ponadto wyeliminowanie prekursora srebra (AgNO₃) z mieszaniny reakcyjnej radykalnie wpłynęło na właściwości luminescencyjne. Dla otrzymanej próbki nanokryształów (**Ag-0**) praktycznie nie obserwowano wyraźnej fotoluminescencji.



Rysunek 73. Dyfraktogram proszkowy i zdjęcie TEM zarejestrowane dla próbki nanokryształów o składzie **Zn_{1,0}In_{3,4}S_{4,9} (Ag-0)**.

W drugim etapie badań określono reaktywność prekursora indu i cynku, stosując metodę *hot-injection*, wstrzykując kolejno prekursor siarki i prekursor srebra. W ramach prowadzonych badań przetestowano dwa prekursory srebra AgNO₃ i Ag₂CO₃. Wychodząc z mieszaniny InCl₃ i DDT w ODE jako rozpuszczalniku w temperaturze 140 °C w pierwszej kolejności wprowadzono prekursor siarki (S/OLA), następnie w temperaturze 150 °C prekursor srebra. Jako prekursor srebra zastosowano roztwór soli srebra w 1,2-dichlorobenzenie (DCB). Stosując AgNO₃ i Ag₂CO₃ w obu przypadkach otrzymano próbki nanokryształów odpowiednio o składzie **Ag_{1,0}In_{1,6}S_{2,8}(S_{2,9}) (Ag-1) i Ag_{1,0}In_{1,3}S_{2,4}(S_{2,4}) (Ag-2), charakteryzujące się sferyczną budową odpowiednio o średnicach D = 8,0 \pm 1,8 nm i D = 12,4 \pm 2,6 nm (Rysunek 74b,c**,

n = 200). Dla obu próbek na zarejestrowanych dyfraktogramach proszkowych (**Rysunek 74a**) w zakresie (2 θ): 15-25°, przy ~20° obserwujemy szeroki pik, który można przypisać strukturze regularnej In₂S₃ (JCPDS 00-021-0413). Pozostałe wyraźnie rozdzielone piki przy (2 θ): 25,5°; 27,0°; 28,4°; 44,5° i 52,7° można przypisać refleksom (120), (002), (121), (320), (123) i (322) struktury ortorombowej AgInS₂ (JCPDS 00-025-1328). Dla obu próbek odległość międzypłaszczyznową odpowiednio 0,351 nm (**Ag-1**) i 0,354 nm (**Ag-2**), można przypisać płaszczyźnie 120 fazy ortorombowej AgInS₂, co potwierdzają pierwsze prace dotyczące otrzymywania nanokryształów charakteryzujących się tego typu struktura.[**263,266**]



Rysunek 74. Dyfraktogramy proszkowe (**a**) i zdjęcia TEM (HR-TEM) (**b**,**c**), zarejestrowane dla próbek nanokryształów Ag_{1,0}In_{1,6}S_{2,8}(S_{2,9}) (Ag-1) i Ag_{1,0}In_{1,3}S_{2,4}(S_{2,4}) (Ag-2).

W trzecim etapie badań do mieszaniny obok prekursora indu, wprowadzono prekursor cynku (stearynian cynku), otrzymując mieszaninę, w której stosunek molowy prekursorów Zn:In = 1,0. Dla takiego układu reakcyjnego wprowadzenie kolejno prekursora siarki (S/OLA) i prekursora srebra AgNO₃/DCB nie doprowadziło do otrzymania nanokryształów. Natomiast w przypadku zastosowania Ag₂CO₃/DCB otrzymano nanokryształy o składzie Ag1,0In2,3Zn1,6S3,6(S5,5) (Ag-3), charakteryzujące się budową sferyczną o średnicach $D = 5,0 \pm 0,6$ nm (**Rysunek 75b**, n = 200). Na dyfraktogramie proszkowym zarejestrowanym dla otrzymanej próbki nanokryształów **Ag-3** (**Rysunek 75a**) w zakresie (20): 15-25° obserwujemy układ pików, taki jak w przypadku dyfraktogramu proszkowego zarejestrowanego dla próbki **Ag-0** (**Rysunek 73**). Przy (20): 19,9° i 21,8° obserwujemy piki, które można przypisać refleksom (200) i (006) charakterystycznym odpowiednio dla fazy regularnej In₂S₃ i fazy heksagonalnej Zn-In₂S₄. Pozostałe piki przy (20): 27,8°; 45,4°; 49,0° i 53,6° dowodzą otrzymania układu stopowego AgInS₂-ZnS. Następną próbkę otrzymano, wychodząc z takiej samej mieszaniny reakcyjnej przy stosunku molowym prekursorów Zn:In = 3,0, wstrzykując Ag₂CO₃/DCB jako prekursor srebra. W wyniku reakcji otrzymano nanokryształy o składzie **Ag_{1,0}In_{2,1}Zn_{4,4}S_{8,9}(S_{8,0})** (**Ag-4**), charakteryzujące się budową sferyczną o średnicach $D = 3,5 \pm 0,6$ nm (**Rysunek 75a**) nie obserwujemy pików charakterystycznych dla faz In₂S₃ i Zn-In₂S₄. Natomiast obserwujemy wyraźne cztery refleksy przy (20): 28,2°; 47,3°; 51,4° i 55,8°, których położenie pomiędzy odpowiednimi refleksami charakterystycznymi dla wzorców fazy ortorombowej AgInS₂ (JCPDS 00-025-1328) i fazy heksagonalnej ZnS (JCPDS 00-036-1450),



Rysunek 75. Dyfraktogramy proszkowe (a) i zdjęcia TEM (HR-TEM) (b,c) zarejestrowane dla próbek nanokryształów $Ag_{1,0}In_{2,3}Zn_{1,6}S_{3,6}(S_{5,5})$ (Ag-3) i $Ag_{1,0}In_{2,1}Zn_{4,4}S_{8,9}(S_{8,0})$ (Ag-4).

dowodzi otrzymania układu stopowego. Porównując położenie czterech rozpatrywanych pików dla próbki **Ag-3** i **Ag-4** wraz ze wzrostem zawartości cynku obserwujemy zwiększenie wartości kątów 20, co jest zgodne z prawem Vegarda, które opisuje wpływ składu układu stopowego na parametry komórki elementarnej. Dla próbki **Ag-4**, określona na podstawie zdjęcia HR-TEM, odległość międzypłaszczyznowa wynosząca 0,37 nm dowodzi otrzymania nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S o niestechiometrycznym składzie.[218] Dla alternatywnego układu stopowego, będącego połączeniem struktury tetragonalnej AgInS₂ i struktury regularnej ZnS, otrzymane koloidalne nanokryształy charakteryzują się znacznie mniejszą wartością odległości międzypłaszczyznowej, mieszczącą się w zakresie 0,1-0,2 nm.[271,272,345] Skład wyjściowych mieszanin reakcyjnych i charakterystykę wszystkich otrzymanych próbek nanokryształów przedstawiono w **tabeli 15**.

Tabela 15. Skład mieszaniny reakcyjnej (prekursory, stosunek molowy prekursorów) i charakterystyka(skład, typ struktury, rozmiar) otrzymanych próbek nanokryształów.

Próbki	Prekursory	Stosunek molowy prekursorów	Skład	Struktura	Rozmiar
A-0	InCl ₃ , Zn-stearate, DDT, S/OLA	1,0/1,1/1,7/0,8	$Zn_{1,0}In_{3,4}S_{4,9}$	r-In ₂ S ₃ -h-ZnIn ₂ S ₄	8,6 ± 1,8
A-1	AgNO ₃ , InCl ₃ , DDT, S/OLA	1,0/3,5/5,5/2,6	$Ag_{1,0}In_{1,6}S_{2,8}$	r-In ₂ S ₃ -o-AgInS ₂	8,0 ± 1,8
A-2	Ag ₂ CO ₃ , InCl ₃ , DDT, S/OLA	1,0/7,1/11,1/5,2	Ag _{1,0} In _{1,3} S _{2,4}	r-In ₂ S ₃ -o-AgInS ₂	12,4 ± 2,6
A-3	Ag ₂ CO ₃ , InCl ₃ , Zn- stearate, DDT, S/OLA	1,0/7,1/7,1/11,1/5,2	$Ag_{1,0}In_{2,3}Zn_{1,6}S_{3,6}$	r-In ₂ S ₃ -o-AgInS ₂ - h-ZnS	5,0±0,6
A-4	Ag ₂ CO ₃ , InCl ₃ , Zn- stearate, DDT, S/OLA	1,0/7,1/21,0/11,1/5,2	$Ag_{1,0}In_{2,1}Zn_{4,4}S_{8,9}$	o-AgInS2-h-ZnS	3,5 ± 0,6

Typ struktury: r-regularna, h-heksagonalna, o-ortorombowa

Dla otrzymanych próbek nanokryształów $Ag_{1,0}In_{1,6}S_{2,8}(S_{2,9})$ (Ag-1) i $Ag_{1,0}In_{1,3}S_{2,4}(S_{2,4})$ (Ag-2) uzyskano stabilne dyspersje w niepolarnych rozpuszczalnikach. Dla obu próbek na widmie absorpcyjnym obserwujemy próg absorpcji przy około 620 nm. Bazując na zarejestrowanych widmach, wykorzystując zależność (*Ahv*)² od *hv* określono optyczną przerwę energetyczną, która dla Ag-1 i Ag-2 wynosiła ~1,9 eV (**Rysunek 76**). Uzyskana wartość przerwy energetycznej jest zgodna z typową wartością przerwy energetycznej dla makrokrystalicznego AgInS₂ o strukturze ortorombowej (1,98 eV).[261] Uzyskane nanokryształy charakteryzowały się relatywnie dużym rozmiarem, $D = 8,0 \pm 1,8$ nm (**Ag-1**) i $D = 12,4 \pm 2,6$ nm (**Ag-2**). Efekt uwięzienia kwantowego dla nanokryształów AgInS₂ o strukturze ortorombowej zaobserwowano przy znacznie mniejszych rozmiarach, przy średnicach mniejszych od 3 nm.[**216**]



Rysunek 76. Zestawienie widm absorpcyjnych i uzyskanych na ich podstawie zależności $(Ahv)^2$ od hv(gdzie: A – absorbancja, h – stała Planka, v – częstość) dla próbek w postaci dyspersji nanokryształów **Ag**_{1,0}**In**_{1,6}**S**_{2,8}(**S**_{2,9}) (**Ag**-1) i **Ag**_{1,0}**In**_{1,3}**S**_{2,4}(**S**_{2,4}) (**Ag**-2) w toluenie.

Na **rysunku 77** przedstawiono widma emisyjne zarejestrowane dla dyspersji nanokryształów **Ag**_{1,0}**In**_{1,6}**S**_{2,8}(**S**_{2,9}) (**Ag**-1) i **Ag**_{1,0}**In**_{1,3}**S**_{2,4}(**S**_{2,4}) (**Ag**-2) przy wzbudzeniu falą odpowiednio o długości 340 nm i 580 nm. Stosując wzbudzenie przy 340 nm, na widmach emisyjnych dla obu próbek zaobserwowano wąskie pasmo emisji przy ~430 nm oraz szerokie pasmo, którego maksimum położone jest przy ~710 nm. Biorąc pod uwagę zarejestrowane dyfraktogramy proszkowe dla próbek **Ag**-1 i **Ag**-2 (**Rysunek 74a**), położenie (~430 nm) i szerokość połówkową (~80 nm), pierwszy pik emisji należy przypisać regularnej fazie In₂S₃. Siarczek indu jest półprzewodnikiem występującym w trzech polimorficznych formach: α -In₂S₃, β -In₂S₃ i γ -In₂S₃.[**402**] Najbardziej poznana i stabilna faza β -In₂S₃ charakteryzuje się przerwą energetyczną $E_g = 1,9-2,4$ eV, co w połączeniu z relatywnie dużą wartością promienia Bohra ekscytonu $r_B = 33,8$ nm **[403-405]** daje możliwość otrzymania nanokryształów charakteryzujących się emisją w szerokim zakresie widma. Ponadto tworzenie się nanokrystalicznej fazy In₂S₃, charakteryzującej się emisją przy ~400 nm, zaobserwowano już wcześniej w przypadku analizy mechanizmu tworzenia nanokryształów AgInS₂ **[287]** i niestechiometrycznych nanokryształów stopowych Cu-In-Zn-S.**[406]** Biorąc pod uwagę zarejestrowane dyfraktogramy proszkowe i widma absorpcyjne (**Rysunek 76**), drugi pik emisji przy ~710 nm można przypisać nanokryształom o ortorombowej strukturze AgInS₂. Duże przesunięcie Stokesa ~90 nm i duża szerokość połówkowa piku emisji (150-200 nm) dla obu próbek świadczy o donorowo-akceptorowym mechanizmie promienistej rekombinacji, charakterystycznym dla niestechiometrycznych nanokryształów Ag-In-S i Cu-In-S.**[258-260]**



Rysunek 77. Zestawienie widm emisji zarejestrowanych dla dyspersji nanokryształów $Ag_{1,0}In_{1,6}S_{2,8}(S_{2,9})$ (Ag-1) (a) i $Ag_{1,0}In_{1,3}S_{2,4}(S_{2,4})$ (Ag-2) (b) w toluenie przy wzbudzeniu falą odpowiednio o długości 340 nm i 580 nm.

Dla widma emisyjnego, przechodząc od wzbudzenia przy 340 nm do wzbudzeniu przy 580 nm, obserwujemy zanik emisji przy ~700 nm. Obserwowany efekt świadczy o tym, że oba procesy emisji, wynikają z wzbudzenia w zakresie 300-400 nm. Dowodzi to, że w wyniku reakcji powstała złożona nanostruktura In₂S₃-AgInS₂, a nie mieszanina nanokryształów In₂S₃ i AgInS₂. W tego typu nanostrukturze, w wyniku tworzenia ekscytonów w In₂S₃, nośniki ładunków oprócz prostej rekombinacji (430 nm) wychwytywane są przez AgInS₂, co prowadzi do emisji przy 710 nm. Otrzymane nanokryształy można zakwalifikować do odwróconego układu rdzeń/otoczka typu I,[**48**] w którym na rdzeń In₂S₃ o dużej wartości $E_g = 2,9$ (określonej na podstawie widma emisyjnego) nałożona jest otoczka AgInS₂ o znacznie mniejszej przerwie

 $E_{\rm g}$ = 1,9 eV. Za punkt odniesienia mogą posłużyć koloidalne nanokryształy o budowie CdSe/ZnS/CdSe, dla których zaobserwowano dwa piki emisji.[407,408] Warto zauważyć, że otrzymane próbki nanokryształów Ag1,0In1,6S2,8(S2,9) (Ag-1) i Ag1,0In1,3S2,4(S2,4) (Ag-2) charakteryzowały się niską wartością wydajności kwantowej fotoluminescencji, wynoszącą odpowiednio 1,47% i 0,96%.

Na podstawie widm absorpcyjnych zarejestrowanych dla dyspersji nanokryształów Ag1,0In2,3Zn1,6S3,6(S5,5) (Ag-3) i Ag1,0In2,1Zn4,4S8,9(S8,0) (Ag-4) w toluenie, wykorzystując zależność $(Ahv)^2$ od hv określono optyczną przerwę energetyczną, która dla Ag-3 i Ag-4 wynosiła odpowiednio ~2,2 eV i ~2,8 eV (**Rysunek 78**).



Rysunek 78. Zestawienie widm absorpcyjnych i uzyskanych na ich podstawie zależności $(Ahv)^2$ od hv(gdzie: A – absorbancja, h – stała Planka, v – częstość) dla próbek w postaci dyspersji nanokryształów Ag_{1,0}In_{2,3}Zn_{1,6}S_{3,6}(S_{5,5}) (Ag-3) i Ag_{1,0}In_{2,1}Zn_{4,4}S_{8,9}(S_{8,0}) (Ag-4) w toluenie.

Dla układu stopowego AgInS₂-ZnS, stanowiącego połączenie struktury ortorombowej AgInS₂ i heksagonalnej ZnS, przerwa energetyczna zależna jest przede wszystkim od składu nanostruktury w zakresie ograniczonym przez E_g czystych składników odpowiednio 1,98 eV
i 3,68 eV. Rozpatrując układ stopowy jako $(AgInS_2)_x(ZnS)_{1-x}$ można oszacować wartość przerwy energetycznej E_g , wykorzystując równanie (21)[247,409-411]:

$$E_{\rm g}(x) = x E_{\rm g}^{\rm AgInS_2} + (1-x) E_{\rm g}^{\rm ZnS} - bx(1-x)$$
(21)

gdzie: $E_g^{AgInS_2}$ i E_g^{ZnS} – wartość przerwy energetycznej odpowiednio dla AgInS₂ (1,98 eV) i ZnS (3,68 eV), x – ułamek molowy półprzewodnika AgInS₂ w układzie stopowym; b – parametr odzwierciedlający różnice pomiędzy dopasowaniem struktur tworzących układ stopowy, co ważne wartość tego parametru zależy również od składu stopu.

Na **rysunku 79** przedstawiono teoretyczną zależność E_g (eV) od ułamka molowego (*x*) AgInS₂ w układzie stopowym (AgInS₂)_x(ZnS)_{1-x}, dla parametru b przyjmującego wartości w przedziale od 0,1 do 0,9. Na wykresie przedstawiono również dane eksperymentalne dla stechiometrycznych nanokryształów stopowych (AgInS₂)_x(ZnS)_{1-x} będących połączeniem struktury ortorombowej-AgInS₂ i heksagonalnej-ZnS o różnym składzie (*x*) i rozmiarach 4 nm, 5 nm i 7 nm.[**222,275**]



Rysunek 79. Zależność przerwy energetycznej E_g od ułamka molowego (*x*) AgInS₂ w układzie stopowym (AgInS₂)_x(ZnS)_{1-x}. Porównanie danych teoretycznych obliczonych dla parametru *b* przyjmującego wartości od 0,1 do 0,9 i danych eksperymentalnych dla nanokryształów stopowych o rozmiarach 4 nm, 5 nm i 7 nm [**222,275**] oraz wyników badań przeprowadzonych dla próbki **Ag-3** i **Ag-4**.

Przedstawione porównanie wskazuje na wyraźną różnicę pomiędzy obliczoną i eksperymentalną wartością E_g , niezależnie od rozpatrywanego składu. Porównując próbki o takim samym składzie (x = 0,3) i rozmiarach, kolejno 7 nm, 5 nm i 4 nm, obserwujemy wyraźne zwiększenie przerwy energetycznej, co wskazuje na wyraźny wpływ efektu uwięzienia kwantowego na E_g . Ponadto przedstawiony wykres pokazuje, że ze względu na istotne różnice w dopasowaniu fazy ortorombowej-AgInS₂ i heksagonalnej-ZnS zastosowanie prostych metod obliczeniowych obarczone jest dużym błędem. Otrzymane próbki **Ag1,0In2,3Zn1,6S3,6(S5,5)** (**Ag-3) i Ag1,0In2,1Zn4,4S8,9(S8,0)** (**Ag-4**) charakteryzowały się podobnym stosunkiem In:Ag, równym odpowiednio 2,3 i 2,1, natomiast wyraźnie różniły się zawartością cynku. Dlatego dla otrzymanych próbek została określona wartość ułamka molowego *x* wyrażająca stosunek liczby moli Ag+In do sumy liczby moli wszystkich pierwiastków Ag+In+Zn+S. Dla próbki **Ag-3** (x = 0,38) przerwa energetyczna wynosiła 2,2 eV, natomiast dla **Ag-4** (x = 0,18) $E_g = 2,8$ eV. Uzyskane wartości przerw energetycznych praktycznie pokrywają się z danymi eksperymentalnymi uzyskanymi wcześniej dla nanokryształów (AgInS₂)_x(ZnS)_{1-x}, co zostało przedstawiane na **rysunku 79**.

Otrzymane próbki nanokryształów $Ag_{1,0}In_{2,3}Zn_{1,6}S_{3,6}(S_{5,5})$ (Ag-3)i Ag1,0In2,1Zn4,4S8,9(S8,0) (Ag-4) charakteryzowały się wyraźną fotoluminescencją przy wydajnościach kwantowych fotoluminescencji wynoszących odpowiednio 3,55% i 2,34%. Na rysunku 80 przedstawiono zestawienie widm emisyjnych przy długości fali wzbudzenia ~340 nm i ~430 nm oraz dwuwymiarowych zależności wzbudzenie-emisja w postaci topograficznych map zarejestrowanych dla próbek Ag-3 i Ag-4. Dla próbki Ag-3 na widmie emisyjnym zarejestrowanym przy wzbudzeniu falą o długości 340 nm, obserwujemy dwa piki przy 430 nm i 650 nm. Zgodnie z wcześniejszymi ustaleniami dotyczącymi próbek Ag-1 i Ag-2, również dla próbki Ag-3 obecność dwóch pików emisji wynika ze złożonej budowy nanostruktury. Zgodnie z zarejestrowanym dyfraktogramem proszkowym (Rysunek 75) w pierwszej fazie reakcji tworzą się zarodki In₂S₃, następnie tworzy się faza przejściowa Zn-In₂S₄, na której w wyniku swobodnego wzrostu powstaje złożona nanostruktura stopowa AgInS₂-ZnS. W tych warunkach wzbudzenie przy 340 nm powoduje wytworzenie ekscytonów w rdzeniu In₂S₃ o znacznie większej wartości przerwy energetycznej (2,9 eV) niż przerwa energetyczna (2,2 eV) nanostruktury stopowej. W takim układzie obserwujemy emisję przy 430 nm, pochodzącą od promienistej rekombinacji zachodzącej w In₂S₃ oraz emisję przy 650 nm, pochodzącą od złożonego mechanizmu polegającego na pułapkowaniu nośników ładunku przez stany energetyczne położone odpowiednio poniżej i powyżej pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego nanostruktury stopowej, pomiędzy którymi dochodzi do promienistej rekombinacji. Przedstawione wnioski można rozszerzyć o analizę topograficznych map, które pozwalają, na podstawie intensywności, na identyfikacje zakresów i poszczególnych energii odpowiadającym stanom wzbudzenia i emisji.**[412]** Na **rysunku 80c** na podstawie intensywności i wyraźnych konturów map, zaznaczono liniami przerywanymi stany odpowiadające wzbudzeniu i emisji o największej intensywności. Dla rdzenia In₂S₃ obserwujemy wąski zakres wzbudzenia 325-375 nm i relatywnie wąski zakres emisji 400-475 nm. Natomiast dla nanokryształów In₂S₃-AgInS₂-ZnS znacznie większy zakres wzbudzenia (325-425 nm) i emisji (575-700 nm). Za weryfikację uzyskanych danych można przyjąć widmo emisyjne zarejestrowane przy wzbudzeniu falą o długości 430 nm, na którym nie obserwujemy emisji pochodzącej od rdzenia, tylko od nanostruktury AgInS₂-ZnS.



Rysunek 80. Zestawienie widm emisyjnych (**a**,**b**) i dwuwymiarowych topograficznych zależności wzbudzenie-emisja (**c**,**d**) zarejestrowanych dla próbek nanokryształów Ag_{1,0}In_{2,3}Zn_{1,6}S_{3,6}(S_{5,5}) (Ag-3) i Ag_{1,0}In_{2,1}Zn_{4,4}S_{8,9}(S_{8,0}) (Ag-4).

Dla próbki **Ag-4**, stosując wzbudzenie przy długości fali równiej odpowiednio 340 nm i 450 nm obserwujemy tylko jeden pik emisji przy 515 nm (**Rysunek 80b**). Przechodząc od wzbudzenia przy 340 nm do wzbudzenia przy 450 nm obserwujemy zmniejszenie intensywności piku emisji. Uzyskane wyniki potwierdza zależność dwuwymiarowa (**Rysunek 80d**). Na mapie topograficznej najbardziej intensywną emisję obserwujemy przy wzbudzeniu w zakresie długości fal 300-400 nm. Dla próbki **Ag-4**, na podstawie zarejestrowanego dyfraktogramu proszkowego (**Rysunek 75**), nie można jednoznacznie stwierdzić obecności fazy In₂S₃ w fazie stopowej nanokryształów AgInS₂-ZnS. W rozpatrywanym układzie In₂S₃-AgInS₂-ZnS, ze względu na podobną wartość przerwy energetycznej rdzenia (~2,9 eV) i otoczki (~2,8 eV), dochodzi do całkowitego wyłapywania nośników ładunku przez otoczkę, co prowadzi do jednego mechanizmu promienistej rekombinacji i emisji przy 515 nm.

W celu przeprowadzenia dokładnej charakterystyki procesów fotoluminescencyjnych dla próbek **Ag-3** i **Ag-4**, zarejestrowano krzywe zaniku fluorescencji dla obu zakresów emisji. Na **rysunku 81** przedstawiono krzywe zaniku fluorescencji dla emisji przy 650 nm i 515 nm, zarejestrowane odpowiednio dla dyspersji nanokryształów **Ag-3** i **Ag-4** w toluenie. Uzyskane krzywe miały przebieg typowo monowykładniczy opisywany równaniem (**22**):

$$I(t) = A e^{-\frac{t-t_0}{\tau}}$$
(22)

gdzie: *I* – intensywność fotoluminescencji, *A* – amplituda, *t* – czas (μ s) i *t*₀ – czas w punkcie startowym pomiaru (μ s), τ – czas zaniku fluorescencji (μ s).

Obie próbki charakteryzowały się dużą wartością czasu zaniku fluorescencji, wynoszącą 26,6 µs i 25,7 µs odpowiednio dla próbki **Ag-3** i **Ag-4**. Niewielkie różnice w wartościach czasów zaniku fluorescencji dowodzą występowaniu takiego samego mechanizmu promienistej rekombinacji w rozpatrywanych zakresach emisji dla obu próbek.

Dla większości przypadków koloidalnych nanokryształów opisanych w literaturze, skala czasowa rozpatrywanych czasów życia mieści się w zakresie od 10 ns do 20 ns. Uzyskiwane wartości są wielokrotnie większe w porównaniu do czasów życia aktywnych stanów ekscytonów, które rozpatrywane są w skali ps.[204-207] Znacznie większe wartości czasów życia w przedziale od 50 do 1000 µs wynikają z obecności różnego typu defektów, tak jak w przypadku nanokryształów o budowie rdzeń/otoczka domieszkowanych jonami manganu Mn:ZnSe/ZnS.[202,212] W tym kontekście zarejestrowane krzywe zaniku fluorescencji dla próbek nanokryształów Ag-3 i Ag-4, ze względu na monowykładniczy przebieg, dowodzą

dużej stabilności zachodzących procesów. Dodatkowo relatywnie duże wartości czasów życia (τ) (wynoszące 26,6 µs i 25,7 µs) stanowią potwierdzenie złożonego mechanizmu emisji.



Rysunek 81. Krzywe zaniku fluorescencji dla emisji przy 650 nm dla próbki nanokryształów $Ag_{1,0}In_{2,3}Zn_{1,6}S_{3,6}(S_{5,5})$ (Ag-3) (a) i emisji przy 515 nm dla próbki nanokryształów $Ag_{1,0}In_{2,1}Zn_{4,4}S_{8,9}(S_{8,0})$ (Ag-4) (b) z naniesionymi krzywymi obrazującymi ich dopasowanie.

Na **rysunku 82** przedstawiono krzywe zaniku fluorescencji dla emisji przy 430 nm i 450 nm, zarejestrowane odpowiednio dla dyspersji nanokryształów **Ag-3** i **Ag-4** w toluenie. Dla obu próbek zarejestrowane krzywe miały przebieg typowo dwuwykładniczy zgodnie z równaniem (**23**):

$$I(t) = A_1 e^{-\frac{(t-t_0)}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{(t-t_0)}{\tau_2}}$$
(23)

gdzie: I(t) – intensywność fotoluminescencji w czasie, A_1 i A_2 – wartości składowych amplitud (%), t – czas (ns), t_0 – czas w punkcie startowym pomiaru (ns), τ – składowe czasu zaniku fluorescencji (ns).

W **tabeli 16** zestawiono wartości uzyskanych parametrów oraz wartości średniego czasu zaniku fotoluminescencji (τ_{av}) obliczonego przy wykorzystaniu równania (**24**):

$$\tau_{\rm av} = \frac{\sum A_{\rm i} \tau_{\rm i}^2}{\sum A_{\rm i} \tau_{\rm i}} \tag{24}$$

gdzie: τ_{av} – średni czas zaniku fluorescencji, A_i i τ_i – wartość amplitudy (%) i wartość czasu zaniku fluorescencji (ns) dla poszczególnych składowych *i*.

Dla analizowanych próbek **Ag-3** i **Ag-4** wartości średniego czasu zaniku fluorescencji były zbliżone i wynosiły odpowiednio 3,8 i 3,0 ns.

Próbka	$ au_1$ (ns)	$A_1(\%)$	$ au_2(\mathrm{ns})$	A_{2} (%)	$ au_{\mathrm{av}}\left(\mathrm{ns} ight)$
Ag-3	1,3	47	4,5	53	3,8
Ag-4	0,8	77	4,4	23	3,0

Tabela 16. Wartości parametrów A_i (%) i τ_i (ns) równań opisujących krzywe zaniku fluorescencji oraz obliczony na ich podstawie średni czas zaniku fluorescencji dla próbek nanokryształów **Ag-3** i **Ag-4**.

Zbliżone wartości średniego czasu zaniku fluorescencji dla obu próbek świadczą o takim samym mechanizmie odpowiedzialnym za emisje w tym zakresie. Porównując uzyskane dane z wynikami wcześniejszych badań dla modelowego półprzewodnika CdSe, dla którego w formie makrokrystalicznej i nanokrystalicznej *excition radiative lifetime* szacuje się odpowiednio na poziomie 18 ns **[200]** i 25 ns, **[413]** można przyjąć, że w rozpatrywanym zakresie emisji 430-450 nm obserwujemy prosty mechanizm emisji typowy dla prostych nanostruktur.



Rysunek 82. Krzywe zaniku fluorescencji dla emisji przy 430 nm dla próbki nanokryształów $Ag_{1,0}In_{2,3}Zn_{1,6}S_{3,6}(S_{5,5})$ (Ag-3) (a) i emisji przy 450 nm dla próbki nanokryształów $Ag_{1,0}In_{2,1}Zn_{4,4}S_{8,9}(S_{8,0})$ (Ag-4) (b) z naniesionymi krzywymi obrazującymi ich dopasowanie.

Zarejestrowane krzywe zaniku fluorescencji stanowią potwierdzenie wcześniejszych wniosków dotyczących mechanizmu emisji dla analizowanych próbek. Relatywnie krótki średni czas zaniku fluorescencji 3,0-4,0 ns potwierdza, że emisja w zakresie krótkich fal ~430 nm, wynika z prostego mechanizmu promienistej rekombinacji zachodzącej w rdzeniu nanostruktury In₂S₃. Warto zaznaczyć, że nawet dla próbki **Ag-4**, pomimo braku wyraźnych dowodów na obecność fazy In₂S₃ (na zarejestrowanym dyfraktogramie), badania właściwości fotoluminescencyjnych potwierdzają obecność fazy In₂S₃. W drugim rozpatrywanym zakresie emisji przy 650 nm i 515 nm odpowiednio dla próbek **Ag-3** i **Ag-4**, relatywnie duża wartość

średniego czasu zaniku fluorescencji 25-27 μs, duża szerokość połówkowa piku emisji i duże przesunięcie Stokesa stanowi potwierdzenie złożonego mechanizmu promienistej rekombinacji, zaproponowanego na **rysunku 83**.



Rysunek 83. Schematyczne przedstawienie mechanizmu fotoluminescencji dla nanokryształów o strukturze In₂S₃-AgInS₂ (**a**) i In₂S₃-AgInS₂-ZnS (**b**).

11. Synteza koloidalnych nanokryształów dwuskładnikowych (Ag₂S) i trójskładnikowych (AgInS₂) półprzewodników w temperaturze pokojowej

W syntezie koloidalnych nanokryształów trójskładnikowych i czteroskładnikowych półprzewodników, do których zalicza się układy stopowe AgInS2-ZnS, kluczowe jest dobranie właściwych prekursorów i ligandów. Jak pokazują wyniki badań przedstawione w rozdziale 10, w mieszaninach reakcyjnych złożonych z kilku prekursorów konieczne jest zapewnienie właściwego zrównoważenia reaktywności w celu doprowadzenia do zarodkowania jednej fazy, a nie mieszaniny faz. Reaktywność prekursora bezpośrednio zależy od rozpuszczalności i zdolności do tworzenia połaczeń z ligandami obecnymi w mieszaninie. Największym ograniczeniem badań prowadzonych w tym zakresie jest wysoka temperatura reakcji często przekraczająca 200 °C. Ponadto w wielu metodach otrzymywania koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników wymagane jest przestrzeganie ścisłego reżimu temperaturowego np. zachowania odpowiedniego tempa ogrzewania. Dodatkową niewiadomą jest etap końcowy prowadzenia reakcji, to znaczy przejście układu reakcyjnego do warunków temperatury pokojowej. W takich warunkach trudno jest prowadzić precyzyjne badania w zakresie określenia mechanizmu tworzenia nanokryształów. Dlatego do tej pory znanych jest zaledwie kilka przykładów wykorzystania metod spektroskopowych, takich jak spektroskopia NMR, do badań in situ mechanizmu tworzenia koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników.[111,112,414,415]

Zgodnie z wynikami badań przedstawionymi w **rozdziale 10**, w syntezie koloidalnych nanokryształów stopowych AgInS₂-ZnS, przy wykorzystaniu mieszaniny złożonej z AgNO₃, InCl₃ i stearynianu cynku, kluczową rolę odgrywa prekursor srebra, który odpowiada za zarodkowanie fazy stopowej. Wychodząc z mieszaniny zawierającej tylko prekursor indu i cynku, do której w tych samych warunkach wprowadzono siarkę roztworzoną w oleiloaminie S/OLA, otrzymano nanokryształy o składzie Zn_{1,0}In_{3,4}S_{4,9}. Natomiast analiza zarejestrowanego dyfraktogramu proszkowego wykazała obecność dwóch faz: regularnej fazy In₂S₃ (JCPDS 00-021-0413) oraz heksagonalnej Zn-In₂S₄ (JCPDS 03-065-2023) (**Rozdział 10, Rysunek 73**). Zaobserwowano również wyraźną zmianę właściwości fotoluminescencyjnych. Dla nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S QYPL wynosiła 67%, natomiast w przypadku otrzymanych nanokryształów stanowiących mieszaninę faz praktycznie nie zaobserwowano fotoluminescencji.

Powyższe wyniki badań były inspiracją do podjęcia prac w zakresie określenia reaktywności stosowanych prekursorów i czynników wpływających na ich reaktywność.

W tym celu maksymalnie uproszczono układ reakcyjny, w pierwszym etapie skupiając się na otrzymaniu nanokryształów Ag₂S przy wykorzystaniu AgNO₃ i S/OLA. Ponadto dzięki wykorzystaniu myjki ultradźwiękowej została wyraźnie obniżona temperatura reakcji z 150 °C/180 °C do temperatury pokojowej, co pozwoliło na zastosowanie popularnych niepolarnych rozpuszczalników, takich jak: toluen, benzen i heksan oraz umożliwiło wyeliminowanie konieczności zastosowania gazu obojętnego. Tak zaprojektowany układ miał być stopniowo rozbudowywany poprzez wprowadzenie kolejnych prekursorów i ligandów.

W pierwszym eksperymencie do zawiesiny AgNO₃ (0,12 mmola) w 10 ml benzenu w temperaturze ~40 °C (to maksymalna temperatura jaka odnotowano dla mieszaniny reakcyjnej w trakcie pracy myjki ultradźwiękowej) wprowadzono prekursor siarki w postaci S/OLA (0,31 mmola/0,66 ml OLA) i kontynuowano reakcję przez 1 godzinę w myjce ultradźwiękowej. W trakcie reakcji obserwowano zmianę koloru mieszaniny reakcyjnej z żółtej poprzez jasnobrązową do brunatnej. Z mieszaniny poreakcyjnej nanokryształy wydzielono przez wytrącenie acetonem i odwirowanie oraz dyspergowano w typowych organicznych rozpuszczalnikach, takich jak: heksan, chlorek metylenu, chloroform, benzen i toluen. Skład otrzymanych nanokryształów (próbka A) został określony na podstawie zarejestrowanego widma EDS. Nanokryształy charakteryzowały się praktycznie stechiometrycznym składem Ag_{2,0}S_{1,0} i sferycznym kształtem o średnicach 13,6 \pm 1,9 nm. Na zarejestrowanym dyfraktogramie proszkowym (Rysunek 84) układ refleksów odpowiada fazie jednoskośnej α -Ag₂S (JCPDS 00-021-0413), strukturze stabilnej termodynamicznie obserwowanej wcześniej dla koloidalnych nanokryształów Ag2S, otrzymywanych przy wykorzystaniu różnych metod.[416-419] W tabeli 17 zostały zestawione wszystkie dane dotyczące przeprowadzonych reakcji i charakterystyki nanokryształów otrzymanych przy wykorzystaniu myjki ultradźwiękowej.



Rysunek 84. Dyfraktogram proszkowy i zdjęcie HR-TEM zarejestrowane dla nanokryształów $Ag_{2,0}S_{1,0}(S_{1,0})$ (próbka A).

Próbka	Skład mieszaniny reakcyjnej	Stosunek molowy prekursorów	Skład	Struktura	Rozmiar (nm)
Α	AgNO ₃ , S/OLA, benzen	1,0:2,6	$Ag_{2,0}S_{1,0}(S_{1,0})$	jednoskośna α-Ag ₂ S	13,6 ± 1,9
В	AgNO ₃ , InCl ₃ , S/OLA, benzen	1,0:3,6:2,6	$Ag_{1,0}In_{0,8}S_{1,6}(S_{1,7})$	jednoskośna α-Ag ₂ S	6,4 ± 2,1
С	AgNO ₃ , InCl ₃ , DDT, S/OLA, benzen	1,0:3,6:5,8:2,6	$Ag_{1,0}In_{0,9}S_{1,9}(S_{1,8})$	ortorombowa AgInS ₂	3,0±0,7
D	AgNO ₃ , InCl ₃ , DDT, S/OLA, heksan	1,0:3,6:5,8:2,6	$Ag_{1,0}In_{0,9}S_{1,8}(S_{1,8})$	ortorombowa AgInS ₂	3,3 ± 0,9

Tabela 17. Skład mieszaniny reakcyjnej, stosunek molowy prekursorów i charakterystyka (skład, typ struktury, rozmiar) próbek koloidalnych nanokryształów otrzymanych przy zastosowaniu myjki ultradźwiękowej.

W drugim eksperymencie, prowadzonym w takich samych warunkach, do układu został wprowadzony dodatkowo prekursor indu w postaci $InCl_3$ (0,36 mmola). Po dodaniu do mieszaniny S/OLA zaobserwowano podobne zmiany koloru mieszaniny reakcyjnej. Otrzymane nanokryształy (**próbka B**) charakteryzowały się sferyczną budową o średnicach 6,4 ± 2,1 nm. Skład nanokryształów **Ag1,0In0,sS1,6(S1,7)** (w nawiasie podano teoretyczną stechiometryczną zawartość siarki przypadającą na wyznaczoną zawartość kationów) świadczył o obecności indu w nanostrukturze, jednak na zarejestrowanym dyfraktogramie proszkowym (**Rysunek 85**) złożony układ refleksów dowodził obecności fazy jednoskośnej α -Ag2S (JCPDS 00-021-0413) z ewentualnymi dodatkami innych faz, jednak trudnymi do jednoznacznej identyfikacji.



Rysunek 85. Dyfraktogram proszkowy i zdjęcie TEM zarejestrowane dla nanokryształów $Ag_{1,0}In_{0,8}S_{1,6}(S_{1,7})$ (próbka B).

W trzecim przeprowadzonym eksperymencie oprócz prekursora srebra i indu wprowadzono dodatkowo 1-dodekanotiol (DDT) co wyraźnie wpłynęło na przebieg reakcji po dodaniu prekursora siarki, w porównaniu do wcześniejszych reakcji. Po pierwsze, zaobserwowano natychmiastową zmianę koloru mieszaniny na ciemnoczerwoną przy wyraźnym przejściu zawiesiny w klarowny roztwór. Po drugie praktycznie natychmiast pojawiła się wyraźna czerwona fotoluminescencja. Po zakończeniu reakcji, nanokryształy wydzielono przez wytrącenie acetonem i odwirowanie, następnie dyspergowano je w typowych niepolarnych rozpuszczalnikach. Warto zaznaczyć, że w porównaniu do opracowanych wcześniej metod wysokotemperaturowych otrzymywania Ag-In-S i Ag-In-Zn-S przy wykorzystaniu chlorku indu (III), nie zaobserwowano powstania nierozpuszczalnego czarnego osadu, który stanowił zanieczyszczenie mieszaniny reakcyjnej (Rozdział 6). Otrzymane nanokryształy (próbka C) o składzie Ag1,0In0,9S1,9(S1,8) charakteryzowały się budową sferyczną o średnicy $3,0\pm0,7$ nm. Na zarejestrowanym dyfraktogramie proszkowym (**Rysunek** 86) analizowanej próbki obserwujemy 7 pików, przy wartości kątów (2θ): 25,5°; 26,7°; 28,5°; 37,1°; 44,6°; 48,2° i 52,7°, które można przypisać odpowiednim refleksom (120), (002), (121), (122), (320), (123) i (322) fazy ortorombowej AgInS₂ (JCPDS 00-025-1328), co potwierdza otrzymanie nanokryształów AgInS₂. Porównanie stosunku molowego zastosowanych prekursorów srebra i indu AgNO₃/InCl₃~0,28 do stosunku molowego pierwiastków Ag/In~1,1 dla nanokryształów uzyskanych przy wykorzystaniu myjki ultradźwiękowej i Ag/In ~0,42 dla nanokryształów otrzymanych w temperaturze 180 °C, [274] wyraźnie wskazuje na zmniejszenie reaktywności prekursora indu w temperaturze pokojowej. Kluczowa w tych warunkach jest rola DDT, który wpływa na reaktywność obu prekursorów i umożliwia



Rysunek 86. Dyfraktogram proszkowy i zdjęcie HR-TEM zarejestrowane dla próbki nanokryształów Ag_{1,0}In_{0,9}S_{1,9}(S_{1,8}) (próbka C) otrzymanych wobec benzenu jako rozpuszczalnika.

natychmiastowe zarodkowanie fazy trójskładnikowej o czym świadczy czerwona luminescencja, która pojawia się dla mieszaniny reakcyjnej praktycznie natychmiast po wstrzyknięciu S/OLA. W celu weryfikacji uzyskanych wyników przeprowadzono dodatkowy eksperyment polegający na zastosowaniu heksanu zamiast benzenu jako rozpuszczalnika. Wychodząc z takiego samego składu mieszaniny reakcyjnej otrzymano nanokryształy o składzie **Ag1,0In0,9S1,8(S1,8) (próbka D)**, charakteryzujące się budową sferyczną o średnicach $3,3 \pm 0,9$ nm (**Rysunek 87**). W otrzymanych nanokryształach stosunek molowy Ag/In wynosił ~1,1, co potwierdza wcześniejsze wnioski dotyczące reaktywności prekursorów.



Rysunek 87. Dyfraktogram proszkowy i zdjęcie HR-TEM zarejestrowane dla próbki nanokryształów $Ag_{1,0}In_{0,9}S_{1,8}(S_{1,8})$ (**próbka D**) otrzymanych wobec heksanu jako rozpuszczalnika.

Dla otrzymanych próbek nanokryształów Ag2,0S1,0 (próbka A) i Ag1,0In0,9S1,9(S1,8) (próbka C), na podstawie zarejestrowanych widm absorpcyjnych (Rysunek 88), wyznaczono wartość przerwy energetycznej, wykorzystując zależność $(Ahv)^2$ od hv. Dla nanokryształów Ag2,0S1,0 wartość przerwy energetycznej $E_{g(opt)} \sim 1,1$ eV odpowiada wartości przerwy dla makrokrystalicznego Ag₂S (0,9-1,1 eV) o termodynamicznie stabilnej strukturze jednoskośnej α-Ag₂S (0,9-1,1 eV).[417,419-421] Brak efektu uwięzienia kwantowego wynika z relatywnie dużych rozmiarów otrzymanych nanokryształów Ag_{2,00}S_{1,00} ($D = 13,6 \pm 1,9$ nm) w porównaniu do małej wartości promienia Bohra ekscytonu ($r_{\rm B} = 2,2$ nm).[422] Dla nanokryształów Ag1,0In0,9S1.9(S1.8) szacowana wartość $E_{g(opt)} \sim 1,9$ eV w przybliżeniu odpowiada wartości 1.98 makrokrystalicznego AgInS₂ E_{g} = eV dla 0 metastabilnej strukturze ortorombowej. [261,264,423] W tym przypadku, w dostępnej literaturze brak jest wiarygodnych danych dotyczących wartości r_B dla metastabilnej struktury AgInS₂, co pozwoliłoby oszacować progową wartość rozmiaru, po przekroczeniu której należałoby się spodziewać efektu

uwięzienia kwantowego. Ponadto otrzymana próbka charakteryzowała się praktycznie stechiometrycznym stosunkiem Ag:In ~1,1, co pozwala przypuszczać, że skład nanokryształów nie powinien wpływać na wartość E_{g} .



Rysunek 88. Zestawienie widm absorpcyjnych i uzyskanych na ich podstawie zależności $(Ah\nu)^2$ od $h\nu$ (gdzie: A – absorbancja, h – stała Planka, ν – częstość) dla próbek w postaci dyspersji nanokryształów **Ag**_{2,0}**S**_{1,0}(**S**_{1,0}) i **Ag**_{1,0}**In**_{0,9}**S**_{1,9}(**S**_{1,8}) w toluenie.

W przypadku próbek **A** i **B**, zarówno w trakcie ich otrzymywania jak i po ich wydzieleniu, nie obserwowano wyraźnej fotoluminescencji. Natomiast w przypadku próbki **C** i **D** praktycznie od momentu wstrzyknięcia prekursora siarki obserwowano wyraźną czerwoną fotoluminescencję w świetle lampy UV. Dla **próbki C**, w postaci dyspersji nanokryształów **Ag1,0In0,9S1,9(S1,8)** w toluenie, na widmie emisji (**Rysunek 89**) obserwujemy pik przy 628 nm, natomiast wydajność kwantowa fotoluminescencji zmierzona po tygodniu przechowywania utrzymywała się na poziomie 15%, co można zakwalifikować do największych wartości odnotowanych dla nanokryształów AgInS₂ o stechiometrycznym składzie i strukturze ortorombowej.[**267**] Duża wartość przesunięcia Stokesa ~400 meV i duża szerokość

połówkowa piku emisji 95 nm świadczą o typowym donorowo-akceptorowym mechanizmie promienistej rekombinacji.[260,424] Należy jednak zwrócić uwagę, że w otrzymanych nanokryształach stosunek molowy Ag/In jest zbliżony do stosunku stechiometrycznego. Natomiast dla większości otrzymanych wcześniej niestechiometrycznych nanokryształów Ag-In-S oraz Ag-In-Zn-S typowo donorowo-akceptorowy mechanizm promienistej rekombinacji obserwowano przy zwiększonej zawartości indu Ag/In < 1,0. [217,218,265,267,273,274,278, 279,304,425,426]



Rysunek 89. Zestawienie widma absorpcyjnego i emisyjnego ($\lambda_{wzbudzenia} = 375$ nm) zarejestrowanego dla dyspersji nanokryształów **Ag**_{1,0}**In**_{0,9}**S**_{1,9}(**S**_{1,8}) (**próbka C**) w toluenie.

Możliwość otrzymania koloidalnych nanokryształów Ag₂S i AgInS₂ w warunkach temperatury pokojowej, bez konieczności stosowania gazu obojętnego, umożliwiła przeprowadzenie syntezy koloidalnych nanokryształów w probówce NMR oraz rejestracje widm ¹H NMR w trakcie zachodzącej reakcji. Celem prowadzonych badań było określenie przemian zachodzących w trakcie otrzymywania nanokryształów, wynikających z oddziaływań pomiędzy prekursorem i organicznym ligandem w pierwszej fazie reakcji i oddziaływań pomiędzy powierzchnią nanokryształów i organicznym ligandem w drugiej fazie reakcji związanej z zarodkowaniem i wzrostem koloidalnej nanostruktury.

Bazując na wcześniejszych doświadczeniach, pierwszy eksperyment dotyczył otrzymywania nanokryształów Ag₂S. Do standardowej probówki NMR zawierającej 60 μ l roztworu S/OLA wprowadzono 1 ml zawiesiny AgNO₃ w C₆D₆ (20 mg AgNO₃/10 ml C₆D₆). Punktem wyjścia w prowadzonych badaniach była identyfikacja wszystkich sygnałów charakterystycznych dla OLA, jedynego w tym układzie potencjalnego ligandu. Na **rysunku 90** zostało przedstawione widmo ¹H NMR i widmo ¹H-¹H COSY NMR zarejestrowane

(w C₆D₆) dla oleiloaminy (Z-1-amino-9-oktadekenu). Zarejestrowane widma pozwoliły na jednoznaczne przypisanie sygnałów odpowiadających protonom grupy funkcyjnej. Przy przesunięciu 0,59 ppm występuje singlet pochodzący od grupy aminowej (-NH₂), natomiast przy 2,51 ppm występuje triplet odpowiadający grupie metylenowej znajdującej w bezpośrednim sąsiedztwie grupy aminowej (-C<u>H₂NH₂).</u>



Rysunek 90. Widmo ¹H NMR i ¹H-¹H COSY NMR zarejestrowane dla Z-1-amino-9-oktadekenu w C_6D_6 .

Na **rysunku 91** przedstawiono zestawienie widm ¹H NMR zarejestrowanych kolejno dla S/OLA (**a**), mieszaniny reakcyjnej po dodaniu AgNO₃ (**b**), w trakcie prowadzenia reakcji w ciągu 172 minut (**c**-**f**) oraz po upływie 20 godzin (**g**). Na widmie ¹H NMR zarejestrowanym dla prekursora siarki (S/OLA) obserwujemy przesunięcie piku odpowiadającego grupie aminowej (-NH₂) z 0,59 ppm (dla OLA) do 0,72 ppm, co odpowiada powstaniu reaktywnego prekursora siarki: (C₁₈H₃₅NH₃⁺)(C₁₈H₃₅NH-S₈⁻). Identyfikacja takiej formy prekursora siarki, powstałego w wyniku roztworzenia siarki w OLA, została przeprowadzona wcześniej w ramach badań dotyczących otrzymywania koloidalnych nanokryształów CuFeS₂.[**342**] Po dodaniu prekursora srebra do mieszaniny praktycznie od razu (*t* = 0 min) nastąpiło przesunięcie



Rysunek 91. Zestawienie widm ¹H NMR zarejestrowanych (w C₆D₆) dla S/OLA (**a**) i mieszaniny reakcyjnej po dodaniu prekursora srebra (AgNO₃) (**b**) w ciągu prowadzonej reakcji (172 minut) (**c**-**g**) oraz po upływie 20 godzin (**h**).

piku (-NH₂) z 0,72 ppm do 0,80 ppm, natomiast po upływie 5 minut dochodzi do wygaszenia tego piku. W kolejnych minutach prowadzenia reakcji obserwujemy poszerzony pik (-NH₂), który przesuwa się w zakresie od 1,6 ppm do 3,4 ppm. Jednocześnie następuje przesunięcie piku grupy metylenowej (-C<u>H₂NH₂) w zakresie od 2,5 ppm do 2,7 ppm. Po upływie 172 minut,</u>

pik odpowiadający protonom grupy aminowej (-NH₂) oraz grupy metylenowej (-C<u>H₂</u>NH₂) znajdują się odpowiednio przy 4,45 ppm i 2,81 ppm, natomiast po 20 godzinach odpowiednie piki praktycznie nie zmieniły położenia, występują przy 4,60 ppm i 2,81 ppm. Po 172 minutach i 20 godzinach na widmach obserwujemy pik przy 1,59 ppm, który odpowiada protonom grupy metylenowej znajdującej się w pozycji β do grupy aminowej (-C<u>H₂</u>CH₂NH₂). Ten sygnał nie był obserwowany wcześniej ze względu na nakładanie się z innymi sygnałami. Porównując widma po 172 minutach i 20 godzinach, obserwujemy niewielkie różnice w przesunięciach charakterystycznych pików.

Drugi przeprowadzony eksperyment polegał na przeprowadzeniu reakcji, w której do probówki NMR zawierającej S/OLA (60 µl) wprowadzono 1 ml mieszaniny prekursora srebra (AgNO₃) i indu (InCl₃) w C₆D₆ (20 mg AgNO₃ + 80 mg InCl₃/10 ml C₆D₆). Na **rysunku 92** przedstawiono zestawienie widm ¹H NMR zarejestrowanych dla S/OLA przed i po dodaniu mieszaniny prekursorów srebra i indu, zawierające wybrane widma zarejestrowane w trakcie prowadzenia reakcji (w ciągu 64 minut) oraz po upływie 20 godzin. Po dodaniu prekursorów metali obserwujemy praktycznie natychmiastowy zanik piku przy 0,72 ppm i pojawienie się piku przy 1,70 ppm, odpowiadającego protonom grupy aminowej (-NH₂). Na kolejnych widmach zarejestrowanych w ciągu 64 minut obserwujemy przesunięcia pików grupy aminowej (-NH₂) i grupy metylenowej (-C<u>H₂NH₂), odpowiednio w przedziałach od 1,70 ppm do 2,20 ppm i od 2,57 ppm do 2,59 ppm. Natomiast po upływie 20 godzin praktycznie brak jest wyraźnych różnic w przesunięciach rozpatrywanych sygnałów.</u>

Trzeci przeprowadzony eksperyment polegał na przeprowadzeniu reakcji, w której do probówki NMR zawierającej 60 µl S/OLA wprowadzono 1 ml mieszaniny prekursora srebra (AgNO₃) i indu (InCl₃) w C₆D₆ (20 mg AgNO₃ + 80 mg InCl₃/10 ml C₆D₆) oraz 20 µl DDT. Na **rysunku 93** przedstawiono zestawienie widm ¹H NMR zarejestrowanych dla S/OLA, DDT, mieszaniny reakcyjnej po dodaniu AgNO₃, InCl₃ i DDT, w trakcie przebiegu reakcji (70 minut) oraz po upływie 20 godzin. Na widmie ¹H NMR po dodaniu mieszaniny prekursorów metali i DDT obserwujemy wyraźne zmiany, przede wszystkim następuje zanik piku przy 0,72 ppm (-NH₂), natomiast dodatkowo pojawiły się dwa poszerzone piki przy 4,05 ppm i 4,41 ppm. Ponadto następuje przesunięcie piku odpowiadającego protonom grupy metylenowej (-C<u>H₂NH₂) od 2,51 ppm do 2,71 ppm oraz przesunięcie piku grupy metylenowej tiolu od 2,19 ppm do 2,56 ppm, co ważne, można zaobserwować pojawienie się piku przy 1,51 ppm, pochodzącego od grupy metylenowej znajdującej się w pozycji β do grupy aminowej. Na pozostałych widmach zarejestrowanych w ciągu 70 minut praktycznie brak jest wyraźnych</u>

zmian położenia sygnałów. Pik od grupy aminowej występuje przy 4,15 ppm, natomiast pik grupy metylenowej znajdującej się w pozycji β do grupy aminowej przy 1,51 ppm. Również po 20 godzinach na widmie nie obserwujemy wyraźnych zmian. Tylko pik pochodzący od grupy aminowej ulega nieznacznemu przesunięciu do 4,25 ppm.



Rysunek 92. Zestawienie widm ¹H NMR zarejestrowanych (w C_6D_6) dla S/OLA (**a**) i mieszaniny reakcyjnej po dodaniu prekursora srebra i indu (AgNO₃ + InCl₃) (**b**) w ciągu prowadzonej reakcji (64 minut) (**c-f**) oraz po upływie 20 godzin (**g**).



Rysunek 93. Zestawienie widm ¹H NMR zarejestrowanych (w C₆D₆) dla: S/OLA (**a**), DDT (**b**) i mieszaniny reakcyjnej po dodaniu prekursora srebra, indu i tiolu (AgNO₃ + InCl₃ + DDT) (**c**) w ciągu prowadzonej reakcji (70 minut) (**d-f**) oraz po upływie 20 godzin (**g**).

Na zakończenie przeprowadzonych badań, probówki NMR z mieszaninami reakcyjnymi zostały umieszczone w świetle lampy UV (**Rysunek 94**). Podobnie jak w przypadku reakcji prowadzonych przy wykorzystaniu myjki ultradźwiękowej (**próbka C** i **D**), tylko dla probówki 3, zawierającej mieszaninę reakcyjną złożoną z: S/OLA, AgNO₃, InCl₃ i DDT zaobserwowano wyraźną czerwoną fotoluminescencję.



Rysunek 94. Zdjęcia probówek NMR z mieszaninami reakcyjnymi 1, 2 i 3 po upływie 20 godzin, umieszczone w świetle lampy UV.

Analizując wyniki trzech przeprowadzonych reakcji, można określić pewne wspólne zmiany przesunięć chemicznych protonów grupy funkcyjnej ligandu (OLA), pozwalające określić kolejne etapy reakcji tworzenia się koloidalnej nanostruktury. Porównując zmiany przesunięć chemicznych charakterystycznych pików w czasie, jedynie w przypadku pierwszego eksperymentu, czyli dla otrzymywania nanokryształów Ag₂S, obserwowane zmiany były odpowiednio rozłożone w czasie. Natomiast dla eksperymentów 2 i 3 największe różnice zachodziły w krótkim czasie, po zaledwie kilku minutach od dodania prekursorów. Szczególnie w przypadku eksperymentu 3, krótki czas reakcji jest zgodny z wcześniejszymi wynikami badań prowadzonymi w myjce ultradźwiękowej, gdzie obserwowano wyraźną fotoluminescencję zaraz po dodaniu prekursora siarki.

Na podstawie analizy widm ¹H NMR zarejestrowanych w trakcie reakcji otrzymywania nanokryształów Ag₂S można wyróżnić zmiany przesunięć chemicznych sygnałów charakterystycznych dla ligandu OLA, które można powiązać z kolejnymi etapami tworzenia koloidalnych nanokryształów. Na **rysunku 95** przedstawione są wybrane widma ¹H NMR zarejestrowane dla mieszaniny S/OLA z AgNO₃, z zaznaczonymi wyraźnymi zmianami wskazującymi na kolejne etapy tworzenia nanokryształów Ag₂S. Dodatkowo w ramach badań uzupełniających został powtórzony eksperyment 1, dla którego w trakcie prowadzenia rekcji były pobierane próbki, dla których zarejestrowano widma absorpcyjne i zdjęcia TEM (**Rysunek 96**). W określeniu poszczególnych etapów tworzenia koloidalnych nanokryształów półprzewodnikowych kierowano się obszerną literaturą, dotyczącą badań w zakresie ustalenia mechanizmu tworzenia koloidalnych nanostruktur.[**103,104,115**]



Rysunek 95. Zestawienie widm ¹H NMR zarejestrowanych (w C_6D_6) dla mieszanin reakcyjnych przed i po dodaniu prekursora srebra oraz w trakcie prowadzenia reakcji otrzymywania koloidalnych nanokryształów Ag₂S. Na widmach dodatkowo kolorem: czerwonym, niebieskim i zielonym zaznaczono charakterystyczne zmiany przesunięć chemicznych pików odpowiadające kolejnym etapom tworzenia nanokryształów: zarodkowania, wzrostu i stabilizacji.



Rysunek 96. Zestawienie widm absorpcyjnych i zdjęć TEM zarejestrowanych dla próbek, pobieranych w trakcie otrzymywania koloidalnych nanokryształów Ag₂S w probówce NMR oraz po ich wydzieleniu.

Pierwszy etap reakcji to tworzenie kompleksu Ag+-OLA i zarodkowanie nanokryształów Ag₂S. Proces ten następuje w pierwszych sekundach reakcji, powodując zmiany w przesunięciu chemicznym piku odpowiadającego protonom grupy aminowej (-NH₂), w zakresie od 0,72 do 0,80 ppm. Wyraźna zmiana koloru mieszaniny przekłada się na wyraźną zmianę widma absorpcyjnego, pojawia się szerokie pasmo, którego próg zaczyna się przy 500 nm. Drugi etap związany z wzrostem nanokryształów Ag₂S obserwujemy po upływie ~5 minut. Charakterystyczne zmiany to pojawienie się szerokiego piku przy około 1,7 ppm (-NH₂) oraz przesunięcie piku odpowiadającego protonom znajdującym się w bezpośrednim sąsiedztwie grupy aminowej (-CH₂NH₂) od 2,51 do 2,57 ppm. Obserwowane zmiany w przesunięciach chemicznych wynikają ze zmian zachodzących na powierzchni nanostruktury, przede wszystkim dyfuzji prekursora i wzrostu nanokryształów. Również na widmie absorpcyjnym obserwujemy wyraźną zmianę, próg pasma przesuwa się batochromowo, co może świadczyć o wzroście nanokryształów. Zaraz po wstrzyknięciu S/OLA na zarejestrowanych zdjęciach TEM obserwujemy nanokryształy o rozmiarach około 2 nm, natomiast po 15 minutach od wstrzyknięcia rozmiar nanokryształów zwiększa się dwukrotnie. Trzeci etap, związany z zakończeniem etapu wzrostu i trwałym związaniem ligandów, cząsteczek OLA z powierzchnią, prowadzący do stabilizacji nanokryształów, obserwujemy po upływie ~88 minut. Dla tego etapu oprócz zmian w przesunięciach pików odpowiadających protonom grupy aminowej (-NH₂) i metylenowej (-CH₂NH₂), obserwujemy również zmianę w przesunięciu piku (1,47 ppm) protonów znajdujących się w pozycji β do grupy aminowej (-CH₂CH₂NH₂). Utworzenie trwałego wiązania cząsteczek OLA z powierzchnią nanokryształów Ag₂S związane jest ze zmianami zachodzącymi na powierzchni nanostruktury, przede wszystkim ze zmianami konformacyjnymi długołańcuchowego ligandu. Dla eksperymentu drugiego i trzeciego, ze względu na znacznie szybsze zarodkowanie i wzrost, nie było możliwe określenie przejścia od procesu zarodkowania do procesu wzrostu oraz od procesu wzrostu do etapu stabilizacji. Natomiast obserwowane różnice w przesunięciach charakterystycznych pików dla tych układów reakcyjnych potwierdzają proponowane charakterystyczne zmiany obserwowane przy tworzeniu nanokryształów Ag₂S.

Badania mechanizmu tworzenia koloidalnych nanokryształów Ag₂S i AgInS₂ przy wykorzystaniu spektroskopii NMR stanowią uzupełnienie charakterystyki otrzymanych próbek nanokryształów przy wykorzystaniu myjki ultradźwiękowej. W przypadku **próbki A**, układ Ag⁺-OLA stanowi połączenie miękkiego kwasu (Ag⁺) z twardą zasadą (OLA). Takie połączenie zapewnia swobodne zarodkowanie i wzrost nanokryształów Ag₂S. Otrzymane

nanokryształy charakteryzowały się termodynamicznie stabilną strukturą jednoskośną α-Ag₂S, przy relatywnie dużych rozmiarach 13,6 ± 1,9 nm. W warunkach prowadzenia reakcji, utworzenie termodynamicznie stabilnej struktury potwierdzają badania NMR, etap zarodkowania kończy się po upływie relatywnie długiego czasu ~5 minut, natomiast etap wzrostu po upływie ~88 minut. Wprowadzenie prekursora indu (InCl₃) dla próbki B powoduje, że układ reakcyjny składa się z miękkiego kwasu (Ag^+) i twardego kwasu (In^{3+}) oraz twardej zasady OLA.[73-75,190] Na rysunku 97 przedstawiono widma ¹H NMR zarejestrowane dla OLA oraz układów Ag⁺-OLA i In³⁺-OLA, otrzymanych przez zmieszanie odpowiednich soli z OLA. Dla obu układów oddziaływanie pomiędzy kationem powoduje wyraźne zmiany widma ¹H NMR. Po pierwsze, następuje zanik piku protonów grupy aminowej (-NH₂) oraz przesunięcie piku grupy metylenowej (-CH₂NH₂). Jednak wynikające z teorii twardych i miękkich kwasów i zasad utworzenie trwałego połączenia In³⁺-OLA, sprzyja zwiększeniu reaktywności prekursora srebra poprzez zwiększenie stężenia wolnych jonów Ag⁺, co prowadzi do szybkiego zarodkowania nanokryształów Ag₂S, natomiast nie sprzyja utworzeniu AgInS₂. Na widmie zarejestrowanym praktycznie po dodaniu prekursora siarki obserwujemy przesunięcia pików odpowiadające protonom odpowiednich grup -NH2 i -CH2NH2. Brak wyraźnych przesunięć odpowiednich pików widoczny jest po 24 minutach. Znacznie szybsze zarodkowanie prowadzi najczęściej do większego stężenia zarodków i zmniejszenia stężenia prekursorów, co powoduje zahamowanie wzrostu, o czym świadczy mniejszy rozmiar nanokryształów próbki B ($6,4 \pm 2,1$ nm). Wprowadzenie do układu DDT, miękkiej zasady (próbka C), powoduje utworzenie połaczeń Ag⁺-DDT i In³⁺-OLA, co równoważy reaktywność zastosowanych prekursorów. Na rysunku 98 przedstawiono zestawienie widm ¹H NMR zarejestrowanych dla DDT oraz układów Ag⁺-DDT i In³⁺-DDT, otrzymanych przez zmieszanie odpowiednich soli z DDT. Dla układu Ag+-DDT obserwujemy wyraźne poszerzenia praktycznie wszystkich pików, co świadczy o związaniu Ag+ z DDT w odróżnieniu do In³⁺-DDT, gdzie nie obserwujemy zmian. W tych warunkach po dodaniu prekursora siarki następuje natychmiastowe zarodkowanie nanokryształów AgInS₂. Reakcja kontrolowana jest kinetycznie, o czym świadczy powstanie metastabilnej struktury ortorombowej, przy relatywnie małych rozmiarach nanokryształów $(3,0 \pm 0,7 \text{ nm})$. Tak jak w przypadku próbki B, szybkie zarodkowanie generuje większe stężenie zarodków, zmniejsza się stężenie prekursorów, co hamuje etap wzrostu, prowadząc do relatywnie małych nanokryształów. Potwierdzają to również badania NMR. Praktycznie po dodaniu S/OLA następuje natychmiastowe zarodkowanie i krótki etap odpowiadający wzrostowi nanostruktury, co odpowiada wyraźnym przesunięciom charakterystycznych pików na pierwszym widmie zarejestrowanym dla mieszaniny reakcyjnej i niewielkim różnicom przesunięć obserwowanych na kolejnych widmach. Dla OLA obserwujemy pik przy 2,71 ppm (-C<u>H</u>₂NH₂), natomiast dla DDT pik przy 2,56 ppm (-C<u>H</u>₂SH). Intensywna czerwona fotoluminescencja obserwowana dla otrzymanych nanokryształów AgInS₂ również jest wynikiem doboru właściwych ligandów, które tworzą trwałe połączenie z powierzchnią nanokryształów: *nanokryształ-Ag*⁺-DDT i *nanokryształ-In*³⁺-OLA.[**221,265**]



Rysunek 97. Zestawienie widm ¹H NMR zarejestrowanych (w C_6D_6) dla OLA i kompleksów Ag⁺-OLA (5 mg AgNO₃ + 60 µl OLA) i In³⁺-OLA (10 mg InCl₃ + 60 µl OLA).



Rysunek 98. Zestawienie widm ¹H NMR zarejestrowanych (w C_6D_6) dla DDT i kompleksów Ag⁺-DDT (5 mg AgNO₃ + 40 µl DDT) i In³⁺-DDT (10 mg InCl₃ + 40 µl DDT).

12. Wykorzystanie chlorku indu(II) w syntezie koloidalnych nanokryształów AgInS₂ i układów stopowych AgInS₂-ZnS

Pomimo tak dużego zainteresowania koloidalnymi nanokryształami nieorganicznych półprzewodników zawierającymi ind, większość metod ich otrzymywania opiera się na wykorzystaniu praktycznie tylko dwóch prekursorów: chlorku indu(III) i octanu indu(III). Analizując ostatnie prace dotyczące otrzymywania nanokryształów InP, co zostało przedstawione we wstępie pracy, można stwierdzić, że rozpuszczalność i reaktywność nawet tak prostych prekursorów jak InCl₃, InBr₃ czy InI₃ przekłada się bezpośrednio na właściwości fotoluminescencyjne otrzymywanych koloidalnych nanokryształów. Kierując się tymi doniesieniami przeprowadzono badania w zakresie wykorzystania alternatywnych prekursorów indu w syntezie koloidalnych nanokryształów stopowych AgInS₂-ZnS.

Obecnie znanych jest wiele związków indu charakteryzujących się formalnym stopniem utlenienia mniejszym niż +3.**[427]** W grupie tych związków szczególnie interesujący wydaje się chlorek indu(II), który spełnia wszystkie wymagania stawiane prekursorom pierwiastków, to znaczy charakteryzuje się wysoką stabilnością na powietrzu i jest dostępny handlowo. W rzeczywistości chlorek indu(II) to dimer In₂Cl₄, w którym występuje relatywnie słabe wiązanie In-In w porównaniu do wiązania In-Cl, co prowadzi do dysproporcjonowania i formy In⁺[InCl₄]⁻ (**Rysunek 99**).**[428]** Ponadto w ramach prowadzonych badań wykazano, że reakcję dysproporcjonowania In₂Cl₄ można kontrolować,**[429,430]** co można wykorzystać do generowania *in situ* jonów In³⁺ w reakcji tworzenia nanostruktur koloidalnych.



Rysunek 99. Mechanizm dysproporcjonowania dimeru In₂Cl₄.

Praktyczną zaletą chlorku indu(II) jest jego stabilność, umożliwiająca swobodną pracę na powietrzu. Dzięki temu zostały przeprowadzone badania pozwalające na porównanie chlorku indu(III) z chlorkiem indu(II) w reakcji otrzymywania koloidalnych niestechiometrycznych nanokryształów Ag-In-S i nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S, prowadzonych w tych samych warunkach, stosując wcześniej opracowaną metodę dokładnie omówioną w **rozdziale 6** pracy.

W pierwszym etapie badań zastosowano mieszaninę złożoną z prekursora srebra i indu (In-0), natomiast w drugim etapie, zachowując taki sam skład mieszaniny, wprowadzono prekursor cynku i otrzymano serie próbek (In-(1-4)), stopniowo zwiększając stężenie stearynianu cynku. Wszystkie próbki otrzymano wychodząc z mieszaniny: AgNO₃, InCl₂, stearynianu cynku i 1-dodekanotiolu (DDT), stosując 1-oktadeken (ODE) jako rozpuszczalnik, do której w temperaturze 150 °C wstrzykiwano S/OLA. Następnie mieszaninę ogrzewano do temperatury 180 °C i utrzymywano w tych warunkach przez 1 godzinę. Zaobserwowano wyraźne zmiany koloru mieszaniny reakcyjnej od żółtej (90 °C) do ciemnobrązowej (150 °C), związane z przemianami prekursora indu w mieszaninie reakcyjnej. W analogicznych warunkach, przy zastosowaniu InCl₃ obserwujemy jedynie stopniowe rozpuszczanie się prekursorów, co prowadzi do klarownej bezbarwnej mieszaniny w temperaturze 150 °C. Na **rysunku 100** przedstawiono porównanie zdjęć zarejestrowanych dla mieszanin reakcyjnych w trakcie otrzymywania nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S, przy wykorzystaniu chlorku indu(II) i chlorku indu(III). Dodatkowo na rysunku 101 przedstawiono widma absorpcyjne zarejestrowane dla próbek pobieranych w trakcie otrzymywania koloidalnych nanokryształów stopowych przy zastosowaniu InCl₂. Na widmie zarejestrowanym dla próbki pobranej w temperaturze 120 °C występuje pasmo przy około 430 nm, które zanika jeszcze przed wstrzyknięciem prekursora siarki, co może świadczyć o powstaniu produktu pośredniego w mieszanie reakcyjnej. Warto zwrócić uwagę, że w przypadku zastosowania InCl₂ po rekcji nie zaobserwowano powstania czarnej nierozpuszczalnej pozostałości, którą obserwowano w przypadku zastosowania InCl₃, co opisano w rozdziale 6 pracy. Wszystkie otrzymane próbki nanokryształów In-(0-4) zostały wydzielone z mieszaniny przez dodanie acetonu. Po odwirowaniu próbki nanokryształów, dyspergowano je w typowych niepolarnych rozpuszczalnikach (toluen, chloroform, chlorek metylenu).



Rysunek 100. Zestawienie zdjęć zarejestrowanych dla mieszanin reakcyjnych w trakcie otrzymywania koloidalnych nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S przy wykorzystaniu InCl₂ (**a**) i InCl₃ (**b**).



Rysunek 101. Zestawienie widm absorpcyjnych zarejestrowanych dla próbek pobieranych w trakcie otrzymywania koloidalnych nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S przy wykorzystaniu InCl₂.

Wszystkie próbki nanokryształów zostały otrzymane, wychodząc z mieszaniny InCl₂:AgNO₃ o stosunku molowym 3,0. Zwiększenie stężenia prekursora indu wynikało z wcześniejszych obserwacji, związanych z generowaniem defektów, prowadzących do niestechiometrycznego składu In:Ag > 1,0 wpływającego korzystnie na wzrost wydajności kwantowej fotoluminescencji zgodnie z donorowo-akceptorowym mechanizmem promienistej rekombinacji.[260,424] Zgodnie z zamierzonym celem otrzymane nanokryształy In-0, charakteryzowały się niestechiometrycznym składem Ag1,0In1,4S2,5(S2,6) (w nawiasie podano teoretyczną stechiometryczną zawartość siarki przypadającą na określoną na podstawie widm EDS zawartość kationów) i zwiększoną zawartością indu. Skład wszystkich otrzymanych próbek nanokryształów Ag-In-S (**In-0**) i nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S (**In-(1-4**)) został określony na podstawie widm EDS i przedstawiony w **Tabeli 18**.

Tabela 18. Stosunek molowy prekursorów (azotan(V) srebra/chlorek indu(II)/stearynian cynku/DDT/siarka w 1 ml OLA) i charakterystyka (skład; wagowa (wt. %) zawartość węgla, tlenu, chloru i siarki; D – średnica/szerokość; L – długość; L/D – współczynnik kształtu) otrzymanych próbek nanokryształów Ag-In-S i stopowych układów Ag-In-Zn-S.

	Ag/In/Zn/S _{DDT} /S _S	Ag/In/Zn/S(S)	C wt.	O wt.	Cl wt.	S wt.	D (nm)	L (nm)	L/D
			%0	70	%	%0			
In-0	1,0/3,0/-/5,0/2,5	1,0/1,4/-/2,5(2,6)	6,9	0,6	1,1	20,9	9,8±2,3	-	1,2±0,2
In-1	1,0/3,0/1,0/5,0/2,5	1,0/1,5/0,3/3,3(3,0)	47,9	8,6	0,6	9,4	6,2 ±1,1	-	1,2±0,2
In-2	1,0/3,0/3,0/5,0/2,5	1,0/1,5/1,9/3,6(4,6)	45,8	7,3	1,3	9,6	3,7 ±0,7	-	1,1 ±0,1
In-3	1,0/3,0/6,0/5,0/2,5	1,0/1,5/4,4/6,8(7,1)	50,3	9,7	1,2	9,5	3,9±0,9	9,0±1,7	2,4 ±0,7
In-4	1,0/3,0/9,0/5,0/2,5	1,0/10,3/12,4/11,8(28,3)	62,7	14,1	0,8	2,8	3,1 ±0,7	9,9±2,2	3,3±0,9

Na dyfraktogramie proszkowym zarejestrowanym dla próbki **In-0** (**Rysunek 102a**) obserwujemy piki przy wartościach kąta 20: 25,1°; 26,6°; 28,4°; 44,5°; 48,1° i 52,7°, które można przypisać odpowiednim refleksom (120), (002), (121), (320), (123) i (322) struktury ortorombowej AgInS₂ (JCPDS 00-025-1325). Porównując dyfraktogram próbki i wzorca warto zwrócić uwagę na wyraźne różnice w stosunku intensywności refleksów. Zwiększona intensywność sygnału przy 26,6° może świadczyć o nakładaniu się refleksu (002) fazy ortorombowej AgInS₂ i refleksu (121) fazy chalkopirytu AgInS₂ (JCPDS 00-25-1330). Politypizm, związany z występowaniem w obrębie jednej nanostruktury warstw o strukturze ortorombowej i chalkopirytu, obserwowano już wcześniej dla AgInS₂, **[220,258]** podobnie jak politypizm struktury wurcytu i chalkopirytu dla CuInS₂.**[194]** Dla próbki **In-0**, na podstawie zarejestrowanych zdjęć TEM, dla populacji n = 300 nanokryształów, określono długość (L) i szerokość/średnicę (D), co pozwoliło określić współczynnik kształtu L/D. Dla nanokryształów A**g**_{1,0}**In**_{1,4}**S**_{2,5}(**S**_{2,6}) średni współczynnik kształtu, wynoszący 1,2 ± 0,2, potwierdza sferyczną budowę otrzymanych nanostruktur o średnicy $D = 9,8 \pm 2,3$ nm. Na podstawie zarejestrowanych zdjęć HR-TEM określono również odległość międzypłaszczyznową

(0,359 nm), którą można przypisać płaszczyźnie (120) fazy ortorombowej AgInS₂.[**263,264,266**] Na zdjęciach HR-TEM można zaobserwować nanokryształy, dla których widoczna jest zmiana orientacji płaszczyzn, potwierdzająca politypizm otrzymanych nanostruktur Ag-In-S (**Rysunek 102b**).[**194**]



Rysunek 102. Dyfraktogram proszkowy zarejestrowany dla nanokryształów $Ag_{1,0}In_{1,4}S_{2,5}(S_{2,6})$ (In-0) (a), zdjęcie HR-TEM i obraz dyfrakcyjny SAED zarejestrowany dla nanokryształów $Ag_{1,0}In_{1,4}S_{2,5}(S_{2,6})$ (In-0) (b), zdjęcie TEM i uzyskany na tej podstawie histogram dla nanokryształów $Ag_{1,0}In_{1,4}S_{2,5}(S_{2,6})$ (In-0) (c).

W drugim etapie badań do otrzymywania próbek nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S In-(1-4) zastosowano taki sam skład mieszaniny reakcyjnej, przy zachowaniu takiego samego stosunku molowego prekursora indu i srebra ($InCl_2:AgNO_3 = 3$), stopniowo zwiększając jedynie stężenie prekursora cynku (stearynian cynku). Wprowadzenie do mieszaniny prekursora cynku radykalnie wpłyneło na zawartość wegla w otrzymanych próbkach. Próbka Ag1,0In1,4S2,5(S2,6) (In-0) charakteryzowała się wysoką zawartością części nieorganicznej, przy zawartości wagowej wegla nieprzekraczającej 7 wt. %. Dla próbek In-(1-4), zawierających cynk, zawartość wagowa wegla mieściła się w przedziale od 46 do 63 wt.%. Wprowadzenie prekursora cynku do mieszaniny nie wpłynęło na konwersję prekursora indu. Dla próbki In-0 i próbek In-(1-3) stosunek molowy In/Ag utrzymywał się na podobnym poziomie 1,4-1,5. Dopiero radykalne zwiększenie stężenia prekursora cynku, dla próbki In-4, spowodowało wyraźny wzrost konwersji prekursora indu (In:Ag = 10,3). Na rysunku 103 przedstawiono zależność stosunku molowego Zn:Ag w otrzymanych próbkach nanokryształów In-(1-4) od stosunku molowego prekursorów tych pierwiastków w mieszaninie reakcyjnej. Próbki In-(1-3) charakteryzowały się wyraźnie mniejszym stosunkiem molowym Zn:Ag w porównaniu do stosunku molowego stosowanych prekursorów. Natomiast dla próbki In-4, otrzymanej przy stosunku molowym prekursorów cynku i srebra równym 9,0, stosunek molowy tych pierwiastków w nanostrukturze wzrósł do 12,4. Dodatkowo na **rysunku 103** przedstawiono analogiczne dane dla próbek nanokryształów stopowych **Ag1,0In3,1Zn1,0S4,0(S6,0)** (**Red-R**) i **Ag1,0In1,5Zn7,8S17,0(S10,5)** (**Green-G**) otrzymanych przy zastosowaniu InCl₃ (**Rozdział 8**). Analizując skład nanokryształów przy wykorzystaniu obu prekursorów można stwierdzić wyraźną różnicę w reaktywności prekursorów w mieszaninie reakcyjnej. Dla InCl₂ ze wzrostem stężenia prekursora cynku konwersja indu utrzymuje się na podobnym poziomie, po czym dla próbki **In-4** wyraźnie wzrasta, natomiast dla InCl₃ wzrost konwersji cynku, wiąże się z spadkiem konwersji prekursora indu.



Rysunek 103. Zależność stosunku molowego Zn/Ag w nanokryształach stopowych Ag-In-Zn-S od stosunku molowego prekursorów: stearynian cynku/azotan(V) srebra dla próbek nanokryształów otrzymanych wobec $InCl_2$ (**In-(1-4**)) i $InCl_3$ (**R** i **G**). Dodatkowo na rysunku zostały przedstawione zdjęcia dyspersji próbek nanokryształów umieszczonych w świetle lampy UV.

Na dyfraktogramach proszkowych (**Rysunek 104**) zarejestrowanych dla próbek **In-(1-4**) obserwujemy trzy poszerzone piki, których położenie świadczy o obecności nanokryształów stopowych charakteryzujących się połączeniem struktury ortorombowej AgInS₂ (JCPDS 00-025-1328) i heksagonalnej struktury ZnS (JCPDS 00-036-1450). Zmianę położenia pików najlepiej przeanalizować wobec wspólnego dla obu struktur refleksu (002), położonego przy 20: 26,6° i 28,5° odpowiednio dla struktur wzorców AgInS₂ i ZnS.



Rysunek 104. Zestawienie dyfraktogramów proszkowych zarejestrowanych dla próbek nanokryształów stopowych $Ag_{1,0}In_{1,5}Zn_{0,3}S_{3,3}$ (In-1), $Ag_{1,0}In_{1,5}Zn_{1,9}S_{3,6}$ (In-2), $Ag_{1,0}In_{1,5}Zn_{4,4}S_{6,8}$ (In-3) i $Ag_{1,0}In_{10,3}Zn_{12,4}S_{11,8}$ (In-4) (a), zdjęcia HR-TEM (b,d) i zdjęcia TEM (c,e) z uzyskanymi na ich podstawie histogramami zarejestrowanymi dla nanokryształów stopowych $Ag_{1,0}In_{1,5}Zn_{0,3}S_{3,3}$ (In-1) i $Ag_{1,0}In_{10,3}Zn_{12,4}S_{11,8}$ (In-4).

Ze zwiększeniem zawartości cynku, refleks (002) występuje kolejno przy wartościach kata 20: 26,6° (In-1); 26,8° (In-2); 27,2° (In-3) i 28,0° (In-4). Porównując zdjęcia TEM zarejestrowane nanokryształów przed Ag1,0In3,0S5,0(S2,5) (In-0) i po wprowadzeniu cynku dla Ag1,0In1,5Zn0,3S3,3(S3,0) (In-1), obserwujemy wyraźne zmniejszenie rozmiaru z $9,8 \pm 2,3$ nm do $6,2 \pm 1,1$ nm. Otrzymane próbki nanokryształów charakteryzowały się nieregularnym kształtem przy L/D ~1,2. W przypadku nanokryształów Ag1,0In1,5Zn1,9S3,6(S4,6) (In-2) obserwujemy dalsze zmniejszenie rozmiaru do poziomu 3,7 \pm 0,7 nm, przy podobnym L/D ~1,1. Dalsze zwiększenie zawartości cynku dla próbki Ag1,0In1,5Zn4,4S6,8(S7,1) (**In-3**) i Ag1,0In10,3Zn12,4S11,8(S28,3) (In-4), spowodowało radykalną zmianę kształtu. Otrzymane nanokryształy charakteryzowały się podłużnym kształtem przy współczynniku kształtu L/D = 2,4 (In-3) i 3,3 (In-4). Natomiast dla obu próbek szerokość (D) nanokryształów mieściła się w przedziale od 3 do 4 nm. Porównując dwie skrajnie różniące się pod względem zawartości cynku, kształtu i rozmiaru próbki nanokryształów In-1 i In-4, na podstawie zarejestrowanych zdjęć HR-TEM (Rysunek 104b i d) określono odległość międzypłaszczyznową. W obu przypadkach wartości odległości międzypłaszczyznowych mieściły się w przedziale od 0.312

do 0,339 nm, co można przypisać płaszczyźnie (002): struktury ortorombowej AgInS₂ i struktury heksagonalnej ZnS. Potwierdza to otrzymanie nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S zgodnie z wcześniejszymi badaniami przedstawionymi w **rozdziale 6** pracy jak również z danymi literaturowymi.**[218,343,344]** Warto zauważyć, że otrzymane próbki nie mogą być zakwalifikowane do struktury InAgZn₂S₄ (JCPDS 00-025-0383), dla której nanokryształy charakteryzują się mniejszą odległością międzypłaszczyznową, mieszczącą się w przedziale od 0,25 nm do 0,29 nm.**[283,431,432]** Zdjęcia HR-TEM i TEM zarejestrowane dla próbek nanokryształów **In-1** i **In-4** przedstawiono na **rysunku 104b-e**, natomiast dla próbek **In-2** i **In-3** przedstawiono na **rysunku 105**.



Rysunek 105. Zdjęcia TEM (**a**,**c**) z odpowiednimi histogramami i zdjęcia HR-TEM (**b**,**d**) zarejestrowane dla próbek nanokryształów stopowych Ag_{1,0}In_{1,5}Zn_{1,9}S_{3,6} (In-2) i Ag_{1,0}In_{1,5}Zn_{4,4}S_{6,8} (In-3).

W rozdziale 8 na rysunku 62 przedstawiono zdjęcia TEM zarejestrowane dla próbek nanokryształów Ag1,0In3,1Zn1,0S4,0(S6,0) (R) i Ag1,0In1,5Zn7,8S17,0(S10,5) (G) otrzymanych przy wykorzystaniu InCl₃. Dla obu prekursorów, przy niskich stężeniach prekursora cynku, obserwujemy powstanie nanokryształów sferycznych o relatywnie dużym, praktycznie takim samym rozmiarze In-1 ($6,2 \pm 1,1$ nm) i R ($6,2 \pm 0,9$ nm). Natomiast różnice występują dopiero przy zastosowaniu wysokiego stężenia prekursora cynku. Dla InCl₂ otrzymujemy podłużne nanokryształy (In-4) o długości 9,9 ± 2,2 nm, przy relatywnie małej szerokości 3,3 ± 0,9 nm. Dla analogicznej próbki G, otrzymanej przy zastosowaniu InCl₃, obserwujemy wyraźne zmniejszenie rozmiaru $(4,2 \pm 0,6 \text{ nm})$ przy zachowaniu sferycznej budowy. Występujące kształtu i rozmiaru otrzymanych niestechiometrycznych różnice pod względem nanokryształów stopowych, dowodzą różnicy w reaktywności rozpatrywanych prekursorów indu. W przypadku silnie reaktywnego prekursora srebra (AgNO₃), co zostało opisane w rozdziale 10 i 11, przy niskim stężeniu prekursora cynku następuje zarodkowanie fazy AgInS₂, która następnie prowadzi do fazy stopowej Ag-In-Zn-S. Natomiast ze wzrostem stężenia prekursora cynku, przy wykorzystaniu jako prekursor indu InCl₂ (In-4) charakteryzującego się wysoką reaktywnością, następuje zarodkowanie heksagonalnej fazy Zn-In₂S₄ (JCPDS 03-065-20230) [399-401] i wzrost nanostruktury stopowej Ag-In-Zn-S. Powstanie nanokryształów o podłużnym kształcie wynika z wysokiej reaktywności InCl₂ i wysokiego stężenia stearynianu cynku w mieszaninie reakcyjnej, typowych czynników sprzyjających powstaniu nanostruktur anizotropowych.[114] Powstanie fazy ZnIn₂S₄ zaobserwowano wcześniej również dla InCl₃ w przypadku wyeliminowania prekursora srebra, co zostało przedstawione w rozdziale 10 pracy. Chlorek indu(III) charakteryzuje się znacznie mniejszą reaktywnością, co wobec silnie reaktywnego AgNO₃ nawet przy wysokim stężeniu prekursora cynku, tak jak w przypadku próbki G, prowadzi do zarodkowania nanokryształów Ag-In-S o dużym stężeniu. Tego typu zarodkowanie powoduje spadek stężenia prekursorów i wzrost nanostruktur stopowych Ag-In-Zn-S o sferycznej budowie, przy relatywnie małych średnicach.

Dla dyspersji próbki nanokryształów Ag-In-S (**In-0**) i próbek nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S (**In-(1-4**)) w toluenie zarejestrowano widma absorpcyjne, które wykorzystano do określenia optycznej przerwy energetycznej $E_{g(opt)}$ na podstawie zależności (*Ah v*)² od *hv* (**Rysunek 106**). Otrzymane nanokryształy trójskładnikowe o składzie **Ag1,0In1,4S2,5(S2,6)** (**In-0**) i rozmiarze 9,8 ±2,3 nm charakteryzowały się $E_{g(opt)} \sim 2$ eV, co odpowiada typowej wartości $E_g = 1,98$ eV dla metastabilnej struktury ortorombowej AgInS₂.[**220,261**] Brak efektu uwięzienia kwantowego wynika w tym przypadku z relatywnie dużych rozmiarów nanokryształów trójskładnikowych. Tego typu efekt zaobserwowano dla nanokryształów AgInS₂ o strukturze ortorombowej dopiero przy średnicach mniejszych niż 5 nm.[**216**] Dla próbki nanokryształów stopowych o składzie **Ag1,0In1,5Zn0,3S3,3(S3,0)** (**In-1**) nie występują zmiany przerwy energetycznej (~2,0 eV). Wynika to z niewielkiej zawartości cynku oraz relatywnie dużych rozmiarów 6,2 ± 1,1 nm. Natomiast dla kolejnych próbek wraz ze wzrostem zawartości cynku obserwujemy stopniowe zwiększanie $E_{g(opt)} = 2,4$ (**In-2**); 2,7 eV (**In-3**) i 3,2 eV (**In-4**). Obserwowane zmiany przerwy energetycznej mieszczą się w przedziale



Rysunek 106. Zestawienie widm absorpcyjnych i uzyskanych na ich podstawie zależności $(Ahv)^2$ od hv(gdzie: A – absorbancja, h – stała Planka, v – częstość) dla próbek w postaci dyspersji nanokryształów Ag_{1,0}In_{1,4}S_{2,5} (In-0) (a), Ag_{1,0}In_{1,5}Zn_{0,3}S_{3,3} (In-1) (b), Ag_{1,0}In_{1,5}Zn_{1,9}S_{3,6} (In-2) (c), Ag_{1,0}In_{1,5}Zn_{4,4}S_{6,8} (In-3) (d) i Ag_{1,0}In_{1,0}Zn_{12,4}S_{1,8} (In-4) (e) w toluenie.

ograniczonym przez $E_g = 1,98$ eV typowej wartości dla struktury ortorombowej AgInS₂ [261] i $E_g = 3,68$ eV typowej wartości dla struktury heksagonalnej ZnS.[247] Dla wszystkich próbek nanokryształów In-(0-4) zaobserwowano wyraźną fotoluminescencję. Na rysunku 107 przedstawiono zestawienie widm absorpcyjnych, wzbudzenia i emisyjnych zarejestrowanych dla dyspersji nanokryształów w toluenie. Dodatkowo dla próbek In-1 i In-4 dodano widma emisyjne (linia przerywana) zarejestrowane odpowiednio dla próbek nanokryształów Ag1,0In2,8Zn1,3S4,0(S6,0) (R) i Ag1,0In1,5Zn7,8S17,0(S10,5) (G) otrzymanych przy wykorzystaniu chlorku indu(III) jako prekursora indu.



Rysunek 107. Zestawienie widm absorpcyjnych, wzbudzenia i emisyjnych zarejestrowanych dla dyspersji nanokryształów $Ag_{1,0}In_{1,4}S_{2,5}$ (In-0) (a), $Ag_{1,0}In_{1,5}Zn_{0,3}S_{3,3}$ (In-1) (b), $Ag_{1,0}In_{1,5}Zn_{1,9}S_{3,6}$ (In-2) (c), $Ag_{1,0}In_{1,5}Zn_{4,4}S_{6,8}$ (In-3) (d) i $Ag_{1,0}In_{10,3}Zn_{12,4}S_{11,8}$ (In-4) (e) w toluenie. Dodatkowo dla podpunktów b i e przedstawiono widma emisyjne zarejestrowane dla dyspersji próbek nanokryształów $Ag_{1,0}In_{2,8}Zn_{1,3}S_{4,0}(S_{6,0})$ (R) i $Ag_{1,0}In_{1,5}Zn_{7,8}S_{17,0}(S_{10,5})$ (G) w toluenie.

Dla próbki Ag1,0In1,4S2,5(S2,6) (In-0) widmo wzbudzenia ma postać waskiego piku, którego maksimum, przy długości fali równaj 625 nm, praktycznie pokrywa się z progiem absorpcji (~620 nm) i przerwą energetyczną ~2,0 eV. Natomiast na widmie emisyjnym występuje szeroki pik, którego maksimum znajduje się przy długości fali wynoszącej około 755 nm. Po wprowadzeniu nawet niewielkiej ilości cynku i otrzymaniu nanokryształów stopowych o składzie Ag1,0In1,5Zn0,3S3,3(S3,0) (In-1) obserwujemy wyraźne zmiany właściwości fotoluminescencyjnych. Wyraźnemu poszerzeniu ulega pasmo wzbudzenia, rozciągające się w zakresie od 300 do 600 nm, z maksimum przy około 450 nm. Ponadto obserwujemy wzrost wydajności kwantowej fotoluminescencji z 12% dla In-0 do 40% dla In-1. Dla próbki nanokryształów stopowych In-1 zaobserwowano wyraźną czerwoną fotoluminescencję, przy maksimum piku emisji występującym dla fali o długości 731 nm. Dla kolejnych próbek wraz ze wzrostem zawartości cynku następuje hipsochromowe przesunięcie piku emisji, kolejno do 664 nm (In-2), 596 nm (In-3) i ostatecznie w zakres światła zielonego (528 nm) dla próbki o składzie Ag1,0In10,3Zn12,4S11,8(S28,3) (In-4). Dla próbek In-1, In-2 i In-3 występuje szerokie pasmo wzbudzenia, którego maksimum przesuwa się hipsochromowo, podobnie jak w przypadku uzyskanych widm emisyjnych. Wyraźną różnicę obserwujemy dla próbki In-4. Na widmie wzbudzenia zamiast szerokiego pasma występuje relatywnie wąski pik z maksimum przy długości fali równej 400 nm, co w przybliżeniu pokrywa się z progiem absorpcji (~390 nm) i przerwą energetyczną 3,1-3,2 eV. Zarejestrowane dla próbek nanokryształów In-0 i In-4 widmo wzbudzenia w postaci wąskiego piku, który nie pokrywa się z widmem absorpcyjnym, może wynikać z tworzenia się ekscymerów, czyli dimerów powstałych ze wzbudzonych nanokryształów. Tego typu widma wzbudzenia zaobserwowano już wcześniej dla nanokryształów CuInS₂-ZnS [198] i AgInS₂-ZnS.[277,335,433]

Porównując właściwości luminescencyjne otrzymanych próbek **In-(1-4)** z próbkami odniesienia **R** i **G**, podstawowe różnice wynikają z wpływu składu na kolor luminescencji. W przypadku próbek **R** i **G**, charakteryzujących się czerwoną (720 nm) i zieloną (543 nm) luminescencją, stosunek molowy Zn:Ag wynosi odpowiednio 1,0 i 7,8. Dla próbek **In-(1-4)** zastosowany chlorek indu(II) pozwala na uzyskanie wysokich zawartości indu i umożliwia swobodne wprowadzanie cynku w szerokim zakresie. Dzięki temu możliwe jest uzyskanie nanokryształów o niestechiometrycznym składzie w szerokim zakresie stosunku molowego Zn:Ag od 0,3 do 12,4, co przekłada się na precyzyjną kontrolę koloru luminescencji w zakresie od 755 nm do 528 nm.

Zgodnie z wcześniej przeprowadzonymi wynikami badań (**Rozdział 6**) oraz analizą widm emisyjnych, duża wartość szerokości połówkowej pików emisji (>0,4 eV) i duża wartość przesunięć Stokesa (>0,8 eV) świadczy o donorowo-akceptorowym mechanizmie promienistej
rekombinacji, występującym praktycznie dla wszystkich otrzymanych próbek nanokryształów.[215]

Dlatego w celu analizy mechanizmu fluorescencji dla dyspersji nanokryształów In-(0-4) w toluenie zarejestrowano również krzywe zaniku fluorescencji, które dla próbek In-0, In-1 i In-4 przedstawiono na rysunku 108, natomiast dla próbek In-2 i In-3 na rysunku 109. Dla próbek In-0 i In-4 krzywe zaniku fluorescencji miały przebieg typowo dwuwykładniczy, natomiast dla pozostałych próbek trójwykładniczy zgodnie z równaniami (25) i (26):

$$I(t) = A_0 + A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}$$
(25)

$$I(t) = A_0 + A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + A_3 e^{-\frac{t}{\tau_3}}$$
(26)

gdzie: I(t) – intensywność fotoluminescencji w czasie t; τ_1 , τ_2 i τ_3 – składowe czasu zaniku fluorescencji (ns); A_0 – amplituda o stałej wielkości; A_1 , A_2 , A_3 – amplitudy składowe (%).

Dla wszystkich analizowanych próbek parametr dopasowania krzywych χ^2 mieścił się w przedziale od 0,98 do 1,1, co potwierdza prawidłowość dopasowania. Na podstawie uzyskanych danych obliczono średni czas zaniku fluorescencji (τ_{av}), wykorzystując równanie (**27**):

$$\tau_{\rm av} = \frac{\sum A_{\rm i} \tau_{\rm i}^2}{\sum A_{\rm i} \tau_{\rm i}}$$
(27)

gdzie: τ_{av} – średni czas zaniku fluorescencji; A_i i τ_i to odpowiednio wartości amplitud i wartości czasów (ns) dla poszczególnych składowych *i*.

Wartości optycznej przerwy energetycznej oraz wyniki badań właściwości luminescencyjnych dla otrzymanych próbek nanokryształów Ag-In-S (**In-0**) i nanokryształów stopowych AgInS₂-ZnS (**In-(1-4**)) zebrano w **tabeli 19**.

Tabela 19. Charakterystyka (optyczna przerwa energetyczna – $E_{g(opt)}$, maksimum piku emisji – λ_{em} , wydajność kwantowa fotoluminescencji – Q.Y., wartości parametrów A_i i τ_i równań opisujących krzywe zaniku fluorescencji, parametr dopasowania krzywych – χ^2 , średni czas zaniku fluorescencji – τ_{av}) dyspersji próbek nanokryształów **In-(0-4)** w toluenie.

Próbka	Eg(opt) (eV)	λ _{em} (nm)	Q.Y. (%)	71 (ns)	A1 (%)	72 (ns)	A2 (%)	73 (ns)	A3 (%)	X ²	τ _{av} (ns)
In-0	2,0	755	12,0	1151	83,4	13120	16,6	-	-	1,10	9458
In-1	2,0	731	40,0	139	16,5	591	50,7	1921	32,8	1,07	1460
In-2	2,4	664	21,0	2	0,9	343	46,9	1081	52,1	0,98	917
In-3	2,7	596	33,3	84	13,3	331,5	56,5	1051	30,2	1,09	500
In-4	3,2	528	20,0	251	63,61	1039	36,4	-	-	1,06	805



Rysunek 108. Porównanie zarejestrowanych krzywych zaniku fluorescencji i odpowiednich krzywych obrazujących ich dopasowanie dla pary próbek nanokryształów Ag_{1,0}In_{1,4}S_{2,5} (In-0) i Ag_{1,0}In_{1,5}Zn_{0,3}S_{3,3} (In-1) (a) oraz pary próbek nanokryształów Ag_{1,0}In_{1,5}Zn_{0,3}S_{3,3} (In-1) i Ag_{1,0}In_{10,3}Zn_{12,4}S_{11,8}(S_{28,3}) (In-4) (c). Schematyczne przedstawienie stanów donorowych i akceptorowych dla próbek nanokryształów In-0, In-1 i In-4 (b).



Rysunek 109. Krzywe zaniku fluorescencji i odpowiednie krzywe obrazujące ich dopasowanie dla nanokryształów $Ag_{1,0}In_{1,5}Zn_{1,9}S_{3,6}$ (In-2) (a), $Ag_{1,0}In_{1,5}Zn_{4,4}S_{6,8}$ (In-3) (b).

Zgodnie z przeprowadzoną wcześniej analizą widm emisyjnych, krzywe zaniku fluorescencji o przebiegu dwuwykładniczym i trójwykładniczym stanowią potwierdzenie występowania donorowo-akceptorowego mechanizmu promienistej rekombinacji. W przypadku dwuwykładniczej zależności, dłuższy czas (τ_2) przypisuje się mechanizmowi donorowo-akceptorowemu, związanemu z defektami wewnątrz nanostruktury czyli wpływem niestechiometrycznego składu, natomiast krótszy czas (τ_1) wiąże się z obecnością defektów typowo powierzchniowych.**[216]** Dla trójwykładniczej zależności znajdziemy w literaturze różne teorie wyjaśniające pojawienie się trzeciego wykładnika zarówno dla nanokryształów AgInS₂ jak i CuInS₂.**[221,226,277]** Dla nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S najkrótszy czas (τ_1) przypisano defektom powierzchni, tak jak w przypadku dwuwykładniczej zależności. Natomiast średni (τ_2) i najdłuższy (τ_3) czas przypisano rekombinacji pomiędzy stanem donorowym i stanami akceptorowymi defektów powierzchni i rdzenia nanostruktury. Na **rysunku 108b** przedstawiono schematycznie mechanizmy rekombinacji odpowiadające za dwuwykładniczy i trójwykładniczy przebieg krzywych zaniku fluorescencji.

Dla nanokryształów Ag1,0In1,4S2,5 (In-0) obserwujemy dwuwykładniczy przebieg krzywej zaniku fluorescencji (Rysunek 108a), przy dużych wartościach obu czasów zaniku, τ_1 i τ_2 które wynoszą odpowiednio ~1,1 µs i ~13,1 µs, co daje wartość średnią na rekordowym poziomie 9,4 µs. Odpowiednie porównanie z danymi dotychczas opublikowanymi, przedstawiono w rozdziale 4.3 (tabela 5) wstępu literaturowego pracy. Po wprowadzeniu cynku i otrzymaniu nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S o niestechiometrycznym składzie: In-1, In-2 i In-3, występuje trójwykładniczy przebieg krzywej zaniku i wyraźny spadek wartości $\tau_{av} = 1,5 \mu s$ dla **In-1** i 0,5 μs dla **In-3**. Wartość czasu τ_1 ulega wyraźnej redukcji do poziomu od 2 do 140 ns, podobnie jak w przypadku czasów τ_2 (~0,3 µs) i τ_3 (~1,0 µs), związanych z obecnością stanów donorowych i akceptorowych odpowiednio powierzchni i rdzenia nanostruktury. Ponadto następuje zmiana udziałów poszczególnych procesów. Radykalnie zmniejsza się udział procesów powierzchniowych związanych z τ_1 , do poziomu 1% dla In-2, na korzyść procesów związanych z donorowo-akceptorowym mechanizmem promienistej rekombinacji związanym z czasami τ_2 i τ_3 . Próbka In-4 wyraźnie różni się od pozostałych niestechiometrycznych nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S. W tym przypadku występuje dwuwykładniczy przebieg krzywej zaniku fluorescencji, przy wartości $\tau_{av} \sim 0.8 \ \mu s$. Wartości czasów τ_1 i τ_2 wynoszą odpowiednio 251 ns i 1039 ns, przy zmianie udziału obu procesów. Dominuje wyraźnie udział procesów powierzchniowych (>60%) związanych z τ_1 w porównaniu do procesów związanych z rdzeniem nanostruktury związanych z τ_2 . Obserwowane wyraźne różnice w przebiegu krzywej zaniku fluorescencji i wąski pik wzbudzenia dla In-4 potwierdzają wcześniejsze wnioski dotyczące zmiany mechanizmu tworzenia nanostruktury i powstaniu na etapie zarodkowania struktury Zn-In₂S₄, zamiast struktury AgInS₂.

Do badania powierzchni otrzymanych próbek nanokryształów trójskładnikowych AgInS₂ i nanokryształów stopowych AgInS₂-ZnS zastosowano dwie metody charakterystyki: bezpośrednią – polegającą na analizie powierzchni przy wykorzystaniu spektroskopii XPS i pośrednią – polegającą na analizie ligandów przy wykorzystaniu spektroskopii NMR. W ramach wykorzystania spektroskopii XPS, przeprowadzona analiza dotyczyła wyjściowego prekursora indu – chlorku indu(II) oraz otrzymanych próbek nanokryształów **In-0**, **In-1** i **In-4**. Odpowiednie widma przeglądowe zostały przedstawione na **rysunku 110** i **111**.



Rysunek 110. Widmo przeglądowe zarejestrowane dla prekursora, chlorku indu(II).



Rysunek 111. Widma przeglądowe XPS zarejestrowane dla próbek nanokryształów $Ag_{1,0}In_{1,4}S_{2,5}$ (In-0) (a), $Ag_{1,0}In_{1,5}Zn_{0,3}S_{3,3}$ (In-1) (b) i $Ag_{1,0}In_{10,3}Zn_{12,4}S_{11,8}$ (In-4) (c).

Na widmach wysokiej rozdzielczości (HR) XPS zakresów In3d i Cl2p, zarejestrowanych dla chlorku indu(II) (Rysunek 112a i b) obserwujemy odpowiednio jeden dublet przy 446,2 eV (In3d_{5/2}) i 453,7 eV (In3d_{3/2}) oraz jeden dublet przy 199,3 eV (Cl2p_{3/2}) i 200,9 eV (Cl2p_{1/2}). Porównujac uzyskane dane z danymi literaturowymi dla In3d_{5/2} wartości energii wiązania mieszczą się w przedziałach charakterystycznych dla InCl₃ (445,9-446,9 eV) [434,435] i In₂O₃ (444,3-446,7 eV),[436,437] natomiast różnią się od wartości charakterystycznych dla InCl (444,9-445,1 eV).[434,435] Podobnie w przypadku Cl2p_{3/2}, wartość eksperymentalna równa 199,3 eV zbliżona jest do wartości charakterystycznej dla InCl₃ (199.1 eV), natomiast różni się wyraźnie od wartości odnotowanej dla InCl (198,5 eV).[435] Obecność jednego dubletu dla indu i chloru oraz wartości energii, stanowią potwierdzenie struktury prekursora w formie dimeru Cl₂In-InCl₂, przy dużym wkładzie wiązania kowalencyjnego In-In w porównaniu do budowy typowo jonowej, dla której możemy wyróżnić rozdzielone formy indu o różnej wartościowości. Ponadto przeprowadzona analiza XPS wykazała w próbce prekursora obecność wegla i tlenu na poziomie 0,05 wt. %. Na rysunku 113 przedstawiono widma HR-XPS zarejestrowane dla zakresów C1s i O1s, świadczące o obecności organicznych zanieczyszczeń i wody.



Rysunek 112. Widma HR XPS zakresów In3d (**a**) i Cl2p (**b**) zarejestrowane dla chlorku indu(II) i próbki nanokryształów $Ag_{1,0}In_{1,4}S_{2,5}$ (**In-0**). Dodatkowo na widma naniesiono zakresy charakterystyczne dla wzorców: InCl₃, In₂O₃ i InCl.

W analizowanej próbce nanokryształów $Ag_{1,0}In_{1,4}S_{2,5}(S_{2,6})$ (In-0) chlorki stanowiły zanieczyszczenie na poziomie około 1 wt.%, co zostało wykorzystane jako idealne dopełnienie analizy przeprowadzonej wcześniej dla indu. Dla próbki In-0 w zakresach In3d i Cl2p (**Rysunek 112a** i **b**) obserwujemy dublety przy mniejszych wartościach energii: 444,7 eV (In3d_{5/2}) i 452,2 eV (In3d_{3/2}) oraz 198,3 eV (Cl2p_{3/2}) i 199,9 eV (Cl2p_{1/2}) w porównaniu do wyjściowego prekursora indu. Wartość energii wiązania dla In3d_{5/2} mieściła się w przedziale (443,5-445,0 eV) charakterystycznym dla In(III), odnotowanym wcześniej dla nanokryształów AgInS₂ i stopowych nanokryształów Ag-In-Zn-S o różnym składzie.[**432,438-440**] Znacznie mniejsze wartości energii wiązań dla In3d_{5/2} i Cl2p_{3/2} w porównaniu do substancji wzorcowych InCl₃ i InCl dowodzą istotnego wpływu zróżnicowania stechiometrycznego powierzchni nanostruktury, związanej przede wszystkim z obecnością ligandów powierzchniowych, obniżających wyraźnie twardość kationu indu(III), co stwierdzono już wcześniej dla InP.[**441**]



Rysunek 113. Widma HR XPS zakresów C1s (a) i O1s (b) zarejestrowane dla chlorku indu(II).

W celu określenia wpływu składu na zróżnicowanie powierzchni, dla próbek nanokryształów: **Ag1,oIn1,4S2,5** (**In-0**), **Ag1,oIn1,5Zn0,3S3,3** (**In-1**) i **Ag1,oIn1,0,3Zn12,4S11,8** (**In-4**), zarejestrowano widma HR XPS w charakterystycznych zakresach dla Ag3d, In3d i Zn2p (**Rysunek 114**). Dla wszystkich próbek wartości energii wiązań, Ag3d_{5/2} ~367 eV, In3d_{5/2} ~444,6 eV i Zn2p_{3/2} ~1021 eV, mieściły się w przedziałach wartości odpowiadających energiom wiązań charakterystycznych dla wcześniej otrzymywanych koloidalnych nanokryształów AgInS₂ i nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S.**[432,438-440]** Brak wyraźnych różnić w energii wiązań pomiędzy poszczególnymi próbkami dowodzi, że różnice w składzie nanostruktury nie miały wpływu na generowanie dodatkowych stanów powierzchniowych, na przykład w formie dodatkowych faz tlenkowych dla rozpatrywanych kationów.



Rysunek 114. Widma HR XPS zakresów Ag3d, In3d i Zn2p, zarejestrowane dla próbek nanokryształów Ag_{1,0}In_{1,4}S_{2,5} (In-0) (a), Ag_{1,0}In_{1,5}Zn_{0,3}S_{3,3} (In-1) (b) i Ag_{1,0}In_{10,3}Zn_{12,4}S_{11,8} (In-4) (c).

Dodatkowo dla analizowanych próbek nanokryształów Ag1,0In1,4S2,5 (In-0), Ag1,0In1,5Zn0,3S3,3 (In-1) i Ag1,0In10,3Zn12,4S11,8 (In-4) przeprowadzono analizę widm XPS w zakresie od 0 do 22 eV (Rysunek 115), który można przypisać pasmu walencyjnemu. Dla wszystkich analizowanych próbek obserwujemy w tym zakresie, przy ~18,1 eV i ~5,4 eV, sygnały pochodzące odpowiednio od orbitali In4d + C2s i Ag4d, natomiast dla próbki In-1 i In-4 występuje dodatkowo sygnał przy ~10,2 eV pochodzący od orbitalu Zn3d [433,442,443],



Rysunek 115. Porównanie zakresów walencyjnych widm XPS zarejestrowanych dla próbek nanokryształów $Ag_{1,0}In_{1,4}S_{2,5}$ (In-0) (a), $Ag_{1,0}In_{1,5}Zn_{0,3}S_{3,3}$ (In-1) (b) i $Ag_{1,0}In_{10,3}Zn_{12,4}S_{11,8}$ (In-4) (c).

co jest zgodne ze składem analizowanych próbek. Ponadto dla próbek **In-0** i **In-1** próg pierwszego piku widma XPS położony jest przy ~0,5 eV, natomiast dla próbki **In-4** próg położony jest przy ~1,1 eV. Zaobserwowane różnice potwierdzają wcześniejsze wyniki badań w zakresie określenia optycznej przerwy energetycznej. Dla próbek **In-0** i **In-1**, szacowana na podstawie widma absorpcyjnego, wartość $E_{g(opt)}$ wynosiła ~2,0 eV, natomiast dla **In-4** wartość przerwy energetycznej ze względu na zmianę składu wynosiła ~3,2 eV.

Oddzielny rozdział badań stanowiła analiza widm HR XPS w zakresach S2p, C1s i O1s pozwalająca na badania powierzchni również pod kątem ustalenia typu ligandu i sposobu jego połączenia z nanostrukturą. Na widmie w zakresie charakterystycznym dla S2p (Rysunek 116a-c), dla wszystkich analizowanych próbek, w wyniku dekonwolucji wyodrębniono od 1 do 3 dubletów, co świadczy o różnych połączeniach siarki w otrzymanych nanostrukturach. Oprócz dominującego dla wszystkich próbek sygnału przy ~161 eV (S2p_{3/2}), odpowiadającego siarce S²⁻ występującej w nanostrukturze, dla próbek In-0 i In-1 zidentyfikowano również sygnały odpowiednio przy 162,9 eV (S2p_{3/2}) i 162,6 eV (S2p_{3/2}), świadczące o obecności siarki połączonej z atomem wegla wiązaniem kowalencyjnym (C-S), zgodnie z danymi literaturowymi.[274,346] Ponadto dla próbki In-1 zaobserwowano dublet przy 166,9 eV (S2p_{3/2}) i 168,1 eV (S2p_{1/2}), świadczący o obecności siarki na wyższych stopniach utlenienia (SO_x).[274,444] Na widmie HR XPS w zakresie charakterystycznym dla C1s (Rysunek 116df), dla wszystkich analizowanych próbek, dekonwolucja widma pozwoliła na identyfikacje intensywnego sygnału przy 284,6 eV, który odpowiada alifatycznym atomom węgla długołańcuchowych ligandów, natomiast w zakresie od 285,2 do 285,6 eV występuje sygnał charakterystyczny dla atomu wegla tworzącego połączenie z grupą funkcyjną, co może stanowić potwierdzenie obecności wiązania C-S. Ponadto dla próbek In-0 i In-4 zidentyfikowano dodatkowo sygnały przy ~286 eV i ~288 eV, które odpowiadają wiązaniu C-O i wiązaniu C=O grupy karbonylowej.[445] Obecność grupy karbonylowej potwierdza również przeprowadzona analiza widm HR XPS w zakresie O1s (Rysunek 117). Dla wszystkich analizowanych próbek dekonwolucja wyodrębniła pik w zakresie od 531,7 eV do 531,9 eV, który odpowiada grupie karbonylowej, natomiast dla próbek In-1 i In-4 obserwujemy dodatkowo pik o małej intensywności przy 530 eV, charakterystyczny dla fazy tlenkowej In₂O₃[445] Jednak obecność dodatkowej fazy tlenkowej nie potwierdza analiza widma XPS w zakresie charakterystycznym dla In3d.



Rysunek 116. Widma HR XPS zakresów S2p (a-c) i C1s (d-f) zarejestrowane dla próbek nanokryształów $Ag_{1,0}In_{1,4}S_{2,5}$ (In-0), $Ag_{1,0}In_{1,5}Zn_{0,3}S_{3,3}$ (In-1) i $Ag_{1,0}In_{10,3}Zn_{12,4}S_{11,8}$ (In-4).



Rysunek 117. Widma HR XPS zakresu O1s zarejestrowane dla próbek nanokryształów Ag_{1,0}In_{1,4}S_{2,5} (In-0) (a), Ag_{1,0}In_{1,5}Zn_{0,3}S_{3,3} (In-1) (b) i Ag_{1,0}In_{10,3}Zn_{12,4}S_{11,8} (In-4) (c).

Analizę ligandów powierzchniowych koloidalnych nanokryształów **In-0**, **In-1** i **In-4**, przy wykorzystaniu spektroskopii NMR, przeprowadzono wykorzystując metodę polegającą na rejestracji widm dla dyspersji nanokryształów i organicznej pozostałości wydzielonej po roztworzeniu nieorganicznego rdzenia. Tylko takie podejście pozwala na pełną identyfikacje wszystkich ligandów, ponieważ w przypadku silnie związanych z powierzchnią nanostruktury ligandów, ze względu na zróżnicowanie czasów relaksacji, możliwe jest wygaszenie sygnałów protonów znajdujących się w bezpośrednim sąsiedztwie grup funkcyjnych tworzących wiązanie z powierzchnią, co uniemożliwia ich identyfikację na podstawie zarejestrowanych widm NMR dla dyspersji nanokryształów stopowych, takich jak Ag-In-Zn-S, co zostało omówione w przeglądzie literaturowym i w **rozdziale 6** pracy.

Do roztworzenia próbek nanokryształów została zastosowana wcześniej stosowana preparatyka, polegająca na roztworzeniu nieorganicznych nanokryształów w kwasie solnym i ekstrakcji organicznej pozostałości przy wykorzystaniu niepolarnego rozpuszczalnika. Na **rysunku 118** przedstawiono zestawienie widm ¹H NMR zarejestrowanych (w C₆D₆) dla pozostałości po roztworzeniu próbek nanokryształów **In-0**, **In-1** i **In-4** oraz substancji wzorcowych: 1-oktadekenu (ODE), kwasu stearynowego (SA), 1-dodekanotiolu (DDT), oleiloaminy (OLA) oraz widmo ¹H-¹H COSY NMR zarejestrowane (w C₆D₆) dla pozostałości po roztworzeniu nanokryształów **In-4**.



Rysunek 118. Zestawienie widm ¹H NMR zarejestrowanych (w C₆D₆) dla pozostałości uzyskanych po roztworzeniu próbek nanokryształów $Ag_{1,0}In_{1,4}S_{2,5}$ (In-0), $Ag_{1,0}In_{1,5}Zn_{0,3}S_{3,3}$ (In-1) i $Ag_{1,0}In_{10,3}Zn_{12,4}S_{11,8}$ (In-4) oraz wzorców: 1-oktadekenu (ODE), kwasu stearynowego (SA), 1-dodekanotiolu (DDT), oleiloaminy (OLA) (a) oraz widmo ¹H-¹H COSY NMR zarejestrowane (w C₆D₆) dla pozostałości po roztworzeniu nanokryształów $Ag_{1,0}In_{10,3}Zn_{12,4}S_{11,8}$ (In-4) (b).

Na **rysunku 119** przedstawiono widma ¹H NMR zarejestrowane (w C₆D₆) dla dyspersji nanokryształów i pozostałości otrzymanych po roztworzeniu nanokryształów **Ag_{1,0}In_{1,4}S_{2,5}** (**In-0**), **Ag_{1,0}In_{1,5}Zn_{0,3}S_{3,3}** (**In-1**) i **Ag_{1,0}In_{10,3}Zn_{12,4}S_{11,8}** (**In-4**). Dla próbki nanokryształów **Ag_{1,0}In_{1,4}S_{2,5}(S_{2,6})** (**In-0**) praktycznie nie obserwujemy różnic na widmie zarejestrowanym przed i po roztworzeniu nanokryształów. Na obu widmach obserwujemy jedynie sygnały charakterystyczne dla terminalnego długołańcuchowego alkenu. Porównanie położenia multipletów w zakresach: 1,98-2,04 ppm (-C<u>H</u>₂-CH=), 4,91-5,02 ppm (=CH₂) i 5,77-5,85 ppm (-CH=) z odpowiednimi multipletami wzorca, jednoznacznie potwierdza obecność 1oktadekenu, który został zastosowany jako rozpuszczalnik. Jednak biorąc pod uwagę fakt, że obecność tego węglowodoru stwierdzono dla wszystkich analizowanych próbek oraz wcześniejsze badania przedstawione w **rozdziale 6** można założyć, że ODE nie stanowi tylko zanieczyszczenia próbki, ale jest również produktem rozkładu ligandów stabilizujących.



Rysunek 119. Zestawienie widm ¹H NMR zarejestrowanych (w C₆D₆) dla dyspersji nanokryształów i pozostałości wydzielonej po roztworzeniu nanokryształów $Ag_{1,0}In_{1,4}S_{2,5}$ (In-0) (a,b), $Ag_{1,0}In_{1,5}Zn_{0,3}S_{3,3}$ (In-1) (c,d) i $Ag_{1,0}In_{10,3}Zn_{12,4}S_{11,8}$ (In-4) (e,f).

Dla próbek Ag1,0In1,5Zn0,3S3,3 (In-1) i Ag1,0In10,3Zn12,4S11,8 (In-4) występują wyraźne różnice, porównując widma zarejestrowane dla dyspersji nanokryształów, dla których obserwujemy poszerzone sygnały, z widmami zarejestrowanymi dla pozostałości po roztworzeniu nanokrystalicznych rdzeni, dla których obserwujemy sygnały w postaci multipletów pozwalających na ich identyfikacje. Dla próbki In-4 po roztworzeniu nanokryształów, w obszarze alifatycznym widma, oprócz multipletu w zakresie 1,98-2,04 ppm (-CH2-CH=CH2) świadczącym o obecności ODE, obecny jest triplet przy 2,08 ppm, pochodzący od grupy metylenowej znajdującej się w bezpośrednim sąsiedztwie grupy karboksylowej (-CH₂COOH), co potwierdza obecność reszt kwasu stearynowego jako ligandu. Natomiast w zakresie 2,16-2,21 ppm obserwujemy multiplet, który jest skorelowany z sygnałem przy 5,56 ppm, co wyklucza obecność tiolu. Obecność sprzężenia pomiędzy tymi sygnałami może sugerować występowanie układu (-CH₂-CH=CH-CH₂-) typowego dla OLA. Jednak ze względu na brak charakterystycznego sygnału przy 2,52 ppm, odpowiadającego grupie metylenowej znajdującej się w bezpośrednim sąsiedztwie grupy aminowej (-CH₂NH₂), wyklucza to obecność OLA jako ligandu. Potwierdza to również porównanie widm przed i po roztworzeniu nanokryształów dla próbki In-4. Przed roztworzeniem nanokryształów In-4 występują poszerzone sygnały przy ~2,2 ppm oraz przy ~5,62 ppm, który dodatkowo jest wyraźnie przesunięty w porównaniu do odpowiedniego sygnału dla próbki po roztworzeniu. Obserwowane zmiany świadczą o wystąpieniu wiązania pomiędzy powierzchnią nanokryształów i fragmentami cząsteczki odpowiadającymi tym sygnałom. Tego typu zmiany nie obserwujemy z reguły dla fragmentu (-CH2-CH=CH-CH2-) cząsteczki OLA, ze względu na oddalenie od grupy funkcyjnej. Przedstawiona analiza świadczy o przemianach zachodzących w mieszaninie reakcyjnej i powstaniu nowych struktur ligandów wiążących się z powierzchnią nanokryształu.

W wyniku reakcji siarki z OLA w mieszaninie reakcyjnej powstaje aktywny prekursor siarki (C₁₈H₃₅NH₃⁺)(C₁₈H₃₅NH-S₈⁻), który ulega przemianom do pochodnych kwasów karboksylowych i tiokwasów. W analizowanym przypadku, w mieszaninie reakcyjnej powstaje kwas tiokarboksylowy o strukturze R-CH₂(C=O)SH, dla którego multiplet przy 2,16-2,21 ppm odpowiada grupie metylenowej (-CH₂-) znajdującej się w sąsiedztwie grupy funkcyjnej, natomiast przy 5,56 ppm obserwujemy poszerzony sygnał grupy tiolowej (-SH).[**446**] W celu jednoznacznego potwierdzenia struktury kwasu tiokarboksylowego na **rysunku 120** przedstawiono analizę widma ¹H-¹³C HMBC NMR zarejestrowanego dla pozostałości po roztworzeniu próbki **In-4**.



Rysunek 120. Widmo ¹H-¹³C HMBC NMR zarejestrowane dla pozostałości po roztworzeniu próbki nanokryształów **Ag**_{1,0}**In**_{10,3}**Zn**_{12,4}**S**_{11,8} (**In-4**).

Obecność R-CH₂(C=O)SH potwierdzaja również widma ¹H NMR zarejestrowane dla dyspersji nanokryształów wszystkich analizowanych próbek. Na widmach w zakresie od 5,00 ppm do 5,75 ppm, występuje wyraźnie poszerzony sygnał co dowodzi, że cząsteczki kwasu tiokarboksylowego powstały na etapie otrzymywania nanostruktury, a nie w wyniku procesu roztwarzania. W przypadku próbek In-0 i In-1 stężenie ligandu jest niewielkie w porównaniu do próbki In-4, dla której stężenie kwasu tiokarboksylowego jest największe. Na widmie zarejestrowanym dla pozostałości po roztworzeniu próbki In-4 obserwujemy dodatkowo poszerzone sygnały przy 3,27 ppm i 7,80 ppm, pomiędzy którymi występuje wyraźne sprzężenie, co świadczy o powstaniu iminy (-CH2-N=CH-). Obecność iminy stanowi potwierdzenie powstania 1-aminooktadekanu, który powstaje w reakcji uwodornienia oleiloaminy wobec DDT. 1-aminooktadekan wiąże się z powierzchnią nanokryształów wiązaniem kowalencyjnym poprzez siarkę ($C_{18}H_{17}NH$ -S-nanokryształ). Natomiast w trakcie roztwarzania następuje reakcja eliminacji, co prowadzi do otrzymania ODE. Na rysunku 121 przedstawiono mechanizm przemian zachodzących w mieszaninie reakcyjnej. Warto podkreślić, że przedstawiona analiza wyklucza obecność DDT i OLA jako ligandów pierwotnych.



Rysunek 121. Proponowany mechanizm przemian organicznych ligandów występujący w mieszanie reakcyjnej w trakcie otrzymywania nanokryształów Ag-In-S i nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S przy wykorzystaniu chlorku indu(II).

Przedstawione wyniki badań, uzyskane przy wykorzystaniu spektroskopii XPS i NMR, uzupełniają się. Na podstawie przeprowadzonej analizy XPS dla próbki Ag_{1,0}In_{1,4}S_{2,5}(S_{2,0}) (In-0) stwierdzono obecność grupy karbonylowej, pomimo że w mieszaninie nie zastosowano żadnego prekursora lub ligandu zawierającego takie ugrupowanie. Dopiero analiza NMR jednoznacznie wykazała, że w warunkach prowadzonych reakcji dochodzi do przemiany prekursora siarki, prowadzacej do otrzymania kwasu tiokarboksylowego. Przeprowadzona analiza jednoznacznie wykazała zależność pomiędzy składem i obecnością określonych ligandów. Próbki nanokryształów Ag1,0In1,4S2,5(S2,0) (In-0) i Ag1,0In1,5Zn0,3S3,3(S3,0) (In-1) o zwiększonej zawartości siarki charakteryzują się zrównoważoną powierzchnią, która stabilizowana jest przede wszystkim przez łańcuchy alkilowe związane z powierzchnią wiązaniem kowalencyjnym: $C_{18}H_{17}NH$ -S-nanokryształ. Tego typu ligandy w wyniku roztworzenia ulegają rozkładowi, co poprzez reakcję eliminacji prowadzi do otrzymania ODE. Dla tych próbek na widmach NMR obserwujemy praktycznie śladowe sygnały świadczące o obecności typowo koordynujących ligandów, takich jak kwas tiokarboksylowy. Warto zauważyć, że w przypadku próbki In-1 na widmach HR XPS S2p zaobserwowano sygnały świadczące o obecności form siarki na wyższych stopniach utlenienia. Sytuacja ulega radykalnej zmianie dla próbki Ag1,0In10,3Zn12,4S11,8(S28,3) (A-4), wyraźnie wzbogaconej w kationy. W tym przypadku na widmach NMR obserwujemy intensywne sygnały świadczące o obecności typowo koordynujących ligandów, cząsteczek kwasu tiokarboksylowego i stearynowego, wiążących się odpowiednio z indem i cynkiem. Warto zaznaczyć, że nie

stwierdzono wcześniej obecności kwasu tiokarboksylowego jako ligandu stabilizującego dla koloidalnego nanokryształów nieorganicznych półprzewodników w odróżnieniu do połączeń tego ligandu z jonami In³⁺, które znane są od wielu lat.**[447]**

Dla analogicznych próbek nanokryształów stopowych: $Ag_{1,0}In_{3,1}Zn_{1,0}S_{4,0}(S_{6,0})$ (**R**) i $Ag_{1,0}In_{1,5}Zn_{7,8}S_{17,0}(S_{10,5})$ (**G**), otrzymanych przy wykorzystaniu chlorku indu(III), przeprowadzona analiza ligandów pierwotnych wykazała obecność kwasu stearynowego, jako ligandu pochodzącego od zastosowanego prekursora cynku i 1-aminooktadekanu, jako produktu uwodornienia OLA. 1-aminooktadekan wiąże się z powierzchnią nanostruktury poprzez utworzenie wiązania kowalencyjnego ($C_{18}H_{17}NH$ -S-nanokryształ) i koordynacyjnego z jonami indu(III), co zostało przedstawione w **rozdziale 6** pracy.

Porównując ligandy pierwotne, dla mieszanin reakcyjnych przy wykorzystaniu InCl₃ i InCl₂, najważniejsza różnica dotyczy koordynacji jonów indu. Dla mieszaniny reakcyjnej przy wykorzystaniu InCl₃ ligandem stabilizującym jony indu jest 1-aminooktadekan, który powstaje w reakcji uwodornienia OLA. Dla silniej reaktywnego InCl₂ w mieszaninie powstaje kwas tiokarboksylowy, który charakteryzuje się mniejszą twardością, co sprzyja tworzeniu połączenia z jonami indu znajdującymi się na powierzchni nanostruktury, charakteryzującymi się mniejszą twardością w porównaniu do wolnych jonów In³⁺.

13. Wykorzystanie ultradźwięków do wymiany ligandów hydrofobowych na ligandy hydrofilowe w nanokryształach stopowych AgInS₂-ZnS

Do procesu wymiany ligandów pierwotnych na kwas 11-merkaptoundekanowy (MUA) zostały wybrane dwie próbki nanokryształów stopowych o składzie Ag1,0In1,5Zn0,3S3,3(S3,0) (In-1) i Ag1,0In10,3Zn12,4S11,8(S28,3) (In-4), charakteryzujące się odpowiednio czerwoną (731 nm) i zieloną (528 nm) fotoluminescencją. W tym przypadku po raz pierwszy wymianę ligandów przeprowadzono przy wykorzystaniu ultradźwiękowego homogenizatora HD 4200 SONOPULS. Opracowana metoda wymiany składała się z dwóch etapów. W pierwszym etapie mieszaninę, złożoną z: 500 mg MUA, 100 mg NaOH i 20 ml wody, homogenizowano wobec ultradźwięków przez 10 minut do otrzymania klarownego roztworu. W drugim etapie, do tak otrzymanego roztworu wprowadzono 10 ml dyspersji nanokryształów (In-1 lub In-4) w toluenie i całość poddano homogenizacji przez 1 godzinę. Po zakończeniu procesu nanokryształy wydzielono z mieszaniny przez dodanie acetonu i wirowanie. W porównaniu do wcześniej opracowanej metody (Rozdział 8), wykorzystanie ultradźwiękowego homogenizatora pozwoliło na radykalne skrócenie czasu procesu wymiany, przy wyeliminowaniu konieczności ogrzewania mieszaniny i stosowania gazu obojętnego. W trakcie pracy homogenizatora, na podstawie przeprowadzonych pomiarów temperatury, stwierdzono, że temperatura mieszaniny nie przekroczyła 40 °C.

Skład otrzymanych hydrofilowych nanokryształów stopowych **Ag1,0In1,3Zn0,5S3,3(S2,9)** (**In-1/MUA**) i **Ag1,0In2,7Zn30,0S90,0(S34,5)** (**In-4/MUA**) został określony na podstawie widm EDS. Porównując skład nanokryształów przed i po wymianie ligandów dla pary próbek **Ag1,0In1,5Zn0,3S3,3(S3,0)** (**In-1**) i **Ag1,0In1,3Zn0,5S3,3(S2,9)** (**In-1/MUA**) obserwujemy niewielkie zmiany w stosunku molowym poszczególnych pierwiastków. Natomiast dla pary próbek **Ag1,0In10,3Zn12,4S11,8(S28,3)** (**In-4**) i **Ag1,0In2,7Zn30,0S90,0(S34,5)** (**In-4/MUA**) skład uległ wyraźnej zmianie, przede wszystkim zmniejszyła się zawartość indu i zwiększyła się zawartość cynku. Potwierdza to wcześniejsze wnioski dotyczące analizy ligandów pierwotnych. Dla próbki **In-4** stwierdzono największe stężenie kwasu tiokarboksylowego, który jako ligand typowo koordynacyjny wiąże się na powierzchni nanostruktury z jonami In³⁺. W wyniku procesu wymiany, cząsteczki tego ligandu odrywają z powierzchni kationy indu, co powoduje zmniejszenie zawartości tego pierwiastka. Ponadto relatywnie prosty, jednoetapowy proces wymiany świadczy o wysokiej labilności ligandów pierwotnych i stanowi potwierdzenie wcześniejszych wniosków dotyczących braku tiolu (DDT), ligandu pierwotnego, którego obecność z reguły utrudnia proces przeniesienia nanokryształów do wody.

Opracowana metoda wymiany ligandów pozwoliła na otrzymanie stabilnych wodnych dyspersji nanokryształów stopowych $Ag_{1,0}In_{1,3}Zn_{0,5}S_{3,3}(S_{2,9})$ (In-1/MUA)i Ag1.0In2.7Zn30.0S90.0(S34.5) (In-4/MUA), dla których wartości potencjału zeta wynosiły zachowaniu -49 mV i -47 mV, co ważne odpowiednio przy właściwości fotoluminescencyjnych. Na rysunku 122 przedstawiono porównanie widm absorpcyjnych, wzbudzenia i emisyjnych zarejestrowanych dla dyspersji nanokryształów stopowych przed wymianą In-1 i In-4 oraz dyspersji wodnych zarejestrowanych po wymianie ligandów pierwotnych na MUA: In-1/MUA i In-4/MUA.



Rysunek 122. Zestawienie widm absorpcyjnych, wzbudzenia i emisyjnych zarejestrowanych dla dyspersji w toluenie (linia ciągła) i dyspersji w wodzie (linia przerywana) próbek nanokryształów $Ag_{1,0}In_{1,5}Zn_{0,3}S_{3,3}(S_{3,0})$ (In-1) i $Ag_{1,0}In_{1,3}Zn_{0,5}S_{3,3}(S_{2,9})$ (In-1/MUA) (a) oraz $Ag_{1,0}In_{10,3}Zn_{12,4}S_{11,8}(S_{28,3})$ (In-4) i $Ag_{1,0}In_{2,7}Zn_{30,0}S_{90,0}(S_{34,5})$ (In-4/MUA) (b).

Na podstawie zarejestrowanych widm absorpcyjnych, wykorzystując zależność $(Ahv)^2$ od hv (**Rysunek 123**), oszacowano optyczną przerwę energetyczną $E_{g(opt)}$ dla analizowanych próbek. Porównując próbki nanokryształów **Ag1,0In1,5Zn0,3S3,3(S3,0)** (**In-1**) i **Ag1,0In1,3Zn0,5S3,3(S2,9)** (**In-1/MUA**), wartość $E_{g(opt)}$ nie uległa zmianie, wynosiła odpowiednio ~2,0 eV i ~ 1,9 eV. Obie próbki charakteryzowały się intensywną fotoluminescencją przy wartościach wydajności fotoluminescencji wynoszących: 40% dla In-1 i 20% dla In-1/MUA. Dla dyspersji nanokryształów In-1/MUA w wodzie, maksimum piku emisji występuje przy 795 nm i jest wyraźnie batochromowo przesunięte w porównaniu do widma zarejestrowanego dla dyspersji nanokryształów w toluenie przed wymianą In-1 (731 nm). Natomiast radykalna zmiana występuje na widmie wzbudzenia zarejestrowanym dla In-1/MUA, zamiast szerokiego pasma obserwujemy pik z wyraźnym maksimum przy ~570 nm. Dla drugiej pary próbek Ag1,0In10,3Zn12,4S11,8(S28,3) (In-4) i Ag1,0In2,7Zn30,0S90,0(S34,5) (In-4/MUA) proces wymiany spowodował zwiększenie przerwy energetycznej odpowiednio z 3,2 eV do 3,4 eV, co wynika ze zmiany składu nanokryształów, przede wszystkim zwiększenia zawartości cynku. Obie próbki charakteryzowały się zieloną fotoluminescencją, przy wartościach wydajności kwantowej fotoluminescencji 20% dla In-4 i ~15% dla In-4-MUA. Dla tej pary próbek praktycznie nie obserwujemy zmian widm wzbudzenia i emisji.



Rysunek 123. Zestawienie widm absorpcyjnych i uzyskanych na ich podstawie zależności $(Ahv)^2$ od hv(gdzie: A – absorbancja, h – stała Planka, v – częstość) dla próbek w postaci dyspersji nanokryształów Ag_{1,0}In_{1,3}Zn_{0,5}S_{3,3}(S_{2,9}) (In-1/MUA) (a) i Ag_{1,0}In_{2,7}Zn_{30,0}S_{90,0}(S_{34,5}) (In-4/MUA) (b) w wodzie.

Podobnie jak w przypadku wcześniej przeprowadzonych badań, dla dyspersji próbek nanokryształów **In-1/MUA** i **In-4/MUA** w wodzie zarejestrowano krzywe zaniku fluorescencji. Dla próbki **In-1/MUA** zarejestrowana krzywa miała typowo dwuwykładniczy przebieg, natomiast dla próbki **In-4/MUA** trójwykładniczy zgodnie z równaniami (25) i (26),

rozdział 12. Wartości odpowiednich parametrów określonych na ich podstawie zostały zebrane w **tabeli 20**, natomiast na **rysunku 124** przedstawiono porównanie krzywych zaniku dla próbek nanokryształów przed i po wymianie ligandów na MUA.

Tabela 20. Charakterystyka (skład, optyczna przerwa energetyczna – $E_{g(opt)}$, maksimum piku emisji – λ_{em} , wydajność kwantowa fotoluminescencji – Q.Y., wartości parametrów A_i i τ_i równań opisujących krzywe zaniku fluorescencji, parametr dopasowania krzywych – χ^2 , średni czas zaniku fluorescencji – τ_{av}) dyspersji nanokryształów **In-1** i **In-4** w toluenie i dyspersji nanokryształów **In-1/MUA** i **In-4/MUA** w wodzie.

Próbka	Skład Ag/In/Zn/S(S)	E _{g(opt)} (eV)	λ _{em} (nm)	Q.Y. (%)	τ ₁ (ns)	A1 (%)	τ ₂ (ns)	A2 (%)	7 3 (ns)	A3 (%)	X ²	τ _{av} (μs)
In-1	1,0/1,5/0,3/3,3(3,0)	2,0	731	40,0	139	16,5	591	50,7	1921	32,8	1,07	1,50
In-1/MUA	1,0/1,3/0,5/3,3(2,9)	1,9	795	20,0	1133	51,7	4072	48,3	-	-	1,10	3,40
In-4	1,0/10,3/12,4/11,8(28,3)	3,2	528	20,0	251	63,6	1039	36,4	-	-	1,06	0,80
In-4/MUA	1,0/2,7/30,0/90,0(34,5)	3,4	545	14,6	222	32,4	773	49,7	2814	17,9	1,10	1,80



Rysunek 124. Porównanie krzywych zaniku fluorescencji i odpowiednich krzywych obrazujących ich dopasowanie dla par próbek przed i po wymianie ligandów pierwotnych na MUA: $Ag_{1,0}In_{1,5}Zn_{0,3}S_{3,3}(S_{3,0})$ (In-1) i $Ag_{1,0}In_{1,3}Zn_{0,5}S_{3,3}(S_{2,9})$ (In-1/MUA) (a) oraz $Ag_{1,0}In_{10,3}Zn_{12,4}S_{11,8}(S_{28,3})$ (In-4) i $Ag_{1,0}In_{2,7}Zn_{30,0}S_{90,0}(S_{34,5})$ (In-4/MUA) (b).

Porównując próbki charakteryzujące się czerwoną fotoluminescencją, krzywa zaniku fluorescencji z przebiegu trójwykładniczego dla **In-1** przechodzi w krzywą dwuwykładniczą dla **In-1/MUA**, przy wyraźnym wzroście średniego czasu życia z $\tau_{av} \sim 1.5 \mu s$ do $\tau_{av} \sim 3.4 \mu s$. Podobne radykalne zmiany obserwujemy dla pary próbek charakteryzujących się zieloną fotoluminescencją. Dla **In-4** krzywa zaniku fluorescencji ma przebieg typowo dwuwykładniczy, natomiast po wymianie ligandów, dla **In-4/MUA** krzywa zaniku

charakteryzuje się przebiegiem trójwykładniczym. Również dla tej pary próbek, w wyniku wymiany ligandów pierwotnych i otrzymaniu stabilnych dyspersji nanokryształów **In-4/MUA** w wodzie, nastąpił wyraźny, dwukrotny wzrost średniego czasu życia.

Dla próbek hydrofilowych nanokryształów stopowych $Ag_{1,0}In_{1,3}Zn_{0,5}S_{3,3}(S_{2,9})$ (In-1/MUA) i $Ag_{1,0}In_{2,7}Zn_{30,0}S_{90,0}(S_{34,5})$ (In-4/MUA) zostały przeprowadzone badania powierzchni przy wykorzystaniu spektroskopii XPS i NMR. Porównując zakresy charakterystyczne dla Ag3d, In3d i Zn2p (**Rysunek 125**) wszystkich analizowanych próbek, praktycznie nie występują różnice w energii wiązań. Dla Ag3d_{5/2}, In3d_{5/2} i Zn2p_{3/2} wartości energii wiązań wynosiły odpowiednio ~367,2 eV, ~444,6 eV i ~1021 eV, co jest zgodne z danymi literaturowymi dotyczącymi wymiany ligandów w nanokryształach stopowych Ag-In-Zn-S.[432,439,440]



Rysunek 125. Widma HR XPS zakresów Ag3d (a), In3d (b) i Zn2p (c) zarejestrowane dla próbek nanokryształów przed wymianą: $Ag_{1,0}In_{1,5}Zn_{0,3}S_{3,3}(S_{3,0})$ (In-1) i $Ag_{1,0}In_{1,0,3}Zn_{12,4}S_{11,8}(S_{28,3})$ (In-4) oraz po wymianie ligandów pierwotnych na MUA: $Ag_{1,0}In_{1,3}Zn_{0,5}S_{3,3}(S_{2,9})$ (In-1/MUA) i $Ag_{1,0}In_{2,7}Zn_{30,0}S_{90,0}(S_{34,5})$ (In-4/MUA).

Różnice obserwujemy natomiast na widmach HR XPS w zakresie S2p (**Rysunek 126a**). Dla próbek nanokryształów po wymianie ligandów: **In-1/MUA** i **In-4/MUA**, dekonwolucja sygnałów wykazała obecność dubletów przy energii wiązania ~161 eV (S2p_{3/2}) i ~163 eV (S2p_{3/2}), które odpowiadają siarce strukturalnej (S²⁻) **[432,440]** i siarce tworzącej wiązanie



Rysunek 126. Widma HR XPS zakresów S2p (a), O1s (b) i C1s (c) zarejestrowanych dla próbek nanokryształów przed wymianą $Ag_{1,0}In_{1,5}Zn_{0,3}S_{3,3}(S_{3,0})$ (In-1) i $Ag_{1,0}In_{10,3}Zn_{12,4}S_{11,8}(S_{28,3})$ (In-4) oraz po wymianie ligandów pierwotnych na MUA: $Ag_{1,0}In_{1,3}Zn_{0,5}S_{3,3}(S_{2,9})$ (In-1/MUA) i $Ag_{1,0}In_{2,7}Zn_{30,0}S_{90,0}(S_{34,5})$ (In-4/MUA).

C-S, typowej dla alifatycznych tioli.**[432,346,440]** Dla próbek przed wymianą, w przypadku próbki **In-1**, oprócz sygnałów odpowiadających S²⁻ i C-S, występuje sygnał przy 166,9 eV (S2p_{3/2}), świadczący o obecności siarki na wyższych stopniach utlenienia SOx,**[444]** który zanika po wprowadzeniu MUA. Natomiast dla próbki **In-4** występuje tylko jeden sygnał, świadczący o występowaniu siarki strukturalnej typowej dla nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S. Powyższe wyniki potwierdza również analiza widma HR XPS w zakresie C1s (**Rysunek 126c**). Dla obu próbek po wymianie: **In-1/MUA** i **In-4/MUA** oprócz sygnału przy 284,6 eV, typowego dla alifatycznych atomów węgla, występują sygnały odpowiednio przy 285,4 eV i 285,2 eV, które odpowiadają wiązaniu C-S, charakterystycznemu dla tioli.**[448]** Ponadto na widmach obecne są sygnały w zakresach 286,2-286,6 eV i 288,0-288,4 eV, które można przypisać odpowiednio wiązaniom C-O i C=O, co potwierdza obecność grup

karboksylowych.[445] Istotne zmiany widoczne są również na widmach HR XPS w zakresie O1s (**Rysunek 126b**). Dla wszystkich próbek przed i po wymianie ligandów pierwotnych występuje sygnał przy ~532 eV, który odpowiada grupie karbonylowej.[445] Dodatkowo dla próbek przed wymianą ligandów: In-1 i In-4, obecny jest sygnał o relatywnie małej intensywności przy ~530 eV, który odpowiada fazie In₂O₃.[445] Natomiast po wymianie ligandów dla próbek In-1/MUA i In-4/MUA sygnał ten zanika natomiast pojawia się sygnał przy 535,5 eV, świadczący o obecności cząsteczek wody związanych koordynacyjnie z powierzchnią nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S.[93,449]

Wymianę ligandów pierwotnych na cząsteczki kwasu 11-merkaptoundekanowego potwierdzają również widma NMR zarejestrowane dla dyspersji próbek nanokryształów Ag1,0In1,3Zn0,5S3,3(S2,9) (In-1/MUA) i Ag1,0In2,7Zn30,0S90,0(S34,5) (In-4/MUA) w wodzie (Rysunek 127).



Rysunek 127. Widma ¹H-¹H COSY NMR zarejestrowane (w D₂O) dla dyspersji nanokryształów **In-1/MUA (a) i In-4/MUA (b)** oraz zestawienie obszarów alifatycznych widm ¹H NMR zarejestrowanych (w D₂O) dla wolnego ligandu – MUA i dyspersji nanokryształów **In-1/MUA i In-4/MUA (c)**.

W obszarze alifatycznym widm ¹H NMR, dla próbek In-1/MUA i In-4/MUA, następuje praktycznie zanik sygnałów odpowiadających protonom grup metylenowych znajdujących się w sasiedztwie grupy -SH. Szczątkowe sygnały tych grup występują przy ~3,0 ppm (In-1/MUA) i przy ~2,7 ppm (In-4/MUA), które są wyraźnie przesunięte w porównaniu do sygnału 2,5 ppm, który odpowiada grupie metylenowej (-CH2SH) wolnego ligandu. Identyfikacja tych sygnałów została potwierdzona na podstawie zarejestrowanych widm ¹H-¹H COSY NMR. Przeprowadzona analiza widm XPS i NMR pozwala jednoznacznie potwierdzić wymianę ligandów pierwotnych na MUA i przeniesie nanokryształów stopowych do wody. Ponadto $^{1}\mathrm{H}$ NMR przeprowadzona analiza widm dowodzi, że cząsteczki kwasu 11-merkaptoundekanowego łączą się z powierzchnią nanostruktury poprzez grupę tiolową.

14. Wykorzystanie hydrofobowych i hydrofilowych nanokryształów stopowych AgInS₂-ZnS w fotokatalizie

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano koloidalne nanokryształy stopowe Ag-In-Zn-S charakteryzujące się czerwoną i zieloną fotoluminescencją, stabilizowane hydrofobowymi i hydrofilowymi ligandami. Dla otrzymanych próbek nanokryształów In-1 i In-1/MUA odnotowano wysokie wartości średnich czasów życia, wynoszące odpowiednio $\tau_{av} \sim 1.5 \ \mu s$ i $\sim 3.4 \ \mu s$, z tego powodu podjęto próby wykorzystania tych nanomateriałów w fotokatalizie. Podstawowym wymaganiem stawianym przy projektowaniu fotokatalizatorów to przede wszystkim zdolność do absorpcji światła w obszarze widzialnym widma, prowadząca do stabilnych stanów wzbudzonych o relatywnie długim czasie życia. [450,451] Uzyskane duże wartości średnich czasów życia, $\tau_{av} > 1,0$ µs, można więc przyjąć za spełnienie jednego z najważniejszych wymagań stawianych fotokatalizatorom. Dla porównania, modelowy fotokatalizator Ru(bpy)₃²⁺ charakteryzuje się porównywalnym czasem życia $\tau = 1.1 \text{ } \mu \text{s}$. [452] który jest wystarczajaco długi aby umożliwić udział w reakcjach dwuczasteczkowych, związanych z przeniesieniem elektronu.[453] Pomimo zwiększonego zainteresowania w ostatnich latach zastosowaniem koloidalnych nanokryształów w fotokatalizie, prace prowadzone w tym zakresie można ocenić jako cały czas ograniczone, skupiające się przede wszystkim na wykazaniu właściwości fotokatalitycznych dla szerokiej grupy reakcji.[294,454]

Do jednego z najbardziej interesujących przykładów wykorzystania tego typu układów fotokatalitycznych należy zaliczyć reakcje uwodornienia, w których gazowy wodór można zastąpić, stosując proste związki takie jak tiole, alkohole lub wodę, które pełnią funkcję donora wodoru i elektronów.[455,456] Takie podejście z powodzeniem stosuje się w reakcji redukcji związków karbonylowych, takich jak aldehydy i ketony. Za modelowy związek w tym zakresie można przyjąć furfural, który otrzymywany z przeróbki biomasy intensywnie badany jest w kierunku otrzymywania biopaliw [457-462] oraz jako półprodukt - platforma do otrzymywania szeregu związków wykorzystywanych w syntezie organicznej [463,464] i chemii polimerów.[465]

Pierwsze próby wykorzystania koloidalnych nanokryształów o budowie core/shell CdSe/CdS w reakcji uwodornienia imin do amin[466] wyraźnie wykazały duży potencjał fotokatalityczny tego typu półprzewodnikowych nanomateriałów, porównywalny z wcześniej stosowanymi kompleksami irydu.[467,468] Ponadto ten sam układ katalityczny z powodzeniem wykorzystano do fotokatalitycznego uwodornienia aldehydów i ketonów, otrzymując selektywnie alkohole lub diole.[469]

Bazując na tych pracach został opracowany układ reakcyjny złożony z zasady – octanu cezu i tiolu – *p*-toluenotiolu, pozwalający na prowadzenie fotokatalitycznej reakcji redukcji. W zaprojektowanym układzie tiol jest donorem elektronów i wodoru do reakcji redukcji, natomiast zasada pełni funkcję aktywatora reakcji poprzez deprotonowanie tiolu do anionu, co sprzyja reakcji utleniania reduktora. Wybrany układ został przetestowany dla próbek nanokryształów stopowych stabilizowanych hydrofobowymi i hydrofilowymi ligandami, charakteryzującymi się czerwoną (In-1 i In-1/MUA) i zieloną (In-4 i In-4/MUA) fotoluminescencją. Rekcje zostały przeprowadzone wobec C₆D₆ i D₂O dla furfuralu, który bardzo dobrze rozpuszcza się w niepolarnych rozpuszczalnikach i w wodzie. Zastosowanie deuterowanych rozpuszczalników pozwoliło na rejestracje widm NMR dla mieszanin reakcyjnych, co pozwoliło na identyfikacje wszystkich produktów reakcji. Niezależnie od zastosowanego rozpuszczalnika, wszystkie reakcje prowadzono dla układu furfural/octan cezu/p-toluenotiol o stosunku molowym 1,0:0,5:5,0, przy dodatku nanokryształów wynoszącym ~10 mg na 5 ml rozpuszczalnika. Testy fotokatalityczne prowadzono w temperaturze pokojowej w czasie ~6 godzin, wobec światła zielonego ($\lambda = 528$ nm), stosując lampę LED o mocy 10 W. Na rysunku 128 przedstawiono zestawienie widm ¹H NMR zarejestrowanych w C₆D₆ i D₂O dla mieszanin reakcyjnych, w których nanokryształy stopowe Ag-In-Zn-S wykorzystano jako fotokatalizatory reakcji redukcji furfuralu.

Zarejestrowane widma ¹H NMR, dla mieszanin reakcyjnych przy zastosowaniu obu rozpuszczalników, pozwalają dokonać wstępnej analizy postępu reakcji, na podstawie całkowania sygnałów charakterystycznych dla furfuralu i produktu redukcji, czyli alkoholu furfurylowego. Na widmie ¹H NMR zarejestrowanym w C₆D₆ dla wzorca, wyjściowego furfuralu, przy 9,32 ppm obecny jest singlet odpowiadający protonowi grupy aldehydowej, natomiast w przypadku mieszanin reakcyjnych występuje dodatkowo przy 4,33 ppm singlet grupy metylenowej znajdującej się w bezpośrednim sąsiedztwie grupy hydroksylowej, co świadczy o zajściu reakcji redukcji i otrzymaniu alkoholu furfurylowego. Zastosowane koloidalne nanokryształy charakteryzowały się zróżnicowaną aktywnością fotokatalityczną. W przypadku hydrofobowych nanokryształów, dla próbki **In-1**, charakteryzującej się czerwoną fotoluminescencją, uzyskano praktycznie ilościową konwersję aldehydu. Dla próbki **In-4**, charakteryzującej się zieloną fotoluminescencją, konwersja wynosiła zaledwie $\alpha = 10\%$. W przypadku wodnych dyspersji, dla próbki **In-1/MUA** $\alpha = 27\%$, natomiast dla **In-4/MUA** nie zaobserwowano produktów reakcji. Przedstawione wyniki badań stanowią dowód na aktywność fotokatalityczną otrzymanych próbek nanokryształów stopowych stabilizowanych hydrofobowymi i hydrofilowymi ligandami. Warto zauważyć, że przeprowadzone badania wskazują na zróżnicowanie aktywności w zależności od właściwości optycznych w tym koloru fotoluminescencji zastosowanych nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S.



Rysunek 128. Widma ¹H NMR zarejestrowane: w C_6D_6 dla furfuralu (**a**) i mieszanin reakcyjnych przy wykorzystaniu hydrofobowych nanokryształów stopowych **In-1** (**b**) i **In-4** (**c**) oraz w D_2O dla furfuralu (**d**) i mieszanin reakcyjnych przy wykorzystaniu hydrofilowych nanokryształów stopowych **In-1/MUA** (**e**) i **In-4/MUA** (**f**) jako fotokatalizatorów.

15. Podsumowanie i wnioski

Przedstawiona praca doktorska stanowi przykład badań poświęconych poszukiwaniom luminescencyjnych nanomateriałów alternatywnych dla koloidalnych nanokryształów, bazujących na nieorganicznych półprzewodnikach, takich jak popularny CdSe. Obecność toksycznego kadmu stanowi istotne ograniczenie dla tego typu koloidalnych nanomateriałów, natomiast zaproponowana już w latach 90. XX wieku strategia polegająca na otrzymywaniu nanokryształów o złożonej budowie, rdzeń/otoczka lub stopowej, stanowiącej połączenie dwóch lub większej liczby nieorganicznych półprzewodników, stanowi cały czas najlepszy kierunek badań prowadzący do projektowania koloidalnych luminoforów. Koloidalne nanokryształy o budowie rdzeń/otoczka, takie jak CdSe/ZnSe lub stopowej, takie jak Cd_{1-x}Zn_xSe, można uznać dzisiaj jako wzorcowe, pozwalające na kontrolę koloru fotoluminescencji w szerokim zakresie widma, przy jednoczesnym uzyskiwaniu wysokich wartości wydajności kwantowych fotoluminescencji. Jak pokazują liczne przykłady prac opublikowanych w ostatnich latach, za najlepsze alternatywne luminofory uważa się nanokryształy o budowie rdzeń/otoczka oraz stopowej bazujące na nieorganicznych półprzewodnikach zawierających ind. Do najczęściej badanych układów tego typu należy zaliczyć nanokryształy o budowie rdzeń/otoczka, takie jak InP/ZnS oraz połączenia trójskładnikowych półprzewodników, takich jak: CuInS₂ i AgInS₂, najczęściej pokryte ZnS pozwalającym zwiększyć wydajność kwantową fotoluminescencji, natomiast w przypadku układów stopowych dodatkowo umożliwiającym kontrolę koloru luminescencji.

W ramach pracy doktorskiej szczególną uwagę skupiono na koloidalnych nanokryształach stopowych będących połączeniem AgInS2 i ZnS, dla których możliwe jest różnicowanie składu w szerokim zakresie. Klasyczne układy stopowe, w tym przypadku (AgInS₂)_x(ZnS)_{1-x}, opierają się na różnicowaniu składu poprzez zmianę stosunku molowego półprzewodników AgInS₂/ZnS, przy stosunku molowym Ag:In = 1. Dla typowych niestechiometrycznych nanokryształów Ag-In-Zn-S możliwe jest różnicowanie stosunku molowego wszystkich pierwiastków wchodzących w skład stopu. Tylko takie podejście pozwala na pełną kontrolę właściwości fotoluminescencyjnych, opierając się na wykorzystaniu donorowo-akceptorowego mechanizmu promienistej rekombinacji. Klasyczne, stechiometryczne układy stopowe (AgInS₂)_x(ZnS)_{1-x} najczęściej otrzymuje się poprzez rozkład $(AgIn)_{x}Zn_{2(1-x)}(S_{2}CN(C_{2}H_{5})_{2})_{4},$ natomiast jednego prekursora: W przypadku niestechiometrycznych nanokryształów konieczne jest wykorzystanie mieszaniny prekursorów.

244

Kompleksowe badania dotyczące koloidalnych nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S prowadzono w dwóch obszarach. Pierwszy obszar badań dotyczył bezpośrednio syntezy koloidalnych niestechiometrycznych nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S. Natomiast drugi obszar dotyczył modyfikacji powierzchni nanokryształów Ag-In-Zn-S, poprzez wymianę hydrofobowych ligandów pierwotnych na: 1) elektroaktywne ligandy hydrofobowe oraz 2) ligandy hydrofilowe, w celu uzyskania stabilnych wodnych dyspersji.

W syntezie koloidalnych nanokryształów trójskładnikowych (Ag-In-S) i czteroskładnikowych układów, takich jak układ stopowy Ag-In-Zn-S, konieczne jest dobranie właściwej mieszaniny prekursorów metali tak, aby zapewnić właściwą ich reaktywność w warunkach prowadzenia reakcji. Wysoka reaktywność jednego z prekursorów prowadzi do zarodkowania fazy nanokryształów dwuskładnikowych, takich jak: Ag₂S lub In₂S₃ dla AgInS₂ lub do zarodkowania szeregu różnych faz (Ag₂S, In₂S₃, ZnS, AgInS₂, Zn-In₂S₄, ...) dla układu stopowego Ag-In-Zn-S. W tych rozważaniach istotnym czynnikiem jest stężenie zastosowanych prekursorów. Szczególnie w przypadku otrzymywania niestechiometrycznych nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S, należy spodziewać się istotnych zmian mechanizmu zarodkowania przy skrajnie różnym stężeniu jednego z prekursorów.

W ramach prowadzonych badań porównano reaktywność prekursora srebra (AgNO₃) i indu (InCl₃) w warunkach reakcji otrzymywania nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S, °C. temperaturze 150/180 wobec silnie reaktywnego prekursora w siarki $(C_{18}H_{35}NH_3^+)(C_{18}H_{35}NH-S_8^-)$ powstałego w wyniku roztworzenia siarki w oleiloaminie. W tych warunkach AgNO₃ charakteryzuje się wyraźnie większą reaktywnością, co ważne, wobec InCl₃ i stearynianu cynku, prowadzącą do powstania nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S. Wprowadzenie AgNO₃ do mieszaniny reakcyjnej, po prekursorze siarki, prowadzi do alternatywnego mechanizmu polegającego na zarodkowaniu fazy In₂S₃, co prowadzi do powstania złożonych nanostruktur o budowie In₂S₃/AgInS₂ i In₂S₃/AgInS₂-ZnS, które można zaliczyć do układów rdzeń/otoczka. Dla otrzymanych próbek nanokryształów, na widmach emisyjnych zaobserwowano dwa piki odpowiedzialne za emisję pochodzącą od rdzenia In₂S₃ i od otoczki AgInS₂ (AgInS₂-ZnS). Otrzymane złożone nanostruktury charakteryzowały się niską wydajnością kwantową fotoluminescencji nieprzekraczającą 4%, relatywnie w odróżnieniu do otrzymanych nanokryształów stopowych, dla których wydajność kwantowa mieściła się w przedziale 48-67%.

Oprócz porównania reaktywności AgNO₃ i InCl₃ w wysokiej temperaturze, przeprowadzono pionierskie badania w zakresie porównania reaktywności tych prekursorów w temperaturze pokojowej. Maksymalnie upraszczając układ reakcyjny poprzez wykorzystanie

myjki ultradźwiękowej do otrzymywania koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników. Takie podejście pozwoliło na otrzymanie koloidalnych nanokryształów Ag₂S i AgInS₂ w temperaturze pokojowej, wykorzystując proste rozpuszczalniki, takie jak heksan i toluen. Koloidalne nanokryształy Ag₂S zostały otrzymane w wyniku reakcji AgNO₃ i S/OLA, natomiast w przypadku AgInS₂ oprócz mieszaniny AgNO₃ i InCl₃ konieczne było wprowadzenie dodatkowego ligandu, 1-dodekanotiolu (DDT). Otrzymane koloidalne nanokryształy AgInS₂ charakteryzowały się czerwoną fotoluminescencją (628 nm), przy wydajności kwantowej fotoluminescencji na poziomie 15%, relatywnie wysokiej wartości w porównaniu do danych literaturowych dotyczących typowych stechiometrycznych nanokryształów tego trójskładnikowego półprzewodnika.

Zaproponowana metoda otrzymywania pozwoliła na przeprowadzenie reakcji w probówce NMR i rejestracje widm w trakcie syntezy koloidalnych nanokryształów. Na zarejestrowanych widmach ¹H NMR zaobserwowano wyraźne zmiany przesunięć chemicznych sygnałów charakterystycznych dla ligandów w trakcie otrzymywania nanokryształów Ag₂S i AgInS₂, co pozwoliło na identyfikację kolejnych etapów związanych z rozpuszczaniem prekursorów, zarodkowaniem i wzrostem nanostruktury oraz etapem stabilizacji polegającym na trwałym związaniu ligandu z powierzchnią nanokryształów. Na podstawie przeprowadzonych badań określono rolę zastosowanych ligandów: OLA i DDT w tworzeniu nanokryształów trójskładnikowego półprzewodnika. W mieszaninie Ag⁺ i In³⁺, czyli odpowiednio miękkiego i twardego kwasu, zastosowanie twardej zasady OLA prowadzi do utworzenia kompleksu In³⁺-OLA i wyraźnego zróżnicowania reaktywności kationów prowadzącego do zarodkowania Ag₂S. Wprowadzenie dodatkowo do mieszaniny DDT, czyli miękkiej zasady, prowadzi do otrzymania kompleksów Ag⁺-DDT i In³⁺-OLA, co prowadzi do zrównoważenia reaktywności prekursorów i zarodkowania nanokryształów AgInS₂.

Przeprowadzono również badania mechanizmu tworzenia niestechiometrycznych nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S, reakcji prowadzonej w 1-oktadekenie (ODE) jako rozpuszczalniku, w wysokiej temperaturze 150/180 °C, wobec silnie reaktywnego prekursora siarki $(C_{18}H_{35}NH_3^+)(C_{18}H_{35}NH-S_8^-)$, powstałego w wyniku roztworzenia siarki w oleiloaminie. Celem tych badań było określenie przemian ligandów zachodzących w trakcie otrzymywania stopowej nanostruktury. W omawianym przypadku, tak jak w syntezach koloidalnych nanokryształów wielu nieorganicznych półprzewodników, bardzo często stosuje się obok siebie takie odczynniki jak: 1-oktadeken (ODE), oleiloamina (OLA), kwas oleinowy (OA), które wywodzą się z takiego samego węglowodoru oktadekanu (C18H38), co znacząco utrudnia badania mechanizmu reakcji tworzenia nanokryształów. Prowadząc reakcje w 1,2-dichlorobenzenie oraz wykorzystując prekursor siarki w postaci siarki roztworzonej w n-oktyloaminie, przeprowadzono analizę przemian ligandów zachodzących w mieszaninie reakcyjnej. Wprowadzony do mieszaniny prekursorów metali: AgNO3, InCl3, stearynianu cynku i DDT w ODE jako rozpuszczalniku, silnie reaktywny prekursor siarki (C18H35NH3⁺)(C18H35NH-S8⁻), ulega przemianom do dwóch skrajnie różnych ligandów. Pośrednim etapem tych przemian jest uwodornienie OLA do 1-aminooktadekanu, połączone z utlenieniem DDT do odpowiedniego disiarczku. Zachodząca reakcja korzystna jest przede wszystkim ze względów termodynamicznych, otrzymana w wyniku reakcji długołańcuchowa alifatyczna amina znacznie lepiej stabilizuje powierzchnię w odróżnieniu do zgiętej i sztywnej cząsteczki OLA, czyli (Z)-1-amino-9-oktadekenu. Tak otrzymany ligand, po pierwsze, łączy się z powierzchnią nanokryształów, poprzez utworzenie wiązania kowalencyjnego "crystalbound" C₁₈H₃₇-NH-S-nanokryształ-, co w wyniku roztwarzania prowadzi do terminalnego alkenu, czyli ODE. Po drugie, następuje typowo koordynacyjne związanie powstałego ligandu, "surface-bound" C₁₈H₃₇-NH₂ z jonami indu znajdującymi się na powierzchni nanokryształu. Natomiast aniony, reszty kwasu stearynowego wiążące się na powierzchni z kationami cynku, to trzeci ligand stabilizujący nanostrukturę stopową. Identyfikacja utworzenia wiązania "crystal-bound" C18H37-NH-S-nanokryształ-, prowadzącego do powstania ODE, stanowi istotny wkład w badania prowadzące do określenia ligandów pierwotnych dla szerokiej grupy koloidalnych nanomateriałów. W literaturze można znaleźć wiele przykładów prac poświęconych analizie ligandów pierwotnych. W większości tych przypadków obecność ODE interpretowano jako zanieczyszczenie, pozostałość dotychczas ро zastosowanym w mieszaninie rozpuszczalniku. Jednak w przypadku, gdy w mieszaninie reakcyjnej występuje również OLA, możliwe jest powstanie ODE w wyniku szeregu przemian zachodzących w nanostruktury, udowodniono reakcji tworzenia co prowadząc reakcję wobec 1,2-dichlorobenzenu. Ponadto w ramach przeprowadzonych badań wykazano, że zachodzące w mieszaninie reakcyjnej przemiany ligandów istotnie wpływają na konwersję zastosowanych prekursorów, co prowadzi do nanostruktur charakteryzujących się wysoką wydajnością kwantową fotoluminescencji. Długołańcuchowe aminy, takie jak: 1-aminooktadekan i *n*-oktyloamina, znacznie lepiej koordynują jony indu, w odróżnieniu do sztywnych cząsteczek OLA, co prowadzi do wzbogacenia powierzchni w jony indu i zwiększenia wydajności kwantowej fotoluminescencji. Warto zaznaczyć, że uzyskane wyniki badań mechanizmu dla wysokotemperaturowej metody otrzymywania sa zgodne wynikami badań Z przeprowadzonymi dla metody otrzymywania prowadzonej w temperaturze pokojowej.

247

Istotnym uzupełnieniem badań w zakresie ustalenia mechanizmu promienistej rekombinacji dla nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S były badania w zakresie wymiany ligandów pierwotnych na hydrofobowe ligandy elektroaktywne. Okazuje się, że otrzymane nanokryształy stopowe Ag-In-Zn-S, stabilizowane przez takie ligandy pierwotne jak 1-aminoktadekan i aniony kwasu stearynowego, bardzo łatwo można modyfikować powierzchniowo poprzez zastosowanie ligandów zawierających grupę tiolową. Tego typu modyfikacje można prowadzić w wyniku jednoetapowego procesu wymiany, w wyniku intensywnego mieszania dyspersji, stosując nadmiar zastosowanego ligandu. Zastosowanie elektroaktywnego ligandu pozwala na istotną modyfikacje właściwości fotoluminescencji. Przyłączenie ligandu, 7-(oktylooksy)fenazyno-2-tiolu do powierzchni nanostruktury w wyniku przeprowadzonego procesu wymiany ligandów pierwotnych, spowodowało praktycznie całkowite wygaszenie czerwonej fotoluminescencji nanokryształów stopowych. Uzyskane wyniki świadczące o silnym oddziaływaniu ligand-nanokryształ, zostały zweryfikowane poprzez zaprojektowanie odpowiedniej struktury elektroaktywnego ligandu. W tym celu został zaprojektowany małocząsteczkowy organiczny półprzewodnik, 2,8-bis(tien-2-yl)-5-heksylotieno[3,4-c]pirolo-4,6-dion, o budowie donor-akceptor-donor (D-A-D), złożony z tieno[3,4c]pirolo-4,6-dionu (TPD) jako jednostki akceptorowej i dwóch pierścieni tiofenowych rozpatrywanych jako jednostki donorowe. Otrzymany związek został zmodyfikowany poprzez wprowadzenie grupy tiolowej, przyłączonej do pierścienia tiofenowego (D-A-D-SH), co zapewniało pełne sprzężenie pomiędzy organicznym ligandem a nieorganicznym rdzeniem nanostruktury. W ramach prowadzonych badań przeprowadzono kompleksowe badania w zakresie zmian właściwości optycznych, po pierwsze, na etapie modyfikacji zaprojektowanego ligandu, czyli przejścia od klasycznego małocząsteczkowego półprzewodnika D-A-D do typowego organicznego elektroaktywnego ligandu D-A-D-SH a po drugie, na etapie przyłączenia ligandu D-A-D-SH do powierzchni koloidalnych nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S. Dla małocząsteczkowego organicznego półprzewodnika D-A-D zaobserwowano wyraźną niebieską fotoluminescencję (472 nm), natomiast po wprowadzeniu grupy tiolowej (D-A-D-SH) zaobserwowano zmianę koloru fotoluminescencji na zieloną (525 nm) przy wyraźnym zmniejszeniu wydajności kwantowej fotoluminescencji. Ponadto zaobserwowano wyraźne zmniejszenie rozpuszczalności ligandu (D-A-D-SH) W niepolarnych rozpuszczalnikach. W wyniku przyłączenia ligandu do powierzchni nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S, zaobserwowano wygaszenie czerwonej (720 nm) fotoluminescencji pochodzącej od nanokryształów, natomiast zaobserwowano wyraźna zieloną fotoluminescencję (508 nm), pochodzącą od ligandu, przy wyraźnym wzroście wydajności w porównaniu do wyjściowego ligandu. Co ciekawe przyłączenie ligandu do powierzchni nanokryształów, zapewniło stabilność otrzymanego układu hybrydowego. Otrzymany układ hybrydowy charakteryzował się lepszą rozpuszczalnością w niepolarnych rozpuszczalnikach w porównaniu do wyjściowego ligandu. Na podstawie przeprowadzonych badań elektrochemicznych dla otrzymanego układu hybrydowego, oszacowano energię poziomów HOMO i LUMO, które znajdują się odpowiednio powyżej i poniżej odpowiednich poziomów HOMO i LUMO wyjściowych nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S, ale relatywnie wyżej niż odpowiednie stany donorowe i akceptorowe. Taki układ powoduje pułapkowanie nośników ładunku przez ligand. Transfer nośników ładunku powoduje wygaszenie czerwonej fotoluminescencji (720 nm) nanokryształów i pojawienie się zielonej fotoluminescencji (508 nm) pochodzącej od ligandu. Powyższe wnioski stanowią potwierdzenie mechanizmu donorowo-akceptorowego oraz wyraźnego wpływu efektów powierzchniowych na kolor i wydajność kwantową tego typu nanostruktur.

W wyniku prac w zakresie optymalizacji metod otrzymywania koloidalnych niestechiometrycznych nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S poprzez wyraźne różnicowanie składu otrzymano dwie modelowe próbki nanokryształów charakteryzujące się czerwoną (720 nm) (Red-R) i zieloną (543 nm) (Green-G) fotoluminescencją, przy wydajnościach kwantowych wynoszących odpowiednio 67% i 48%. Dla otrzymanych próbek nanokryształów, obecność takich ligandów pierwotnych jak 1-aminooktadekan i aniony kwasu stearynowego, pozwalają na swobodną ich wymianę na proste hydrofilowe ligandy i uzyskanie stabilnych wodnych dyspersji, co ważne przy zachowaniu właściwości fotoluminescencyjnych. W ramach prowadzonych badań opracowałam metody wymiany ligandów na cząsteczki: kwasu 11-merkaptoundekanowego (MUA), kwasu dihydroliponowego (DHLA) i L-cysteiny (Cys). Wszystkie uzyskane wodne dyspersje nanokryształów charakteryzowały się wysoką stabilnością, o czym świadczą wysokie wartości bezwzględne potencjału zeta >30 mV, przy zachowaniu czerwonej (672-730 nm) i zielonej (524-576 nm) fotoluminescencji oraz relatywnie wysokiej wartości wydajności kwantowej 16-40%.

Otrzymane wodne dyspersje nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S zostały przetestowane jako nośniki leków przeciwnowotworowych, takich jak niesymetryczne pochodne bisakrydyny i doksorubicyna. Badania w tym zakresie prowadzono wspólnie z naukowcami z Uniwersytetu Warszawskiego, Politechniki Gdańskiej i Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego. W ramach tych badań zaprojektowano szereg układów hybrydowych o różnej budowie, testując różne połączenia pomiędzy nanokrystalicznym nośnikiem i cząsteczkami leków. Ponadto układy hybrydowe zostały rozbudowane, poprzez

wprowadzenie cząsteczek kwasu foliowego (cząsteczka nawigująca), co miało zapewnić właściwy transport układu, wykorzystując fakt, że komórki nowotworowe w odróżnieniu do komórek normalnych charakteryzują się nadekspresją receptorów kwasu foliowego. Dla niesymetrycznych pochodnych bisakrydyny, oprócz prostych układów zbudowanych z nanokryształów R/MUA lub G/MUA oraz cząsteczek leku, otrzymano również złożone układy hybrydowe. Przyłączenie do powierzchni nanokryształów G/MUA cząsteczki β -cyklodekstryny (β -CD), pozwoliło, poprzez utworzenie wiązania estrowego, na przyłączenie czasteczek kwasu foliowego, natomiast poprzez wykorzystanie inkluzji, na wprowadzenie cząsteczki leku. Dla doksorubicyny, układy hybrydowe otrzymano wychodząc z nanokryształów G/MUA(DHLA, Cys), przyłączając kolejno cząsteczki kwasu foliowego i leku, poprzez wytworzenie wiązań amidowych. Takie podejście pozwoliło uzyskać układy hybrydowe G/MUA-FA-DOX, charakteryzujące się wysoką wagową zawartością leku (3,9-5,4%), jedną z najwyższych w porównaniu do innych połączeń doksorubicyny. Wszystkie otrzymane układy hybrydowe, niezależnie od stopnia rozbudowania, charakteryzowały się wysoką stabilnością o czym świadczą wysokie bezwzględne wartości potencjału zeta (>30 mV). Otrzymane układy hybrydowe zostały przetestowane w badaniach in vitro na komórkach raka płuc, jelita grubego i prostaty. Aktywność otrzymanych układów hybrydowych, określono na podstawie przeprowadzonych różnych testów, co ważne prowadząc równoległe prace na normalnych komórkach. Uzyskane wyniki badań wykazały zwiększoną kumulację układów hybrydowych w komórkach w porównaniu do testów prowadzonych wobec zastosowania wolnego leku, co stanowi potwierdzenie zamierzonej strategii polegającej na stosowaniu połączenia nośnik-lek. Ponadto uzyskane wyniki potwierdziły słuszność strategii polegającej na rozbudowaniu układu i wprowadzeniu cząsteczek kwasu foliowego. Otrzymane układy hybrydowe charakteryzowały się różną aktywnością w zależności od zastosowanego nośnika, składu i właściwości luminescencyjnych nanokryształów (R lub G) oraz od zastosowanego liganda stabilizującego (MUA lub DHLA lub Cys). Najlepsze rezultaty w zakresie badań biologicznych uzyskano dla połączenia G/MUA, jednak na tym etapie badań trudno jest jednoznacznie określić przyczyny obserwowanych różnic.

Przedstawione powyższe wyniki badań, stanowią potwierdzenie osiągniecia głównego celu realizowanego doktoratu, to znaczy wykazania możliwości wykorzystania hydrofilowych niestechiometrycznych nanokryształów Ag-In-Zn-S w typowych zastosowaniach medycznych. Otrzymane hydrofilowe nanokryształy stopowe Ag-In-Zn-S, charakteryzujące się czerwoną i zieloną fotoluminescencją, dzięki wysokiej stabilności wodnych dyspersji, pozwoliły na uzyskanie stabilnych dyspersji prostych i rozbudowanych układów hybrydowych.

W ramach dalszych prac. prowadzących do otrzymania koloidalnych niestechiometrycznych nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S, charakteryzujących się emisją w całym zakresie światła widzialnego, opracowano metodę otrzymywania, w której po raz pierwszy jako prekursor indu wykorzystano chlorek indu(II). Większość znanych metod otrzymywania koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników zawierających ind opiera się na wykorzystaniu dwóch prekursorów: chlorku indu(III) lub octanu indu(III). Chlorek indu(II) to w rzeczywistości znany od wielu lat dimer In₂Cl₄, dostępny odczynnik, który ze względu na wysoką stabilność na powietrzu może być stosowany w tych samych warunkach co chlorek indu(III). Chlorek indu(II) przetestowano wobec wcześniej stosowanej mieszaniny reakcyjnej złożonej z AgNO3, stearynianem cynku, DDT w ODE jako rozpuszczalniku, do której wstrzykiwano prekursor siarki (S/OLA). Zastosowany prekursor indu, w testowanych warunkach charakteryzował się wyraźnie większą reaktywnością w porównaniu do chlorku indu(III). Opracowana metoda pozwoliła na otrzymanie nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S o zwiększonej zawartości indu i cynku, co pozwoliło na kontrolę koloru luminescencji w zakresie od 528 nm do 731 nm, przy wydajnościach kwantowych fotoluminescencji 21-40%. Dla otrzymanych próbek nanokryształów stopowych, średnie wartości czasów życia, mieściły się w przedziale od 0,5 µs do 1,5 µs, co można zakwalifikować do najwyższych wartości odnotowanych dla tego typu nanostruktur. Odpowiednie porównanie przedstawiono w tabeli 5 we wstępie literaturowym. Zwiększona reaktywność chlorku indu(II) przełożyła się również na kształt i rozmiar nanokryształów. Nanokryształy stopowe o relatywnie niewielkiej zawartości indu i cynku charakteryzowały się budową sferyczną, natomiast przy wyraźnym zwiększeniu konwersji tych prekursorów otrzymano nanokryształy o podłużnym kształcie. Dla chlorku indu(III) zwiększenie konwersji indu i cynku prowadziło do sferycznych nanostruktur przy małych średnicach. Otrzymane różnicowanie składu, kształtu i rozmiaru nanokryształów, wynikało bezpośrednio z przemian ligandów zachodzących w mieszaninie reakcyjnej, w której, w wyniku reakcji uwodornienia wobec DDT, powstaje 1-aminooktadekan, który wiąże się z powierzchnią nanokryształów wiązaniem kowalencyjnym poprzez siarkę "crystal-bound" (C18H17NH-S-nanokrystał). Natomiast obecność chlorku indu(II) i S/OLA powoduje powstanie kwasu tiokarboksylowego (R-CH₂(C=O)SH), który wiąże się na powierzchni nanostruktury z jonami indu. Ze wzrostem konwersji indu obserwowano wyraźne zwiększenie stężenia tego ligandu w mieszaninie po roztworzeniu nanokryształów. Co ważne, przeprowadzona analiza ligandów pierwotnych w otrzymanych nanokryształach nie potwierdziła obecności tiolu jako ligandu pierwotnego, co w świetle wcześniejszych wyników stanowi punkt wyjścia do podjęcia prób w zakresie wymiany ligandów pierwotnych.

Otrzymane koloidalne, niestechiometryczne nanokryształy stopowe Ag-In-Zn-S, ze względu na obecność labilnych ligandów, przeniesiono do wody w jednoetapowej operacji. Do otrzymania wodnych dyspersji opracowano metodę wymiany polegającą na wykorzystaniu ultradźwiękowego homogenizatora. Takie podejście pozwoliło na przeprowadzenie procesu wymiany na kwas 11-merkaptoundekanowy (MUA), w zlewce, w temperaturze pokojowej, bez konieczności zastosowania gazu obojętnego, w ciągu 1 godziny. Wcześniej opracowana metoda również opracowana dla MUA, polegała na prowadzeniu wymiany w temperaturze 80 °C, wobec gazu obojętnego, w czasie 8-12 godzin. W wyniku przeprowadzonych procesów wymiany otrzymano stabilne wodne dyspersje nanokryształów stopowych charakteryzujące się czerwoną (795 nm) i zieloną (545 nm) fotoluminescencją.

Otrzymane próbki nanokryształów stopowych, przed i po wprowadzeniu hydrofilowych ligandów, charakteryzowały się długimi średnimi czasami życia fluorescencji, co umożliwiło przeprowadzenie pionierskich badań w zakresie wykorzystania otrzymanych nanomateriałów w fotokatalizie. Otrzymane nanomateriały przetestowano w reakcji redukcji furfuralu, wykorzystując jako reduktor układ octan cezu/p-toluenotiol, prowadząc reakcję w niepolarnym rozpuszczalniku i w wodzie, wobec lampy LED ($\lambda = 525$ nm). Prowadzenie reakcji w deuterowanych rozpuszczalnikach pozwoliło na identyfikację produktów reakcji bezpośrednio w mieszaninie reakcyjnej. Przeprowadzone testy wykazały wyraźną aktywność nanokryształów. fotokatalityczną koloidalnych Dla nanokryształów stopowych charakteryzujących się czerwoną fotoluminescencją, prowadząc reakcję w benzenie, uzyskano ilościową konwersję furfuralu do alkoholu furfurylowego. Dla próbki nanokryształów charakteryzujących się zieloną fotoluminescencją zaobserwowano wyraźny spadek konwersji. Wyraźne różnicowanie aktywności fotokatalitycznej zaobserwowano również dla nanokryształów stabilizowanych hydrofilowymi ligandami, również w tym przypadku większą aktywnością charakteryzowały się nanokryształy charakteryzujące się czerwoną fotoluminescencją.

Podsumowując, realizowane prace w ramach niniejszej pracy doktorskiej przyniosły szereg nowych rozwiązań w zakresie syntezy niestechiometrycznych nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S, modyfikacji ich powierzchni oraz zastosowań tego typu koloidalnych nanomateriałów. Zaproponowane rozwiązania pozwoliły na otrzymanie próbek nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S charakteryzujących się czerwoną i zieloną fotoluminescencją. Dla otrzymanych nanokryształów, obecność hydrofobowych labilnych

252
ligandów pierwotnych pozwoliła na przeprowadzenie szeregu procesów wymiany. W wyniku zaproponowanych metod wymiany, wykorzystując proste hydrofilowe ligandy, otrzymano szereg stabilnych wodnych dyspersji, co ważne przy zachowaniu właściwości fotoluminescencyjnych. Dla otrzymanych wodnych dyspersji nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S, przeprowadzone liczne modyfikacje doprowadziły do otrzymania złożonych układów hybrydowych, w których nanokryształy wykorzystano jako luminescencyjny nośnik leków przeciwnowotworowych. Otrzymane układy hybrydowe zostały z powodzeniem przetestowane w badaniach *in vitro* na komórkach raka płuc, prostaty i jelita grubego. Ponadto otrzymane hydrofobowe i hydrofilowe nanokryształy stopowe Ag-In-Zn-S wykorzystano jako fotokatalizatory w reakcji redukcji furfuralu.

16. Część eksperymentalna

16.1 Wykaz stosowanych odczynników

Nazwa	Producent	Czystość
1-dodekanotiol (DDT)	Sigma-Aldrich	98%
1,2-dichlorbenzen (DCB)	Sigma-Aldrich	99%
1-oktadeken (ODE)	Sigma-Aldrich	90%
aceton	CHEMPUR	cz.d.a.
azotan(V) srebra	Sigma-Aldrich	99%
benzen	Sigma-Aldrich	99,8%
borowodorek sodu, NaBH4	Sigma-Aldrich	96%
chlorek indu(III)	Sigma-Aldrich	98%
chlorek indu(II)	Sigma-Aldrich	99%
C ₆ D ₆	Sigma-Aldrich	100%, 99,6 atom% D
CDCl ₃	Sigma-Aldrich	100%, 99,96 atom% D
D ₂ O	Sigma-Aldrich	100%, 99,99 atom% D
furfural	Sigma-Aldrich	99%
kwas liponowy, LA	Sigma-Aldrich	99%
kwas 11-merkaptoundekanowy, MUA	Sigma-Aldrich	95%
kwas solny 35-38%	РОСН	cz.d.a.
L-cysteina, Cys	Sigma-Aldrich	96%
NaOD	Sigma-Aldrich	40 wt. %/D ₂ O, 99,5 atom% D
octan cezu	Sigma-Aldrich	99,9%
<i>n</i> -oktyloamina, OCA	Sigma-Aldrich	99%
oleiloamina, OLA	Sigma-Aldrich	70%
siarka	Sigma-Aldrich	99%
stearynian cynku	Sigma-Aldrich	techniczny
toluen	CHEMPUR	cz.d.a
<i>p</i> -toluenotiol	Sigma-Aldrich	98%
węglan srebra	Sigma-Aldrich	99%
wodorotlenek sodu	Sigma-Aldrich	99%

16.2 Techniki pomiarowe Skład nanokryształów

Skład nanokryształów określono na podstawie widm dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS, *Energy Dispersive Spectroscopy*) zarejestrowanych przy pomocy multichannel Quantax 400 EDS system, wyposażonym w 125 eV xFlash Detector 5010 firmy Bruker, stosując wiązkę elektronów o energii 15 kV. Analizie EDS poddawano próbki stałe nanokryształów w postaci proszków i past. Pomiary EDS wykonano w Laboratorium Mikroskopii i Spektroskopii Elektronowej, UW.

Struktura nanokryształów

Strukturę nanokryształów określono na podstawie dyfraktogramów proszkowych, rejestrowanych przy wykorzystaniu dyfraktometru Bruker D8 Advance (Cu K_{α 1,2} 1,5418 Å), pracującym w geometrii Bragg-Bentano. Dane zbierano w zakresie kątów 20 od 10° do 70° z krokiem wynoszącym 0,04°, w standardowych warunkach temperatury i wilgotności. Lampa rentgenowska pracowała przy napięciu 40 kV i prądzie 40 mA. Dyfraktogramy proszkowe rejestrowano dla próbek nanokryształów w postaci proszków i past. Pomiary zostały wykonane przez dra inż. Andrzeja Ostrowskiego z Katedry Chemii Nieorganicznej i Technologii Ciała Stałego na Wydziale Chemicznym, PW.

Kształt i rozmiar nanokryształów

Zdjęcia nanokryształów rejestrowano przy wykorzystaniu mikroskopu Zeiss Libra 120, pracującym pod napięciem 100 kV. Próbki w postaci dyspersji nanokryształów w niepolarnych i polarnych rozpuszczalnikach nanoszono na siatki węglowe. Zdjęcia TEM rejestrowano w Laboratorium Mikroskopii i Spektroskopii Elektronowej, UW. Zdjęcia HR-TEM rejestrowano przy wykorzystaniu mikroskopu Tecnai TF20 X-TWIN (Thermo Fisher Scientific), pracującym pod napięciem 200 kV. Pomiary zostały wykonane przez dr Angelikę Kmitę i dr Martę Majewską w Akademickim Centrum Materiałów i Nanotechnologii, AGH.

Rozmiar i stabilność nanokryształów

Pomiar średnicy hydrodynamicznej i potencjału zeta, prowadzono metodą dynamicznego rozpraszania światła (*Dynamic Light Scattering*, DLS) wykorzystując aparat Zetasizer Nano ZS (ZEN3600, Malvern Intruments). Badania prowadzono dla próbek nanokryształów w postaci wodnych dyspersji, wykorzystując promień lasera o długości fali 633 nm. Pomiary prowadzono na Wydziale Chemicznym, PW.

Badania powierzchni nanokryształów – spektroskopia XPS

Do badania powierzchni nanokryształów, wykorzystano spektroskopię fotoelektronową w zakresie promieniowania rentgenowskiego (XPS). Próbki nanokryształów w postaci proszków lub past nanoszono na podłoże krzemowe. Pomiary wykonywano przy wykorzystaniu mikrosondy PHI 5000 VersaProbe-Scanning ESCA (ULVAC-PHI, Japonia/USA) pod ciśnieniem poniżej 5×10^{-9} mbara. Jako źródło wykorzystano anodę Al K α (o energii promieniowania 1486,6 eV) pracującą pod napięciem 15 kV i o mocy 25 W. Analizator wyposażono w filtr energii 117,4 eV i 23,5 eV z krokiem wynoszącym odpowiednio 0,4 eV i 0,1 eV. Do rejestracji i analizy danych wykorzystano oprogramowanie Casa v. 2.3.16 z korekcją tła metodą Shirleya, dokonując dekonwolucji plików na krzywe Gaussa-Lorentza. Do określenia skali energii wiązań wykorzystano pik C1s o energii 284,6 eV. Do pomiarów ilościowych wykorzystano współczynnik czułości PHI Multipak i wyznaczone dla spektrometru funkcje transmisji. Pomiary XPS zostały wykonane przez dra hab. Wojciecha Lisowskiego i dra Janusza Sobczaka w Instytucie Chemii Fizycznej PAN w Warszawie.

Badania powierzchni nanokryształów – spektroskopia NMR

Analizę ligandów pierwotnych dla próbek nanokryształów prowadzono rejestrując widma NMR dla dyspersji nanokryształów i/lub roztworu organicznej pozostałości po roztworzeniu nanokryształów. Widma ¹H, ¹H-¹H COSY, ¹³C, ¹H-¹³C HMQC i HMBC NMR rejestrowano przy wykorzystaniu spektrometru Bruker Avance (400 MHz) z wykorzystaniem tetrametylosilanu lub wykorzystując sygnał szczątkowy rozpuszczalnika jako wzorzec. Do przygotowania roztworów wykorzystano takie deuterowane rozpuszczalniki jak CDCl₃, C₆D₆ i D₂O. Widma rejestrował dr Mateusz Penkala w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego.

Właściwości elektrochemiczne

Pomiary woltamperometryczne prowadzono wykorzystując elektrolit w postaci roztworu Bu₄NBF₄ o stężeniu 0,1 mol/l w chlorku metylenu. Jako elektrodę pracującą stosowano blaszkę platynową o powierzchni 3 mm², jako elektrodę pomocniczą - drut platynowy. Natomiast jako elektrodę odniesienia wykorzystano drut srebrny zanurzony w roztworze AgNO₃ o stężeniu 0,1 mol/l w acetonitrylu. Dla wolnych ligandów pomiary prowadzono dla roztworów o stężeniu 10⁻⁴ mol/l, dla dyspersji nanokryształów stabilizowanych ligandami pierwotnymi i układów hybrydowych, stężenie dobierano empirycznie tak, aby otrzymać optymalną krzywą woltamperometryczną.

Właściwości optyczne

Widma absorpcyjne w zakresie UV-vis-NIR rejestrowano przy wykorzystaniu spektrofotometru Cary 5000 firmy Varian. Do pomiarów wykorzystano kuwety kwarcowe o długości drogi optycznej 10 mm, do których wprowadzono roztwory lub dyspersje analizowanych próbek stosując toluen lub chloroform jako rozpuszczalnik.

Widma wzbudzenia i emisji rejestrowano przy wykorzystaniu spektrofotometru fluorescencyjnego FLS-980 wyposażonego w lampę Xe 450 W, fotopowielacz (Hamamatsu, R928P) i kuwetę o długości drogi optycznej 100 mm. Wydajność kwantową wyznaczano przy wykorzystaniu metody absolutnej przy użyciu sfery całkującej, stosując jako odnośnik czysty rozpuszczalnik. Pomiar czasów zaniku fluorescencji prowadzono przy wykorzystaniu spektrofotometru fluorescencyjnego FLS-980, stosując metodę zliczania pojedynczych fotonów z korelacją czasową (*Time Correlated Single Photon Counting*, TCSPC). Długość fali wzbudzenia (405 nm) uzyskiwano stosując pikosekundowy laser diodowo impulsowy (EPL-405 nm, Edinburgh Instruments). Badania w zakresie właściwości fluorescencyjnych prowadziła dr Anna Maroń w Instytucie Chemii, UŚ w Katowicach.

Dla próbek nanokryształów Ag-(1-4) widma absorpcyjne w zakresie UV-vis-NIR rejestrowano przy wykorzystaniu spektrofotometru JASCO V-730. Widma wzbudzenia i emisji rejestrowano, stosując spektrofotometr fluorescencyjny Jobin Yvon, FluoroMax-4. Wydajność kwantową wyznaczano przy wykorzystaniu metody absolutnej przy użyciu sfery całkującej, stosując jako odnośnik czysty rozpuszczalnik. Pomiar czasów zaniku fluorescencji prowadzono przy wykorzystaniu dwóch metod. W pierwszej metodzie wykorzystano układ pomiarowy złożony z nanosekundowego lasera azotowego zapewniającego wzbudzenie ($\lambda_{exc} = 337$ nm) i detektora PDA 100A-EC Si Amplified Detector połączonego z czterokanałowym oscyloskopem (Tektronix TDS 2024C). W drugiej metodzie, do pomiarów czasów zaniku w zakresie niebieskiego światła, stosowano zliczanie pojedynczych fotonów z korelacją czasową (Time Correlated Single Photon Counting, TCSPC). W tym przypadku układ składał się pikosekundowej diody laserowej, Acton monochromator SpectraPro SP-2300 (Princton Instruments) i szybkiego detektora hybrydowego HPM-100-50 (Becker&HicklGmbH) z katodą GaAs, sterowaną przez kartę DCC-100. Badania w zakresie właściwości fluorescencyjnych dla próbek Ag-(1-4) prowadzono w ramach współpracy z grupą prof. Katarzyny Matczyszyn na Wydziale Chemicznym, Politechniki Wrocławskiej.

16.3 Otrzymywanie próbek nanokryształów

Przygotowanie prekursorów siarki, S/OLA i S/OCA

Mieszaninę złożoną z 15 mg (0,47 mmola) siarki i 1 ml OLA (lub OCA), wprowadzono do szklanej fiolki o objętości 2,5 ml, którą umieszczono w myjce ultradźwiękowej. Mieszaninę poddawano sonifikacji w temperaturze pokojowej do momentu (5-10 minut) całkowitego roztworzenia siarki w rozpuszczalniku.

Przygotowanie prekursorów srebra, AgNO₃/DCB i Ag₂CO₃/DCB

Mieszaninę złożoną z 30 mg (0,18 mmola) AgNO₃ lub 23 mg (0,09 mmola) Ag₂CO₃ i 1 ml 1,2-dichlorobenzenu, wprowadzono do szklanej fiolki o objętości 2,5 ml, którą umieszczono w myjce ultradźwiękowej. Mieszaninę poddawano sonifikacji w temperaturze pokojowej do momentu (5-10 minut) całkowitego rozpuszczenia soli.

Otrzymywanie koloidalnych nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S, próbki S-(1-3)

Do kolby trójszyjnej wyposażonej w mieszadło magnetyczne, termometr, chłodnicę zwrotna i zestaw do prowadzenia reakcji w atmosferze gazu obojętnego, wprowadzono 30 mg AgNO₃ (0,17 mmola), 130 mg InCl₃ (0,59 mmola), 400 mg stearynianu cynku (1,0 mmola), 200 mg (1,0 mmola) DDT i 15 ml ODE (lub DCB) i całość argonowano przez 15 minut. Mieszaninę ogrzewano do temperatury 150 °C, w której wstrzyknięto wcześniej przygotowany prekursor siarki (1 ml, S/OLA). Następnie mieszaninę ogrzano do temperatury 180 °C i utrzymywano w tych warunkach przez 1 godzinę. Do wystudzonej mieszaniny reakcyjnej dodano 20 ml toluenu i całość odwirowano (7000 obrotów, 5 minut). Tak oddzielony czarny nierozpuszczalny osad odrzucono. W przypadku próbki S-1, do wydzielonego supernatantu dodano 30 ml acetonu i całość odwirowano (7000 obrotów, 5 minut). Wydzielone w ten sposób nanokryształy Ag-In-Zn-S, dyspergowano w toluenie. W przypadku próbki S-2 i S-3, po oddzieleniu nierozpuszczalnego osadu, do mieszaniny dodano 30 ml acetonu i całość odwirowano (7000 obrotów, 5 minut). Po odwirowaniu otrzymano frakcję 1, nanokryształów, którą dyspergowano w toluenie. Do oddzielonego supernatantu dodano kolejną porcję acetonu (30 ml), co pozwoliło wytrącić frakcję 2 nanokryształów, którą wydzielono przez odwirowanie i dyspergowano w toluenie.



Rysunek 129. Widma EDS zarejestrowane dla **frakcji 1** nanokryształów $Ag_{1,0}In_{2,5}S_{4,2}(S_{4,2})$ i $Ag_{1,0}In_{3,1}S_{4,1}(S_{5,1})$ wydzielonych odpowiednio z próbek S-2 i S-3.



Rysunek 130. Zdjęcia TEM zarejestrowane dla **frakcji 1** nanokryształów wydzielonych z próbek **S-2** i **S-3**.

Otrzymywanie koloidalnych nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S, próbki Red (R) i Green (G)

Do kolby trójszyjnej wyposażonej w mieszadło magnetyczne, termometr, chłodnicę zwrotną i zestaw do prowadzenia reakcji w atmosferze gazu obojętnego, wprowadzono 30 mg AgNO₃ (0,17 mmola), 130 mg InCl₃ (0,59 mmola), 400 mg (0,63 mmola dla R) lub 870 mg (1,37 mmola dla G) stearynianu cynku, 200 mg (1 mmola) DDT, 15 ml ODE i całość argonowano przez 15 minut. Mieszaninę ogrzewano do temperatury 150 °C, w której wstrzyknięto wcześniej przygotowany prekursor siarki (1 ml, S/OLA). Następnie mieszaninę ogrzano do temperatury 180 °C i utrzymywano w tych warunkach przez 1 godzinę. Po wystudzeniu do temperatury pokojowej, do mieszaniny dodano 20 ml toluenu i całość odwirowano (7000 obrotów, 5 minut). Tak oddzielony czarny nierozpuszczalny osad odrzucono. Do supernatantu dodano 30 ml acetonu i całość odwirowano (7000 obrotów, 5 minut). Wydzielone w ten sposób nanokryształy stopowe Ag-In-Zn-S, dyspergowano w toluenie.



 $\label{eq:Rysunek131} \begin{array}{l} \mbox{Widma EDS zarejestrowane dla nanokryształów stopowych $Ag_{1,0}In_{3,1}Zn_{1,0}S_{4,0}(S_{6,1})$ (Red $-R$) i $Ag_{1,0}In_{1,5}Zn_{7,8}S_{17,0}(S_{10,5})$ (Green - G)$ \\ \end{array}$

Otrzymywanie koloidalnych nanokryształów Zn1,0In3,4S4,9, próbka Ag-0

Do kolby trójszyjnej wyposażonej w mieszadło magnetyczne, termometr, chłodnicę zwrotną i zestaw do prowadzenia reakcji w atmosferze gazu obojętnego, wprowadzono 130 mg InCl₃ (0,59 mmola), 400 mg (0,63 mmola) stearynianu cynku, 200 mg (1 mmola) DDT, 15 ml ODE

i całość argonowano przez 15 minut. Mieszaninę ogrzewano do temperatury 150 °C, w której wstrzyknięto wcześniej przygotowany prekursor siarki (1 ml, S/OLA). Następnie mieszaninę ogrzano do temperatury 180 °C i utrzymywano w tych warunkach przez 1 godzinę. Po wystudzeniu do temperatury pokojowej, do mieszaniny dodano 20 ml toluenu i całość odwirowano (7000 obrotów, 5 minut). W tym przypadku w wyniku reakcji nie zaobserwowano powstania nierozpuszczalnego osadu. Do mieszaniny dodano 30 ml acetonu i całość odwirowano (7000 obrotów, 5 minut). Wydzielone w ten sposób nanokryształy dyspergowano w toluenie.



Rysunek 132. Widmo EDS zarejestrowane dla nanokryształów Zn_{1,0}In_{3,4}S_{4,9} (Ag-0)

Otrzymywanie koloidalnych nanokryształów Ag-In-S, próbka Ag-1 i Ag-2

Do kolby trójszyjnej wyposażonej w mieszadło magnetyczne, termometr, chłodnicę zwrotną i zestaw do prowadzenia reakcji w atmosferze gazu obojętnego, wprowadzono 142 mg (0,64 mmola) InCl₃, 200 mg (1,00 mmola) DDT, 15 ml ODE i całość argonowano przez 15 minut. Mieszaninę ogrzewano do temperatury 140 °C, w której wstrzykiwano wcześniej przygotowany prekursor siarki (1 ml, S/OLA) po czym całość ogrzano do temperatury 150 °C i wstrzyknięto wcześniej przygotowany prekursor srebra, 1 ml AgNO₃/DCB (**Ag-1**) lub 1 ml Ag₂CO₃/DCB (**Ag-2**). Otrzymaną mieszaninę ogrzewano do temperatury 180 °C i utrzymywano w tych warunkach przez 1 godzinę. Po wystudzeniu do temperatury pokojowej, do mieszaniny dodano 20 ml toluenu i całość odwirowano (7000 obrotów, 5 minut). Tak oddzielony czarny nierozpuszczalny osad odrzucono. Do supernatantu dodano 30 ml acetonu i całość odwirowano (7000 obrotów, 5 minut). Wydzielone w ten sposób nanokryształy Ag-In-S, dyspergowano w toluenie.



Rysunek 133. Widma EDS zarejestrowane dla nanokryształów $Ag_{1,0}In_{1,6}S_{2,8}$ (Ag-1) (a) i $Ag_{1,0}In_{1,3}S_{2,4}$ (Ag-2) (b).

Otrzymywanie koloidalnych nanokryształów Ag-In-Zn-S, próbka Ag-3 i Ag-4

Do kolby trójszyjnej wyposażonej w mieszadło magnetyczne, termometr, chłodnicę zwrotną i zestaw do prowadzenia reakcji w atmosferze gazu obojętnego, wprowadzono 142 mg (0,64 mmola) InCl₃, 200 mg (1,00 mmola) DDT, 400 mg (0,64 mmola, dla Ag-3) lub 1200 mg (1,89 mmola, dla Ag-4) stearynianu cynku, 15 ml ODE i całość argonowano przez 15 minut. Mieszaninę ogrzewano do temperatury 140 °C, w której wstrzyknięto wcześniej przygotowany prekursor siarki (1 ml, S/OLA) po czym całość ogrzano do temperatury 150 °C i wstrzyknięto wcześniej przygotowany prekursor srebra, Ag₂CO₃/DCB. Otrzymaną mieszaninę ogrzewano do temperatury 180 °C i utrzymywano w tych warunkach przez 1 godzinę. Po wystudzeniu do temperatury pokojowej, do mieszaniny dodano 20 ml toluenu i całość odwirowano (7000 obrotów, 5 minut). Tak oddzielony czarny nierozpuszczalny osad odrzucono. Do supernatantu dodano 30 ml acetonu i całość odwirowano (7000 obrotów, 5 minut). Wydzielone w ten sposób nanokryształy Ag-In-S, dyspergowano w toluenie.



Rysunek 134. Widma EDS zarejestrowane dla nanokryształów $Ag_{1,0}In_{2,3}Zn_{1,6}S_{3,6}$ (Ag-3) (a) i $Ag_{1,0}In_{2,1}Zn_{4,4}S_{8,9}$ (Ag-4) (b).

Otrzymywanie koloidalnych nanokryształów Ag₂S, próbka A

Do kolby jednoszyjnej o objętości 25 ml wprowadzono 20 mg (0,12 mmola) AgNO₃ i 10 ml benzenu. Otrzymaną mieszaninę poddano sonifikacji (~40 °C, 10 minut) wykorzystując myjkę ultradźwiękową. Następnie wstrzyknięto wcześniej przygotowany prekursor siarki (0,66 ml, S/OLA) i kontynuowano proces sonifikacji w tych samych warunkach przez 1 godzinę. Po zakończeniu do mieszaniny dodano około 20 ml acetonu do całkowitego wytrącenia nanokryształów. Po odwirowaniu (7000 obrotów, 5 minut), nanokryształy dyspergowano w niepolarnych rozpuszczalnikach toluenie lub chloroformie.

Otrzymywania koloidalnych nanokryształów Ag_{1,0}In_{0,8}S_{1,6}, próbka B

Do kolby jednoszyjnej o objętości 25 ml wprowadzono 20 mg (0,12 mmola) AgNO₃, 80 mg (0,36 mmola) InCl₃ i 10 ml benzenu. Otrzymaną mieszaninę poddano sonifikacji (~40 °C, 10 minut) wykorzystując myjkę ultradźwiękową. Następnie wstrzyknięto wcześniej przygotowany prekursor siarki (0,66 ml, S/OLA) i kontynuowano proces sonifikacji w tych samych warunkach przez 1 godzinę. Po zakończeniu do mieszaniny dodano około 20 ml acetonu do całkowitego wytrącenia nanokryształów. Po odwirowaniu (7000 obrotów, 5 minut), nanokryształy dyspergowano w niepolarnych rozpuszczalnikach toluenie lub chloroformie.

Otrzymywanie koloidalnych nanokryształów Ag_{1,0}In_{0,9}S_{1,9} (próbka C) i Ag_{1,0}In_{0,9}S_{1,8} (próbka D)

Do kolby jednoszyjnej o objętości 25 ml wprowadzono 20 mg (0,12 mmola) AgNO₃, 80 mg (0,36 mmola) InCl₃ i 10 ml benzenu Otrzymaną mieszaninę poddano sonifikacji (~40 °C, 10 minut) wykorzystując myjkę ultradźwiękową. Następnie wstrzyknięto wcześniej przygotowany prekursor siarki (0,66 ml, S/OLA) i kontynuowano proces sonifikacji w tych samych warunkach przez 1 godzinę. Po zakończeniu do mieszaniny dodano około 20 ml acetonu do całkowitego wytrącenia nanokryształów. Po odwirowaniu (7000 obrotów, 5 minut), nanokryształy dyspergowano w niepolarnych rozpuszczalnikach toluenie lub chloroformie.



Rysunek 135. Widma EDS zarejestrowane dla nanokryształów $Ag_{2,0}S_{1,0}$ (próbka A), $Ag_{1,0}In_{0,8}S_{1,6}$ (próbka B) i $Ag_{1,0}In_{0,9}S_{1,9}$ (próbka C).

Otrzymywanie koloidalnych nanokryształów Ag_{1,0}In_{1,4}S_{2,5} (In-0)

Do kolby trójszyjnej wyposażonej w mieszadło magnetyczne, termometr, chłodnicę zwrotną i zestaw do prowadzenia reakcji w atmosferze gazu obojętnego, wprowadzono 30 mg (0,18 mmola) AgNO₃, 110 mg (0,59 mmola) InCl₂, 200 mg (1,00 mmola) DDT, 15 ml ODE

i całość argonowano przez 15 minut. Mieszaninę ogrzewano do temperatury 150 °C, w której wstrzyknięto wcześniej przygotowany prekursor siarki (1 ml, S/OLA). Następnie mieszaninę ogrzano do temperatury 180 °C i utrzymywano w tych warunkach przez 1 godzinę. Po wystudzeniu do temperatury pokojowej, do mieszaniny dodano 20 ml toluenu i całość odwirowano (7000 obrotów, 5 minut). Otrzymany w wyniku wirowania osad odrzucano, praktycznie dla wszystkich próbek otrzymanych przy wykorzystaniu chlorku indu(II) nie obserwowano powstawania czarnego nierozpuszczalnego osadu. Do supernatantu dodano 30 ml acetonu i całość odwirowano (7000 obrotów, 5 minut). Wydzielone w ten sposób nanokryształy stopowe Ag-In-Zn-S, dyspergowano w niepolarnych rozpuszczalnikach, takich jak toluen, chloroform i chlorek metylenu.



Rysunek 136. Widmo EDS zarejestrowane dla nanokryształów Ag_{1,0}In_{1,4}S_{2,5} (In-0)

Otrzymywanie koloidalnych nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S (In-(1-4))

Do kolby trójszyjnej wyposażonej w mieszadło magnetyczne, termometr, chłodnicę zwrotną i zestaw do prowadzenia reakcji w atmosferze gazu obojętnego, wprowadzono 30 mg (0,18 mmola) AgNO₃, 110 mg (0,59 mmola) InCl₂, 200 mg (1,00 mmola) DDT, od 110 do 1100 mg (0,18-1,8 mmola) stearynianu cynku (dla **In-(1-4)**), 15 ml ODE i całość argonowano przez 15 minut. Mieszaninę ogrzewano do temperatury 150 °C, w której wstrzyknięto wcześniej przygotowany prekursor siarki (1 ml, S/OLA). Następnie mieszaninę ogrzano do temperatury 180 °C i utrzymywano w tych warunkach przez 1 godzinę. Po wystudzeniu do temperatury pokojowej, do mieszaniny dodano 20 ml toluenu i całość odwirowano (7000 obrotów, 5 minut). Otrzymany w wyniku wirowania osad odrzucano, praktycznie dla wszystkich próbek otrzymanych przy wykorzystaniu chlorku indu(II) nie obserwowano powstawania czarnego nierozpuszczalnego osadu. Do supernatantu dodano 30 ml acetonu i całość odwirowano (7000 obrotów, 5 minut). Wydzielone w ten sposób nanokryształy stopowe Ag-In-Zn-S, dyspergowano w niepolarnych rozpuszczalnikach, takich jak toluen, chloroform i chlorek metylenu.



 $\begin{aligned} & \text{Rysunek 137. Widma EDS zarejestrowane dla nanokryształów stopowych } Ag_{1,0}In_{1,5}Zn_{0,3}S_{3,3} (In-1) (a), \\ & \text{Ag}_{1,0}In_{1,5}Zn_{1,9}S_{3,6} (In-2) (b), \\ & \text{Ag}_{1,0}In_{1,5}Zn_{4,4}S_{6,8} (In-3) (c), \\ & \text{Ag}_{1,0}In_{10,3}Zn_{12,4}S_{11,8} (In-4) (d). \end{aligned}$

16.4 Charakterystyka spektroskopowa ligandów

7-(oktylooksy)fenazyno-2-tiol (L-1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 0,89$ ppm (t, J = 7,0 Hz, 3H, CH₃), 1,28-1,39 ppm (m, 8H, 4×CH₂), 1,48-1,55 (m, 2H, CH₂), 1,85-1,91 (m, 2H, CH₂), 4,15 (t, J = 6,4 Hz, 2H, CH₂O), 7,33 (d, J = 2,5 Hz, 1H, CH), 7,47 (dd, J = 9,6 Hz, J = 2,5 Hz, 1H, CH), 7,91 (dd, J = 8,7, J = 1,8 Hz, 1H, CH), 7,98 (d, J = 9,6 Hz, 1H, CH), 8,02 (d, J = 8,7 Hz, 1H, CH), 8,36 (d, J = 1,8 Hz, 1H, CH). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 14,0$ ppm (CH₃), 22,6 (CH₂), 26,0 (CH₂), 28,8 (CH₂), 29,2 (CH₂), 29,2 (CH₂), 31,7 (CH₂), 68,8 (CH₂O), 105,0 (C_{Ar}), 125,8 (C_{Ar}), 127,2 (C_{Ar}), 129,1 (C_{Ar}), 129,7 (C_{Ar}), 130,4 (C_{Ar}), 137,3 (C_{Ar}), 140,9 (C_{Ar}), 141,6 (C_{Ar}), 142,6 (C_{Ar}), 145,0 (C_{Ar}), 160,8 (C_{Ar}). MS (EI, m/z, %): 341 (17), 340 (64), 229 (16), 228 (100), 227 (15).

8.4.2 2,8-bis(tien-2-yl)-5-heksylo-tieno[3,4-c]pirolo-4,6-dion (D-A-D)

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) $\delta = 0,83$ ppm (t, J = 6,9 Hz, 3H, CH₃), 1,14-1,25 (m, 6H, 3×CH₂), 1,57-1,65 (m, 2H, CH₂CH₂N), 3,55 (t, J = 7,4 Hz, 2H, CH₂N), 6,65 (dd, J = 5,0 Hz, J = 3,8 Hz, 2H, 2×CH), 6,73 (dd, J = 5,0 Hz, J = 1,0 Hz, 2H, 2×CH), 8,13 (dd, J = 3,8 Hz, J = 1,0 Hz, 2H, 2×CH). ¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆) $\delta = 14,2$ ppm (CH₃), 22,9 (CH₂), 26,9 (CH₂), 28,9 (CH₂), 31,7 (CH₂), 38,6 (CH₂N), 127,8 (2×CH), 128,2 (2×CH), 129,5 (2×C), 130,2 (2×CH), 133,1 (2×C), 136,0 (2×C), 162,4 (C=O).



Rysunek 138. Widma ¹H (**a**), ¹³C (**b**), ¹H-¹H COSY (**c**), ¹H-¹³C HMQC (**d**) NMR zarejestrowane w C₆D₆ dla 2,8-bis(tien-2-yl)-5-heksylo-tieno[3,4-*c*]pirolo-4,6-dionu (D-A-D).

8.4.3 2-(5-merkaptotien-2-yl)-8-(tien-2-yl)-5-heksyl-tieno[3,4-c]pirolo-4,6-dion (D-A-D-SH, L-2)

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ = 0,84 ppm (t, *J* = 6,9 Hz, 3H, CH₃), 1,14-1,25 (m, 6H, 3×CH₂), 1,57-1,64 (m, 2H, C<u>H₂</u>CH₂N), 3,53 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H, CH₂N), 6,64 (dd, *J* = 5,0 Hz, *J* = 3,8 Hz, 1H, CH), 6,74 (dd, *J* = 5,0 Hz, *J* = 1,0 Hz, 1H, CH), 6.93 (d, *J* = 3,9 Hz, 1H, CH), 7,87 (d, *J* = 3,9 Hz, 1H, CH), 8,11 (dd, *J* = 3,8 Hz, *J* = 1,0 Hz, 1H, CH).



Rysunek 139. Widma ¹H (**a**) i ¹H-¹H COSY (**b**) NMR zarejestrowane w C₆D₆ dla 2-(5-merkaptotien-2yl)-8-(tien-2-yl)-5-heksyl-tieno[3,4-c]pirolo-4,6-dion (D-A-D-SH, L-2)

16.5 Analiza i wymiana ligandów pierwotnych w nanokryształach stopowych Ag-In-Zn-S

Analiza ligandów pierwotnych

Do szczelnie zamykanej polipropylenowej tuby o objętości 50 ml, wprowadzono 10 ml dyspersji nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S (porcja nanokryształów pochodząca z 1 reakcji) w chloroformie (lub toluenie) i 10 ml stężonego kwasu solnego. Całość intensywnie wytrząsano przez około 20 minut do odbarwienia mieszaniny. Następnie do mieszaniny dodano 20 ml wody i dalej wytrząsano przez 10 minut. Po rozdzieleniu faz, wodną fazę dodatkowo ekstrahowano 15 ml chloroformu. Otrzymane organiczne fazy połączono i usunięto organiczny rozpuszczalnik przy wykorzystaniu wyparki rotacyjnej. Do otrzymanej pozostałości dodano deuterowany rozpuszczalnik (CDCl₃ lub C_6D_6) i rejestrowano widma NMR.

Wymiana ligandów pierwotnych w nanokryształach stopowych Ag-In-Zn-S (S-1) na 7-(oktylooksy)fenazyno-2-tiol (L-1)

Do kolby dwuszyjnej o objętości 25 ml, wyposażonej w mieszadło magnetyczne i zestaw do pracy w atmosferze gazu obojętnego wprowadzono 10 ml dyspersji nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S (S-1) (porcja nanokryształów pochodząca z 1 syntezy) w toluenie i 200 mg (0,59 mmola) 7-(oktylooksy)fenazyno-2-tiolu (L-1). Otrzymaną mieszaninę intensywnie mieszano w temperaturze pokojowej przez 8 godzin. Układ hybrydowy Ag-In-Zn-S/L-1, wytrącono poprzez dodanie 30 ml acetonu, odwirowano (7000 obrotów, 5 minut) i następnie dyspergowano w niepolarnych rozpuszczalnikach (chloroformie, dichlorometanie, toluenie).

Wymiana ligandów pierwotnych w nanokryształach stopowych Ag-In-Zn-S (S-1) na 2-(5-merkaptotien-2-yl)-8-(tien-2-yl)-5-heksyl-tieno[3,4-*c*]pirolo-4,6-dion (L-2)

Do kolby dwuszyjnej o objętości 25 ml, wyposażonej w mieszadło magnetyczne i zestaw do pracy w atmosferze gazu obojętnego wprowadzono 10 ml dyspersji nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S (porcja nanokryształów pochodząca z 1 syntezy) w toluenie i 100 mg (0,23 mmola) 2-(5-merkaptotien-2-yl)-8-(tien-2-yl)-5-heksyl-tieno[3,4-*c*]pirolo-4,6-dion (L-2). Otrzymaną mieszaninę intensywnie mieszano w temperaturze pokojowej przez 12 godzin. Układ hybrydowy Ag-In-Zn-S/L-2, wytrącono poprzez dodanie 30 ml acetonu, odwirowano (7000 obrotów, 5 minut) i następnie dyspergowano w niepolarnych rozpuszczalnikach (chloroformie, dichlorometanie, toluenie).



Rysunek 140. Widma ¹H (**a**), ¹³C (**b**) i ¹H-¹H COSY (**c**) NMR zarejestrowane dla dyspersji układu hybrydowego Ag-In-Zn-S/L-2 w C₆D₆.

Wymiana ligandów pierwotnych w nanokryształach stopowych Ag-In-Zn-S (R i G) na kwas 11-merkaptoundekanowy (MUA)

Do kolby trójszyjnej wyposażonej w mieszadło magnetyczne, termometr, chłodnicę zwrotną i zestaw do prowadzenia reakcji w atmosferze gazu obojętnego, wprowadzono 500 mg (2,3 mmola) kwasu 11-merkaptoundekanowego, 100 mg (2,5 mmola) NaOH, 10 ml wody i całość ogrzano do temperatury 50 °C. Po całkowitym rozpuszczeniu MUA, dodano 10 ml dyspersji nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S (R lub G, porcja nanokryształów pochodząca z 1 syntezy), następnie całość ogrzano do temperatury 80 °C i utrzymywano w tej temperaturze przez 8 godzin. Po wystudzeniu mieszaniny do temperatury pokojowej, do mieszaniny dodawano aceton do momentu całkowitego wytrącenia nanokryształów, następnie całość odwirowano (7000 obrotów, 5 minut). Tak wydzielone nanokryształy stopowe R/MUA lub G/MUA dyspergowano w wodzie, przy wykorzystaniu myjki ultradźwiękowej.

Wymiana ligandów pierwotnych w nanokryształach stopowych Ag-In-Zn-S (R i G) na kwas dihydroliponowy (DHLA)

Do kolby trójszyjnej wyposażonej w mieszadło magnetyczne, termometr, chłodnicę zwrotną i zestaw do prowadzenia reakcji w atmosferze gazu obojętnego, wprowadzono 200 mg (0,97 mmola) kwasu liponowego (LA), 50 mg (1,25 mmola) NaOH, 80 mg (2,11 mmola) NaBH4 i 10 ml wody. Otrzymaną mieszaninę ogrzano do temperatury 40 °C i utrzymywano w tej temperaturze przez 1 godzinę. Do otrzymanego roztworu ligandu, kwasu dihydroliponowego (DHLA) dodano 10 ml dyspersji nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S (R lub G, porcja nanokryształów pochodząca z 1 syntezy) i całość ogrzewano, utrzymując temperaturę 40 °C, przez 4 godziny. Po wyłączeniu ogrzewania mieszaninę intensywnie mieszano jeszcze przez 8 godzin. Po zakończeniu procesu wymiany do mieszaniny dodawano aceton do momentu całkowitego wytrącenia nanokryształów, następnie całość odwirowano (7000 obrotów, 5 minut). Tak wydzielone nanokryształy stopowe R/DHLA lub G/DHLA dyspergowano w wodzie, przy wykorzystaniu myjki ultradźwiękowej.

Wymiana ligandów pierwotnych w nanokryształach stopowych Ag-In-Zn-S (R i G) na L-cysteinę (Cys)

Do kolby trójszyjnej wyposażonej w mieszadło magnetyczne, termometr, chłodnicę zwrotną i zestaw do prowadzenia reakcji w atmosferze gazu obojętnego, wprowadzono 3,0 g (24,8 mmola) L-cysteiny (Cys), 50 mg (1,25 mmola) NaOH, 10 ml wody, otrzymaną mieszaninę ogrzano do temperatury 40 °C. Po rozpuszczeniu Cys do mieszaniny dodano 10 ml dyspersji

nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S (R lub G, porcja nanokryształów pochodząca z 1 syntezy) i całość ogrzewano, utrzymując temperaturę 40 °C przez 4 godziny. Po wystudzeniu mieszaniny do temperatury pokojowej, do mieszaniny dodawano aceton do momentu całkowitego wytrącenia nanokryształów, następnie całość odwirowano (7000 obrotów, 5 minut). Tak wydzielone nanokryształy stopowe R/Cys lub G/Cys dyspergowano w wodzie, przy wykorzystaniu myjki ultradźwiękowej.



Rysunek 141. Widma EDS zarejestrowane dla hydrofilowych nanokryształów stopowych $Ag_{1,0}In_{1,0}Zn_{1,1}S_{3,5}(S_{3,1})$ (**R/MUA**) (a), $Ag_{1,0}In_{1,0}Zn_{1,0}S_{3,3}(S_{3,0})$ (**R/DHLA**) (b), i $Ag_{1,0}In_{1,0}Zn_{0,8}S_{19,4}(S_{2,8})$ (**R/Cys**) (c).



Rysunek142.WidmaEDSzarejestrowanedlahydrofilowychnanokryształówstopowych $Ag_{1,0}In_{1,2}Zn_{5,6}S_{9,4}(S_{7,9})$ (G/MUA)(a), $Ag_{1,0}In_{1,0}Zn_{8,8}S_{25,1}(S_{10,8})$ (R/DHLA)(b),i $Ag_{1,0}In_{5,8}Zn_{12,1}S_{126,2}(S_{21,3})$ (R/Cys)(c).

Wymiana ligandów pierwotnych w nanokryształach stopowych Ag-In-Zn-S (In-1 i In-4) na kwas 11-merkaptoundekanowy (MUA) przy wykorzystaniu ultradźwięków

Do zlewki o objętości 50 ml wprowadzono 500 mg kwasu 11-merkaptoundekanowego (MUA), 100 mg (2,5 mmola) NaOH, 20 ml wody i całość sonifikowano (~40 °C, 15 minut) wykorzystując ultradźwiękowy homogenizator HD 4200 SONOPULS. Po uzyskaniu homogenicznego roztworu, wprowadzono dyspersje nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S (In-1 lub In-4, porcja nanokryształów pochodząca z 1 syntezy) i całość dalej sonifikowano w tych samych warunkach przez 1 godzinę. Nanokryształy z mieszaniny wytrącano przez dodanie acetonu. Po odwirowaniu (7000 obrotów, 5 minut), nanokryształy dyspergowano w wodzie.



Rysunek 143. Widma EDS zarejestrowane dla hydrofilowych nanokryształów $Ag_{1,0}In_{1,3}Zn_{0,5}S_{3,3}$ (In-1/MUA) (a) i $Ag_{1,0}In_{2,7}Zn_{30,0}S_{90,0}$ (In-4/MUA) (b).

16.6 Fotokatalityczna redukcja furfuralu prowadzona wobec hydrofobowych (In-1 lub In-4) lub hydrofilowych (In-1/MUA lub In-4/MUA) nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S

Do szklanej fiolki o objętości 20 ml wyposażonej w mieszadło magnetyczne wprowadzono 58 mg (0,6 mmola) furfuralu, 57 mg (0,3 mmola) octanu cezu, 370 mg (3,0 mmola) *p*-toluenotiolu, 10 ml C₆D₆ (lub D₂O) i 2 ml dyspersji hydrofobowych (~10 mg/1 ml, In-1 lub In-4) lub hydrofilowych (~10 mg/1 ml, In-1/MUA lub In-4/MUA) nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S. Po argonowaniu mieszaniny przez 5 minut, fiolkę zamknięto i włączono mieszanie. Reakcje prowadzono w temperaturze pokojowej wobec zielonego światła ($\lambda = 525$ nm) lampy LED o mocy 10 W. Po upływie 6 godzin z mieszaniny pobrano próbkę o objętości 0,5 ml, dla której rejestrowano widma NMR.

17. Wykaz prac naukowych

1. P. Kowalik, P. Bujak, M. Penkala, A. M. Maroń, A. Ostrowski, A. Kmita, M. Gajewska, W. Lisowski, J. W. Sobczak, A. Pron, Indium(II) as a Precursor in the Synthesis of Ternary (Ag-In-S) and Quaternary (Ag-In-Zn-S) Nanocrystals, *Chemistry of Materials*, 2022, 34, 809-825.

2. J. Pilch, **P. Kowalik**, A. Kowalczyk, P. Bujak, A. Kasprzak, E. Paluszkiewicz, E. Augustin, A. M. Nowicka, Foliate-Targeting Quantum Dots-β-Cyclodextrin Nanocarrier for Efficient Delivery of Unsymmetrical Bisacridines to Lung and Prostate Cancer Cells, *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23, 1261.

3. P. Kowalik, S. G. Mucha, K. Matczyszyn, P. Bujak, L. M. Mazur, A. Ostrowski, A. Kmita, M. Gajewska, A. Pron, Heterogeneity induced dual luminescence properties of AgInS₂ and AgInS₂-ZnS alloyed nanocrystals, *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2021, 8, 3450-3462.

4. M. Ruzycka-Ayoush, **P. Kowalik**, A. Kowalczyk, P. Bujak, A. M. Nowicka, M. Wojewodzka, M. Kruszewski, I. P. Grudzinski, Quantum dots as targeted doxorubicin drug delivery nanosystems in human lung cancer cells, *Cancer Nanotechnology*, 2021, 12, 8.

5. J. Pilch, **P. Kowalik**, P. Bujak, A. M. Nowicka, E. Augustin, Quantum dots as a good carriers of unsymmetrical bisacridines for modulating cellular uptake and the biological response in lung and colon cancer cells, *Nanomaterials*, 2021, 11, 462.

6. P. Kowalik, P. Bujak, M. Penkala, A. Pron, Organic-to-aqueous phase transfer of alloyed AgInS₂-ZnS nanocrystals using simple hydrophilic ligands: Comparison of 11-mercatoundecanoic acid, dihydrolipoic acid and cysteine, *Nanomaterials*, 2021, 11, 843.

7. P. Kowalik*, P. Bujak, Z. Wróbel, M. Penkala, K. Kotwica, A. Maroń, A. Pron. From Red to Green Luminescence *via* Surface Functionalization. Effect of 2-(5-Mercaptothien-2-yl)-8-(thien-2-yl)-5-hexylthieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione Ligands on the Photoluminescence of Alloyed Ag-In-Zn-S Nanocrystals, *Inorganic Chemistry*, 2020, 59, 14594-14604.

8. P. Kowalik, M. Penkala, P. Bujak, A. Kmita, M. Gajewska, A. Ostrowski, A. Slodek, A. Pron, From Ag₂S to luminescent Ag-In-S nanocrystals *via* ultrasonic method – an *in situ* synthesis study in an NMR tube, *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8, 8942-8952.

9. D. Moodelly, **P. Kowalik**, P. Bujak, A. Pron, P. Reiss, Synthesis, photophysical properties and surface chemistry of chalcopyrite-type semiconductor nanocrystals, *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7, 11665-11709.

10. P. Kowalik, P. Bujak, M. Penkala, K. Kotwica, A. Kmita, M. Gajewska, A. Ostrowski, A. Pron, Synthesis of CuFeS_{2-x}Se_x – alloyed nanocrystals with localized surface plasmon resonnance in the visible spectral range, *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7, 6246-6250.

11. P. Bujak, Z. Wróbel, M. Penkala, K. Kotwica, A. Kmita, M. Gajewska, A. Ostrowski, P. Kowalik, A. Pron, Highly Luminescent Ag-In-Zn-S Quaternary Nanocrystals: Growth Mechanism and Surface Chemistry Elucidation, *Inorganic Chemistry*, 2019, 58, 1358-1370.

18. Literatura

[1] A. P. Alivisatos, Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots, *Science*, **1996**, *271*, 933-937.

[2] H. Yu, J. Li, R. A. Loomis, L.-W. Wang, W. E. Buhro, Two- versus three-dimensional quantum confinement in indium phosphide wires and dots, *Nat. Mater.*, **2003**, *2*, 517-520.

[3] K. Salaita, Y. Wang, C. A. Mirkin, Applications of dip-pen nanolithography, *Nat. Nanotechnol.*, **2007**, *2*, 145-155.

[4] A. Zaluska, L. Zaluski, J. O. Ström-Olsen, Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage, *J. Alloys Compd.*, **1999**, 288, 217-225.

[5] Y. Len, A. J. Minnich, G. Chen, Z. Ren, Enhancement of Thermoelectric Figure-of-Merit by a Bulk Nanostructuring Approach, *Adv. Funct. Mater.*, **2010**, *20*, 357-376.

[6] W. Luther, Industrial Application of nanomaterials – chances and risks, Dusseldorf, Future Technologies Division, 2004.

[7] P. Baláž, M. Achimovičová, M. Baláž, P. Billik, Z. Cherkezova-Zheleva, J. M. Criedo, F. Delogu, E. Dutková, E. Gaffet, F. J. Gotor, R. Kumar, I. Mitov, T. Rojac, M. Senna, A. Streletskii, K. Wieczorek-Ciurowa, Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 7571-7637.

[8] M. L. Trudeau, R. Schulz, High-resolution electron microscopy study of Ni-Mo nanocrystals prepared by high-energy mechanical alloying, *Mater. Sci. Eng. A*, **1991**, *134*, 1361-1367.

[9] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Prog. Mater. Sci., 2001, 46, 1-184.

[10] P. Baláž, M. Baláž, Z. Bujňáková, Mechanochemistry in Technology: From Minerals to Nanomaterials and Drugs, *Chem, Eng. Technol.*, **2014**, *37*, 747-756.

[11] S. K. Pradhan, B. Ghosh, L. K. Samanta, Mechanosynthesis of nanocrystalline CuFeS₂ chalcopyrite, *Phys. E: Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, **1991**, *134*, 1361-1367.

[12] A. Calka, Formation of titanium and zirconium nitrides by mechanical alloying, *Appl. Phys. Lett.*, **1991**, *59*, 1568-1569.

[13] P. Sen, J. Ghosh, A. Abdullah, P. Kumar, Vandana, Preparation of Cu, Ag, Fe and Al nanoparticles by the exploding wire technique, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **2003**, *115*, 499-508.

[14] M. S. El-Shall, S. Li, T. Turkki, D. Graiver, U. C. Pernisz, M. I. Baraton, Synthesis and Photoluminescence of Weblike Agglomeration of Silica Nanoparticles, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 17805-17809.

[15] A. M. Morales, C. M. Lieber, A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires, *Science*, **1998**, *279*, 208-211.

[16] F. Mafuné, J.-Y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, H. Sawabe, Formation of Gold Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution of Surfactant, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *22*, 5114-5120.

[17] A. V. Kabashin, M. Meunier, Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water, *J. Appl. Phys.*, **2003**, *94*, 7941-7943.

[18] W. Y. Teoh, R. Amal, L. Mädler, Flame spray pyrolysis: An enabling technology for nanoparticles design and fabrication, *Nanoscale*, **2010**, *2*, 1324-1347.

[19] Y. T. Didenko, K. S. Suslick, Chemical Aerosol Flow Synthesis of Semiconductor Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 12196-12197.

[20] R. Mueller, L. Mädler, S. E. Pratsinis, Nanoparticle synthesis at high production rates by flame spray pyrolysis, *Chem. Eng. Sci.*, **2003**, *58*, 1969-1976.

[21] A. H. Pfund, Bismuth black and its application, *Phys. Rev.*, **1930**, *1*, 397-399.

[22] E. Pérez-Tijerina, M. Gracia Pinilla, S. Mejía-Rosales, U. Ortiz-Méndez, A. Torres, M. José-Yacamán, Highly size-controlled synthesis of Au/Pd nanoparticles by inert-gas condensation, *Faraday Discuss.*, **2008**, *138*, 353-362.

[23] M. Guermazi, H. J. Höfler, H. Hahn, R. S. Averback, Temperature Dependence of the Hardness of Nanocrystalline Titanium Dioxide, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1991**, *74*, 2672-2674.

[24] X. Xu, R. Ray, Y. Gu, H. J. Ploehn, L. Gearheart, K. Raker, W. A. Scrivens, Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 12736-12737.

[25] S. N. Baker, G. A. Baker, Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights, *Angew*. *Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 6726-6744.

[26] S. Y. Lim, W. Shen, Z. Gao, Carbon quantum dots and their applications, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, 362-381.

[27] M. Dasog, G. B. De los Reyes, L. V. Titova, F. A. Hegmann, J. G. C. Veinot, Size vs Surface: Tuning the Photoluminescence of Freestanding Silicon Nanocrystals Across the Visible Spectrum via Surface Groups, *ACS Nano*, **2014**, *8*, 9636-9648.

[28] A. M. Smith, S. Nie, Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering, *Acc. Chem. Res.*, **2010**, *43*, 190-200.

[29] G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Mayer, G. H. M. Calis, J. W. A. van der Velden, Au₅₅(PPh₃)₁₂Cl₁₆ – ein Goldcluster ungewöhnlicher Größe, *Chem. Ber.*, **1981**, *114*, 3634-3642. [30] D. C. Gary, S. E. Flowers, W. Kaminsky, A. Petrone, X. Li, B. M. Cossairt, Single-Crystal and Electronic Structure of a 1.3 nm Indium Phosphide Nanocluster, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 1510-1513.

[31] A. N. Goldstein, C. M. Echer, A. P. Alivisatos, Melting in Semiconductor Nanocrystals, *Science*, **1992**, *256*, 1425-1427.

[32] C. L. Jackson, G. B. McKenna, The melting behavior of organic materials confined in porous solids, *J. Chem. Phys.*, **1990**, *83*, 9002-9011.

[33] A. Pron, P. Bujak, M. Zagorska, N. Cho, T.-D. Kim, K.-S. Lee, Synthesis of solutionprocessable nanoparticles of inorganic semiconductors and their application to the fabrication of hybrid materials for organic electronics and photonics, chapter 2, pages: 57-180, Book: Solution-Processable Components for Organic Electronic Devices, Wiley-VCH, 2019.

[34] A. D. P. Leach, J. E. Macdonald, Optoelectronic Properties of CuInS₂ Nanocrystals and Their Origin, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2016**, *7*, 572-583.

[35] S. Tomić, L. Bernasconi, B. G. Searle, N. M. Harrison, Electronic and Optical Structure of Wurtzite CuInS₂, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 14478-14484.

[36] J. González, C. Rincón, Optical absorption and phase transitions in CuInSe₂ and CuInS₂ single crystals at high pressure, *J. Appl. Phys.*, **1989**, *65*, 2031-2034.

[37] W. D. Lawson, F. A. Smith, A. S. Young, Influence of Crystal Size on the Spectral Response Limit of Evaporated PbTe and PbSe Photoconductive Cells, *J. Electrochem. Soc.*, **1960**, *107*, 206-210.

[38] A. I. Ekimov, A. A. Onushchenko, Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor, Fiz.*, **1981**, 34, 363-366.

[39] R. Rossetti, S. Nakahara, L. E. Brus, Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution, *J. Chem. Phys.*, **1983**, 79, 1086-1088.

[40] A. D. Yoffe, Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems, *Adv. Phys.*, **1993**, *42*, 173-262.

[41] L. E. Brus, Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence on the lowest excited electronic state, *J. Chem. Phys.*, **1984**, *80*, 4403-4409.

[42] M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, L. E. Brus, The quantum mechanics of larger semiconductor clusters ("quantum dots"), *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1990**, *41*, 477-496.

[43] A. P. Alivisatos, Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 13226-13239.

[44] W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 2854-2860.

[45] L. Qin, D. Li, Z. Zhang, K. Wang, H. Ding, R. Xie, W. Yang, The determination of extinction coefficient of CuInS₂, ZnCuInS₃ multinary nanocrystals, *Nanoscale*, **2012**, *4*, 6360-6364.

[46] Z. Wang, X. Zhang, W. Xin, D. Yao, Y. Liu, L. Zhang, W. Liu, W. Zhang, W. Zheng, B. Yang, H. Zhang, Facile Synthesis of Cu-In-S/ZnS Core/Shell Quantum Dots in 1-Dodecanethiol for Efficient Light-Emitting Diodes with an External Quantum Efficiency of 7.8%, *Chem. Mater.*, **2018**, *30*, 8939-8947.

[47] S.-H. Wei, A. Zunger, Calculated natural band offsets of all II-VI and III-V semiconductors: Chemical trends and the role of cation d orbitals, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 72, 2011-2013.

[48] P. Reiss, M. Protière, L. Li, Core/Shell Semiconductor Nanocrystals, *Small*, 2009, 5, 154-168.

[49] 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.

[50] C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan, Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications, *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 2367-2371.

[51] 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.

[52] 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.

[53] M. Amelia, C. Lincheneau, S. Silvi, A. Credi, Electrochemical properties of CdSe and CdTe quantum dots, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 5728-5743.

[54] E. Kuçur, W. Bücking, R. Giernoth, T. Nann, Determination of Defect States in Semiconductor Nanocrystals by Cyclic Voltammetry, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 20355-20360.

[55] E. Kuçur, W. Bücking, T. Nann, Electrochemical determination of mesoscopic phenomena, defect states in CdSe nanocrystals and charge carrier manipulability, *Microchim. Acta*, **2008**, *160*, 299-308.

[56] I. Polec, A. Henckens, L. Goris, M. Nicolas, M. A. Loi, P. J. Andriaensens, L. Lutsen, J. V. Manca, D. Vanderzande, N. S. Sariciftci, Convenient Synthesis and Polymerization of 5,6-Disubstituted Dithiophthalides Toward Soluble Poly(Isothianaphthene): An Initial Spectroscopic Characterization of the Resulting Low-Band-Gap Polymers, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2003, *41*, 1034-1045.

[57] C. Querner, P. Reiss, S. Sadki, M. Zagorska, A. Pron, Size and ligand effects on the electrochemical and spectroelectrochemical responses of CdSe nanocrystals, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, *7*, 3204-3209.

[58] S. Trasatti, The absolute electrode potential: an explanatory note, *Pure Appl. Chem.*, **1986**, *58*, 955-966.

[59] L.-W. Wang, A. Zunger, Pseudopotential calculations of nanoscale CdSe quantum dots, *Phys. Rev. B*, **1996**, 9579-9582.

[60] E. Kucur, J. Riegler, G. A. Urban, T. Nann, Determination of quantum confinement in CdSe nanocrystals by cyclic voltametry, *J. Chem. Phys.*, **2003**, *119*, 2333-2337.

[61] B. Chen, S. Chang, D. Li, L. Chen, Y. Wang, T. Chen, B. Zou, H. Zhong, A. L. Rogach, Template Synthesis of CuInS₂ Nanocrystals from In₂S₃ Nanoplates and Their Application as Counter Electrodes in Dye-Sensitized Solar Cells, *Chem. Mater.*, **2015**, *27*, 5949-5956.

[62] H. Zhong, S. S. Lo, T. Mirkovic, Y. Li, Y. Ding, Y. Li, G. D. Scholes, Noninjection Gram-Scale Synthesis of Monodisperse Pyramidal CuInS₂ Nanocrystals and Their Size-Dependent Properties, *ACS Nano*, **2010**, *4*, 5253-5262.

[63] 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.
[64] D. R. T. Zahn, G. N. Gavrila, M. Gorgoi, The transport gap of organic semiconductors studied using the combination of direct and inverse photoemission, *Chem. Phys.*, 2006, *325*, 99-112.

[65] M. Sobiech, P. Bujak, P. Luliński, A. Pron, Semiconductor nanocrystal-polymer hybrid nanomaterials and their application in molecular imprinting, *Nanoscale*, **2019**, *11*, 12030-12074.

[66] P. Reiss, J. Bleuse, A. Pron, Highly Luminescent CdSe/ZnSe Core/Shell Nanocrystals of Low Size Dispersion, *Nano Lett.*, **2002**, *2*, 781-784.

[67] 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.

[68] M. L. H. Green, A new approach to the formal classification of covalent compound of the elements, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *500*, 127-148.

[69] M. L. H. Green, G. Parkin, Application of the Covalent Bond Classification Method for the Teaching of Inorganic Chemistry, *J. Chem. Educ.*, **2014**, *91*, 807-816.

[70] N. C. Anderson, M. P. Hendricks, J. J. Choi, J. S. Owen, Ligand Exchange and the Stoichiometry of Metal Chalcogenide Nanocrystals: Spectroscopic Observation of Facile Metal-Carboxylate Displacement and Binding, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 18536-18548.

[71] J. De Roo, K. De Keukeleere, Z. Hens, I. van Driessche, From Ligands to binding motifs and beyond; the enhanced versatility of nanocrystal surfaces, *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 13277-13283.

[72] R. G. Pearson, Hard and Soft Acids and Bases, J. Am. Chem. Soc., 1963, 85, 3533-3539.

[73] R. G. Pearson, Acids and Bases: Hard acids prefer to associate with hard bases, and soft acids prefer to associate with soft bases, *Science*, **1966**, 151, 172-177.

[74] R. G. Pearson, Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles, *J. Chem. Educ.*, **1968**, *45*, 581-587.

[75] R. G. Pearson, Hard and soft acids and bases, HSAB, part II: Underlying theories, *J. Chem. Educ.*, **1968**, *45*, 643-648.

[76] R. R. Knauf, J. C. Lennox, J. L. Dempsey, Quantifying Ligand Exchange Reactions at CdSe Nanocrystals Surfaces, *Chem. Mater.*, **2016**, *28*, 4762-4770.

[77] R. Gomes, A. Hassinen, A. Szczygiel, Q. Zhao, A. Vantomme, J. C. Martins, Z. Hens, Binding of Phosphonic Acids to CdSe Quantum Dots: A Solution NMR Study, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, *2*, 145-152.

[78] M. Ibáñez, R. J. Korkosz, Z. Luo, P. Riba, D. Cadavid, S. Ortega, A. Cabot, M. G. Kanatzidis, Electron Doping in Bottom-Up Engineered Theromelectric Nanomaterials through HCl-Mediated Ligand Displacement, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 4046-4049.

[79] T. Kopping, T. E. Patten, Identification of Acidic Phosphorus-Containing Ligands Involved in the Surface Chemistry of CdSe Nanoparticles Prepared in Tri-N-octylphosphine Oxide Solvents, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 5689-5698.

[80] A. J. Morris-Cohen, M. D. Donakowski, K. E. Knowles, E. A. Weiss, The Effect of a Common Purification Procedure on the Chemical Composition of the Surfaces of CdSe Quantum Dots Synthesized with Trioctylphosphine Oxide, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 897-906.

[81] J. De Roo, F. Van den Broeck, K. De Keukeleere, J. C. Martins, I. Van Driessche, Z. Hens, Unravelling the Surface Chemistry of Metal Oxide Nanocrystals, the Role of Acids and Bases, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 9650-9657.

[82] J. De Roo, I. van Driessche, J. C. Martins, Z. Hans, Colloidal metal oxide nanocrystal catalysis by sustined chemically driven ligand displacement, *Nat. Mater.*, **2016**, *15*, 517-522.

[83] N. C. Anderson, J. S. Owen, Soluble, Chloride-Terminated CdSe Nanocrystals: Ligand Exchange Monitored by ¹H and ³¹P NMR Spectroscopy, *Chem. Mater.*, **2013**, *25*, 69-76.

[84] B. Fritzinger, I. Moreels, P. Lommens, R. Koole, Z. Hens, J. C. Martins, In Situ Observation of Rapid Ligand Exchange in Colloidal Nanocrystal Suspensions, Using Transfer NOE Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 3024-3032.

[85] Y. Coppel, G. Spataro, C. Pagès, B. Chaudret, A. Maisonnat, M. L. Kahn, Full Characterization of Colloidal Solutions of Long-Alkyl-Chain-Amine-Stabilized ZnO Nanoparticles by NMR Spectroscopy: Surface State, Equilibria, and Affinity, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 5384-5393.

[86] A. Shavel, M. Ibáñez, Z. Luo, J. De Roo, A. Carrete, M. Dimitrievska, A. Genc, M. Meyns,
A. Pérez-Rodríguez, M. V. Kovalenko, J. Arbiol, A. Cabot, Scalable Heating-Up Synthesis of
Monodisperse Cu₂ZnSnS₄ Nanocrystals, *Chem. Mater.*, **2016**, *28*, 720-726.

[87] R. Dierick, F. Van den Broeck, K. De Nolf, Q. Zhao, A. Vantomme, J. C. Martins, Z. Hens, Surface Chemistry of CuInS₂ Colloidal Nanocrystals, Tight Binding of L-Type Ligands, *Chem. Mater.*, 2014, 26, 5950-5957.

[88] C. N. Valdez, A. M. Schimpf, D. R. Gamelin, J. M. Mayer, Low Capping Group Surface Density on Zinc Oxide Nanocrystals, *ACS Nano*, **2014**, *8*, 9463-9470.

[89] Z. Hens, J. C. Martins, A Solution NMR Toolbox for Characterizing the Surface Chemistry of Colloidal Nanocrystals, *Chem. Mater.*, **2013**, *25*, 1211-1221.

[90] B. Fritzinger, R. K. Capek, K. Lambert, J. C. Martins, Z. Hens, Utilizing Self-Exchange To Address the Binding of Carboxylic Acid Ligands to CdSe Quantum Dots, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 10195-10201.

[91] T. Pons, H. T. Uyeda, I. L. Medintz, H. Mattoussi, Hydrodynamic Dimensions, Electrophoretic Mobility, and Stability of Hydrophilic Quantum Dots, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 20308-20316.

[92] 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.

[93] 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 – a spectroscopic study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 23082-23088,

[94] G. Gąbka, Wieloskładnikowe nanokryształy nietoksycznych półprzewodników nieorganicznych: otrzymywanie, modyfikacja powierzchni, właściwości spektroskopowe i elektrochemiczne, Praca Doktorska, Warszawa, 2016.

[95] I. Lokteva, N. Radychev, F. Witt, H. Borchert, J. Parisi, J. Kolny-Olesiak, Surface Treatment of CdSe Nanoparticles for Application in Hybrid Solar Cells: The Effect of Multiple Ligand Exchange with Pyridine, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 12784-12791.

[96] N. Radychev, I. Lokteva, F. Witt, J. Kolny-Olesiak, H. Borchert, J. Parisi, Physical Origin of the Impact of Different Nanocrystal Surface Modifications on the Performance of CdSe/P3HT Hybrid Solar Cells, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 14111-14122.

[97] B. von Holt, S. Kudera, A. Weiss, T. E. Schrader, L. Manna, W. J. Park, M. Braun, Ligand exchange of CdSe nanocrystals probed by optical spectroscopy in the visible and mid-IR, *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 2728-2732.

[98] P. R. Brown, D. Kim, R. R. Lunt, N. Zhao, M. G. Bawendi, J. C. Grossman, V. Bulović, Energy Level Modification in Lead Sulfide Quantum Dot Thin Films through Ligand Exchange, *ACS Nano*, **2014**, *8*, 5863-5872.

[99] P. Buffat, J.-P. Borel, Size effect on the melting temperature of gold particles, *Phys. Rev. A*, **1976**, *13*, 2287-2298.

[100] T. Castro, R. Reifenberger, E. Choi, R. P. Andres, Size-dependent meting temeperature of individual nanometer-sized metallic clusters, *Phys. Rev. B*, **1990**, *42*, 8548-8556.

[101] T. P. Martin, U. Näher, H. Schaber, U. Zimmermann, Evidence for a size-dependent melting of sodium clusters, *J. Chem. Phys.*, **1994**, *100*, 2322-2324.

[102] L. Jing, S. V. Kershaw, Y. Li, X. Huang, Y. Li, A. L. Rogach, M. Gao, Aqueous Based Semiconductor Nanocrystals, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 10623-10730.

[103] S. G. Kwon, T. Hyeon, Formation Mechanisms of Uniform Nanocrystals via Hot-Injection and Heat-Up Methods, *Small*, **2011**, *19*, 2685-2702.

[104] N. T. K. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine, Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution, *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 7610-7630.

[105] K. J. Klabunde, Nanoscale Materials in Chemistry, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 2009.

[106] 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.

[107] Z. A. Peng, X. Peng, Formation of High-Quality CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals Using CdO as Precursor, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 183-184.

[108] L. Qu, Z. A. Peng, X. Peng, Alternative Routes toward High Quality CdSe Nanocrystals, *Nano Lett.*, **2001**, *1*, 333-337.

[109] C. R. Bullen, P. Mulvaney, Nucleation and Growth Kinetics of CdSe Nanocrystals in Octadecene, *Nano Lett.*, **2004**, *4*, 2303-2307.

[110] S. Abe, R. K. Čapek, B. De Geyter, Z. Hens, Tuning the Postfocused Size of Colloidal Nanocrystals by the Reaction Rate: From Theory to Application, *ACS Nano*, **2012**, *6*, 42-53.

[111] J. S. Steckel, B. K. H. Yen, D. C. Oertel, M. G. Bawendi, On the Mechanism of Lead Chalcogenide Nanocrystal Formation, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 13032-13033.

[112] H. Liu, J. S. Owen, A. P. Alivisatos, Mechanistic Study of Precursor Evolution in Colloidal Group II-VI Semiconductor Nanocrystal Synthesis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 305-312.

[113] S. Abe, R. K. Capek, B. De Geyter, Z. Hens, Property Relations in the Hot Injection Synthesis, the Role of the Solute Solubility, *ACS Nano*, **2013**, *7*, 943-949.

[114] Z. A. Peng, X. Peng, Nearly Monodisperse and Shape-Controlled CdSe Nanocrystals via Alternative Routes: Nucleation and Growth, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 3343-3353.

[115] Y. Yin, P. Alivisatos, Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface, *Nature*, **2005**, *437*, 664-670.

[116] L. Manna, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, Synthesis of Soluble and Processable Rod-, Arrow-, Teardrop-, and Tetrapod-Shaped CdSe Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 12700-12706.

[117] W. Wang, S. Banerjee, S. Jia, M. L. Steigerwald, I. P. Herman, Ligand Control of Growth, Morphology, and Capping Structure of Colloidal CdSe Nanorods, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 2573-2580.

[118] Z. Li, X. Peng, Size/Shape-Controlled Synthesis of Colloidal CdSe Quantum Disks: Ligand and Temperature Effects, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 6578-6586.

[119] Y. Guo, S. R. Alvarado, J. D. Barclay, J. Vela, Shape-Programmed Nanofabrication: Unerstanding the Reactivity of Dichalcogenide Precursors, *ACS Nano*, **2013**, *7*, 3616-3626.

[120] M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest, Synthesis and Characterization of Strongly Luminescent ZnS-Capped CdSe Nanocrystals, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 468-471.

[121] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober,
K. F. Jensen, M. G. Bawendi, (CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and
Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites, *J. Phys. Chem. B*,
1997, 101, 9463-9475.

[122] D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, Highly Luminescent Monodisperse CdSe and CdSe/ZnS Nanocrystals Synthesized in a Hexadecylamine-Trioctylphosphine Oxide-Trioctylphospine Mixture, *Nano Lett.*, **2001**, *1*, 207-211.

[123] S. Kudera, M. Zanella, C. Giannini, A. Rizzo, Y. Li, G. Gigli, R. Cingolani, G. Ciccarella,
W. Spahl, W. J. Parak, L. Manna, Sequential Growth of Magic-Size CdSe Nanocrystals, *Adv. Mater.*, 2007, *19*, 548-552.

[124] S. Jun, E. Jang, Interfused semiconductor nanocrystals: brilliant blue photoluminescence and electroluminescence, *Chem. Commun.*, **2005**, 4616-4618.

[125] M. Danek, K. F. Jensen, C. B. Murray, M. G. Bawendi, Synthesis of Luminescent Thin-Film CdSe/ZnSe Quantum Dot Composites Using CdSe Quantum Dots Passivated with an Overlayer of ZnSe, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 173-180.

[126] X. Zhong, M. Han, Z. Dong, T. J. White, W. Knoll, Composition-Tunable Zn_xCd_{1-x}Se Nanocrystals with High Luminescence and Stability, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, *125*, 8589-8594.
[127] X. Zhong, Z. Zhang, S. Liu, M. Han, W. Knoll, Embryonic Nuclei-Induced Alloying Process for the Reproducible Synthesis of Blue-Emitting Zn_xCd_{1-x}Se Nanocrystals with Long-Time Thermal Stability in Size Distribution and Emission Wavelength, *J. Phys. Chem. B*, 2004, *108*, 15552-15559.

[128] X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich, A. P. Alivisatos, Epitaxial Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals with Photostability and Electronic Accessibility, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 7019-7029.

[129] J. J. Li, A. Wang, W. Guo, J. C. Keay, T. D. Mishima, M. B. Johnson, X. Peng, Large-Scale Synthesis of Nearly Monodisperse CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals Using Air-Stable Reagents via Successive Ion Layer Adsorption and Reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 12567-12575.

[130] L. A. Swafford, L. A. Weigand, M. J. Bowers II, J. R. McBride, J. L. Rapaport, T. L. Watt, S. K. Dixit, L. C. Feldman, S. J. Rosenthal, Homogeneously Alloyed CdS_xSe_{1-x} Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Composition/Size-Dependent Band Gap, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 12299-12306.

[131] G. D. Moon, S. Ko, Y. Xia, U. Jeong, Chemical Transformations in Ultrathin Chalcogenide Nanowires, *ACS Nano*, **2010**, *4*, 2307-2319.

[132] A. Shavel, N. Gaponik, A. Eychmüller, Factors Governing the Quality of Aqueous CdTe Nanocrystals: Calculations and Experiment, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 19280-19284.

[133] J. Zhang, J. Li, J. Zhang, R. Xie, W. Yang, Aqueous Synthesis of ZnSe Nanocrystals by Using Glutathione As Ligand: The pH-Mediated Coordination of Zn²⁺ with Glutathione, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 11087-11091.

[134] T. Vossmeyer, G. Reck, L. Katsikas, E. T. K. Haupt, B. Schulz, H. A. Weller, "Double-Diamond Superlattice" Built Up of Cd₁₇S₄(SCH₂CH₂OH)₂₆ Clusters, *Science*, **1995**, 267, 1476-1479.

[135] T. Vossmeyer, G. Reck, B. Schulz, L. Katsikas, H. Weller, Double-Layer Superlattice Structure Built Up of Cd₃₂S₁₄(SCH₂CH(OH)CH₃)₃₆(H₂O)₄ Clusters, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 12881-12882.

[136] T. Vossmeyer, L. Katsikas, M. Giersig, I. G. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmüller, H. Weller, CdS Nanoclusters: Synthesis, Characterization, Size Dependent Oscillator Strength, Temperature Shift of the Excitonic Transition Energy, and Reversible Absorbance Shift, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 7665-7673.

[137] A. L. Rogach, D. Nagesha, J. W. Ostrander, M. Giersig, N. A. Kotov, "Raisin Bun" -Type Composite Spehres of Silica and Semiconductor Nanocrystals, *Chem. Mater.*, 2000, *12*, 2676-2685.

[138] Y.-S. Park, A. Dmytruk, I. Dmitruk, A. Kasuya, M. Takeda, N. Ohuchi, Y. Okamoto, N. Kaji, M. Tokeshi, Y. Baba, Size-Selective Growth and Stabilization of Small CdSe Nanoparticles in Aqueous Solution, *ACS Nano*, **2010**, *4*, 121-128.

[139] M. Gao, S. Kirstein, H. Möhwald, A. L. Rogach, A. Kornowski, A. Eychmüller, H. Weller, Strongly Photoluminescent CdTe Nanocrystals by Proper Surface Modification, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 8360-8363.

[140] N. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, K. Hoppe, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmüller, H. Weller, Thiol-Capping of CdTe Nanocrystals: An Alternative to Organometallic Synthetic Routes, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 7177-7185.

[141] A. L. Rogach, T. Franzl, T. A. Klar, J. Feldmann, N. Gaponik, V. Lesnyak, A. Shavel, A. Eychmüller, Y. P. Rakovich, J. F. Donegan, Aqueous Synthesis of Thiol-Capped CdTe Nanocrystals: State-of-the Art, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 14628-14637.

[142] H. Bao, Y. Gong, Z. Li, M. Gao, Enhancement Effect of Illumination on the Photoluminescence of Water-Soluble CdTe Nanocrystals: Toward Highly Fluorescent CdTe/CdS Core-Shell Structure, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 3853-3859.

[143] A. Shavel, N. Gaponik, A. Eychmüller, Efficient UV-Blue Photoluminescing Thiol-Stabilized Water-Soluble Alloyed ZnSe(S) Nanocrystals, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 5905-5908.

[144] G.-Y. Lan, Y.-W. Lin, Y.-F. Huang, H.-T. Chang, Photo-assisted synthesis of highly fluorescent ZnSe(S) quantum dots in aqueous solution, *J. Mater. Chem.*, 2007, *17*, 2661-2666.
[145] C. L. Li, K. Nishikawa, M. Ando, H. Enomoto, N. Murase, Highly luminescent water-

soluble ZnSe nanocrystals and their incorporation in a glass matrix, *Colloids Surf.*, A, 2007, 294, 33-39.

[146] C. Li, K. Nishikawa, M. Ando, H. Enomoto, N. Murase, Synthesis of Cd-free watersoluble $ZnSe_{1-x}Te_x$ nanocrystals with high luminescence in the blue region, *J. Colloid Interface Sci.*, **2008**, *321*, 468-476.

[147] Z. Deng, O. Schulz, S. Lin, B. Ding, X. Liu, X. Wei, R. Ros, H. Yan, Y. Liu, Aqueous Synthesis of Zinc Blende CdTe/CdS Magic-Core/Thick-Shell Tetrahedral-Shaped Nanocrystals with Emission Tunable to Near-Infrared, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 5592-5593.

[148] D. Zhao, Z. He, W. H. Chan, M. M. F. Choi, Synthesis and Characterization of High-Quality Water-Soluble Near-Infrared-Emitting CdTe/CdS Quantum Dots Capped by N-Acetyl-L-cysteine Via Hydrothermal Method, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 1293-1300.

[149] Y. He, H.-T. Lu, L.-M. Sai, W.-Y. Lai, Q.-L. Fan, L.-H. Wang, W. Huang, Microwave-Assisted Growth and Characterization of Water-Dispersed CdTe/CdS Core-Shell Nanocrystals with High Photoluminescence, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 13370-13374.

[150] M. T. Harrison, S. V. Kershaw, M. G. Burt, A. Eychmüller, H. Weller, A. L. Rogach, Wet Chemical Synthesis and Spectroscopic Study of CdHgTe Nanocrystals with Strong Near-Infrared Luminescence, *Mater. Sci. Eng. B*, **2000**, *69-70*, 355-360.

[151] S. Gupta, S. V. Kershaw, A. L. Rogach, 25th Anniversary Article: Ion Exchange in Colloidal Nanocrystals, *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 6923-6944.

[152] H. Sun, H. Zhang, J. Ju, J. Zhang, G. Qian, C. Wang, B. Yang, Z. Y. Wang, One-Step Synthesis of High-Quality Gradient CdHgTe Nanocrystals: A Prerequisite to Prepare CdHgTe

- Polymer Bulk Composites with Intense Near-Infrared Photoluminescence, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 6764-6769.

[153] Y. Xia, C. Zhu, Aqueous synthesis of type-II core/shell CdTe/CdSe quantum dots for near-infrared fluorescent sensing of copper(II), *Analyst*, **2008**, *133*, 928-932.

[154] J. Wang, H. Han, Hydrothermal synthesis of high-quality type-II CdTe/CdSe quantum dots with near-infrared fluorescence, *J. Colloid Interface Sci.*, **2010**, *351*, 83-87.
[155] Y. Zhang, Y. Li, X.-P. Yan, Aqueous Layer-by-Layer Epitaxy of Type-II CdTe/CdSe Quantum Dots with Near-Infrared Fluorescence for Bioimaging Applications, *Small*, **2009**, *5*, 185-189.

[156] F.-C. Liu, T.-L. Cheng, C.-C. Shen, W.-L. Tseng, M. Y. Chiang, Synthesis of Cysteine-Capped Zn_xCd_{1-x}Se Alloyed Quantum Dots Emitting in the Blue-Green Spectral Range, *Langmuir*, **2008**, *24*, 2162-2167.

[157] Y. Zheng, Z. Yang, J. Y. Ying, Aqueous Synthesis of Glutathione-Capped ZnSe and Zn₁₋ _xCd_xSe Alloyed Quantum Dots, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 1475-1479.

[158] W.-C. Law, K.-T. Yong, I. Roy, H. Ding, R. Hu, W. Zhao, P. N. Prasad, Aqueous-Phase Synthesis of Highly Luminescent CdTe/ZnTe Core/Shell Quantum Dots Optimized for Targeted Bioimaging, *Small*, **2009**, *11*, 1302-1310.

[159] W. Li, J. Liu, K. Sun, H. Dou, K. Tao, Highly fluorescent water soluble $Cd_xZn_{1-x}Te$ alloyed quantum dots prepared in aqueous solution: one-pot synthesis and the alloy effect of Zn, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 2133-2138.

[160] J. Du, X. Li, S. Wang, Y. Wu, X. Hao, C. Xu, X. Zhao, Microwave-assisted synthesis of highly luminescent glutathione-capped $Zn_{1-x}Cd_xTe$ alloyed quantum dots with excellent biocompatibility, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 11390-11395.

[161] O. I. Mićić, H.M. Cheong, H. Fu, A. Zunger, J. R. Sprague, A. Mascarenhas, A. J. Nozik, Size-Dependent Spectroscopy of InP Quantum Dots, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 4904-4912.
[162] O. I. Mićić, C. J. Curtis, K. M. Jones, J. R. Sprague, A. J. Nozik, Synthesis and Characterization of InP Quantum Dots, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 4966-4969.

[163] A. A. Guzelian, J. E. B. Katari, A. V. Kadavanich, U. Banin, K. Hamad, E. Juban, A. P. Alivisatos, R. H. Wolters, C. C. Arnold, J. R. Heath, Synthesis of Size-Selected, Surface-Passivated InP Nanocrystals, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 7212-7219.

[164] D. V. Talapin, N. Gaponik, H. Borchert, A. L. Rogach, M. Haase, H. Weller, Etching of Colloidal InP Nanocrystals with Fluorides: Photochemical Nature of the Process Resulting in High Photoluminescence Efficiency, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 12659-12663.

[165] S. Adam, D. V. Talapin, H. Borchert, A. Lobo, C. McGinley, A. R. B. de Castro, M. Haase, H. Weller, T. Möller, The Effect of nanocrystal surface structure on the luminescence properties: Photoemission study of HF-etched InP nanocrystals, *J. Chem. Phys.*, **2005**, *123*, 084706.

[166] S. Haubold, M. Haase, A. Kornowski, H. Weller, Strongly Luminescent InP/ZnS Core-Shell Nanoparticles, *ChemPhysChem*, **2001**, *2*, 331-334. [167] P. Bujak, Core and surface engineering in binary, ternary and quaternary semiconductor nanocrystals – A critical review, *Synth. Met.*, **2016**, *222*, 93-114.

[168] D. Battaglia, X. Peng, Formation of High Quality InP and InAs Nanocrystals in a Noncoordinating Solvent, *Nano Lett.*, **2002**, *2*, 1027-1030.

[169] D.W. Lucey, D.J. MacRae, M. Furis, Y. Sahoo, A. N. Cartwright, P. N. Prasad, Monodispersed InP Quantum Dots Prepared by Colloidal Chemistry in a Noncoordinating Solvent, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 3754-3762.

[170] R. Xie, D. Battaglia, X. Peng, Colloidal InP Nanocrystals as Efficient Emitters Covering Blue to Near-Infrared, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 15432-15433.

[171] S. Xu, J. Ziegler, T. Nann, Rapid syntesis of highly luminescent InP and InP/ZnS nanocrystals, *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 2653-2656.

[172] K. M. Yu, M. C. Ridgway, Zinc and phosphorus co-implantation in indium phosphide, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, *73*, 52-54.

[173] M. Green, P. O'Brien, A Novel Metalorganic Route to Nanocrystallites of Zinc Phosphide, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 4500-4505.

[174] S. B. Zhang, S. H. Wie, A. Zunger, Microscopic Origin of the Phenomenological Equilibrium "Doping Limit Rule" in n-Type III-V Semiconductors, *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, *84*, 1232-1235.

[175] E. Ryu, S. Kim, E. Jang, S. Jun, H. Jang, B. Kim, S.-W. Kim, Step-Wise Synthesis of InP/ZnS Core-Shell Quantum Dots and the Role of Zinc Acetate, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 573-575.

[176] X. Yang, D. Zhao, K. S. Leck, S. T. Tan, Y. X. Tang, J. Zhao, H. V. Demir, X. W. Sun, Full Visible Range Covering InP/ZnS Nanocrystals with High Photometric Performance and Their Application to White Quantum Dot Light-Emitting Diodes, *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 4180-4185.

[177] L. Li, P. Reiss, One-pot Synthesis of Highly Luminescent InP/ZnS Nanocrystals without Precursor Injection, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 11588-11589.

[178] K. Huang, R. Demadrille, M. G. Silly, F. Sirotti, P. Reiss, O. Renault, Internal Structure of InP/ZnS Nanocrystals Unraveled by High-Resolution Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy, *ACS Nano*, **2010**, *4*, 4799-4805.

[179] 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.

[180] F. Zan, J. Ren, Gas-liquid phase synthesis of highly luminescent InP/ZnS core/shell quantum dots using zinc phosohide as a new phosphorus source, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 1794-1799.

[181] J. H. Chen, M. F. Tai, K. M. Chi, Catalytic synthesis, characterization and magnetic properties of iron phosphide nanowires, *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 296-298.

[182] A. E. Henkes, R. E. Schaak, Trioctylphosphine: A General Phosphorus Source for the Low-Temperature Conversion of Metals into Metal Phoshides, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 4234-4242.

[183] T. Strupeit C. Klinke, A. Kornowski, H. Weller, Synthesis of InP Nanoneedles and Their Use as Schottky Devices, *ACS Nano*, **2009**, *3*, 668-672.

[184] J. Lauth, T. Strupeit, A. Kornowski, H. Weller, A Transmetalation Route for Colloidal GaAs Nanocrystals and Additional III-V Semiconductor Materials, *Chem. Mater.*, **2013**, *25*, 1377-1383.

[185] W. S. Song, H. S. Lee, J. C. Lee, D. S. Jang, Y. Choi, M. Choi, H. Yang, Amine-derived synthetic approach to color-tunable InP/ZnS quantum dots with high fluorescent qualities, *J. Nanoparticle Res.*, **2013**, *15*, 1750.

[186] M. D. Tessier, D. Dupont, K. De Nolf, J. De Roo, Z. Hens, Economic and Size-Tunable Synthesis of InP/ZnE (E = S, Se) Colloidal Quantm Dots, *Chem. Mater.*, **2015**, *27*, 4893-4898.

[187] S. Kim, T. Kim, M. Kang, S. K. Kwak, T. W. Yoo, L. S. Park, I. Yang, S. Hwang, J. E. Lee, S. K. Kim, S. W. Kim, Highly Luminescent InP/GaP/ZnS Nanocrystals and Their Application to White Light-Emitting Diodes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 3804-3809.

[188] D. Aldakov, A. Lefrançois, P. Reiss, Ternary and quaternary metal chalcogenide nanocrystals: synthesis, properties and applications, *J. Mater. Chem. C*, **2013**, *1*, 3756-3776.

[189] 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.

[190] C. Coughlan, M. Ibáñez, O. Dobrozhan, A. Singh, A. Cabot, K. M. Ryan, Compound Copper Chalcogenide Nanocrystals, *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, 5865-6109.

[191] 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.

[192] T. Bell, Strategic Metal Report, Indium & the Investment Industry, 2013.

[193] A. Comin, L. Manna, New materials for tunable plasmonic colloidal nanocrystals, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 3957-3975.

[194] B. Koo, R. N. Patel, B. A. Korgel, Wurtzite-Chalcopyrite Polytypism in CuInS₂ Nanodisks, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 1962-1966.

[195] S. L. Castro, S. G. Bailey, R. P. Raffaelle, 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.

[196] H. Y. Ueng, H. L. Hwang, The defect structure of CuInS₂. Part I: Intrinsic defects, *J. Phys. Chem. Solids*, **1989**, *50*, 1297-1305.

[197] T.-L. Li, H. Teng, Solution synthesis of high-quality CuInS₂ quantum dots as sensitizers for TiO₂ photoelectrodes, *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 3656-3664,

[198] H. Nakamura, W. Kato, M. Uehara, K. Nose, T. Omata, S. Otsuka-Yao-Matsuo, M. Miyazaki, H. Maeda, Tunable Photoluminescence Wavelength of Chalcopyrite CuInS₂-Based Semiconductor Nanocrystals Synthesized in a Colloidal System, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 3330-3335.

[199] D.-E. Nam, W.-S. Song, H. Yang, Noninjection, one-pot synthesis of Cu-deficient CuInS₂/ZnS core/shell quantum dots and their fluorescent properties, *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, *361*, 491-496.

[200] C. de Mello Donegá, R. Koole, Size Dependence of the Spontaneous Emission Rate and Absorption Cross Section of CdSe and CdTe Quantum Dots, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 6511-6520.

[201] C. de Mello Donegá, Formation of Nanoscale Spatially Indirect Excitons. Evolution of the Type-II Optical Character of CdTe/CdSe Heteronanocrystals, *Phys. Rev. B, Condens. Matter. Phys.*, **2010**, *81*, 165303.

[202] C. Pu, H. Qin, Y. Gao, J. Zhou, P. Wang, X. Peng, Synthetic Control of Excition Behavior in Colloidal Quantum Dots, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 3302-3311.

[203] M. Jones, G. D. Scholes, On the Use of Time-Resolved Photoluminescence as a Probe of Nanocrystal Photoexcitation Dynamics, *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 3533-3538.

[204] D. F. Underwood, T. Kippeny, S. J. Rosenthal, Ultrafast Carrier Dynamics in CdSe Nanocrystals Determined by Femtosecond Fluorescence Upconversion Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 436-443.

[205] M. Jones, J. Nedeljkovic, R. J. Ellingson, A. J. Nozik, Rumbles. Photoenhancement of Luminescence in Colloidal CdSe Quantum Dot Solutions, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 11346-11352.

[206] M. Califano, A. Franceschetti, A. Zunger, Temperature Dependence of Excitonic Radiative Decay in CdSe Quantum Dots: The Role of Surface Hole Traps, *Nano Lett.*, **2005**, *5*, 2360-2364.

[207] A. Cretí, M. Zavelani-Rossi, G. Lanzani, M. Anni, L. Manna, M. Lomascolo, Role of the Shell Thickness in Stimulated Emission and Photoinduced Absorption in CdSe Core/Shell Nanorods, *Phys. Rev B*, **2006**, *73*, 165410.

[208] Sewall, S. L. Cooney, R. R.; Anderson, K. E. H.; Dias, E. A.; Sagar, D. M.; Kambhampati,
P. State-Resolved Studies of Biexcitons and Surface Trapping Dynamics in Semiconductor
Quantum Dots, J. Chem. Phys., 2008, 129, 084701.

[209] M. Jones, S. S. Lo, G. D. Scholes, Quantitative Modeling of the Role of Surface Traps in CdSe/CdS/ZnS Nanocrystals Photoluminescence Decay Dynamics, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2009**, *106*, 3011-3016.

[210] P. Frantsuzov, M. Kuno, B. Janko, R. A. Marcus, Universal Emission Intermittency in Quantum Dots, Nanorods, and Nanowires, *Nat. Phys.*, **2008**, *4*, 519-522.

[211] S. A. Crooker, T. Barrick, Multiple Temperature Regimes of Radiative Decay in CdSe Nanocrystal Quantum Dots: Intrinsic Limits to the Dark-Exciton Lifetime, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, *82*, 2793-2795.

[212] C. Pu, J. Ma, H. Qin, M. Yan, T. Fu, Y. Niu, X. Yang, Y. Huang, F. Zhao, X. Peng, Doped Semiconductor-Nanocrystal Emitters with Optimal Photoluminescence Decay Dynamics in Microsecond to Milisecond Range: Synthesis and Applications, *ACS Cent. Sci.*, 2016, *2*, 32-39.
[213] J. F. Suyver, S. F. Wuister, J. J. Kelly, A. Meijerink, Luminescence of Nanocrystalline ZnSe:Mn²⁺, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, *2*, 5445-5448.

[214] R. Beaulac, P. I. Archer, D. R. Gamelin, Luminescence in Colloidal Mn²⁺-doped Semiconductor Nanocrystals, *J. Solid State Chem.*, **2008**, *181*, 1582-1589.

[215] 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.

[216] B Mao, C-H. Chuang, J. Wang, C. Burda, Synthesis and Photophysical Properties of Ternary I-III-VI AgInS₂ Nanocrystals: Intrinsic versus Surface States, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 8945-8954.

[217] B. Mao, C.-H. Chuang, F. Lu, L. Sang, J. Zhu, C. Burda, Study of the Partial Ag-to-Zn Cation Exchange in AgInS₂/ZnS Nanocrystals, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 648-656.

[218] T. Torimoto, Y. Kamiya, T. Kameyama, H. Nishi, T. Uematsu, S. Kuwabata, T. Shibayama, Controlling Shape Anisotropy of ZnS-AgInS₂ Solid Solution Nanoparticles for Improving Photocatalytic Activity, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, *8*, 27151-27161.

[219] D. Su, L. Wang, M. Li, S. Mei, X. Wei, H. Dai, Z. Hu, F. Xie, R. Guo, Highly Luminescent Water-Soluble AgInS₂/ZnS Quantum Dots-Hydrogel Composites for Warm White LEDs, *J. Alloy. Compd.*, **2020**, *824*, 153896.

[220] Y. J. Park, J. H. Oh, N. S. Han, H. C. Yoon, S. M. Park, Y. R. Do, J. K. Song, Photoluminescence of Band Gap States in AgInS₂ Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 25677-25683.

[221] T. Chevallier, G. Le Blevennec, F. Chandezon, Photoluminescence Properties of AgInS₂-ZnS Nanocrystals: The Critical Role of the Surface, *Nanoscale*, **2016**, *8*, 7612-7620.

[222] D. K. Sharma, S. Hirata, L. Bujak, V. Biju, T. Kameyama, M. Kishi, T. Torimoto, M. Vacha, Influence of Zn on the Photoluminescence of Colloidal (AgIn)_xZn_{2(1-x)}S₂ Nanocrystals, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, *19*, 3963-3969.

[223] T. Kameyama, S. Koyama, T. Yamamoto, S. Kuwabata, T. Torimoto, Enhanced Photocatalytic Activity of Zn-Ag-In-S Semiconductor Nanocrystals with a Dumbbell-Shaped Heterostructure, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, *122*, 13705-13715.

[224] M. Miropoltsev, V. Kuznetsova, A. Tkach, S. Cherevkov, A. Sokolova, V. Osipova, Y. Gromova, M. Baranov, A. Fedorov, Y. Gun'ko, A. Baranov, FRET-Based Analysis of AgInS₂/ZnAgInS/ZnS Quantum Dot Recombination Dynamics, *Nanomaterials*, **2020**, *10*, 2455.

[225] A. Delices, D. Moodelly, C. Hurot, Y. Hou, W. L. Ling, C. Saint-Pierre, D. Gasparutto,
G. Nogues, P. Reiss, K. Kheng, Aqueous Synthesis of DNA-Functionalized Near-Infrared
AgInS₂/ZnS Core/Shell Quantum Dots, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*, 44026-44038.

[226] D. H. Jara, K. G. Stamplecoskie, P. V. Kamat, Two Distinct Transitions in $Cu_x InS_2$ Quantum Dots. Bandgap versus Sub-Bandgap Excitations in Copper-Deficient Structures, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2016**, *7*, 1452-1459.

[227] A. C. Berends, M. J. J. Mangnus, C. Xia, F. T. Rabouw, C. de Mello Donega, Optoelectronic Properties of Ternary I-III-VI₂ Semiconductor Nanocrystals: Bright Prospects with Elusive Origins, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2019**, *10*, 1600-1616.

[228] S. L. Castro, S. G. Bailey, R. P. Raffaelle, K. K. Banger, A. F. Hepp, Nanocrystalline Chalcopyrite Materials (CuInS₂ and CuInSe₂) via Low-Temperature Pyrolysis of Molecular Single-Source Precursors, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 3142-3147.

[229] J. J. Nairn, P. J. Shapiro, B. Twamley, T. Pounds, R. von Wandruszka, T. R. Fletcher, M. Williams, C. Wang, M. G. Norton, Preparation of Ultrafine Chalcopyrite Nanoparticles via the Photochemical Decomposition of Molecular Single-Source Precursors, *Nano Lett.*, **2006**, *6*, 1218-1223.

[230] S. K. Batabyal, L. Tian, N. Venkatram, W. Ji, J. Vitttal, Phase-Selective Synthesis of CuInS₂ Nanocrystals, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 15037-15042.

[231] L. Li, A. Pandey, D. J. Werder, B. P. Khanal, J. M. Pietryga, V. I. Klimov, Effficient Synthesis of Highly Luminescent Copper Indium Sulfide-Based Core/Shell Nanocrystals with Surprisingly Long-Lived Emission, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 1176-1179.

[232] M. Uehara, K. Watanabe, Y. Tajiri, H. Nakamura, H. Maeda, Synthesis of CuInS₂ fluorescent nanocrystals and enhancement of fluorescence by contolling crystal defect, *J. Chem. Phys.*, **2008**, *129*, 134709.

[233] 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.

[234] D. Pan, L. An, Z. Sun, W. Hou, Y. Yang, Z. Yang, Y. Lu, Synthesis of Cu-In-S Ternary Nanocrystals With Tunable Structure and Composition, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 5620-5621.

[235] S.-H. Choi, E.-G. Kim, T. Hyeon, One-Pot Synthesis of Copper-Indium Sulfide Nanocrystal Heterostructures with Acorn, Born and Larva Shapes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 2520-2521.

[236] S. T. Connor, C.-M. Hsu, B. D. Weil, S. Aloni, Y. Cui, Phase Transformation of Biphasic Cu₂S-CuInS₂ to Monophasic CuInS₂ Nanorods, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 4962-4966.

[237] M. Kruszynska, H. Borchert, J. Parisi, J. Kolny-Olesiak, Synthesis and Shape Control of CuInS₂ Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 15976-15986.

[238] J. Li, M. Bloemen, J. Parisi, J. Kolny-Olesiak, Role of Copper Sulfide Seeds in the Grwoth Process of CuInS₂ Nanorods and Networks, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, *6*, 20535-20543.

[239] L. Mu, F. Wang, B. Sadtler, R. A. Loomis, W. E. Buhro, Influence of the Nanoscale Kirkendall Effect on the Morphology of Copper Indium Disulfide Nanoplatelets Synthesized by Ion Exchange, *ACS Nano*, **2015**, *9*, 7419-7428.

[240] Y. Yin, R. M. Rioux, C. K. Erdonmez, S. Hughes, G. A. Somorjai, A. P. Alivisatos, Formation of Hollow Nanocrystals Through the Nanoscale Kirkendall Effect, *Science*, **2004**, *304*, 711-714.

[241] A. D. P. Leach, L. G. Mast, E. A. Henández-Pagán, J. E. Macdonald, Phase dependent visible to near-infrared photoluminescence of CuInS₂ nanocrystals, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, *3*, 3258-3265.

[242] L. Li, T. J. Daou, I. Texier, T. T. K. Chi, N. Q. Liem, P. Reiss, Highly Luminescent CuInS₂/ZnS Core/Shell Nanocrystals: Cadmium-Free Quantum Dots for In Vivo Imaging, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 2422-2429.

[243] D.-E. Nam, W.-S. Song, H. Yang, Facile, air-insensitive solvothermal synthesis of emission-tunable CuInS₂/ZnS quantum dots with high quantum yields, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 18220-18226.

[244] W.-S. Song, H. Yang, Efficient White-Light-Emitting Diodes Fabricated from Highly Fluorescent Copper Indium Sulfide Core/Shell Quantum Dots, *Chem. Mater.*, **2012**, *24*, 1961-1967.

[245] K. Nose, T. Omata, S. Otsuka-Yao-Matsuo, Colloidal Synthesis of Ternary Copper Indium Diselenide Quantum Dots and Their Optical Properties, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 3455-3460.

[246] P. M. Allen, M. G. Bawendi, Ternary I-III-VI Quantum Dots Luminescent in the Red to Near-infrared, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 9240-9241.

[247] 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.
[248] J. Zhang, R. Xie, W. Yang, A Simple Route for Highly Luminescent Quaternary Cu-Zn-In-S Nanocrystals Emitters, *Chem. Mater.*, 2011, 23, 3357-3361.

[249] 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.

[250] T. Yamamoto, I. V. Luck, R. Scheer, H. Katayama-Yoshida, Differences in the electronic structure and compensation mechanism between n-type Zn- and Cd-doped CuInS₂ crystals, *Physica B*, **1999**, *273-274*, 927-929.

[251] W. Zhang, Q. Lou, W. Ji, J. Zhao, X. Zhong, Color-Tunable Highly Bright Photoluminescence of Cadmium-Free Cu-Doped Zn-In-S Nanocrystals and Electroluminescence, *Chem. Mater.*, **2014**, *26*, 1204-1212.

[252] A. Singh, C. Coughlan, D. J. Milliron, K. M. Ryan, Solution Synthesis and Assembly of Wurtzite-Derived Cu-In-Zn-S Nanorods with Tunable Composition and Band Gap, *Chem. Mater.*, **2015**, *27*, 1517-1523.

[253] S. Liu, H. Zhang, Y. Qiao, X. Su, One-pot synthesis of ternary CuInS₂ quantum dots with near-infrared fluorescence in aqueous solution, *RSC Adv.*, **2012**, 2, 819-825.

[254] W.-W. Xiong, G.-H. Yang, X.-C. Wu, J.-J. Zhu, Aqueous Synthesis of Color-Tunable CuInS₂/ZnS Nanocrystals for the Detection of Hyman Interleukin 6, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, 5, 8210-8216.

[255] Y. Chen, S. Li, L. Huang, D. Pan, Green and Facile Synthesis of Water-Soluble Cu-In-S/ZnS Core/Shell Quantum Dots, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 7819-7821.

[256] Y. Chen, S. Li, L. Huang, D. Pan, Low-cost and gram-scale synthesis of water-soluble Cu-In-S/ZnS core/shell quantum dots in an electric pressure cooker, *Nanoscale*, **2014**, 6, 1295-1298.

[257] W. Guo, X. Sun, O. Jacobson, X. Yan, K. Min, A. Srivatsan, G. Niu, D. O. Kiesewetter, J. Chang, X. Chen, Intrinsically Radioactive [64Cu]CuInS/ZnS Quantum Dots for PET and Optical Imaging: Improved Radiochemical Stability and Controllable Cerenkov Luminescence, *ACS Nano*, **2015**, 9, 488-495.

[258] J. Krustok, J. Raudoja, M. Krunks, H. Mändar, H. Collan, Nature of the Native Deep Localized Defect Recombination Ceneters in the Chalcopyrite and Orthorhombic AgInS₂, *J. Appl. Phys.*, **2000**, *88*, 205-208.

[259] S. H. You, K. J. Hong, C. J. Youn, T. S. Jeong, J. D. Monn, H. S. Kim, J. S. Park, Origin of Point Defects in AgInS₂/GaAs Epilayer Obtained from Photoluminescence Measurement, *J. Appl. Phys.*, **2001**, *90*, 3894-3898.

[260] H. Zhong, Z. Bai, B. Zou, Tuning the Luminescence Properties of Colloidal I-III-VI Semiconductor Nanocrystals for Optoelectronics and Biotechnology Applications, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, *3*, 3167-3175.

[261] J. L. Shay, B. Tell, L. M. Schiavone, H. M. Kasper, F. Thiel, Energy Bands of AgInS₂ in the Chalcopyrite and Orthorhombic Structures, *Phys. Rev. B*, **1974**, *9*, 1719-1723.

[262] E. Radjai, G. Massé, Donor-Acceptor Pair Transitions in AgInS₂, *Phys. Status Solidi B*, 1985, 131, K157-K159.

[263] L. Tian, H. I. Elim, W. Ji, J. J. Vittal, One-pot synthesis and third-order nonlinear optical properties of AgInS₂ nanocrystals, *Chem. Commun.*, **2006**, 4276-4278.

[264] Z. Feng, P. Dai, X. Ma, J. Zhan, Z. Lin, Monodispersed cation-disordered cubic AgInS₂ nanocrystals with enhanced fluorescence, *Appl. Phys. Lett.*, **2010**, *96*, 013104.

[265] 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.

[266] D. Wang, W. Zheng, C. Hao, Q. Peng, Y. Li, General synthesis of I-III-VI₂ ternary semiconductor nanocrystals, *Chem. Commun.*, **2008**, 2556-2558.

[267] S. P. Hong, H. K. Park, J. H. Oh, H. Yang, Y. R. Do, Comparison of the structural and optical properties of o-AgInS₂, t-AgInS₂, and c-AgIn₅S₈ nanocrystals and their solid-solution nanocrystals with ZnS, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 18939-18949.

[268] M. Jiao, Y. Li, Y. Jia, C. Li, H. Bian, L. Gao, P. Cai, X. Luo, Strongly Emitting and Long-Lived Silver Indium Sulfide Quantum Dots for Bioimaging: Insight into co-Ligand Effect on Enhanced Photoluminescence, *J. Colloid Interface Sci.*, **2020**, *565*, 35-42.

[269] 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 Luminophore, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, *129*, 12388-12389.

[270] T. Torimoto, S. Ogawa, T. Adachi, T. Kameyama, K.-i. Okazaki, T. Shibayama, A. Kudo,
S. Kuwabata, Remarkable photoluminescence enhancement of ZnS-AgInS₂ solid solution nanoparticles by post-synthesis treatment, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 2082-2084.

[271] 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.

[272] X. Tang, K. Yu, Q. Xu, E. S. G. Choo, G. K. L. Goh, J. Xue, Synthesis and characterization of AgInS₂-ZnS heterodimers with tunable photoluminescence, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 11239-11243.

[273] 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.

[274] 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 the visible to near-infrared spectra range, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, *19*, 1217-1228.

[275] T. Kameyama, T. Takahashi, T. Machida, Y. Kamiya, T. Yamamoto, S. Kuwabata, T. Torimoto, Controlling the Electronic Energy Structure of ZnS-AgInS₂ Solid Solution Nanocrystals for Photoluminescence and Photocatalytic Hydrogen Evolution, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 24740-24749.

[276] H. C. Yoon, J. H. Oh, M. Ko, H. Yoo, Y. R. Do, Synthesis and Characterization of Green Zn-Ag-In-S and Red Zn-Cu-In-S Quantum Dots for Ultrahigh Color Quality of Down-Converted White LEDs, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*, 7342-7350.

[277] W.-W. Xiong, G.-H. Yang, X.-C. Wu, J.-J. Zhu, Mircowave-assisted synthesis of highly luminescent AgInS₂/ZnS nanocrystals for dynamic intracellular Cu(II) detection, *J. Mater. Chem. B*, **2013**, *1*, 4160-4165.

[278] M. D. Regulacio, K. Y. Win, S. L. Lo, S.-Y. Zhang, X. Zhang, S. Wang, M.-Y. Han, Y. Zheng, Aqueous synthesis of highly luminescent AgInS₂-ZnS quantum dots and their biological applications, *Nanoscale*, **2013**, *5*, 2322-2327.

[279] X. Kang, L. Huang, Y. Yang, D. Pan, Scaling up the Aqueous Synthesis of Visible Light Emitting Multinary AgInS₂/ZnS Core/Shell Quantum Dots, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 7933-7940.

[280] D. Deng, J. Cao, L. Qu, S. Achilefu, Y. Gu, Highly luminescent water-soluble quaternary Ag-In-Zn-S quantum dots for tumor cell-targeted imaging, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15, 5078-5083.

[281] D. Deng, L. Qu, Z. Cheng, S. Achilefu, Y. Gu, Highly luminescent water-soluble quaternary Zn-Ag-In-S quantum dots and their unique precursor S/In ratio-dependent spectral shifts, *J. Lumin.*, **2014**, 146, 364-370.

[282] Tang, X.; Ho, W. B. A.; Xue, J. M. Synthesis of Zn-Doped AgInS₂ Nanocrystals and Their Fluorescence Properties. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 9769-9773.

[283] X. Tang, Z. Zang, Z. Zu, W. Chen, Y. Liu, G. Han, X. Lei, X. Liu, X. Du, W. Chen, Y. Wang, J. Xue, A Facile Method for the Synthesis of Quaternary Ag-In-Zn-S Alloyed Nanorods, *Nanoscale*, **2014**, *6*, 11803-11809.

[284] S. Chen, M. Ahmadiantehrani, J. Zhao, S. Zhu, A. G. Mamalis, X. Zhu, Heat-up Synthesis of Ag-In-S and Ag-In-S/ZnS Nanocrystals: Effect of Indium Precursors on their Optical Properties, *J. Alloys Compd.*, **2016**, *665*, 137-143.

[285] L. Tan, S. Liu, X. Li, I. S. Chronakis, Y. Shen, A New Strategy for Synthesizing AgInS₂
Quantum Dots Emitting Brightly in Near-Infrared Window for In Vivo Imaging, *Colloids Surf. B*, 2015, 125, 222-229.

[286] Y. Liu, X. Tang, M. Deng, T. Zhu, Y. Bai, D. Qu, X. Huang, F. Qiu, One-Step Aqueous Synthesis of Highly Luminescent Hydrophilic AgInZnS Quantum Dots. *J. Lumin.*, 2018, 202, 71-76.

[287] X. Hu, T. Chen, Y. Xu, M. Wang, W. Jiang, W. Jiang, Hydrothermal Synthesis of Bright and Stable AgInS₂ Quantum Dots with Tunable Visible Emission, *J. Lumin.*, **2018**, *200*, 189-195.

[288] 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.

[289] I. L. Medintz, M. H. Stewart, S. A. Trammell, K. Susumu, J. B. Delehanty, B. C. Mei, J. S. Melinger, J. B. Blanco-Canosa, P. E. Dawson, H. Mattooussi, Quantum-dot/dopamine bioconjugates function as redox coupled assemblies for in vitro and intracellular pH sensing, *Nat. Mater.*, **2010**, *9*, 676-684.

[290] T. S. Ponomaryova, A. S. Novikova, A. M. Abramova, O. A. Goryacheva, D. D. Drozd,
P. D. Strokin, I. Y. Goryacheva, New-Generation Low-Toxic I-III-VI₂ Quantum Dots in Chemical Analysis, *J. Anal. Chem.*, **2022**, *77*, 402-409.

[291] 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.

[292] 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.

[293] W. R. Algar, M. Massey, K. Rees, R. Higgins, K. D. Krause, G. H. Darwish, W. J. Peveler, Z. Xiao, H.-Y. Tsai, R. Gupta, K. Lix, M. V. Tran, H. Kim, Photoluminescence Nanoparticles for Chemical and Biological Analysis and Imaging, *Chem. Rev.*, **2021**, *121*, 9243-9358.

[294] Y. Yuan. N. Jim, P. Saghly, L. Dube, H. Zhu, O. Chen, Quantum Dot Photocatalysts for Organic Transformations, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2021**, *12*, 7180-7193.

[295] A. M. Derfus, W. C. W. Chan, S. N. Bhatia, Probing the Cytotoxicity of Semiconductor Quantum Dots, *Nano Lett.*, **2004**, *4*, 11-18.

[296] 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.

[297] 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.

[298] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradly, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend,P. L. Burns, A. B. Holmes, Light-emitting diodes based on conjugated polymers, *Nature*, 1990, 347, 539-541.

[299] X.-H. Zhu, J. Peng, Y. Cao, J. Roncali, Solution-processable single-material molecular emitters for organic light-emitting devices, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 3509-3524.

[300] V. L. Colvin, M. C. Schlamp, A. P. Alivisatos, Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer, *Nature*, **1994**, *370*, 354-357.

[301] M. C. Schlamp, X. Peng, A. P. Alivisatos, Improved efficiencies in light emitting diodes made with CdSe(CdS) core/shell type nanocrystals and a semiconducting polymer, *J. Appl. Phys.*, **1997**, *82*, 5837-5842.

[302] Y.-H. Won, O. Cho, T. Kim, D.-Y. Chung, T. Kim, H. Chung, H. Jang, J. Lee, D. Kim,
E. Jang, Highly efficient and stable InP/ZnSe/ZnS quantum dot light-emitting diodes, *Nature*,
2019, 575, 634-638.

[303] G. Zaitas, S. Ikeda, S. Kinge, P. V. Kamat, Quantum Dot Light-Emitting Devices: Beyond Alignment of Energy Levels, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, *9*, 30741-30745.

[304] C. Ji, M. Lu, H. Wu, X. Zhang, X. Zhen, X. Wang, Y. Zhang, Y. Wang, W. W. Yu, 1,2-Ethanedithiol Treatment for AgIn₅S₈/ZnS Quantum Dot Light-Emitting Diodes with High Brightness, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, *9*, 8187-8193.

[305] Z. Bai, W. Ji, D. Han, L. Chen, B. Chen, H. Shen, B. Zou, H. Zhong, Hydroxyl-Terminated CuInS₂ Based Quantum Dots: Toward Efficient and Bright Light Emitting Diodes, *Chem. Mater.*, **2016**, *28*, 1085-1091.

[306] H. Shen, Q. Gao, Y. Zhang, Y. Lin, Q. Lin, Z. Li, L. Chen, Z. Zeng, X. Li, Y. Jia, S. Wang, Z. Du, L. S. Li, Z. Zhang, Visible quantum dot light-emitting diodes with simultaneous high brightness and efficiency, *Nat. Photon.*, **2019**, *13*, 192-197.

[307] W. Cao, C. Xiang, Y. Yang, Q. Chen, L. Chen, X. Yan, L. Qian, Highly stable QLEDs with improved hole injection via quantum dot structure tailoring, *Nat. Commun.*, **2018**, *9*, 2608.

[308] Y. Yang, Y. Zheng, W. Cao, A. Titov, J. Hyvonen, J. R. Manders, J. Xue, P. H. Holloway, L. Qian, High-efficiency light-emitting devices based on quantum dots with tailored nanostructures, *Nat. Photon.*, **2015**, *9*, 259-266.

[309] J. Lim, B. G. Jeong, M. Park, J. K. Kim, J. M. Pietryga, Y.-S. Park, V. I. Klimov, C. Lee, D. C. Lee, W. K. Bae, Influence of Shell Thickness on the Performance of Light-Emitting Devices Based on CdSe/Zn_{1-x}Cd_xS Core/Shell Heterostructured Quantum Dots, *Adv. Mater.*, **2014**, *26*, 8034-8040.

[310] X. Dai, Z. Zhang, Y. Jin, Y. Niu, H. Cao, X. Liang, L. Chen, J. Wang, X. Peng, Solutionprocessed, high-performance light-emitting diodes based on quantum dots, *Nature*, **2014**, *515*, 96-99.

[311] B. S. Mashford, M. Stevenson, Z. Popovic, C. Hamilton, Z. Zhou, C. Breen, J. Steckel,V. Bulovic, M. Bawendi, S. Coe-Sullivan, P. T. Kazlas, High-efficiency quantum-dot lightemitting devices with enhanced charge injection, *Nat. Photon.*, **2013**, *7*, 407-412.

[312] J. R. Manders, L. Qian, A. Titov, J. Hyvonen, J. Tokarz-Scott, K. P. Acharya, Y. Yang,
W. Cao, Y. Zheng, J. Xue, P. H. Holloway, High efficiency and ultra-wide color gamut quantum dot LEDs for next generation displays, *J. Soc. Inf. Disp.*, 2015, 23, 523-528.

[313] L. Wang, J. Lin, Y. Hu, X. Guo, Y. Lv, Z. Tang, J. Zhao, Y. Fan, N. Zhang, Y. Wang, X. Liu, Blue Quantum Dot Light-Emitting Diodes with High Electroluminescent Efficiency, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, *9*, 38755-38760.

[314] Y. Li, X. Hou, X. Dai, Z. Yao, L. Lv, Y. Jin, X. Peng, Stoichiometry-Controlled InP-Based Quantum Dots: Synthesis, Photoluminescence, and Electroluminescence, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 6448-6452.

[315] F. Cao, S. Wang, F. Wang, Q. Wu, D. Zhao, X. Yang, A Layer-by-Layer Growth Strategy for Large-Size InP/ZnSe/ZnS Core-Shell Quantum Dots Enabling High-Efficiency Light-Emitting Diodes, *Chem. Mater.*, **2018**, *30*, 8002-8007.

[316] J.-H. Jo, J.-H. Kim, K.-H. Lee, C.-Y. Han, E.-P. Jang, Y. R. Do, H. Yang, High-efficiency red electroluminescent device based on multishelled InP quantum dots, *Opt. Lett.*, **2016**, *41*, 3984-3987.

[317] H. C. Wang, H. Zhang, H. Y. Chen, H. C. Yeh, M. R. Tseng, R. J. Chung, S. Chen. R. S. Liu, Cadmium-Free InP/ZnSeS/ZnS Heterostructure-Based Quantum Dot Light-Emitting Diodes with a ZnMgO Electron Transport Layer and a Brightness of Over 10000 cd m⁻², *Small*, **2017**, *13*, 1603962.

[318] J. Lim, M. Park, W. K. Base, D. Lee, S. Lee, C. Lee, K. Char, Highly Efficient Cadmium-Free Quantum Dot Light-Emitting Diodes Enabled by the Direct Formation of Excitons within InP@ZnSeS Quatum Dots, *ACS Nano*, **2013**, *7*, 9019-9026.

[319] J. M. Klostranec, W. C. W. Chan, Quantum Dots in Biological and Biomedical Research: Recent Progress and Present Challenges, *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 1953-1964.

[320] C. Li, G. Chen, Y. Zhang, F. Wu, Q. Wang, Advanced Fluorescence Imaging Technology in the Near-Infrared-II Window for Biomedical Applications, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 14789-14804.

[321] X. Wu, H. Liu, J. Liu, K. N. Haley, J. A. Treadway, J. P. Larson, N. Ge, F. Peale, M. P. Bruchez, Immunofluorescent labeling of cancer marker Her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dots, *Nat. Biotechnol.*, **2003**, 21, 41-46.

[322] T. Pellegrino, L. Manna, S. Kudera, T. Liedl, D. Koktysh, A. L. Rogach, S. Keller, J. Rädler, G. Natile, W. J. Parak, Hydrophobic Nanocrystals Cotaed with an Amphiphilic Polymer Shell: A General Route to Water Soluble Nanocrystals, *Nano Lett.*, **2004**, 4, 703-707.

[323] X. Gao, Y. Cui, R. M. Levenson, L. W. K. Chung, S. Nie, In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots, *Nat. Biotechnol.*, **2004**, 22, 969-763.

[324] W. C. W. Chan, S. Nie, Quantum Dot Bioconjugates for Ultrasensitive Nonisotopic Detection, *Science*, **1998**, 281, 2016-2018.

[325] G. P. Mitchell, C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, Programmed Assembly of DNA Functionalized Quantum Dots, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 8122-8123.

[326] H. Mattoussi, J. Mattew, Mauro, E. R. Goldman, G. P. Anderson, V. C. Sunder, F. V. Mikulec, M. G. Bawendi, Self-Assembly of CdSe-ZnS Quantum Dot Bioconjugates Using an Engineered Recombinant Protein, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 12142-12150.

[327] K. Susumu, H. T. Uyeda, I. L. Medintz, T. Pons, J. B. Delehanty, H. Mattoussi, Enhancing the Stability and Biological Functionalities of Quantum Dots via Compact Multifunctional Ligands, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 13987-13996.

[328] W. Liu, M. Howarth, A. B. Greytak, Y. Zheng, D. G. Nocera, A. Y. Ting, M. G. Bawendi, Compact Biocompatible Quantum Dots Functionalized for Cellular Imaging, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 1274-1284.

[329] G. Paluo, H. B. Na, H. Mattoussi, Poly(ethylene glycol)-Based Multidentate Oligomers for Biocompatible Semiconductor and Gold Nanocrystals, *Langmuir*, **2012**, 28, 2761-2772.

[330] I. Yildiz, B. McCaughan, S. F. Cruickshank, J. F. Callan, F. M. Raymo, Biocompatible CdSe-ZnS Core-Shell Quantum Dots Coated with Hydrophilic Polythiols, *Langmuir*, **2009**, 25, 7090-7096.

[331] I. Yildiz, E. Deniz, B. McCaughan, S. F. Cruickshank, J. F. Callan, F. M. Raymo, Hydrophilic CdSe-ZnS Core-Shell Quantum Dots with Reactive Functional Groups on Their Surface, *Langmuir*, **2010**, 26, 11503-11511.

[332] H.-Sun, Han, J. D. Martin, J. Lee, D. K. Harris, D. Fukumura, R. J. Jain, M. Bawendi, Spatial Charge Configuration Regulates Nanoparticle Transport and Binding Behavior In Vivo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 1414-1419.

[333] S. J. Lee, Y. Kim, J. Jung, M. A. Kim, N. Kim, S. J. Lee, S. K. Kim, Y.-R. Kim, J. K. Park, Rapid and facile synthesis of a (ZnxAgyInz)S₂ nanocrystals library via sono-combichem method and its characterization including single nanocrystals analysis, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 11957-11963.

[334] P. Subramaniam, S. J. Lee, S. Shah, S. Patel, V. Starovoytov, K.-B. Lee, Generation of a Library of Non-Toxic Quantum Dots for Cellular Imaging and siRNA Delivery, *Adv. Mater.*, 2012, 24, 4014-4019.

[335] T.-T. Xuan, J.-Q. Liu, C.-Y. Yu, R.-J. Xie, H.-L. Li, Facile Synthesis of Cadmium-Free Zn-In-S:Ag/ZnS Nanocrystals for Bio-Imaging, *Sci. Rep.*, **2016**, *6*, 24459.

[336] Y. Ogihara, H. Yukawa, T. Kameyama, H. Nishi, D. Onoshima, T. Ishikawa, T. Torimoto, Y. Baba, Labeling and *in vivo* visualization of transplanted adipose tissue-derived stem cells with safe cadmium-free aqueous ZnS coating of ZnS-AgInS₂, *Sci. Rep.*, **2017**, *7*, 40047.

[337] E. Matysek-Brynda, P. Bujak, E. Augustin, A. Kowalczyk, Z. Mazerska, A. Pron, A. M. Nowicka, Stable nanoconjugates of transferrin with alloyed quaternary nanocrystals Ag-In-Zn-S as a biological entity for tumor recognition, *Nanoscale*, **2018**, *10*, 1286-1296.

[338] J. Pilch, E. Matysiak-Brynda, A. Kowalczyk, P. Bujak, Z. Mazerska, A. M. Nowicka, E. Augustin, New Unsymmetrical Bisacridine Derivatives Noncovalently Attached to Quaternary Quantum Dots Improve Cancer Therapy by Enhancing Cytotoxicity toward Cancer Cells and Protecting Normal Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12, 17276-17289.

[339] M. Wang, X. Liu, C. Cao, L. Wang, Highly luminescent CuInS₂-ZnS nanocrystals: achieving phase transfer and nuclear homing property simultaneously through simple TTAB modification, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 21979-21986.

[340] C. Zhao, Z. Bai, X. Liu, Y. Zhang, B. Zou, H. Zhong, Small GSH-Capped CuInS₂ Quantum Dots: MPA-Assisted Aqueous Phase Transfer and Bioimaging Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*, 17623-17629.

[341] E. Cassette, T. Pons, C. Boute, M. Helle, L. Bezdetnaya, F. Marchal, B. Dubertret, Synthesis and Characterization of Near-Infrared Cu-In-Se/ZnS Core/Shell Quantum Dots for In vivo Imaging, *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 6117-6124.

[342] 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.

[343] S. Peng, S. Zhang, S. G. Mhaisalkar, S. Ramakrishna, Synthesis of AgInS₂ nanocrystal ink and its photoelectrical application, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 8523-8529.

[344] M. Deng, S. Shen, X. Wang, Y. Zhang, H. Xu, T. Zhang, Q. Wang, Controlled synthesis of AgInS₂ nanocrystals and their application in organic-inorganic hybrid photodetectors, *CrystEngComm.*, **2013**, *15*, 6443-6447.

[345] Q.-H. Zhang, Y. Tian, C.-F. Wang, S. Chen, Construction of Ag-doped Zn-In-S quantum dots toward white LEDs and 3D luminescent patterning, *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 47616-47622.

[346] M. J. Turo, J. E. Macdonald, Crystal-Bound vs Surface-Bound Thiols on Nanocrystals, *ACS Nano*, **2014**, *8*, 10205-10213.

[347] 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 Cu₂ZnSnS₄ nanocrystals using tin(II) 2-ethylhexanoate as a new tin source, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 12985-12988.

[348] U. H. F. Bunz, J. U. Engelhart, B. D. Lindner, M. Schaffroth, Large N-Heteroacenes: New Tricks Very Old Dogs?, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 3810-3821.

[349] J. B. Laursen, J. Nielsen, Phenazine Natural Products: Biosynthesis, Synthetic Analogues, and Biological Activity, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 1663-1686.

[350] G. Shyamaprosad, G. Kumaresh, G. Samaresh, Influence of π -stacking along with hydrogen bonding interactions in the recognition of monocarboxylic acids, *J. Indian. Chem. Soc.*, **2003**, *80*, 1187-1192.

[351] Z. Wróbel, A. Kwast, Simple Synthesis of N-Aryl-2-nitrosoanilines in the Reaction of Nitroarenes with Aniline Anion Derivatives, *Synthesis*, **2010**, 22, 3865-3872.

[352] A. Kwast, K. Stachowska, A. Trawczyński, Z. Wróbel, *N*-Aryl-2-nitrosoanilines as intermediates in the synthesis of substituted phenazines from nitroarenes, *Tetrahedron Lett.*, **2011**, *52*, 6484-688.

[353] Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, C.-S. Hsu, Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 5868-5923.

[354] A. J. Heeger, Semiconducting Polymers: the Third Generation, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 2354-2371.

[355] Y. Lin, Y. Li, X. Zhan, Small Molecule Semiconductor for High-Efficiency Organic Photovoltaics, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 4245-4272.

[356] H.-Y. Wang, J. Gao, L.-J. Gu, J.-H. Wan, W. Wei, F. Liu, Structural Modification of Thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione: Structure-Property Relationships and Application in Solution-Processed Small-Molecule Organic Solar Cells, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 5875-5885

[357] J.-j. Ha, Y. J. Kim, J.-g. Park, T. K. An, S.-K. Kwon, C. E. Park, Y. H. Kim, Thieno[3,4*c*]pyrrole-4,6-dione-Based Small Molecules for Highly Efficient Solution-Processed Organic Solar Cells, *Chem. Asian J.*, **2014**, *9*, 1045-1053.

[358] D. Çakal, S. Ertan, A. Cihaner, A. M. Önal, Synthesis and Electrochemical Polymerization of D-A-D Type Monomers with Thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione Acceptor Unit, *Dyes Pigments*, **2018**, *158*, 175-182.

[359] Y. Zou, A. Najari, P. Berrouard, S. Beaupré, B. R. Aïch, Y. Tao, M. A. Leclerc, Thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione-Based Copolymer for Efficient Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 5330-5331.

[360] C. Piliego, T. W. Holcombe, J. D. Douglas, C. H. Woo, P. M. Beaujuge, J. M. J. Fréchet, Synthetic Control of Structural Order in N-Alkylthieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione-Based Polymers for Efficient Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 7595-7597.

[361] C. M. Amb, S. Chen, K. R. Graham, J. Subbiah, C. E. Small, F. So, J. R. Reynolds, Dithienogermole As a Fused Electron Donor in Bulk Heterojunction Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 10062-10065.

[362] T.-Y. Chu, J. Lu, S. Beaupré, Y. Zhang, J.-R. Pouliot, S. Wakim, J. Zhou, M. Leclerc, Z. Li, J. Ding, Y. Tao, Bulk Heterojunction Solar Cells Using Thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione and Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]silole Copolymer with a Power Conversion Efficiency of 7.3%, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 4250-4253.

[363] A. Najari, S. Beaupré, P. Berrouard, Y. Zou, J.-R. Pouliot, C. Lepage-Pérusse, M. Leclerc, Synthesis and Characterization of New Thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione Derivatives for Photovoltaic Applications, *Adv. Funct. Mater.*, **2011**, *21*, 718-728.

[364] J.-M. Jiang, M.-C. Yuan, K. Dinakaran, A. Hariharan, K.-H. Wei, Crystalline Donor-Acceptor Conjugated Polymers for Bulk Heterojunction Photovoltaics, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 4415-4422.

[365] Q. T. Zhang, J. M. Tour, Alternating Donor/Acceptor Repeat Units in Polythiophenes. Intramolecular Charge Transfer for Reducing Band Gaps in Fully Substituted Conjugated Polymers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 5355-5361.

[366] C. B. Nielsen, T. Bjørnholm, New Regiosymmetrical Dioxopyrrolo- and Dihydropyrrolo-Functionalized Polytiophenes, *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 3381-3384.

[367] P. Berrouard, F. Grenier, J.-R. Pouliot, E. Gagnon, C. Tessier, M. Leclerc, Synthesis and Characterization of 5-Octylthieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione Derivatives As New Monomers for Conjugated Copolymers, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 38-41.

[368] Q. Feng, W. Zhang, G. Zhou, Z.-S. Wang, Enhanced Performance of Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells by Branching the Linear Substituent in Sensitizers Based on Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione, *Chem. Asian J.*, **2013**, *8*, 168-177.

[369] D. S. Bhalerao, K. G. Akamanchi, Efficient and Novel Method for Thiocyanation of Aromatic and Heteroaromatic Compounds Using Bromodimethylsulfonium Bromide and Ammonium Thiocyanate., *SYNLETT*, **2007**, *19*, 2952-2956.

[370] Müller, E.; Stegmann, H. B.; Scheffler, K. über Sauerstoffradikale, XXI. Undersuchungen an Schwefelhaltigen Aroxylen Mittels der Elektronenresonanz, *Liebigs Ann. Chem.*, **1961**, *645*, 79-91.

[371] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical Properties and Electronic Struture of Amorphous Germanium, Phys. Stat. Sol., **1966**, 15, 627-637.

[372] P. Makuła, M. Pacia, W. Macyk, How To Correctly Determine the Band Gap of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra, J. Phys. Chem. Lett., **2018**, 9, 6814-6817.

[373] M. Sandroni, K. D. Wegner, D. Aldakov, P. Reiss, Prospects of Chalcopyrite-Type Nanocrystals for Energy Applications, *ACS Energy Lett.*, **2017**, *2*, 1076-1088.

[374] S. Tamang, G. Beaune, I. Texier, P. Reiss, Aqueous Phase Transfer of InP/ZnS Nanocrystals Conserving Fluorescence and High Colloidal Stability, *ACS Nano*, **2011**, 9392-9402.

[375] W. Zhang, X. Zhong, Facile Synthesis of ZnS-CuInS₂-Alloyed Nanocrystals for a Color-Tunable Fluorchrome and Photocatalyst, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 4065-4072.

[376] Z. Fang, L. Liu, L. L. Xu, X. G. Yin, X. H. Zhong, Synthesis of Highly Stable Dihydrolipoic Acid Capped Water-Soluble CdTe Nanocrystals, *Nanotechnology*, **2008**, *19*, 235603.

[377] H. T. Uyeda, I. L. Medintz, J. K. Jaiswal, S. M. Simon, H. Mattoussi, Synthesis of Compact Multidentate Ligands to Prepare Stable Hydrophilic Quantum Dot Fluorophores, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 3870-3878.

[378] B. C. Mei, K. Susumu, I. L. Medintz, J. B. Delehanty, T. J. Mountziaris, H. Mattoussi, Modular poly(ethylene glycol) ligands for biocompatible semiconductor and gold nanocrystals with extended pH and ionic stability, *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 4949-4958.

[379] M. H. Stewart, K. Susumu, B. C. Mei, I. L. Medintz, J. B. Delehanty, J. B. Blanco-Canosa,
P. E. Dawson, H. Mattoussi, Multidentate Poly(ethylene glycol) Ligands Provide Colloidal
Stability to Semiconductor and Metallic Nanocrystals in Extreme Conditions, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 9804-9813.

[380] G. Palui, T. Avellini, N. Zhan, F. Pan, D. Gray, I. Alabugin, H. Mattoussi, Photoinduced Phase Transfer of Luminescent Quantum Dots to Polar and Aqueous Media, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 16370-16378.

[381] N. Zhan, G. Palui, H. Mattoussi, Preparation of Compact Biocompatible Quantum Dots Using Multicoordinating Molecular-Scale Ligands Based on a Zwitterionic Hydrophilic Motif and Lipoic Acid Anchors, *Nat. Protoc.*, **2015**, *10*, 859-874.

[382] I. C. Gunsalus, L. S. Barton, W. Gruber, Biosynthesis and Structure of Lipoic Acid Derivatives, J. Am. Chem. Soc., **1956**, **78**, 1763-1766.

[383] S. Roux, B. Garcia, J.-L. Bridot, M. Salomé, C. Marquette, L. Lemelle, P. Gillet, L. Blum,
P. Perriat, O. Tillement, Synthesis, Characterization of Dihydrolipoic Acid Capped Gold Nanoparticles, and Functionalization by the Electroluminescent Luminol, *Langmuir*, 2005, *21*, 2526-2536.

[384] E.-Q. Song, Z.-L. Zhang, Q.-Y. Luo, W. Lu, Y.-B. Shi, D.-W. Pang, Tumor Cell Targeting Using Folate-Conjugated Fluorescent Quantum Dots and Receptor-Mediated Endocytosis, *Clin. Chem.*, **2009**, *55*, 955-963.

[385] Y. Yu, J. Wang, S. C. Kaul, R. Wadhwa, E. Miyako, Folic Acid Receptor-Mediated Targeting Enhances the Cytotoxicity, Efficacy, and Selectivity of *Withania* somnifera Leaf Extract: *In vitro* and *in vivo* Evidence, *Front. Oncol.*, **2019**, *9*, 602.

[386] Y. Shen, X. Li, D. Dong, B. Zhang, Y. Xue, P. Shang, Transferrin receptor 1 in cancer: A new sight for cancer therapy, *Am. J. Cancer Res.*, **2018**, *8*, 916-931.

[387] S. M. Jeong, S. Hwang, R. H. Seong, Transferrin receptor regulates pancreatic cancer growth by modulating mitochondrial respiration and ROS generation, *Biochem. Biphys.*, **2016**, *471*, 373-379.

[388] K. R. Kampen, Membrane proteins: The key players of a cancer cel, *J. Membr. Biol.*, **2011**, *242*, 69-74.

[389] B. Bahrami, M. Hojjat-Farsangi, H. Mohammadi, E. Anvari, G. Ghalamfarsa, M. Yousefi,
F. Jadidi-Niaragh, Nanoparticles and targeted drug delivery in cancer therapy, *Immunol. Lett.*, **2017**, *190*, 64-83.

[390] B. Gidwani, A. Vyas, A comprehensive review on cyclodextrin-based carriers for delivery of chemotherapeutic cytotoxic anticancer drugs, *Biomed. Res. Int.*, **2015**, *2015*, 198268.

[391] S. K. Golombek, J.-N. May, B. Theek, L. Appold, N. Drude, F. Kiessling, T. Lammers, Tumor targeting via EPR: Trategies to enhance patient responses, *Adv. Drug. Deliv. Rev.*, **2018**, *130*, 17-38.

[392] F. D. Duman, M. Erkisa, R. Khodadust, F. Ari, E. Ulukaya, H. Y. Acar, Folic acidconjugated cationic Ag₂S quantum dots for optical imaging and selective doxorubicin delivery to HeLa Cells, *Nanomedicine (Lond).*, **2017**, *12*, 2319-2333.

[393] N. Bajwa, N. K. Mehra, K. Jain, N. K. Jain, Targeted anticancer drug delivery through anthracycline antibiotic bearing functionalized quantum dots, *Artif Cells Nanomed Biotechnol.*, **2016**, *44*, 1774-1782,

[394] S. Zhao, S. Sun, K. Jiang, Y. Wang, Y. Liu, S. Wu, Z. Li, Q. Shu, H. Lin, In Situ Synthesis of Fluorescent Mesoporous Silica-Carbon Dot Nanohybrids Featuring Folate Receptor-Overexpressing Cancer Cell Targeting and Drug Delivery, *Nano-Micro Letters*, **2019**, 11, 32.

[395] H. Zhong, M. Ye, Y. Zhou, C. Yang, Y. Li, Synthesis of In₂S₃ Nanoplates and thier Self-Assembly into Superlattices, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2007**, *7*, 4346-4352.

[396] P. Pistor, J. M. M. Álvarez, M. León, M. di Michiel, S. Schorr, R. Klenk, S. Lehmann, Structure Reinvestigation of α -, β - and γ -In₂S₃, *Acta Cryst.*, **2016**, *B72*, 410-415.

[397] N. F. Wang, X. M. Chen, Facile Preparation of CuInS₂ Thin Films via Chemical Bath Deposition and Vacuum Annealing Treatment, *Chalcogenide Lett.*, **2018**, *15*, 365-370.

[398] D. Ma, Z. Wang, J.-W. Shi, M. Zhu, H. Yu, Y. Zou, Y. Lv, G. Sun, S. Mao, Y. Cheng, Cu-In₂S₃ Nanorod Induced the Growth of Cu&In co-Doped Multi-Arm CdS Hetero-Phase Junction to Promote Photocatalytic H₂ Evolution, *Chem. Eng. J.*, **2020**, *399*, 125785.

[399] Y. Chen, S. Hu, W. Liu, X. Chen, L. Wu, X. Wang, P. Liu, Z. Li, Controlled Syntheses of Cubic and Hexagonal ZnIn₂S₄ Nanostructures with Different Visible-Light Photocatalytic Performance, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 2607-2613.

[400] S. K. Batabyal, S. E. Lu, J. J. Vittal, Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Properties of In₂S₃, ZnIn₂S₄, and CdIn₂S₄ Nanocrystals, *Cryst. Growth Des.*, **2016**, *16*, 2231-2238.

[401] N. Zikala, S. Parani, N. Tsolekile, O. S. Oluwafemi, Facile Green Synthesis of ZnInS Quantum Dots: Temporal Evolution of their Optical Properties and Cell Viability Against Normal and Cancerous Cells, *J. Mater. Chem. C*, **2020**, *8*, 9329-9336.

[402] R. Diehl, R. Nitche, Vapour Growth of Three In₂S₃ Modifications by Iodine Transport, *J. Cryst. Growth*, **1975**, *28*, 306-310.

[403] W.-T. Kim, C.-D. Kim, Optical Energy Gaps of β -In₂S₃ Thin Films Grown by Spray Pyrolysis, *J. Appl. Phys.*, **1986**, *60*, 2631-2633.

[404] X. Xiong, Q. Zhang, L. Gan, X. Zhou, X. Xing, H. Li, T. Zhai, Geometry Dependent Photoconductivity of In₂S₃ kinks Synthesized Kinetically Controlled Thermal Deposition, *Nano Res.*, **2016**, *9*, 3848-3857.

[405] F. Horani, E. Lifshitz, Unraveling the Growth Mechanism Forming Stable γ -In₂S₃ and β -In₂S₃ Colloidal Nanoplatelets, *Chem. Mater.*, **2019**, *31*, 1784-1793.

[406] J.Feng, M. Sun, F. Yang, X. Yang, A Facile Approach to Synthesize High-Quality Zn_xCu_yInS_{1.5+x+0.5y} nanocrystal emitters, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 6422-6424.

[407] D. Battaglia, B. Blackman, X. Peng, Coupled and Decoupled Dual Quantum Systems in One Semiconductor Nanocrystal, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 10889-10897.

[408] S. Sapra, S. Mayilo, T.A. Klar, A.L. Rogach, J. Feldmann, Bright White-Light Emission from Semiconductor Nanocrystals: by Chance and by Design, *Adv. Mater.*, 2007, *19*, 569-572.
[409] D. Kim, A. Nabeshima, M. Nakayama, Preparation of ZnS-CdS Alloy Quantum Dots by Chemical Synthetic Methods and Size-Selective Photoetching Effects on Size Distribution, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, *44*, 1514-1517.

[410] D. Mesri, Z. Dridi, A. Tadjer, First-Principles Investigation of Lattice Constants and Bowing Parameter in ZnS_xSe_{1-x}, Alloys. *Comput. Mater. Sci.*, **2007**, *39*, 453-456.

[411] A.V. Mudryi, I. A. Victorov, V. F. Gremenok, A. I. Patuk, I. A. Shakin, M. V. Yakushev, Optical Spectroscopy of Chalcopyrite Compounds CuInS₂, CuInSe₂ and their Solid Solutions, *Thin Solid Films*, **2003**, *431-432*, 197-199.

[412] H. Zhong, M. Nagy, M. Jones, G.D. Scholes, Electronic States and Exciton Structure in Colloidal CdTe Nanocrystals, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 10465-10470.

[413] B. R. Fisher, H.-J. Eisler, H.-J.; N. E. Stott, M. G. Bawendi, Emission Intensity Dependence and Single-Exponential Behavior In Single Colloidal Quantum Dot Fluorescence Lifetimes, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 143-148.

[414] P. M. Allen, B. J. Walker, M. G. Bawendi, Mechanistic Insights into the Formation of InP Quantum Dots, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 760-762.

[415] M. Liu, K. Wang, L. Wang, S. Han, H. Fan, N. Rowell, J. A. Ripmeester, R. Renoud, F. Bian, J. Zeng, K. Yu, Probing Intermediates of the Induction Period Prior to Nucleation and Growth of Semiconductor Quantum Dots, *Nat. Commun.*, **2017**, *8*, 15467.

[416] G. A. Martínez-Castañón, M. G. Sánchez-Loredo, H. J. Dorantes, J. R. Martínez-Mendoza, G. Ortega-Zarzosa, F. Ruiz, Characterization of Silver Sulfide Nanoparticles Synthesized by a Simple Precipitation Method, *Mater. Lett.*, **2005**, *59*, 529-534.

[417] P. Jiang, Z.-Q. Tian, C.-N. Zhu, Z.-L. Zhang, D.-W. Pang, Emission-Tunable Near-Infrared Ag₂S Quantum Dots, *Chem. Mater.*, **2012**, *24*, 3-5.

[418] I. Hocaoglu, M. N. Çizmeciyan, R. Erdem, C. Ozen, A. Kurt, A. Sennaroglu, H. Y. Acar, Development of Highly Luminescent and Cytocompatible Near-IR-Emitting Aqueous Ag₂S Quantum Dots, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 14674-14681.

[419] R. Gui, H. Jin, Z. Wang, L. Tan, Recent Advances in Synthetic Methods and Applications of Colloidal Silver Chalcogenide Quantum Dots, *Coordin. Chem. Rev.*, **2015**, *296*, 91-124.

[420] H. Meherzi-Maghraoui, M. Dachraoui, S. Belgacem, K. D. Buhre, R. Kunst, P. Cowache,
D. Lincot, Structural, Optical and Transport Properties of Ag₂S Films Deposited Chemically
from Aqueous Solution, *Thin Solid Films*, **1996**, 288, 217-223.

[421] Y. Du, B. Xu, T. Fu, M. Cai, F. Li, Y. Zhang, Q. Wang, Near-Infrared Photoluminescence Ag₂S Quantum Dots from a Single Source Precursor, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, *132*, 1470-1471.
[422] Y. Zhang, Y. Liu, C. Li, X. Chen, Q. Wang, Controlled Synthesis of Ag₂S Quantum Dots and Experimental Determination of the Exciton Bohr Radius, *J. Phys. Chem. C*, 2014, *118*, 4918-4923.

[423] K. Wakita, U. Miyamoto, R. Paucar, K. Honjo, Y. Shim, T. Tokuda, K. Yoshino, Excitonic Emissions of AgInS₂ Crystals with Chalcopyrite and Orthorhombic Structure, *Phys. Status Solidi C*, **2013**, *10*, 1042-1045.

[424] T. Torimoto, T. Kameyama, S. Kuwabata, Photofunctional Materials Fabricated with Chalcopyrite-Type Semiconductor Nanoparticles Composed of AgInS₂ and Its Solid Solutions, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, *5*, 336-347.

[425] J.-Y. Chang, G.-Q. Wang, C.-Y. Cheng, W.-X. Lin, J.-C. Hsu, Strategies for Photoluminescence Enhancement of AgInS₂ Quantum Dots and their Application as Bioimaging Probes, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 10609-10618.

[426] J. Song, C. Ma, W. Zhang, X. Li, W. Zhang, R. Wu, X. Cheng, A. Ali, M Yang, L. Zhu, R. Xia, X. Xu, Bandgap and Structure Engineering *via* Cation Exchange: From Binary Ag₂S to Ternary AgInS₂, Quaternary AgZnInS alloy and AgZnInS/ZnS Core/Shell Fluorescent Nanocrystals for Bioimaging, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, *8*, 24826-24836.

[427] J. A. J. Pardoe, A. J. Downs, Development of the Chemistry of Indium in Formal Oxidation States Lower than +3, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 2-45.

[428] A. J. Downs, Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium; Chapman and Hall: Glasgow, U.K., 1993, D. G. Tuck, Gallium and Indium Dihalides: A Classic Structural Problem, *Polyhedron*, **1990**, *9*, 377-386.

[429] C. L. B. Macdonald, A. M. Corrente, C. G. Andrews, A. Taylor, B. D. Ellis, Indium(I) Trifluoromethanesulfonate and Other Soluble Salts for Univalent Indium Chemistry, *Chem. Commun.*, **2004**, 250-251.

[430] C. G. Andrews, C. L. B. Macdonald, Crown Ether Ligation: An Approach to Low-Oxidation-State Indium Compounds, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 7453-7456.

[431] Z. Yang, W. Chen, Z. Zu, Z. Zang, Y. Yang, X. Tang, Facile Synthesis and Photoluminescence Characterization of AgInZnS Hollow Nanoparticles, *Mater. Lett.*, **2015**, *151*, 89-92,

[432] N. Gao, R. Zhang, B. Chen, J. Zhang, X. Zhang, A.L. Rogach, Template Synthesis of Silver Indium Sulfide Based Nanocrystals Performed Through Cation Exchange in Organic and Aqueous Media, *Nano Res.*, **2021**, *14*, 2321-2329.

[433] I. Tsuji, H. Kato, H. Kabayashi, A. Kudo, Photocatalytic H₂ Evolution Reaction from Aqueous Solutions over Band Structure-Controlled $(AgIn)_xZn_{2(1-x)}S_2$ Solid Solution Photocatalysts with Visible-Light Response and Their Surface Nanostructures, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 13406-13413.

[434] G. E. McGuire, G. K. Schweitzer, T. A. Carlson, Study of Core Electron Binding Energies in Some Group IIIa, Vb and VIb Compounds, *Inorg. Chem.*, **1973**, *12*, 2450-2453.

[435] B. H. Freeland, J. J. Habeeb, D. G. Tuck, Coordination Compounds of Indium. Part XXXIII. X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Neutral and Anionic Indium Halide Species, *Can. J. Chem.*, **1977**, *55*, 1527-1532.

[436] J. C. C. Fan, J. B. Goodenough, X-ray Photoemission Spectroscopy Studies of Sn-Doped Indium-Oxide Films, *J. Appl. Phys.*, **1977**, *48*, 3524-3531.

[437] D. Cahen, P. J. Ireland, L. L. Kazmerski, F. A. Thiel, X-ray Photoelectron and Auger Electron Spectroscopic Analysis of Surface Treatments and Electrochemical Decomposition of CuInSe₂ Photoelectrodes, *J. Appl. Phys.*, **1985**, *57*, 4761-4771.

[438] X. Li, J. Niu, H. Shen, W. Xu, H. Wang, L. S. Li, Shape Controlled Synthesis of Tadpole-Like and Heliotrope Seed-Like AgInS₂ Nanocrystals, *CrystEngComm*, **2010**, *12*, 4410-4415.

[439] B. Zeng, F. Chen, Z. Liu, Z. Guan, X. Li, F. Teng, A. Tang, Seeded-Mediated Growth of Ternary Ag-In-S and Quaternary Ag-In-Zn-S Nanocrystals from Binary Ag₂S Seeds and the Composition-Tunable Optical Properties, *J. Mater. Chem. C*, **2019**, *7*, 1307-1315,

[440] M. Mrad, T. B. Chaabane, H. Rinnert, B. Lavinia, J. Jasniewski, G. Medjahdi, R. Schneider, Aqueous Synthesis for Highly Emissive 3-Mercaptopropionic Acid-Capped AIZS Quantum Dots, *Inorg. Chem.*, **2020**, *59*, 6220-6231.

[441] A. Nag, M. V. Kovalenko, J.-S. Lee, W. Liu, B. Spokoyny, D. V. Talapin, Metal-free Inorganic Ligands for Colloidal Nanocrystals: S²⁻, HS⁻, Se²⁻, HSe⁻, Te²⁻, HTe⁻, TeS₃²⁻, OH⁻, and NH₂⁻ as Surface Ligands, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 10612-10620.

[442] L. Ley, R. A. Pollak, F. R. McFeely, S. P. Kowalczyk, D. Shirley, Total Valence-Band Densities of States of III-V and II-VI Compounds from X-Ray Photoemission Spectroscopy, *Phys. Rev. B*, **1974**, *9*, 600-621.

[443] A. J. Nelson, S. Gebhard, L. L. Kazmerski, E. Colavita, M. Engelhardt, H. Höchst, Characterization of the Native Oxide of CuInSe₂ Using Synchrotron Radiation Photoemission, *Appl. Phys. Lett.*, **1990**, *57*, 1428-1430. [444] G. Konstantatos, L. Levina, A. Fischer, E. H. Sargent, Engineering the Temporal Response of Photoconductive Photodetectors via Selective Introduction of Surface Trap States, *Nano Lett.*, **2008**, *8*, 1446-1450.

[445] 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.

[446] S. Kato, Y. Kawahara, H. Kageyama, R. Yamada, O. Niyomura, T. Murai, T. Kanda, Thion (RCSOH), Selenon (RCSeOH), and Telluron (RCTeOH) Acids as Predominant Species, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 1262-1267.

[447] P. Singh, S. Bhattacharya, V. D. Gupta, H. Nöth, Structural Studies on Indium and Tin Thiobenzoates, *Chem. Ber.*, **1996**, *129*, 1093-1098.

[448] M. J. Tarlov, Silver Metalization of Octadecanethiol Monolayers Self-Assembled on Gold, *Langmuir*, **1992**, *8*, 80-89.

[449] L. G. Mar, P. Y. Timbrell, R. N. Lamb, An XPS Study of Zinc Oxide Thin Film Growth on Copper Using Zinc Acetate as a Procursor, *Thin Solid Films*, **1993**, *223*, 341-347.

[450] K. Kalyanasundaram, Photophysics, Photochemistry and Solar Energy Conversion with Tris(bipyridyl)ruthenium(II) and its Analogues, *Coord. Chem. Rev.*, **1982**, *46*, 159-244.

[451] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, Ru(II) Polypyridine Complexes: Photophysics, Photochemistry, Electrochemistry, and Chemiluminescence, *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, *84*, 85-277.

[452] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, Visible Light Photoredox Catalysis with Transition Metal Complexes: Applications in Organic Synthesis, *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, 5322-5363.

[453] A. Juris, V. Balzani, P. Belser, A. von Zalewsky, Characterization of the Excited State Properties of Some New Photosensitizers of the Ruthenium (Polypyridine) Family, *Helve*. *Chim. Acta*, **1981**, *64*, 2175-2182.

[454] J.-Y. Li, Y.-H. Li, M.-Y. Qi, Q. Lin, Z.-R. Tang, Y.-J. Xu, Selective over Cadmium Sulfide-Based Photocatalysts, *ACS Catal.*, **2020**, *10*, 6262-6280.

[455] D. Wang, D. Astruc, The Golden Age of Transfer Hydrogenation, *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 6621-6686.

[456] G. A. Filonenko, R. van Putten, E. J. M. Hensen, E. A. Pidko, Catalytic (De)Hydrogenation Promoted by Non-Precious Metals – Co, Fe and Mn: Recent Advances in an Emerging Field, *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, *47*, 1459-1483.

[457] N. Jiag, B. You, R. Boonstra, I. M. Terrero Rodriguez, I. Sun, Integrating Electrocatalytic 5-Hydroxymethylfurfural Oxidation and Hydrogen Production via Co-P-Derived Electrocatalysts, *ACS Energy Lett.*, **2016**, *1*, 386-390.

[458] B. You, N. Jiang, X. Liu, Y. Sun, Simultaneous H₂ Generation and Biomass Upgrading in Water by an Efficient Noble-Metal-Free Bifunctional Electrocatalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, *55*, 9913-9917.

[459] B. You, X. Liu, N. Jiang, Y. Sun, A General Strategy for Decoupled Hydrogen Production from Water Splitting by Integrating Oxidative Biomass Valorization, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 13639-13646.

[460] G. Han, Y.-H. Jin, R. A. Burgess, N. E. Dickenson, X.-M. Cao, Y. Sun, Visible-Light-Driven Valorization of Biomass Intermediates Integrated with H₂ Production Catalyzed by Ultrathin Ni/CdS Nanosheets, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 15584-15587.

[461]H. Zang, K. Wang, M. Zhang, R. Xie, L. Wang, E. Y.-X. Chen, Catalytic Coupling of Biomass-Derived Aldehydes into Intermediates for Biofuels and Materials, *Catal. Sci. Technol.*, **2018**, *8*, 1777-1798.

[462] N. Luo, T. Montini, J. Zhang, P. Fornasiero, E. Fonda, T. Hou, W. Nie, J. Lu, J. Liu, M. Heggen, L. Lin, C. Ma, M. Wang, F. Fan, S. Jin, F. Wang, Visible-Light-Driven Coproduction of Diesel Precursors and Hydrogen from Lignocellulose-Derived Methylfurans, *Nat. Energy*, **2019**, *4*, 575-584.

[463] Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Tomishige, Catalytic Reduction of Biomass-Derived Furanic Compounds with Hydrogen, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2655-2668.

[464] C. Li, J. Li, L. Qin, P. Yang, D. G. Vlachos, Recent Advances in the Photocatalytic Conversion of Biomass-Derived Furanic Compounds, *ACS Catal.*, **2021**, *11*, 11336-11359.

[465] J. Zhu, G. Yin, Catalytic Transformation of the Furfural Platform into Bifunctionalized Monomers for Polymer Synthesis, *ACS Catal.*, **2021**, *11*, 10058-10083.

[466] Z.-W. Xi, L. Yang, D.-Y. Wang, C.-D. Pu, Y.-M. Shen, C.-D. Wu, X.-G. Peng, Visible-Light Photocatalytic Synthesis of Amines form Imines via Transfer Hydrogenation Using Quantum Dots as Catalysts, *J. Org. Chem.*, **2018**, 83, 11886-11895.

[467] R. Wang, M. Ma, X. Gong, G. B. Panetti, X. Fan, P. J. Walsh, Visible-Light-Mediated Umpolung Reactivity of Imines: Ketimine Reductions with Cy₂NMe and Water, *Org. Lett.*, 2018, 20, 2433-2436.

[468] W. Wei, L. Wang, P. Bao, Y. Shao, H. Yue, D. Yang, X. Yang, X. Zhao, H. Wang, Metal-Free C(sp²)-H/N-H Cross-Dehydrogenative Coupling of Quinoxalinones with Aliphatic Amines under Visible-Light Photoredox Catalysis, *Org. Lett.*, **2018**, *20*, 7125-7130. [469] Z.-W. Xi, L. Yang, D.-Y. Wang, C.-W. Feng, Y. Qin, Y.-M. Shen, C. Pu, X. Peng, Visible Light Induced Reduction and Pinacol Coupling of Aldehydes and Ketones Catalyzed by Core/Shell Quantum Dots, *J. Org. Chem.*, **2021**, 86, 2474-2488.