



AGH

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

Praca doktorska

mgr inż. Jakub Haberko

Separacja faz

w cienkich warstwach kompozytów polianiliny

Promotor: prof. dr hab. inż. Wojciech Łużny

Kraków, czerwiec 2008

Niniejsza praca doktorska była współfinansowana
z grantu promotorskiego MNiSW nr **N507 168 31/1823**

*Dziękuję Panu Profesorowi Wojciechowi Łużnemu
za opiekę naukową nad moją pracą*

*Panu Doktorowi Andrzejowi Bernasikowi
za poświęcony mi czas i wiele cennych uwag*

*Panu Profesorowi Andrzejowi Budkowskiemu
za konsultacje naukowe*

*Pani Doktor Joannie Raczkowskiej i Panu Doktorowi Jakubowi Ryszowi
za pomoc w poznawaniu technik miękkiej litografii i AFM*

Mojej Żonie za cierpliwość.

SPIS TREŚCI

Cel pracy	7
Indeks akronimów użytych w tekście	8
A Część teoretyczna	
A.1 Mieszalność polimerów	9
A.1.1 Teoria Flory’ego-Hugginsa. Parametr rozpuszczalności Hildebranda.	9
A.1.2 Parametry rozpuszczalności Hansena (Hansen Solubility Parameters)	10
A.2 Opis związków wykorzystanych w niniejszej pracy	12
A.2.1 Polianilina (PANI) i jej pochodne (POMA i DPI)	12
A.2.2 Polimery konwencjonalne (polistyren i poli(metakrylan metylu))	13
A.3 Tworzenie cienkich warstw kompozytów polimerowych – spin-coating	16
A.4 Kontrola morfologii cienkich warstw polimerowych	22
A.5 Zastosowanie cienkich warstw polimerów skoniugowanych w charakterze sensorów chemicznych	29
A.6 Metody badawcze wykorzystywane w niniejszej pracy	31
A.6.1 Mikroskopia sił atomowych (Atomic Force Microscopy, AFM)	31
A.6.1.1 Wiadomości ogólne	31
A.6.1.2 Tryby pracy AFM	32
A.6.1.3 Przegląd sił działających między próbnikiem a próbką	33
A.6.2 Spektrometria mas jonów wtórnych (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS)	35
A.6.3 Spektroskopia fotoemisji promieniowania X (X-ray photoemission spectroscopy, XPS)	35
A.6.4 Stałoprądowe metody pomiaru przewodnictwa cienkich warstw polimerowych	36
A.6.5 Spektroskopia impedancyjna	40

B	Część eksperymentalna	
B.1	Przygotowanie cienkich warstw polimerowych	41
B.2	Charakterystyka polianiliny wykorzystanej w eksperymentach	43
	B.2.1 Spektroskopia UV-Vis-NIR polianiliny	43
	B.2.2 Analiza SEM proszków PANI	48
B.3	Struktury dendrytyczne w cienkich warstwach kompozytów polimerowych	50
	B.3.1 Struktury dendrytyczne warstw o różnej grubości badane metodą XPS	52
	B.3.2 Analiza składu chemicznego dendrytów metodą SIMS	54
	B.3.3 Pomiary AFM	55
	B.3.4 Mechanizm tworzenia obserwowanej mikrostruktury	58
	B.3.5 Struktury dendrytyczne w innych układach zawierających polianilinę oraz jej pochodną	59
	B.3.6 Struktury fraktalne w kompozytach zawierających małowcząsteczkowy odpowiednik polianiliny	64
	B.3.7 Model agregacji ograniczonej dyfuzją	66
B.4	Morfologia kompozytów polianiliny domieszkowanej kwasem dodecylobenzenosulfonowym (PANI(DBSA))	73
	B.4.1 Mieszanki PANI(DBSA)/PS	74
	B.4.2 Mieszanki PANI(DBSA)/PMMA	80
B.5	Struktury lamelarne w mieszaninach polianiliny domieszkowanej fosforanem difenyłu (PANI(DPHP))	85
	B.5.1 Mieszanki PANI(DPHP)/PS	85
	B.5.2 Mieszanki PANI(DPHP)/PBrS	90
B.6	Morfologia cienkich warstw zawierających PANI(CSA)	95
	B.6.1 Kompozyty PANI(CSA)/PS otrzymywane z roztworów cykloheksanonu	95
	B.6.2 Wpływ energii powierzchniowej podkładu na separację faz	98
	B.6.3 Kompozyty PANI(CSA)/PMMA otrzymywane z roztworów chloroformu	100

B.7	Morfologia cienkich warstw zawierających pochodną polianiliny (POMA) oraz małowcząsteczkowy odpowiednik PANI (DPI)	104
B.7.1	Kompozyty poli-o-metoksyaniliny domieszkowanej kwasem kamforosulfonowym	104
B.7.2	Kompozyty N,N'-difenyllo-p-fenylenodiiminy	108
B.8	Morfologia cienkich warstw kompozytowych na niejednorodnie modyfikowanym podłożu	110
B.8.1	Przygotowanie próbek	110
B.8.2	Replikacja wzoru podłoża w warstwach zawierających PANI(CSA)	111
B.8.3	Replikacja wzoru podłoża w warstwach zawierających PANI(DPHP)	120
B.8.4	Mechanizm separacji faz w kompozytach zawierających polianilinę na modyfikowanym podłożu	122
B.9	Przewodnictwo elektryczne cienkich warstw zawierających polianilinę	124
B.9.1	Wyniki pomiarów metodami stałoprądowymi	124
B.9.2	Wpływ oparów rozpuszczalnika na przewodność cienkich warstw	126
B.9.3	Charakterystyki prądowo-napięciowe mierzone metodą spektroskopii impedancyjnej	128
B.10	Podsumowanie i dyskusja wyników	135
C.1	Wykaz publikacji autorskich i wystąpień konferencyjnych	139
C.2	Bibliografia	142

Cel pracy

W niemieszalnych układach polimerowych istotny wpływ na morfologię uzyskanego kompozytu mają zjawiska samoorganizacji. W cienkich warstwach prowadzą one do powstania różnych typów struktur: układów lamelarnych, złożonych z dwóch lub więcej warstw polimerowych wzbogaconych w jeden składnik mieszaniny, ułożonych równoległe do podłoża, struktur dendrytycznych i domen fraktalnych, pionowych domen jednej fazy otoczonych ciągłym obszarem drugiej fazy, jak również układów dwuciągłych, w których faza jednego polimeru przenika fazę drugiego polimeru.

Charakter separacji faz zachodzącej samoistnie, a także możliwość wpływania na wielkość i ułożenie domen fazowych mają duże znaczenie dla wytwarzania urządzeń elektronicznych, w których polimery skoniugowane, w tym również polianilina, pełnią rolę aktywnych warstw półprzewodnikowych, warstw metalicznych lub elektrod. Urządzenia takie, mimo iż często nie dorównują jeszcze swoim nieorganicznym odpowiednikom, mają nad nimi pewne przewagi: łatwość wytwarzania (sprowadzającego się często do rozpuszczenia składników w odpowiednim rozpuszczalniku organicznym i rozprowadzenia roztworu na podłożu), niski koszt, łatwość modyfikacji własności (np. przewodności elektrycznej poprzez domieszkowanie), jak również możliwość stosowania giętkich podłoży.

Wcześniejsze prace [1,2] pokazały m. in., że morfologia cienkich warstw kompozytów polianiliny domieszkowanej kwasem kamforosulfonowym i polistyrenu jest funkcją atmosfery, w której kompozyty są przygotowywane. Pewne kwestie jednak pozostały niewyjaśnione, np. mechanizm powstawania struktur dendrytycznych, tworzących się w pewnych warunkach na powierzchni kompozytów.

Celem niniejszej pracy było zbadanie mechanizmów zachodzących w trakcie separacji faz w cienkowarstwowym kompozytach zawierających przewodzącą polianilinę, a także zweryfikowanie, które czynniki mają istotny wpływ na ten proces. Ponadto celem było wyjaśnienie budowy oraz mechanizmu powstawania struktur dendrytycznych, obserwowanych w trakcie wcześniejszych badań tych układów polimerowych.

Ważnym celem prezentowanych tutaj badań było uzyskanie kontroli nad separacją faz do tego stopnia, aby wytworzyć warstwy o pożądanej morfologii i ułożeniu domen fazowych.

Postanowiono w tym celu wykorzystać techniki miękkiej litografii, w szczególności druk mikrokontaktowy i selektywną hydrofobizację lub hydrofilizację podłoża. Metoda ta były już wcześniej stosowane, jednak głównie w modelowych mieszaninach, zawierających m. in. polistyren i jego deuteryzowany lub bromowany odpowiednik, poli(metakrylan metylu) czy poliwinylpirydynę, a więc polimery nieprzewodzące (konwencjonalne) [3,4,5,6]. W niniejszej pracy starano się odtworzyć zadaną morfologię w warstwie zawierającej przewodzący polimer skoniugowany (protonowaną polianilinę), a więc przydatny w zastosowaniach elektronicznych.

Indeks akronimów użytych w tekście

<i>AFM</i>	Atomic Force Microscopy, mikroskopia sił atomowych
<i>CH₃-SAM</i>	hydrofobowa warstwa samoorganizująca (1-heksadekanotiol)
<i>COOH-SAM</i>	hydrofilowa warstwa samoorganizująca (kwas 16-merkaptiheksadekanowy)
<i>CSA</i>	kwas kamforosulfonowy
<i>DBSA</i>	kwas dodecylobenzenosulfonowy
<i>DPA</i>	N,N'-difenylo-p-fenylendiamina
<i>DPHP</i>	fosforan difenyłu
<i>DPI</i>	N,N'-difenylo-p-fenylendiimina
<i>dPS</i>	deuteryzowany polistyren
<i>P3HT</i>	poli(3-heksylotiofen)
<i>PANI</i>	polianilina
<i>PBrS</i>	bromowany polistyren
<i>PDMS</i>	polidimetylosiloksan
<i>PMMA</i>	poli(metakrylan metylu)
<i>POMA</i>	poli(o-metoksyanilina)
<i>POT</i>	poli(o-toluidyna)
<i>PS</i>	polistyren
<i>PVP</i>	poliwinylpirydyna
<i>SAM</i>	<i>self-assembled monolayer</i> , warstwa samoorganizująca
<i>SIMS</i>	<i>Secondary Ion Mass Spectrometry</i> , spektrometria mas jonów wtórnych
<i>XPS</i>	<i>X-ray Photoemission Spectroscopy</i> , spektroskopia fotoemisji prom. X

A.1 Mieszalność polimerów

A.1.1 Teoria Flory'ego-Hugginsa. Parametr rozpuszczalności Hildebranda.

Pierwszą teorią, która próbowała opisać zjawisko mieszalności polimerów oraz przewidzieć czy dany układ polimerowy jest mieszalny była teoria Flory'ego-Hugginsa. Oparte na modelu sieciowym (przestrzeń podzielona jest na segmenty, z których każdy może być wolny lub zajęty przez mer jednego z polimerów) obliczenia dają następujący wzór na entalpię mieszania:

$$\frac{\Delta G}{RT} = \frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B + \chi \phi_A \phi_B \quad (\text{A-1})$$

gdzie ϕ_A – udział objętościowy polimeru A, $\phi_B = 1 - \phi_A$, N_A i N_B – stopnie polimeryzacji składników, χ – parametr oddziaływania, przy czym:

$$\chi = \frac{z-2}{2} (\epsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})) \quad (\text{A-2})$$

gdzie z - liczba najbliższych sąsiadów, a ϵ_{AA} , ϵ_{BB} i ϵ_{AB} to energie oddziaływania segmentów odpowiednio tego samego polimeru i różnych polimerów.

Układ polimerowy jest mieszalny w takim zakresie temperatur i składów, dla którego entalpia mieszania jest ujemna. Polimery o długim łańcuchu (duże N) są więc z reguły gorzej mieszalne od związków o krótkim łańcuchu. Wynika to z faktu, że dla związków wielkocząsteczkowych entropia mieszania jest znacznie mniejsza niż dla układów zawierających związki małowcząsteczkowe. Ponadto mieszalności sprzyja niska wartość parametru oddziaływania χ .

Parametrem rozpuszczalności Hildebranda nazywa się pierwiastek z gęstości energii kohezji danego związku chemicznego:

$$\delta = \left(\frac{E}{V} \right)^{1/2} \quad (\text{A-3})$$

Wielkość tę można powiązać z parametrem χ z teorii Flory'ego-Hugginsa w sposób następujący:

$$\chi = \frac{V}{RT} (\delta_A - \delta_B)^2 \quad (\text{A-4})$$

Podejście to uwzględnia tylko oddziaływania dyspersyjne między składnikami mieszaniny. Dla wielu układów oddziałujących dyspersyjnie zostało pokazane, że polimery A i B są mieszalne, jeśli $\delta_A - \delta_B < 4 \text{ MPa}^{1/2}$. Jednak w mieszaninach, w których występują również oddziaływania polarne oraz wiązania wodorowe, w szczególności w przypadku polimerów skoniugowanych, podejście to jest niewystarczające. Na podstawie analizy tylko parametrów Hildebranda dla takiej mieszaniny nie można przewidzieć jej mieszalności.

A.1.2 Parametry rozpuszczalności Hansena (Hansen Solubility Parameters)

Oddziaływania dipolowe oraz energię wiązań wodorowych w mieszaninie można uwzględnić rozpisując gęstość energii kohezji na trzy składowe [7]:

$$\frac{E}{V} = \frac{E_D}{V} + \frac{E_P}{V} + \frac{E_H}{V} \quad (\text{A-5})$$

z których każda jest gęstością energii kohezji pochodzącej od jednego typu oddziaływań (odpowiednio dyspersyjnych, polarnych i wiązań wodorowych). Pierwiastek z każdej z tych wielkości jest nazywany parametrem Hansena (δ_x):

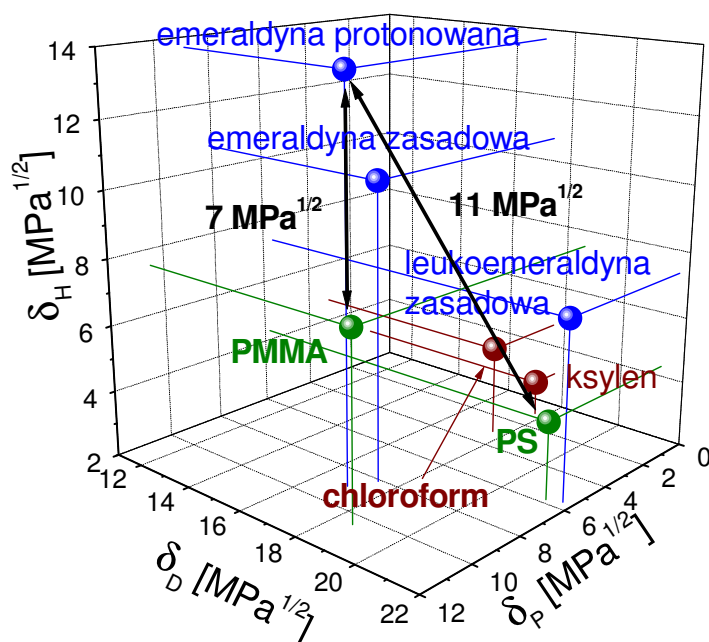
$$\delta_D = \sqrt{\frac{E_D}{V}}, \quad \delta_P = \sqrt{\frac{E_P}{V}}, \quad \delta_H = \sqrt{\frac{E_H}{V}} \quad (\text{A-6})$$

Parametry te rozpinają trójwymiarową przestrzeń parametrów Hansena, w której odległość dwóch składników mieszaniny jest równa:

$$D_{AB} = \sqrt{(\delta_{D,A} - \delta_{D,B})^2 + (\delta_{P,A} - \delta_{P,B})^2 + (\delta_{H,A} - \delta_{H,B})^2} \quad (\text{A-7})$$

Podobnie jak w przypadku układów oddziałujących tylko dyspersyjnie, dla układów z bardziej skomplikowanymi oddziaływaniami pokazano, że układ dwuskładnikowy jest mieszalny, jeśli $D_{AB} < 5 \text{ MPa}^{1/2}$.

Poniższy diagram (Rys. 1) przedstawia przestrzeń parametrów Hansena, w której umieszczono dwa polimery konwencjonalne (polistyren i poli(metakrylan metylu)) oraz polianilinę w postaci zasadowej (leukoemeraldyna i emeraldyna) i protonowanej (sól emeraldyny).



Rys. 1: Polianilina zasadowa i protonowana oraz polimery konwencjonalne w przestrzeni parametrów Hansena.

Odległość D_{AB} pomiędzy polianiliną protonowaną a polimerami konwencjonalnymi jest na tyle duża (ok. $7 \text{ MPa}^{1/2}$ i ok. $11 \text{ MPa}^{1/2}$ odpowiednio dla układu PANI-PMMA i PANI-PS), głównie za sprawą stosunkowo silnych wiązań wodorowych w PANI, że polimery te nie mogą się mieszać. W układzie zachodzi separacja faz.

A.2 Opis związków wykorzystanych w niniejszej pracy

A.2.1 Polianilina (PANI) i jej pochodne (POMA i DPI)

Polianilina należy do grupy polimerów skoniugowanych. Nazwa ta odnosi się do tych polimerów, które w makrocząsteczce posiadają układ skoniugowanych wiązań π , tj. oddzielonych pojedynczym wiązaniem σ . Podwójne wiązanie chemiczne w przypadku atomu węgla oznacza hybrydyzację sp^2 i elektron p_z , biorący udział w wiązaniu π . Elektrony z sąsiednich wiązań π w takiej makrocząsteczce mogą ulegać delokalizacji, na skutek częściowego przekrywania ich funkcji falowych. Prowadzi to do przewodnictwa o charakterze półprzewodnikowym lub metalicznym wzdłuż łańcucha.

Makrocząsteczka polianiliny zbudowana jest z pewnej liczby tzw. jednostek zredukowanych, zawierających po dwa pierścienie benzenowe i dwie grupy aminowe $-NH-$ oraz jednostek utlenionych, z których każda posiada pierścień benzenowy, pierścień chinoidowy i dwie grupy iminowe $-N=$. Swobodne elektrony atomów azotu biorą udział w delokalizacji ładunku. Odmianę polianiliny, zawierającą tylko jednostki utlenione nazywa się pernigraniliną. Jeśli występują tylko jednostki zredukowane, wtedy polimer nazywany jest leukoemeraldyną, natomiast gdy liczby jednostek zredukowanych i utlenionych są równe mamy do czynienia z zasadową emeraldyną (Rys. 2a). Odmiana ta reaguje z kwasami tworząc sole, przy czym proton z cząsteczki kwasu wiąże się z makrocząsteczką, a reszta kwasowa wystaje w kierunku roztworu. W postaci niedomieszkowanej PANI jest słabo rozpuszczalna, natomiast reszty kwasowe ułatwiają jej rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych. Preferencyjnie protonowane są grupy iminowe, co prowadzi do powstania ładunku dodatniego na atomach N z tych grup. Taki układ ładunku (bipolaron) ulega przegrupowaniu, w wyniku czego na makrocząsteczce powstają polarony (Rys. 2b). Reakcja protonowania (domieszkowania) jest odwracalna, i w środowisku zasadowym makrocząsteczka z powrotem przekształca się w zasadową postać nieprzewodzącą. W niniejszej pracy zastosowano trzy różne domieszki: kwas kamforosulfonowy (CSA, Rys. 2d), fosforan difenyłu (DPHP, Rys. 2e) i kwas dodecylobenzenosulfonowy (DBSA, Rys. 2f).

Polianilina znajduje obecnie wiele zastosowań: warstwy polimeru wykorzystuje się w ochronie antykorozyjnej metali, do wytwarzania polimerowych urządzeń elektronicznych, akumulatorów organicznych, specjalnych tkanin antystatycznych, membran do separacji gazów, sensorów biologicznych i in.

Poli(o-metoksyanilina) (POMA) jest pochodną polianiliny (emeraldyny), posiadającą grupy $-OCH_3$ związane z pierścieniami aromatycznymi w położeniu orto (Rys. 2c). Elektrodonorowy charakter tej grupy powoduje zwiększenie gęstości ładunku w pierścieniu, ponadto oddziaływanie steryczne grup z sąsiednich łańcuchów zwiększa odległości między nimi i zmniejsza energię wiązań wodorowych w polimerze. POMA podlega kwasowo-zasadowej reakcji protonowania, podobnie jak PANI. W niniejszej pracy poli(o-metoksyanilinę) domieszkowano kwasem CSA.

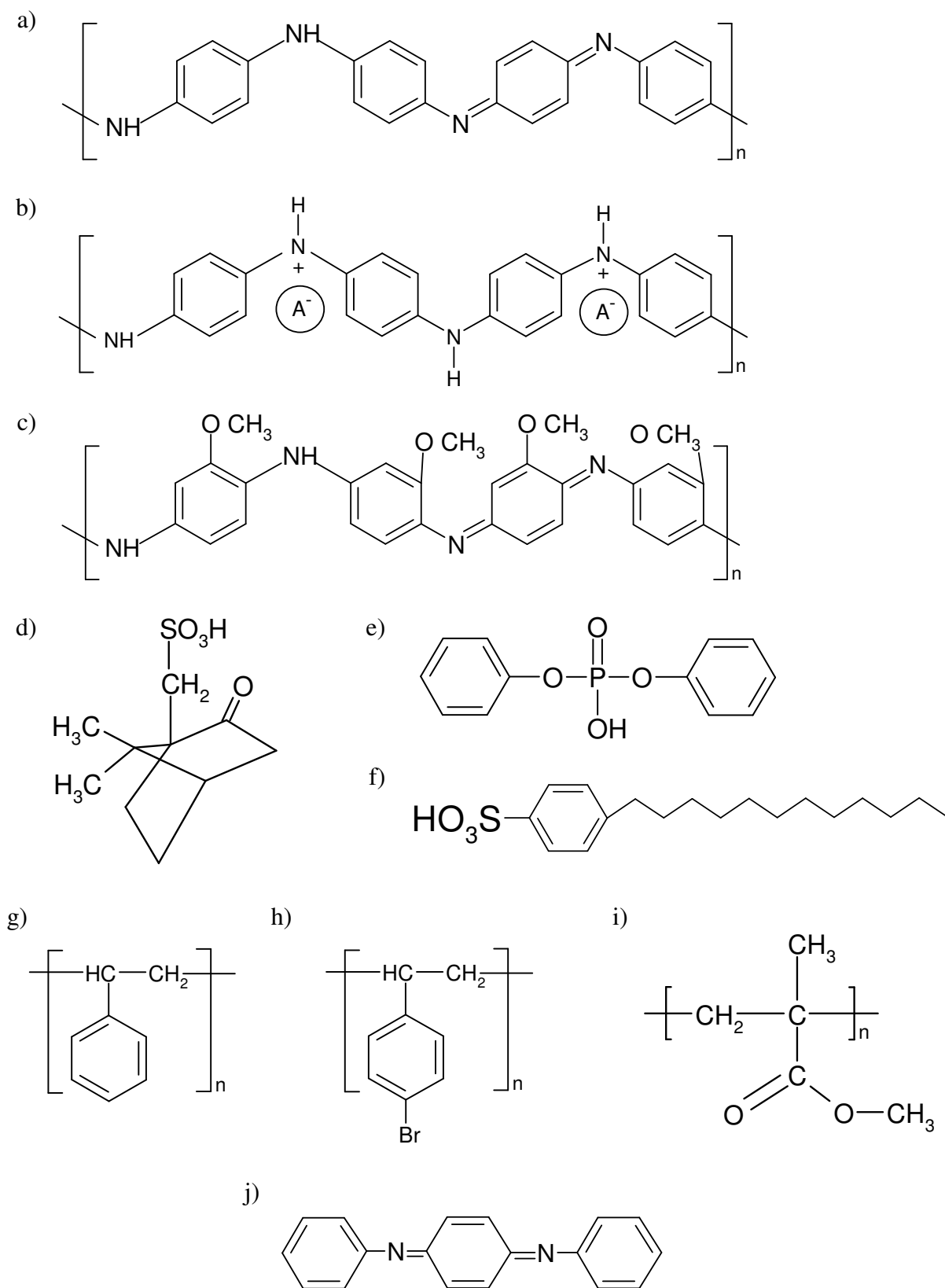
N,N'-difenylo-p-fenylenodiimina (Rys. 2i) jest małącząsteczkowym odpowiednikiem PANI – dimerem złożonym z dwóch pierścieni benzenowych i dwóch grup iminowych, zakończonym pierścieniem benzenowym. Jako związek małącząsteczkowy jest dobrze rozpuszczalna w rozpuszczalnikach nieorganicznych, również w postaci niedomieszkowanej.

Rozpuszczalność, a także konformacja makrocząsteczek PANI zależy od rozpuszczalnika, dlatego w badaniach wykorzystano różne rozpuszczalniki: chloroform, p-ksylen i cykloheksanon (wzory strukturalne odpowiednio na Rys. 3a, b i c). Jako selektywny rozpuszczalnik polistyrenu zastosowano cykloheksan (Rys. 3d), natomiast izopropanol (Rys. 3e) używany był w procesie protonowania PANI kwasem DBSA. Prężności par rozpuszczalników polianiliny podano w Tab. 1 (str. 15).

A.2.2 Polimery konwencjonalne (polistyren i poli(metakrylan metylu))

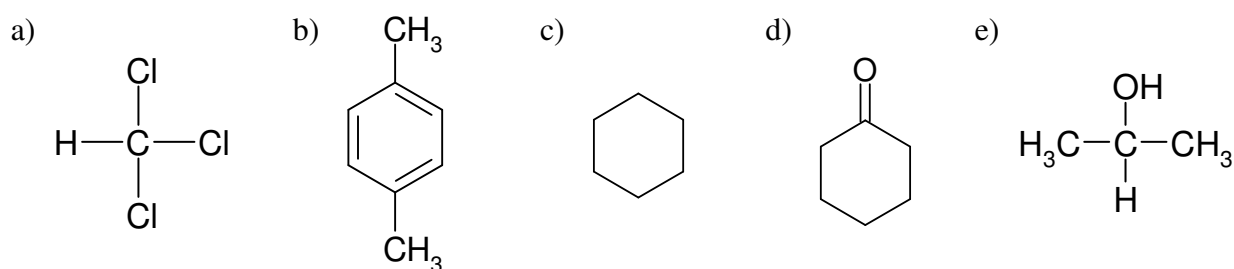
Polistyren (PS) oraz (PMMA) stosowane były w niniejszej pracy jako składniki kompozytów polimerowych.

PS (Rys. 2g) jest bardzo popularnym polimerem, wykorzystywanym do produkcji opakowań, izolacji termicznych, zabawek, mebli, a także w przemyśle samochodowym. Jest tani w produkcji, przezroczysty, termoplastyczny, wykazuje dużą stabilność cieplną, jest również świetnym izolatorem elektrycznym. Charakteryzuje się niską gęstością ($\rho = 1,04 - 1,127 \text{ g/cm}^3$). Jest rozpuszczalny m.in. w benzenie, cykloheksanie, chloroformie, tetrahydrofuranie, octanie etylu, natomiast nie rozpuszcza się w acetonie, alkoholach, fenolu i węglowodorach nasyconych.



Rys. 2: Wzory strukturalne: a) polianiliny (emeraldyny) (PANI), b) polianiliny domieszkowanej kwasem, c) poli(o-metoksyaniliny), d) kwasukamforo sulfonowego (CSA), e) fosforanu difenyłu (DPHP), f) kwasu dodecylobenzenosulfonowego (DBSA), g) polistyrenu (PS), h) polistyrenu bromowanego (PBrS), i) poli(metakrylanu metylu) (PMMA), j) N,N'-difenyllo-p-fenyleneodiiminy (DPI).

Z kolei PMMA (Rys. 2i) może w niektórych zastosowaniach zastępować szkło. Ponadto polimer ten stosuje się w przemyśle mikroelektronicznym jako rezyst podczas trawienia jonowego lub UV. Jest przezroczysty w zakresie światła widzialnego, a także UV (do ok. 260 nm), ma dobre własności mechaniczne i dielektryczne. W odróżnieniu od PS rozpuszcza się w rozpuszczalnikach polarnych (m.in. w alkoholach), ponadto również w kwasie mrówkowym i nitroetanie. Jest nierozpuszczalny w m-krezolu, terpentynie i czterochlorku węgla.



Rys. 3: Wzory strukturalne rozpuszczalników wykorzystanych w niniejszej pracy: a) chloroform, b) p-ksylen, c) cykloheksan, d) cykloheksanon, e) izopropanol.

	<i>Prężność par w temperaturze 20°C [hPa]</i>
<i>chloroform</i>	213
<i>cykloheksanon</i>	4,5
<i>p-ksylen</i>	12

Tab. 1: Prężności par rozpuszczalników polianiliny wykorzystanych w niniejszej pracy.

A.3 Tworzenie cienkich warstw kompozytów polimerowych – spin-coating

Spin-coating jest popularną techniką umożliwiającą tworzenie cienkich, jednorodnych warstw, również polimerowych. Metoda ta wykorzystywana jest m.in. w przemyśle elektronicznym do nakładania warstwy fotorezystu na monokrystaliczny krzem. Tak przygotowany półprzewodnik jest następnie poddawany procesowi fotolitografii. Ponadto stosuje się ją w produkcji płyt kompaktowych i DVD, a także dysków magnetycznych i urządzeń optycznych. Metodą tą uzyskuje się także warstwy aktywne polimerowych urządzeń półprzewodnikowych, takich jak tranzystory polowe, diody LED i ogniwa fotowoltaiczne. W technice tej kropla roztworu polimerowego jest nakładana na podkład, który następnie obraca się z prędkością od kilkuset do kilku tysięcy obrotów na minutę, co powoduje równomierne rozprowadzenie materiału na całej powierzchni podkładu. Po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymuje się warstwę polimeru o grubości od ok. 10 nm do kilkuset nm, w zależności od prędkości obrotowej i parametrów roztworu.

Modelowanie matematyczne, jak również symulacje komputerowe procesu spin-coatingu są dosyć skomplikowane ze względu na złożoność problemu [8]: w początkowym etapie główną rolę odgrywają siła odśrodkowa, siła Coriolisa oraz napięcie powierzchniowe. Istotne jest również ciepło parowania rozpuszczalnika, gdyż zmiana temperatury roztworu wpływa na jego parametry. Stężenie roztworu zmienia się w czasie na skutek odparowania rozpuszczalnika, a ponadto nie jest jednorodne w objętości roztworu, przez co własności roztworu nie są stałe. Ponadto mogą pojawić się efekty nienewtonowskie na skutek oddziaływania makrocząsteczek polimeru w roztworze. Oprócz tego na transport ciepła może wpływać cienka warstwa atmosfery o zwiększonym ciśnieniu parcyjnym rozpuszczalnika tuż nad powierzchnią roztworu. W przypadku dużych prędkości obrotowych w warstwie tej mogą powstawać wiry, które dodatkowo komplikują opis procesu.

Proces spin-coatingu można podzielić na trzy etapy. W pierwszym gruba początkowa warstwa roztworu polimerowego rozplywa się po powierzchni podkładu; działają tu głównie siły bezwładności i napięcia powierzchniowego. Kiedy cała powierzchnia jest pokryta

warstwą roztworu, znacząca zaczyna być siła Coriolisa. Szybkość ścinania jest duża i roztwór może wykazywać zachowanie pseudoplastyczne, tj. zmniejszenie lepkości ze wzrostem szybkości ścinania. Nadmiar roztworu (ok. 90%) jest w tym etapie usuwany z podkładu, a parowanie roztworu prowadzi do powstania cienkiej warstwy granicznej o podwyższonym stężeniu polimeru. Druga faza rozpoczyna się, gdy grubość warstwy jest rzędu 50-100 μm . Następuje równowaga między siłą odśrodkową i siłami lepkości. Roztwór może być traktowany jako ciecz newtonowska, o lepkość zależnej od aktualnego stężenia. Zmniejszenie grubości warstwy następuje głównie na skutek odpływu cieczy poza brzeg podkładu. W trzecim etapie stężenie roztworu jest już na tyle duże, że ruch cieczy zostaje wstrzymany, dalsze zmniejszenie grubości warstwy jest spowodowane wyłącznie odparowaniem rozpuszczalnika. Pod koniec tego etapu stężenie roztworu jest mniej więcej stałe w całej warstwie i proces ulega zakończeniu.

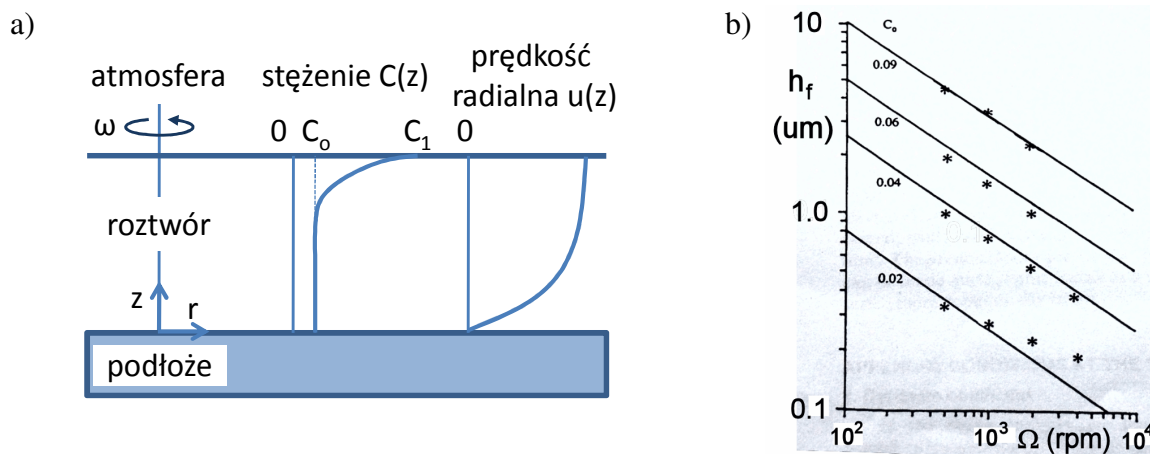
Autorzy [8] posługując się rozważaniami teoretycznymi i obliczeniami numerycznymi uzyskali następujący wzór na końcową grubość warstwy polimerowej:

$$h_f = KC_o(v_o D_o)^{1/4} \omega^{-1/2} \quad (\text{A-8})$$

gdzie C_o – początkowe stężenie roztworu polimerowego, v_o – początkowa lepkość, D_o – początkowy współczynnik dyfuzji, ω – prędkość obrotowa podkładu, $K \approx 1$ – stała, której wartość zależy od wyboru zależności funkcyjnych współczynnika dyfuzji i lepkości od stężenia roztworu. Model ten daje przeważnie dobrą zgodność z wynikami doświadczalnymi (porównanie pomiarów i wyników obliczeń – Rys. 4b). Dla wyższych stężeń zawiąza nieco wartość h_f na skutek zaniedbania płynięcia roztworu w końcowej fazie spin-coatingu, z kolei dla bardzo małych stężeń (najniższa prosta na wykresie, Rys. 4b) daje zawyżony co do wartości bezwzględnej wykładnik zależności $h_f = f(\omega)$, co jest efektem niedoszacowania sił bezwładności w tym przypadku.

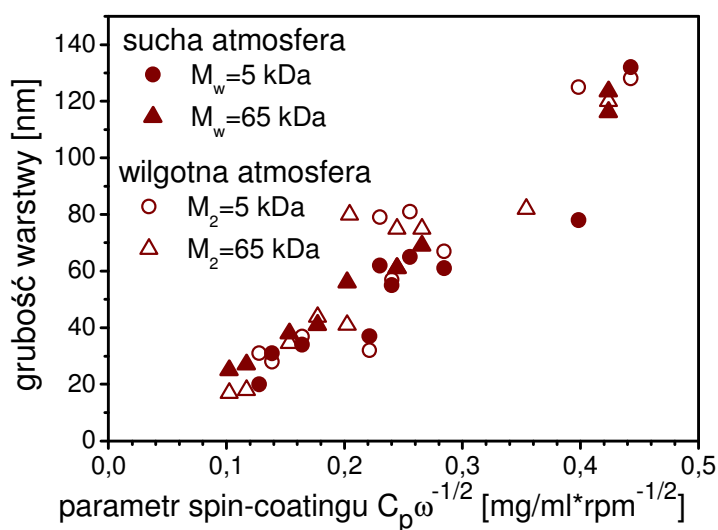
Autorzy pracy [9] badali zależność grubości warstw od prędkości obrotowej i stężenia roztworu dla czterech różnych polimerów skoniugowanych: MEH-PPV, P3HT, PDOFE i POBTPQ. Roztwory polimerowe zachowywały się jak ciecz newtonowska, a grubość warstw była zgodna z zależnością $h_f \propto C_o \omega^{-\beta}$, przy czym wykładnik $\beta = 0,5$ uzyskano tylko dla pierwszego z wymienionych polimerów. W pozostałych przypadkach najlepsze dopasowanie do danych eksperymentalnych uzyskano dla $\beta = 0,4$. Autorzy tłumaczą tę rozbieżność wpływem fazy przyspieszania podkładu na początku spin-coatingu, w której znacznie

mniejsza lepkość roztworów P3HT, PDOFE i POBTPQ w porównaniu z MEH-PPV wpływa na zmianę wykładnika β . Efekt ten jest widoczny zwłaszcza w roztworach o małym stężeniu i niskiej lepkości, w związku z tym autorzy sugerują, że w przypadku polimerów o wyższej masie cząsteczkowej należy spodziewać się $\beta = 0,5$.



Rys. 4: a) Zależność stężenia roztworu i prędkości radialnej od wysokości w modelu spin-coatingu z pracy [8], b) Zależność grubości warstwy od prędkości obrotowej dla różnych stężeń roztworu wyjściowego. * dane doświadczalne, — wyniki obliczeń ze wzoru (A-8); wykres z pracy [8].

Opisany model [8] dobrze funkcjonuje również dla dwuskładnikowych kompozytów protonowanej polianiliny. Jak pokazują wyniki przedstawione w pracy [1] zależność grubości warstwy od iloczynu $c_p \cdot \omega^{-1/2}$ jest liniowa (Rys. 5).

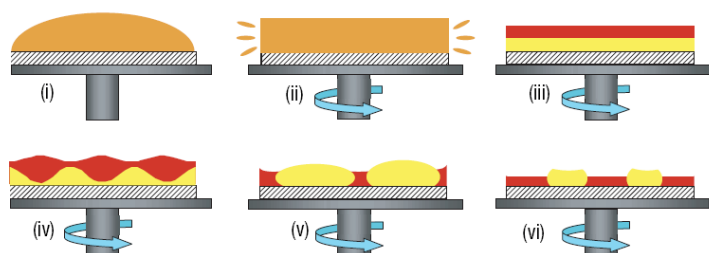


Rys. 5: Zależność grubości warstwy polimerowej od stężenia roztworu i prędkości obrotowej dla mieszanin PANI(CSA)/PS z roztworów chloroformu. Podano masy cząsteczkowe polianiliny i atmosferę spin-coatingu. Wykres z [1].

Podsumowując, można przyjąć, że ostateczna grubość próbki jest funkcją początkowego stężenia roztworu polimerowego oraz prędkości obrotowej.

Typowymi defektami, które mogą niszczyć jednorodność próbki wytworzonej poprzez spin-coating są [10] a) „komety” powstające, gdy duże zanieczyszczenia podkładu zaburzają przepływ roztworu, b) prążki, rozchodzące się radialnie od osi obrotu próbki (ang. *striations*), będące lokalnymi obniżeniami powierzchni polimeru, powstające na skutek niejednorodności napięcia powierzchniowego, c) nierówności powstające na skutek kondensacji pary wodnej na powierzchni próbki, ochłodzonej przez szybkie odparowanie rozpuszczalnika.

Polimery są zwykle niemieszalne. W związku z tym w układach złożonych z dwóch różnych polimerów rozpuszczonych we wspólnym rozpuszczalniku w trakcie odparowania tego ostatniego zachodzi zwykle separacja faz. Jako, że spin-coating jest procesem złożonym i nierównowagowym, ostateczna morfologia silnie zależy od rozpuszczalnika i warunków wirowania. Zewnętrzne powierzchnie ograniczające warstwę (podłoże i powierzchnia swobodna) w przypadku cienkich warstw znacznie modyfikują proces separacji faz w stosunku do materiałów litych [11]. W efekcie może to prowadzić do struktur lamelarnych (warstwy różnych faz leżące na sobie) lub morfologii kolumnowej (z granicami międzyfazowymi prostopadłymi do podłoża). Pierwotny układ lamelarny może ulec zaburzeniu na skutek niestabilności kapilarnej [12]: jeśli szybkość odparowania rozpuszczalnika z powierzchni jest większa niż szybkość jego dopływu z niższych części roztworu (zależna od współczynnika dyfuzji), w próbce powstaje gradient stężenia rozpuszczalnika. Napięcie powierzchniowe pomiędzy dwoma polimerami silnie zależy od stężenia rozpuszczalnika, taki gradient może więc prowadzić do powstania fali na początkowo gładkiej granicy międzyfazowej. Amplituda tej niestabilności może następnie się powiększać, aż do momentu, gdy faza początkowo znajdująca się na wierzchu dotknie podłoża. W tym momencie następuje szybkie przejście do morfologii kolumnowej (Rys. 6).



Rys. 6: Przejście od struktury lamelarniej do kolumnowej na skutek niestabilności kapilarnej w trakcie spin-coatingu. Rys. z pracy [12].

Innym efektem mogącym wystąpić w trakcie separacji faz w cienkiej warstwie są niestabilności konwekcyjne. Występują one, kiedy lokalnie obniża się temperatura powierzchni roztworu. Zwiększone napięcie powierzchniowe takiego obszaru powoduje powierzchniowy dopływ roztworu w jego kierunku, który musi zostać zrównoważony pionowym ruchem materiału polimerowego, w wyniku czego w roztworze tworzą się komórki konwekcyjne. Niestabilności konwekcyjne lub kapilarne mogą wystąpić równocześnie z separacją faz, prowadząc do struktury hierarchicznej. Efekt ten został zaobserwowany [13] między innymi dla mieszanin PS/PMMA, PS/PVP i PMMA/PVP – w cienkich warstwach występują dwie charakterystyczne skale obiektów, odpowiadające wspomnianym mechanizmom. Ponadto chemiczna modyfikacja podłoża może ukierunkować separację faz, co jest tematem części B.8 niniejszej pracy.

Pomiary elektryczne kompozytów protonowanej polianiliny przeprowadzone przez autorów [14] wskazują, że przewodność elektryczna mierzona w pobliżu podłoża jest często wyższa niż mierzona na powierzchni swobodnej próbki. Obserwacja ta skłoniła autorów [15] do zbadania rozkładu stężenia polianiliny w mieszaninach polianiliny protonowanej kwasem kamforosulfonowym i polistyrenu. W cienkich warstwach (o grubości < 100 nm) zaobserwowano wzrost stężenia polianiliny w pobliżu podłoża (Si pokryty warstwą Au). W grubszych próbkach zaobserwowano kilka warstw o naprzemiennie wysokim i niskim stężeniu PANI, przy czym tuż nad podłożem zawsze usytuowana była warstwa bogata w PANI. Zostały zaproponowane trzy mechanizmy, mogące wpływać na preferencyjną segregację PANI do podłoża: a) specyficzne oddziaływanie PANI z metalem [16], b) niższa rozpuszczalność polianiliny, w porównaniu z polistyrenem, w wykorzystanym rozpuszczalniku (chloroformie), powodująca szybsze wytrącanie i osadzanie na podłożu tego pierwszego polimeru, c) wyższe napięcie powierzchniowe PANI ($\gamma_{PANI} = 44,6\text{--}63,5$ mJ/m² w zależności od stopnia protonowania, $\gamma_{PS} = 40,7$ mJ/m² [17]), powodujące, że układ, dążąc do minimalizacji swojej energii, sytuuje składnik o niższej energii powierzchniowej (w tym przypadku PS) w pobliżu powierzchni swobodnej. Ustalono dwa czynniki, mające wpływ na amplitudę zmian stężenia PANI w obrębie próbki: czas schnięcia warstwy (malejący ze wzrostem prędkości obrotowej spin-coatera) oraz współczynnik dyfuzji polimeru w roztworze (malejący ze wzrostem masy cząsteczkowej polimeru). Wzrost wartości każdej z tych zmiennych powoduje zwiększenie amplitudy stężenia.

Dalsze badania [1,2] dowiodły, iż na proces separacji faz i końcową morfologię cienkiej warstwy ogromny wpływ ma wilgotność atmosfery spin-coatingu. Cząsteczki wody przyłączają się do makrocząsteczek PANI, tworząc niskoenergetyczne ($\sim 3\text{--}5$ kcal/mol)

wiązania wodorowe z atomami azotu grup aminowych lub wiązania o wyższej energii (~15–18 kcal/mol) z grupą iminową [18]. Pewna część molekuł wody (stanowiąca 5–15 % wag. polimeru) jest na tyle silnie związana z łańcuchami PANI, że nie można jej usunąć nawet przez długotrwałe suszenie w próżni ani wygrzewanie w temperaturze 150°C. Cząsteczki te sytuują się głównie w regionach krystalicznej PANI [19,20]. Cząsteczki wody mogą zmieniać przewodność polianiliny, m.in. protonując jej łańcuchy. Efekt ten występuje tylko dla pewnych rodzajów domieszki [21].

W cienkich warstwach uzyskiwanych w atmosferze pozbawionej pary wodnej zaobserwowano [1], podobnie jak w pracy [15], wzbogacenie w PANI w pobliżu podłoża (Au). Zostało ono powiązane głównie ze specyficznym oddziaływaniem między polianiliną, a metalem. Polega ono (zgodnie z dyskusją przeprowadzoną w [22] na podstawie analizy widm Ramanowskich) na przekazaniu elektronu z atomu Au do łańcucha polianiliny zasadowej (a konkretnie jednostki utlenionej) lub domieszkowanej. Zmniejszenie grubości próbki nie powoduje zwiększenia stężenia PANI w obszarze wzbogaconym w ten polimer. W próbkach uzyskanych w atmosferze pary wodnej nasyconej wzbogacenie w PANI przy podłożu jest znacznie mniejsze, przy czym różnica ta występuje zwłaszcza dla polianiliny o małej masie cząsteczkowej. Ponadto powierzchnia próbki uzyskanej w tych warunkach nie jest już jednorodna – powstają struktury dendrytyczne, jednak ich budowa chemiczna ani mechanizm powstawania nie zostały ustalone. Oprócz tego w atmosferze pary wodnej pionowy rozkład domieszki jest inny niż polianiliny – następuje segregacja CSA do powierzchni swobodnej. W badanym układzie cząsteczki wody reagują z higroskopową PANI, ekranując częściowo jej makrocząsteczki i zmniejszając jej specyficzne oddziaływanie ze złotem, stąd mniejsze wzbogacenie w przypadku atmosfery wilgotnej. Ekranowanie to jest mniej efektywne dla PANI o dużej masie cząsteczkowej, gdyż cząsteczki wody nie są w stanie przeniknąć jej bardziej „zbitych” aglomeratów, co tłumaczy dlaczego wpływ pary wodnej jest mniejszy w kompozytach zawierających długołańcuchową PANI. Woda zastępuje również domieszkę w makrocząsteczkach PANI, a uwolnione w ten sposób molekuly CSA mogą migrować do powierzchni swobodnej.

A.4 Kontrola morfologii cienkich warstw polimerowych

Wytwarzanie urządzeń elektronicznych wykorzystujących polimery przewodzące, takie jak polianilina, polipirol czy politiofeny, w charakterze aktywnych warstw półprzewodnikowych lub elektrod często wymaga kontroli ułożenia tych materiałów na podłożu. Pionową separację faz można wykorzystać do wytworzenia tranzystorów polowych. Autorzy [23] skonstruowali tranzystor, w którym kanał stanowiła warstwa polimerowego półprzewodnika typu p (poli(9,9-dialkilofluoro-*alt*-tri-arylaminy)), w charakterze dielektryka wykorzystano monomer (divinyltetramethylsiloxane-bis(benzocyclobutene)) usieciowany po wytworzeniu warstwy, a elektrodę bramki tworzyła przewodząca mieszanina polimerów PEDOT:PSS. Mieszanina dielektryka i półprzewodnika rozpuszczona we wspólnym rozpuszczalniku została rozlana na podłoże, a rozpad spinodalny w trakcie spin-coatingu w ściśle dobranych warunkach doprowadził do utworzenia dwuwarstwy półprzewodnik-dielektryk.

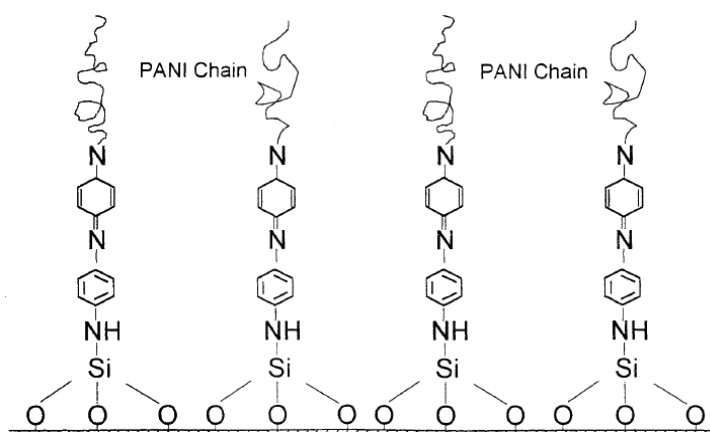
Z kolei do działania polimerowych diod LED konieczne są dwa procesy: dobry transport ładunków (wymagający ciągłych ścieżek przewodzących w materiale dla elektronów i dziur) oraz sprawna rekombinacja ładunków (w tym przypadku korzystna jest duża powierzchnia międzyfazowa, a więc małe domeny). W pracy [24] zaobserwowano, że diody utworzone z warstw z pionową separacją faz wykazują wydajność większą o 25% - 100% od urządzeń z separacją poziomą (lateralną).

Niektóre polimerowe urządzenia elektroniczne wymagają wytworzenia na podłożu wzorów z polimeru przewodzącego. Można to osiągnąć na kilka sposobów [25]:

- a) Poprzez elektropolimeryzację monomeru na elektrodzie, prowadzoną w środowisku wodnym lub rozpuszczalnika organicznego. Wadą tej metody jest konieczność używania przewodzących elektrod, nie można więc w jednym kroku technologicznym uzyskać warstw polimerowych na powierzchni izolatorów. Autorzy [26] prowadzili elektropolimeryzację polianiliny na podłożu modyfikowanym poprzez nałożenie wzoru z warstwy samoorganizującej, przy czym wykorzystywali w tym celu alkanotiole oraz ich pochodne o różnych

grupach funkcyjnych. Zaobserwowali, że n-alkanotiole nie utrudniają elektropolimeryzacji, niezależnie od długości ich łańcucha alkilowego. Natomiast monowarstwy 12-amino-1-dodekanotiolu blokują utlenianie aniliny na skutek odpychania elektrostatycznego. W efekcie obszary pokryte warstwą samoorganizującą są pozbawione polianiliny. Uzyskany wzór można następnie przenieść na izolujące podłoże przy pomocy taśmy Scotch.

- b) Poprzez polimeryzację chemiczną w roztworze z użyciem silnego utleniacza. W metodzie tej pewna część spolimeryzowanego materiału wytrąca się w objętości roztworu w formie nierozpuszczalnej (co jest zjawiskiem niepożądanym z punktu widzenia wytwarzania wzorów na powierzchni), natomiast pozostała część osiada na podkładzie zanurzone w roztworze. Odpowiedni dobór stężenia roztworu, proporcji utleniacza do monomeru oraz temperatury umożliwia zwiększenie udziału polimeru osiadającego na podłożu. Autorzy [27] prowadzili polimeryzację polianiliny oraz polipirolu ponad nieprzewodzącym podłożem (Si oraz SiO₂), hydrofobizowanym poprzez nałożenie wzoru zbudowanego ze związku silanowego. Polimery (zarówno PANI, jak PPy) preferencyjnie osiadały w hydrofobowych obszarach próbki. Ponadto stwierdzono, że przewodność warstwy polimerowej na podłożu hydrofobowym jest o ponad trzy rzędy wielkości wyższa, niż tej na podłożu hydrofilowym. Efekt przypisano bardziej rozprostowanej konformacji makrocząsteczek w tym pierwszym przypadku.
- c) Przez polimeryzację chemiczną bezpośrednio na podłożu. W tym celu powierzchnia jest pokrywana monomerem lub utleniaczem, po czym jest zanurzana odpowiednio w roztworze utleniacza lub monomeru. Wadą tego rozwiązania jest ograniczona liczba podłoży, na którym może być stosowane oraz dodatkowy krok technologiczny. W pracy [28] wykorzystano jednorodną warstwę samoorganizującą oraz technikę fotolitograficzną w celu uzyskania na powierzchni wzoru z prekursora polianiliny. Następnie prowadzono polimeryzację szczepioną, która zachodziła tylko w miejscach, gdzie obecny był prekursor (Rys. 7).



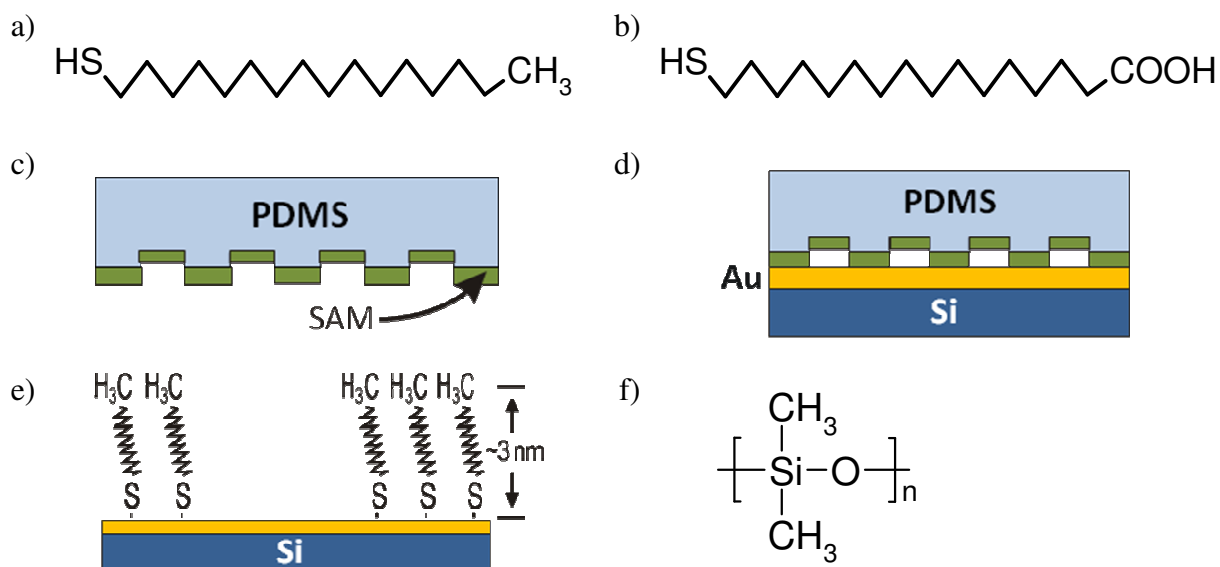
Rys. 7: Polimeryzacja szczepiona polianiliny na podłożu z odpowiednio modyfikowaną warstwą samoorganizującą. Rys. z pracy [28].

- d) Przez rozprowadzenie (np. metodą spin-coatingu) roztworu polimerowego na odpowiednio przygotowanym podłożu, a następnie odparowanie rozpuszczalnika. Tutaj problemem jest słaba rozpuszczalność większości polimerów przewodzących w rozpuszczalnikach organicznych.

W ostatniej grupie do ułożenia materiału w pożądany wzór wykorzystuje się przeważnie jedną z metod tzw. miękkiej litografii [29]. Miękka, elastomerowa pieczętka wykonana jest przez odlewanie z polidimetylosiloksanu (PDMS), poliuretanu lub poliimidu na płytce krzemową wytrawioną uprzednio metodą fotolitograficzną, wiązką elektronową lub inną techniką. Najczęściej wykorzystuje się PDMS. Jest to polimer o łańcuchu głównym na bazie krzemu (wzór strukturalny Rys. 8f) i właściwościach lepkosprężystych, wykorzystywany m.in. w przemyśle kosmetycznym i spożywczym, a także w technikach miękkiej litografii, posiadający liczne zalety: jednorodność i izotropowość, niereaktywność w kontakcie z większością polimerów, fakt, iż nie jest higroskopijny i wykazuje chemiczną stabilność. Pieczętka może być wykorzystana na kilka sposobów:

- a) *Druk mikrokontaktowy (Microcontact printing, μ CP)* – pieczętkę pokrywa się warstwą związku tiolowego (jeśli wzory polimerowe mają być uzyskiwane na złocie, co ma miejsce w niniejszej pracy) lub silanu (jeśli modyfikowanym podłożem jest krzem), a następnie przyciska się do podłoża. Cząsteczki związków tiolowych składają się z długiego łańcucha alkilowego zakończonego z jednej strony grupą tiolową, a z drugiej inną grupą funkcyjną, np. metylową lub karboksylową (Rys. 8a, b). W miejscach, w których pieczętka ma kontakt z podłożem grupa tiolowa wiąże się chemicznie ze złotem, natomiast druga grupa funkcyjna wystaje ponad podłoże, nie pozwalając na kontakt roztworu

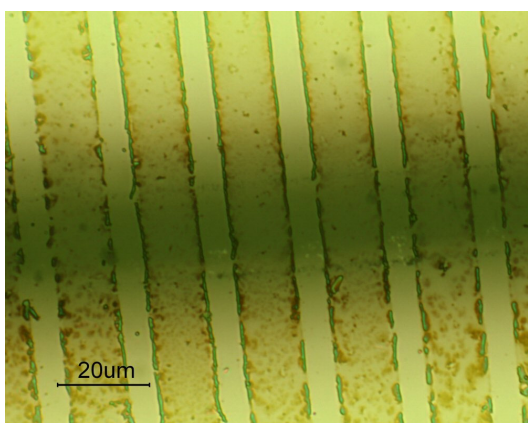
polimerowego z podkładem i modyfikując jego oddziaływanie z polimerem. Można w ten sposób uzyskać podłoże lokalnie hydrofilowe (COOH-SAM), hydrofobowe (CH₃-SAM) lub też (poprzez zastosowanie innych związków tiolowych) specyficzne oddziaływanie warstwy SAM tylko z jednym składnikiem mieszaniny. W pracy [3] po raz pierwszy wykorzystano tę technikę do wytworzenia wzorów w mieszaninach polimerowych. Autorzy [30] z kolei, wykorzystując hydrofobową modyfikację powierzchni, wytworzyli wzory w mieszaninie polistyrenu i poliwinylpirydyny (PVP). W trakcie spin-coatingu na przygotowane wcześniej podłoże makrocząsteczki PVP osiadały na hydrofilowej powierzchni Au, podczas gdy PS zwilżał hydrofobową powierzchnię SAMu. Udało się uzyskać domeny o rozmiarach 200 nm. Warstwy, po selektywnym wytrawieniu jednego składnika, wykorzystywane były jako powłoki antyodblaskowe o współczynniku załamania regulowanym w zakresie od 1,6 do 1,05. Również w kompozytach PVP/dPS oraz PVP/PBrS rozlewanych na podłoże Au z niejednorodną warstwą SAM-COOH uzyskano dobrą jakość przeniesienia wzoru [4]. Zróżnicowanie składu powierzchni (ustalonego metodą spektrometrii mas jonów wtórnych) było zgodne z różnicami wysokości na tej powierzchni. W pracy [5] z kolei badano replikację wzorów podłoża w dwuskładnikowych mieszaninach PS/PVP oraz trójskładnikowych PS/PVP/PMMA. Zaobserwowano, że jakość transpozycji zależy od dopasowania skali wzorów podłoża (λ) i rozmiarów domen powstających samoistnie na jednorodnym podłożu (R). Ponadto istotne są proporcje składników mieszaniny. Odnotowano także tworzenie domen o rozmiarach charakterystycznych mniejszych od skali modyfikacji powierzchni ($\lambda/2$). Powstające wzory analizowane były metodami geometrii całkowitej. Dalsze badania autorów [31] wykazały, że w mieszaninach PVP/PBrS w zależności od składu mieszaniny możliwe jest powstawanie struktur o rozmiarach λ/n (n jest liczbą naturalną), również dla $n > 2$.



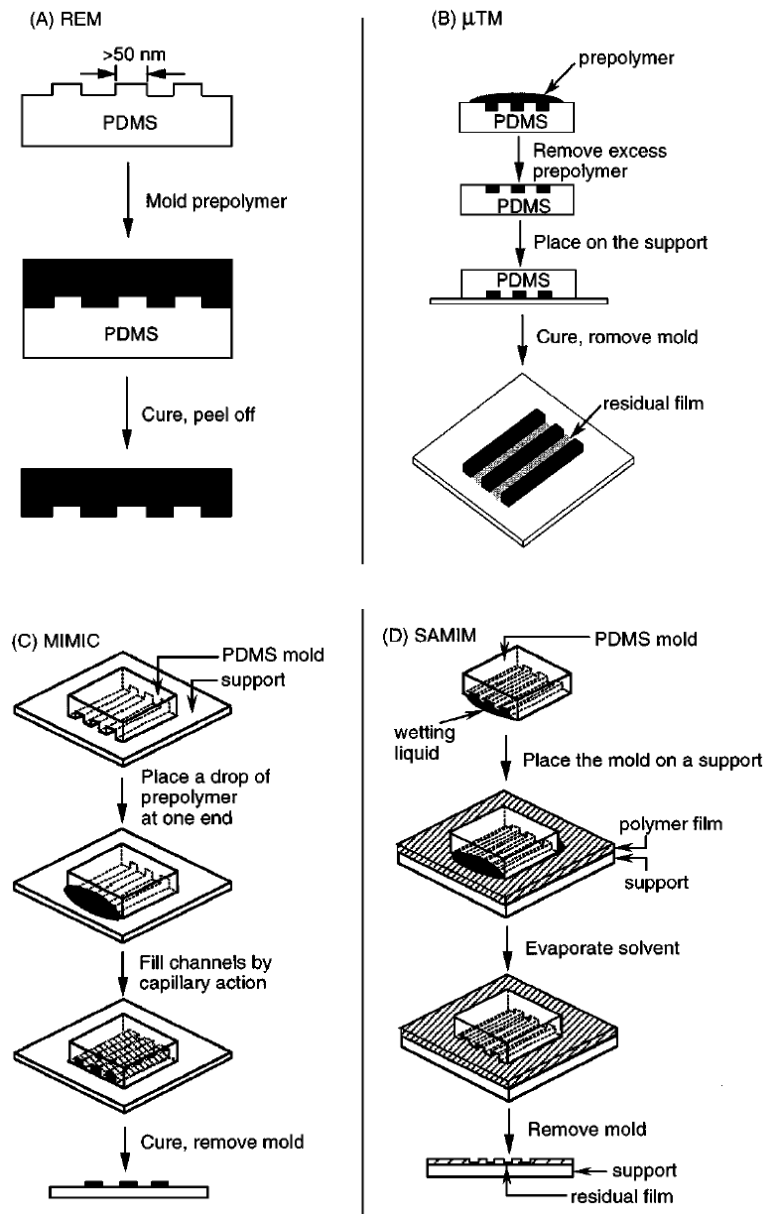
Rys. 8: Wzory strukturalne a) 1-heksadekanotiolu, b) kwasu 16-merkaptioheksadekanowego; c) pieczętka PDMS po nałożeniu roztworu SAM; d) nałożenie wzoru na podłoże; e) podkład z nałożonym wzorem SAM; f) wzór strukturalny polidimetylosiloksanu (PDMS).

- b) *Replica molding (REM)* – płynny prepolimer jest wylewany na przygotowaną uprzednio pieczętkę PDMS, a następnie poddawany polimeryzacji pod wpływem podwyższonej temperatury lub promieniowania UV. Można w ten sposób z dużą dokładnością kopiować trójwymiarowe wzory, uzyskując rozdzielczość pionową lepszą niż 5 nm na powierzchni $\sim 1\text{ mm}^2$ i poziome rozmiary struktur rzędu 10 nm. Ta sama pieczętka może być użyta wielokrotnie bez widocznych śladów degradacji. Technika ta jest wykorzystywana m.in. do masowej produkcji płyt CD.
- c) *Microtransfer molding (μTM)* – ciekły prepolimer jest nakładany na pieczętkę PDMS, a następnie jego nadmiar jest zbierany płaskim kawałkiem PDMS lub zdmuchiwany strumieniem inertnego gazu. Tak przygotowaną pieczętkę kładzie się na podłożu, a następnie prepolimer poddaje się polimeryzacji poprzez podniesienie temperatury lub naświetlenie promieniowaniem UV. Na koniec pieczętkę delikatnie odrywa się od podłoża. Na płaskim podłożu można w ten sposób otrzymać wzory o rozmiarach $\sim 100\text{ nm}$, na dużej powierzchni ($\sim 3\text{ cm}^2$). Wytwarzano w ten sposób m.in. polimerowe falowody i interferometry, a także, w procesie kilkietapowym, struktury trójwymiarowe.

- d) *Micromolding in capillaries (MIMIC)* – pieczętka PDMS jest kładzona na podłożu, tworząc szereg pustych kanałów. Kropla prepolimeru lub roztworu polimeru o niskiej lepkości jest nakładana na podkład w kontakcie z pieczętką, w wyniku czego płyn jest wciągany w kanały siłami napięcia powierzchniowego. Po polimeryzacji lub odparowaniu rozpuszczalnika i oderwaniu pieczętki uzyskuje się gotowy polimer dobrze odwzorowujący kształt kanałów. Uzyskano w ten sposób [29] m. in. mikroprzewody z zasadowej emeraldyny, które następnie domieszkowano poprzez ekspozycję na HCl w celu zwiększenia przewodnictwa. Metoda ta wymaga ciągłego układu kanałów, ponadto w przypadku długich kapilar wypełnianie ich ciekłym materiałem polimerowym następuje powoli lub niecałkowicie na skutek działania sił lepkości.
- e) *Solvent-assisted micromolding (SAMIM)* – w tej technice miękkiej litografii pieczętkę zwilża się rozpuszczalnikiem, a następnie przykłada się do jednorodnej warstwy polimerowej, stosując lekki nacisk. Rozpuszczalnik (o wysokiej prężności par i tak dobrany, aby dobrze zwilżał, ale nie spęczniał nadmiernie PDMS) rozpuszcza lub spęcznia polimer, który w wyniku nacisku przybiera kształt pieczętki (Rys. 9). Nadmiar rozpuszczalnika usuwa się przez wygrzewanie. W miejscach obniżenia gotowego wzoru pozostaje cienka warstwa materiału, którą można usunąć metodą trawienia jonowego, równomiernie rozpylając całą powierzchnię próbki.



Rys. 9: Mikroprzewody PANI(CSA) wytworzone (w ramach niniejszej pracy doktorskiej) metodą SAMIM na powierzchni Si przykrytego warstwą złota. Ciemny pas w środku mikrofotografii jest obszarem pozbawionym warstwy Au. Widoczne jest, że metoda umożliwia tworzenie wzorów również na nieidealnie gładkim podłożu.



Rys. 10: Przegląd technik miękkiej litografii: Replica molding (REM), Microtransfer molding (μTM), Micromolding in capillaries (MIMIC), Solvent-assisted micromolding (SAMIM). Rys. z pracy [29].

A.5 Zastosowanie cienkich warstw polimerów skoniugowanych w charakterze sensorów chemicznych

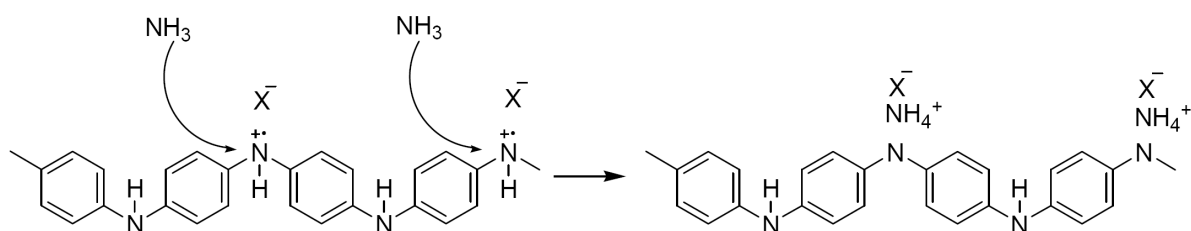
Polimery przewodzące, m.in. polianilina, politiofeny i polipirol, były w ostatnich latach intensywnie badane pod kątem zastosowań w charakterze sensorów chemicznych. Informacje przeglądowe na ten temat można znaleźć w artykule [32]. Czujniki takie mają kilka istotnych zalet w porównaniu z ich odpowiednikami bazującymi na tlenkach metali: są łatwe i tanie w produkcji, charakteryzują się wysoką czułością i krótkimi czasami odpowiedzi. Ponadto mają dobre właściwości mechaniczne, a ich własności można zmieniać w szerokim zakresie poprzez modyfikację polimeru tworzącego warstwę aktywną czujnika.

W przypadku chemirezystorów oporność warstwy aktywnej sensora zmienia się na skutek reakcji chemicznej lub słabych oddziaływań gazu z polimerem. W tej drugiej sytuacji pod wpływem działania gazu może następować pęcznienie polimeru lub mogą tworzyć się wiązania wodorowe. Autorzy pracy [33] badali wpływ różnych gazów na przewodność cienkich warstw nieproponowanej polianiliny, uzyskiwanych metodą Langmuira-Blodgett, poprzez odparowanie termiczne i elektroprzędzenie (ang. electrospinning). Przewodność właściwa badanych materiałów wynosiła od $4,4 \cdot 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ do $10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Autorzy zaobserwowali wzrost przewodnictwa warstw w obecności NO_2 , który przypisali częściowemu utlenianiu polimeru przez ten gaz. Wzrost ten, w przypadku warstw z przedzionych włókien, był odwracalny, a najmniejsze stężenie NO_2 , wywołujące mierzalną zmianę przewodności wynosiło zaledwie 4 ppm. Kontakt z gazowym N_2 powodował spadek przewodności próbek, na skutek usuwania obecnych w warstwie polimerowej cząsteczek wody, pełniącej rolę czynnika protonującego PANI.

Autorzy pracy [34] wykazali, że warstwa nanokrystalicznej polianiliny (średni liniowy rozmiar krystalitów ok. 50 nm) domieszkowana Al i Fe jest dobrym czujnikiem tlenku węgla. Czas odpowiedzi takiego sensora jest rzędu 8-10 s i jest on wielokrotnego użytku – po ustaniu kontaktu z CO jego przewodność spada do wartości początkowej. Próg detekcji CO wynosi 0.2 ppm. Całkowita odwracalność zmiany przewodnictwa sugeruje, że w kontakcie z CO nie zachodzi żadna reakcja chemiczna. Tlenek węgla jest adsorbowany na

amorficznych granicach pomiędzy nanokrystalitami o metalicznym charakterze przewodnictwa, obniżając barierę energetyczną między nimi. Powoduje to wzrost prawdopodobieństwa tunelowania nośników przez obszar amorficzny i zwiększa makroskopowo mierzalne przewodnictwo warstwy polimerowej. Czujniki tego typu są w wysokim stopniu selektywne, tzn. zmiana ich przewodnictwa na skutek oddziaływania z innymi gazami (HCN, NH₃, HCl) jest niewielka.

Z kolei protonowana polianilina może ulec deprotonowaniu w obecności gazowego amoniaku (NH₃). Protony z grupy –NH– przyłączają się w tym procesie do cząsteczek NH₃ tworząc jony NH₄⁺, a przewodnictwo makrocząsteczek PANI spada. Reakcja ta jest odwracalna, umożliwiając wielokrotne wykorzystanie czujników.



Rys. 11: Deprotonowanie polianiliny przez amoniak. Rys. z pracy [32].

Jako sensory gazowe stosowane są również tranzystory polowe, których bramka lub aktywna warstwa półprzewodnikowa zbudowane są z polimeru przewodzącego. Oddziaływanie gazu z polimerem zmienia prąd płynący między źródłem a drenem lub napięcie między bramką a źródłem.

Poprzez nałożenie warstwy polimeru na metaliczny lub półprzewodnikowy podkład można wytworzyć diodę polimerową o prądzie nasycenia opisanym wzorem [32]:

$$J_o = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\varphi_b}{k_B T}\right) \quad (\text{A-9})$$

gdzie φ_b jest efektywną wysokością bariery energetycznej. Oddziaływanie z gazem powoduje zmianę wysokości bariery na skutek protonowania lub deprotonowania polimeru skoniugowanego. W efekcie gęstość prądu diody po kontakcie z gazem ulega zmianie.

A.6 Metody badawcze wykorzystywane w niniejszej pracy

A.6.1 Mikroskopia sił atomowych (Atomic Force Microscopy, AFM)

A.6.1.1 Wiadomości ogólne

Mikroskopia sił atomowych należy do szerszej grupy metod badawczych, mikroskopii skanującego próbnika (Scanning Probe Microscopy), umożliwiających badanie właściwości fizykochemicznych powierzchni ciał stałych, w tym również materii miękkiej, w skali mikro- i nanometrycznej. Istotą pomiaru w każdej z tych metod jest obserwacja oddziaływania z badanym materiałem przesuwanego nad nim mikroskopowego próbnika. Odchylenie próbnika od położenia równowagi, zmiana amplitudy lub fazy jego drgań bądź też inny parametr są następnie rejestrowane, w wyniku czego powstaje mapa oddziaływań próbnika z próbką.

Historycznie pierwszym przedstawicielem omawianej grupy metod był skaningowy mikroskop tunelowy. W instrumencie tym pomiędzy próbnikiem a próbką wytworzona jest różnica potencjałów, a następnie próbnik przesuwany jest w niewielkiej odległości nad próbką w taki sposób, by prąd tunelowy płynący do próbki miał stałą wartość. Układ pomiarowy działa w sprzężeniu zwrotnym – zmniejszenie przerwy pomiędzy końcówką próbnika a badaną powierzchnią powoduje gwałtowny wzrost prądu tunelowego, na co elektronika pomiarowa reaguje oddaleniem próbnika. W trakcie pomiaru rejestrowana jest wysokość próbnika, co umożliwia bardzo precyzyjne (rozdzielczość w skali wysokości $< 1 \text{ \AA}$, rozdzielczość pozioma ok. 1 \AA) wyznaczenie topografii próbki.

W mikroskopii sił atomowych mierzona jest wypadkowa siła oddziaływania próbnika z badaną powierzchnią. W najczęściej stosowanym rozwiązaniu (Rys. 12) wiązka światła laserowego odbija się od górnej powierzchni próbnika i pada na cztero-kwadrantową fotodiodę (PSD). Wychylenie próbnika powoduje zmianę położenia plamki świetlnej na fotodiodzie, które jest rejestrowane przez układ elektroniczny.

A.6.1.2 Tryby pracy AFM

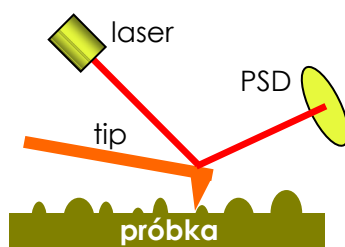
Najważniejsze tryby pracy mikroskopu sił atomowych to:

- a) *Tryb kontaktowy* – próbnik, wykonany z krzemu lub azotku krzemu (Si_3N_4), z końcówką o bardzo małym promieniu krzywizny, rzędu 50 nm, dotyka powierzchni próbki. Oddziaływanie z powierzchnią powoduje jego sprężyste ugięcie w płaszczyźnie pionowej. Elektronika pomiarowa dostosowuje wysokość próbnika za pomocą silników krokowych i piezoelementów tak, aby ugięcie to było stałe. Można w ten sposób uzyskać, podobnie jak w przypadku pomiarów STM, ale z mniejszą rozdzielczością, obraz topografii próbki. Ponadto siła tarcia działająca na przesuwany po powierzchni próbnik powoduje jego skręcenie, które również może być zarejestrowane przez fotodiodę. Powodem skręcenia może być geometria powierzchni, np. krawędzie i uskoki, lub lokalne niejednorodności i różnice w składzie chemicznym powierzchni. Efekty geometryczne można do pewnego stopnia wyeliminować i otrzymać mapę sił tarcia (*Lateral Force Microscopy, LFM*) pozwalającą rozróżnić np. składniki mieszaniny polimerowej nawet, jeżeli nie występują pomiędzy nimi różnice wysokości.
- b) *Tryb bezkontaktowy* (*non-contact mode* lub *intermittent contact mode*) – próbnik wykonany z Si, SiO_2 lub Si_3N_4 wprawiany jest w drgania za pomocą elementu piezoelektrycznego lub zmiennego pola magnetycznego i przesuwany jest na pewnej niewielkiej wysokości ponad próbką. Oddziaływanie z powierzchnią powoduje zmianę amplitudy lub częstości drgań próbnika i te parametry wykorzystywane są w pętli sprzężenia zwrotnego do sterowania pionowym położeniem próbki. Można również mierzyć zmianę fazy drgań próbnika, co daje informacje między innymi na temat różnic w składzie chemicznym lub elastyczności powierzchni. Tryb ten jest szczególnie użyteczny w badaniach materiałów miękkich, w tym również polimerów, które na skutek nacisku próbnika mogłyby ulegać odkształceniu [35].

A.6.1.3 Przegląd sił działających między próbnikiem a próbką

Można wyróżnić kilka grup sił istotnych w eksperymencie:

- a) *Siły krótkozasięgowe* – wynikają z przekrywania się elektronowych funkcji falowych i z odpychania między jądrami atomowymi. Zasięg ich oddziaływania wynosi ok. 0.5 – 2Å, a ich wielkość to typowo 1 nN na atom.
- b) *Siły van der Waalsa* – wynikają z oddziaływań między trwałymi dipolami elektrycznymi lub chwilowymi dipolami powstającymi na skutek fluktuacji i dipolami przez nie indukowanymi. Są to siły krótkozasięgowe, zanikające zgodnie z prawem $F \propto r^{-7}$ (dla $r < 5\text{nm}$) i $F \propto r^{-8}$ ($r > 5\text{nm}$). Typowy rząd wielkości przy standardowych warunkach pomiarowych to 2 nN.
- c) *Siły elektrostatyczne* – występują między nieprzewodzącym próbnikiem i ładunkiem zgromadzonym na próbce lub w przypadku, gdy zarówno próbnik, jak i próbka przewodzą, ale występuje między nimi różnica potencjałów.
- d) *Siły kapilarne (siły napięcia powierzchniowego)* – występują, gdy w obszarze mikrokontaktu nastąpi kondensacja pary wodnej. Siły napięcia powierzchniowego mogą osiągać znaczące wartości, nawet rzędu 100 nN, i mogą utrudniać pomiary w trybie kontaktowym. Można je wyeliminować przez umieszczenie próbki i próbnika w cieczy.



Rys. 12: Schemat działania mikroskopu sił atomowych.

Pomiary AFM prezentowane w niniejszej pracy wykonane były na następujących mikroskopach: Nanonics Imaging Ltd. MultiView 1000 oraz Academia, jak również Agilent Technologies 5500 AFM.

A.6.2 Spektrometria mas jonów wtórnych (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS)

Ideą tej metody [36,37] jest wykorzystanie wiązki wysokoenergetycznych ciężkich jonów (energia od kilku do kilkudziesięciu keV) do badania składu chemicznego materiałów w skali mikroskopowej. Jony pierwotne wnikają na niewielką głębokość (ok. 10 nm) pod powierzchnię badanego materiału. W podanym przedziale energii jony pierwotne oddziałują z atomami próbki głównie poprzez zderzenia elastyczne. W związku z tym w badanym materiale powstaje kaskada atomów przejściowo lub trwale wybitych z ich położeń równowagi. Jeśli pobudzenia atomów dotrą do powierzchni próbki, prowadzi to do jonizacji atomów i wyrzucenia ich z jej powierzchni. Głębokość, z której pochodzą jony wtórne jest rzędu 1 nm i praktycznie nie zależy od energii wiązki pierwotnej. Jony wtórne trafiają następnie do spektrometru masowego. Pierwszą jego częścią jest analizator kwadrupolowy (w którym wiązka porusza się wzdłuż kanału ograniczonego elektrodami o zmiennym potencjale), analizator czasu przelotu lub analizator z sektorem magnetycznym. Analizator przepuszcza tylko jony o zadanym stosunku m/q , których natężenie jest następnie mierzone.

Natężenie wiązki jonów wtórnych wyraża się wzorem: (B-1)

$$I = AXY\varepsilon\Gamma\beta TDI_p \quad (\text{B-1})$$

gdzie I_p – natężenie wiązki pierwotnej, A – abundancja danego izotopu, X – średnie stężenie składnika w obszarze analizy, Y – sprawność rozpylania, liczona jako liczba wszystkich atomów i jonów wybitych z powierzchni na jeden jon padający, ε – udział danego pierwiastka rozpylany w danej postaci (np. jako jon atomowy lub klaster), Γ – względna wydajność rozpylania danego składnika ($\Gamma = 1$, jeśli żaden ze składników nie jest rozpylany preferencyjnie), β – prawdopodobieństwo jonizacji danego atomu, T – współczynnik transmisji spektrometru, D – wydajność detektora. Niestety, z uwagi na silną zależność niektórych czynników w powyższym wzorze od rodzaju rozpylanego materiału (zwłaszcza β) ilościowa ocena stężenia składników materiału w metodzie SIMS jest trudna.

W zależności od gęstości prądu jonów pierwotnych padających na próbkę wyróżnia się odmianę statyczną (sSims) i dynamiczną metody (dSIMS). W pierwszej z nich powierzchnia rozpylana jest wiązką o małym natężeniu, w związku z czym usuwanie materiału próbki odbywa się bardzo powoli ($\ll 1$ monowarstwa w czasie trwania całego eksperymentu). Próbkuje się w ten sposób tylko powierzchnię materiału. Zastosowanie

wyższych natężeń wiązki pierwotnej powoduje szybsze rozpylanie i umożliwia wgląd w głębsze obszary próbki. W niniejszej pracy wykorzystywano wyłącznie dSIMS.

Spektroskopia mas jonów wtórnych jest źródłem kilku typów informacji. Wynikami eksperymentu mogą być:

- Widma mas pierwiastków znajdujących się na powierzchni materiału
- Głębokościowe profile stężeń składników próbki
- Mapy rozkładu izotopów na powierzchni próbki
- Trójwymiarowy rozkład izotopów w objętości badanego materiału (poprzez kilkukrotne pomiary wcześniejszego typu wykonany w tym samym miejscu próbki)

Pomiary SIMS prezentowane w niniejszej pracy przeprowadzono za pomocą aparatury VSW Scientific Instruments Ltd. wyposażonej w kwadrupolowy spektrometr masowy firmy Balzers oraz ciekłometaliczne galowe działło jonowe firmy FEI Company.

A.6.3 Spektroskopia fotoemisji promieniowania X (X-ray photoemission spectroscopy, XPS)

Oddziaływanie promieniowania rentgenowskiego z atomami badanego materiału może prowadzić do zjawiska fotoelektrycznego, a więc wybicia elektronów z ich powłok. Część fotoelektronów opuszcza powierzchnię próbki bez straty energii na rozpraszanie, natomiast pozostałe zderzają się z atomami lub innymi elektronami. Metoda XPS polega na analizie widma energii kinetycznej fotoelektronów. Energia elektronów, które nie uległy rozproszeniu dana jest wzorem:

$$E_k = h\nu - E_B - \Phi \quad (\text{B-2})$$

gdzie $h\nu$ – energia kwantu promieniowania rentgenowskiego, E_B – energia wiązania elektronu, Φ – praca wyjścia spektrometru. Widmo zawiera linie odpowiadające dyskretnym poziomom energetycznym atomów próbki oraz składową ciągłą. Tę ostatnią tworzą elektrony, które po opuszczeniu swoich atomów uległy zderzeniom; nie niosą one informacji o składzie próbki. Położenie linii na skali energii umożliwia identyfikację pierwiastków obecnych w materiale oraz ich stanu chemicznego (np. stopnia utlenienia), natomiast natężenie linii daje informację o ich względnej zawartości w próbce. Ponieważ średnia droga swobodna

fotoelektronu w typowych warunkach eksperymentalnych jest rzędu 5 nm, metoda daje informacje o składzie chemicznym powierzchni materiałów.

Źródłem promieniowania X jest lampa rentgenowska o katodzie Al lub Mg, względnie synchrotron. Z kolei energia fotoelektronów mierzona jest w analizatorze elektrostatycznym. Przykładem takiego urządzenia jest analizator półkuli – kondensator złożony z dwóch koncentrycznych półkul. Energia elektronów, które przechodzą przez analizator zależy od jego geometrii (promieni półkul) oraz różnicy potencjałów, przyłożonej do kondensatora. Aby uniknąć zanieczyszczenia badanych powierzchni pomiary wykonuje się w warunkach wysokiej próżni ($p \approx 10^{-7}$ Pa).

Pomiary zostały przeprowadzone za pomocą spektrometru VSW Scientific Instruments Ltd. Do generacji promieniowania X wykorzystano lampę rentgenowską o glinowej lub magnezowej anodzie, energia fotonów wynosiła odpowiednio 1486,6 eV (Al K α) lub 1253,6 eV (Mg K α). Energia fotoelektronów emitowanych z próbki była analizowana w spektrometrze półkulistym o średnicy 150 mm.

A.6.4 Stałoprądowe metody pomiaru przewodnictwa cienkich warstw polimerowych

W niniejszej pracy zostały wykorzystane dwie stałoprądowe metody pomiaru przewodnictwa elektrycznego: dwupunktowa oraz czteropunktowa.

W pomiarach dwupunktowych zastosowane zostały dwa typy elektrod. Pierwszy rodzaj uzyskany był przez próżniowe naparowanie warstwy złota na szkło mikroskopowe poprzez rozpięty ponad podłożem drut miedziany. W takiej procedurze nie da się jednak uniknąć cieniowania, wynikającego z kolistego przekroju drutu. W efekcie krańce elektrod nie są dobrze zdefiniowane (Rys. 13b), przy zastosowaniu zbyt cienkiego drutu może również nastąpić zwarcie między elektrodami. Typowa odległość między elektrodami uzyskiwana w ten sposób wynosiła ok. 25 μm . Inną możliwością jest zarysowanie jednolicie naparowanej warstwy złota. Brzegi elektrod są wtedy dobrze zdefiniowane, jednak typowa szerokość takiej rysy wynosi ok. 200 μm , co stwarza konieczność pomiarów znacznie większych oporności. Drugi rodzaj elektrod (Rys. 13c) uzyskiwany był przez naniesienie na szkło mikroskopowe odpowiedniego wzoru przy pomocy zaprojektowanej do tego celu kalkomanii. Po nałożeniu kalkomanii i dokładnym odparowaniu wody próbka umieszczona była w piecu w celu

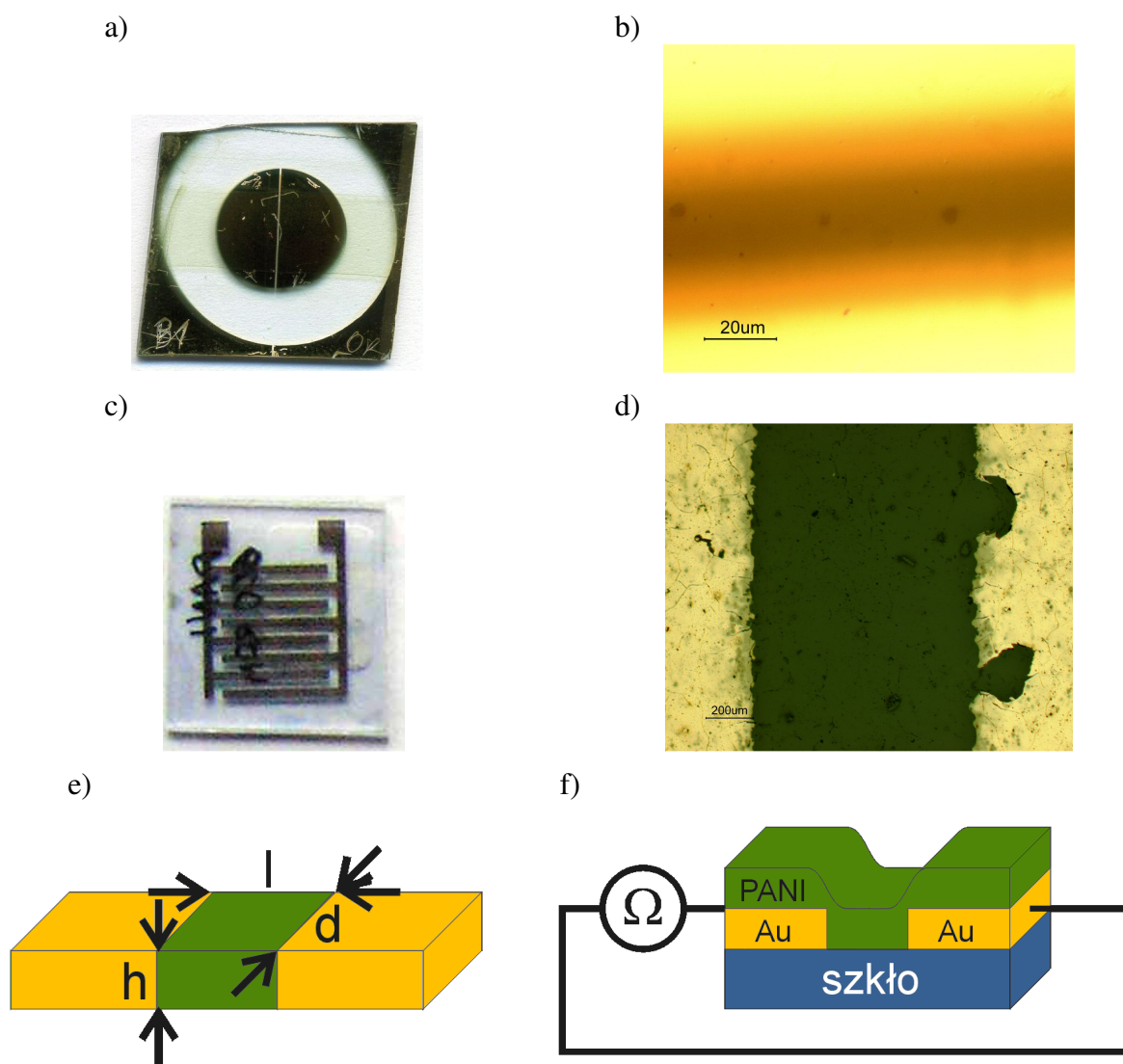
wypalenia organicznego lakieru i związania złota z podkładem. Każda z elektrod składała się z czterech wypustek, które przeplatały się, czego skutkiem było wydłużenie kontaktu z warstwą polimerową. Uzyskane w ten sposób elektrody miały szerokość 1 mm, odstęp między elektrodami wynosił również 1 mm. Warstwa metalu była zdefektowana (rysy i ubytki widoczne na mikrofotografii Rys. 13d), jednak jakość przeniesienia wzorów na podkład była wystarczająco dobra do wykonania pomiarów elektrycznych.

Charakterystyka prądowo-napięciowa warstw polimerowych mierzona była przy pomocy pikoamperomierza ze źródłem napięciowym Keithley 487 oraz multimetru cyfrowego Keithley 2000, skąd wyliczany był opór danej warstwy. Oporność właściwa wyliczana była ze wzoru:

$$\rho = R \frac{hd}{l} \quad (\text{B-3})$$

gdzie R – zmierzony opór, h – grubość warstwy polimerowej, d – długość elektrod, l – szerokość przerwy między elektrodami (Rys. 13e). Grubości warstw wyznaczone były mikroskopem sił atomowych, natomiast odległość między elektrodami na podstawie zdjęcia z mikroskopu optycznego. Schemat układu pomiarowego z warstwą polimerową przedstawia Rys. 13f.

W pomiarach czteropunktowych wykorzystana była sonda o czterech elektrodach ułożonych na linii prostej. Odległości między elektrodami były stałe i wynosiły 0,8 mm. Po mechanicznym dociśnięciu sondy do warstwy polimerowej zewnętrzne elektrody podłączone zostały do źródła prądowego, natomiast spadek potencjału mierzony był pomiędzy elektrodami wewnętrznymi (Rys. 14).



Rys. 13: Elektrody do pomiarów stałoprądowych metodą dwupunktową: typ I a) zdjęcie, b) mikrofotografia przerwy między elektrodami; typ II c) zdjęcie, d) mikrofotografia; e) i f) schemat pomiaru.

W metodzie czteropunktowej oporność warstwy naniesionej na podkład można wyliczyć ze wzoru [38]:

$$\rho = 2\pi sf(\tau) \frac{\Delta V}{I} \quad (\text{B-4})$$

gdzie s – odległość między elektrodami, $\tau = t/s$, t – grubość warstwy. Funkcja $f(\tau)$ stanowi czynnik korekcyjny uwzględniający geometrię próbki oraz rodzaj podkładu (przewodzący lub

nieprzewodzący). Dla danego rodzaju podkładu można z dowolną dokładnością uzyskać przybliżenie czynnika korekcyjnego. W przypadkach granicznych dla grubych próbek:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} f(\tau) = 1 \quad (\text{B-5})$$

oraz dla próbek cienkich:

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \tau f(\tau) = 2 \ln(2) \quad (\text{B-6})$$

W niniejszych pomiarach wykorzystane zostały warstwy o $t \leq 5 \mu\text{m}$, a więc w wykorzystywanej geometrii pomiaru $\tau \leq 6,25 \cdot 10^{-3}$. W tym zakresie grubości błąd względny przybliżenia jest niewielki:

$$\frac{f(\tau) - 2 \ln(2) / \tau}{f(\tau)} < 10^{-3} \quad (\text{B-7})$$

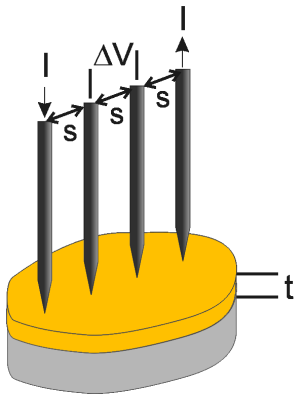
można więc przyjąć:

$$\tau f(\tau) = 2 \ln(2) \quad (\text{B-8})$$

oraz:

$$\rho = 4\pi \ln(2) \frac{s^2}{t} \frac{\Delta V}{I} \quad (\text{B-9})$$

Przewodność $\sigma = 1/\rho$ badanych próbek wyliczana była ze wzoru (B-9), przy czym wartość $\Delta V/I$ dla każdej próbki wyznaczona była przez dopasowanie prostej metodą regresji liniowej do danych pomiarowych.



Rys. 14: Schemat sondy do pomiarów przewodnictwa cienkich warstw metodą czteropunktową.

A.6.5 Spektroskopia impedancyjna

Istotą metody spektroskopii impedancyjnej [39] jest pomiar impedancji układu elektrycznego w zależności od częstości napięcia wymuszającego. Dane pomiarowe przedstawia się w postaci wykresów:

- Nyquista – zależność reaktancji od rezystancji $-\text{Im}(Z) = f(\text{Re}(Z))$, gdzie Z – zespolona impedancja układu
- Bodego – zależność modułu impedancji od częstości napięcia $|Z| = f(\omega)$
- Innych wykresów, np. $\text{Re}(Z) = f(\omega)$, $\text{Im}(Z) = f(\omega)$, $\text{tg}(\delta) = f(\omega)$, gdzie

$\delta = \arctan\left(\frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)}\right)$ jest kątem przesunięcia między napięciem wymuszającym, a prądem płynącym w układzie.

B.1 Przygotowanie cienkich warstw polimerowych

W niniejszej pracy wykorzystano zakupioną (Sigma-Aldrich) zasadową polianilinę (poliameraldynę) o różnych masach cząsteczkowych: $M_w = 5$ kDa, $M_w = 65$ kDa oraz $M_w = 300$ kDa. Producent nie podaje stopnia polidispersji. Wyjściowy polimer w postaci ciemnognatowego proszku przed użyciem był suszony w suszarce próżniowej celem usunięcia, na ile to jest możliwe, zaadsorbowanej wody.

Polimery konwencjonalne (zakupione, PSS): polistyren ($M_w = 1,5$ kDa, $M_w = 125$ kDa, $M_w/M_n < 1,3$), poli(metakrylan metylu) ($M_w = 14,4$ kDa) oraz polistyren częściowo bromowany ($M_w = 185$ kDa, zawartość Br 10,6% mol) były wykorzystywane bez dodatkowego przygotowania.

Polianilina mieszana była z kwasem kamforosulfonowym w stosunku jedna cząsteczka domieszki na dwie grupy fenyłowe, a następnie rozpuszczana w rozpuszczalniku (chloroformie, ksylenie lub cykloheksanonie, POCh i Aldrich, cz. d. a.). Roztwór był mieszany przez 24 godziny na mieszadle magnetycznym, a następnie filtrowany przez filtr teflonowy Whatman PuraDisc 0.2 μm TF, co zapewniało usunięcie nierozpuszczonych aglomeratów polianiliny (teflon jest nierozpuszczalny w żadnym z powyższych rozpuszczalników, nie było więc niebezpieczeństwa zanieczyszczenia roztworu). Stężenie roztworu było wyznaczone poprzez odparowanie znanej objętości roztworu i zważenie pozostałego materiału. Następnie do roztworu dodawany był polimer konwencjonalny (polistyren lub poli(metakrylan metylu)). Polimery te są dobrze rozpuszczalne w wykorzystywanych rozpuszczalnikach, nie było więc konieczności ponownego wielogodzinnego mieszania. Roztwór był następnie ponownie filtrowany i natychmiast wylewany na podkład, który stanowiła monokrystaliczna płytka krzemu z termicznie naporowaną (w warunkach próżniowych) warstwą złota o grubości ok. 100 nm. Podkład obracał się ze stałą prędkością obrotową regulowaną w zakresie od 500 rpm do 3000 rpm (spin-coating). W niektórych przypadkach podkład był modyfikowany poprzez nałożenie warstwy samoorganizującej. W celu uzyskania atmosfery suchej, komora spin-coatera była przykrywana od góry i wypełniana suchym, inertnym gazem z butli (N_2 albo Ar, czystość 5.0). Wilgotność względna (mierzona higrometrem elektronicznym) utrzymywana była na

poziomie < 20%. Atmosferę wilgotną (pary wodnej nasyconej) uzyskiwano poprzez wstawienie do zamkniętej komory spin-coatera naczynka z wrzącą wodą, przy czym oczekiwano, aż wilgotność (mierzona higrometrem) ustabilizuje się na poziomie ~ 100%.

Przygotowanie roztworu polianiliny protonowanej kwasem dodecylobenzenosulfonowym (DBSA) było nieco bardziej skomplikowane: roztwór DBSA w izopropanolu (70% wag. DBSA, Aldrich) mieszany był z polianiliną w proporcji jedna cząsteczka DBSA na dwie grupy fenylowe PANI, następnie całość zalewana była izopropanolem i mieszana na mieszadle magnetycznym przez 24 godziny, aby protonowanie nastąpiło w możliwie dużym stopniu. Roztwór ten był następnie wylewany do szklanego naczynia o dużej powierzchni i suszony w temp. 70°C pod próżnią techniczną (0,2 atm) przez 24 godziny. Ciemnozielony osad powstały w tym procesie był lepki i efektu tego nie można było wyeliminować poprzez wydłużenie czasu suszenia lub podwyższenie temperatury. Świadczy to, iż protonowanie w roztworze nie zachodziło w całości – pewna ilość DBSA pozostawała w postaci swobodnej. Osad był następnie zdejmowany z dna naczynia, rozpuszczany w chloroformie lub ksylenie i mieszany przez 24 godziny na mieszadle magnetycznym. Dalsze etapy wytwarzania warstw były analogiczne do opisanych wyżej (filtrowanie, dodanie polimeru konwencjonalnego, ponowne filtrowanie, spin-coating).

B.2 Charakterystyka polianiliny wykorzystanej w eksperymentach

B.2.1 Spektroskopia UV-Vis-NIR polianiliny

W celu scharakteryzowania roztworów polimerowych wykorzystywanych w niniejszej pracy zmierzone zostały ich widma absorpcyjne w zakresie widzialnym i w ultrafiolecie. Pomiarów dokonano za pomocą spektroskopu transmisyjnego HP 8453 pracującego w zakresie fal o długości od 190 nm do 1100 nm, o rozdzielczości $\Delta\lambda < 2$ nm. Zmierzone zostały również widma czystych rozpuszczalników (chloroform, ksylen, cykloheksanon, izopropanol) oraz roztworu kwasu DBSA w izopropanolu.

Jak wskazują pomiary (Rys. 15) chloroform wykazuje znaczącą absorpcję dla $\lambda < 250$ nm, w zakresie fal dłuższych absorpcja fal elektromagnetycznych przez ten rozpuszczalnik jest znikoma. Z kolei cykloheksanon posiada szerokie pasmo absorpcyjne w zakresie niskich długości fali, natomiast dla $\lambda > 350$ nm wykazuje tylko nieznaczną absorpcję. Oznacza to, iż pomiary UV-vis-NIR roztworów polimerowych w tych rozpuszczalnikach są niezaburzone dla odpowiednio długich fal i wszystkie maksima absorpcyjne pochodzą od makrocząsteczek polimeru.

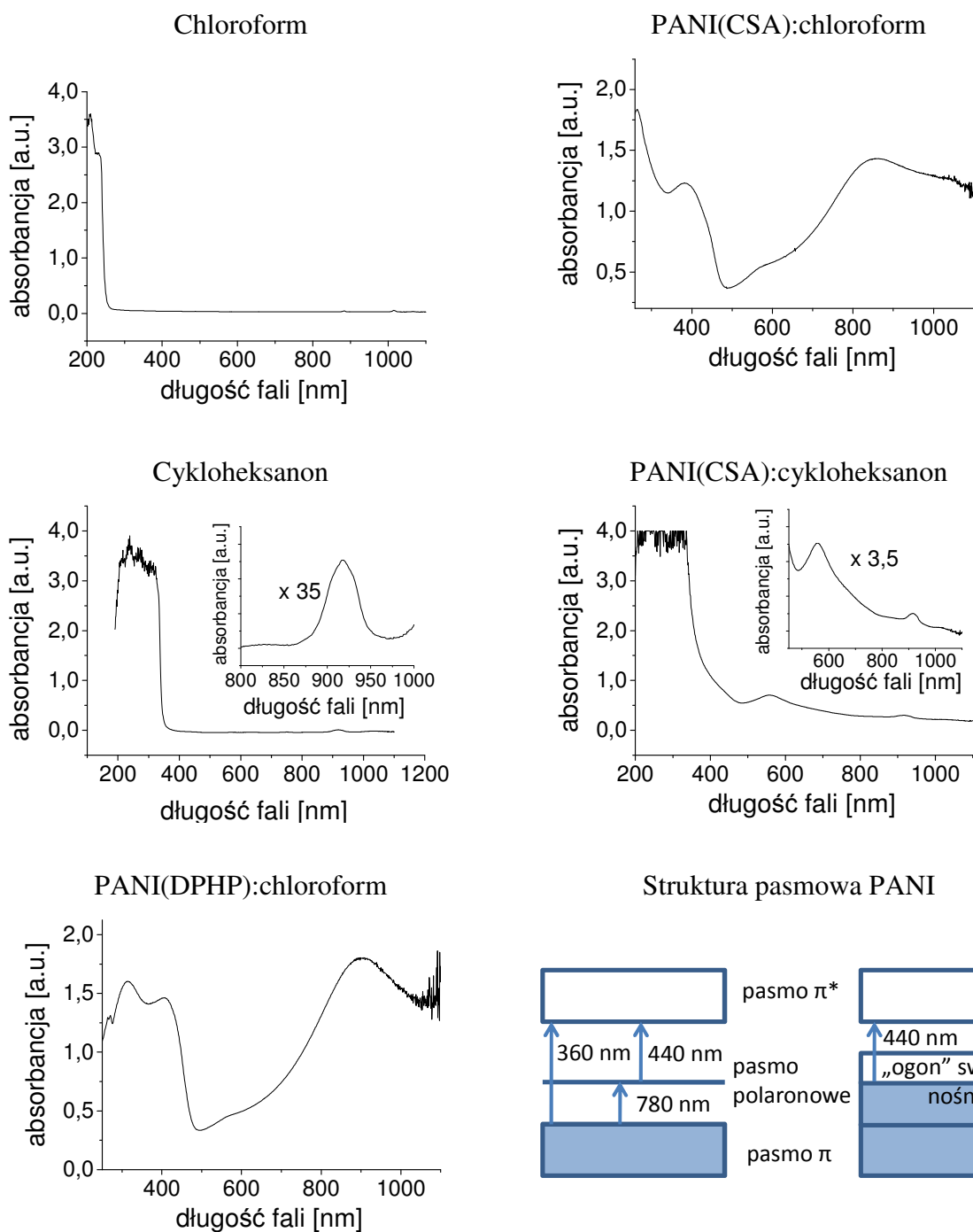
Widmo roztworu PANI(CSA) w chloroformie posiada kilka szerokich maksimów: jedno lub dwa dla $\lambda \sim 400$ nm, kolejne dla $\lambda \sim 560$ nm ($h\nu = 2,2$ eV) oraz jeszcze jedno dla $\lambda > 800$ nm. Autorzy pracy [40] badali widma absorpcyjne niedomieszkowanej leukoemeraldyny, pernigraniliny i emeraldyny, przy czym w tej ostatniej odmianie polianiliny obserwowali maksimum absorpcyjne dla energii $h\nu = 2,1$ eV, które nie pojawiało się w widmach polianiliny protonowanej. Maksimum to zostało skojarzone ze wzbudzeniem pierścienia benzenoidowy – pierścienia chinoidowy. Występowanie tego piksu w przypadku roztworu badanego w niniejszej pracy można tłumaczyć niecałkowitym protonowaniem polianiliny przez domieszkę, w wyniku czego w roztworze, obok soli emeraldyny, występuje również pewna ilość makrocząsteczek emeraldyny zasadowej. Z kolei autorzy pracy [41] analizowali widma absorpcyjne domieszkowanej polianiliny w różnych rozpuszczalnikach. W grupie rozpuszczalników (do której należy chloroform), w której makrocząsteczki przyjmują

konformację zwiniętego kłębaka zanotowali występowanie trzech maksimów: $\lambda = 360$ nm, $\lambda = 440$ nm oraz $\lambda = 780$ nm, które tłumaczyli w oparciu o model struktury pasmowej protonowanej PANI. W polimerze tym można wyróżnić trzy pasma energetyczne (schematycznie przedstawione na Rys. 15): π , π^* oraz pasmo polaronowe. Poszczególne polarony są odseparowane (zlokalizowane) na skutek skręcenia płaszczyzn sąsiednich pierścieni benzenowych, przez co pasmo to jest wąskie. Przejścia π - π^* , pasmo polaronowe- π^* oraz π -pasmo polaronowe generują maksima absorpcyjne odpowiednio dla $\lambda = 360$ nm, $\lambda = 440$ nm oraz $\lambda = 780$ nm. Roztwór PANI(CSA) w chloroformie badany w niniejszej pracy zawiera więc głównie protonowaną polianilinę (maksimum przy $\lambda \sim 560$ nm, będące znacznikiem emeraldyny zasadowej występuje, ale jego natężenie jest stosunkowo niskie).

Pomiar roztworu PANI(CSA) w cykloheksanonie daje wynik odmienny: oprócz pasma charakterystycznego dla rozpuszczalnika występuje tylko maksimum $\lambda \sim 560$ nm. Można więc wywnioskować, iż CSA w ogóle nie protonuje polianiliny w tym rozpuszczalniku. Może to być związane ze zbyt słabą rozpuszczalnością PANI w cykloheksanonie.

Widma absorpcyjne roztworu PANI(DPHP) w chloroformie są podobne do widm PANI(CSA) w chloroformie. Można wyróżnić trzy opisane wyżej maksima, świadczące o obecności protonowanego polimeru, przy czym maksimum odpowiadające najdłuższej fali jest nieco przesunięte w kierunku fal długich. W roztworze jest też obecna pewna ilość nieprotonowanej PANI, o czym świadczy niskie maksimum dla $\lambda \sim 560$ nm.

We wszystkich pomiarach, w których absorbancja jest bliska zeru dla dużych długości fali, widoczne jest niewielkie maksimum przy $\lambda \sim 900$ nm. Nie ma ono związku z badaną substancją, jest nieznanym czynnikiem aparaturowym.

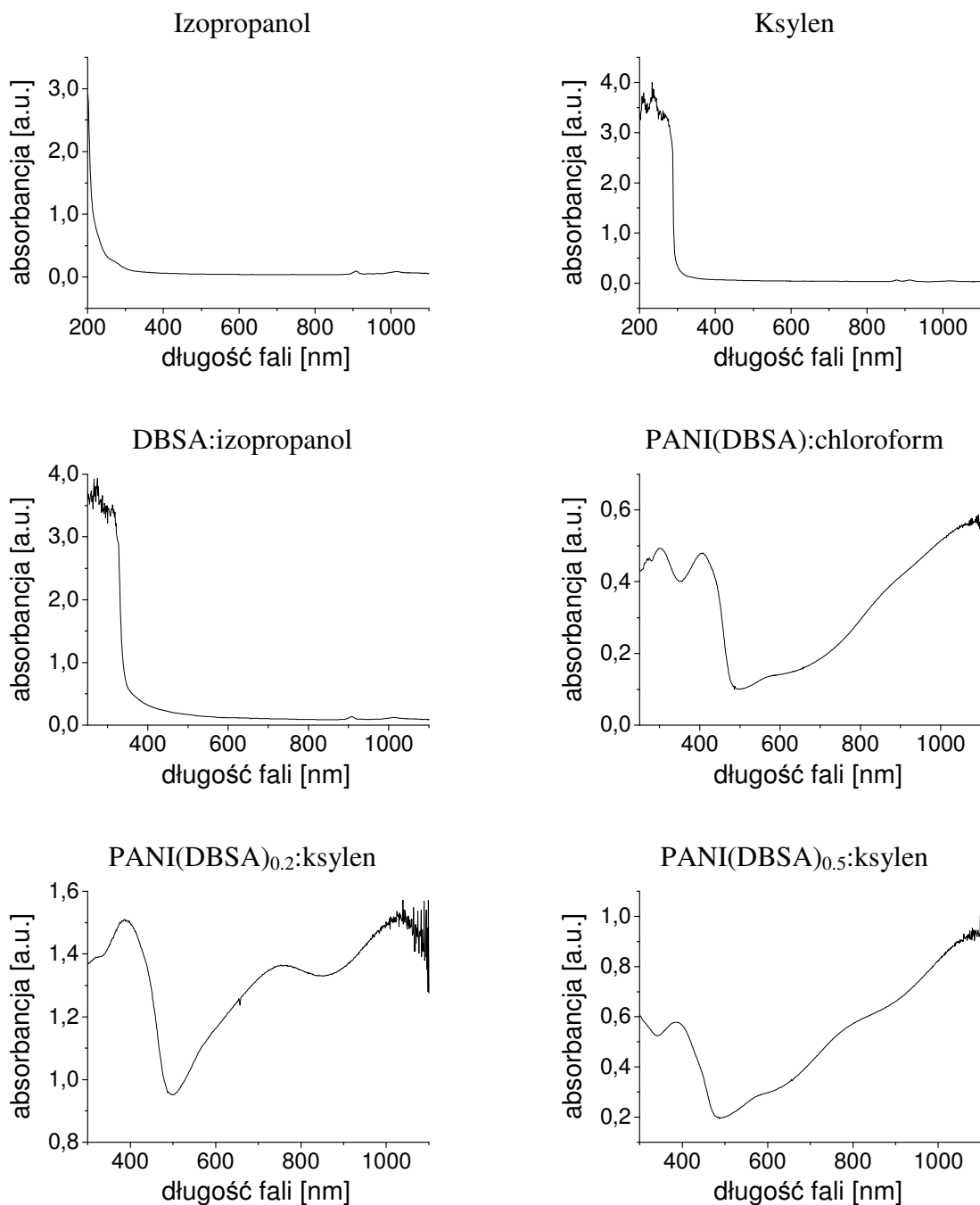


Rys. 15: Widma absorpcyjne chloroformu, PANI(CSA) ($M_w = 5$ kDa) rozpuszczonej w chloroformie, cykloheksanone oraz roztworu PANI i CSA w cykloheksanone. Schemat struktury pasmowej protonowanej polianiliny (za [41]) o makrocząsteczkach skłębionych (z lewej) i rozprostowanych (z prawej).

Oddzielną grupę stanowią roztwory PANI domieszkowanej kwasem DBSA (Rys. 16). Pomiary widm absorpcyjnych izopropanolu, ksylenu i roztworu DBSA w izopropanolu dowodzą, iż te składniki wykazują bardzo niską absorbancję dla odpowiednio $\lambda > 250$ nm, $\lambda > 300$ nm i $\lambda > 350$ nm, a więc nie dają wkładu do widm roztworów polimerowych w zakresie dłuższych fal. Dla roztworu PANI(DBSA) w chloroformie występuje maksimum przy $\lambda \sim 400$ nm, jednak zamiast pasma dla $\lambda \sim 780$ nm pojawia się szeroki obszar wysokiej absorbancji, przy czym absorbancja rośnie w kierunku długich fal aż do granicy zakresu pomiarowego spektrometru. Wynik taki jest charakterystyczny dla materiałów o metalicznym charakterze przewodnictwa. Może on być wytłumaczony, zgodnie z dyskusją przeprowadzoną w [41], następująco: w przypadku domieszkowania kwasem DBSA makrocząsteczki PANI uzyskują konformację rozprostowaną. Może to być wynikiem wzajemnego odpychania długich grup alkilowych kwasu, protonujących sąsiednie grupy iminowe. Rozprostowanie łańcuchów polimerowych niweluje względne skrócenie sąsiednich pierścieni benzenowych i umożliwia delokalizację polaronów wzdłuż makrocząsteczki. Powoduje to rozmycie pasma polaronowego, w efekcie czego możliwa jest absorpcja promieniowania w szerokim zakresie energii, w szczególności długofalowego. Delokalizacja polaronów ułatwia transport nośników wzdłuż łańcucha polimerowego, należy więc spodziewać się, że polimery o opisywanym tutaj widmie będą charakteryzować się wysoką przewodnością elektryczną.

Pomiary wykonano również dla roztworów PANI(DBSA) w ksylenie. Sporządzono dwa roztwory: PANI(DBSA)_{0,2} zawierający 0,2 cząsteczki DBSA na grupę benzenoidową lub chinoidową PANI oraz PANI(DBSA)_{0,5} o składzie odpowiadającym protonowaniu wszystkich grup iminowych. Pomiar UV-vis-NIR wskazuje, iż w przypadku PANI(DBSA)_{0,2} protonowanie jest na tyle słabe, że efekt rozprostowania łańcuchów i delokalizacji polaronów jest niewielki – absorbancja w zakresie długich fal zaczyna opadać począwszy od $\lambda \sim 1000$ nm. Zwiększenie stopnia domieszkowania do 0,5 powoduje przejście do konformacji rozprostowanej i wzrost absorbancji dla dużych λ . Z uwagi na przewidywaną wysoką przewodność elektryczną do badań w niniejszej pracy wykorzystano roztwory o stopniu protonowania 0,5.

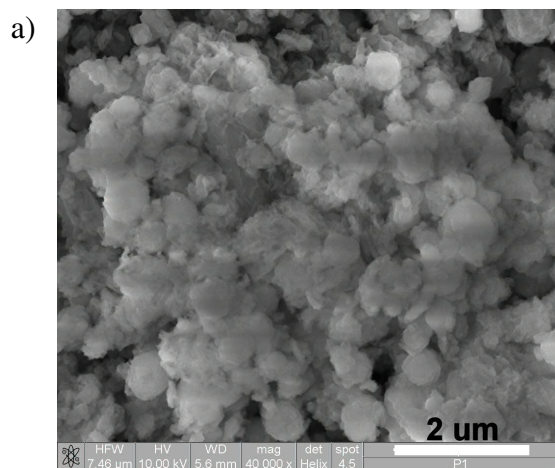
Należy jeszcze zwrócić uwagę na maksima $\lambda \sim 560$ nm występujące w widmach roztworów PANI(DBSA), świadczące o niepełnym protonowaniu polimeru. Obserwacja ta jest w zgodzie z faktem, iż roztwory po suszeniu były kleiste, a więc zawierały pewną ilość swobodnego DBSA (co zostało omówione w części B.1, dot. preparatyki).



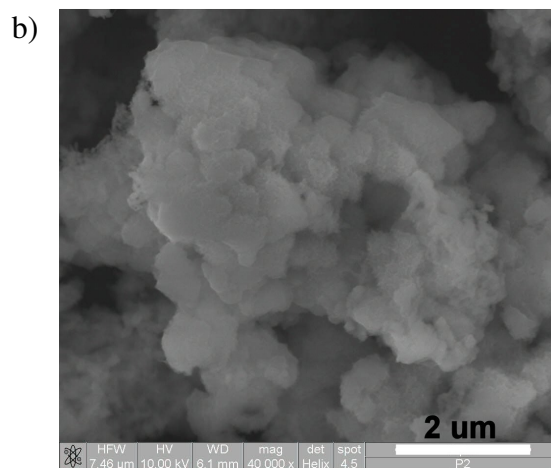
Rys. 16: Widma absorpcyjne izopropanolu, ksylenu, roztworu DBSA w izopropanolu, roztworu PANI(DBSA) w chloroformie, roztworu PANI(DBSA) w ksylenie – liczba w indeksie dolnym oznacza stosunek molowy DBSA do pierścieni benzenowych lub chinoidowych PANI.

B.2.2 Analiza SEM proszków PANI

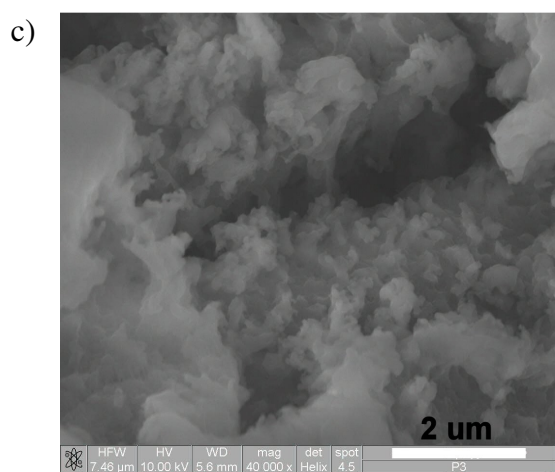
Proszki wyjściowej polianiliny zostały zanalizowane przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego. Zasadowa emeraldyna jest półprzewodnikiem o bardzo niskiej przewodności, istnieje więc niebezpieczeństwo gromadzenia ładunków elektrostatycznych na powierzchni próbki z padającej wiązki elektronowej, co utrudnia pomiary. Aby uniknąć tej niedogodności wykorzystano mikroskop wyposażony w komorę niskopróżniową, w której zjonizowany gaz (celowo wprowadzona para wodna) odprowadza nadmiar ładunków z badanej powierzchni. Dzięki temu nie jest konieczne napylenie próbki warstwą złota przed pomiarem. Mikrofotografie (Rys. 17) świadczą iż rozmiar ziaren PANI wzrasta z jej masą cząsteczkową. Stosunkowo duże rozmiary ziaren oraz fakt, że nieprotonowana polianilina bardzo słabo rozpuszcza się w rozpuszczalnikach wykorzystywanych w niniejszej pracy, mają wpływ na makroskopowe właściwości polimeru: cząsteczki rozpuszczalnika nie są w stanie rozdzielić aglomeratów, w efekcie czego roztwór nie jest w stanie przejść przez kanaliki filtra o średnicy 0,2 μm (Whatman Puradisc 0,2 μm TF).



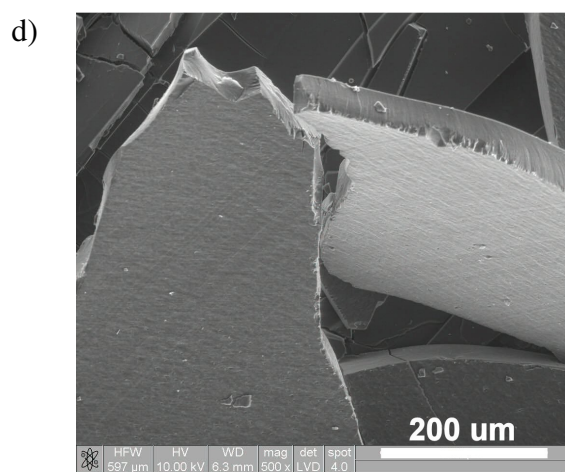
PANI, $M_w = 5$ kDa



PANI, $M_w = 65$ kDa



PANI, $M_w = 300$ kDa



PANI(CSA), $M_w = 300$ kDa

Rys. 17 Mikrofotografie ze skaningowego mikroskopu elektronowego: a-c) proszek wyjściowej polianiliny, podano masy cząsteczkowe, d) fragment grubej warstwy z filtrowanego roztworu polianiliny $M_w = 300$ kDa domieszkowanej kwasem kamforosulfonowym.

B.3 Struktury dendrytyczne w cienkich warstwach kompozytów polimerowych

Punktem wyjścia do niniejszych badań była obserwacja, iż w pewnych warunkach na powierzchni cienkich warstw kompozytowych uzyskanych metodą *spin-coatingu* powstają fraktalne struktury dendrytyczne dobrze widoczne pod mikroskopem optycznym. Poprzeczne rozmiary tych struktur dochodzą do kilkuset mikrometrów. Poprzez zmianę samej atmosfery tworzenia warstwy z wilgotnej na suchą, przy zachowaniu składu i stężenia roztworu polimerowego oraz przy niezmiennym podkładzie warstwy (Au napyłone na Si) można uzyskać warstwy gładkie, pozbawione wzorów fraktalnych. Atmosfera rozlewania wpływa ponadto na pionowy rozkład składników mieszaniny, który można zmierzyć metodą SIMS.

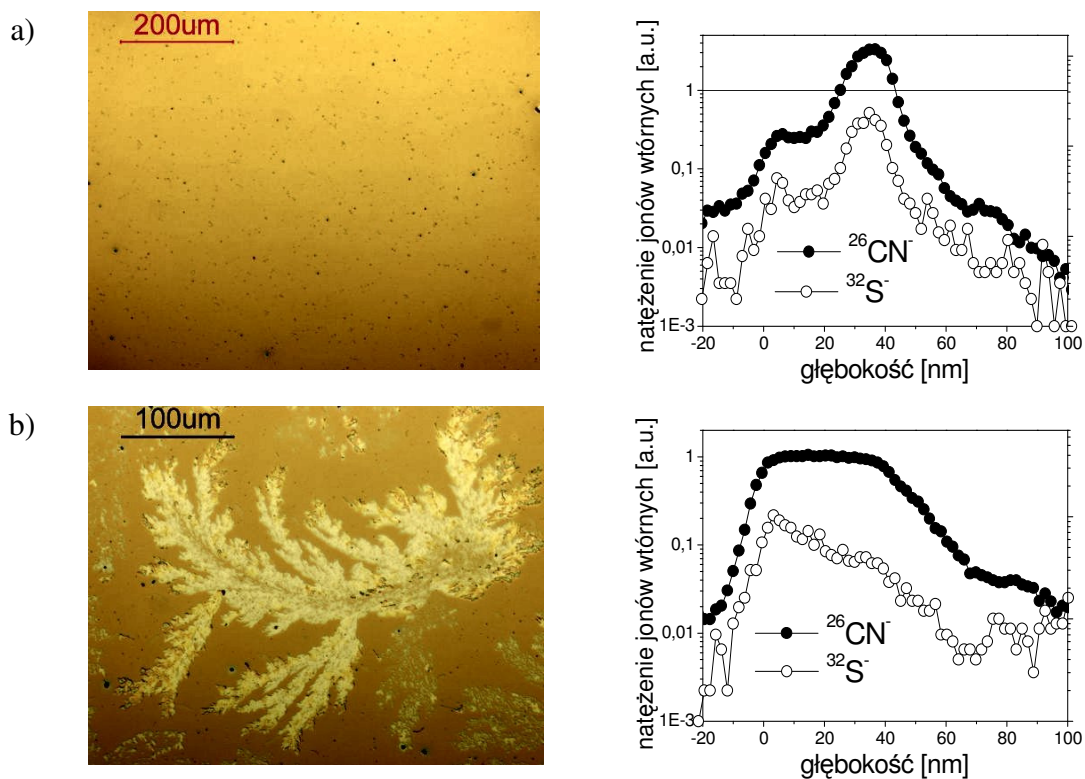
Rys. 18 przedstawia mikrofotografie w świetle odbitym oraz profile SIMS mieszaniny PANI(CSA)/PS uzyskanej metodą *spin-coatingu* z roztworu CHCl_3 na monokrystaliczną płytkę krzemową z napyłoną warstwą złota. O ile warstwa uzyskana w atmosferze suchej (suchy Ar) nie wykazuje w tej skali żadnych struktur morfologicznych (a), o tyle powierzchnia kompozytu uzyskanego w atmosferze pary wodnej nasyconej pokryta jest wyraźnymi, dużymi strukturami dendrytycznymi (b). Ponadto pionowy rozkład polimerów w tych warstwach jest inny: w atmosferze suchej profil SIMS (jony $^{26}\text{CN}^-$) wskazuje na pionową separację faz z warstwą bogatą w polianilinę usytuowaną w pobliżu podłoża oraz warstwą ubogą w PANI położoną ponad nią; krzywa natężenia jonów siarki ($^{32}\text{S}^-$) podąża za krzywą $^{26}\text{CN}^-$, nie ma więc podstaw do stwierdzenia, że kwas kamforosulfonowy oddzielił się od polianiliny (a więc polianilina uległa deprotonowaniu). W próbce powstałej w atmosferze wilgotnej rozkład głębokościowy polianiliny jest w przybliżeniu stały, natomiast w pobliżu powierzchni swobodnej występuje wzbogacenie w siarkę. Może to świadczyć o deprotonowaniu PANI w tej atmosferze – CSA jest wypierany z makrocząsteczek przez molekuły wody.

Na podstawie powyższych wyników nie można stwierdzić jaka jest budowa chemiczna dendrytów. Brane były pod uwagę następujące możliwości:

- dendryty zbudowane są z aglomeratów lub krystalitów polianiliny

- dendryty są krystalitami kwasu kamforosulfonowego, który nie sprotonował polianiliny w trakcie przygotowywania roztworu
- dendryty zbudowane są z polistyrenu

Zastosowanie kilku technik badawczych w połączeniu z selektywnym rozpuszczaniem składników kompozytu pozwoliło znaleźć odpowiedź na to pytanie oraz zaproponować modelowy mechanizm powstawania warstwy.



Rys. 18: Wpływ atmosfery spin-coatingu na mikrostrukturę warstwy. Mikrofotografia i profil SIMS (głębokość 0 nm odpowiada położeniu powierzchni swobodnej warstwy) mieszaniny PANI(CSA)/PS wylewanej z chloroformu w atmosferze a) suchej i b) wilgotnej (para wodna nasycona).

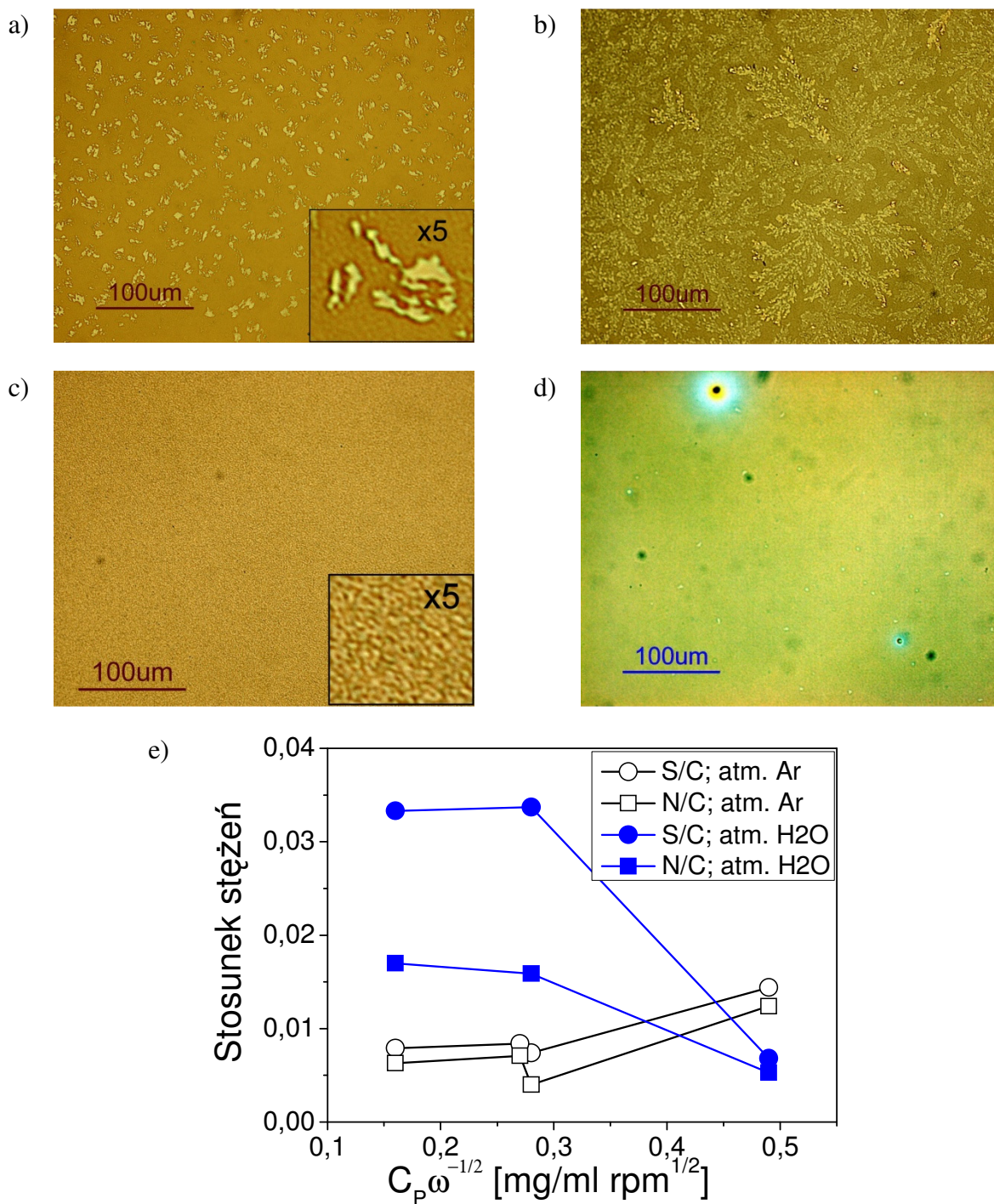
B.3.1 Struktury dendrytyczne warstw o różnej grubości badane metodą XPS

Rys. 19a-d przedstawia mikrostruktury cienkich warstw kompozytu polianiliny i polistyrenu o różnej grubości, uzyskanych z roztworów o różnym stężeniu oraz proporcjach polimerów. Grubość warstwy uzyskanej metodą spin-coatingu, zgodnie z dyskusją przeprowadzoną w części A.3, z dokładnością do stałego czynnika (charakterystycznego dla danego roztworu polimerowego) można wyrazić wzorem:

$$t \propto C_p \cdot \omega^{-1/2} \quad (\text{B-10})$$

gdzie C_p – stężenie roztworu, ω – prędkość kątowna spin-coatingu. Na podstawie tego wzoru oraz przedstawionych mikrostruktur można stwierdzić, iż dendryty powstają w warstwach cienkich i uzyskanych w atmosferze wilgotnej (Rys. 19a-b). Na warstwie z Rys. 19c, mimo, iż uzyskana została w atmosferze pary wodnej, struktury dendrytyczne nie są rozróżnialne, widoczna jest natomiast drobna mikrostruktura ziarnista. Istotny jest również skład roztworu – w warstwach na rys. Rys. 19a i b są one widoczne, jednak w tym drugim przypadku dendryty są większe i gęściej rozłożone na powierzchni próbki.

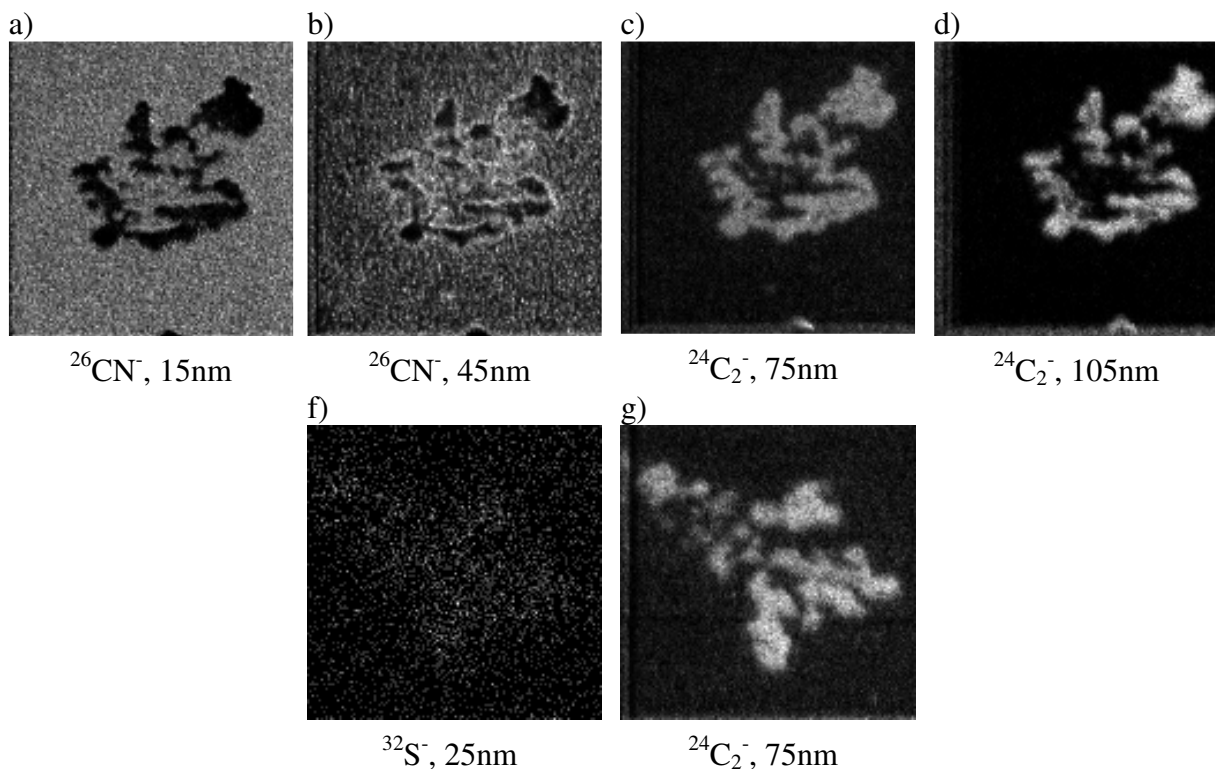
Obserwacje te zostały skorelowane z powierzchniowym stężeniem pierwiastków uzyskanym metodą XPS. Głębokość analizy w tej metodzie wynosi ok. 5 nm [42], uzyskiwane dane pochodzą więc rzeczywiście z samej powierzchni badanego materiału. Zmierzone zostały natężenia pików 1s węgla, 1s azotu oraz 2p siarki, a następnie wyznaczono stosunki stężeń S/C oraz N/C, dające informację o stężeniu odpowiednio domieszki (kwasu kamforosulfonowego) oraz polianiliny na powierzchni próbek. Wyniki przedstawione są na wykresie (Rys. 19e). Można zaobserwować następujące tendencje: w warstwach cienkich (mały iloczyn $C_p \omega^{-1/2}$) stężenie siarki znacząco przewyższa stężenie azotu, jeżeli warstwa jest wylewana w atmosferze wilgotnej. Może to świadczyć o deprotonowaniu PANI, co jest zgodne z wspomnianymi wyżej pomiarami SIMS. W grubych warstwach stężenia te są porównywalne – prawdopodobnie para wodna w trakcie spin-coatingu nie jest w stanie przeniknąć grubej warstwy roztworu i zdeprotonować PANI w całej jego objętości. W przypadku warstw uzyskiwanych w atmosferze suchej stężenia siarki i azotu są sobie równe niezależnie od grubości warstwy, separacja domieszki nie zachodzi.



Rys. 19: Mikrofotografie w świetle odbitym cienkich warstw otrzymanych metodą spin-coatingu z roztworu zawierającego chloroform, 5.6 mg/ml PANI(CSA) (PANI $M_w = 5\text{kDa}$) oraz a) 3 mg/ml PS ($M_w = 1.5\text{kDa}$), $\omega = 3000$ rpm, atmosfera pary wodnej b) 10 mg/ml PS, $\omega = 3000$ rpm, atmosfera pary wodnej c) 10 mg/ml PS, $\omega = 1000$ rpm, atm. pary wodnej d) 10 mg/ml PS, $\omega = 1000$ rpm, atm. sucha. e) Stosunki stężeń S/C i N/C przy powierzchni swobodnej próbek wyznaczone z pomiarów XPS.

B.3.2 Analiza składu chemicznego dendrytów metodą SIMS

W celu wyznaczenia składu chemicznego dendrytów zmierzone zostały mapy jonów wtórnych wybijanych przez wiązkę jonów Ga^+ z powierzchni jednej z próbek uzyskanych w atmosferze wilgotnej (Rys. 20).



Rys. 20 Mapy SIMS ($98 \times 98 \mu\text{m}^2$) na różnych głębokościach w dwóch obszarach próbki (a-d i f-g). Próbką: warstwa PANI(CSA)/PS (PANI $M_w = 5$ kDa, PS $M_w = 125$ kDa) z roztworu CHCl_3 .

Kontrast widoczny na mapach SIMS dowodzi nierównomiernego rozłożenia składników na powierzchni: niskie natężenie wtórnych jonów $^{26}\text{CN}^-$ wybijanych z obszaru dendrytu (Rys. 20a) świadczy o niskim, w porównaniu z obszarami sąsiednimi, stężeniu polianiliny w tych domenach. Kolejna mapa (na głębokości 45 nm) jest podobna z tym wyjątkiem, że domena otoczona jest cienkim obszarem o stężeniu polianiliny wyższym od średniego. Mapy jonów $^{24}\text{C}^-$ zmierzone w tym samym miejscu próbki na głębokości 75 nm i 105 nm (Rys. 20c, d) pokazują stosunkowo wysokie stężenie węgla w dendrycie i niskie stężenie tego pierwiastka poza nim. Można stąd wnioskować, że dendryty wystają ponad średnią wysokość próbki. Ponadto mapa ta świadczy, iż poprzednie pomiary (Rys. 20a, b) są wiarygodne (brak sygnału $^{26}\text{CN}^-$ oznacza tam rzeczywiście brak polianiliny, a nie polimeru w ogóle).

Z kolei mapa jonów siarki $^{32}\text{S}^-$ (Rys. 20f) wykazuje pewien nadmiar tego pierwiastka na powierzchni dendrytu, a więc pewne nadmiarowe stężenie CSA; jednak z uwagi na niską czułość metody SIMS na ten pierwiastek i co za tym idzie niski stosunek sygnału do szumu na tej mapie, wyniku tego nie można uznać za w pełni wiarygodny.

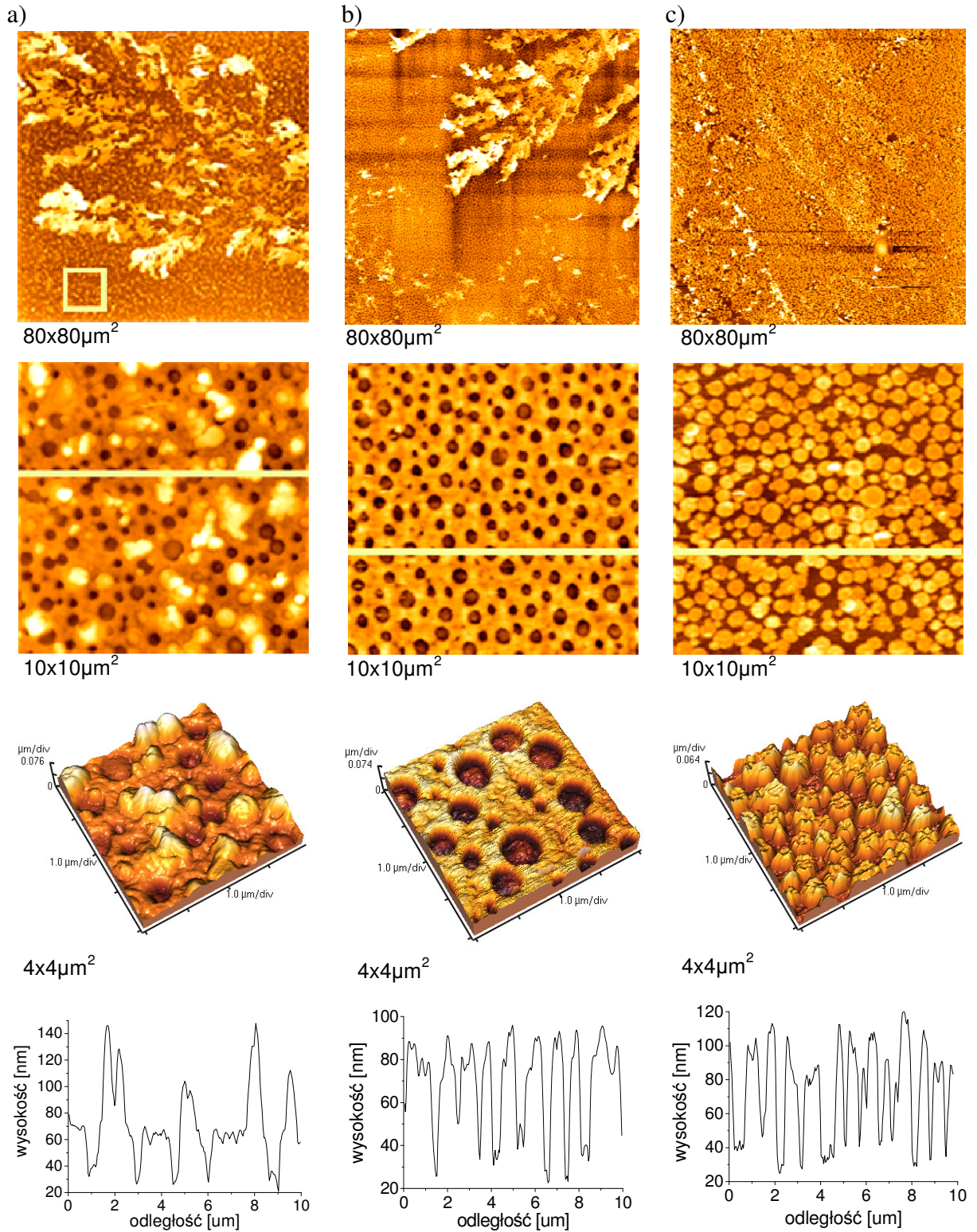
Powyższe obserwacje i pomiary pozwalają odrzucić jedną z hipotez postawionych w części B.3. Dendryty nie są zbudowane z polianiliny. Nie można natomiast wykluczyć, że w ich skład wchodzi pewna ilość domieszki CSA.

B.3.3 Pomiary AFM

W następnej kolejności przeprowadzone zostały pomiary warstw zawierających struktury dendrytyczne metodą mikroskopii sił atomowych. Pomiary były połączone z selektywnym rozpuszczaniem składników kompozytu.

Rys. 21a przedstawia pomiar topografii próbki w trybie kontaktowym AFM bezpośrednio po spin-coatingu. Domeny dendrytyczne wznoszą się ponad średnią wysokość próbki, co jest zgodne z wcześniejszymi pomiarami SIMS. Ponadto obszary poza dendrytami nie są gładkie. Pomiar przy większym powiększeniu (poniżej, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, w miejscu zaznaczonym jasnym kwadratem) wskazuje, iż na powierzchni próbki występuje duża ilość porów o submikronowej średnicy i o głębokości ok. 40 nm. Niektóre pory są przykryte drobinami materiału o wysokości dochodzącej do 80 nm.

Jedynym składnikiem kompozytu rozpuszczalnym w wodzie jest swobodny kwas (niezwiązany chemicznie z polianiliną) kamforosulfonowy, w związku z czym kolejne pomiary zostały wykonane po płukaniu warstwy w wodzie destylowanej. Skan topograficzny na dużym obszarze (Rys. 21b, górny) wskazuje, że dendryty nie uległy rozpuszczeniu, a więc nie mogą być zbudowane z CSA. Mikrostruktura warstwy uległa jednak zmianie – drobinny materiału zatykające niektóre pory zostały splukane. Można stąd wnioskować, że były to aglomeraty lub krystaliny kwasu CSA, bądź aglomeraty polistyrenu tylko fizycznie zaadsorbowane na powierzchni i słabo związane z powierzchnią. Głębokość porów na skutek płukania w wodzie nie uległa zmianie.

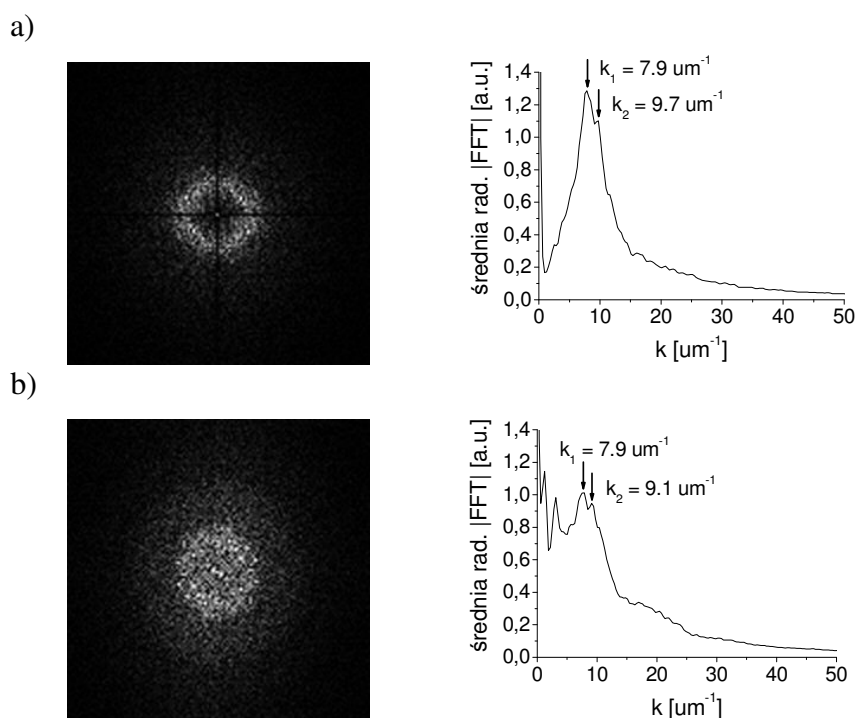


Rys. 21: Pomiar AFM topografii powierzchni cienkiej warstwy mieszaniny PANI(CSA)/PS (stos. wag. PANI(CSA)/PS: 5,6/3), obszar skanowania (od góry) 80x80 μm², 10x10 μm², 4x4 μm² oraz przekrój wzdłuż linii zaznaczonej na skanie 10x10 μm². a) Próbka bezpośrednio po spin-coatingu, b) po płukaniu w wodzie destylowanej, c) po selektywnym trawieniu w cykloheksanie.

W kolejnym etapie warstwa została poddana działaniu cykloheksanu, który jest rozpuszczalnikiem polistyrenu, ale nie rozpuszcza polianiliny. Dendryty uległy rozpuszczaniu (Rys. 21c), poza tym mikrostruktura obszarów poza dendrytycznymi domenami ponownie uległa zmianie – w miejscu porów pozostały kolumny materiały polimerowego o wysokości ok. 60 nm, natomiast materiał naokoło został całkowicie rozpuszczony.

Na podstawie omówionych pomiarów można wnioskować, iż dendryty są aglomeratami polistyrenu. Mechanizm powstawania dendrytów zostanie przedstawiony w części B.3.7. Obszar wokół i prawdopodobnie również pod dendrytami zbudowany jest z domen polianiliny o strukturze kolumnowej, które oblane są ciągłą fazą polistyrenu. Na powierzchni kompozytu znajduje się również pewna ilość krystalitów swobodnego kwasu CSA lub aglomeratów polistyrenu słabo związanych z warstwą.

W celu scharakteryzowania układu domen została wyliczona dwuwymiarowa transformata Fouriera z map topograficznych $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ z Rys. 21b i c. Wynik obliczenia (moduł transformaty i jego średnia radialna, Rys. 22) wskazuje na brak anizotropii w ułożeniu domen polianiliny – moduł transformaty ma symetrię radialną. Czarny krzyż przechodzący przez środek Rys. 22a nie jest efektem strukturalnym i wynika z kwadratowego kształtu obszaru wziętego do obliczeń oraz z jego skończonego rozmiaru. Na widmie z Rys. 22a widoczne są dwa maksima, dla $k_1 = 7,9 \mu\text{m}^{-1}$ oraz $k_2 = 9,7 \mu\text{m}^{-1}$, co odpowiada średniej odległości między domenami PANI odpowiednio $0,80 \mu\text{m}$ i $0,65 \mu\text{m}$. Widmo z próbki trawionej w cykloheksanie wykazuje maksima o prawie identycznym położeniu – $k_1 = 7,9 \mu\text{m}^{-1}$ i $k_2 = 9,1 \mu\text{m}^{-1}$, co odpowiada odległości między domenami odpowiednio $0,80 \mu\text{m}$ i $0,69 \mu\text{m}$. Pozostałe maksima są najprawdopodobniej artefaktami obliczeniowymi.



Rys. 22: Dwuwymiarowa transformata Fouriera (moduł i jego średnia radialna) mikrostruktury warstwy PANI(CSA)/PS ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) a) po płukaniu w wodzie, b) po płukaniu w cykloheksanie.

B.3.4 Mechanizm tworzenia obserwowanej mikrostruktury

Powstawanie mikrostruktury obserwowanej w badanej mieszaninie można wyjaśnić w oparciu o mechanizm podobny do opisanego w pracy [43], w której autorzy badali mikrostrukturę mieszanin polistyrenu i poli(2-winylopirydyny). Chloroform jest rozpuszczalnikiem o wysokiej prężności par (213 hPa w temp. 20°C), w związku z czym temperatura powierzchni roztworu polimerowego w trakcie spin-coatingu na skutek odparowywania rozpuszczalnika znacznie się obniża. Gdy wilgotność w komorze spin-coatera jest wysoka, następuje kondensacja pary wodnej na powierzchni roztworu. Cząsteczki wody tworzą krople o submikronowej średnicy. Polianilina jest higroskopijna i pochłania wodę z powierzchni roztworu. Powstają w ten sposób aglomeraty, które pod wpływem siły ciężkości opadają na dno roztworu, gdzie PANI zostaje związana ze złotem na skutek oddziaływań specyficznych. Polistyren, jako składnik hydrofobowy, nie zawiera wody. Chloroform jest lepszym rozpuszczalnikiem dla PS niż dla PANI, w związku z czym ten drugi polimer uwalnia się od rozpuszczalnika wcześniej. W tym czasie polistyren jest jeszcze spęczniały na skutek obecności rozpuszczalnika, więc kiedy ostatecznie rozpuszczalnik

ulatnia się także z tego polimeru, faza bogata w PS zapada się – obszary bogate w PS pozostają obniżone w stosunku do fazy bogatej w PANI. Jednak polianilina wciąż zawiera pewną ilość wody, która zostaje z niej usunięta (prawdopodobnie nie w całości) dużo później. W efekcie kolumny PANI (wcześniej spuchnięte z powodu zawartości wody) zapadają się, tworząc okrągłe pory obserwowane w obrazie AFM. W czasie tworzenia warstwy powstają również domeny polistyrenu niezwiązane z podłożem. Część z nich, kiedy zewnętrzna warstwa roztworu ma jeszcze wystarczająco niską lepkość, a więc kiedy roztwór nie zdążył jeszcze nadmiernie się zatężyć na skutek odparowania rozpuszczalnika, aglomeruje tworząc fraktalne struktury dendrytyczne. Wyniki symulacji komputerowych procesu tworzenia dendrytów zostaną przedstawione w punkcie B.3.7.

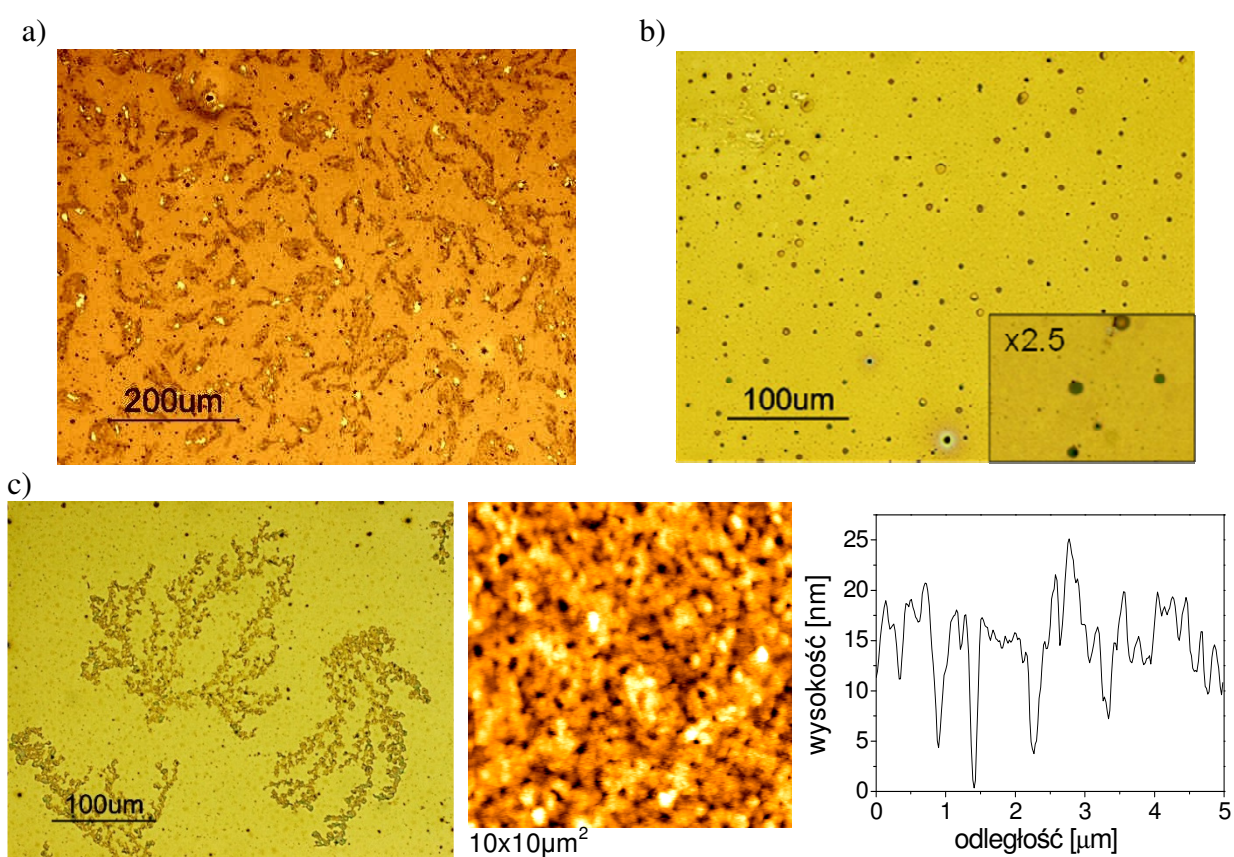
B.3.5 Struktury dendrytyczne w innych układach zawierających polianilinę oraz jej pochodną

Mikrostruktura dendrytyczna została zaobserwowana również w innych układach zawierających polianilinę. Rys. 23a przedstawia mikrofotografię warstwy zawierającej polianilinę o większej masie cząsteczkowej ($M_w = 65$ kDa) oraz polistyren o masie cząsteczkowej $M_w = 125$ kDa. Jak widać w tym przypadku, mimo, iż mobilność składników mieszaniny w trakcie spin-coatingu jest mniejsza na skutek większej lepkości roztworu, dendrytyczne aglomeraty również powstają.

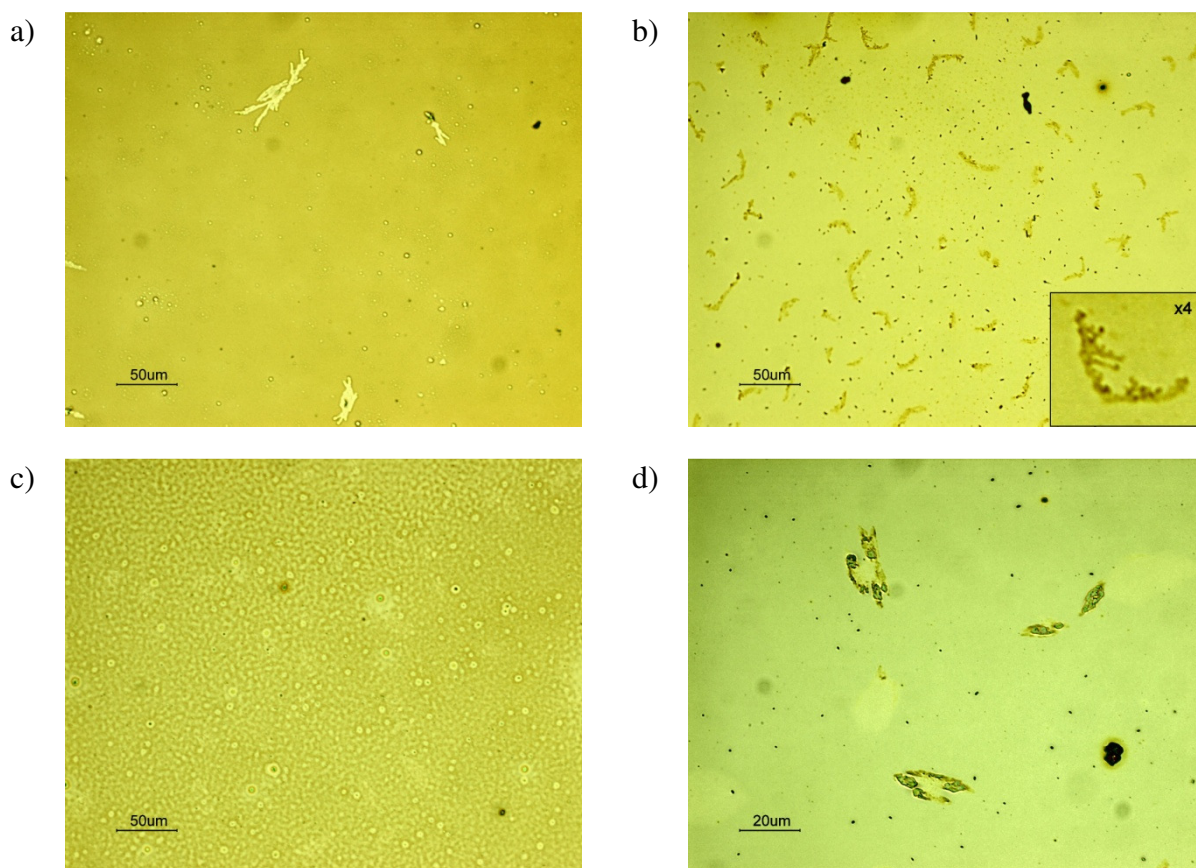
Końcowa mikrostruktura warstwy jest także uwarunkowana proporcjami składników mieszaniny i lepkością roztworu. O ile warstwa PANI(CSA) uzyskana w atmosferze wilgotnej z roztworu zawierającego 5 mg/ml PANI(CSA) ($M_w = 5$ kDa) i 10 mg/ml PMMA nie wykazuje obecności fraktalnych aglomeratów (Rys. 23b), o tyle na warstwie z roztworu o dwukrotnie mniejszej zawartości PMMA widoczne są duże, gęsto ułożone dendryty (Rys. 23c). Skan AFM tej warstwy ujawnia mikrostrukturę bardzo podobną do omawianej w części B.3.3. Również w tym przypadku w warstwie występują pory (o głębokości ok. 15 nm), jednak są one mniejsze niż w przypadku mieszaniny PANI(CSA)/PS. Średnia odległość między porami, wyliczona na podstawie średniej radialnej modułu 2-wymiarowej transformaty Fouriera z mapy AFM wynosi 0,68 μm . Ma to związek z faktem, że odległość protonowanej polianiliny w przestrzeni parametrów Hansena od PMMA ($D_{\text{PANI,PMMA}} = 6,6 \text{ MPa}^{1/2}$) jest mniejsza niż odległość od PS ($D_{\text{PANI,PS}} = 10,8 \text{ MPa}^{1/2}$), głównie

za sprawą oddziaływań wodorowych, występujących w PMMA, a nieobecnych w PS. Kompatybilność tego układu jest większa niż układu PANI(CSA)/PS i utworzenie większej powierzchni granic międzyfazowych jest tu energetycznie mniej niekorzystne. Choć układ ten nadal jest niemieszalny, to separacja faz prowadzi tutaj do powstania mniejszych domen.

Także w układach zawierających PANI protonowaną fosforanem difenyłu (DPHP) i PS zaobserwowano powstawanie struktur dendrytycznych. W tej grupie kompozytów również można dostrzec generalną prawidłowość, iż w warstwach otrzymywanych w atmosferze suchej dendrytyczne aglomeraty nie występują wcale lub pojawiają się tylko sporadycznie, podczas gdy w warstwach wylewanych w atmosferze pary wodnej jest ich dużo (Rys. 24).



Rys. 23: a) Mikrofotografia kompozytu z roztworu o składzie: 3,4 mg PANI(CSA) ($M_w = 65\text{kDa}$), 3 mg PS ($M_w = 125\text{kDa}$), 1 ml CHCl_3 , atm. pary wodnej b) Mikrofotografia kompozytu o składzie: 5 mg/ml PANI(CSA) ($M_w = 5\text{kDa}$), 10 mg/ml PMMA, 1 ml CHCl_3 , atm. sucha c) Kompozyt o składzie jak w b), atm. pary wodnej; mikrofotografia, skan topograficzny AFM i jego przekrój.

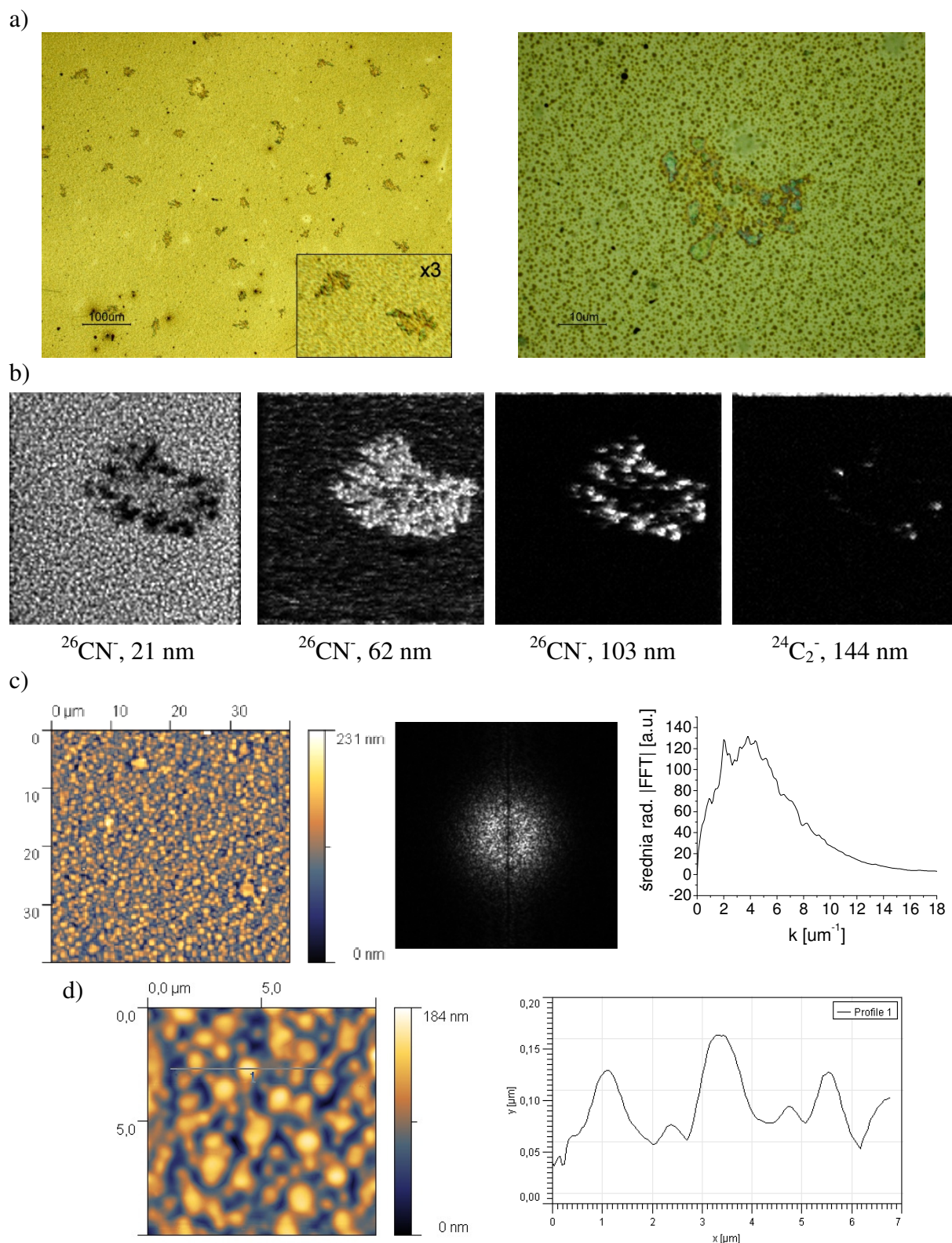


Rys. 24: Mikrofotografie cienkich warstw z roztworów zawierających 1 ml CHCl_3 , 5 mg PANI(DPHP) ($M_w = 5\text{kDa}$) oraz a) 10 mg PS ($M_w = 125\text{kDa}$), atm. sucha b) 10 mg PS ($M_w = 125\text{kDa}$), atm. pary wodnej), c) 10 mg PS $M_w = 1.5\text{kDa}$, atm. sucha, d) 10 mg PS $M_w = 1.5\text{kDa}$, atm. pary wodnej.

Podobne badania (Rys. 25) zostały przeprowadzone dla mieszaniny poli-*o*-metoksyaniliny (POMA, pochodnej polianiliny) i polistyrenu o małej masie cząsteczkowej ($M_w = 1.5\text{kDa}$). Cienkie warstwy zostały uzyskane metodą spin-coatingu, składniki mieszaniny były rozpuszczone w chloroformie. Mikrofotografie wskazują, że także w tym układzie na dużym obszarze próbki powstają dendryty o rozmiarach liniowych rzędu kilkudziesięciu μm . Pierwsza z map SIMS (Rys. 25b) zmierzona na obszarze obejmującym jeden dendryt pokazuje, podobnie jak w przypadku mieszaniny PANI(CSA)/PS, zubożenie obszaru aglomeratów w azot, a więc również w POMA. Druga mapa jest negatywem pierwszej; jest to efekt geometryczny – dendryty wystają ponad średnią wysokość warstwy. W chwili, gdy zbierana jest informacja z warstwy drugiej (na średniej głębokości 62 nm) obszary naokoło dendrytów są już w znacznej części rozpylone i na podłożu zostaje tylko niewielka ilość materiału polimerowego. W efekcie, mimo że stężenie azotu w dendrytach jest niewielkie w porównaniu z innymi obszarami, większa grubość tych pierwszych sprawia,

że natężenie wtórnych jonów $^{26}\text{CN}^-$ z tych obszarów jest wyższe niż naokoło, stąd kontrast na tej mapie jest odwrotny niż na poprzedniej. Na kolejnej mapie obszary naokoło fraktali są zupełnie czarne – cała warstwa polimerowa została tutaj rozpylona.

Skan topograficzny AFM (Rys. 25c) uwidocznia niejednorodności wysokości obszarów pomiędzy fraktalami. Wypiętrzenia materiału polimerowego o wysokości dochodzącej do 120 nm rozłożone są statystycznie na powierzchni próbki. Radialna symetria dwuwymiarowej transformaty Fouriera dowodzi braku organizacji dalekiego zasięgu w ułożeniu domen. Średnia radialna z modułu transformaty pozwala wyznaczyć średnie odległości między wypiętrzeniami, wynoszą one 3,5 μm oraz 1,9 μm (maksima dla odpowiednio $k_1=1,8 \mu\text{m}^{-1}$ i $k_2=3,9 \mu\text{m}^{-1}$).

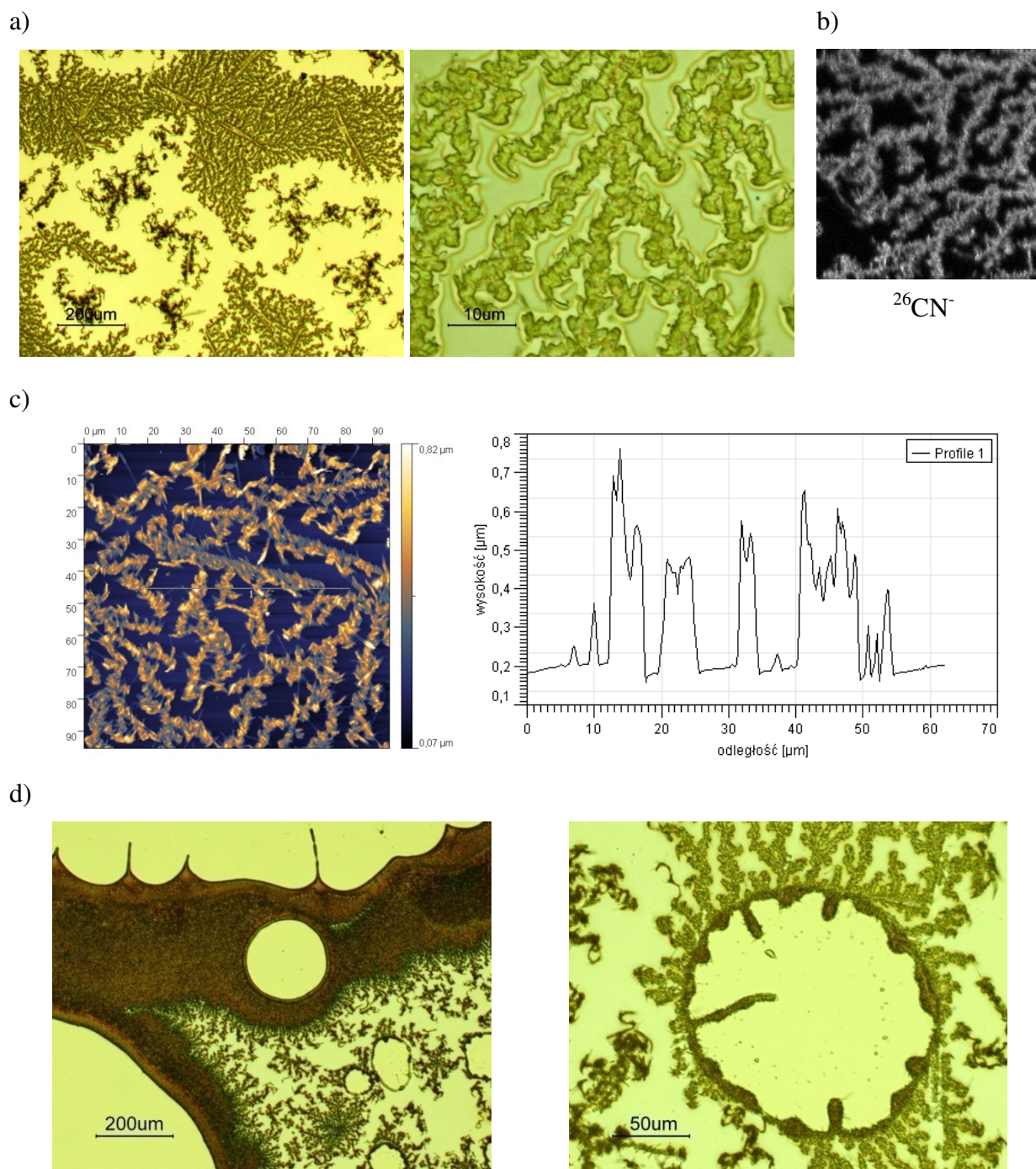


Rys. 25: Struktury dendrytyczne w mieszaninie POMA(CSA)/PS ($M_w = 1.5\text{kDa}$); a) mikrofotografie w świetle odbitym, b) mapy SIMS ($73 \times 73 \mu\text{m}^2$) na różnych głębokościach, c) mapa topograficzna AFM, jej dwuwymiarowa transformata Fouriera (moduł) i średnia radialna z modułu transformaty, d) mapa topograficzna AFM mniejszego obszaru próbki oraz przekrój wzdłuż zaznaczonego odcinka.

B.3.6 Struktury fraktalne w kompozytach zawierających małowcząsteczkowy odpowiednik polianiliny

Zbadane zostały również cienkie warstwy zawierające N,N'-difenyl-p-fenylendiiminę, będącą małowcząsteczkowym odpowiednikiem polianiliny (dimer aniliny, zawierający dwie jednostki utlenione zakończone grupą fenylową). Separacja faz w tym układzie prowadzi do powstania bardzo dużych struktur dendrytycznych o rozmiarach porównywalnych z rozmiarami samej warstwy. Tym razem (Rys. 26a) jednak struktura tych tworów jest „mniej gęsta” w porównaniu z poprzednio obserwowanymi dendrytami. Również skład chemiczny dendrytów jest inny – mapa SIMS jonów $^{26}\text{CN}^-$ pokazuje (Rys. 26b), że struktury te zbudowane są z materiału bogatego w azot, a więc są krystalitami DPI. Wysokość dendrytów dochodzi do ok. 600 nm (Rys. 26c), przy czym mapa topograficzna AFM uwidacznia pojedyncze podłużne krystality DPI, które tworzą dendryt.

Przed wylaniem kolejnej warstwy kompozytowej podkład (Si z napyłoną warstwą złota) został poddany hydrofobizacji. Efekt uzyskano przez pokrycie podkładu jednorodną warstwą samoorganizującą 1-heksadekanotiolu ($\text{CH}_3\text{-SAM}$) z roztworu etanolu (związek opisany w punkcie A.4). Mikrografie (Rys. 26c) wskazują, że separacja faz, a w szczególności tworzenie struktur dendrytycznych nie uległa zmianie. Podkład z warstwą $\text{CH}_3\text{-SAM}$ jest jednak gorzej zwilżalny przez roztwór niż czyste złoto, w trakcie spin-coatingu następuje odwilżanie – w warstwie powstają dziury, które następnie rosną aż do momentu, gdy lepkość roztworu jest na tyle duża, że ruch materiału polimerowego jest już niemożliwy. Brzeg każdej dziury jest obramowany grubszym obszarem materiału, w którym stężenie DPI jest większe niż w pozostałych obszarach warstwy. W związku z tym brzegi stają się zarodkami agregacji, co widoczne jest w postaci dendrytów rosnących radialnie od brzegu dziury. Nie wyklucza to jednak zarodkowania w innych miejscach warstwy, co również dostrzegalne jest na mikrografii. Ponadto we wnętrzu niektórych dziur widoczne są palczaste wypustki materiału polimerowego. Zjawisko to można wiązać z niestabilnością warstwy na granicy dziury oraz z efektem Marangoniego (odpowiedzialnym między innymi za powstawanie „łez” na ściankach kieliszka z winem) [44]. Brzeg dziury, przesuwał się na skutek postępującego odwilżania, pozostawia na podkładzie ciekłą warstewkę roztworu. Z warstwy tej łatwo odparowuje rozpuszczalnik, lokalnie zwiększając napięcie powierzchniowe roztworu. Zwiększone napięcie powierzchniowe „wyciąga” z pozostałej części roztworu materiał polimerowy, w efekcie czego powstają obserwowane wypustki.



Rys. 26: Cienka warstwa mieszaniny DPI/PS ($M_w = 1.5\text{kDa}$) na podkładzie Au a) mikrograficie, b) mapa SIMS, jony $^{26}\text{CN}^-$, c) mapa topograficzna $95 \times 95 \mu\text{m}^2$ i profil wysokości wzdłuż zaznaczonej linii d) mikrograficie ciennej warstwy tej samej mieszaniny na podkładzie jednorodnie pokrytym hydrofobową warstwą samoorganizującą ($\text{CH}_3\text{-SAM}$).

B.3.7 Model agregacji ograniczonej dyfuzją

Model agregacji ograniczonej dyfuzją (Diffusion-Limited Aggregation, DLA) został po raz pierwszy zaproponowany w roku 1981 przez Wittena i Sandera [45]. Autorzy zastosowali model do opisu agregacji cząstek metalicznych, które po odparowaniu z żarzącego się włókna osiadały na podłożu w warunkach obniżonej temperatury, tworząc struktury dendrytyczne. Rozmiar takiego aglomeratu znacznie przekraczał zasięg sił, które mogły być odpowiedzialne za utrzymanie go w całości. Zaobserwowano, że w rzeczywistości funkcja autokorelacji dla takiego agregatu dana jest zależnością potęgową o ułamkowym wykładniku. Funkcja ta dla agregatu złożonego z N cząstek wyraża się wzorem:

$$C(r) = N^{-1} \sum_{r'} \rho(r') \rho(r'+r) \quad (\text{B-11})$$

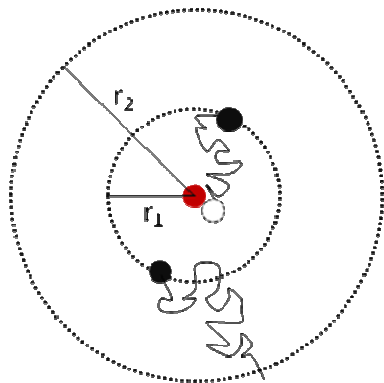
przy czym sumowanie obejmuje wszystkie cząstki należące do agregatu, a $\rho(r) = 1$ w miejscach gdzie jest cząstka i $\rho(r) = 0$ w pozostałych miejscach. Model DLA, początkowo ograniczony do obliczeń na sieci kwadratowej i trójkątnej, odtwarzał takie zachowanie rzeczywistego agregatu i dawał zależność:

$$C(r) \propto r^{-0.34} \quad (\text{B-12})$$

W symulacjach komputerowych stosuje się następujący algorytm: w środku układu współrzędnych umieszcza się jedną cząstkę, która stanowi zarodek agregacji. Następnie losuje się drugą cząstkę w pewnej odległości od pierwszej i pozwala się jej przemieszczać ścieżką błądzenia przypadkowego (ruchem Browna) w dowolnym kierunku. Jeśli cząstka oddali się na zbyt dużą odległość od środka agregatu, to odrzuca się ją i losuje następną. Jeśli natomiast w którymś momencie zetknie się z agregatem, to zostaje w tym miejscu unieruchomiona i losowana jest kolejna cząstka, znów w pewnej odległości od środka, tym razem powiększonego, agregatu. Powstaje w ten sposób agregat o niezbyt dużej gęstości. Największą szansę na wzrost mają obszary leżące w pobliżu krańców agregatu, ponieważ prawdopodobieństwo, że wędrująca cząstka wniknie w głąb agregatu nie przyczepiwszy się po drodze do którejś z jego gałęzi, jest niewielkie.

Dla uzyskania lepszej zgodności symulowanych kształtów z eksperymentem algorytm ten można zmodyfikować. Jednym ze sposobów jest przyjęcie założenia, że błądząca cząstka dołącza do agregatu, inaczej niż w oryginalnym algorytmie DLA, z pewnym prawdopodobieństwem różnym od jedności. Aby symulacja miała lepsze odniesienie do

rzeczywistości można pozwolić na dowolne błądzenie cząstek zamiast ograniczać obliczenia do trójkątnej lub kwadratowej sieci, co wykorzystywali autorzy cytowanej publikacji. Pociąga to jednak za sobą znaczące zwiększenie czasu obliczeń.



Rys. 27: Algorytm Diffusion-Limited Aggregation – cząstka losowana jest w odległości r_1 od środka ciężkości agregatu. Jeśli oddali się poza okrąg o promieniu r_2 , to jest porzucana, a jeśli dotknie agregatu, to staje się jego częścią.

Opisany tutaj algorytm ma zastosowanie w symulowaniu struktur, w których stężenie agregujących cząstek jest stosunkowo niewielkie. Wtedy bowiem prawdziwe jest założenie, że każda cząstka wędruje niezależnie od pozostałych i że cząstki przyczepiają się do agregatu pojedynczo.

Rys. 28 przedstawia wyniki symulacji komputerowych dwuwymiarowych agregatów DLA, złożonych z kolistych cząstek. Każdy agregat składa się z 76000 cząstek, zastosowano swobodne błądzenie w przestrzeni dwuwymiarowej. W celu ograniczenia liczby wykonywanych obliczeń zmiennoprzecinkowych i przyspieszenia symulacji zastosowano następujące mechanizmy:

- Na obszar symulacji została nałożona sieć kwadratową. W każdym kroku błądzącej cząstki jej odległość była mierzona tylko do tych cząstek, które znajdowały się w tym samym lub sąsiednim kwadrancie sieci.
- Jeśli błądząca cząstka znajdowała się poza promieniem aglomeratu (liczonym jako odległość od jego środka ciężkości do najdalszej cząstki) lub z dala od innych cząstek krok błądzenia przypadkowego był zwiększany.

Przeprowadzono symulacje dla różnych wartości prawdopodobieństwa przyczepienia cząstki do aglomeratu, P . Wszystkie struktury składają się z kilku głównych gałęzi wyrastających z zarodka, jednak ich charakter zależy od parametru P . Agregaty o P bliskim jedności są rozległe, średnio cząstki znajdują się stosunkowo daleko od środka ciężkości agregatu. Ma to związek z faktem, że w tym przypadku nowa cząstka poruszająca się w kierunku agregatu ma największe prawdopodobieństwo związania z nim w pobliżu końca którejś gałęzi, natomiast jest mało prawdopodobne, że uda jej się przeniknąć bliżej zarodka.

Powoduje to preferencyjny wzrost końcówek długich gałęzi. Gdy P maleje, agregaty stają się bardziej „kompaktowe” – nawet, jeżeli błądząca cząstka dotknie końca długiej gałęzi, to wciąż z prawdopodobieństwem $1-P$ ma możliwość podróżowania dalej. W rezultacie średnio więcej cząstek dotrze bliżej zarodka niż w przypadku agregatu o wysokim P . Dla każdego z symulowanych agregatów został wyliczony promień bezwładności R_G ze wzoru:

$$R_G = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\vec{r}_i - \langle \vec{r} \rangle)^2} \quad (\text{B-13})$$

gdzie $\langle \vec{r} \rangle$ - położenie środka ciężkości agregatu, N – liczba cząstek. Wyniki obliczeń wskazują, że wartość R_G (wykres na Rys. 28) monotonicznie rośnie wraz ze wzrostem P .

Agregaty DLA mają charakter fraktalny – ich kształt w przybliżeniu nie zależy od skali, w jakiej się je ogląda. Każdy z większych elementów (np. gałąź główna) wygląda podobnie do każdego z mniejszych fragmentów (np. bocznych odgałęzień) oglądanych w powiększeniu. Cecha ta nazywana jest samopodobieństwem. Do opisu fraktali wykorzystywany jest parametr – wymiar fraktalny d – zdefiniowany następująco:

$$N = r^d \quad (\text{B-14})$$

gdzie N – liczba samopodobnych elementów, r – rozmiar pojedynczego elementu. Najpopularniejszą metodą obliczania wymiaru fraktalnego jest metoda zliczania kwadratów (ang. *box-counting method*). Polega ona na podzieleniu obrazu zawierającego fraktal na kwadraty o boku ε i sprawdzeniu ile z nich jest zajętych przez fraktal. Obliczenia prowadzi się dla wielu wartości ε , a wymiar fraktalny wyznaczany jest z kąta nachylenia prostej $\ln N = f(\ln \varepsilon)$. Przykładowa zależność $\ln N = f(\ln \varepsilon)$ przedstawiona jest na Rys. 29b. Jest to zależność liniowa, a tangens kąta jej nachylenia jest niecałkowity, mamy więc niewątpliwie do czynienia z obiektem fraktalnym. Wyniki obliczeń wymiaru fraktalnego dla agregatów o różnym P przedstawia Rys. 29a: kiedy prawdopodobieństwo przyczepienia cząstki jest duże, powstają agregaty o wymiarze ułamkowym $d \approx 1,65$. Dla bardzo małych P wymiar fraktalny dąży do wartości 2, a więc agregaty tracą swój fraktalny charakter. Obliczenia wykonane zostały za pomocą programu ImageJ 1.38x z dodatkiem FracLac 2.5.

Kształty agregatów symulowanych metodą DLA są bardzo podobne do dendrytycznych tworów obserwowanych na powierzchni kompozytów polimerowych w niniejszej pracy. Można przypuszczać, że dendryty powstają na skutek agregacji domen

polistyrenu lub poli(metakrylanu metylu), które utrzymują się razem przy pomocy sił van der Waalsa. Agregacja jest ograniczona dyfuzją domen polimeru w roztworze, dlatego model DLA dobrze opisuje ten proces.

Mechanizm powstawania dendrytów w mieszaninach PANI/PS oraz PANI/PMMA można tłumaczyć poprzez analogię do zjawisk zachodzących w mieszaninach ciekłych polimerów [46,47]. Krople polimeru poddane naprężeniom ścinającym podlegają dwóm procesom: rozpadowi na mniejsze (gdy naprężenia ścinające są duże i napięcie powierzchniowe kropli nie jest w stanie się im przeciwstawić) i koalescencji (łączeniu kilku mniejszych kropli w większą). W analizie równowagi sił działających na kroplę wykorzystuje się bezwymiarowy parametr, tzw. liczbę kapilarną, zdefiniowaną następująco:

$$Ca = \eta_m \dot{\gamma} R / \sigma \quad (\text{B-15})$$

gdzie η_m – lepkość matrycy, $\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania, R – promień kropli, σ – napięcie powierzchniowe między dwiema fazami. Kiedy liczba kapilarna przekracza wartość krytyczną (ok. 0,5), następuje rozpad kropli na mniejsze, aż do osiągnięcia równowagowego promienia R_s , danego wzorem:

$$R_s = \sigma / 2\eta_m \dot{\gamma} \quad (\text{B-16})$$

Polianilina, jako składnik mieszaniny gorzej rozpuszczalny w chloroformie, jako pierwsza pozbywa się rozpuszczalnika i łączy się z podłożem, tworząc na nim nieciągłą warstwę. Gwałtowne odparowanie rozpuszczalnika powoduje powstanie naprężeń w warstwie. Ponadto następuje zwiększenie lepkości płynnego materiału (rozpuszczonego polistyrenu). Powoduje to, zgodnie ze wzorem (B-15), zwiększenie liczby kapilarnej i rozpad kropli polistyrenu na mniejsze. Krople te migrują po powierzchni i mogą łączyć się ze sobą tworząc struktury dendrytyczne. Gdy natomiast przeciętny promień kropli jest mniejszy od R_s , dominującym mechanizmem jest koalescencja. Szybkość tego procesu zależy od wartości liczby Ca . Gdy Ca jest mała krople zderzają się, a następnie szybko łączą. Przy dużej Ca (szybkie ścinanie lub duże krople) po zderzeniu następuje spłaszczenie granicy między kroplami, które są teraz oddzielone cienką warstwą płynu. Aby mogło dojść do połączenia kropli, czas ich kontaktu musi być na tyle długi, aby płyn zdążył odpłynąć z obszaru granicy. Jeśli odpływ płynu jest zbyt wolny, krople „odbijają się” i do połączenia nie dochodzi. W takiej sytuacji prawdopodobieństwo przyłączenia wędrującej cząstki do aglomeratu jest małe. Z przedstawionych w części B.3 doświadczeń wynika, że dendryty powstające w mieszaninach

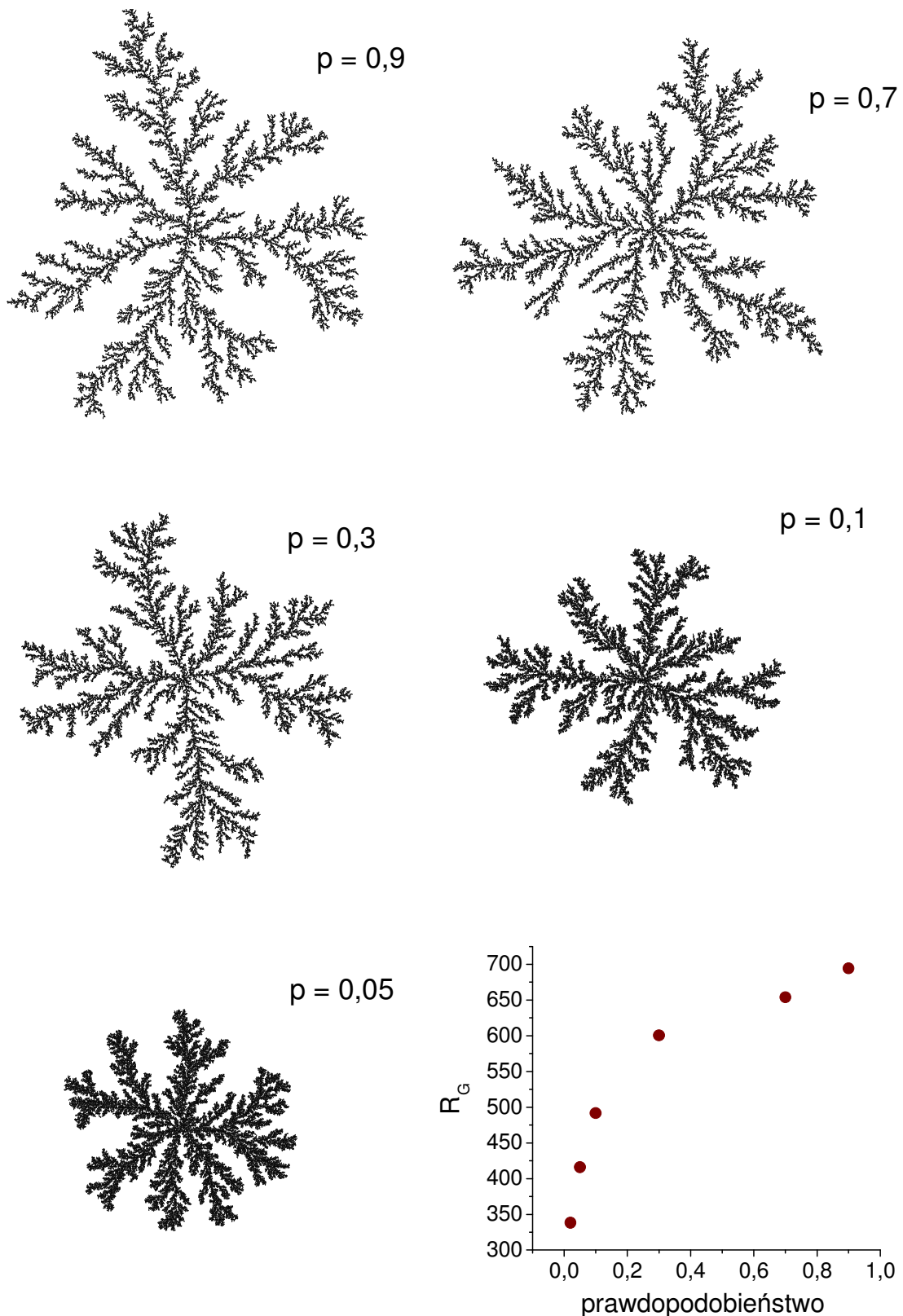
PANI/PS oraz PANI/PMMA są bardziej kompaktowe od obserwowanych w mieszaninie zawierającej DPI, a więc odpowiadają symulowanym dendrytom o niskim prawdopodobieństwie przyłączenia P . Opisany powyżej mechanizm tłumaczy fizyczną przyczynę, dla której prawdopodobieństwo to jest niskie.

W części B.3 wspomniano również, iż dendryty nie powstają lub są gorzej wykształcone w warstwach grubych. Powodem może być fakt, że w takim układzie naprężenia ścinające są mniejsze, a więc układ nie rozpada się na tak małe krople, jak w przypadku warstw cienkich.

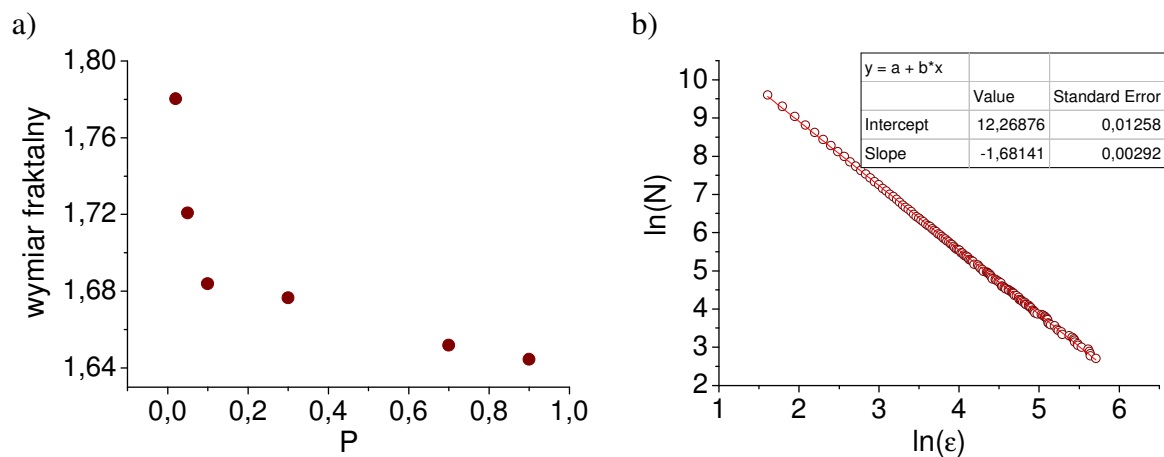
Z kolei wpływ pary wodnej (a szczególności fakt, iż dendryty w mieszaninach PANI/PS oraz PANI/PMMA powstają prawie wyłącznie, gdy spin-coating prowadzony jest w atmosferze wilgotnej) można wytłumaczyć na gruncie higroskopowej natury polianiliny. W atmosferze wilgotnej polimer ten chłonie parę wodną obecną w komorze spin-coatera, co nadaje hydrofilowy charakter domenom PANI. Mobilność wysoce hydrofobowej fazy PS na takim podłożu jest duża, co umożliwia wzrost dendrytów. Efekt ten nie występuje natomiast, gdy para wodna jest nieobecna – w tej sytuacji dendryty nie powstają.

Najmniej kompaktowe struktury zaobserwowane zostały, jak wspomniano wyżej, w mieszaninie zawierającej małą cząsteczkowy związek DPI. W tym przypadku dendryty są krystalitami DPI, przy czym krystalizacja jest ograniczona dyfuzją materiału z roztworu polimerowego. Struktura krystaliczna jest stanem energetycznie korzystniejszym od struktury amorficznej, stąd cząstki docierające do frontu krystalizacji natychmiast wbudowują się w ścianę rosnącego krystalitu. W symulacji DLA odpowiada to sytuacji P bliskiego jedności, dlatego powstają struktury fraktalne o niskim wymiarze fraktalnym i dużym promieniu bezwładności.

Podobny efekt został zaobserwowany przez autorów pracy [48] w cienkich warstwach polikaprolaktonu (PCL). W bardzo grubych warstwach ($t \gg 2R_g$, gdzie R_g – promień bezwładności makrocząsteczki PCL, t – grubość warstwy) krystalizacja prowadziła do powstania sferolitów. W cieńszych warstwach ($t < 2R_g$) powstawała morfologia gęsto rozgałęziona o wymiarze całkowitym (Dense Branching Morphology, DBM), natomiast w bardzo cienkich ($t < R_g$) obserwowano domeny fraktalne o wymiarze $d = 1,85 \pm 0,05$, charakterystyczne dla modelu DLA. Autorzy tłumaczyli powstawanie tych ostatnich faktem, iż w warstwach kwazidwuwymiarowych dopływ materiału do frontu krystalizacji ograniczony jest przez dyfuzję. Zaobserwowano również wpływ masy cząsteczkowej i przechłodzenia na wymiarowość powstających struktur. Duże przechłodzenie prowadziło do morfologii DBM, natomiast małe do struktur fraktalnych.



Rys. 28: Wyniki symulacji komputerowych zjawiska agregacji z wykorzystaniem algorytmu DLA. Podano prawdopodobieństwa przyczepienia błądzącej cząstki przy zetknięciu z agregatem. Wykres przedstawia zależność promienia bezwładności od prawdopodobieństwa przyczepienia P . Jednostka na wykresie R_G odpowiada promieniowi pojedynczej cząstki.



Rys. 29: a) Zależność wymiaru fraktalnego agregatów DLA od prawdopodobieństwa przyczepienia cząstki P .
 b) Przykładowa prosta służąca do wyliczenia wymiaru fraktalnego w metodzie zliczania kwadratów;
 ϵ – długość boku kwadratu, N – liczba kwadratów przekrywających agregat.

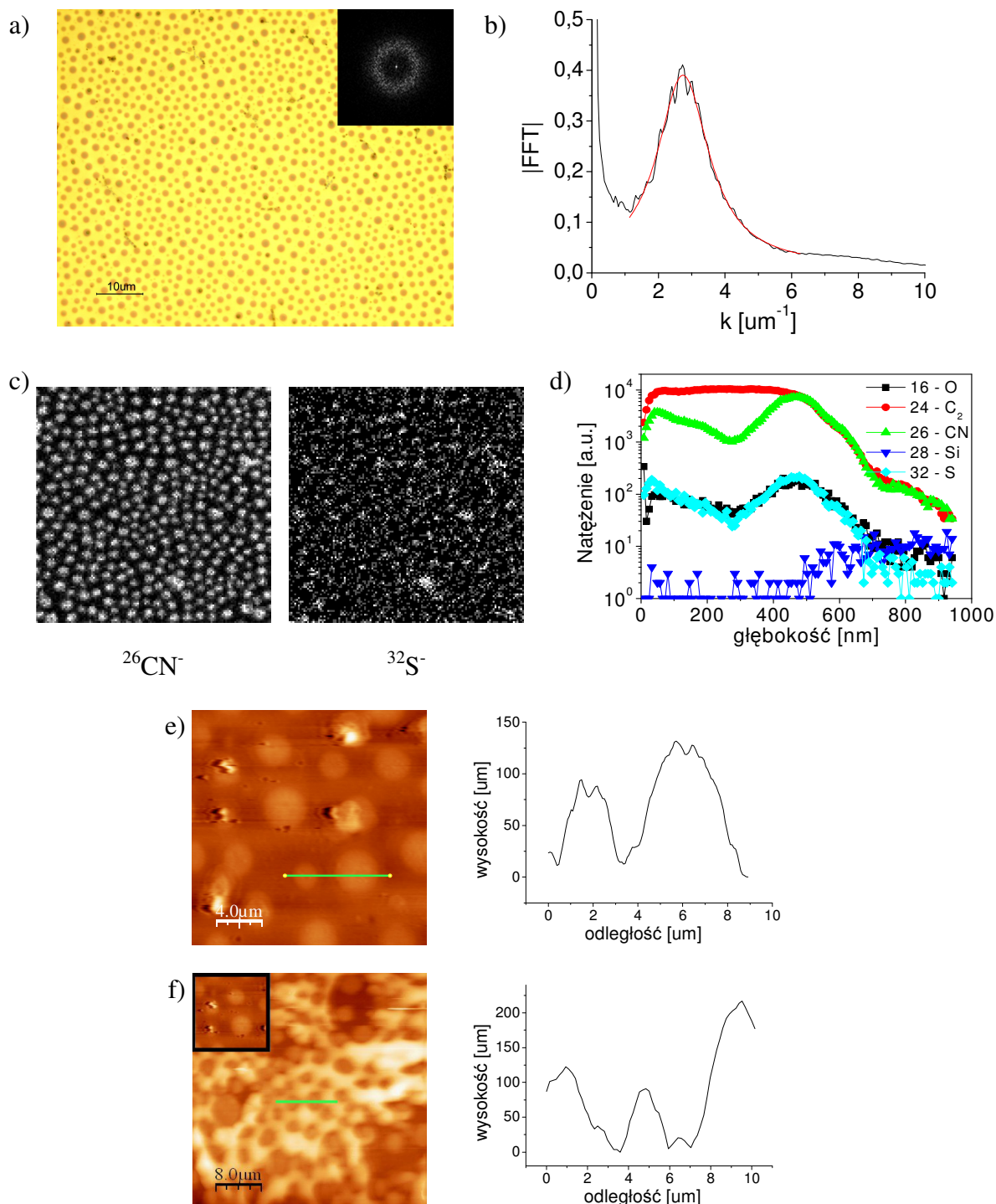
B.4 Morfologia kompozytów polianiliny domieszkowanej kwasem dodecylobenzenosulfonowym (PANI(DBSA))

Kwas dodecylobenzenosulfonowy dobrze protonuje polianilinę, czego dowodzą widma UV-Vis-NIR przedstawione w rozdziale B.2.1. Wykazują one wzrost absorpcji dla długości fali powyżej ok. 800 nm. Świadczy to [41] o zmianie konformacji łańcuchów polimerowych w porównaniu z mieszaninami zawierającymi PANI(DPHP) i PANI(CSA). W PANI(DBSA) łańcuchy posiadają konformację rozprostowaną, podczas gdy w pozostałych dwóch przypadkach makrocząsteczki są skłębione. W efekcie warstwy zawierające PANI(DBSA) wykazują stosunkowo wysoką przewodność elektryczną, co zostanie pokazane w części B.9.

Z tych względów interesujące jest poznanie morfologii cienkich warstw takich kompozytów oraz wpływu na tę morfologię parametrów takich jak skład roztworu, rozpuszczalnik czy rodzaj polimeru konwencjonalnego, użytego w mieszaninie. Analiza danych pomiarowych w przypadku tego rodzaju kompozytów nie jest prosta, ponieważ domieszka nie protonuje polimeru w całości. W efekcie w mieszaninie oprócz polimeru przewodzącego i konwencjonalnego znajduje się również pewna ilość nieprotonowanej polianiliny oraz swobodnego kwasu DBSA. Zwłaszcza ten ostatni składnik może mieć istotny wpływ na morfologię warstw. Amfifilowy charakter cząsteczek tego związku (posiadających na jednym końcu hydrofilową grupę SO_3H , a na drugim hydrofobowy łańcuch alkilowy) sprawia, że mogą one sytuować się na granicy faz w mieszaninie. Ponadto oddziaływania steryczne między długimi łańcuchami alkilowymi cząsteczek kwasu DBSA niewątpliwie wpływają również na organizację makrocząsteczek związanego z nimi polimeru. W związku z powyższym w mieszaninach zawierających PANI(DBSA) można spodziewać się struktur morfologicznych odmiennych w stosunku do obserwowanych w przypadku innych domieszek.

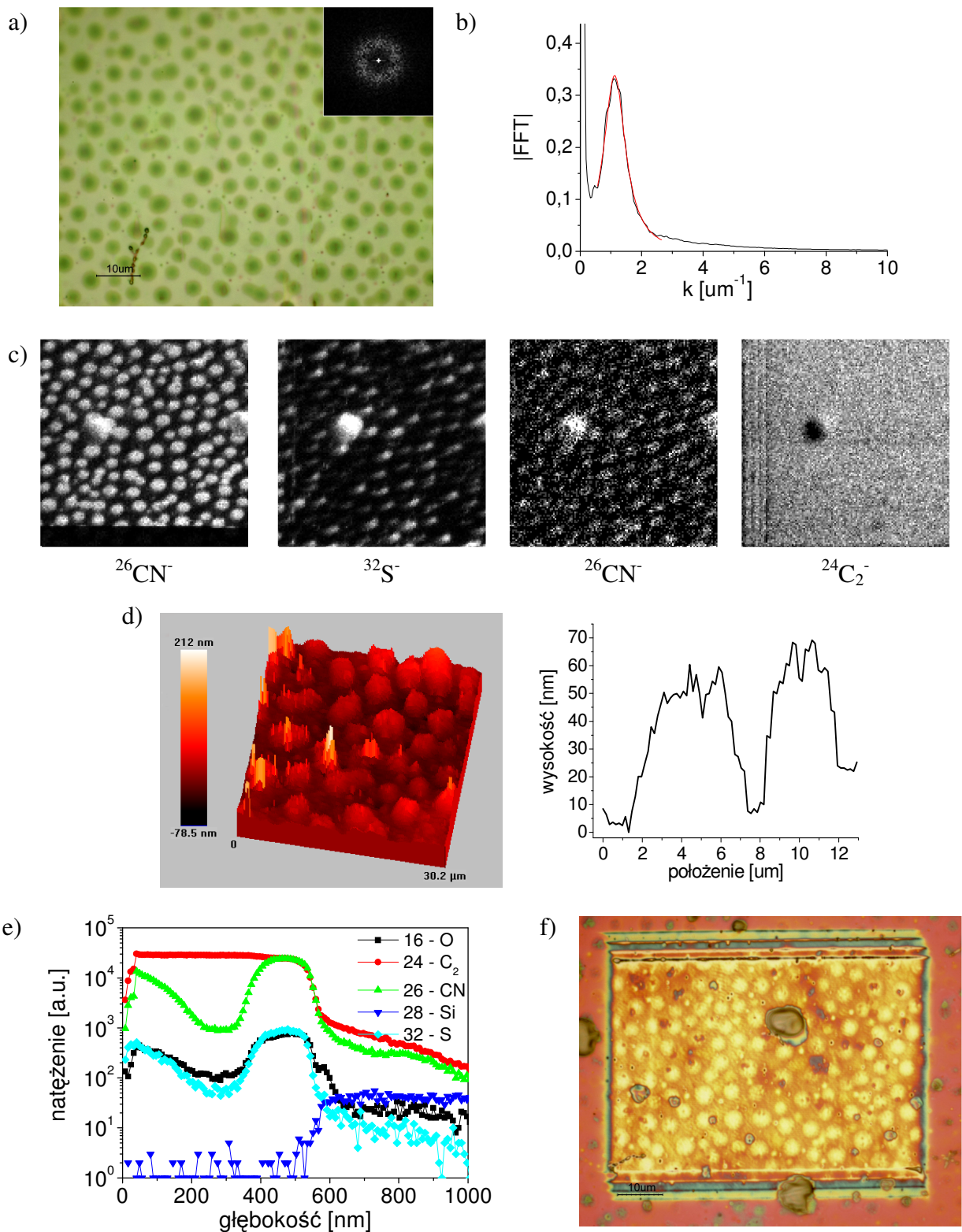
B.4.1 Mieszaniny PANI(DBSA)/PS

Powierzchnia cienkowarstwowego kompozytu PANI(DBSA)/PS, uzyskanego metodą spin-coatingu w suchej atmosferze z roztworu ksylenu, zawierającego 6 mg/ml PANI(DBSA) oraz 20 mg/ml PS, składa się z regularnie ułożonych okrągłych domen o średnicy ok. 1 μm , widocznych na mikrofotografii (Rys. 30). Ułożenie domen nie wykazuje uporządkowania dalekiego zasięgu, o czym świadczy kształt dwuwymiarowej transformaty Fouriera (Rys. 30a, wstawka) – nie są dostrzegalne maksima w żadnym z kierunków, lecz tylko izotropowy pierścień. Średnia odległość pomiędzy domenami została wyznaczona poprzez dopasowanie krzywej Lorentza do średniej radialnej z modułu transformaty. Jej maksimum przypada dla $k_{max} = 2,74 \mu\text{m}^{-1}$, co odpowiada średniej odległości pomiędzy domenami $r_{sr} = 2,3 \mu\text{m}$. Skład chemiczny domen został ustalony na podstawie pomiarów w trybie mapującym SIMS (Rys. 30c). Wysoki sygnał jonów $^{26}\text{CN}^-$ w obszarze okrągłych domen wskazuje, iż są one zbudowane z polianiliny, podczas gdy regiony sąsiednie są zubożone w ten składnik. Mapa stężenia jonów $^{32}\text{S}^-$, zmierzona w tym samym miejscu próbki bezpośrednio po pomiarze $^{26}\text{CN}^-$, jest w znacznym stopniu zaszumiona z uwagi na niską czułość metody SIMS na te jony. Tym niemniej widoczne są jasne domeny, co potwierdza, że w obszarach domen występuje wysokie stężenie domieszki (DBSA). Profil SIMS (Rys. 30d) stężenia jonów $^{32}\text{S}^-$ w głąb próbki nie odbiega kształtem od profilu $^{26}\text{CN}^-$. Można więc stwierdzić, że nie występuje preferencyjna segregacja domieszki do powierzchni swobodnej podkładu. Nadmiar domieszki jest równomiernie rozłożony w kierunku prostopadłym do powierzchni próbki, nie można wykluczyć, że sytuuje się ona na granicach domen PANI. Maksimum stężenia jonów $^{26}\text{CN}^-$ na głębokości 450 nm oznacza natomiast, iż polianilina, oprócz regularnych domen, tworzy również pewną warstwę w pobliżu podłoża. Pomiar AFM (Rys. 30e) dowodzi, że domeny domieszkowanej polianiliny wystają ponad powierzchnię swobodną warstwy na wysokość dochodzącą do ok. 100 nm. Kolejny pomiar AFM (w innym miejscu próbki) wykonany po selektywnym trawieniu polistyrenu (cykloheksan, 10 min.) pokazuje bardziej skomplikowaną morfologię: oprócz okrągłych domen są również widoczne zagłębienia o rozmiarach zbliżonych do średnicy domen. Najwyraźniej oprócz domen polianiliny związanych z podłożem powstają również inne, w objętości warstwy, które nie mają bezpośredniego kontaktu z podłożem. Wygląd tych pierwszych po wytrawieniu otaczającej je warstwy polistyrenu nie ulega zmianie, natomiast domeny drugiego rodzaju, oddzielone od podłoża warstwą polistyrenu, zostają w procesie trawienia usunięte.



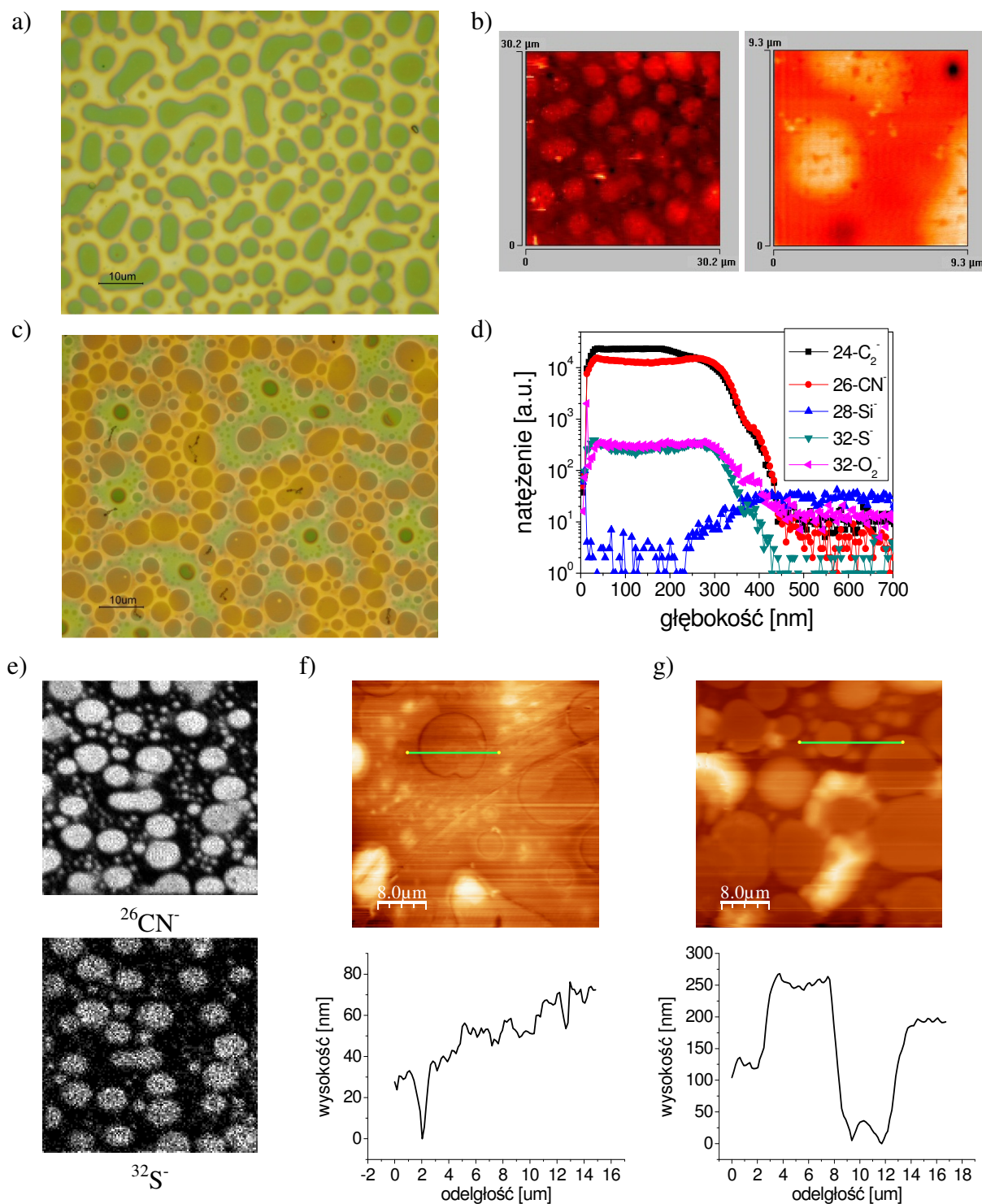
Rys. 30: Cienka warstwa kompozytu PANI(DBSA)/PS. Skład roztworu: 6 mg PANI(DBSA), 20 mg PS ($M_w = 125$ kDa), 1 ml ksyłenu, atmosfera spin-coatingu: suchy Ar. a) mikrofotografia w świetle odbitym, moduł 2D transformaty Fouriera (wstawka), b) średnia radialna modułu transformaty Fouriera, c) mapy SIMS, d) profile SIMS (jony wtórne zaznaczone na wykresie), e) mapa topograficzna AFM próbki ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$) i profil wzdłuż zaznaczonego odcinka, f) próbka po selektywnym trawieniu chemicznym (cykloheksan, 10 min) – mapa topograficzna AFM ($40 \times 40 \mu\text{m}^2$), fragment mapy topograficznej próbki nietrawionej (wstawka) i profil wzdłuż zaznaczonego odcinka.

Morfologia cienkiej warstwy uzyskanej poprzez spin-coating roztworu identycznego do opisanego wyżej w atmosferze pary wodnej nasyconej jest podobna (Rys. 31). Także w tym przypadku powstają okrągłe domeny, widoczne na mikrofotografii świeżej próbki (Rys. 31a), jak również po trawieniu jonowym wiązką Ga^+ (Rys. 31f). Domeny są wzbogacone w PANI(DBSA) (mapy SIMS, Rys. 31c), charakteryzują się brakiem uporządkowania dalekiego zasięgu, jednak tym razem ich średnia odległość jest większa i wynosi (średnia radialna modułu transformaty Fouriera ma maksimum dla $k_{max} = 1,12 \mu\text{m}^{-1}$) $r_{sr} = 5,6 \mu\text{m}$. Wysokość domen PANI(DBSA) jest w tym przypadku nieco niższa niż w atmosferze suchej i wynosi ok. 50 nm. Większy rozmiar domen w atmosferze pary wodnej w stosunku do atmosfery suchej można tłumaczyć w sposób następujący: polianilina, będąc higroskopijnym składnikiem mieszanki, absorbuje parę wodną z atmosfery spin-coatera, co powoduje jej pęcznienie. W trakcie schnięcia warstwy domeny PANI(DBSA) rosną, przy czym łańcuchy alkilowe makrocząsteczek znajdujących się w pobliżu brzegu domeny, jak również swobodnych cząsteczek DBSA ustawiają się w kierunku na zewnątrz domeny, w stronę hydrofobowej fazy PS. W związku z tym molekuly wody zostają uwięzione w domenach PANI, natomiast domeny pozostają spęczniałe.



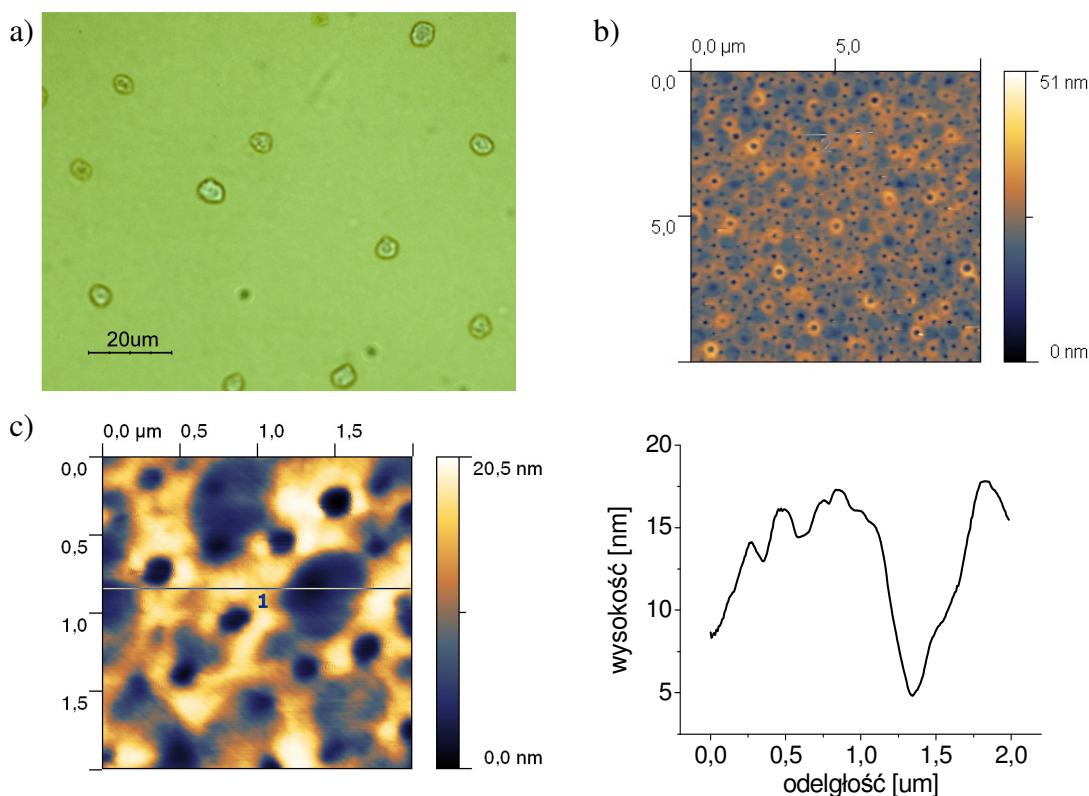
Rys. 31: Cienka warstwa kompozytu PANI(DBSA)/PS. Skład roztworu: 6 mg PANI (DBSA), 20 mg PS ($M_w = 125$ kDa), 1 ml ksyenu, atmosfera spin-coatingu: para wodna nasycona. a) mikrofotografia, moduł 2D transformaty Fouriera (wstawka), b) średnia radialna z $|FFT|$, c) mapy SIMS (podano jony wtórne), d) mapa topograficzna AFM i jej przekrój, e) profile SIMS cienkiej warstwy (podano jony wtórne), f) mikrofotografia krateru powstałego po trawieniu jonowym próbki wiązką Ga^+ .

Dwukrotne zmniejszenie (do 10 mg/ml) zawartości polistyrenu w roztworze (Rys. 32) powoduje powstanie większych domen PANI(DBSA), o ostrych granicach. Ich wysokość dochodzi do 200 nm, czego dowodzą pomiary AFM próbki po wytrawieniu chemicznym PS (Rys. 32g). Ponadto, w odróżnieniu od poprzedniego przypadku, wszystkie domeny PANI(DBSA) mają kontakt z podłożem. Jeśli nawet powstają dwa rodzaje domen, w pobliżu podłoża i w okolicach powierzchni swobodnej roztworu, to na skutek małej zawartości polimeru matrycy ulegają one złączeniu (koalescencji). Nie występuje tutaj warstwa bogata w polianilinę w pobliżu podkładu (profil SIMS stężenia jonów $^{26}\text{CN}^-$ jest płaski, Rys. 32d). Prócz tego wilgotność atmosfery spin-coatingu tylko nieznacznie wpływa na morfologię tych warstw (Rys. 32a – atmosfera wilgotna, Rys. 32c – atmosfera sucha): zmienia się kształt domen, które w warstwach uzyskiwanych w atmosferze wilgotnej są nieco wydłużone. Oprócz tego domeny uzyskane w atmosferze suchej nie wystają znacząco ponad otaczającą je warstwę polimeru konwencjonalnego, jak miało to miejsce w kompozytach o większej zawartości PS.



Rys. 32: Cienka warstwa kompozytu PANI(DBSA)/PS. Skład roztworu: 6 mg PANI(DBSA), 10 mg PS ($M_w = 125$ kDa), 1 ml ksylenu. Atmosfera spin-coatingu: para wodna nasycona. a) mikrofotografia w świetle odbitym, b) mapy topograficzne AFM. Warstwa uzyskana z analogicznego roztworu w atmosferze suchej: c) mikrofotografia w świetle odbitym, d) profile SIMS, e) mapy SIMS, f) mapa topograficzna AFM i przekrój wzdłuż zaznaczonej linii świeżej próbki, g) mapa topograficzna AFM i przekrój po selektywnym trawieniu PS (10 min., cykloheksan).

Cienkie warstwy kompozytu uzyskiwanego z roztworu chloroformu (Rys. 33) charakteryzują się rzadko rozłożonymi okrągłymi domenami. Warstwa polimerowa pomiędzy domenami zawiera zagłębienia o średnicy submikronowej.



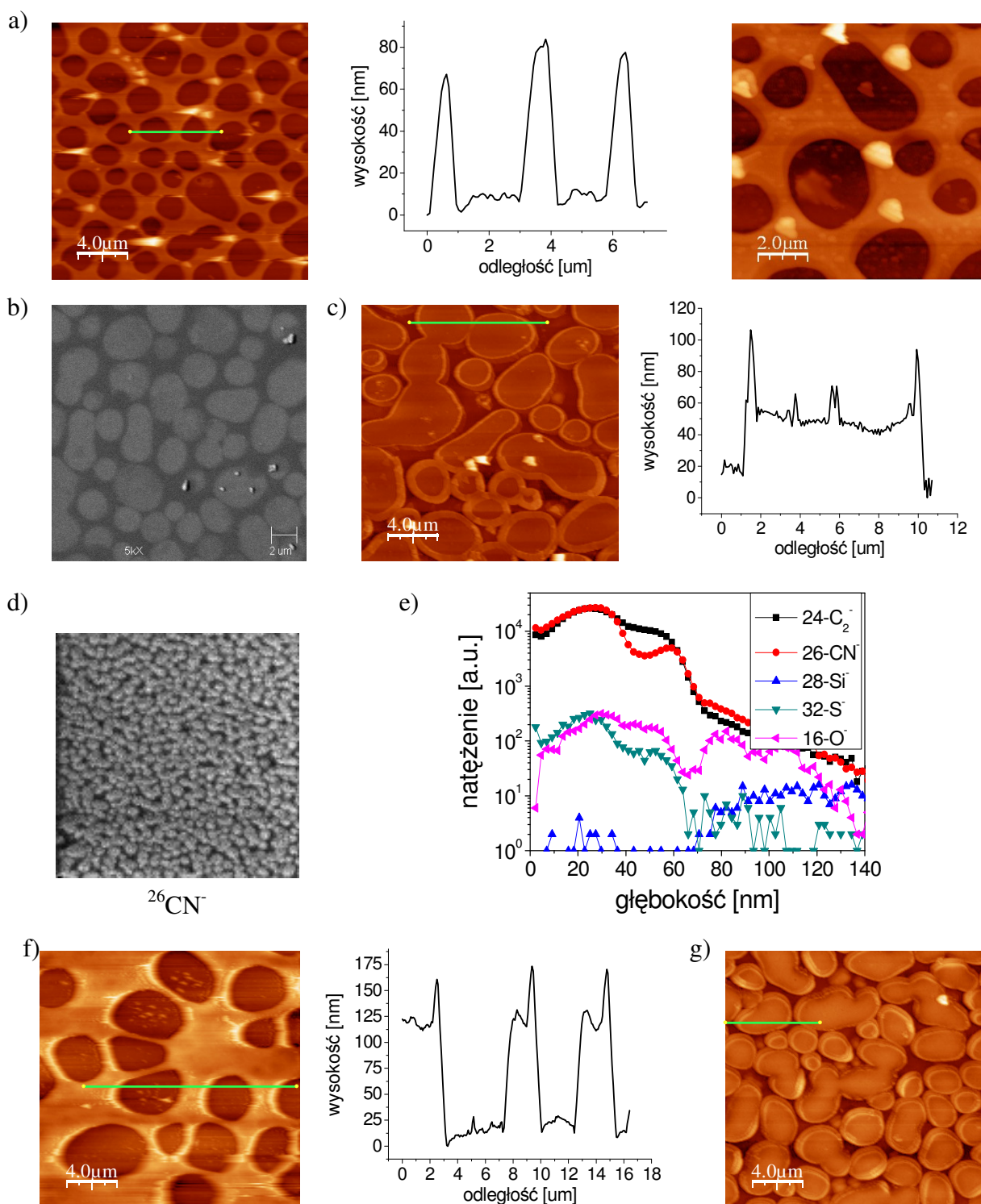
Rys. 33: Cienka warstwa kompozytu PANI(DBSA)/PS. Skład roztworu: 6 mg PANI(DBSA), 10 mg PS ($M_w = 125$ kDa), 1 ml chloroformu. Atmosfera rozlewania: sucha. a) mikrofotografia w świetle odbitym, b) mapa topograficzna AFM, d) mapa topograficzna AFM i przekrój wzdłuż zaznaczonej linii.

B.4.2 Mieszanki PANI(DBSA)/PMMA

Poli(metakrylan metylu) jest polimerem o własnościach hydrofilowych, położonym w przestrzeni parametrów Hansena w pewnej odległości od polistyrenu (Rys. 1). Z tego względu w mieszaninach z polianiliną tworzy inne struktury morfologiczne niż polistyren. W cienkiej warstwie kompozytu PANI(DBSA)/PMMA uzyskanej przez spin-coating z roztworu kwasu widoczne są duże, okrągłe lub wydłużone, domeny o średnicy dochodzącej do 4 μm . Domeny te są o ok. 70 nm niższe od otaczającego je materiału polimerowego (AFM, Rys. 34a). Ich zarys jest dostrzegalny także na mikrofotografii ze skaningowego mikroskopu elektronowego

(Rys. 34b). Pomiar AFM próbki po selektywnym trawieniu chemicznym PMMA (Rys. 34c) dowodzi, że domeny zbudowane są z polianiliny, co potwierdza mapa SIMS stężenia azotu na powierzchni próbki (Rys. 34d), natomiast faza otaczająca je składa się głównie z PMMA. Pomiar AFM warstwy uzyskanej z identycznego roztworu, ale rozlewanej w atmosferze pary wodnej nasyconej (Rys. 34f – świeża próbka, Rys. 34g – po trawieniu chemicznym PMMA) daje jakościowo podobny wynik. Para wodna nie wpływa na morfologię cienkiej warstwy, gdyż teraz (w odróżnieniu od mieszaniny PANI(DBSA)/PS) oba polimery tworzące warstwę mają hydrofilowy charakter i mogą absorbować parę wodną.

Za odsłonięcie powierzchni domen polianiliny odpowiedzialny jest najprawdopodobniej mechanizm odzwilżania. Długie łańcuchy alkilowe reszt kwasowych DBSA (zarówno związanego chemicznie z polianiliną, jak i swobodnego) nadają powierzchni domen charakter hydrofobowy. Kąt zwilżania takiej domeny przez roztwór hydrofilowego PMMA jest duży, przez co roztwór ten nie zwilża domen i w ostateczności tworzy jednolitą warstwę, otaczającą domeny PANI, one zaś same pozostają odsłonięte.



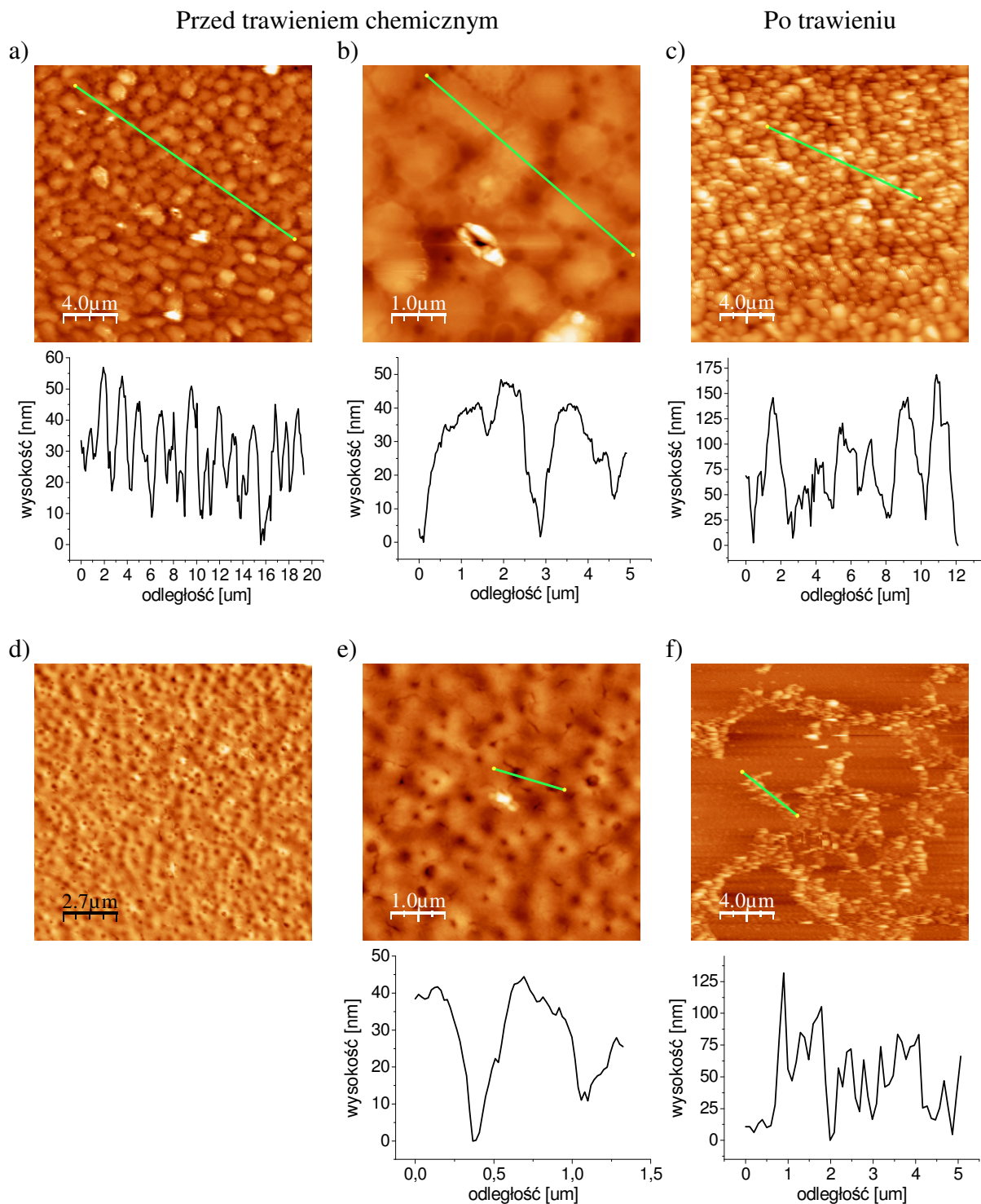
Rys. 34: Cienka warstwa kompozytu PANI(DBSA)/PMMA. Skład roztworu: 6 mg PANI(DBSA), 10 mg PMMA ($M_w = 14,4$ kDa), 1 ml ksyłenu. Atmosfera spin-cotingu: sucha. a) dwie mapy topograficzne AFM i przekrój wzdłuż zaznaczonej linii, b) mikrografia ze skaningowego mikroskopu elektronowego, c) mapa topograficzna AFM próbki po trawieniu chemicznym (10 min., ksylen) d) mapa SIMS rozkładu azotu na powierzchni próbki, e) profile SIMS. Cienka warstwa uzyskana z tego samego roztworu w atmosferze pary wodnej nasyconej: f) mapa topograficzne AFM i przekrój świeżej próbki, g) mapa topograficzna AFM próbki po trawieniu chemicznym PMMA.

Zmiana rozpuszczalnika z ksylenu na znacznie bardziej lotny chloroform istotnie zmienia morfologię warstw. W przypadku warstw otrzymywanych w suchej atmosferze powstaje struktura ziarnista, przy czym domeny mają średnicę ok. 1 μm oraz wysokość ponad otaczający materiał polimerowy ok. 40 nm (Rys. 35a-b). Chropowatość powierzchni wynosi $\sigma_{rms} = 14,6$ nm. Pomiar próbki po selektywnym trawieniu chemicznym PMMA (Rys. 35c) wskazuje, że domeny polianiliny ułożone są gęsto na podłożu i są z nim związane (nie zostały spłukane w procesie trawienia). Ich wysokość wynosi ok. 100 nm.

Warstwy uzyskiwane w atmosferze pary wodnej są znacznie gładziej ($\sigma_{rms} = 7,9$ nm) i nie wykazują struktury ziarnistej (Rys. 35d-e). Na skutek trawienia chemicznego PMMA duża część warstwy ulega spłukaniu z podkładu (Rys. 35f), co oznacza, że w trakcie spin-coatingu domeny polianiliny powstają nie tylko na podłożu, ale również w objętości warstwy polimerowej. Charakterystyczną cechą morfologiczną tej warstwy jest obecność zagłębień po średnicy nieprzekraczającej ok. 300 nm. Można to tłumaczyć efektem podobnym do opisanego w części B.3.4: para wodna kondensuje na powierzchni roztworu w trakcie spin-coatingu, jednak odparowuje z powierzchni dopiero po zestaleniu warstwy (ze względu na niższą prężność par), pozostawiając w efekcie zagłębienia na powierzchni gotowej próbki. Efekt ten nie występuje dla opisywanych wyżej roztworów ksylenu z dwóch powodów: po pierwsze prężność par ksylenu jest stosunkowo niska (12 hPa przy 20°C), więc ochłodzenie powierzchni roztworu wywołane parowaniem nie jest tak gwałtowne, jak w przypadku chloroformu; w efekcie mniejsza ilość pary wodnej kondensuje na powierzchni próbki. Po drugie zaś różnica prężności par ksylenu i wody (23 hPa przy 20°C) jest mała.

Mniejszy rozmiar domen powstających z roztworów chloroformu w porównaniu z roztworami zawierającymi ksylen można tłumaczyć kinetyką schnięcia roztworów. Czas schnięcia roztworu zawierającego ksylen jest dużo dłuższy, co umożliwia wytworzenie w procesie koalescencji dużych domen polianiliny. Gdy składniki mieszaniny rozpuszczone są w chloroformie, taka możliwość nie występuje, ponieważ już po krótkiej chwili spin-coatingu większa część rozpuszczalnika odparowuje, blokując dyfuzję makrocząsteczek PANI(DBSA) wewnątrz warstwy.

Podsumowując, na morfologię mieszanin zawierających PANI(DBSA) główny wpływ ma swobodna domieszka (DBSA). Związek ten sytuje się na granicach domen polianiliny, nie dopuszczając do ich połączenia.



Rys. 35: Kompozyt PANI(DBSA)/PMMA. Skład roztworu: 6 mg PANI(DBSA), 10 mg PMMA ($M_w = 14,4$ kDa), 1 ml chloroformu. Atmosfera spin-coatingu: sucha; a) i b) mapy topograficzne AFM oraz profile, c) mapa topograficzna AFM i profil po trawieniu chemicznym PMMA. Analogiczny kompozyt uzyskany w atmosferze pary wodnej nasyconej: d) i e) mapy topograficzne AFM i profile, f) mapa topograficzna AFM i profil próbki po trawieniu chemicznym PMMA.

B.5 Struktury lamelarne w mieszaninach polianiliny domieszkowanej fosforanem difenyłu (PANI(DPHP))

B.5.1 Mieszaniny PANI(DPHP)/PS

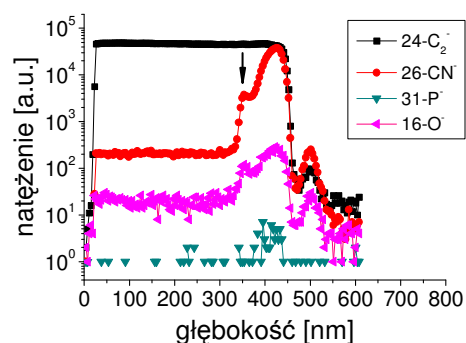
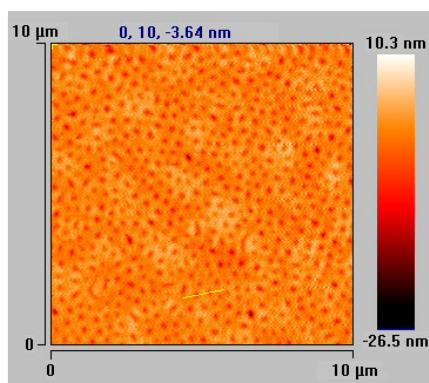
W mieszaninach PANI(DPHP) i polistyrenu separacja faz prowadzi w większości przypadków do powstania układu lamelnego. W trakcie spin-coatingu w pobliżu podłoża (Au) tworzy się cienka warstwa fazy bogatej w polianilinę, na powierzchni której powstaje fazaubożona w ten polimer i wzbogacona w polistyren. Dowodzą tego profile głębokościowe SIMS stężenia jonów $^{26}\text{CN}^-$ oraz $^{43}\text{CP}^-$. Te ostatnie są wyznacznikiem obecności domieszki (atomy fosforu w cząsteczkach DPHP). Rys. 36 przedstawia mapy topograficzne AFM oraz profile SIMS cienkich warstw uzyskanych z roztworu o takim samym stężeniu protonowanej polianiliny (5,6 mg/ml) oraz zmiennym stężeniu polistyrenu (10 mg/ml, 20 mg/ml i 40 mg/ml odpowiednio w a), b) i c)). Próbki z Rys. 36a i b zostały przed pomiarem SIMS przykryte warstwą polistyrenu. Takie przygotowanie próbek daje czas na ustabilizowanie warunków rozpylania jonowego zanim jony pierwotne dotrą do właściwej warstwy polimerowej i w efekcie umożliwia dokładne odwzorowanie górnej powierzchni warstwy. Początek właściwej warstwy PANI(DPHP)/PS na tych dwóch profilach zaznaczony jest pionową strzałką. Grubość warstw została policzona z profilów stężenia jonów $^{26}\text{CN}^-$ jako odległość między punktem w pobliżu powierzchni swobodnej warstwy, w którym sygnał ten wzrasta do 50% wartości maksymalnej w obszarze zubożonym w PANI(DPHP), a punktem w pobliżu podłoża, w którym sygnał od wartości maksymalnej (maksimum piku) spada o 50%. Zgodnie z przewidywaniami grubość próbek rośnie wraz ze wzrostem stężenia polimerów w roztworze i wynosi odpowiednio 96 nm, 231 nm i 558 nm dla warstw zawierających 10, 20 i 40 mg/ml PS. Profile jonów $^{26}\text{CN}^-$ wskazują, że stężenie polianiliny w obszarze wzbogaconym w ten polimer jest o około rząd wielkości wyższe niż w pozostałych obszarach próbki. Grubość obszaru wzbogaconego w PANI(DPHP) jest natomiast największa w warstwie zawierającej najmniej polistyrenu (10 mg/ml). Można to tłumaczyć stosunkowo niską lepkością tego roztworu, umożliwiającą swobodną dyfuzję polianiliny do powierzchni złota. W przypadku warstw o większej zawartości PS grubości obszaru wzbogaconego

wydają się być równe, jednak może to być spowodowane ograniczoną głębokościową zdolnością rozdzielczą metody. Warstwy te (Rys. 36b i c) wykazują jeszcze jedną interesującą cechę: tuż ponad obszarem wzbogaconym w PANI(DPHP) (pik $^{26}\text{CN}^-$) występuje obszar wyraźnie zubożony w ten polimer (obniżenie sygnału $^{26}\text{CN}^-$), stanowiący rezerwuar, z którego polianilina dyfundowała w stronę podłoża; powyżej pojawia się z kolei obszar o pośrednim stężeniu PANI(DPHP). Wszystkie warstwy są stosunkowo gładkie. Ich chropowatość, zdefiniowana jako odchylenie standardowe wysokości punktów w zadanym regionie:

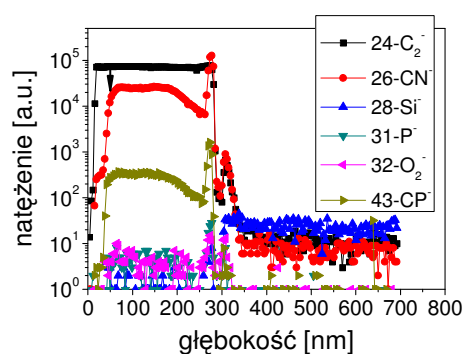
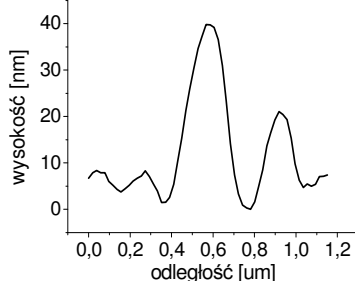
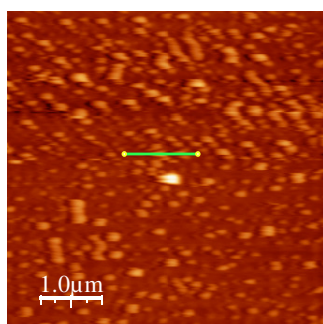
$$\sigma_{rms} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (z_i - \bar{z})^2} \quad (\text{B-17})$$

wynosi 2,6 nm, 7,6 nm i 2,8 nm dla próbek zawierających odpowiednio 10, 20 i 40 mg/ml PS.

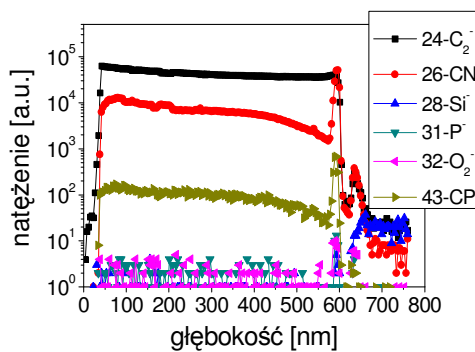
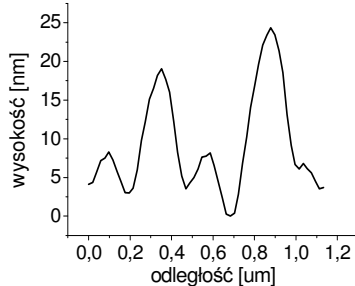
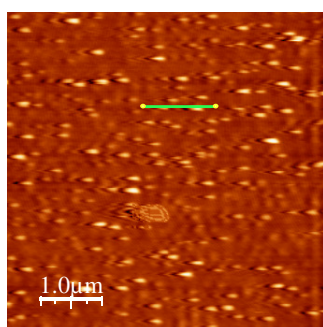
a)



b)



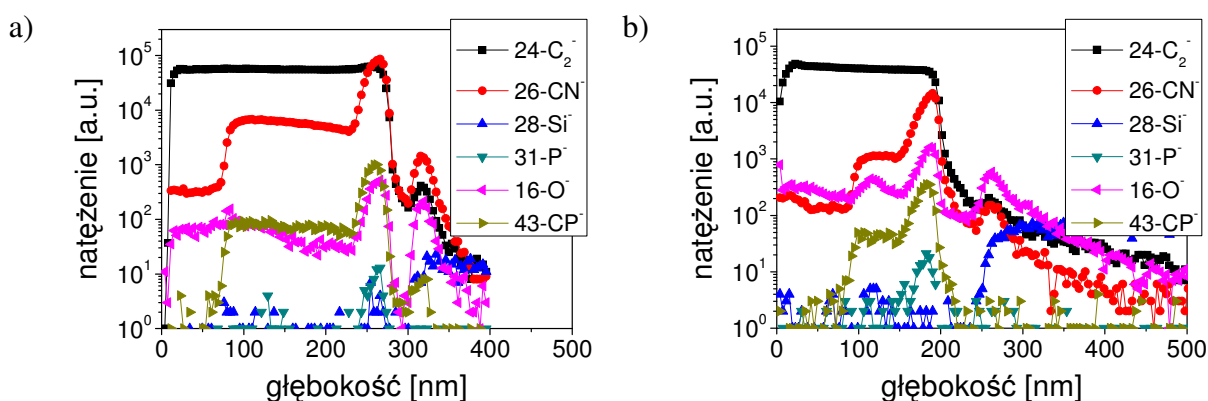
c)



Rys. 36: Wpływ proporcji składników roztworu polimerowego na budowę cienkich warstw PANI(DPHP)/PS. Skład roztworów: 5,6 mg/ml PANI(DPHP), PS ($M_w = 125$ kDa), 1 ml chloroformu. Atmosfera spin-coatingu: suchy Ar. Mapy topograficzne, ich profile wzdłuż zaznaczonych odcinków oraz profile SIMS. Zawartość PS w roztworach: a) 10 mg/ml, b) 20 mg/ml, c) 40 mg/ml.

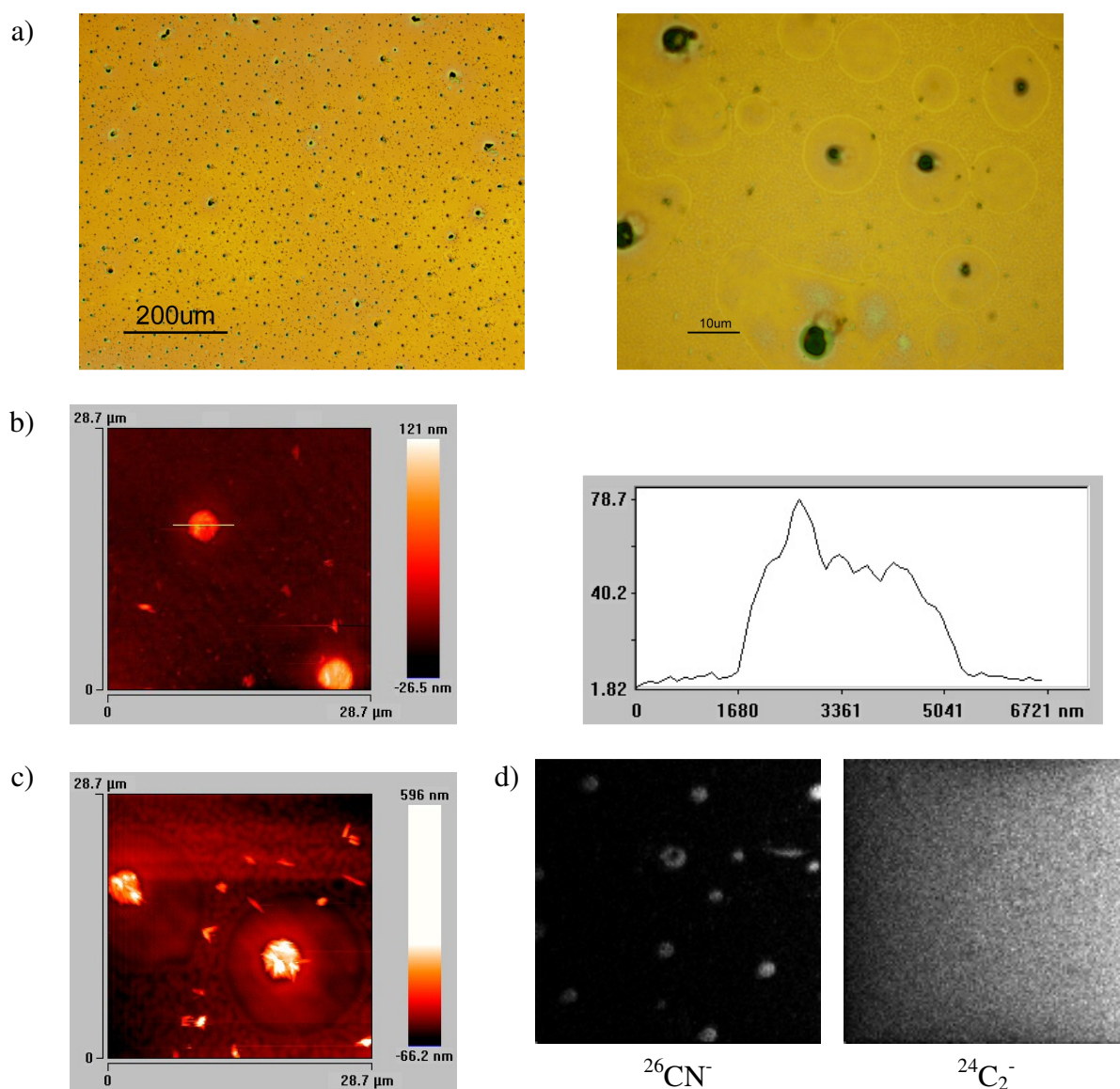
Masa cząsteczkowa polimeru konwencjonalnego nie wpływa na charakter procesu separacji faz w układzie PANI(DPHP)/PS. Rys. 37 przedstawia profile SIMS warstwy o składzie 5,6 mg PANI(DPHP)/20 mg PS, zawierającej polistyren długołańcuchowy ($M_w = 125$ kDa, Rys. 37a) oraz krótkołańcuchowy ($M_w = 1,5$ kDa, Rys. 37b). Zastosowanie polistyrenu o krótszych łańcuchach powoduje dwukrotne zmniejszenie grubości warstwy ze

191 nm ($M_w = 125$ kDa) do 99 nm, na skutek zmniejszenia lepkości roztworu wyjściowego. Jednakże stosunek stężeń PANI(DPHP) w warstwie wzbogaconej i zubożonej w ten polimer (liczony jako stosunek maksimum pików $^{26}\text{CN}^-$ przy podłożu do wartości średniej tego sygnału w obszarze zubożonym w PANI(DPHP)) prawie nie ulega zmianie i wynosi 15,2 oraz 13,2 odpowiednio dla polimeru długo- oraz krótkołańcuchowego.



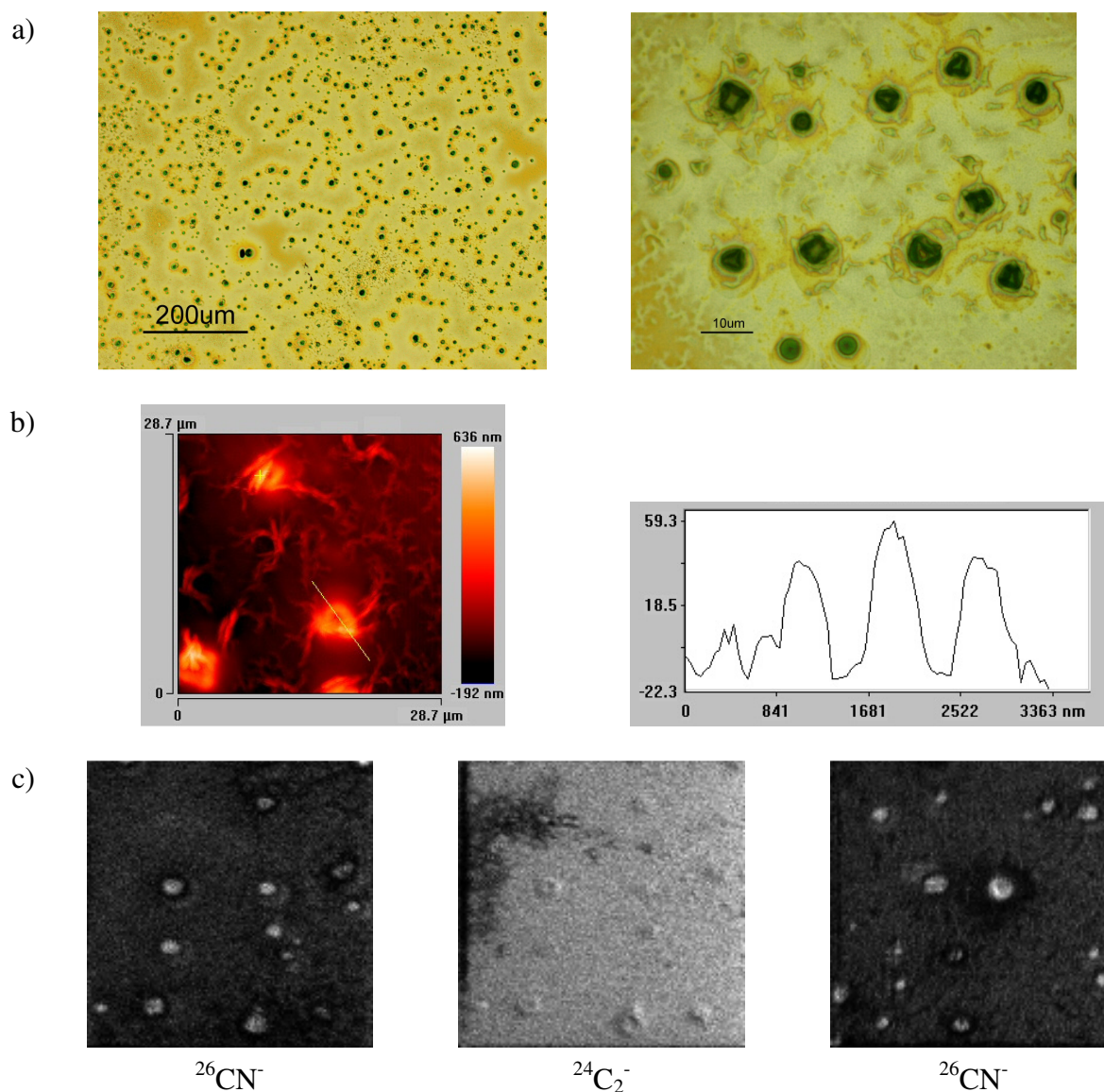
Rys. 37: Profile SIMS obrazujące wpływ masy cząsteczkowej polimeru konwencjonalnego na budowę cienkiej warstwy PANI(DPHP)/PS. Skład roztworów: 5,6 mg PANI(DPHP), 20 mg PS, 1 ml chloroformu. Atmosfera spin-coatingu: suchy Ar. Masa cząsteczkowa PS: a) 125 kDa, b) 1,5 kDa.

Obecność pary wodnej w komorze spin-coatera powoduje powstanie dendrytów na powierzchni próbki (co zostało opisane w punkcie B.3.5) lub bardziej regularnych aglomeratów (Rys. 38a). Średnica aglomeratów dochodzi do $3\ \mu\text{m}$, a ich wysokość do kilkudziesięciu nm. Są one zbudowane z polianiliny, czego dowodzą mapy SIMS, wykazujące wysokie stężenia PANI w obszarze aglomeratów (Rys. 38c). Ich rozmiary, znacznie przekraczające rozmiar filtru wykorzystywanego przed spin-coatingiem ($0,2\ \mu\text{m}$) świadczą, że powstały poprzez koalescencję makrocząsteczek PANI(DPHP) w roztworze.



Rys. 38: Warstwa PANI(DPHP)/PS. Skład roztworu: 5,6 mg PANI(DPHP), 10 mg PS ($M_w = 125$ kDa), 1 ml chloroformu. Atmosfera spin-coatingu: para wodna nasycona. a) mikrograficznie, b) mapa topograficzna AFM i jej profil, c) mapa topograficzna AFM (inne miejsce), d) mapy SIMS.

Kompozyty uzyskane w wilgotnej atmosferze z roztworu zawierającego krótkołańcuchowy polistyren również nie posiadają gładkiej powierzchni. Oprócz aglomeratów PANI(DPHP) widocznych na mikro fotografiach (Rys. 39a) powstają także niewielkie struktury dendrytyczne, dostrzegalne na mapach topograficznych AFM (Rys. 39b). Struktury te nie zawierają polianiliny – mapy SIMS na Rys. 39c pokazują wysoki sygnał $^{26}\text{CN}^-$ pochodzący od okrągłych domen, ale brak tego sygnału od struktury dendrytycznych. Można więc wnioskować, iż te struktury są aglomeratami polistyrenu, zgodnie z dyskusją przeprowadzoną w punktach B.3.5 i B.3.7.



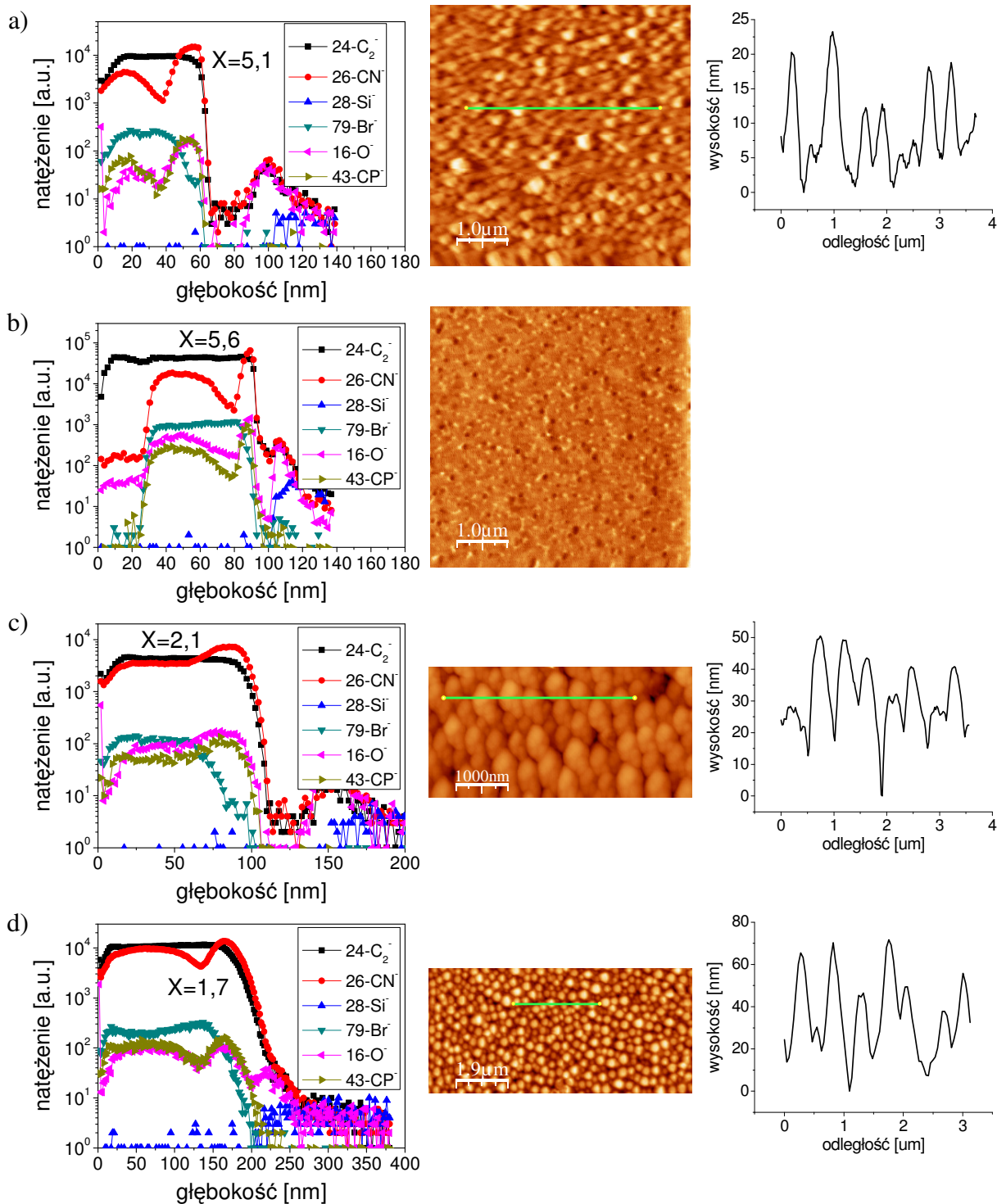
Rys. 39: Warstwa PANI(DPHP)/PS. Skład roztworu: 5,6 mg PANI(DPHP), 10 mg PS ($M_w = 1.5$ kDa), 1 ml chloroformu. Atmosfera spin-coatingu: para wodna nasycona. a) mikrofotografie, b) mapa topograficzna AFM i jej profil, c) mapy SIMS (trzecia mapa zmierzona w innym miejscu próbki niż dwie pierwsze).

B.5.2 Mieszanki PANI(DPHP)/PBrS

Zamiana polistyrenu na jego częściowo bromowany (10,6 % mol.) odpowiednik w mieszaninie nie zmienia znacząco oddziaływań między polimerami. Umożliwia natomiast obserwację pionowego rozkładu stężenia, oprócz polianiliny, również polimeru matrycy (Rys. 40). W przypadku czystego polistyrenu jest to niemożliwe – makrocząsteczka PS nie

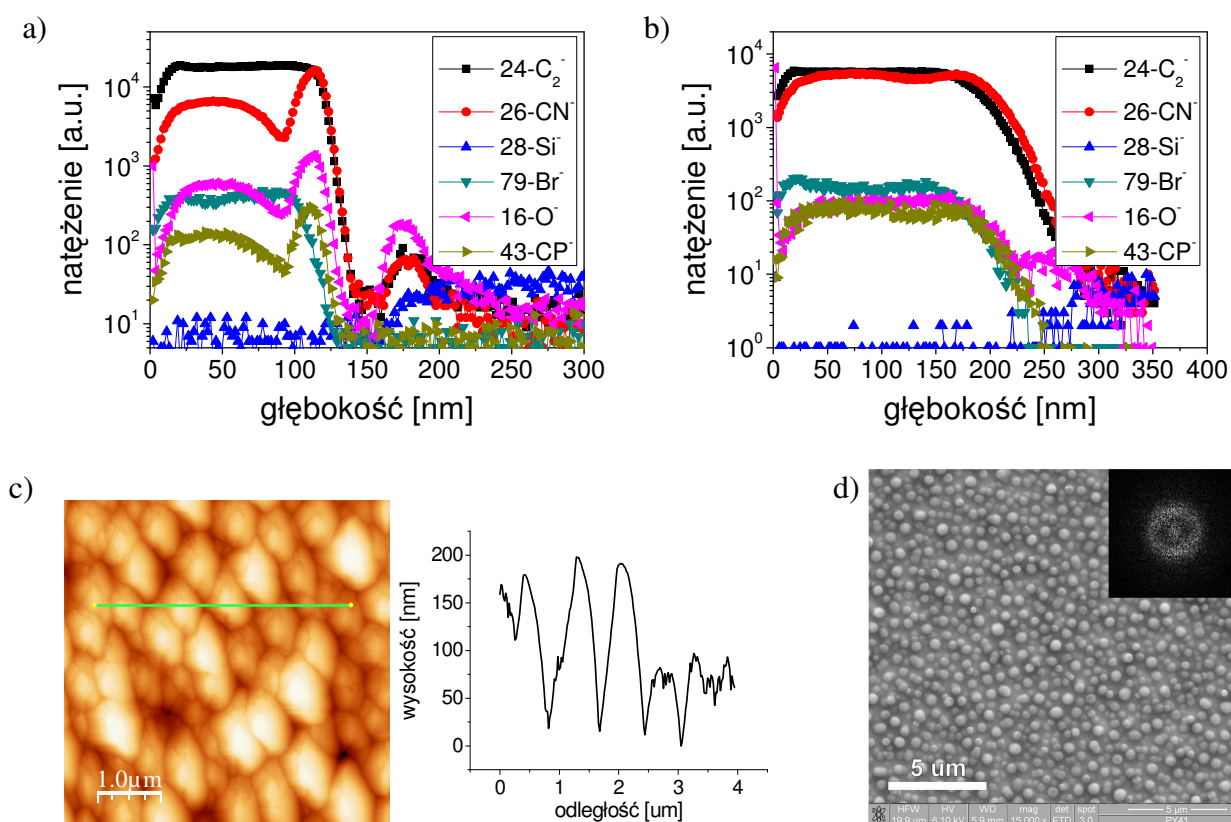
zawiera żadnych atomów, które mogłyby być selektywnymi „znacznikami” tego polimeru w metodzie SIMS. Zwiększeniu stężenia PANI(DPHP) w pobliżu podkładu (maksimum natężenia jonów $^{26}\text{CN}^-$, $^{43}\text{CP}^-$ oraz $^{16}\text{O}^-$ w profilach SIMS) towarzyszy obniżenie stężenia PBrS (minimum sygnału $^{79}\text{Br}^-$), warstwa wzbogacona w polianilinę jest jednocześnie zubożona w bromowany polistyren. Efekt ten nie jest związany z dotarciem jonów pierwotnych do podkładu, gdyż we wszystkich prezentowanych przykładach obniżenie sygnału $^{79}\text{Br}^-$ następuje w punkcie, w którym sygnał $^{24}\text{C}_2^-$, świadczący o obecności warstwy polimerowej w ogóle, ma jeszcze stabilną, wysoką wartość.

Pomiary topografii próbek metodą AFM pokazują ponadto, że wraz ze wzrostem zawartości polianiliny w roztworze użytym w spin-coatingu wzrasta chropowatość cienkich warstw. Pionowa separacja faz i powstawanie struktur lamelarnych jest najlepiej widoczne w warstwach gładkich. W tych próbkach stosunek maksimum stężenia PANI(DPHP) do średniego stężenia w obszarze zubożonym w ten polimer jest największy. Wygładzenie sygnału $^{26}\text{CN}^-$ w próbkach o dużej chropowatości jest efektem geometrycznym: aparatura SIMS mierzy uśrednione natężenie jonów wtórnych z dużego obszaru próbki ($50 \times 50 \mu\text{m}^2$). Jeśli różnice wysokości powierzchni są duże (chropowatość warstwy jest porównywalna z pionową zdolnością rozdzielczą aparatury, wynoszącą ok. 10 nm), to w pewnym momencie mierzony jest sygnał równocześnie z dna warstwy (o dużym stężeniu polianiliny) i jej wyższych obszarów (zawierających niewiele PANI). W efekcie występujące w rzeczywistości maksimum stężenia ulega wypłaszczeniu.



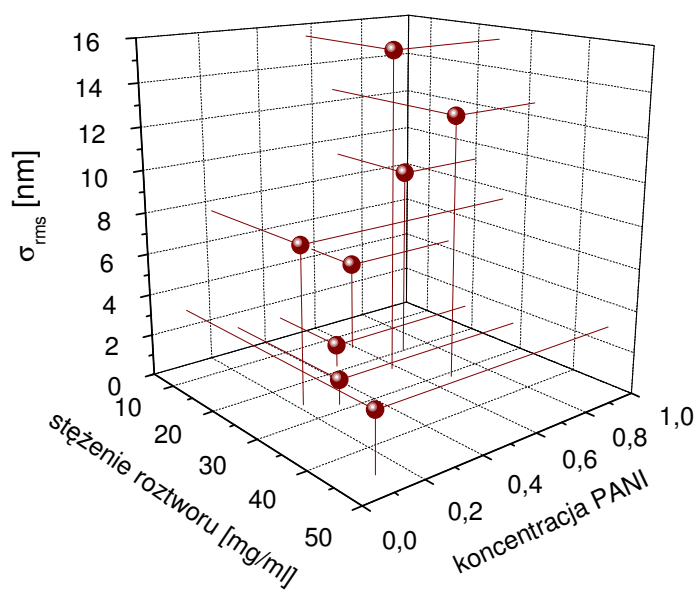
Rys. 40: Kompozyty PANI(DPHP)/PBrS, spin-coating w atmosferze suchej z roztworu chloroformu. Profile SIMS, mapy topograficzne AFM (a), c) i d) oraz mapa sił tarcia (LFM, b)) i profile wzdłuż zaznaczonych odcinków. Masa cząsteczkowa PBrS: $M_w = 185$ kDa, zawartość Br: 10,6% mol. a) $C_{\text{PANI(DPHP)}} = 8,5$ mg/ml, $C_{\text{PBrS}} = 6$ mg/ml, $\omega = 500$ rpm, b) $C_{\text{PANI(DPHP)}} = 8,5$ mg/ml, $C_{\text{PBrS}} = 10$ mg/ml, $\omega = 1000$ rpm, c) $C_{\text{PANI(DPHP)}} = 14$ mg/ml, $C_{\text{PBrS}} = 6$ mg/ml, $\omega = 500$ rpm, d) $C_{\text{PANI(DPHP)}} = 14$ mg/ml, $C_{\text{PBrS}} = 10$ mg/ml, $\omega = 500$ rpm. Na wykresach podano (X) stosunek maksimum natężenia $^{26}\text{CN}^-$ do wartości średniej w obszarze zubożonym w PANI(DPHP).

Podobny efekt został zaobserwowany w warstwach zawierających polianilinę o wyższej masie cząsteczkowej ($M_w = 300$ kDa). Struktura lamelarna jest dobrze widoczna w kompozycie uzyskanym z roztworu o niskim stężeniu, zawierającego niewiele polianiliny (10 mg/ml PBrS, 7,6 mg/ml PANI(DPHP)) – wysokiemu maksimum stężenia azotu odpowiada obniżenie stężenia bromu. Powierzchnia kompozytu o większej zawartości PANI (21 mg/ml roztworu, przy niezmienionym stężeniu PBrS) jest nierówna, obecne są okrągłe domeny widoczne na mikrofotografii ze skaningowego mikroskopu elektronowego (Rys. 41d). Średnia odległość między nimi (wyznaczona na podstawie 2-wymiarowej transformaty Fouriera) wynosi $0,77 \mu\text{m}$, a ich wysokość dochodzi do 150 nm. W tym przypadku profil $^{26}\text{CN}^-$ nie posiada maksimum obserwowanego w warstwie o mniejszej zawartości PANI, co jest wynikiem wspomnianego wyżej efektu geometrycznego, związanego z dużą chropowatością warstwy.



Rys. 41: Cienka warstwa kompozytu PANI(DPHP)/PBrS. Atmosfera spin-coatingu: suchy Ar. Skład roztworu: 10 mg PBrS, 1 ml chloroformu ($M_w = 185$ kDa, zawartość Br: 10,6% mol.), 7,6 mg PANI(DPHP) (a) lub 21 mg PANI(DPHP) (b-d). W obu przypadkach wykorzystano PANI $M_w = 300$ kDa. a-b) profile SIMS, c) mapa topograficzna AFM i jej profil, d) mirofotografia ze skaningowego mikroskopu elektronowego.

Chropowatość powierzchni cienkich warstw PANI(DPHP)/PBrS z roztworów o różnych stężeniach i różnych proporcjach polimerów została zmierzona metodą AFM. Wyniki pomiarów (Rys. 42) wskazują, że wysokiej chropowatości próbek sprzyja niskie stężenie roztworu wyjściowego, a więc mała grubość warstwy polimerowej, i wysoka zawartość polianiliny w roztworze.



Rys. 42: Wpływ stężenia roztworu i względnej w nim zawartości PANI(DPHP) na chropowatość powierzchni kompozytów PANI(DPHP)/PBrS.

B.6 Morfologia cienkich warstw zawierających PANI(CSA)

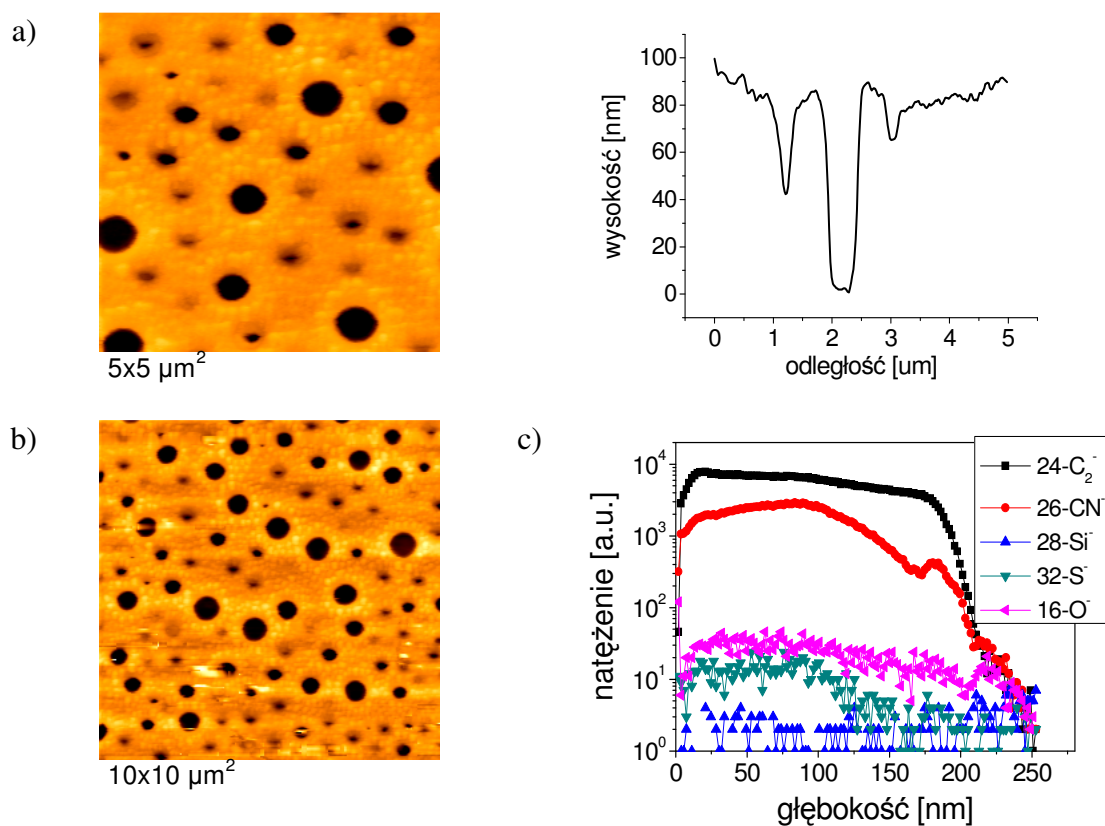
B.6.1 Kompozyty PANI(CSA)/PS otrzymywane z roztworów cykloheksanonu

Kwas kamforosulfonowy nie protonuje polianiliny w roztworze cykloheksanonu, o czym świadczą pomiary UV-Vis-NIR zaprezentowane w części B.2.1 niniejszej pracy. Należy się spodziewać, iż kompozyty zawierające tak przygotowany polimer będą się charakteryzować niską przewodnością elektryczną. Tym niemniej przeprowadzone zostały badania morfologiczne dla cienkich warstw układu PANI(CSA)/PS uzyskanych z roztworu tego rozpuszczalnika.

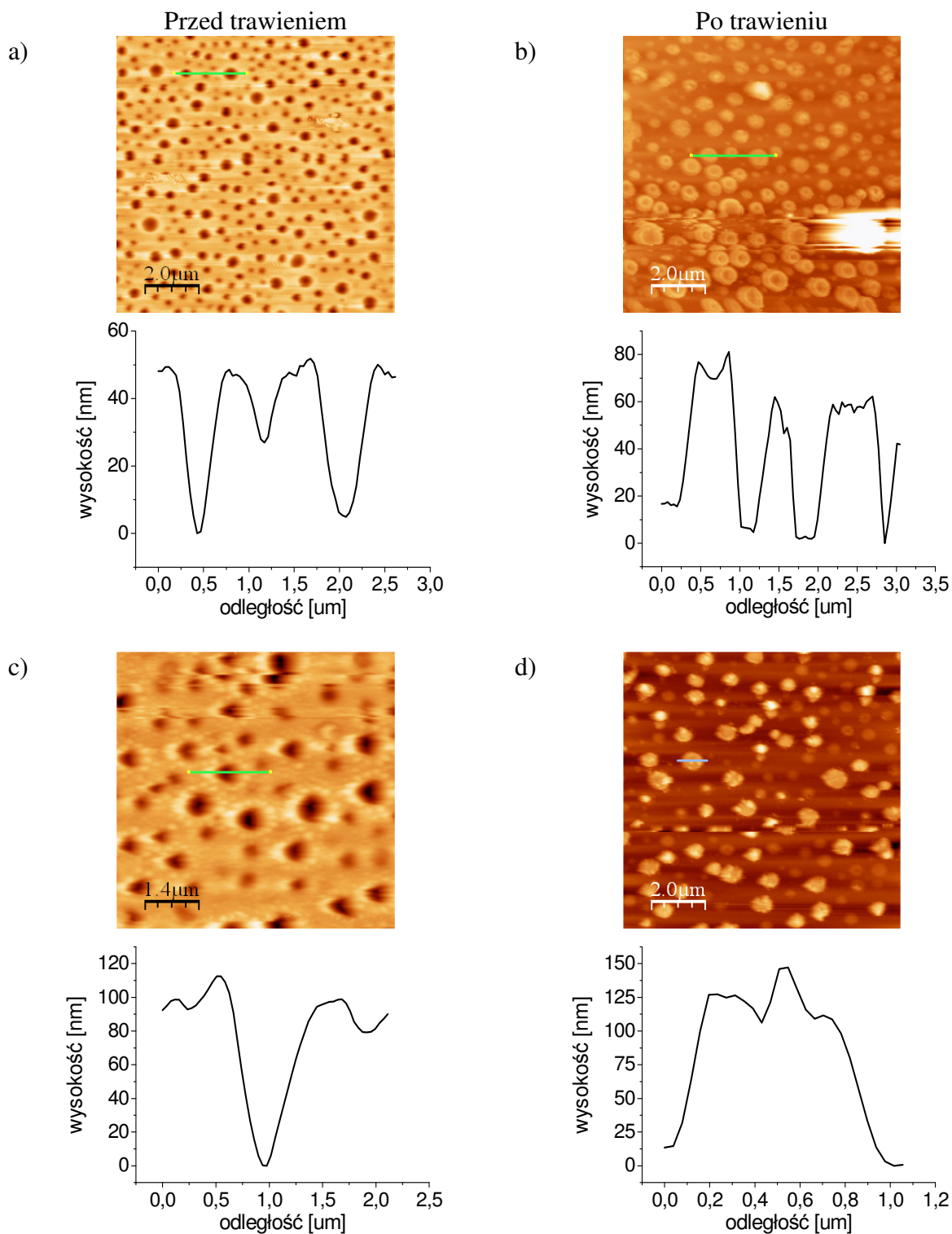
Charakterystyczną cechą morfologiczną są pory o średnicy dochodzącej do 0,6 μm i głębokości ok. 80 nm, widoczne na mapach topograficznych AFM (Rys. 43). Analiza próbki metodą SIMS (profil na Rys. 43c) nie wykazała zróżnicowania głębokościowego rozkładu stężenia polianiliny.

Atmosfera, w której zachodzi spin-coating nie ma w tym przypadku wpływu na końcową morfologię cienkiej warstwy. Zarówno w przypadku suchej (pomiar AFM, Rys. 44a), jak i wilgotnej atmosfery (Rys. 44c) powstaje struktura porowata o podobnej średnicy i głębokości porów. Pomiar AFM po selektywnym trawieniu chemicznym polimeru konwencjonalnego dowodzi, że pory nie przenikają całej grubości próbki, sięgając aż do podkładu. Na ich dnie znajdują się okrągłe domeny polianiliny o wysokości od 60 nm (atmosfera sucha) do ok. 100 nm (atmosfera wilgotna), które nie zostały rozpuszczone w trakcie trawienia chemicznego. Obraz ten jest zgodny z profilem SIMS z Rys. 43c – obniżenie sygnału $^{26}\text{CN}^-$ następuje tam wcześniej niż obniżenie sygnału $^{24}\text{C}_2^-$. Jest to spowodowane faktem, iż wiązka pierwotna równocześnie rozpyla stosunkowo cienką warstwę polianiliny na dnie porów oraz grubszą warstwę pozostałej części próbki, zawierającą niewielkie ilości PANI. W momencie, kiedy domeny PANI zostają już rozpylone, sygnał $^{26}\text{CN}^-$ zaczyna znacząco spadać na skutek braku azotu w pozostałej części próbki. Sygnał $^{24}\text{C}_2^-$ pozostaje w tym czasie na stosunkowo wysokim poziomie, obniża się tylko nieznacznie na skutek

zmniejszenia powierzchni, na której jeszcze jest polimer (w obszarze porów wiązka pierwotna rozpyła już w tym czasie złoty podkład).



Rys. 43: Kompozyt PANI(CSA)/PS uzyskany z roztworu cykloheksanonu. a) mapa topograficzna AFM i jej przekrój, b) mapa topograficzna AFM, c) profile SIMS.



Rys. 44: Mapy topograficzne AFM powierzchni kompozytów PANI(CSA)/PS uzyskanych z roztworu cykloheksanonu w atmosferze suchej (a-b) i pary wodnej nasyconej (c-d). Pomiary dla próbek świeżych (a, c) i po selektywnym trawieniu chemicznym PS (b, d).

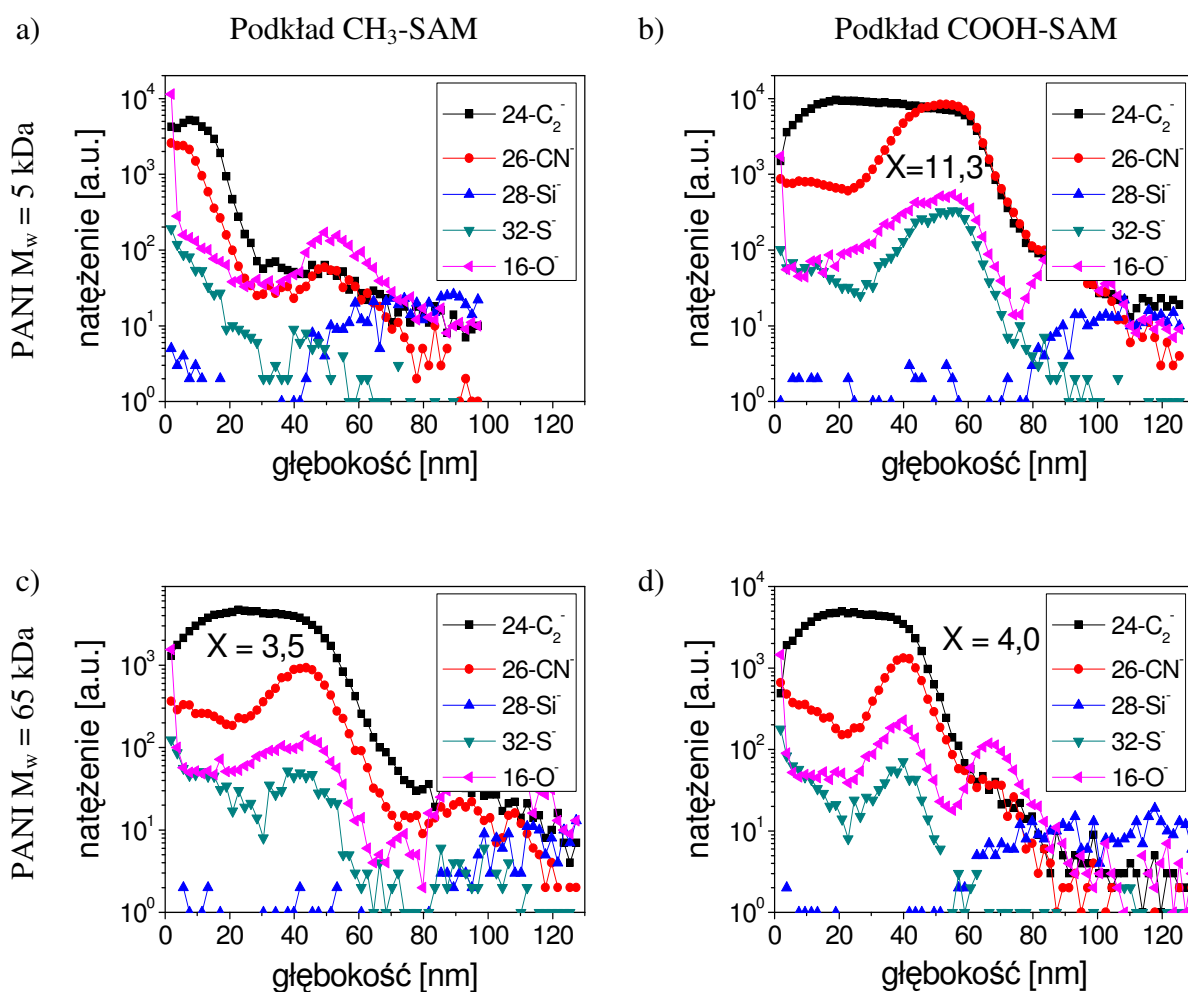
B.6.2 Wpływ energii powierzchniowej podkładu na separację faz

W mieszaninach PANI(CSA)/PS otrzymywanych przez spin-coating na monokryształ krzemu pokryty złotem w atmosferze suchej dostrzegalna jest tendencja do powstawania warstwy bogatej w polianilinę w pobliżu podkładu. Efekt ten jest spowodowany specyficznym oddziaływaniem polianiliny z metalem i został opisany w pracy [1]. Modyfikacja podłoża poprzez nałożenie jednorodnej warstwy samoorganizującej powinna mieć więc wpływ na charakter procesu separacji faz w tym układzie.

Przeprowadzone zostały pomiary SIMS warstw mieszanin PANI(CSA)/PS z roztworów chloroformu na podłożu hydrofobowym (jednorodnie pokrytym warstwą $\text{CH}_3\text{-SAM}$) oraz hydrofilowym (warstwa COOH-SAM). Wykorzystano polianilinę o różnej masie cząsteczkowej. W przypadku podłoża hydrofobowego i polianiliny o niskiej masie cząsteczkowej ($M_w = 5 \text{ kDa}$) roztwór nie zwilża podkładu, powstaje bardzo cienka (ok. 20 nm) warstwa polimerowa (Rys. 45a). Głębokościowa zdolność rozdzielcza aparatury SIMS nie pozwala stwierdzić czy występuje tutaj wzbogacenie w PANI w pobliżu podłoża. Zamiana podkładu na hydrofilowy (Rys. 45b) poprawia jego zwilżalność, uzyskana warstwa ma grubość ok. 63 nm, przy czym występuje bardzo silna separacja PANI(CSA) w kierunku podłoża. Względne wzbogacenie w PANI w pobliżu dolnej granicy warstwy (liczone, analogicznie jak w punkcie B.5.2, jako stosunek maksymalnego natężenia jonów $^{26}\text{CN}^-$ do ich średniego natężenia w obszarze zubożonym w PANI) jest bardzo wysokie i wynosi 11,3.

Roztwór zawierający polianilinę o dużej masie cząsteczkowej ($M_w = 65 \text{ kDa}$) tworzy warstwę o grubości ok. 50 nm, niezależnej od rodzaju podkładu (Rys. 45c, d). Również wzbogacenie w PANI w pobliżu podłoża prawie nie zależy tutaj od rodzaju podkładu. Wynosi ono 3,5 oraz 4,0 odpowiednio dla podkładu hydrofobowego i hydrofilowego, jest więc znacznie niższe niż dla polianiliny krótkołańcuchowej. Wyniki pomiarów można zinterpretować następująco: wzbogacenie w PANI w pobliżu podłoża zależy od rodzaju oddziaływania między podłożem a roztworem i może być modyfikowane przez dobór odpowiedniej warstwy samoorganizującej. Drugim czynnikiem decydującym o wzbogaceniu jest zasięg dyfuzji makromolekuł PANI(CSA) w roztworze w trakcie tworzenia warstwy. Niska masa cząsteczkowa oznacza wysoką wartość współczynnika dyfuzji i sprawia, że proces pionowej separacji faz może zajść dalej (do momentu unieruchomienia warstwy na skutek odparowania rozpuszczalnika) niż w roztworze zawierającym ciężką polianilinę. Próby wymuszania określonego rodzaju separacji faz mają więc większe szanse powodzenia w roztworach zawierających polianilinę o krótkich łańcuchach i wysokim współczynnikiem

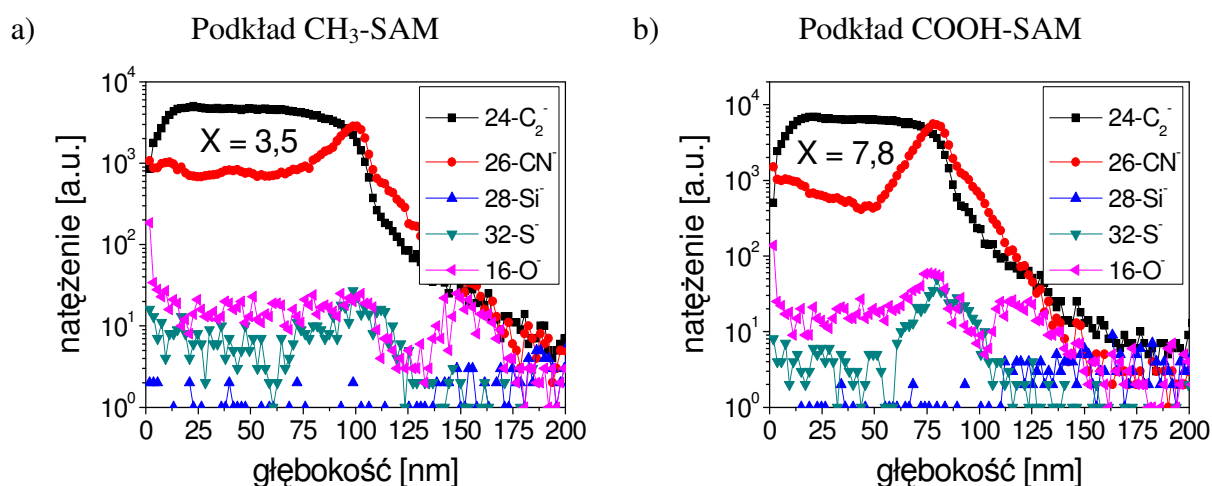
dyfuzji. Jest to powód wykorzystania takich właśnie roztworów w próbach replikacji wzorów podłoża opisanych w punkcie B.8.



Rys. 45: Profile SIMS warstw PANI(CSA)/PS z roztworu chloroformu rozlewane na podkład modyfikowany a, c) hydrofobową warstwą samoorganizującą (CH₃-SAM) oraz b, d) hydrofilową warstwą samoorganizującą (COOH-SAM). Masa cząsteczkowa PANI: a, b) M_w = 5 kDa oraz c, d) M_w = 65 kDa.

Kolejnym czynnikiem, mogącym mieć wpływ na segregację PANI w kierunku podłoża jest szybkość tworzenia warstwy. Czas tworzenia warstwy zależy od szybkości odparowania z niej rozpuszczalnika, która może być regulowana ciśnieniem parcjalnym jego par w komorze spin-coatera. Aby spowolnić proces odparowania, przez szklaną płuczkę z ceramicznym spiekim wypełnioną chloroformem przepuszczony został strumień suchego azotu, a następnie wpuszczony do komory spin-coatera. W takich warunkach wytworzono warstwy na podkładzie hydrofobowym i hydrofilowym, zachowując pozostałe parametry

spin-coatingu (prędkość obrotowa, skład roztworów) identyczne jak w przypadku pomiarów opisanych powyżej (wykorzystano polianilinę o $M_w = 5$ kDa). Wydłużenie procesu schnięcia mieszaniny pozwoliło uzyskać warstwy znacznie grubsze (100 nm i 85 nm odpowiednio dla podkładu hydrofobowego i hydrofilowego). Wzbogacenie w polianilinę w pobliżu podłoża hydrofilowego (7,8) było ponad dwukrotnie wyższe niż ponad podkładem hydrofobowym (3,5). Oddziaływanie specyficzne jest więc w tym pierwszym przypadku znacznie silniejsze, czego nie można było zaobserwować, gdy proces schnięcia był zbyt krótki.



Rys. 46: Profile SIMS kompozytów PANI(CSA)/PS (PANI $M_w = 5$ kDa) z roztworu chloroformu rozlewanych w atmosferze podwyższonego ciśnienia parcyjnego chloroformu na podkład modyfikowany a) hydrofobową (CH_3 -SAM) i b) hydrofilową (COOH -SAM) warstwą samoorganizującą.

B.6.3 Kompozyty PANI(CSA)/PMMA otrzymywane z roztworów chloroformu

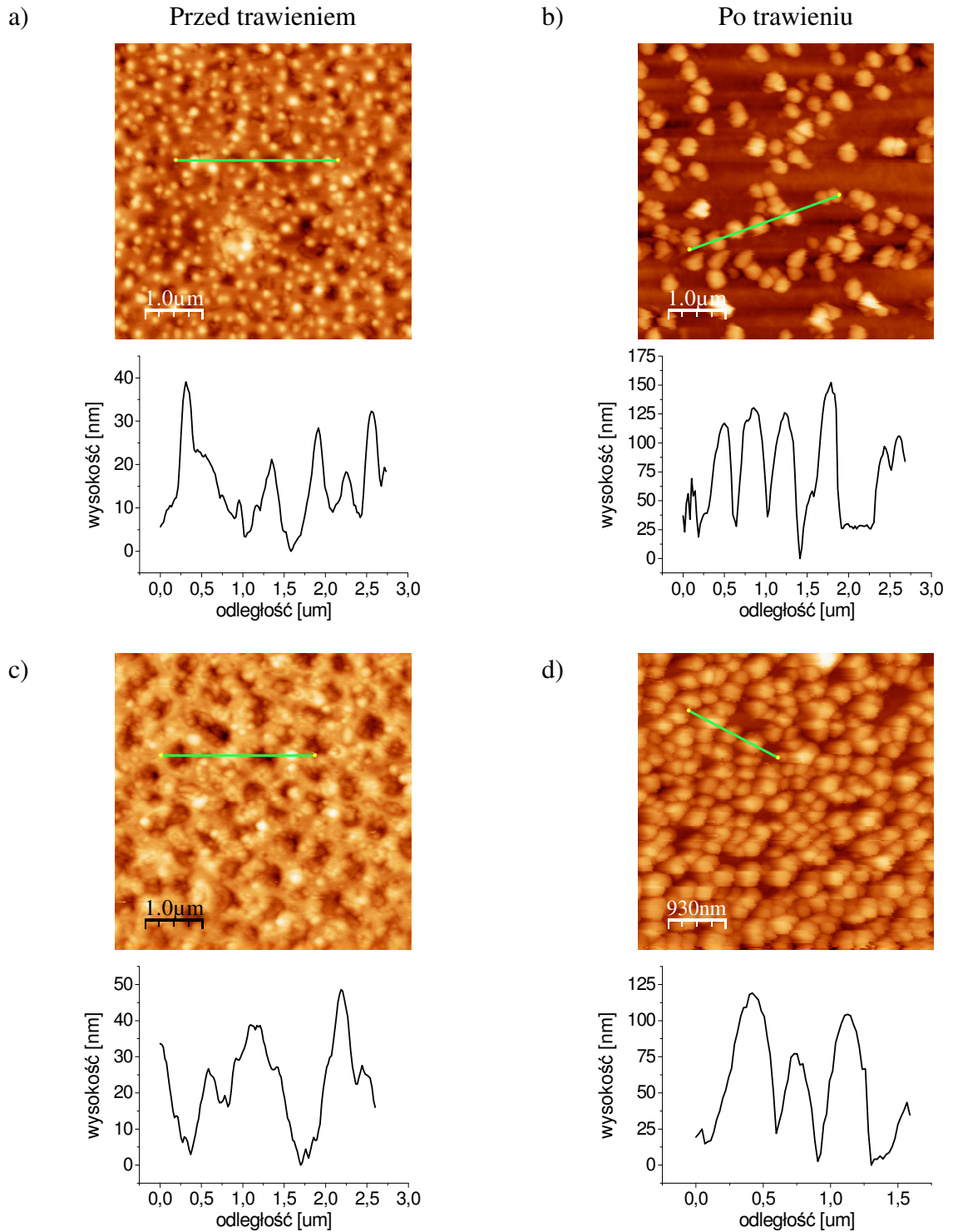
Cienkie warstwy mieszanin PANI(CSA) oraz poli(metakrylanu metylu) uzyskano poprzez spin-coating roztworu PANI(CSA) (5,6 mg/ml) i PMMA ($M_w = 14,4$ kDa, 5 mg/ml) rozpuszczonych w chloroformie na monokrystaliczną płytkę krzemową pokrytą złotem.

Warstwa wytworzona w atmosferze suchej (Rys. 47a, b) charakteryzuje się strukturą ziarnistą, chropowatość powierzchni jest niewielka i wynosi $\sigma_{\text{rms}} = 6,7$ nm. Ziarna ułożone są izotropowo (brak uporządkowania dalekiego zasięgu), stosunkowo gęsto, średnia odległość między nimi (wyznaczona na podstawie dwuwymiarowej transformaty Fouriera) wynosi 0,66 μm , a ich wysokość ok. 20 nm. Po selektywnym trawieniu chemicznym PMMA na

podkładzie pozostają ziarna o rzadszym ułożeniu, nieco większej średnicy i wysokości ok. 100 nm, co skutkuje wyższą chropowatością powierzchni $\sigma_{\text{rms}} = 31,6$ nm.

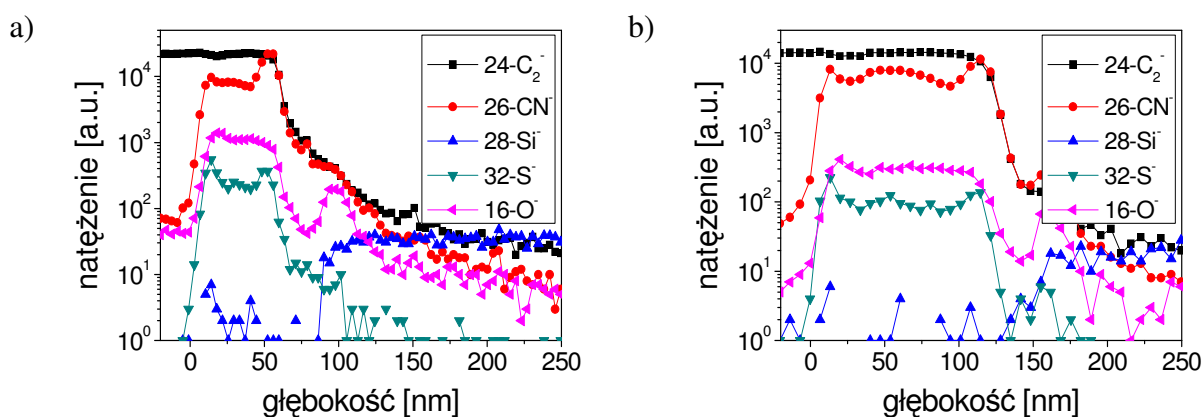
Morfologia uzyskana w atmosferze pary wodnej nasyconej (Rys. 47c, d) jest nieco inna: oprócz aglomeratów na powierzchni próbki widoczne są również pory, będące prawdopodobnie pozostałościami kropeł wody, które kondensowały na powierzchni roztworu w trakcie spin-coatingu. Chropowatość powierzchni jest porównywalna z warstwą z atmosfery suchej ($\sigma_{\text{rms}} = 7,7$ nm). Trawienie chemiczne PMMA ujawnia ziarnistą strukturę, o wysokości ziaren ok. 100 nm, przy czym ułożenie ziaren jest gęstsze niż w przypadku próbki wytworzonej w suchej atmosferze; chropowatość powierzchni po trawieniu wzrasta do $\sigma_{\text{rms}} = 27,7$ nm.

Na podstawie powyższych wyników można wnioskować, iż obserwowane ziarna są aglomeratami polianiliny, otoczonymi fazą polimeru konwencjonalnego. W przypadku próbki wytworzonej w suchej atmosferze tylko część aglomeratów PANI(CSA) jest związana z podłożem. Reszta powstaje w objętości roztworu – są one otoczone fazą PMMA i w trakcie trawienia chemicznego są zmywane z powierzchni próbki razem z polimerem konwencjonalnym. W warstwie otrzymanej w atmosferze pary wodnej dużo większa część aglomeratów PANI(CSA) ma kontakt z podłożem, dlatego też po trawieniu chemicznym obserwowana jest większa ich ilość.



Rys. 47: Mapy topograficzne AFM cienkich warstw wytworzonych z roztworu PANI(CSA)/PMMA w chloroformie w atmosferze suchej (a-b) i pary wodnej nasyconej (c-d). Pomiarów próbek świeżych (a, c) i po trawieniu chemicznym (b, d).

Profile SIMS (Rys. 48a) wykazują wzbogacenie w polianilinę dolnej części warstwy, sąsiadującej z podkładem (względne wzbogacenie 2,8), podobnie jak w przypadku mieszanin PANI(CSA)/PS. W grubszych warstwach, uzyskanych z roztworu o większej zawartości PMMA, oprócz segregacji polimeru sprzężonego do powierzchni złota, występuje również segregacja w kierunku powierzchni swobodnej. Widoczne są również dwa obszary, z których polianilina dyfundowała w kierunku powierzchni Au i powierzchni swobodnej: są to obniżenia sygnału $^{26}\text{CN}^-$ sąsiadujące z regionami wysokiego stężenia PANI.



Rys. 48: Profile SIMS warstw PANI(CSA)/PMMA uzyskanych przez spin-coating z roztworu chloroformu w suchej atmosferze. Skład roztworów: 5,6 mg/ml PANI(CSA), a) 5 mg/ml PMMA ($M_w = 14,4$ kDa), b) 10 mg/ml PMMA ($M_w = 14,4$ kDa).

B.7 Morfologia cienkich warstw zawierających pochodną polianiliny (POMA) oraz małowcząsteczkowy odpowiednik PANI (DPI)

B.7.1 Kompozyty poli-o-metoksyaniliny domieszkowanej kwasem kamforosulfonowym

Poli(o-metoksyanilina) protonowana kwasem kamforosulfonowym w roztworze chloroformu została zmieszana z polistyrenem i wykorzystana do wytworzenia cienkich warstw metodą spin-coatingu. Stężenie POMA(CSA) we wszystkich roztworach było stałe i wynosiło ok. 6 mg/ml, natomiast stężenie polistyrenu wynosiło 5 mg/ml lub 10 mg/ml. Zastosowano polistyren o dwóch masach cząsteczkowych: $M_w = 1,5$ kDa oraz $M_w = 125$ kDa. Spin-coating był prowadzony w suchej atmosferze.

Podłoże dla części warstw stanowił monokrystaliczny krzem przykryty warstwą złota, ponadto oddziaływanie roztworu polimerowego z podłożem modyfikowane było poprzez nałożenie jednorodnej warstwy samoorganizującej (self-assembled monolayer, SAM). W tym celu przyrządzany był roztwór 1-heksadekanotolu ($\text{CH}_3\text{-SAM}$) lub kwasu 16-merkaptioheksadekanowego (COOH-SAM) w etanolu.

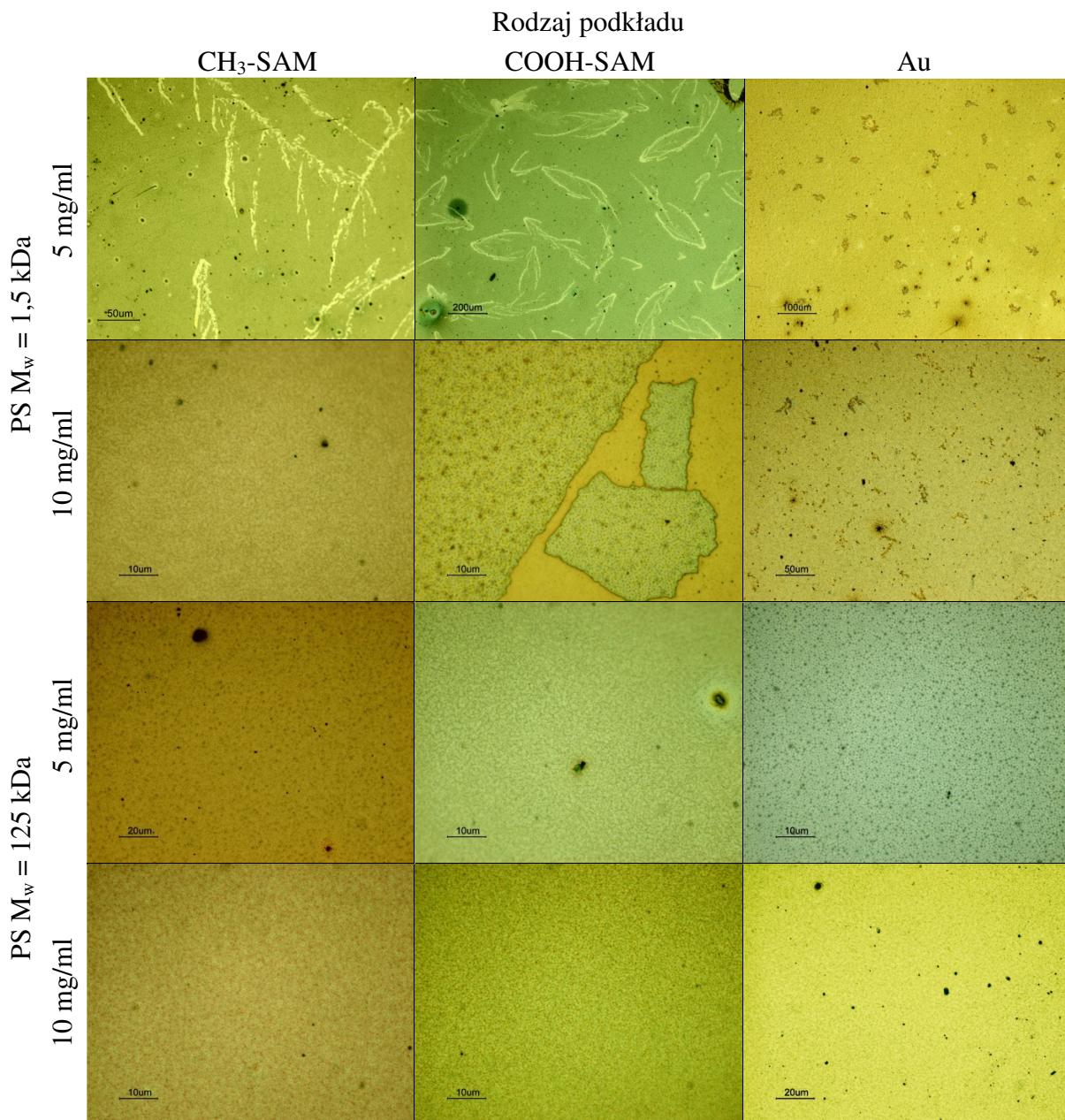
Wyniki pomiarów SIMS przedstawione są na Rys. 49, a mikrofotografie w świetle odbitym na Rys. 50.

Profile SIMS ujawniają wzbogacenie w POMA(CSA) w pobliżu podkładu, podobne do obserwowanego w mieszaninach PANI(CSA)/PMMA i PANI(CSA)/PS. Wzbogacenie występuje głównie w warstwach o małej zawartości polistyrenu (5 mg/ml) i nie zależy od rodzaju podłoża. Powodem może być mała lepkość roztworów polimerowych w porównaniu z zawierającymi większą ilość polistyrenu: mobilność makrocząsteczek POMA(CSA) jest w nich duża, proces segregacji zachodzi tutaj szybciej i możliwe jest utworzenie warstwy bogatej w POMA(CSA) zanim rozpuszczalnik całkowicie odparuje. Wyjątek stanowi warstwa zawierająca krótkołańcuchowy PS na podkładzie Au, w przypadku której wzbogacenie nie występuje. W przypadku mieszanin zawierających dużą ilość polistyrenu długołańcuchowego

segregacja do podłoża jest znacznie słabsza (również niezależnie od rodzaju podłoża), ale występuje dodatkowo segregacja w kierunku powierzchni swobodnej. W pozostałych przypadkach profil natężenia jonów $^{26}\text{CN}^-$ jest płaski, co oznacza, iż segregacja polimeru skoniugowanego nie występuje. Możliwe jest również, że profil stężenia POMA(CSA) jest zaburzony chropowatością powierzchni.

Na mikrofotografiach powierzchni niektórych próbek zaobserwowano struktury dendrytyczne. Szczegółowy opis ich morfologii przedstawiony jest w punkcie B.3.5. Tutaj należy zwrócić uwagę, że dendryty powstają w warstwach zawierających PS o niskiej masie cząsteczkowej ($M_w = 1,5 \text{ kDa}$), zwłaszcza gdy zawartość tego polimeru jest niska. Gdy zawartość PS w roztworze jest wysoka (10 mg/ml) dendryty nie powstają lub są słabo rozwinięte (jak w przypadku warstwy na podłożu Au). Struktury dendrytyczne powstają prawdopodobnie na skutek aglomeracji polistyrenu, która zachodzi łatwiej w roztworach o niskiej lepkości (a więc o niskiej masie cząsteczkowej składników i niskim ich stężeniu). Większy rozmiar dendrytów na podłożach modyfikowanych niż na czystym Au (przy stężeniu PS 5 mg/ml) można tłumaczyć łatwiejszym poślizgiem roztworu polimerowego na tych podkładach, ułatwiającym transport polistyrenu.

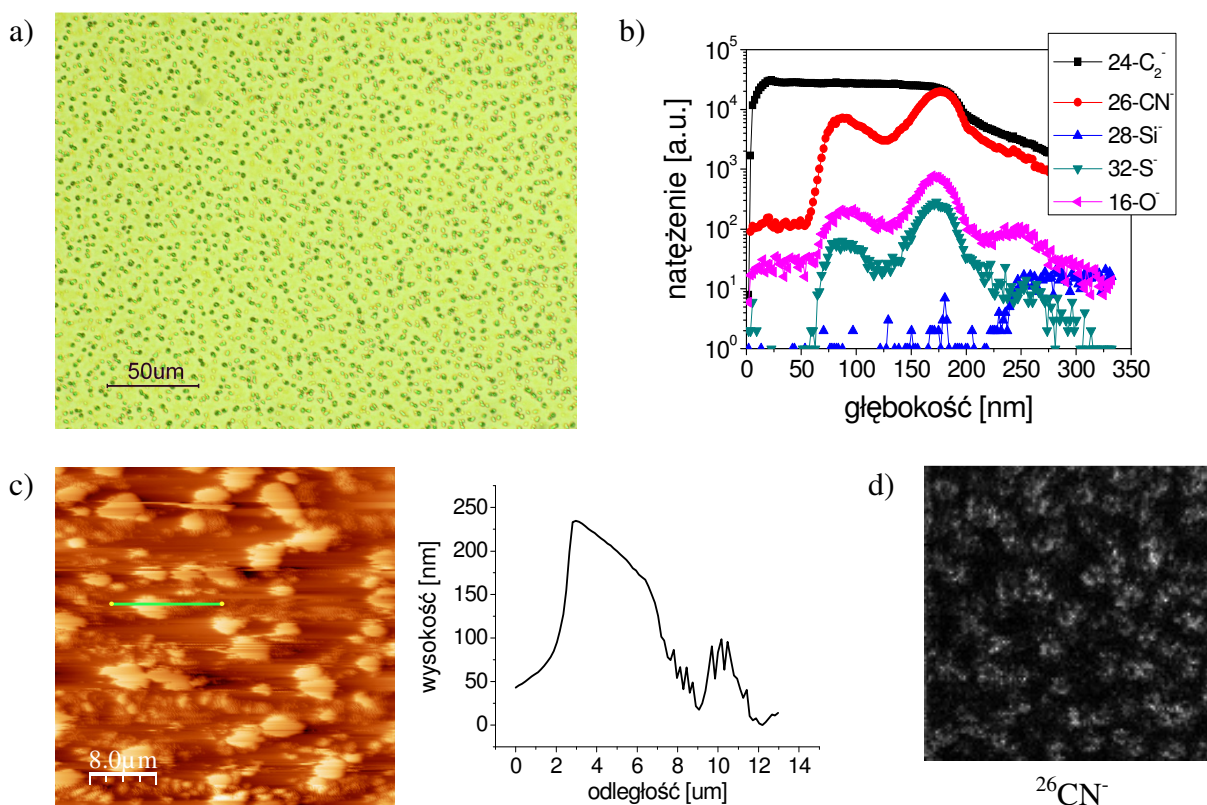
W mieszaninach POMA(CSA)/PS kształt profilu sygnału $^{32}\text{S}^-$ (świadczącego o obecności czynnika protonującego, CSA) podąża za kształtem profilu $^{26}\text{CN}^-$, niezależnie od składu roztworu i rodzaju podłoża. Świadczy to, iż w trakcie spin-coatingu nie występuje deprotonacja poli(o-metoksyaniliny). Można również zaobserwować, że grubość warstw o dużej zawartości polistyrenu jest większa od warstw wytworzonych na takim samym podłożu, lecz zawierających mniejszą ilość PS. Jest to w zgodzie z teorią spin-coatingu przedstawioną w punkcie A.3 niniejszej pracy – końcowa grubość warstwy polimerowej zależy zawsze od stężenia roztworu wyjściowego.



Rys. 50: Mikrofotografie w świetle odbitym cienkich warstw kompozytu POMA(CSA)/PS z Rys. 49. Podano rodzaj podkładu, masę cząsteczkową polimeru matrycy i jego stężenie w roztworze wyjściowym. Stężenie POMA(CSA) wynosiło 6 mg/ml.

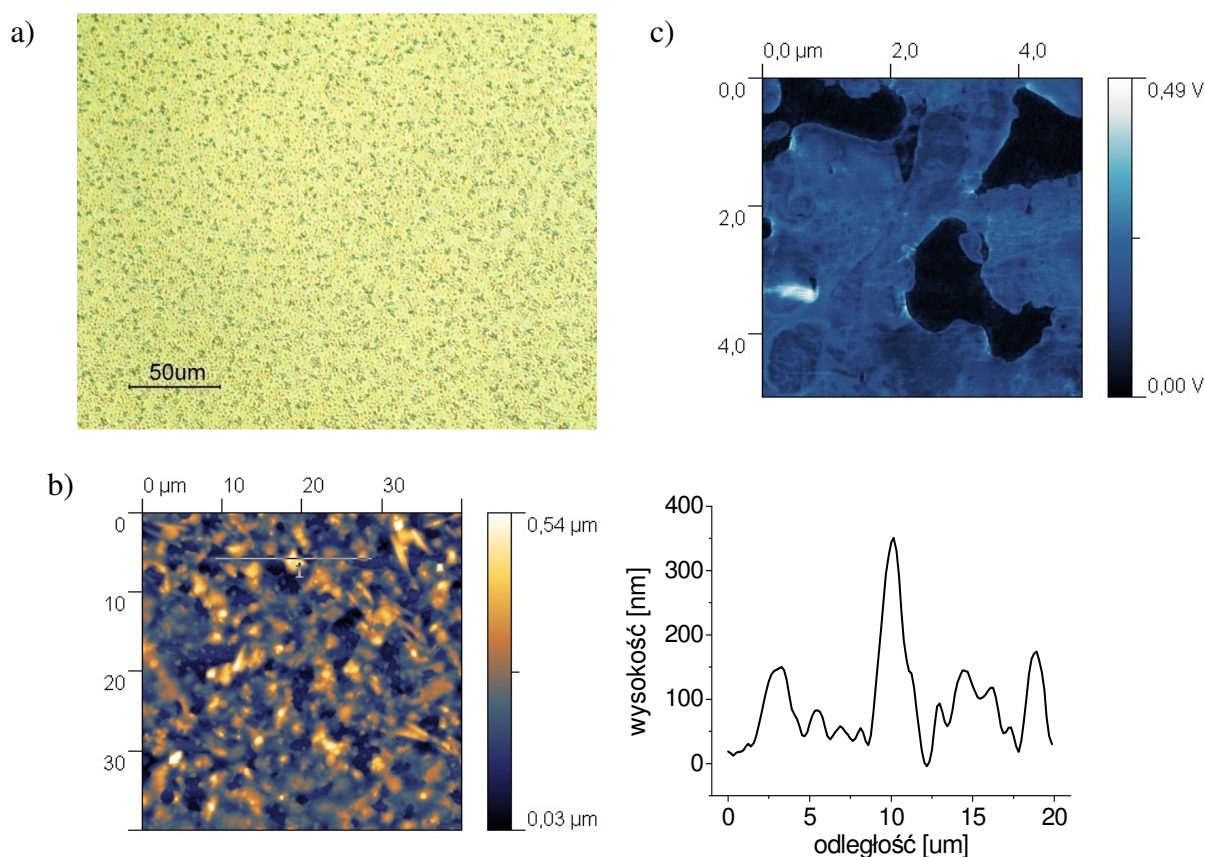
B.7.2 Kompozyty N,N'-difenyl-p-fenylenodiiminy (DPI)

Protonowanie N,N'-difenyl-p-fenylenodiiminy kwasem kamforosulfonowym zasadniczo zmienia charakter morfologii powierzchni cienkich warstw. W punkcie B.3.6 zostały opisane struktury fraktalne, powstające w cienkowarstwowych mieszaninach DPI/PS. Domieszkowanie DPI powoduje wytworzenie na powierzchni próbki dużych domen, o średnicy dochodzącej do 5 μm i wysokości przekraczającej 200 nm (mapa topograficzna AFM, Rys. 51c). Domeny nie tworzą jednak struktur dendrytycznych, są równomiernie rozłożone na powierzchni próbki. Mapa SIMS rozkładu azotu na powierzchni próbki (Rys. 51b) dowodzi, że domeny zbudowane są z DPI(CSA); podobna sytuacja występuje w mieszaninach DPI/PS – tam dendryty zbudowane są z DPI. Domeny otoczone są ciągłą fazą polistyrenu. Profile SIMS nie wykazują pionowej separacji domieszki w stosunku do iminy, ponadto są one rozmyte, co jest skutkiem znacznej chropowatości powierzchni polimerowej i dużej wysokości domen.



Rys. 51: Cienka warstwa z roztworu N,N'-difenyl-p-fenylenodiiminy protonowanej kwasem kamforosulfonowym DPI(CSA) i polistyrenu ($M_w = 1,5$ kDa) w chloroformie, spin-coating w atmosferze suchej na płytce Si przykrytą Au. a) mikrofotografia w świetle odbitym, b) profile SIMS, c) mapa topograficzna AFM, d) mapa SIMS rozkładu azotu na powierzchni próbki.

Również w przypadku mieszanin DPI(CSA)/PS na morfologię cienkiej warstwy ma wpływ rodzaj podłoża. Roztwór rozlany na podłoże hydrofobowe ($\text{CH}_3\text{-SAM}$) także tworzy domeny o jednorodnym ułożeniu na powierzchni próbki. Kształt i rozmiary domen są tym razem bardziej zróżnicowane. Ponadto roztwór polimerowy lokalnie nie zwilża podkładu. Świadczy o tym pomiar LFM (Rys. 52c) – mapa siły tarcia występującej między krzemowym próbnikiem a próbką ujawnia obszary o zróżnicowanym tarciu, odpowiadające nierównej powierzchni mieszaniny DPI(CSA)/PS. Pomiędzy nimi występują obszary płaskie, o stałej, niewielkiej sile tarcia – są to gładkie regiony złota przykrytego monowarstwą $\text{CH}_3\text{-SAM}$, te fragmenty podłoża, z których roztwór polimerowy cofnął się w trakcie spin-coatingu na skutek sił napięcia powierzchniowego.



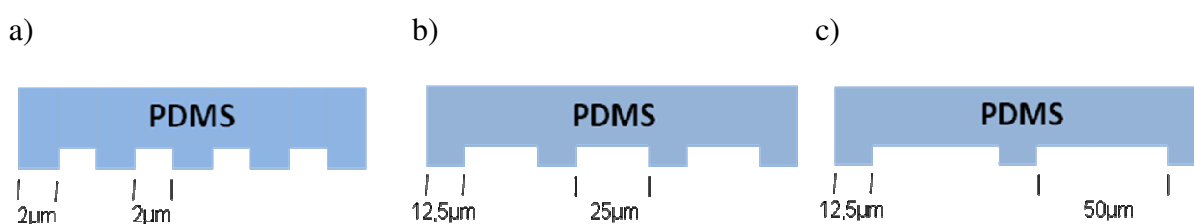
Rys. 52: Cienka warstwa z roztworu z Rys. 51, spin-coating w atmosferze suchej na płytce Si przykrytą Au i hydrofobową warstwą samoorganizującą. a) mikrofotografia w świetle odbitym, b) mapa topograficzna AFM i jej przekrój, c) mapa siły tarcia (LFM) na mniejszym obszarze powierzchni próbki.

B.8 Morfologia cienkich warstw kompozytowych na niejednorodnie modyfikowanym podłożu

B.8.1 Przygotowanie próbek

Podłoże cienkich warstw (krzem z warstwą złota) było modyfikowane przez nałożenie hydrofilowej lub hydrofobowej warstwy samoorganizującej (COOH-SAM lub CH₃-SAM). Wykorzystano w tym celu związki tiolowe (odpowiednio kwas 16-merkaptohexadekanowy oraz 1-heksadekanotiol) opisane w części A.4 .

Wzór z warstwy samoorganizującej uzyskiwany był metodą druku mikrokontaktowego (micro-contact printing, μ CP) z wykorzystaniem pieczętka z polidimetylosiloksanu (PDMS). Symetryczny (lub asymetryczny) wzór na pieczętce składał się z pasków o szerokości 2 μ m (lub 12,5 μ m) oddzielonych 2 μ m (lub 25 μ m, lub 50 μ m) odstępem (Rys. 53). Pieczętka pokrywana była równomiernie roztworem SAM i pozostawiana do momentu odparowania etanolu, a następnie przykładana do podkładu i przyciskana niewielką siłą. Po ok. 30 sekundach pieczętka była ostrożnie odrywana od podkładu, a następnie złoto było obficie spłukiwane etanolem w celu usunięcia nadmiaru SAMu.



Rys. 53: Pieczętka PDMS wykorzystywane w niniejszej pracy. Przekrój i wymiary pieczętek a) symetrycznej, b-c) asymetrycznych.

Nakładanie warstwy samoorganizującej musiało następować niedługo po wyjęciu podkładów z próżniowej komory naporowarki. Jeśli złoto pozostaje przez dłuższy czas w atmosferze otoczenia, na jego powierzchni osadzają się związki siarki z powietrza, co

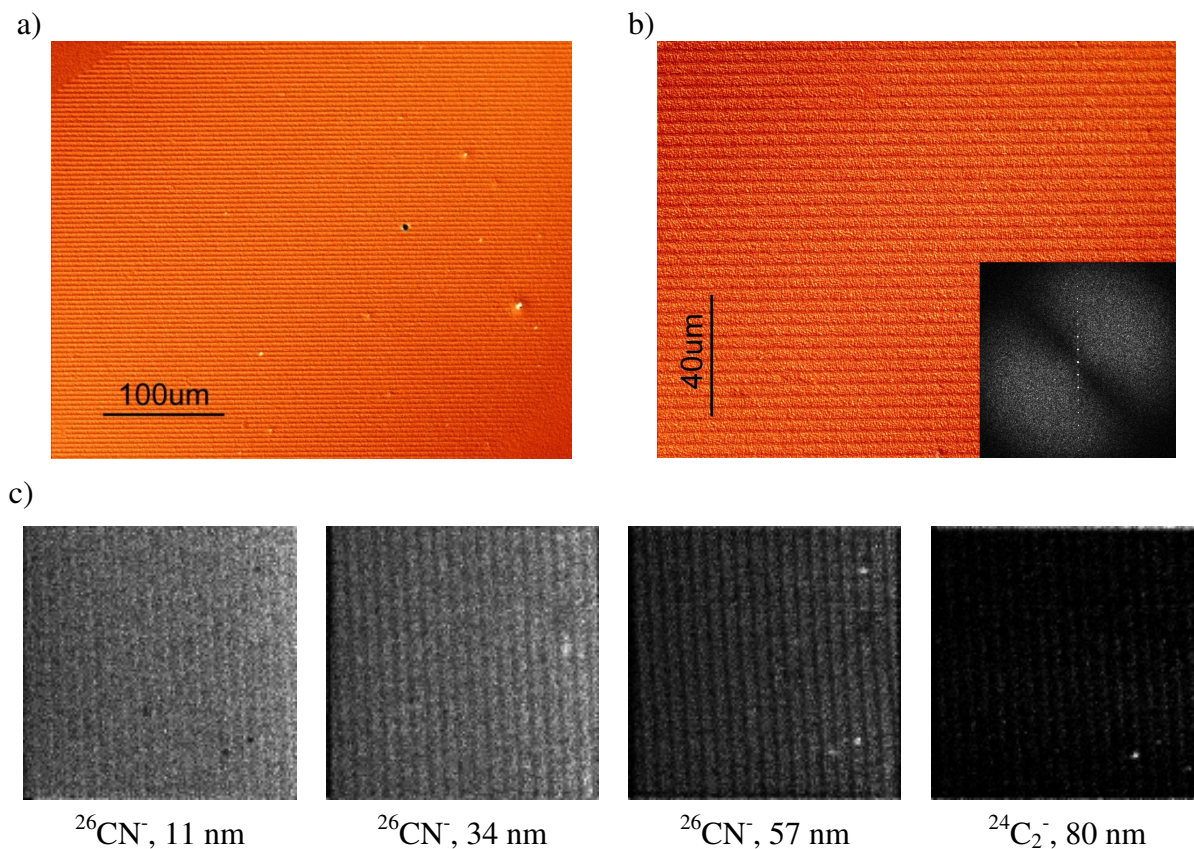
uniemożliwia późniejsze nałożenie warstwy SAM, lub znacznie pogarsza jej jakość. Ponadto pieczętkę należy przykładać do podkładu w taki sposób, aby pozbyć się wszystkich pęcherzyków powietrza. W przeciwnym razie nie cała powierzchnia podkładu ma kontakt z pieczętką i w gotowej warstwie polimerowej powstają defekty.

B.8.2 Replikacja wzoru podłoża w warstwach zawierających PANI(CSA)

Wyniki niniejszych badań wskazują, że technika druku mikrokontaktowego umożliwia uzyskanie pożądanego wzoru w cienkiej warstwie polimerowej zawierającej polianilinę. Mikrofotografie cienkiej warstwy uzyskanej z mieszaniny PANI(CSA)/PS (Rys. 54a, b) pokazują wzór naprzemiennie ułożonych jasnych i ciemnych pasków na stosunkowo dużym obszarze powierzchni próbki. Widoczne są również defekty w postaci jasnych i ciemnych punktów na powierzchni próbki. Są to prawdopodobnie aglomeraty polianiliny lub polistyrenu, które pomimo dwukrotnego filtrowania przedostały się do roztworu wylewanego na podkład. Moduł dwuwymiarowej transformaty Fouriera z kwadratowego obszaru zdjęcia Rys. 54b (wstawka) wykazuje rząd dobrze zdefiniowanych maksimów wynikających z periodyczności wzoru cienkiej warstwy. Odległość między sąsiednimi maksimami ($\Delta k = 1,59 \mu\text{m}^{-1}$) odpowiada średniej odległości między paskami $\Delta l = 3,94 \mu\text{m}$, co zgadza się z periodycznością pieczętki wykorzystanej w druku mikrokontaktowym (paski o szerokości $2 \mu\text{m}$ z odstępem $2 \mu\text{m}$).

Do analizy składu chemicznego warstwy wykorzystana została spektrometria mas jonów wtórnych (Rys. 54c). Mapy SIMS jonów $^{26}\text{CN}^-$ zmierzone na różnych głębokościach próbki wskazują, że obszary pokryte przed spin-coatingiem warstwą samoorganizującą różnią się zawartością azotu (a więc również polianiliny) w stosunku do obszarów czystego złota. Zastosowana procedura modyfikuje więc separację faz w procesie spin-coatingu. Ostatnia zmierzona mapa (jony C_2^-) świadczy, iż między paskami występują różnice wysokości – podczas gdy tuż ponad podkładem w niektórych obszarach próbki nie ma już polimeru (brak sygnału C_2^-), w innych położeniach nie cała warstwa polimerowa została jeszcze rozpylona wiązką pierwotną. Ponadto stężenie polianiliny nie jest prawdopodobnie stałe w całej grubości próbki – wąskie paski odpowiadają wysokiemu stężeniu PANI na pierwszej mapie (jasny kolor), natomiast na drugiej mapie są już ciemne i świadczą o niskim stężeniu PANI. Rozdzielczość spektrometru nie pozwala jednak na dokładne rozwiązanie tej kwestii przy tak

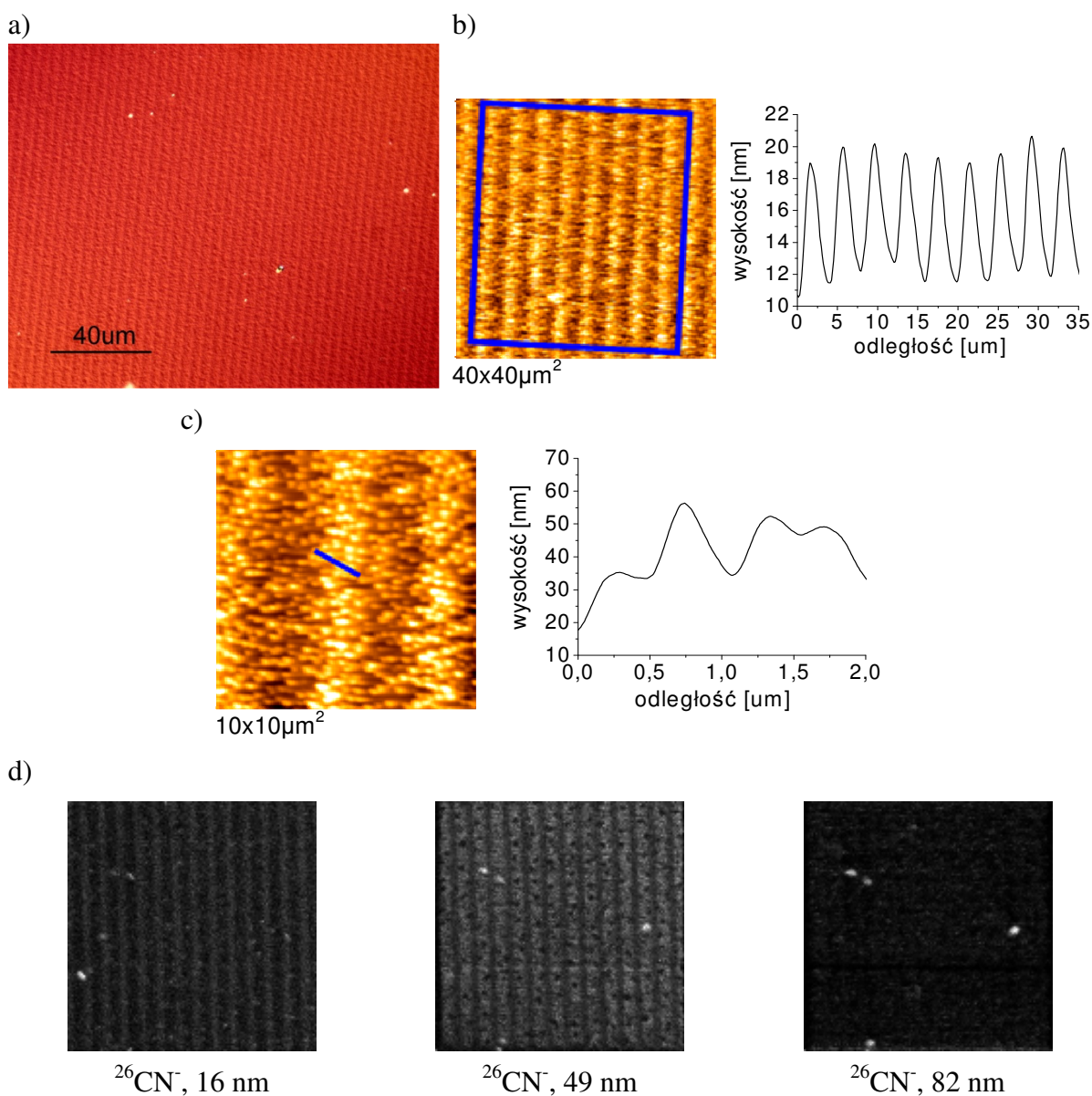
małych strukturach. Symetryczna modyfikacja podłoża nie pozwala również stwierdzić, które obszary podkładu były zmodyfikowane warstwą SAM, a które pozostały czyste. Aby rozwiązać ten problem wykorzystano podkład modyfikowany asymetrycznie. Wyniki będą przedstawione w dalszej części rozdziału.



Rys. 54: Replikacja wzoru w warstwie zawierającej PANI(CSA). Warstwa SAM-CH₃ naniesiona na podkład pieczętką symetryczną. Skład roztworu: PANI(CSA) 5,6 mg/ml (PANI M_w = 5 kDa), PS 10 mg/ml (PS M_w = 1,5 kDa), chloroform; prędkość obrotowa 1000 rpm; a) mikrografia w świetle spolaryzowanym; b) mikrografia, moduł dwuwymiarowej transformaty Fouriera (wstawka); c) mapy SIMS, zaznaczono jony wtórne oraz średnią głębokość analizy.

Replikacja wzoru powierzchniowego możliwa jest także w warstwach uzyskanych z roztworów o innych proporcjach polimeru skoniugowanego do konwencjonalnego. Rys. 55 podsumowuje wyniki pomiarów dla warstwy z roztworu zawierającego 5,6 mg/ml PANI(CSA) oraz 20 mg/ml PS (M_w = 1,5 kDa). Także w tym przypadku wzór uzyskany został na dużym obszarze próbki. Mapy SIMS (Rys. 55d) wskazują na zróżnicowanie chemiczne obszarów przykrytych SAMem i czystego złota, podobnie jak w przypadku opisywanym wyżej. Mapy topograficzne AFM (Rys. 55b, c) dowodzą, że regiony widoczne w obrazie mikroskopowym jako jasne i ciemne paski różnią się wysokością. Średnia różnica

wysokości wyznaczona z profilu uśrednionego w obszarze zaznaczonym na Rys. 55b wynosi 8 nm. Mapa topograficzna AFM zmierzona na mniejszym obszarze próbki ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) uwiadcza hierarchiczną morfologię badanych warstw: oprócz pasów dostrzegalne są struktury kolumnowe o średnicy ok. $0,3 \mu\text{m}$ i wysokości ok. 25 nm.

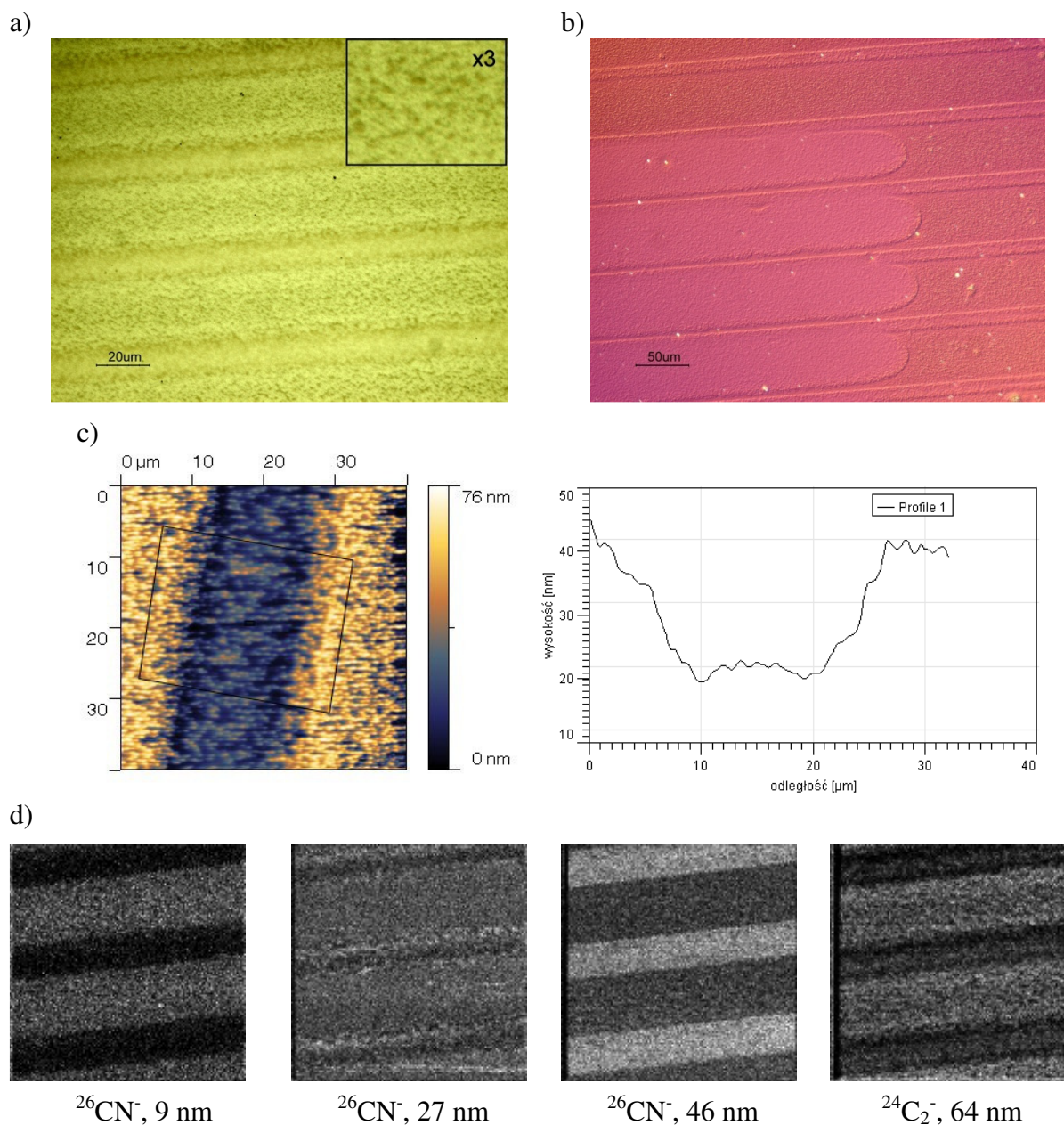


Rys. 55: Replikacja wzoru w warstwie zawierającej PANI(CSA). Warstwa SAM-CH₃ naniesiona na podkład pieczętką symetryczną. Skład roztworu: PANI(CSA) 5,6 mg/ml (PANI M_w = 5 kDa), PS 20 mg/ml (PS M_w = 1,5 kDa), chloroform; prędkość obrotowa 3000 rpm; a) mikrofotografia w świetle spolaryzowanym; b) mapa topograficzna AFM i uśredniony profil w zaznaczonym obszarze; c) mapa topograficzna AFM i profil wzdłuż zaznaczonej linii; d) mapy SIMS, zaznaczono jony wtórne i średnią głębokość analizy.

W przypadku podkładów z warstwą SAM naniesioną pieczętką asymetryczną można jednoznacznie stwierdzić, które obszary przed spin-coatingiem były zmodyfikowane: z uwagi na geometrię pieczętki wiadomo, że węższe paski odpowiadają podkładowi zmodyfikowanemu, a szersze czystemu Au. Informacja ta pozwala zbadać wpływ modyfikacji podłoża na separację faz w mieszaninie.

Mikrofotografia (Rys. 56a) pokazuje, że również w przypadku asymetrycznego wzoru jakość replikacji jest dobra. Tym niemniej warstwa polimerowa nie jest gładka, w materiale polimerowym widoczne są grudki i niejednorodności (powiększenie, wstawka) o rozmiarach będących na granicy zdolności rozdzielczej mikroskopu, wynikającej z kryterium Rayleigha. Grudki te są prawdopodobnie aglomeratami polianiliny, które utworzyły się już po rozlaniu roztworu na podkład. Mikrofotografia w świetle spolaryzowanym, wykonana na innym obszarze tej samej próbki, o asymetrycznym wzorze SAM 12,5 μm – 50 μm (Rys. 56b), pokazuje jeden typ defektu przeniesienia wzoru w warstwę polimerową: na skutek lokalnego uszkodzenia pieczętki lub zbyt mocnego przyciśnięcia jej do podkładu warstwa samoorganizująca została naniesiona w miejscach, gdzie nie powinna się znaleźć (szerokie paski), powodując w tych miejscach powstanie morfologii takiej, jak na paskach wąskich.

Podobnie, jak w przypadku symetrycznej modyfikacji podkładu, tutaj również występują różnice w grubości warstwy polimerowej ponad różnymi typami podkładu. Profil uśredniony w obszarze zaznaczonym na mapie topograficznej AFM (Rys. 56c) pokazuje, że obszary węższe, a więc te pokryte przed spin-coatingiem warstwą samoorganizującą, są średnio o ok. 20 nm cieńsze od kompozytu leżącego na podkładzie czystego Au. Ponadto gęstość wspomnianych wyżej niejednorodności jest wyższa na paskach szerokich. Z mapy topograficznej AFM policzona została chropowatość obszarów SAM i Au. Dla obszarów SAM i Au wynosi ona odpowiednio 3,9 nm oraz 8,9 nm, co potwierdza tę obserwację.

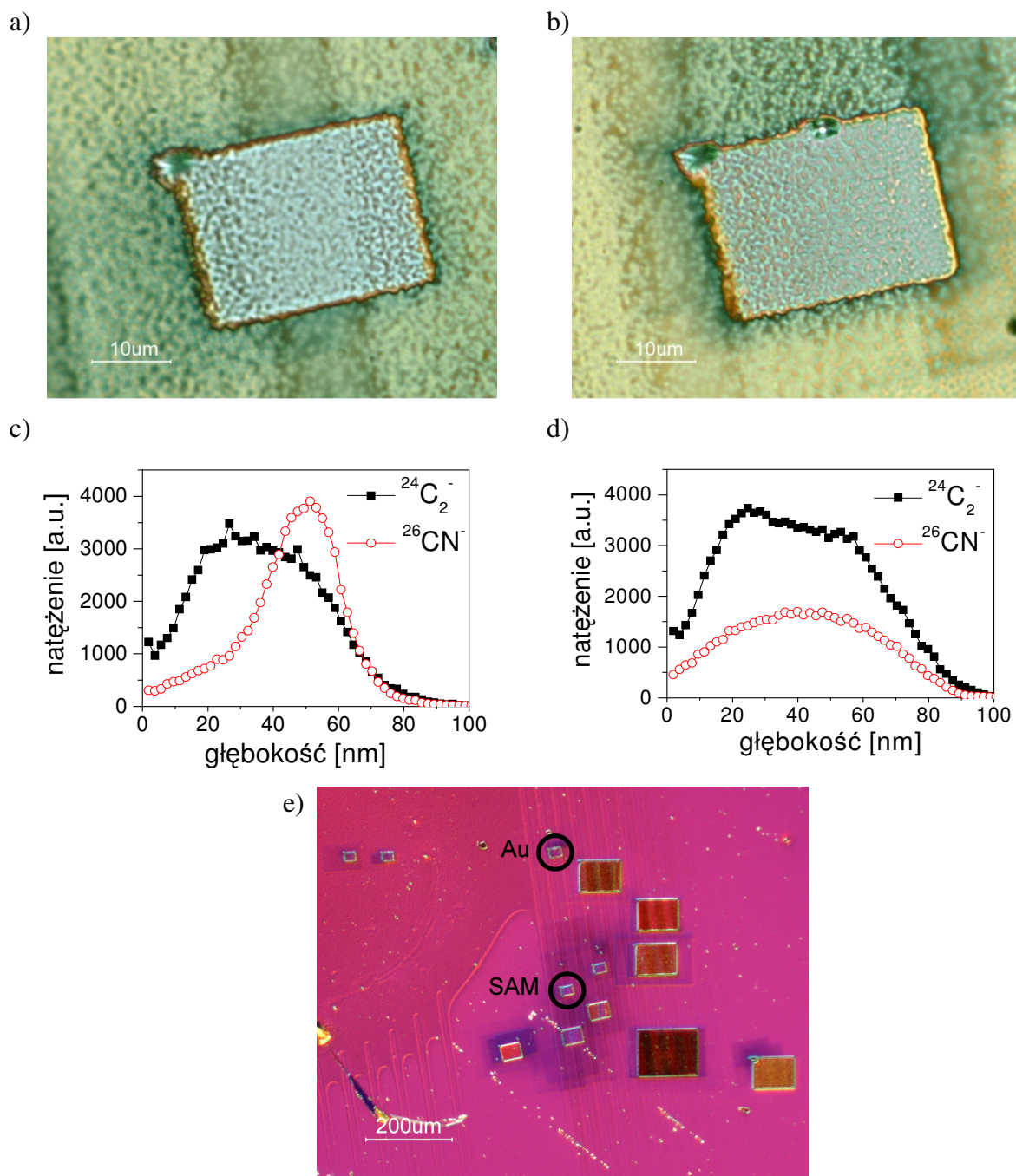


Rys. 56: Warstwa PANI(CSA)/PS na podłożu z asymetrycznym wzorem SAM-CH₃. Skład roztworu: PANI(CSA) 6,9 mg/ml (PANI M_w = 5 kDa), PS 10 mg/ml (PS M_w = 1,5 kDa), chloroform; a) mikrofotografia, wzór 12,5 μm – 25 μm; b) mikrofotografia w świetle spolaryzowanym, wzór 12,5 μm – 50 μm; c) mapa topograficzna AFM i uśredniony przekrój w zaznaczonym obszarze; d) mapy SIMS.

Z punktu widzenia ewentualnych zastosowań mikroelektronicznych najbardziej pożądane byłoby uzyskanie pasków-domen przewodzącej prąd polianiliny oddzielonych paskami izolującego elektrycznie polimeru konwencjonalnego. Jednak w przypadku druku mikrokontaktowego nie zachodzi taka całkowita separacja faz, co pokazują mapy SIMS (Rys. 56d). Każda z nich odpowiada średniemu natężeniu danych jonów wtórnych (²⁶CN⁻ lub ²⁴C₂⁻) zarejestrowanemu w czasie rozpylania warstwy o grubości 19 nm. Pierwsza mapa

(odpowiadająca średniej głębokości 9 nm) wskazuje na wysokie stężenie polianiliny ponad paskami szerokimi (przed spin-coatingiem obszarami czystego Au) i niskie nad paskami wąskimi (SAM-CH₃). Na kolejnej (średnia głębokość 27 nm) różnica stężeń jest już znacznie mniejsza, by na następnej (śr. głębokość 46 nm) ulec odwróceniu (wysokie stężenie na wąskich i niskie na szerokich paskach). Ostatnia mapa (jony ²⁴C₂⁻, głębokość 64 nm) potwierdza informację o różnicy wysokości w warstwie, uzyskaną z danych AFM: obszary szersze były przykryte grubszą warstwą polimeru, która w czasie pomiaru przedostatniej mapy nie została jeszcze całkowicie rozpylona (o czym świadczy niezerowe stężenie węgla na ostatniej mapie). Pomiar przedostatni jest więc miarodajny i niskie stężenie azotu na głębokości 46 nm w szerszych obszarach nie wynika z braku warstwy polimerowej w ogóle, ale z wyższego stężenia polianiliny na paskach wąskich.

W celu dokładnego scharakteryzowania rozkładu głębokościowego polianiliny w warstwie polimerowej zmierzone zostały profile głębokościowe SIMS stężenia węgla i azotu, przy czym pomiary wykonane zostały selektywnie na wąskim i na szerokim pasku. Rys. 57a przedstawia mikrofotografię krateru powstałego podczas pomiaru pierwszego profilu. Jony wtórne rejestrowane były ze środkowych 50% pola powierzchni krateru, więc skład szerokiego paska nie miał na ten pomiar praktycznie żadnego wpływu. Profil stężenia azotu (Rys. 57c) wykazuje tu pik w pobliżu podkładu. Świadczy to o wyższym stężeniu polianiliny przy podkładzie, co jest zgodne z mapami SIMS. Pomiar wykonany na pasku szerokim (Rys. 57b, d) jest znacząco różny: stężenie polianiliny jest mniej więcej stałe w całej grubości próbki. Dwa prezentowane profile SIMS różnią się też nachyleniem krzywej ²⁶CN⁻ w pobliżu podkładu. Głębokość, na której sygnał ten spada od 90% do 10% swojej wartości maksymalnej wynosi dla szerokiego i wąskiego paska odpowiednio 16 i 10 cykli rozpylania. Za większe rozmycie pierwszego z tych sygnałów odpowiada większa chropowatość (σ_{rms}) obszaru szerszych pasków. Natomiast wznoszenie się sygnałów w początkowych cyklach rozpylania jest efektem zawsze obserwowanym w pomiarach materiałów polimerowych i jest związane z koniecznością ustabilizowania warunków rozpylania jonowego w pierwszych chwilach rozpylania.



Rys. 57: Warstwa PANI(CSA)/PS na podłożu z asymetrycznym wzorem SAM-CH₃. a) mikrofotografia krateru SIMS na wąskim pasku (podkład SAM); b) mikrofotografia krateru SIMS na szerokim pasku (podkład czyste Au); c) profil SIMS na wąskim pasku; d) profil SIMS na szerokim pasku; e) mikrofotografia w świetle spolaryzowanym powierzchni próbki po pomiarach SIMS, kółkami zaznaczono krater z Rys. a) oraz b).

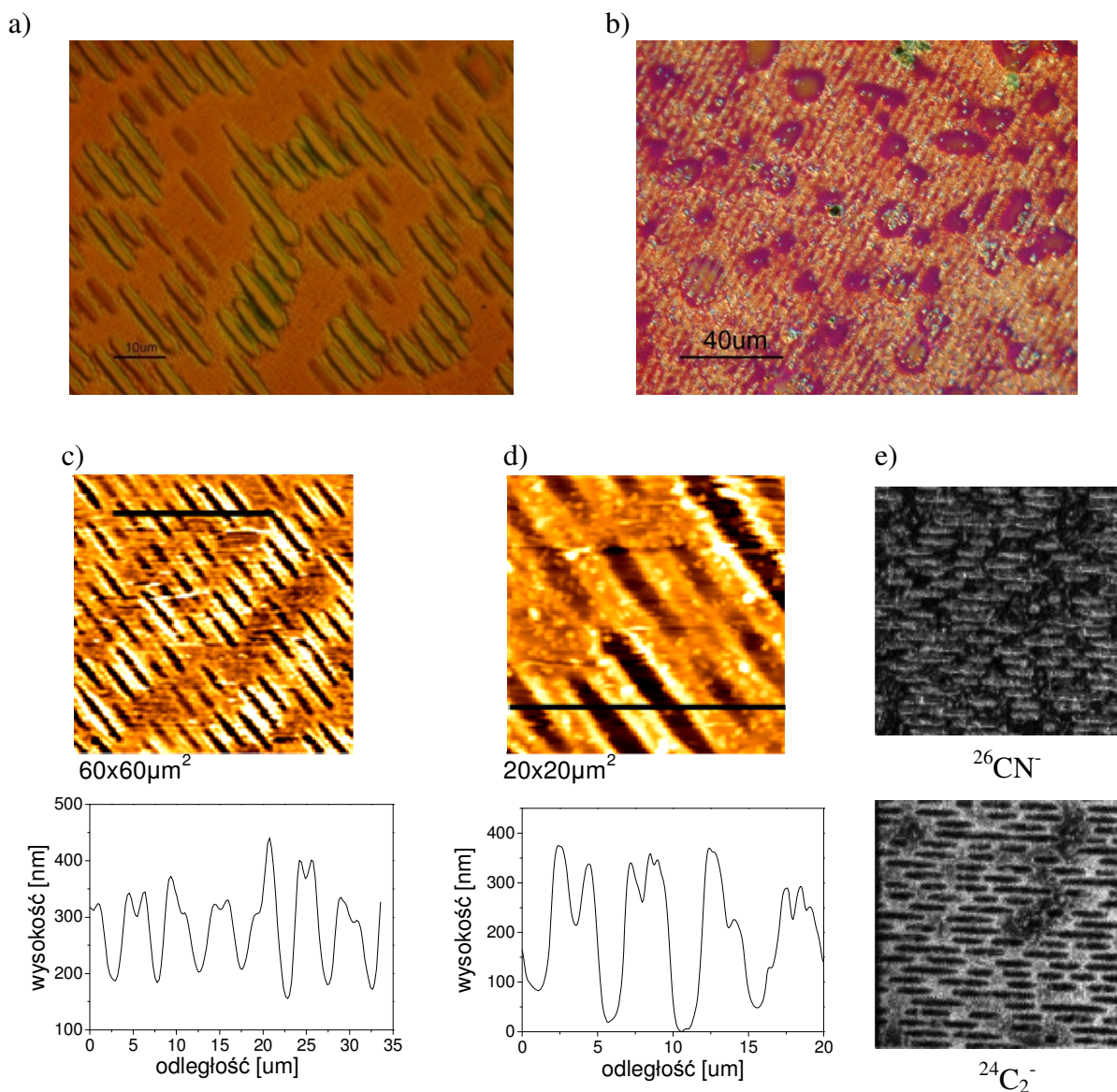
Zbadana została również możliwość modyfikacji podkładu hydrofilową warstwą samoorganizującą (SAM-COOH). Próby replikacji wzoru przy użyciu opisanej wyżej procedury nie przyniosły rezultatu. Udało się to jednak, kiedy podkład został zaparowany po

naniesieniu hydrofilowej warstwy samoorganizującej (SAM-COOH), a tuż przed wylaniem mieszaniny polimerowej. W efekcie spin-coatingu na dużym obszarze próbki (Rys. 58a) powstały wydłużone domeny fazowe o wysokości miejscami dochodzącej do 300 nm (Rys. 58c, d). Możliwe, że również w tym przypadku warstwa nie jest gładka i występują grudki lub kolumny, jednak z uwagi na duży zakres skali pionowej (mniej więcej o rząd wielkości wyższy w porównaniu do warstw na SAM-CH₃) nie są one widoczne. Charakterystyczną cechą domen jest obniżenie w środku każdej z nich, widoczne na przekrojach map topograficznych AFM (Rys. 58c, d). Ponadto obserwowana morfologia jest daleka od idealnej, struktury są w wielu miejscach zniszczone, pojawiają się lokalne obniżenia. Próbka uzyskana w analogicznych warunkach do opisywanej została wypłukana w cykloheksanie, który selektywnie rozpuszcza polistyren, nie naruszając polianiliny. W wyniku płukania na powierzchni pozostały domeny dłuższe (mikrofotografia Rys. 58b) niż obserwowane przed selektywnym trawieniem.

Pomiar SIMS stężenia azotu (jony ²⁶CN⁻) na powierzchni próbki (Rys. 58e) wykazuje istnienie krótkich, podłużnych domen o wysokim stężeniu polianiliny. Rozkład stężenia węgla (²⁴C₂⁻) na większej głębokości jest negatywem stężenia azotu na powierzchni. Oznacza to, że w trakcie pomiaru stężenia na większej głębokości obszary o wyższym stężeniu polianiliny były już rozpylone, natomiast materiał polimerowy w domenach bogatych w polistyren nie został jeszcze rozpylony. Można stąd wnioskować, że polianilina tworzy niższe domeny, natomiast polistyren lokuje się w obszarach wyższych.

Mechanizm powstawania obserwowanej tutaj morfologii może być następujący: para wodna kondensuje na chłodnym podkładzie; kąt zwilżania na obszarach hydrofilowych (przykrytych warstwą SAM-COOH) jest mniejszy niż na obszarach metalicznych, w związku z czym tworzy się tam cienka, jednorodna warstwa wody. Na obszarach czystego Au następuje odzwilżanie wody i tam gromadzi się ona w kroplach. Po wylaniu roztworu na tak przygotowany podkład PANI(CSA), jako hydrofilowy składnik mieszaniny PANI(CSA)/PS, absorbuje wodę i osiada w obszarach SAM-COOH, ale również na kroplach wody w obszarze Au (na mikrofotografii próbki po trawieniu widać, że pomiędzy wydłużonymi domenami PANI(CSA) na próbce miejscami pozostał materiał polimerowy). Polistyren nie zwilża regionów pokrytych warstwą wody, pod działaniem sił napięcia powierzchniowego jest wypychany do obszarów Au. Znaczna różnica wysokości domen PS i PANI(CSA) wynika z proporcji tych polimerów w wyjściowym roztworze (10 mg/6 mg PS/PANI(CSA)). Niedoskonałości struktury można tłumaczyć nieidealnym nałożeniem wzoru warstwy samoorganizującej na podkład. Innym powodem może być duża szybkość tworzenia warstwy:

duża prężność par rozpuszczalnika (chloroformu) powoduje, że już po kilku sekundach spin-coatingu lepkość roztworu jest na tyle duża, iż materiał polimerowy zostaje unieruchomiony. Czas tworzenia warstwy może być więc niewystarczający do całkowitego uformowania wysokich domen fazowych polistyrenu.



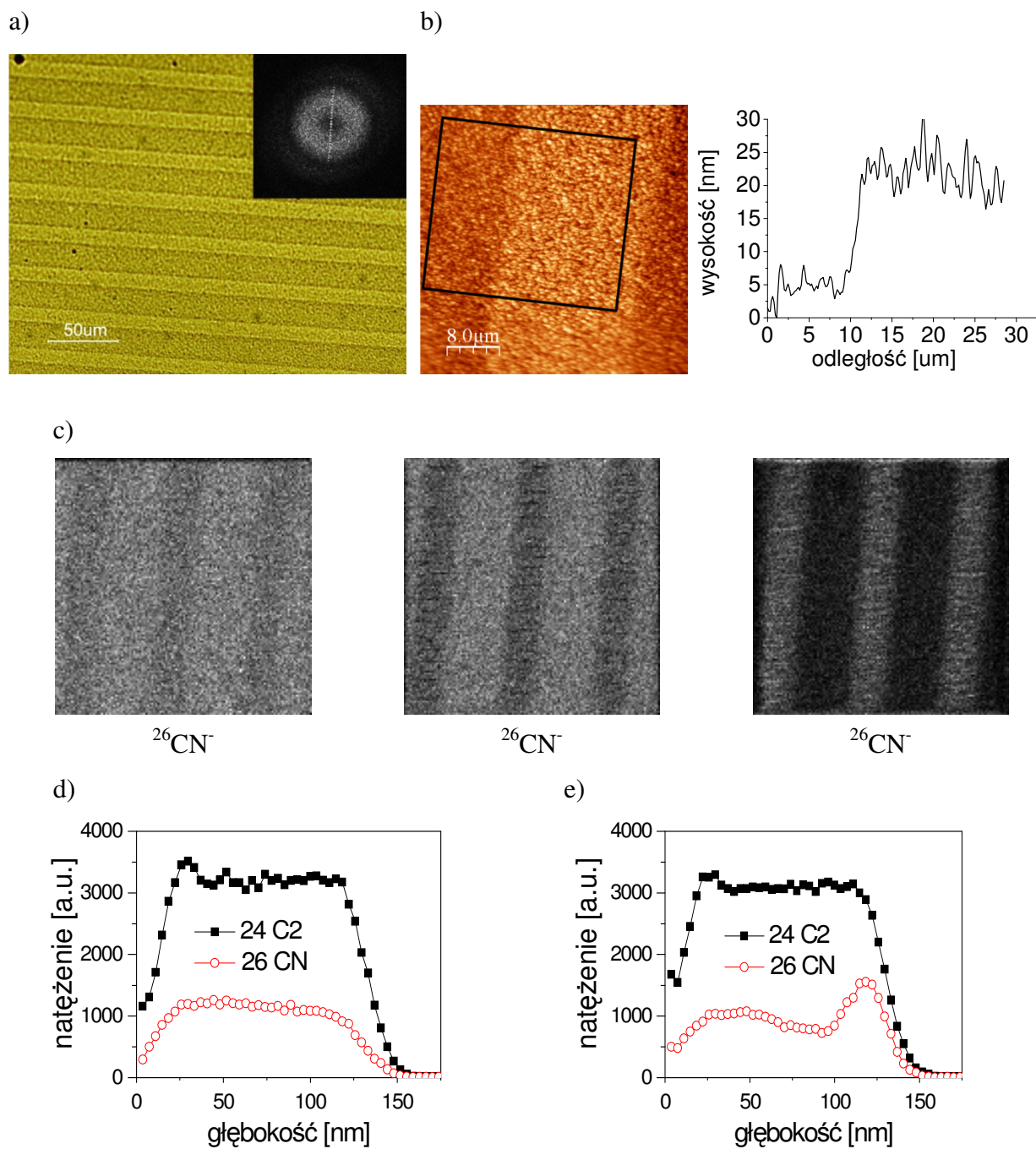
Rys. 58: Replikacja wzoru w mieszaninie PANI(CSA)/PS. Skład roztworu: 6 mg/ml PANI(CSA) ($M_w = 125$ kDa), 10 mg/ml PS ($M_w = 125$ kDa), chloroform. Wzór SAM-COOH nałożony pieczętką symetryczną $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$. Przed wylaniem roztworu podkład zaparowany; a) mikrofotografia; b) mikrofotografia w świetle spolaryzowanym analogicznej próbki po selektywnym trawieniu PS w cykloheksanie (10 min); c) i d) mapy topograficzne AFM i przekroje wzdłuż zaznaczonych linii; e) dwie mapy SIMS zmierzone kolejno w tym samym miejscu próbki (jony $^{26}\text{CN}^-$ i $^{24}\text{C}_2^-$).

B.8.3 Replikacja wzoru podłoża w warstwach zawierających PANI(DPHP)

Zmiana domieszki polianiliny z kwasu kamforosulfonowego (CSA) na fosforan difenylu (DPHP) nie zmienia zasadniczo charakteru separacji faz wymuszonej modyfikacją podłoża. Także w tym przypadku można uzyskać dobrze zdefiniowany wzór na podłożu (mikrofotografia Rys. 59a). Na dwuwymiarowej transformacji Fouriera z mikrofotografii widoczny jest rząd refleksów oddalonych o $\Delta k = 0,213 \mu\text{m}^{-1}$, co oznacza okres powtarzalności wzoru $\Delta r = 2\pi/\Delta k = 29,5 \mu\text{m}$ i jest w zgodzie z okresem wzoru pieczętki, użytej w druku mikrokontaktowym ($30 \mu\text{m}$). Oprócz tego na transformacie widoczne jest izotropowe halo, świadczące o niejednorodnościach powierzchni swobodnej warstwy. Niejednorodności te widoczne są również na mapie topograficznej AFM, przy czym ich średnica jest rzędu $0,3 \mu\text{m}$. Obszary pasków szerszych (czyste Au) są wyższe od pasków węższych (SAM-CH₃). Różnica wysokości między nimi, wyliczona z profilu uśrednionego w zaznaczonym obszarze, wynosi ok. 16 nm. Obszary Au i SAM-CH₃ różnią się skalą nierówności powierzchni: chropowatość warstwy polimerowej (σ_{rms}) nad Au i nad SAM-CH₃ wynosi odpowiednio 19,7 nm i 13,3 nm.

Mapy SIMS (Rys. 59c) wskazują, że pionowy rozkład stężeń polimerów nie jest stały. Stężenie polianiliny ponad wąskimi paskami, początkowo niskie (niski sygnał $^{26}\text{CN}^-$), wzrasta w pobliżu podłoża (trzecia mapa). Potwierdzają to profile SIMS zmierzone ponad szerokim (Rys. 59d) i wąskim (Rys. 59e) paskiem: sygnał $^{26}\text{CN}^-$, a więc również stężenie polianiliny, jest stały w regionach warstwy polimerowej ponad czystym Au, natomiast w obszarach przykrytych warstwą samoorganizującą występuje pik stężenia PANI(CSA) tuż ponad podkładem.

Morfologia warstw rozlewanych z roztworu zawierającego PANI(DPHP) na podkładzie modyfikowanym hydrofobową warstwą samoorganizującą nie różni się znacząco od morfologii warstwy zawierających PANI(CSA). Na podstawie zaprezentowanych wyników można stwierdzić, że mechanizm tworzenia warstw w obu przypadkach jest identyczny.



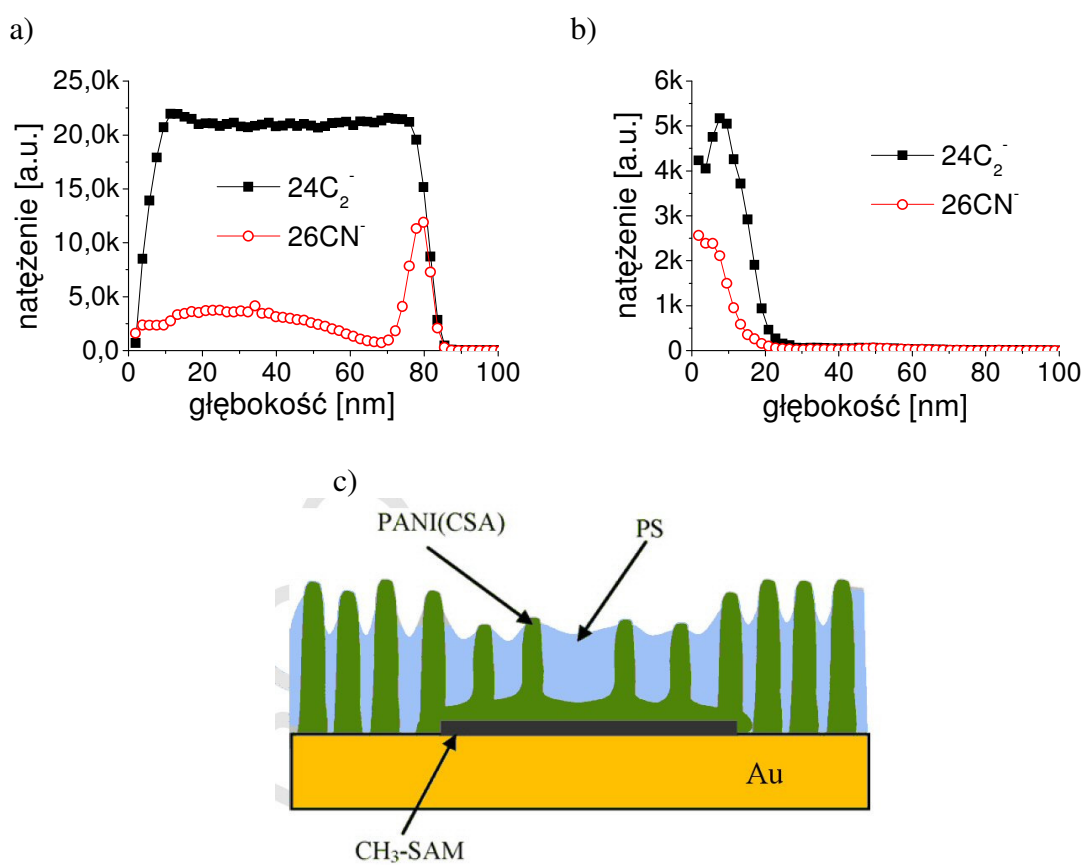
Rys. 59: Warstwa PANI(DPHP)/PS (PANI $M_w = 5$ kDa, PS $M_w = 1,5$ kDa, rozpuszczalnik: chloroform) na podkładzie modyfikowanym SAM-CH₃, paski 10 μm–20 μm; a) mikrofotografia i moduł dwuwymiarowej transformaty Fouriera (wstawka); b) mapa topograficzna AFM i uśredniony przekrój w zaznaczonym obszarze; c) mapy SIMS stężenia azotu; d) profil SIMS ponad szerokim paskiem (czyste Au); e) profil SIMS ponad wąskim paskiem (SAM-CH₃).

B.8.4 Mechanizm separacji faz w kompozytach zawierających polianilinę na modyfikowanym podłożu

Na podstawie pomiarów opisanych w punkcie B.8.2 i B.8.3 można podjąć próbę wyjaśnienia mechanizmu powstawania obserwowanych morfologii. Wcześniejsze badania separacji faz w kompozytach polianiliny wykazały [1,15], że na skutek oddziaływania specyficznego PANI ze złotem, nad podkładem powstaje warstwa bogata w PANI (Rys. 60a, pik $^{26}\text{CN}^-$ w okolicach 85 nm). Spin-coating analogicznego roztworu na złoto z jednorodną warstwą SAM-CH₃ prowadzi do powstania bardzo cienkiej warstwy polimerowej (Rys. 60b, ok. 20 nm w porównaniu do wcześniejszych 80 nm). Jest to spowodowane bardzo słabym zwilżaniem silnie hydrofobowego podkładu przez roztwór. Z uwagi na skończoną rozdzielczość głębokościową aparatury SIMS równą ok. 10 nm nie jest jednak możliwe stwierdzenie czy w tym przypadku zachodzi pionowa separacja faz.

W warstwach rozlewanych na podkład modyfikowany pieczętką sytuacja jest odmienna: w obszarach przykrytych warstwą samoorganizującą (wąskie paski) następuje pionowa separacja faz, polianilina segreguje w kierunku podłoża, natomiast w obszarach czystego złota pionowy rozkład PANI jest stały. Proces separacji faz jest więc sterowany nie tylko preferencyjnym oddziaływaniem jednego składnika mieszaniny z podłożem, ale również różnicami w zwilżalności podkładu, związanymi z nałożonym na podkład wzorem SAM. Można zaproponować następujący mechanizm powstawania obserwowanych struktur: na skutek specyficznego oddziaływania polianiliny ze złotem [22] na obszarach czystego Au powstają domeny bogate w PANI, stosunkowo mocno związane z podkładem. Wstrzymują one częściowo odpływ roztworu z silnie hydrofobowych obszarów wąskich pasków, dzięki czemu może tam powstać warstwa polimerowa nieco grubsza niż obserwowana na podkładzie jednorodnie modyfikowanym (Rys. 60b). Chloroform jest lepszym rozpuszczalnikiem polistyrenu niż domieszkowanej polianiliny, w związku z czym jest wcześniej usuwany z tego drugiego polimeru i domeny polianiliny zastygają jako pierwsze. Oddziaływanie specyficzne pomiędzy PANI(CSA) a obszarami SAM-CH₃ nie występuje lub jest o wiele słabsze niż w przypadku czystego Au, w związku z czym domeny mogą się swobodnie poruszać ponad tymi obszarami i tworzą warstwę bogatą w PANI(CSA) ponad podkładem, widoczną w profilach SIMS. Na skutek dalszego odparowania roztworu jego lepkość wzrasta, domeny nie mogą się już poruszać, ale możliwe jest ich wzrost. W dalszym etapie rozpuszczalnik usuwany jest również z polistyrenu; faza PS zapada się, tworząc regiony cieńszej warstwy

polimerowej wokół wzniesionych domen bogatych w PANI(CSA). Schemat końcowej mikrostruktury przedstawiony jest na Rys. 60c.



Rys. 60: Profile SIMS warstwy PANI(CSA)/PS na podkładzie z a) czystego Au, b) Au przykrytego SAM-CH₃; model mikrostruktury warstwy rozlanej na modyfikowanym podłożu (skala pionowa jest znacznie powiększona w stosunku do poziomej).

B.9 Przewodnictwo elektryczne cienkich warstw zawierających polianilinę

B.9.1 Wyniki pomiarów metodami stałoprądowymi

Wyniki wszystkich pomiarów przewodnictwa wykonanych metodami stałoprądowymi przedstawione są na Rys. 61. Cienkie warstwy o grubości poniżej 300 nm uzyskane zostały metodą spin-coatingu na szklany podkład z naniesionymi elektrodami z roztworu zawierającego domieszkowaną polianilinę i ewentualnie polimer konwencjonalny. Rozpuszczalnikiem był chloroform. W celu uzyskania warstw grubszych (do 5 μm) roztwór wylany na podkład był pozostawiony do wyschnięcia. Stężenie domieszkowanej polianiliny we wszystkich roztworach wynosiło ok. 6 mg/ml, stężenie polimeru konwencjonalnego (polistyrenu) zaznaczone jest na wykresie w pobliżu odpowiednich punktów pomiarowych (5 mg/ml, 10 mg/ml lub 15 mg/ml).

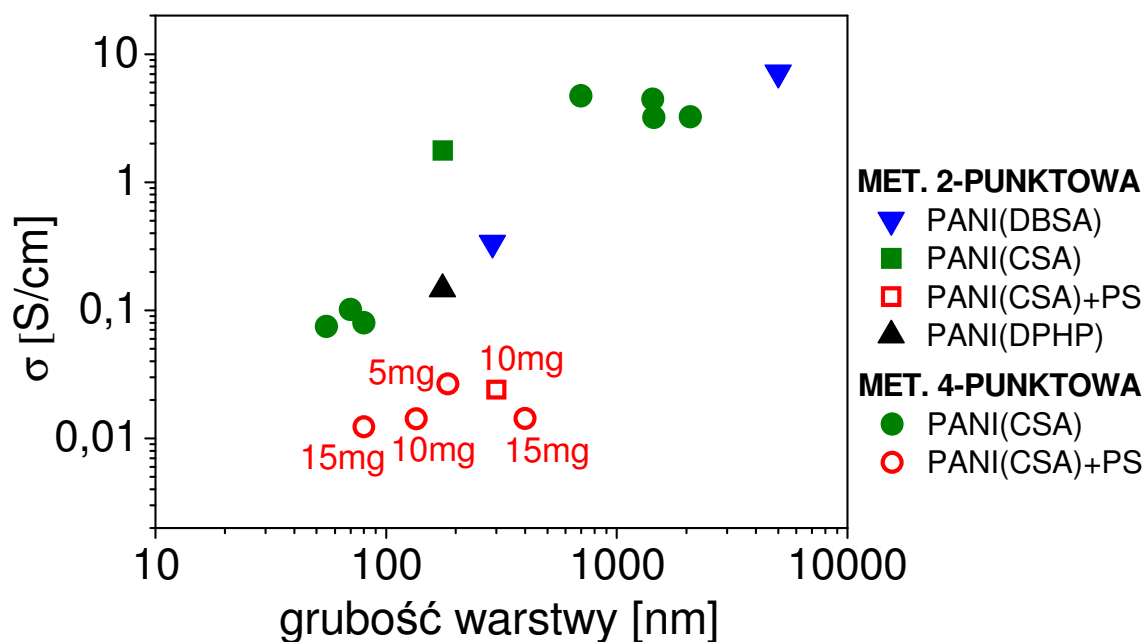
Najwyższą przewodność właściwą (7 S/cm) udało się uzyskać dla grubych warstw polianiliny domieszkowanej kwasem dodecylobenzenosulfonowym. Nieco niższą przewodność właściwą (również rzędu kilku S/cm) wykazywały grube warstwy polianiliny domieszkowanej kwasem kamforosulfonowym.

Wyraźnie widoczny jest wpływ grubości warstwy na jej przewodność właściwą: zmniejszenie grubości o około rząd wielkości powoduje spadek przewodności także o około rząd wielkości, zarówno w przypadku PANI(CSA), jak i PANI(DBSA). Wynik ten można tłumaczyć w oparciu o morfologię cienkich warstw. Na przewodnictwo elektryczne domieszkowanej polianiliny składają się trzy mechanizmy: a) metaliczne przewodnictwo wzdłuż łańcucha polimerowego, b) przeskoki ładunków pomiędzy sąsiednimi makrocząsteczkami (hopping) oraz c) tunelowanie nośników przez amorficzne granice między domenami o wysokim przewodnictwie. Na dwa pierwsze mechanizmy wpływ ma domieszkowanie, konformacja i organizacja makrocząsteczek w domenach krystalicznych, tak więc składowa przewodnictwa wynikająca z tych mechanizmów nie różni się pomiędzy próbkami o różnej grubości. Inaczej jest w przypadku trzeciego mechanizmu – czas schnięcia grubszych warstw jest znacznie dłuższy niż cienkich (submikronowych). W związku z tym

jest więcej czasu na utworzenie dużych domen polianiliny o wysokim stopniu organizacji. Mniejsza ilość granic międzydomenowych, a więc obszarów amorficznym, o niższym stopniu organizacji, powoduje wzrost przewodności właściwej takich próbek w stosunku do warstw cienkich.

Wyniki eksperymentalne pokazują, iż dodatek nieprzewodzącego polimeru konwencjonalnego (polistyrenu) zmniejsza przewodność cienkich warstw. W takim kompozycie polimerowym ilość dobrze przewodzących domen jest mniejsza niż w przypadku czystej polianiliny, dlatego jego przewodność maleje. W próbce powstaje sieć perkolacyjna przewodzącej PANI; sieć ta, na skutek dodania większej ilości polistyrenu, staje się luźniejsza, co znow powoduje spadek przewodności (stosunkowo największą przewodność wykazują mieszaniny o najmniejszej zawartości PS).

Przewodność warstw PANI(DPHP) badanych w niniejszej pracy jest stosunkowo niska (ok. 0,15 S/cm przy grubości próbki 175 nm). Wyniki te można tłumaczyć w oparciu o dyskusję przeprowadzoną w [49]. Autorzy pracy protonowali polianilinę fosforanem difenyłu w obecności różnych rozpuszczalników (m.in. toluenu, chlorobenzenu, ksylenu i m-krezolu). Uzyskany materiał został rozdzielony na frakcję rozpuszczalną i nierozpuszczalną. Grube folie uzyskane metodą prasowania na gorąco frakcji nierozpuszczalnej wykazywały wysoki stopień krystaliczności oraz przewodność rzędu 60-70 S/cm. Pomiar spektroskopowe UV-Vis-NIR wykazały, że makrocząsteczki tej frakcji posiadają konformację rozprostowaną, sprzyjającą delokalizacji polaronów i zwiększonej przewodności. Łańcuchy polimerowe frakcji rozpuszczalnej są natomiast zwinięte, co z kolei sprzyja lokalizacji polaronów. Dużo niższą przewodność warstw uzyskanych w niniejszej pracy można tłumaczyć zastosowaną tutaj techniką wytwarzania cienkich warstw: w roztworze użytym do spin-coatingu obecna jest tylko frakcja rozpuszczalna, o konformacji łańcuchów niesprzyjającej wysokiemu przewodnictwu. Zyskiem w stosunku do metody prasowania na gorąco jest natomiast duża łatwość wytwarzania cienkich warstw o pożądanej grubości i na różnych podłożach.



Rys. 61: Wyniki pomiarów przewodności właściwej cienkich warstw polimerowych (metoda dwu- i czteropunktowa) zawierających polianilinę, wylewanych z roztworu chloroformu.

B.9.2 Wpływ oparów rozpuszczalnika na przewodność cienkich warstw

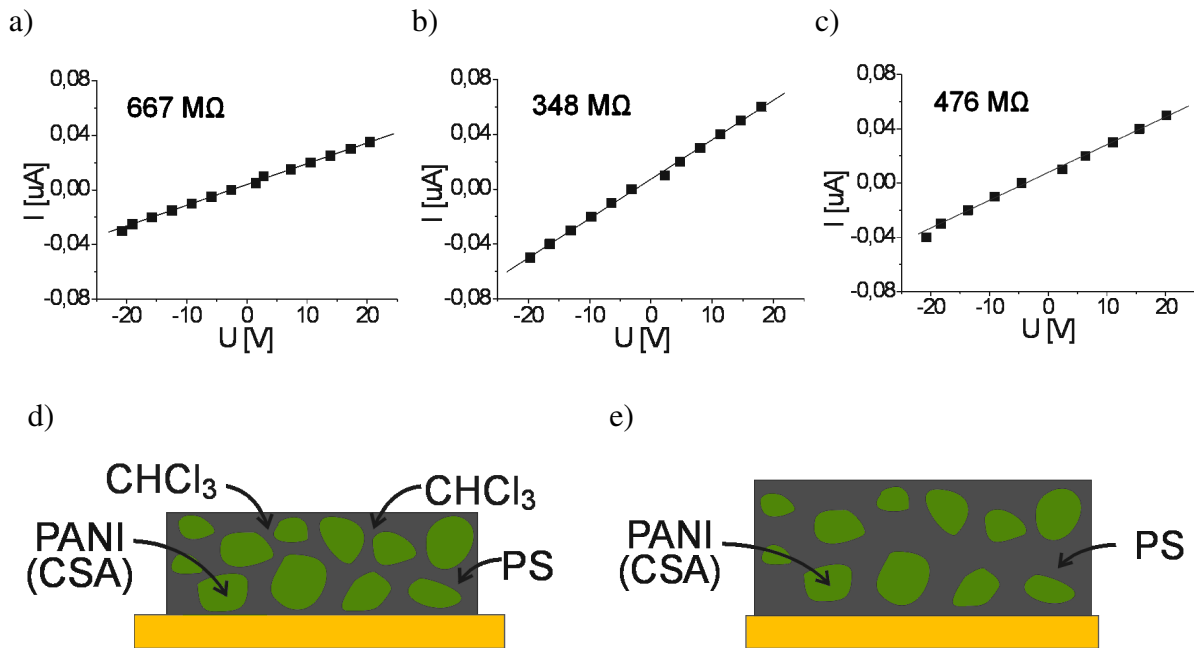
Przewodność cienkich warstw polimerowych może być modyfikowana obecnością gazu. Umożliwia to zastosowanie warstw polimerowych w charakterze sensorów gazowych.

W celu zweryfikowania wpływu par chloroformu na przewodność kompozytów polianiliny, na szklanym podkładzie z naporowanymi elektrodami Au wytworzona została metodą spin-coatingu cienka warstwa mieszaniny PANI(CSA)/PS. Wykorzystano polistyren o małej masie cząsteczkowej ($M_w = 1.5\text{kDa}$) z uwagi na niższą lepkość jego roztworów w porównaniu z polimerem o większej masie cząsteczkowej, zapewniającą większą mobilność w mieszaninie polimerowej. Charakterystyka prądowo-napięciowa warstwy tuż po wylaniu na podkład (Rys. 62a) jest liniowa, co świadczy o utworzeniu kontaktu omowego między elektrodami a warstwą polimeru; opór próbki wynosił $667\text{ M}\Omega$. Następnie próbka została umieszczona w suszarce próżniowej i poddana wygrzewaniu w temperaturze 70°C przez 20 min. Po tej procedurze opór próbki, wystudzonej do temperatury pokojowej, (Rys. 62b) spadł do wartości $348\text{ M}\Omega$. Efekt ten można przypisać dwóm procesom: w próżni z warstwy odparowały resztki rozpuszczalnika; ponadto na skutek podwyższonej temperatury mogło

zajść dodatkowe protonowanie pozostających dotąd w formie zasadowej makrocząsteczek PANI poprzez niezwiązane cząsteczki CSA.

Następnie badana cienka warstwa została umieszczona w szklanej komorze w obecności par nasyconych chloroformu i pozostawała tam przez 20 minut w temperaturze pokojowej. Ponowny pomiar jej oporu dał wartość 476 M Ω . Wzrost oporu można przypisać pęcznieniu nieprzewodzącej matrycy polimerowej kompozytu. Chloroform jest lepszym rozpuszczalnikiem polistyrenu niż polianiliny, dlatego w obecności par chloroformu domeny PANI pęcznią nieznacznie, podczas gdy obszary bogate w PS znacznie zwiększają swoją objętość. W rezultacie średnia odległość między przewodzącymi domenami rośnie i spada prawdopodobieństwo tunelowania nośników ładunku przez nieprzewodzące granice między nimi, co w efekcie powoduje spadek przewodności i wzrost oporu próbki. Schemat mikrostruktury cienkiej warstwy przed i po ekspozycji na pary rozpuszczalnika przedstawiony jest na Rys. 62d i e.

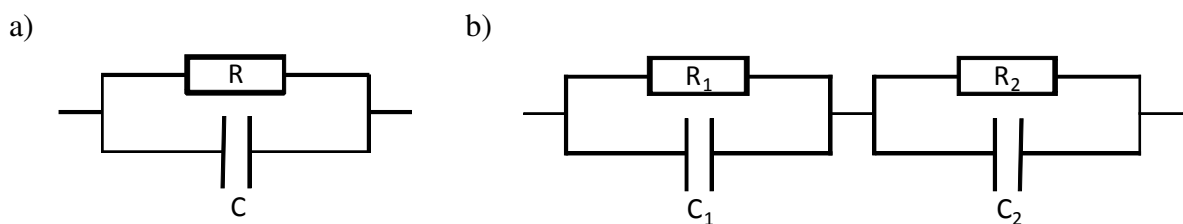
Wynik ten świadczy, iż podobne warstwy mogą być wykorzystywane w charakterze sensorów chemicznych wykrywających obecność w atmosferze par rozpuszczalników organicznych. Problematyczną kwestią jest selektywność takiego czujnika – polistyren jest w różnym stopniu rozpuszczalny w wielu rozpuszczalnikach organicznych, m.in. w [17] benzenie, cykloheksanie, cykloheksanonie i tytrahydrofuranie. Cienkowarstwowy kompozyt opisywanego typu będzie więc reagował zmianą oporu na obecność różnych rozpuszczalników organicznych, a nie tylko chloroformu. Kwestię tę można rozwiązać przez odpowiedni dobór polimeru matrycy lub przez połączenie dwóch lub więcej czujników, zawierających w warstwie aktywnej kombinację polianiliny i różnych polimerów konwencjonalnych (np. polistyren, reagujący na rozpuszczalniki niepolarne lub poli(metakrylanu metylu), rozpuszczalny w alkoholach i innych polarnych substancjach). Pomiar zmian oporu różnych sensorów pozwoliłby odpowiedzieć na pytanie opary jakiego rozpuszczalnika rzeczywiście występują w atmosferze w danej sytuacji.



Rys. 62: Wpływ suszenia i oparów rozpuszczalnika (chloroformu) na opór cienkiej warstwy kompozytu PANI(CSA)/PS. Charakterystyki prądowo napięciowe warstw a) tuż po *spin-coatingu*, b) po suszeniu w próżni (70°C, 20 min), c) po ekspozycji na opary chloroformu (temp. pokojowa, 20 min). Schemat mikrostruktury kompozytu d) przed i e) po ekspozycji na pary rozpuszczalnika.

B.9.3 Charakterystyki prądowo-napięciowe mierzone metodą spektroskopii impedancyjnej

W pomiarach metodą spektroskopii impedancyjnej badany układ można często zastąpić prostym obwodem zastępczym. W przypadku cienkich warstw polimerowych z niniejszej pracy (co zostanie pokazane poniżej) wystarczający jest nieskomplikowany układ złożony z opornika połączonego równolegle z kondensatorem lub z dwóch takich podukładów połączonych szeregowo (Rys. 63a i b). Układ z Rys. 63a odpowiada warstwie czystej PANI(CSA), natomiast Rys. 63b mieszaninie PANI(CSA)/PS.



Rys. 63: Obwody zastępcze dla badanych cienkich warstw polimerowych: a) PANI(CSA), b) PANI(CSA)/PS.

Impedancja układu z Rys. 63a jest równa:

$$Z = \frac{1}{1/R - \omega C/j} = \frac{1}{1 + j\omega RC} \quad (\text{B-18})$$

natomiast jej część rzeczywista i urojona wynoszą:

$$\text{Re}(Z) = \frac{R}{1 + R^2 \omega^2 C^2} \quad \text{Im}(Z) = \frac{R^2 \omega C}{1 + R^2 \omega^2 C^2} \quad (\text{B-19})$$

Zależność $\text{Im}(Z)=f(\omega)$ w logarytmicznej skali ω daje jeden symetryczny pik (pik strat).

Można następnie obliczyć, że:

$$[\text{Re}(Z) - \frac{1}{2}R]^2 = \frac{[\frac{1}{2}R(1 - R^2 \omega^2 C^2)]^2}{(1 + R^2 \omega^2 C^2)^2} = \frac{R^2(1 - R^2 \omega^2 C^2)^2}{4(1 + R^2 \omega^2 C^2)^2} \quad (\text{B-20})$$

oraz:

$$[\text{Im}(Z)]^2 = \frac{R^4 \omega^2 C^2}{(1 + R^2 \omega^2 C^2)^2} \quad (\text{B-21})$$

Stąd po zsumowaniu otrzymujemy:

$$[\text{Re}(Z) - \frac{1}{2}R]^2 + [\text{Im}(Z)]^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (\text{B-22})$$

Równanie to opisuje okrąg we współrzędnych $(\text{Re}(Z), \text{Im}(Z))$ o środku w punkcie $(\frac{1}{2}R, 0)$ i promieniu $\frac{1}{2}R$. Wykres Nyquista dla takiego układu ma więc postać półkola o takich współrzędnych.

Zależność impedancji od częstości w rozważanym układzie ma postać:

$$[\text{Re}(Z)]^2 + [\text{Im}(Z)]^2 = \frac{R^2(1 + R^2 \omega^2 C^2)}{(1 + R^2 \omega^2 C^2)^2} \quad (\text{B-23})$$

Jest to funkcja szybko malejąca dla częstości powyżej $\omega_o = 1/RC$. Układ taki jest filtrem górnoprzepustowym o częstotliwości odcięcia ω_o i stałej czasowej $\tau=RC$.

Inny przydatny układ zastępczy składa się z dwóch opisanych wyżej podukładów, o parametrach R_1, C_1 oraz R_2, C_2 , połączonych szeregowo. Rezystancja i reaktancja takiego układu wyrażają się wzorami:

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}(Z) &= \frac{R_1}{1 + R_1^2 \omega^2 C_1^2} + \frac{R_2}{1 + R_2^2 \omega^2 C_2^2} \\ \operatorname{Im}(Z) &= -\frac{R_1^2 \omega C_1}{1 + R_1^2 \omega^2 C_1^2} - \frac{R_2^2 \omega C_2}{1 + R_2^2 \omega^2 C_2^2} \end{aligned} \quad (\text{B-24})$$

W układzie takim występują dwie stałe czasowe: $\tau_1 = R_1 C_1$ oraz $\tau_2 = R_2 C_2$. Na wykresie Nyquista pojawiają się dwa półkola impedancyjne, na wykresie Bodego dwa załamania dla $\omega_1 = 2\pi/\tau_1$ oraz $\omega_2 = 2\pi/\tau_2$, a na wykresie $\operatorname{Im}(Z) = f(\omega)$ dwa piki strat (lub jeden niesymetryczny pik, jeżeli odległość dwóch częstości jest niewielka).

W niniejszej pracy do pomiarów zmiennoprądowych wykorzystano miernik HIOKI 3532, pracujący w zakresie częstotliwości od 50 Hz do 5 MHz.

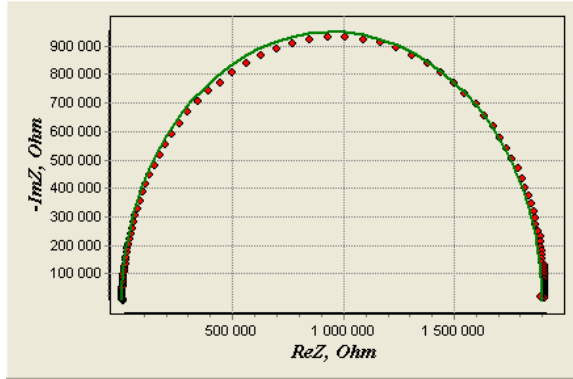
Wyniki pomiarów przedstawione są na Rys. 64 i Rys. 65. Tam, gdzie było to możliwe, do danych pomiarowych zostały dopasowane krzywe charakterystyk częstotliwościowych układów z Rys. 63a lub b o parametrach najlepiej odpowiadających wynikom pomiarowym. W procedurze fitowania wykorzystany został program EIS Spectrum Analyser.

Rys. 64a przedstawia charakterystyki częstotliwościowe grubej warstwy protonowanej polianiliny (1,1 μm), uzyskanej przez odparowanie rozpuszczalnika z roztworu PANI(CSA) w chloroformie wylanego na podłoże. Na wykresie Nyquista widoczne jest jedno półkole impedancyjne, natomiast na wykresie $\operatorname{Im}(Z) = f(\omega)$ widoczny jest jeden symetryczny pik strat. Warstwę można więc zastąpić układem zastępczym z Rys. 63a o jednej stałej czasowej. Najlepsze dopasowanie zostało uzyskane dla $R = 1,9 \cdot 10^6 \Omega$, $C = 4,4 \cdot 10^{-12} \text{ F}$. Zgodnie z oczekiwaniami pomiary impedancji wskazują na istnienie jednego rodzaju domen przewodzących: PANI(CSA).

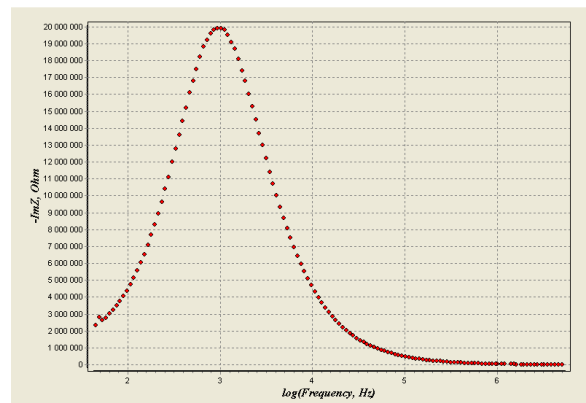
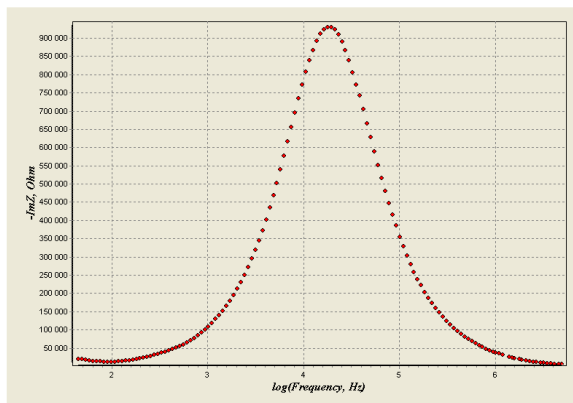
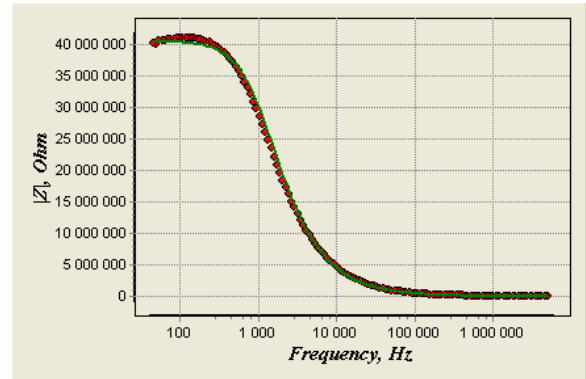
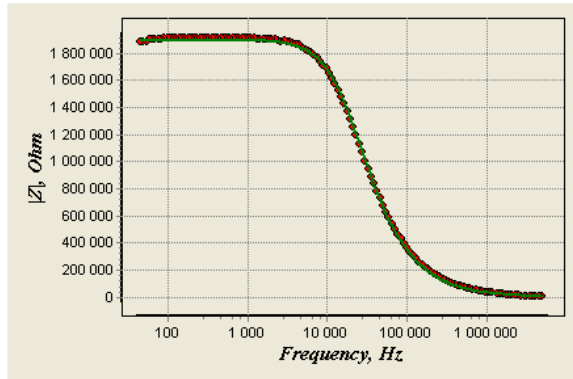
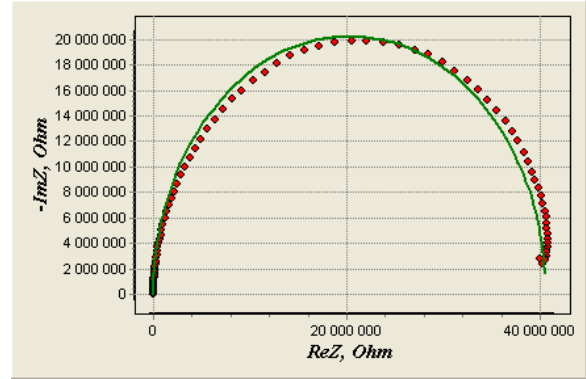
Podobny wynik (Rys. 64b) otrzymany został dla cienkiej warstwy PANI(CSA) (60 nm) wytworzonej metodą spin-coatingu z roztworu chloroformu. Tutaj również na wykresie Nyquista widoczne jest jedno symetryczne półkole impedancyjne, a na wykresie Bodego jedno załamanie, co świadczy o występowaniu w układzie jednej stałej czasowej. Pik strat jest symetryczny, o maksimum odpowiadającym niższej częstości w porównaniu z poprzednim przypadkiem. Jest to spowodowane większą impedancją układu w porównaniu z grubą warstwą i niższą częstotliwością charakterystyczną. Najlepsze dopasowanie do danych pomiarowych uzyskano tym razem dla $R = 4,1 \cdot 10^7 \Omega$ i $C = 3,5 \cdot 10^{-12} \text{ F}$, jakość dopasowania jest tutaj nieco gorsza. Także w tym przypadku widoczny jest jeden rodzaj domen

przewodzących, PANI(CSA), jednak impedancja układu jest o około rząd wielkości wyższa z uwagi na małą grubość warstwy.

a)



b)

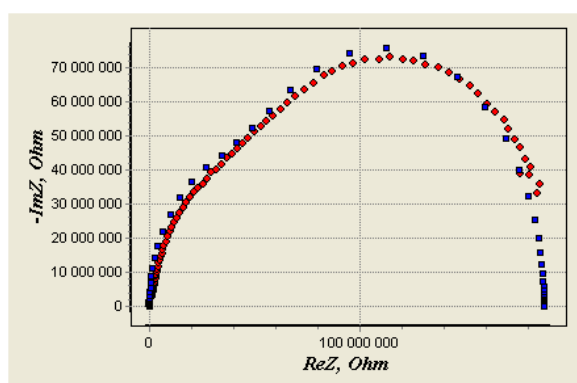


Rys. 64: Wyniki pomiarów metodą spektroskopii impedancyjnej. Od góry: wykresy Nyquista - $\text{Im}(Z) = f(\text{Re}(Z))$, Bodego $|Z| = f(\nu)$ oraz $-\text{Im}(Z) = f(\nu)$ a) warstwy PANI(CSA), grubość $1,1 \mu\text{m}$, b) warstwy PANI(CSA), grubość 60 nm . \blacklozenge – punkty pomiarowe, linia ciągła – najlepsze dopasowanie.

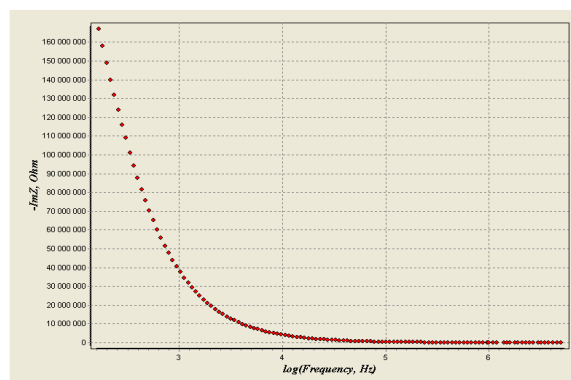
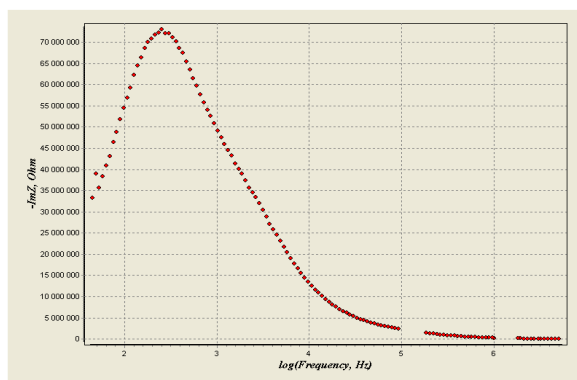
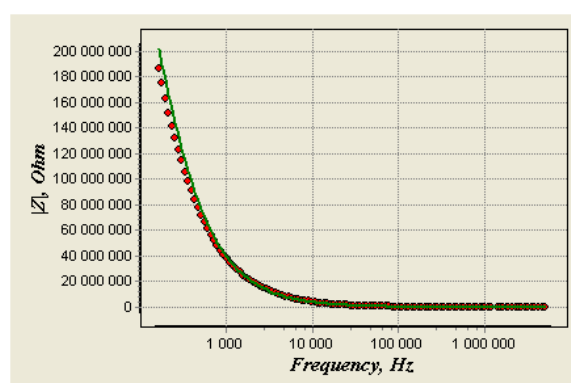
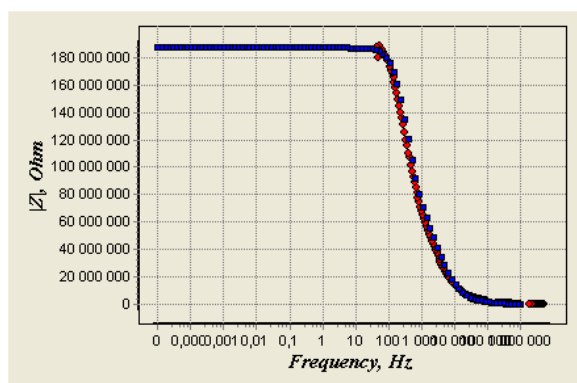
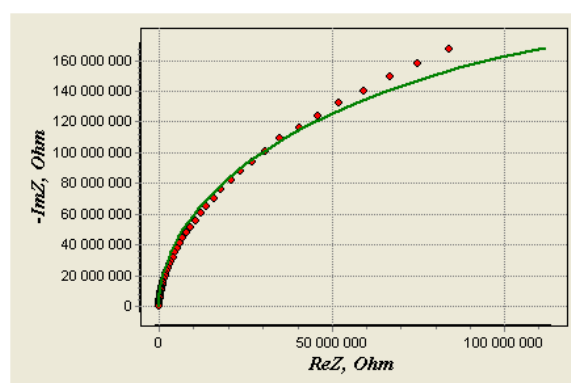
Jakościowo różny wynik (Rys. 64a) uzyskano dla grubej warstwy (4,8 μm) kompozytu PANI(CSA)/PS, wytworzonej, jak poprzednio, poprzez wylanie składników mieszaniny rozpuszczonych w chloroformie na podkład i pozostawienie warstwy do odparowania rozpuszczalnika. Wykorzystano roztwór o składzie: 6 mg/ml PANI(CSA), 15 mg/ml PS. Na wykresie Nyquista widoczne są dwa półkola impedancyjne, pik strat ($\text{Im}(Z) = f(\nu)$) jest niesymetryczny, co wskazuje na występowanie w układzie dwóch różnych stałych czasowych. Symulacja układu z Rys. 64b daje dobrą zgodność z danymi eksperymentalnymi dla następujących wartości parametrów obwodu zastępczego: $R_1 = 1.4 \cdot 10^8 \Omega$, $C_1 = 4.0 \cdot 10^{-12} \text{ F}$, $R_2 = 4.7 \cdot 10^8 \Omega$, $C_2 = 1.4 \cdot 10^{-12} \text{ F}$. Występowanie dwóch stałych czasowych jest związane z obecnością w badanej warstwie dwóch rodzajów domen: bogatych w protonowaną polianilinę, o niższej rezystancji oraz bogatych w nieprzewodzący polistyren, o wyższej rezystancji. Separacja faz najprawdopodobniej prowadzi do niecałkowitego oddzielenia składników mieszaniny wewnątrz domen. Gdyby następowała całkowita separacja składników, należałoby się spodziewać większej różnicy rezystancji pomiędzy domenami, przynajmniej o kilka rzędów wielkości. Ponadto należy zauważyć, że impedancja tej warstwy jest znacznie wyższa od impedancji grubej warstwy czystej PANI(CSA), co ma związek z dodatkiem polimeru nieprzewodzącego.

W cienkiej warstwie kompozytu PANI(CSA)/PS należy spodziewać się wyniku podobnego do obserwacji dla warstwy grubej. Jednak z uwagi na bardzo wysoką rezystancję warstwy i zakres pomiarowy przyrządu ograniczony od strony niskich częstotliwości, na wykresie Nyquista widoczny jest tylko fragment jednego półkola impedancyjnego, natomiast na wykresie Bodego dostrzegalne jest tylko jedno załamanie. Choć w obwodzie najprawdopodobniej występują dwie stałe czasowe, na podstawie danych pomiarowych można wyznaczyć wartość tylko jednej z nich. Najlepsze dopasowanie uzyskano dla $R = 3,6 \cdot 10^8 \Omega$ oraz $C = 4,0 \cdot 10^{-12} \text{ F}$. Jakość dopasowania modelu o jednej stałej czasowej (układ równoległy RC) do wyników pomiarów nie jest tak dobra, jak w przypadku warstw czystej PANI(CSA) – jest to spowodowane przyczynkiem od drugiej stałej czasowej układu, nieuwzględnionej w fitowaniu. Wysoka wartość impedancji sugeruje, że w przypadku warstw cienkich (o grubości porównywalnej z rozmiarami domen) domeny o wysokim przewodnictwie nie pozostają w kontakcie ze sobą, lecz są oddzielone domenami bogatymi w nieprzewodzący polistyren.

a)



b)



Rys. 65: Wyniki pomiarów metodą spektroskopii impedancyjnej. Od góry: wykresy Nyquista - $\text{Im}(Z) = f(\text{Re}(Z))$, Bodego $|Z| = f(\nu)$ oraz $-\text{Im}(Z) = f(\nu)$ a) warstwy PANI(CSA)/PS, grubość $4,8 \mu\text{m}$, b) warstwy PANI(CSA)/PS, grubość 300 nm . \blacklozenge – punkty pomiarowe, \blacksquare – wyniki symulacji, linia ciągła – najlepsze dopasowanie.

Wyniki dopasowania modeli do opisanych powyżej czterech rodzajów warstw polimerowych – wartości parametrów układów zastępczych, stałe czasowe i odpowiadające im częstotliwości – zostały zebrane w Tab. 2.

	<i>Grubość [nm]</i>	<i>Parametry obwodu zastępczego</i>	<i>Stałe czasowe</i>	<i>Częstotliwości charakterystyczne</i>
<i>PANI(CSA) gruba warstwa</i>	1100	$R = 1,9 \cdot 10^6 \Omega$ $C = 4,4 \cdot 10^{-12} \text{ F}$	$8,37 \cdot 10^{-6} \text{ s}$	$1,19 \cdot 10^5 \text{ Hz}$
<i>PANI(CSA) cienka warstwa</i>	60	$R = 4,1 \cdot 10^7 \Omega$ $C = 3,5 \cdot 10^{-12} \text{ F}$	$1,43 \cdot 10^{-4} \text{ s}$	$6,99 \cdot 10^3 \text{ Hz}$
<i>PANI(CSA)/PS gruba warstwa</i>	4800	$R_1 = 1,4 \cdot 10^8 \Omega$ $C_1 = 4,0 \cdot 10^{-12} \text{ F}$	$5,60 \cdot 10^{-4} \text{ s}$	$1,79 \cdot 10^3 \text{ Hz}$
		$R_2 = 4,7 \cdot 10^8 \Omega$ $C_2 = 1,4 \cdot 10^{-12} \text{ F}$	$6,58 \cdot 10^{-5} \text{ s}$	$1,52 \cdot 10^4 \text{ Hz}$
<i>PANI(CSA)/PS cienka warstwa</i>	300	$R = 3,6 \cdot 10^8 \Omega$ $C = 4,0 \cdot 10^{-12} \text{ F}$	$1,44 \cdot 10^{-3} \text{ s}$	$6,92 \cdot 10^2 \text{ Hz}$

Tab. 2: Parametry obwodów zastępczych warstw polimerowych badanych metodą spektroskopii impedancyjnej.

B.10 Podsumowanie i dyskusja wyników

W niniejszej pracy zostały scharakteryzowane struktury morfologiczne, powstające samoistnie lub na skutek modyfikacji podłoża w cienkowarstwowych kompozytach polimerowych zawierających polianilinę, jej pochodną (POMA) oraz iminę (N,N'-difenylo-p-fenylenodiiminę, DPI), która jest małowcząsteczkowym odpowiednikiem PANI. Wyjaśniony został skład chemiczny domen dendrytycznych, które powstają na powierzchni próbek. Domeny te tworzą się zwłaszcza w atmosferze pary wodnej nasyconej. Jak wykazały pomiary AFM połączone z selektywnym trawieniem składników kompozytu oraz pomiary SIMS, dendryty są agregatami polimeru konwencjonalnego (PS lub PMMA), a nie krystalitami PANI lub CSA. Zaproponowano mechanizm tworzenia morfologii dendrytycznej. Obserwowaną równocześnie strukturę porowatą wyjaśniono w oparciu o kondensację pary wodnej na powierzchni próbki w trakcie schnięcia warstwy i jej absorpcję przez higroskopową PANI.

Z kolei w cienkowarstwowej mieszance DPI i polistyrenu struktury dendrytyczne powstają na skutek krystalizacji DPI i otoczone są ciągłą fazą polistyrenu. Wykonano również symulacje dendrytycznych agregatów za pomocą algorytmu DLA (Diffusion-Limited Aggregation) dla różnych prawdopodobieństw P dołączenia błądzącej cząstki do aglomeratu, wyznaczono następnie ich wymiar fraktalny oraz promień bezwładności. Wyniki symulacji zostały skorelowane z rzeczywistymi strukturami morfologicznymi obserwowanymi w badanych tutaj mieszaninach polimerowych: agregaty o małym P są bardziej „kompaktowe”, charakteryzują się wysokim wymiarem fraktalnym (bliskim 2,0) oraz małym promieniem bezwładności. Właśnie taki charakter mają agregaty PS oraz PMMA w mieszaninach z polianiliną. Można ten fakt interpretować jako efekt zbyt krótkiego kontaktu kropelek polimeru, utrudniający dołączenie kolejnej cząstki do powstającego agregatu, a więc zmniejszający prawdopodobieństwo P . Agregaty DPI w mieszaninie DPI/PS są natomiast mniej kompaktowe, odpowiadają im wyniki symulacji dla P bliskiego 1,0, tj. agregaty o wymiarze fraktalnym ok. 1,65 i dużym promieniu bezwładności. Jest to związane z faktem, iż w tym przypadku krystalizacja DPI jest ograniczona tylko dopływem (dyfuzją) materiału z roztworu

polimerowego do frontu krystalizacji. Swobodne cząsteczki DPI w kontakcie z krystalitami tego materiału bez przeszkód wbudowują się w strukturę krystaliczną.

W niniejszej pracy wyjaśniono także fakt powstawania dużych (o kilkumikronowej średnicy), okrągłych domen w kompozytach zawierających PANI(DBSA) i PS: swobodny kwas DBSA, którego pewien nadmiar występuje w roztworze, działa jak surfaktant, gromadząc się na powierzchni domen PANI(DBSA). Hydrofobowe łańcuchy alkilowe wystające na zewnątrz (w kierunku hydrofobowej fazy PS) nie pozwalają na połączenie kilku takich domen w jedną. Z kolei domeny PANI(DBSA) w mieszaninach z PMMA, otrzymywanych z roztworu ksylenu mają podobne rozmiary, ale są obniżone w stosunku do otaczającej je fazy polimeru konwencjonalnego. Dzieje się tak na skutek odzwilżania (*dewetting*) hydrofobowej powierzchni domen PANI(DBSA) przez roztwór hydrofilowego poli(metakrylanu metylu).

W kompozytach zawierających PANI(DPHP) oraz PS zaobserwowano powstawanie układów lamelarnych: faza bogata w polistyren sytuuje się w pobliżu powierzchni podkładu (Au), natomiast ponad nią występuje obszar uboższy w ten polimer. Zaobserwowany również układy trójwarstwowe, złożone z warstwy bogatej w PANI(DPHP), nad którą powstaje faza o niskim stężeniu PANI(DPHP), dodatkowo przykryta warstwą o średnim stężeniu tego polimeru. Pomiar SIMS w układach, w których polistyren zastąpiono jego bromowanym odpowiednikiem (PBrS) umożliwiły śledzenie pionowego rozkładu także polimeru konwencjonalnego. Badania te pokazały, że warstwa wzbogacona w polianilinę jest równocześnie zubożona w polistyren, a więc następuje znaczące pionowe rozdzielanie składników mieszaniny. Chropowatość warstw zależy od stężenia polianiliny w mieszaninie i zwiększa się wraz z jego wzrostem na skutek koalescencji cząstek PANI w roztworze.

Duże znaczenie dla późniejszych prób replikacji wzorów podłoża w warstwie polimerowej miały badania wpływu jednorodnej modyfikacji podłoża na proces separacji faz. Wykazały one, że roztwór zawierający PANI(CSA) o małej masie cząsteczkowej nie zwilża podłoża z hydrofobową warstwą samoorganizującą (CH₃-SAM), natomiast warstwa hydrofilowa nie uniemożliwia zwilżania. Ponadto efekt modyfikacji podłoża nie jest dostrzegalny dla PANI o dużej masie cząsteczkowej ($M_w = 65$ kDa). Z tego względu w badaniach replikacji wzorów podłoża wykorzystano następnie polianilinę o krótkich łańcuchach.

Istotną częścią niniejszej pracy jest przedstawienie możliwości przeniesienia wzoru zadanego na podłożu w morfologię cienkiej warstwy zawierającej polianilinę. Pokazano, że możliwe jest wytworzenie wzorów w postaci asymetrycznych oraz symetrycznych pasków o

rozmiarach mikronowych (najmniejsza uzyskana szerokość domeny to 2 μm). Wzory takie w kompozycie zawierającym przewodzący polimer zmieszany z polimerem izolującym, uzyskano w jednym tylko kroku technologicznym (spin-coating na podkład z warstwą samoorganizującą, naniesioną metodą druku mikrokontaktowego), na stosunkowo dużym obszarze próbki ($\sim 10^5 \mu\text{m}^2$). Materiały takie mogą znaleźć zastosowanie w polimerowych urządzeniach elektronicznych. Dobrej jakości replikację zadanego wzoru podłoża uzyskano dla mieszanin zawierających PANI protonowaną dwoma różnymi domieszkami (CSA oraz DPHP). Morfologia uzyskanych warstw była ziarnista, przy czym wysokość i gęstość ułożenia ziaren były różne ponad obszarami SAM i czystego (niezmodyfikowanego) podkładu. Również pionowy rozkład polimerów jest różny w tych dwóch obszarach: ponad SAM-CH₃ występuje wzbogacenie w polianilinę, podczas gdy pionowy rozkład tego polimeru nad obszarami niezmodyfikowanego podkładu jest stały.

W celu zbadania przydatności prezentowanych w niniejszej pracy materiałów do zastosowań elektronicznych wykonano pomiary ich przewodności elektrycznej metodami stałoprądowymi oraz metodą zmiennoprądową. Największą przewodność ($\sim 7 \text{ S/cm}$) uzyskano dla grubych warstw PANI(DBSA), co można wyjaśnić rozprostowaną konformacją makrocząsteczek w tym polimerze oraz dużymi rozmiarami przewodzących domen. Ponadto pokazano, że wpływ par rozpuszczalnika zmienia przewodność cienkich warstw kompozytów polianiliny, co umożliwia wykorzystania ich w charakterze czujników chemicznych. Rozszerzeniem niniejszej pracy może być badanie wpływu innych czynników na przewodność cienkich warstw polimerowych. Przykładowo pary kwasów powinny zwiększać przewodność polianiliny poprzez dodatkowe protonowanie jej makrocząsteczek. Możliwe jest również wykorzystanie puchnięcia polimeru konwencjonalnego zmieszanego z polianiliną, co zmniejsza przewodność warstwy. Można w ten sposób zaprojektować rozmaite czujniki lub ich matryce, selektywnie reagujące na wybrane związki chemiczne.

Wydaje się, że najważniejszymi wynikami niniejszej pracy są:

- **Rozpoznanie warunków mających decydujący wpływ na proces separacji faz w cienkowarstwowych mieszaninach kompozytów polimerowych zawierających przewodzącą polianilinę, jej pochodną oraz małowcząsteczkowy odpowiednik tej pierwszej.** Istotnymi czynnikami są m. in.: atmosfera wytwarzania próbek, domieszki mogące pełnić rolę surfaktantów, rodzaj podłoża, masa cząsteczkowa polimerów i proporcje mieszanin.

- **Wyjaśnienie** na podstawie technik eksperymentalnych połączonych z modelowaniem komputerowym **powstawania struktur dendrytycznych** w cienkich warstwach kompozytów.
- Uzyskanie kontroli nad separacją faz w mieszaninach PANI/PS oraz PANI/PMMA, a w szczególności **wytworzenie struktur morfologicznych o mikronowych rozmiarach** (paski protonowanej polianiliny na podłożu modyfikowanym warstwą samoorganizującą).
- Pokazanie, że z badanych warstw można wytworzyć **użyteczne przyrządy elektroniczne** – sensory chemiczne.

C.1 Wykaz publikacji autorskich i wystąpień konferencyjnych

Publikacje naukowe

1. **J. Haberko**, A. Bernasik, J. Włodarczyk-Miśkiewicz, W. Łużny, J. Raczkowska, J. Rysz, A. Budkowski, *The Structure of Thin Films of Polyaniline/Polystyrene Polymer Blends Studied by SIMS*, Fib. & Text. in Eastern Europe, No 5(53)2005, 103-106
2. A. Bernasik, **J. Haberko**, J. Włodarczyk-Miśkiewicz, J. Raczkowska, W. Łużny, A. Budkowski, K. Kowalski, J. Rysz, *Influence of humid atmosphere on phase separation in polyaniline–polystyrene thin films*, Synth. Met., Volume 155, Issue 3, 15 Dec. 2005, 516-522
3. **J. Haberko**, J. Raczkowska, A. Bernasik, J. Rysz, A. Budkowski, W. Łużny, *Pattern replication in polyaniline–polystyrene thin films*, Synth. Met. Volume 157, Issue 22-23, November 2007, 935-939
4. **J. Haberko**, J. Raczkowska, A. Bernasik, W. Łużny, J. Rysz, A. Budkowski, *Pattern formation in thin polymer films containing conducting polyaniline*, Macromol. Symp., Volume 263, Issue 1, 2008, 47-52
5. **J. Haberko**, J. Raczkowska, A. Bernasik, J. Rysz, M. Nocuń, J. Nizioł, W. Łużny, A. Budkowski, *Conductivity of thin polymer films containing polyaniline*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Vol. 485, Issue 1, 796-803
6. A. Budkowski, A. Bernasik, E. Moons, M. Lekka, J. Zemła, J. Jaczewska, **J. Haberko**, J. Raczkowska, J. Rysz, K. Awiuk, *Structures in multi-component polymer films: their formation, observation and applications in electronics and biotechnology* (w przygotowaniu)
7. J. Jaczewska, A. Budkowski, A. Bernasik, I. Raptis, E. Moons, D. Goustouridis, **J. Haberko**, J. Rysz, *Micro-patterns on gold and oxidized silicon ordering spin-cast films of poly(3-alkylthiophenes) blended with polystyrene* (w przygotowaniu)

Udział w konferencjach naukowych

1. **J. Haberko**, A. Bernasik, J. Włodarczyk-Miśkiewicz, W. Łużny, J. Raczkowska, J. Rysz, A. Budkowski „The structure of thin films of polianiliny/polystyrene polymer blends studied by SIMS”, X-Ray Investigations of Polymer Structure (XIPS 2004), Ustroń, 08.12.2004 – 11.12.2004
2. **J. Haberko**, J. Raczkowska, A. Bernasik, W. Łużny, A. Budkowski „Investigation of thin films of polyaniline/polystyrene blends patterned by microcontact printing”, Gliwickie Seminarium Polimerowe (GSP 2005), Gliwice, 06.2005
3. W. Łużny, A. Bernasik, **J. Haberko**, J. Raczkowska, J. Rysz, A. Budkowski „Badania zjawisk samoorganizacji w cienkich warstwach kompozytów polianiliny”, XLVIII Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Poznań, 18 – 22.09.2005
4. **J. Haberko**, J. Raczkowska, A. Bernasik, W. Łużny, A. Budkowski, J. Rysz “Pattern replication in thin films of doped polyaniline - polystyrene blends”, The International Conference in Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 2006), Dublin (Irlandia), 02 – 07.07.2006
5. A. Bernasik, **J. Haberko**, W. Łużny, J. Raczkowska, J. Rysz, A. Budkowski „Morfologia cienkich warstw kompozytów polianiliny”, Kryształ Molekularne 2006, Łódź, 19 – 23.09.2006
6. **J. Haberko**, J. Raczkowska, A. Bernasik, W. Łużny, A. Budkowski, J. Rysz „Samoorganizacja nanowarstw mieszanin polianiliny z polistyrenem według wzorów podłoża”, IV Seminarium STM/AFM, Zakopane, 06 – 10.12.2006
7. **J. Haberko**, J. Raczkowska, A. Bernasik, W. Łużny, J. Rysz, A. Budkowski, „Pattern formation in thin polymer films containing conducting polyaniline”, Europolymer Conference (EUPOC 2007), Gargnano (Włochy), 27.05.2007 – 01.06.2007
8. **J. Haberko**, J. Raczkowska, A. Bernasik, M. Nocuń, W. Łużny, J. Rysz, A. Budkowski „Conductivity of thin polymer films containing polyaniline”, IXth International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials (9ICFPAM), Kraków, 08.07.2007 – 12.07.2007
9. **J. Haberko**, A. Bernasik, W. Łużny, J. Raczkowska, J. Rysz, A. Budkowski, “Dendritic structures in thin films of polymeric composites”, X-Ray Investigations of Polymer Structure (XIPS 2007), Kraków, 05.12.2007 – 07.12.2007 (**referat ustny**)

10. **J. Haberko**, A. Bernasik, W. Łużny, J. Raczowska, J. Rysz^b, A. Budkowski, “The study of morphological structures in thin films of polyaniline”, 14th International Conference on Solid Films and Surfaces, Dublin, 29.06.2008 – 04.07.2009

C.2 Bibliografia

- [1] A. Bernasik, J. Haberko, J. Włodarczyk-Miśkiewicz, J. Raczkowska, W. Łużny, A. Budkowski, K. Kowalski, J. Rysz, *Influence of humid atmosphere on phase separation in polyaniline–polystyrene thin films*, Synth. Met. 155 (2005) 516
- [2] J. Haberko, A. Bernasik, J. Włodarczyk-Miśkiewicz, W. Łużny, J. Raczkowska, J. Rysz, A. Budkowski, *The Structure of Thin Films of Polyaniline/Polystyrene Polymer Blends Studied by SIMS*, Fib. & Text. in Eastern Europe, No. 5(53)2005, 103-106
- [3] M. Böltau, S. Walheim, J. Mlynek, G. Krausch, U. Steiner *Surface-induced structure formation of polymer blends on patterned substrates*, Nature 391, 877-879, 26 Feb. 1998
- [4] P. Cyganik, A. Bernasik, A. Budkowski, B. Bergues, K. Kowalski, J. Rysz, J. Lekki, M. Lekka, Z. Postawa *Phase decomposition in polymer blend films cast on substrates patterned with self-assembled monolayers*, Vacuum 63 (2001) 307-313
- [5] J. Raczkowska, P. Cyganik, A. Budkowski, A. Bernasik, J. Rysz, I. Raptis, P. Czuba, K. Kowalski *Composition Effects in Polymer Blends Spin-Cast on Patterned Substrates*, Macromolecules, 2005, 38, 8486-8493
- [6] X. Li, R. Xing, Y. Zhang, Y. Han, L. An *Molecular weight effects on the phase morphology of PS/P4VP blend films on homogeneous SAM and heterogeneous SAM/Au substrates*, Polymer 45 (2004) 1637–1646
- [7] C. M. Hansen *Aspects of solubility, surfaces and diffusion in polymers*, Prog. Org. Coat. 51 (2004) 55–66
- [8] C. J. Lawrence *The mechanics of spin-coating of polymer films*, Phys. Fluids 31(10), Oct. 1988

- [9] C-C. Chang, C-L. Pai, W-C Chen, S. A. Jenekhe *Spin coating of conjugated polymers for electronic and optoelectronic applications*, Thin Solid Films 479 (2005) 254–260
- [10] M. D. Morariu *Pattern formation by capillary instabilities in thin films*, praca doktorska, Uniw. Groningen, 2004
- [11] A. Budkowski, A. Bernasik, P. Cyganik, J. Rysz, R. Brenn *Surface-directed phase separation in nanometer polymer films: self-stratification and pattern replication*, e-Polymers 2002, no. 006
- [12] S. Y. Heriot, R. A. L. Jones *An interfacial instability in a transient wetting layer leads to lateral phase separation in thin spin-cast polymer-blend films*, Nature Materials, Vol. 4, Oct. 2005, 782-786
- [13] M. Sprenger, S. Walheim, A. Budkowski, U. Steiner *Hierarchical Structure Formation in Binary and Ternary Polymer Blends*, Interface Science 11, 225–235, 2003
- [14] G. M. O. Barra, M. E. Leyva, B. G. Soares, M. Sens *Solution-cast blends of polyaniline–DBSA with EVA copolymers*, Synth. Met. 130 (2002) 239–245
- [15] A. Bernasik, J. Włodarczyk-Miśkiewicz, W. Łużny, K. Kowalski, J. Raczkowska, J. Rysz, A. Budkowski, *Lamellar structures formed in spin-cast blends of insulating and conducting polymers*, Synth. Met. 144 (2004) 253
- [16] S. L. Lim, K. L. Tan, E. T. Kang *In Situ XPS Study of the Interactions of Evaporated Copper Atoms with Neutral and Protonated Polyaniline Films*, Langmuir, 14 (18), 5305 -5313, 1998
- [17] *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, 1999
- [18] E. S. Matveeva, R. D. Diaz Calleja, V. P. Parkhutik *Thermogravimetric and calorimetric studies of water adsorbed in polyaniline*, Synth. Met. 72 (1995) 105–110
- [19] P. K. Kahol, A.J. Dyakonov, B.J. McCormick *An electron-spin-resonance study of polymer interactions with moisture in polyaniline and its derivatives*, Synth. Met. 89 (1997) 17–28

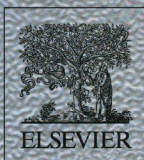
- [20] W. Łużny, M. Śniechowski, J. Laska *Structural properties of emeraldine base and the role of water contents: X-ray diffraction and computer modelling study*, Synth. Met. 126 (2002) 27–35
- [21] I. Tarachiwin, P. Kiattibutr, L. Ruangchuay, A. Sirivat, J. Schwank *Electrical conductivity response of polyaniliny films to ethanol-water mixtures*, Synth. Met. 129 (2003) 303–308
- [22] M. Baibarac, M. Cochet, M. Łapkowski, L. Mihut, S. Lefrant, I. Baltog *SERS spectra of polyaniline thin films deposited on rough Ag, Au and Cu. Polymer film thickness and roughness parameter dependence of SERS spectra*, Synth. Met. 96 (1998) 63–70
- [23] L.-L. Chua, P. K. H. Ho, H. Sirringhaus, R. H. Friend *Observation of Field-Effect Transistor Behavior at Self-Organized Interfaces*, Adv. Mater. 2004, 16, No. 18, 1609-1615
- [24] N. Corcoran, A. C. Arias, J. S. Kim, J. D. MacKenzie, R. H. Friend, *Increased efficiency in vertically segregated thin-film conjugated polymer blends for light-emitting diodes*, Appl.Phys. Surf. Interface Anal. 2004; **36**: 195–196 Lett., Vol. 82, No. 2, 299-301
- [25] A. Malinauskas *Chemical deposition of conducting polymers*, Polymer 42 (2001) 3957–3972
- [26] D.M. Collard, C.N. Sayre *Micron-Scale Patterning of Conjugated Polymers on Microcontact Printed Patterns of Self-Assembled Monolayers*, Synth. Met. 84 (1997) 329
- [27] Z. Huang, P-C. Wang, A. G. MacDiarmid, Y. Xia, G. Whitesides *Selective Deposition of Conducting Polymers on Hydroxyl-Terminated Surfaces with Printed Monolayers of Alkylsiloxanes as Templates*, Langmuir 1997, 13, 6480-6484
- [28] Z. F. Li, E. Ruckenstein *Patterned Conductive Polyaniline on Si(100) Surface via Self-Assembly and Graft Polymerization*, Macromolecules 2002, 35, 9506-9512
- [29] Y. Xia, G. M. Whitesides *Soft lithography*, Annu. Rev. Mater. Sci. 1998.28:153-184
- [30] S. Walheim, E. Schäffer, U. Steiner *Self-organized organic nanostructures: structure formation in thin polymer blend films*, Surf. Interface Anal. 2004; 36: 195–196

- [31] J. Raczkowska, A. Bernasik, A. Budkowski, J. Rysz, B. Gao, M. Lieberman *Compositional Mismatch between Chemical Patterns on a Substrate and Polymer Blends Yielding Spin-Cast Films with Subpattern Periodicity*, *Macromolecules* 40 (2007) 2120-2125
- [32] H. Bai, G. Shi, *Gas Sensors Based on Conducting Polymers*, *Sensors* 2007, 7, 267-307
- [33] N.E. Agbor, M.C. Petty, A.P. Monkman, *Polyaniline thin films for gas sensing*, *Sens. & Act. B*, 28 (1995) 173-179
- [34] S. C. K. Misra, P. Mathur, B.K. Srivastava, *Vacuum-deposited nanocrystalline polyaniline thin film sensors for detection of carbon monoxide*, *Sens. & Act. A* 114 (2004) 30-35
- [35] S. N. Magonov *Atomic Force Microscopy in Analysis of Polymers*, w: R. A. Meyers (red.) *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 7432–7491, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000
- [36] D. Briggs, M. P. Seah (red.) *Practical Surface Analysis. Vol. 2 – Ion and Neutral Spectroscopy*, John Wiley & Sons, 1992
- [37] A. Benninghoven, F. G. Rüdenauer, H. W. Werner *Secondary Ion Mass Spectrometry: Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications, and Trends*, John Wiley & Sons, 1987
- [38] R. A. Weller, *An algorithm for computing linear four-point probe thickness correction factors*, *Rev. Sci. Instr.* Vol. 72, No. 9, Sept. 2001
- [39] M. Nocuń, *Wprowadzenie do spektroskopii impedancyjnej w badaniach materiałów ceramicznych*, Wyd. Naukowe AKAPIT, Kraków, 2003
- [40] W. S. Huang, A. G. MacDiarmid, *Optical properties of polyaniline*, *Polymer*, 1993, Vol. 34, Nr. 9
- [41] Y. Xia, J. Wiesinger, A. MacDiarmid, A. Epstein, *Camphorsulfonic Acid Fully Doped Polyaniline Emeraldine Salt: Conformations in Different Solvents Studied by an Ultraviolet/Visible/Near-Infrared Spectroscopic Method*, *Chem. Mater.* 1995, 7, 443-445

- [42] D. Briggs, M. P. Seah (red.) *Practical Surface Analysis. Vol. 1 – Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons, 1992
- [43] L. Cui, J. Peng, Y. Ding, X. Li, Y. Han *Ordered porous polymer films via phase separation in humidity environment*, *Polymer* 46 (2005) 5334–5340
- [44] M. Daoud, X. E. Williams (red.) *Soft Matter Physics*, Springer, 1999
- [45] T. A. Witten, L. M. Sander *Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon*, *Phys. Rev. Lett.* 47, 1400 (1981)
- [46] A. J. Ramic, S. D. Hudson, A. M. Jamieson, I. Manas-Zloczower *Temporary droplet-size hysteresis in immiscible polymer blends*, *Polymer* 41 (2000) 6263–6270
- [47] G. E. Schoolenberg, F. During, G. Ingenbleek *Coalescence and interfacial tension measurements for polymer melts: experiments on a PS-PE model system*, *Polymer*, Vol. 39, No. 4, 765–772, 1998
- [48] C. Qiao, J. Zhao, S. Jiang, X. Ji, L. An, B. Jiang, *Crystalline morphology evolution in PCL thin films*, *J. Pol. Sci. B*, 2005, Vol. 43, No. 11, 1303-1309
- [49] A. Proń, W. Łużny, J. Laska *Thermally processable polyaniline protonated with diphenyl phosphate – preparation and structural aspects*, *Synth. Met.* 80 (1996) 191–193
- [50] J. Camra *Rola procesów segregacyjnych w układach V-O-W I Fe-Cr-Al w syntezie i działaniu monolitycznego katalizatora DENOX*, praca doktorska, UJ, Kraków, 2003
- [51] R. Garcia, R. Perez *Dynamic atomic force microscopy methods*, *Surf. Sci. Rep.* 47 (2002) 197-301
- [52] M. Geoghegan, G. Krausch, *Wetting at polymer surfaces and interfaces*, *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 261–302
- [53] J. Haberko, J. Raczkowska, A. Bernasik, J. Rysz, A. Budkowski, W Łużny, *Pattern replication in polyaniline–polystyrene thin films*, *Synth. Met.* Vol. 157, Issue 22-23, Nov. 2007, 935-939

- [54] J. Haberko, J. Raczkowska, A. Bernasik, W. Łużny, J. Rysz, A. Budkowski, *Pattern formation in thin polymer films containing conducting polyaniline*, Macromol. Symp., Vol. 263, Issue 1, 2008, 47-52
- [55] J. Haberko, J. Raczkowska, A. Bernasik, J. Rysz, M. Nocuń, J. Nizioł, W. Łużny, A. Budkowski, *Conductivity of thin polymer films containing polyaniline*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Vol. 485, Issue 1, 796-803
- [56] J. Laska *POLIANILINA – otrzymywanie ,właściwości, możliwości zastosowań,* Uczelniane Wyd. Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków 2003
- [57] E. Meyer, H. J. Hug, R. Bennewitz *Scanning Probe Microscopy. The Lab on a Tip.* Springer-Verlag, 2004
- [58] E. Segal, R. Tchoudakov, M. Narkis, A. Siegmann, Y. Wei, *Polystyrene/polyaniline nanoblends for sensing of aliphatic alcohols*, Sens. & Act. B 104 (2005) 140–150
- [59] L. W. Shacklette *Dipole and hydrogen-bonding interactions in polyaniline: a mechanism for conductivity enhancement*, Synth. Met. 65 (1994) 123–130
- [60] R. K. Smith, P. A. Lewis, P. S. Weiss *Patterning self-assembled monolayers*, Progress in Surface Science 75 (2004) 1–68

Na następnej stronie: okładka czasopisma Synthetic Metals (Vol. 157, Iss. 22–23, Nov. 2007) zawierająca mikrofotografię z publikacji autorskiej [53].

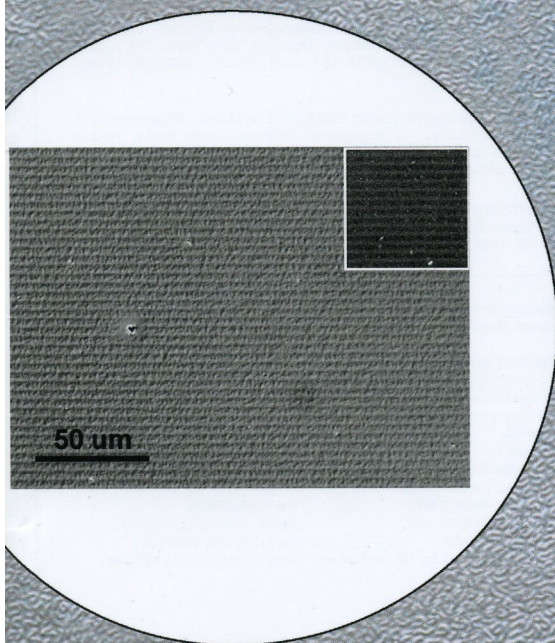


Volume 157, issues 22–23, November 2007

ISSN 0379-6779

SYNTHETIC METALS

The Journal of Electronic Polymers and
Electronic Molecular Materials



Editor-in-Chief: A.J. Epstein

Cover: Optical micrograph of a PANI(CSA)–PS thin film spin-coated on CH₃-SAM patterned gold surface (inset: a SIMS map of PANI(CSA) distribution). For further details see J. Haberko, J. Raczowska, A. Bernasik, J. Rysz, A. Budkowski, and W. Łużny, *Pattern replication in polyaniline–polystyrene thin films*, pages 935–939.