

LABORATORIUM SYNTEZY NANOMATERIAŁÓW

Ćwiczenie 1 – Synteza kropek kwantowych selenku kadmu - CdSe (v7.0)

Absorpcja i emisja światła nanokryształów (NCs) selenku kadmu (CdSe) zależy od rozmiarów nanocząsteczki. Nagłe wstrzyknięcie roztworu prekursorów selenu do uprzednio podgrzanego roztworu prekursorów kadmu (metoda tzw. *hot-injection*) powodują wytworzenie warunków sprzyjających gwałtownemu zarodkowaniu, a następnie wzrostowi nanokryształów. Metoda heating-up umożliwia przeprowadzenie jednorodnej syntezy bez konieczności wstrzykiwania prekursorów. W czasie prowadzenia reakcji roztwór reakcyjny może być próbkowany, poprzez pobieranie małej objętości roztworu, w celu przygotowania serii próbek nanokryształów CdSe o różnym rozmiarze.

1. Zagadnienia

- kropki kwantowe
- zmiana przerwy energetycznej – efekt kwantowy
- synteza *hot-injection* i *heating-up*

2. Cel ćwiczenia

- synteza nanokryształów półprzewodnikowych wykazujących efekt kwantowania poziomów energetycznych
- wyznaczenie wartości przerwy energetycznej i stężenia nanokryształów

3. Bezpieczeństwo

Przed przystąpieniem do wykonywania ćwiczenia:

- Upewnij się, że zapoznałeś się z zasadami bezpiecznej pracy w laboratorium
- Znasz zagrożenia wynikające z pracy z urządzeniami laboratoryjnymi oraz odczynnikami chemicznymi
- Skorzystaj ze środków ochrony indywidualnej:
 - fartuch laboratoryjny
 - okulary ochronne
 - rękawice nitrylowe
- Upewnij się, że pracujesz pod włączonym i sprawnym wyciągiem
- Przedstaw prowadzącemu uzupełnioną Tabelę I (kolumny oznaczone na czerwono)

4. Odczynniki chemiczne

Tabela I. Lista odczynników

l.p.	Nazwa PL	skrót	Nr CAS	Wzór sumaryczny	masa molowa (M_w)	gęstość (g/ml)	Zagrożenia
1	oleinian kadmu	Cd(OL) ₂	10468-30-1				NIEBEZPIECZEŃSTWO – Działa szkodliwie po połknięciu. – Działa szkodliwie w kontakcie ze skórą. – Działa szkodliwie w następstwie wdychania. – Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.
2	selen	Se	7782-49-2				NIEBEZPIECZEŃSTWO – Działa toksycznie po połknięciu lub w następstwie wdychania. – Może powodować uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub narażenie powtarzane. – Może powodować długotrwałe szkodliwe skutki dla organizmów wodnych.
3	oktadeken	ODE	112-88-9				NIEBEZPIECZEŃSTWO – Połknięcie i dostanie się przez drogi oddechowe może grozić śmiercią.
4	selenek kadmu	CdSe	1306-24-7				NIEBEZPIECZEŃSTWO – Działa toksycznie po połknięciu lub w następstwie wdychania. – Działa szkodliwie w kontakcie ze skórą. – Może powodować raka. – Może powodować uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub narażenie powtarzane. – Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

Tabela III. Odczynniki użyte do syntezy

	Cd(OL) ₂	Se	ODE
Stężenie (M)			
mmol			
mg			
ml			

5. Procedura syntezy

Krok 1. Przygotowanie roztworu reakcyjnego

Przygotuj:

- kolbę trójszyjną, okrągłodenną 50 ml
- 2 x korek na szlify kolby
- dipol magnetyczny
- szpatułka
- naczynko wagowe
- pipeta automatyczna 1 ml wraz z końcówkami
- szklana pipeta Pasteura
- cylinder miarowy 25 ml

Założ korki na boczne szlify kolby. Wrzuć do kolby dipol magnetyczny.

Przesyp do kolby zadaną ilość prekursora seleniu.

Dodaj pipetą automatyczną odpowiednią objętość roztworu Cd(OL)_2 do kolby trójszyjnej.

Przy pomocy szklanej pipety Pasteura nalać 10 ml ODE do cylindra miarowego, a następnie ważyć go na wadze precyzyjnej.

Przelać ODE do kolby reakcyjnej i ponownie zważyć cylinder miarowy. Na podstawie różnicy mas pełnego i pustego cylindra oraz znając gęstość ODE wyznaczyć rzeczywistą objętość rozpuszczalnika dodanego do kolby reakcyjnej.

Krok 2. Prowadzenie reakcji

Umieścić kolbę w czaszy grzejnej i przebijając korek zanurzyć w mieszaninie termoparę.

Podłączyć do kolby chłodnicę wraz z linia azotowo/próżniową.

Odgazuj roztwór wykonując naprzemienną sekwencję próżnia/azot (V/N_2) minimum x5 razy przez 10 minut.

Ustawić temperaturę kontrolera na zadaną temperaturę $\sim 265^\circ\text{C}$ i uruchomić grzanie.

Obserwuj szybkość zmiany temperatury oraz kolor roztworu reakcyjnego.

Gdy roztwór osiągnie 180°C zacznij mierzyć czas.

Odczekaj 20 minut.

Krok 3. Kończenie syntezy, mycie układu

Wyłączyć zasilanie czaszy grzejnej. Podnieść kolbę do góry, wysunąć czaszę spod kolby.

W temperaturze $\sim 200^\circ\text{C}$ włożyć kolbę do pudełka z zimną wodą.

Odczekać, aż roztwór reakcyjny schłodzi się do temperatury 50°C .

Przelać roztwór reakcyjny do fiolki 22 ml, podpisać (nazwa próbki LSN19PNgrXA - SS, data (SS - synthesis solution)) i pozostawić do dalszych badań.

Rozmontować układ. Papierowym ręcznikiem nasączonym cykloheksanem przetrzeć termoparę. Pościagać korki, acetonem oczyścić szlify ze smaru. Cykloheksanem kilkakrotnie przepłukać kolbę reakcyjną. Wszelkie zlewki zlać do odpowiedniego kanistra. Wstępnie oczyszczone szkło, bez widocznych zanieczyszczeń umieścić w roztworze wskazanym przez prowadzącego.

6. Pomiary widm absorbancji (ABS) i fotoluminescencji (PL)

Pomiary przeprowadzić zgodnie z informacjami uzyskanymi od prowadzącego zajęcia. Instrukcja do spektrofotometru znajduje się przy stanowisku pracy.

7. Opracowanie wyników – zadania

1. Uzupełnić tabelę użytych odczynników, wyrazić ich ilość w milimolach.
2. Napisać równanie chemiczne opisujące reakcję syntezy CdSe z użytych prekursorów.
3. Jaki jest kolor litego CdSe? Porównać z roztworami otrzymanych nanokryształów.
4. Na podstawie widm i korzystając z wzorów empirycznych dostępnych w literaturze określić rozmiar nanokryształów.

8. Literatura

1. Murray, C. B.; Norris, D. J. and Bawendi, M. G. "Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites", *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706–8715 (1993)
2. Yu W. W.; Peng, X. "Formation of High Quality Semiconductor Nanocrystals in Non-Coordinating Solvents", *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 2368-2370 (2002)
3. Kippeny, T.; Swafford, L. A. and Rosenthal, S. J. "Semiconductor nanocrystals: a powerful visual aid for introducing the particle in a box", *J. Chem. Educ.* **79**, 1094–1100 (2002)
4. Boatman, E. M; Liesensky, G. C. and Nordell, K. J. "A Safer, Easier, Faster Synthesis for CdSe Quantum Dot Nanocrystals", *J. Chem. Educ.* **82**, 1697-1699 (2005)
5. Yang, H.; Fan, N.; Luan, W.; Tu, S. "Synthesis of Monodisperse Nanocrystals via Microreaction: Open-to-Air Synthesis with Oleylamine as a Coligand", *Nanoscale Res. Lett.* **4**, 344 (2009)
6. Sowers, K. L.; Swartz, B.; Krauss, T. D. „Chemical Mechanisms of Semiconductor Nanocrystal Synthesis”, *Chem. Mater.* **25**, 1351-1362 (2013)
7. Capek, R. K; Moreels I.; Lambert, K.; De Muynck, D.; Zhao, Q.; Van Tomme, A.; Vanhaecke, F.; Hens, Z. "Optical Properties of Zincblende Cadmium Selenide Quantum Dots", *J. Phys. Chem. C* **114**, 6371–6376 (2010)

Opracował: dr inż. Mateusz Bański, 2019.03.03