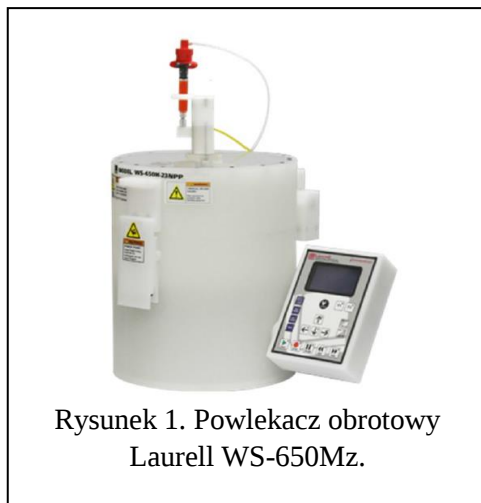


LABORATORIUM SYNTEZY NANOMATERIAŁÓW

Ćwiczenie 5 – Nanoszenie cienkich warstw polimerowych zawierających nanokryształy (v 6.1)

1. Wstęp

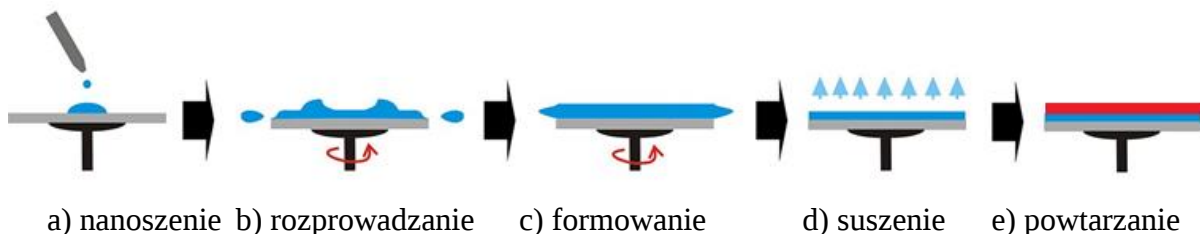
Powlekacz obrotowy (ang. spin-coater) umożliwia nanoszenie cienkich (od kilku nanometrów do mikrometrów) warstw materiałów np. polimerów nanocząstek na podłoże. Nanoszenie cienkich warstw jest podstawowym procesem w wytwarzaniu cienkowarstwowych przyrządów i urządzeń opto-elektronicznych. W ramach ćwiczenia należy przygotować podłoża, nanieść na nie cienkie warstwy zawierające nanokryształy, a następnie zmierzyć właściwości optyczne otrzymanych struktur.



2. Układ pomiarowy

W ćwiczeniu tym korzysta się z powlekacza obrotowego firmy Laurell WS-650Mz podłączonego do kompresora powietrza.

Światłowodowy układ spektrofotometrów pozwala na pomiar widm absorpcji i fotoluminescencji.



3. Aparatura, materiały i odczynniki

- powlekacz obrotowy umieszczony pod wyciągiem
- ozonator umieszczony pod wyciągiem
- spektrofotometr i spektrofluorymetr
- szkiełka podstawowe
- barwiacz
- ryśik diamentowy
- chusteczki bezpyłowe
- pęseta
- pipety automatyczne (1 ml i 100 ul)
- cienkopis

4. Odczynniki chemiczne

Tabela I. Lista odczynników.

l.p.	Nazwa PL	skrót	Nr CAS	Zagrożenia
1	nanokryształy selenek kadmu	CdSe NCs	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.
2	etanol	-	64-17-5	NIEBEZPIECZEŃSTWO – Wysoce łatwopalna ciecz i pary. – Działa drażniąco na oczy.
3	2-propanol	-	67-63-0	NIEBEZPIECZEŃSTWO – Wysoce łatwopalna ciecz i pary. – Działa drażniąco na oczy. – Działanie toksyczne na narządy docelowe. – Może wywoływać uczucie senności lub zawroty głowy.
4	aceton	-	67-64-1	NIEBEZPIECZEŃSTWO – Wysoce łatwopalna ciecz i pary. – Działa drażniąco na oczy. – Działanie toksyczne na narządy docelowe. – Może wywoływać uczucie senności lub zawroty głowy.
5	poli(metakrylan metylu)	PMMA	9011-14-7	Nie jest substancją ani mieszaniną niebezpieczną w rozumieniu rozporządzenia (WE) 1272/2008.
6	Helmanex II	-	ZAWIERA: tri-potasu fosforan 7778-53-2; kwasu nitrylo tri-octowego sól tri-sodowa 5064-31-3	NIEBEZPIECZEŃSTWO – Działa drażniąco na oczy i skórę.
7	woda demineralizowana	DI	7732-18-5	-

5. Przebieg ćwiczenia

a) Przycinanie podłoży

- Jako podłoże używane są szkiełka mikroskopowe szkiełka podstawowe.
- Używając rysika diamentowego należy przyciąć je do wymiarów $\sim 22 \times 22$ mm.

b) Czyszczenie podłoży

- Upewnić się, że używana pęseta jest czysta.
- 6 podłoży umieścić pionowo w barwiaczu, który następnie wypełnić 1% roztworem Helmanex II w wodzie dejonizowanej (roztwór powinien przykrywać podłoża).
- Barwiacz umieścić na 3 minuty w myjce ultradźwiękowej.
- Pęsetą wyciągnąć podłoża i osuszyć je strumieniem sprężonego powietrza.
- Powtórzyć procedurę mycia kolejno w acetonie, iso-propanolu.
- Zużyte ciecze z barwiacza zlewać do kanistra.
- Odłożyć podłoża na 3 minuty na płytę grzejącą ustawioną na 150°C .

alternatywnie:

- Pod opieką prowadzącego użyć ozonatora do oczyszczenia 3 szkiełek podstawowych. Czas czyszczenia 5 minuty.
- Umieścić szkiełka podstawowe na szalce Pertiego.

c) Przygotowanie roztworu nanokryształów

- Do próbówki typu falkon 15 ml dodać 0,5 ml NCs, a następnie wytrącić je dodając ~ 4 ml etanolu.
- Roztwór odwirować w wirówce 6 000 rpm przez 5 minut.
- Wylać supernatant.
- Próbkę pozostawić otwartą pod dygestorium do całkowitego odparowania rozpuszczalników ~ 5 minut.
- Do próbówki dodać ~ 2 ml oligomerów PMMA.
- Roztwór NCs w PMMA poddać działaniu ultradźwięków przez ~ 3 -10 minuty.

d) Nanoszenie cienkich warstw na podłoże

Przed przystąpieniem do zadania poproś prowadzącego, aby uruchomił powłakacz obrotowy, pompę próżniową i gaz sprężony.

- Umieścić podłoże na podstawce powłakacza.
- Zablokuj podłoże uruchamiając próżnię.
- Wybierz parametry wirowania np.:
 - 1000 obr/min (rpm)
 - przyspieszenie 100 obr/s
 - czas 60 sekund
- Zamknij pokrywę powłakacza.
- Pipetą automatyczną nanieść 200 μl roztworu na środek podłoża.
- Uruchom proces wirowania.
- Po zakończonym procesie można otworzyć pokrywę, wyłączyć próżnię, podnieść próbkę pęsetą.
- Umieścić szkiełko z warstwą PMMA na płycie grzejnej na 1 minutę w temperaturze 150°C .
- Podłoża z naniesioną warstwą PMMA przenieść i oświetlić lampą UV.
- Powtórzyć nanoszenie warstw z innymi parametrami zgodnie z Tabelą 2.

Tabela 2. Parametry dla nanoszenia warstw nanokryształów.

l.p.	seria	objętość (ul)	szybkość (obr/min)	przysp. (obr/s ²)	czas (s)	ilość warstw
1	A	200	200	20	120	1
2	A	200	500	20	120	1
3	A,B,C,D	200	1000	20	120	1
4	B	200	1000	100	120	1
5	C	200	1000	20	60	1
6	C	200	1000	20	240	1
7	D	50	1000	20	120	1
8	D	100	1000	20	120	1
9	D	400	1000	20	120	1
10	R					

e) Pomiary

- Przygotowane warstwy PMMA zawierające NCs poddać pomiarom absorpcji i fotoluminescencji.

6. Opracowanie wyników - zadania

1. Narysować wykresy widm absorpcji dla poszczególnych serii próbek.
2. Odczytać wartość absorpcji dla maksimum pasma absorpcji ekscytonowej.
3. Sporządzić wykresy przedstawiające zmianę wartości absorpcji i fotoluminescencji wraz ze zmianą parametrów nanoszenia warstw nanokryształów.
4. Podsumować wpływ parametrów wirowania na wytworzone warstwy.

Referencje:

1. <http://www.utdallas.edu/~rar011300/CEEspinner/SpinTheory.pdf>
2. Weidman, M. C.; Yager, K. G.; Tisdale, W. A. "Interparticle Spacing and Structural Ordering in Superlattice PbS Nanocrystal Solids Undergoing Ligand Exchange", *Chem. Mater.*, **27**, 474–482 (2015)
3. Jasieniak, J.; Smith, L.; van Embden, J.; Mulvaney, P.; Califano, M. "Re-examination of the Size-Dependent Absorption Properties of CdSe Quantum Dots", *J. Phys. Chem. C*, **113**, 19468–19474 (2009)

Opracował: dr inż. Mateusz Bański, 2019.03.06