

**IChF**

Instytut Chemii Fizycznej PAN

Warszawa, 30 września 2025 r.

Streszczenie rozprawy doktorskiej***„Kontrolowane transformacje prekursorów cynkoorganicznych w kierunku nanokryształów półprzewodnikowych”***

Autor: Aleksandra Borkenhagen

Promotor: prof. dr hab. inż. Janusz Lewiński

Chociaż opracowano liczne strategie syntezy nanomateriałów w celu zaspokojenia rosnącego zapotrzebowania, wciąż poważnym wyzwaniem pozostają metody proste do skalowania i przyjazne środowisku. Do tej pory większość konwencjonalnych metod syntezy w fazie ciekłej, stosowanych do otrzymywania wysokiej jakości półprzewodnikowych nanokryształów, zazwyczaj wymaga podwyższonych temperatur, drogich rozpuszczalników, wieloetapowych procesów oczyszczania oraz zaawansowanych ligandów stabilizujących. Natomiast chemiczne transformacje prekursorów materiałów funkcjonalnych w ciele stałym oferują potencjalne zalety, eliminując konieczność stosowania rozpuszczalników i dodatkowych ligandów. Jednak ze względu na stosunkowo niską reaktywność i powolną dyfuzję reagentów w ciele stałym, zarodkowanie i wzrost nanokryształów są znacząco ograniczone. Aby pokonać te bariery energetyczne, zazwyczaj wymagane są obróbka termiczna i/lub mechaniczna, co czyni takie systemy mniej korzystnymi energetycznie.

W niniejszej rozprawie zaprezentowano nowatorskie podejście do syntezy półprzewodnikowych nanokryształów w ciele stałym, przebiegającej w warunkach otoczenia, bez dostarczenia energii z zewnątrz. Strategia ta opiera się na racjonalnie zaprojektowanym cynkoorganicznym prekursorze w ciele stałym, zbudowanym z klastrów molekularnych typu $[(L)ZnR]_n$, zawierającym reaktywne wiązania Zn–C i Zn–N uwięzione w sieci monokryształu podatnego na hydrolizę inicjowaną przez wodę.

Pierwsza część rozprawy poświęcona jest projektowaniu i syntezie modelowego prekursora nanokryształów ZnO o rozmiarze kwantowym do transformacji w ciele stałym. Jako modelowy układ zsyntetyzowano i wyizolowano w postaci monokryształów tetranuklearny klaster etylocynkowej pochodnej benzamidu, $[(BA)ZnEt]_4$. Stanowi on dobrze zdefiniowany system, umożliwiający badanie przemian w ciele stałym prowadzących do powstania półprzewodnikowych nanokryształów. Prekursor ten wykazuje reaktywność wobec wybranych składników atmosferycznych i po ekspozycji na powietrze umożliwia wydajny wzrost nanokryształów w obrębie własnej struktury krystalicznej, która dzięki dynamicznej naturze ułatwia przegrupowania i pokonuje ograniczenia transportu masy typowe dla ciała stałego.



Druga część pracy koncentruje się na badaniu procesów transformacji na poziomie molekularnym i nanometrycznym z wykorzystaniem szerokiego zestawu metod *in situ* i *ex situ*, obejmujących spektroskopię absorpcyjną, wibracyjną i NMR, różnorodne techniki dyfrakcyjne, mikroskopowe oraz analizy termiczne. Kompleksowe badania pozwoliły uchwycić powstawanie nanokryształów i ich agregację w obrębie krystalicznego prekursora, jak również w powstającej amorficznej matrycy—zagadnień dotychczas w dużej mierze pomijanych w chemii ciała stałego. Wyniki podkreślają kluczową rolę cząsteczek wody w inicjowaniu hydrolizy klastrów $[(BA)ZnEt]_4$ oraz w powstawaniu pośrednich gatunków hydroksy- i okso- cynkowych wraz z amorficzną matrycą, która sprzyja transportowi masy i umożliwia wydajny wzrost kryształów w środowisku ciała stałego.

W trzeciej i czwartej części rozprawy ukazano wszechstronność systemu. Lotną w próżni organiczną matrycę, powstałą na bazie zhydrolizowanych ligandów BA-H, można skutecznie usunąć poprzez sublimację w warunkach próżniowych, bez użycia rozpuszczalników, wysokich temperatur czy skomplikowanych procedur aktywacji powierzchni. Ponadto prekursor $[(BA)ZnEt]_4$ został z powodzeniem zastosowany z innymi czynnikami hydrolitycznymi. Wykorzystanie siarkowodoru jako alternatywnego czynnika doprowadziło do otrzymania nanokryształów ZnS, potwierdzając szerszy zakres możliwości tego systemu.

Piąta część pracy obejmuje badania uzupełniające dotyczące transformacji $[(BA)ZnEt]_4$ w roztworze z udziałem wody oraz wody i tlenu cząsteczkowego. Zastosowanie spektroskopii ^1H NMR *in situ* umożliwiło uchwycenie różnic między procesami zachodzącymi w ciele stałym, a reakcjami w roztworze. Wyniki wskazują, że w roztworze przebieg reakcji zależy od źródła tlenu—mieszaniny tlenu i wody (z powietrza) lub samej wody—natomiast w ciele stałym proces zachodzi selektywnie w obecności wody.

Podsumowując, rozprawa wnosi istotny wkład w rozwój innowacyjnych metod syntezy materiałów, odpowiadając na wyzwania związane z opracowaniem zrównoważonych strategii otrzymywania nanomateriałów. Zaprezentowana metoda jest prosta, ekonomiczna i energooszczędna, a jednocześnie umożliwia otrzymywanie wysokiej jakości półprzewodnikowych nanokryształów. Co szczególnie istotne, opisany system po raz pierwszy dowodzi możliwości syntezy nanokryształów w łagodnych warunkach otoczenia bez konieczności stosowania zewnętrznych bodźców. Ponadto, przedstawiona rozprawa dostarcza szczegółowych informacji na poziomie molekularnym o złożonych mechanizmach transformacji w ciele stałym, uchwycionych dzięki zastosowaniu szerokiego zestawu nowoczesnych technik *in situ*.

Aleksandra Borkenhagen