



Morfologia powierzchni cienkich warstw poliazometyny na różnych podłożach

M. Szindler ^a, A. Śliwa ^b

^a Doktorant Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny
e-mail: marek.szindler@polsl.pl

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny,
Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów
Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie
e-mail: agata.sliwa@polsl.pl

Streszczenie: Celem pracy było przeprowadzenie analizy zmian morfologii powierzchni cienkich warstw poliazometyny PPI w zależności od podłoża na które były nakładane. Warstwy otrzymywane były metodą niskotemperaturowego transportu chemicznego w fazie gazowej (CVD). Otrzymano zestaw czterech warstw PPI na różnych podłożach przy tych samych parametrach procesu osadzania. Jako podłoża stosowano: szkło, mika, sól (NaCl) oraz krzem.

Abstract: The purpose of this thesis was to analyze changes in surface morphology of thin films of polyazomethine PPI in depends of various substrates. Thin films were prepared using low-temperature chemical vapor deposition (CVD) method. Prepared a set of four thin films on various substrates (glass, mica, NaCl and silicon) under the same conditions.

Słowa kluczowe: morfologia, cienkie warstwy, poliazometyny

1. WSTĘP

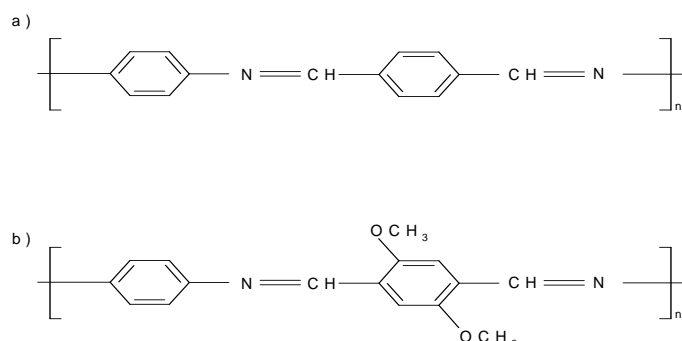
Optoelektronika, to słowo, które w ciągu ostatnich 30 lat stało się powszechnie znane w środowiskach naukowych i technicznych. Ta nazwa określa niezwykle szybko rozwijająca się dziedzinę techniki, która łączy w sobie optykę z elektroniką. Zjawisko optyczne takie jak absorpcja promieniowania wywołuje transport elektronów w ogniwie fotowoltaicznym. W diodach elektroluminescencyjnych przepływ prądu w spolaryzowanym układzie powoduje zjawiska rekombinacji elektronu i dziury w polimerze oraz emisję światła [1].

Duże znaczenie w optoelektronice i fotowoltaice zyskały polimery przewodzące prąd. Ważną grupę stanowią polimery, których łańcuchy główne zbudowane są z atomów węgla

połączonych na przemian wiązaniami pojedynczymi i podwójnymi, nazywane polimerami skoniugowanymi [2].

Do polimerów skoniugowanych zaliczyć możemy aromatyczne poliazometiny, zwane również zasadami Schiffa. Poliazometiny są to związki organiczne zawierające w łańcuchu głównym grupy azometinowe $-\text{CH}=\text{N}-$, otrzymane w reakcji kondensacji pierwszorzędowych diamin z dialdehydami aromatycznymi. Są to związki o zabarwieniu żółtym, czerwonym lub pomarańczowym (grupa azometinowa spełnia rolę chromoforu), na ogół łatwe do wyodrębnienia w stanie krystalicznym.

Na rys. 1 zostały przedstawione przykładowe poliazometiny: poli(1,4-fenyleno-metylidynonitrilo-1,4-fenylenonitrilometylidyna) oznaczana jako PPI oraz poli(1,4-fenylenonitrilometylidyno-1,4-(2,5-dimetoksy)fenyleno-metylidynonitril) znany jako PMOPI otrzymany z parafenylo-diaminy i odpowiednich dialdehydów [3].



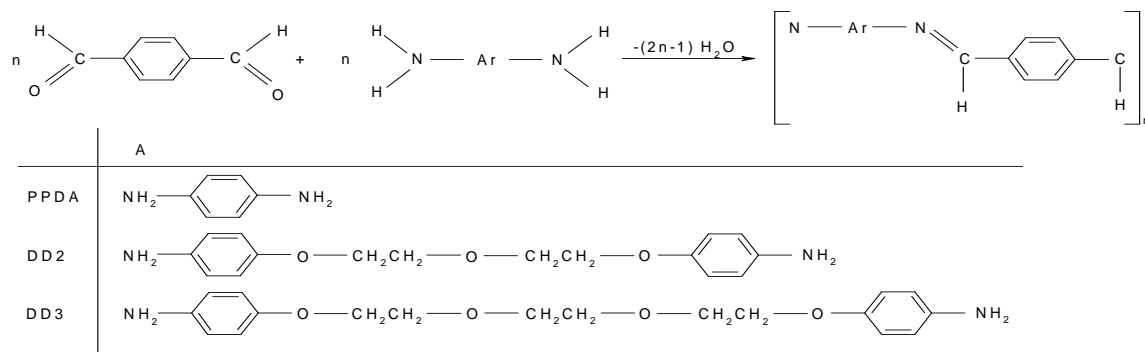
Rys.1. Przykładowe poliazometiny: a) PPI, b) PMOPI [3]

W ciągu ostatnich lat polimery skoniugowane znalazły szerokie zastosowanie jako przewodniki organiczne, czujniki elektrochemiczne lub jako aktywne elementy diody elektroluminescencyjne oraz wiele innych.

2. METODY OTRZYMYWANIA CIENKICH WARSTW POLIMEROWYCH

Jedną z metod otrzymywania cienkich warstw polimerowych jest niskotemperaturowe osadzanie chemiczne (CVD), gdzie cienka warstwa polimerowa tworzy się na drodze procesu polikondensacji odpowiednich aldehyd z diaminami.

Przykład takiej reakcji przedstawiono na rys. 2.



Rys.2. Reakcja polikondensacji TPA z diaminami PPDA, DD2, DD3 [4]

Przykładowymi zasadami Schiffa są również poliazometyny które podobnie jak PPI powstają na drodze polikondensacji aldehydu tereftalowego (TPA) odpowiednio z diaminami aromatycznymi - p-amino-dietoksy-(p-aminofenoksyl)-benzenem (DD2) – oznaczana jako PAM2 i p-amino-tri-etoksy(p-aminofenoksyl)benzenem (DD3) – oznaczana jako PAM3, co zostało przedstawione na rys.2. Łańcuch polimerowy PPI zbudowany jest na przemian z pierścieni benzenowych połączonych w połączeniach para z łącznikami azometinowymi -CH-N-. Poliazometyny PAM2 i PAM3 są polimerami, których łańcuch zbudowany jest na przemian z dwóch lub trzech grup polieterowych (-O-CH₂-CH₂-) oraz fragmentu skoniugowanego który tworzą trzy pierścienie benzenowe przedzielone grupami azometinowymi -CH-N- [4]. Aldehyd TPA został zakupiony jako gotowy produkt w firmie Sigma-Aldrich. Aminy DD2 i DD3 otrzymane zostały w Instytucie Chemii Makromolekularnej Rumuńskiej Akademii Nauk w Iasi, Rumunia.

3. METODY BADAŃ MORFOLOGII POWIERZCHNI CIENKICH WARSTW

Badania zostały przeprowadzone przy użyciu mikroskopu sił atomowych AFM w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze oraz elektronowego mikroskopu skaningowego SEM na wydziale Mechanicznym Technologiczny Politechniki Śląskiej w Gliwicach.

Mikroskop elektronowy to mikroskop wykorzystujący do obrazowania wiązkę elektronów, który pozwala na dostrzeganie obiektów nawet milion razy cieńszych niż ludzki włos (0,1 nm). Mikroskop elektronowy pozwala badać strukturę materii na poziomie atomowym. Dzięki niemu możliwa jest obserwacja organelli komórkowych i wirusów. Próbką znajduje się w próżni i najczęściej jest pokrywana warstewką metalu. Wiązka elektronów przemiatą badany obiekt i trafia do detektorów. Urządzenia elektroniczne odtwarzają na podstawie zmierzonych sygnałów obraz badanej próbki. Pierwszy mikroskop elektronowy skonstruował w 1931 r. Ernst Ruska razem z Maksem Knollem w Berlinie.

Mikroskopia sił atomowych (AFM – ang. Atomic Force Microscope) ma zastosowanie w różnorodnych badaniach struktury geometrycznej i stanu fizycznego powierzchni wielu materiałów, w tym również polimerów i tworzyw. Jest to metoda bardzo młoda, gdyż pierwszy mikroskop typu AFM został skonstruowany w roku 1986. AFM stanowi pewną odmianę skonstruowanego w 1982 roku skaningowego mikroskopu tunelowego (STM – ang. Scanning Tunneling Microscope), którego twórcy w roku 1986 uzyskali za to osiągnięcie nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki. Ze względu na istniejące podobieństwa zarówno w konstrukcji obu mikroskopów, jak i w sposobie prowadzenia badań używa się często dla nich określenia wspólnej nazwy: mikroskopia ze skanującą sondą (SPM – ang. Scanning Probe Microscopy). Akronim AFM jest używany jako nazwa mikroskopu sił atomowych oraz jako nazwa metody badań prowadzonych za pomocą tego mikroskopu [5].

Na rys. 3 pokazano przykładowe mikroskopy: skaningowy i sił atomowych.



Rys. 3. Mikroskop a) skaningowy [6] sił atomowych XE - 100 firmy COMEF [7].

Podstawową różnicą między metodami AFM i STM są wielkości fizyczne będące przedmiotem pomiarów podczas badań. W przypadku metody STM mierzy się natężenie prądu tunelowego przepływającego między badaną próbką a ostrzem sondy pomiarowej mikroskopu. Zjawisko to jest opisywane przez mechanikę kwantową, a jego odzwierciedlenie stanowi fakt, że funkcja falowa elektronów znajdujących się w atomach tworzących powierzchnię badanej próbki nie znika wraz z tą powierzchnią. Natężenie prądu tunelowego zmienia się wraz z odległością ostrza czujnika od powierzchni próbki, a więc może być miarą odległości między nimi. Jednym z ograniczeń metody STM jest to, że można ją stosować jedynie do badań materiałów przewodzących prąd elektryczny [5].

W metodzie AFM przedmiotem pomiaru jest wartość ugięcia dźwigni, na której znajduje się ostrze pomiarowe. Wartość ta stanowi miarę siły występującej między tym ostrzem a atomami tworzącymi powierzchnię badanej próbki. Jednocześnie jest ona miarą odległości między wierzchołkiem ostrza a atomami z powierzchni próbki. Metodę AFM można stosować w badaniach zarówno materiałów przewodzących prąd elektryczny, jak i izolatorów, w tym polimerów i tworzyw [5].

4. BADANIA WŁASNE

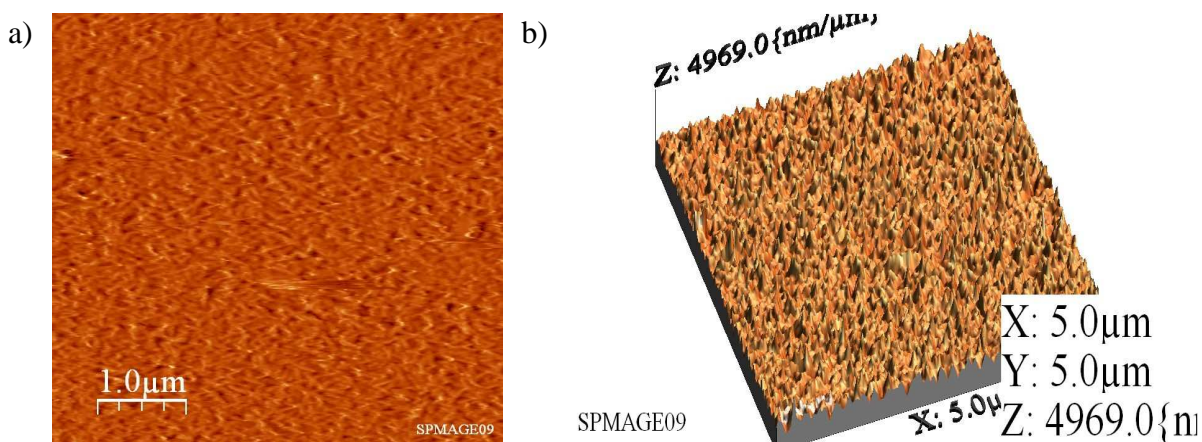
Cienkie warstwy PPI były otrzymywane metodą niskotemperaturowego CVD w reakcji polikondensacji diaminy PPDA z aldehydem TPA. Parametry procesu zestawione zostały w tabeli 4. Warstwy osadzone były na czterech podłożach: szkło borowo krzemowe oznaczane BK7, krzem monokrystaliczny, sól i mika. Zestaw czterech warstw otrzymany został w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze.

Tablica 1

Parametry procesu osadzania warstw

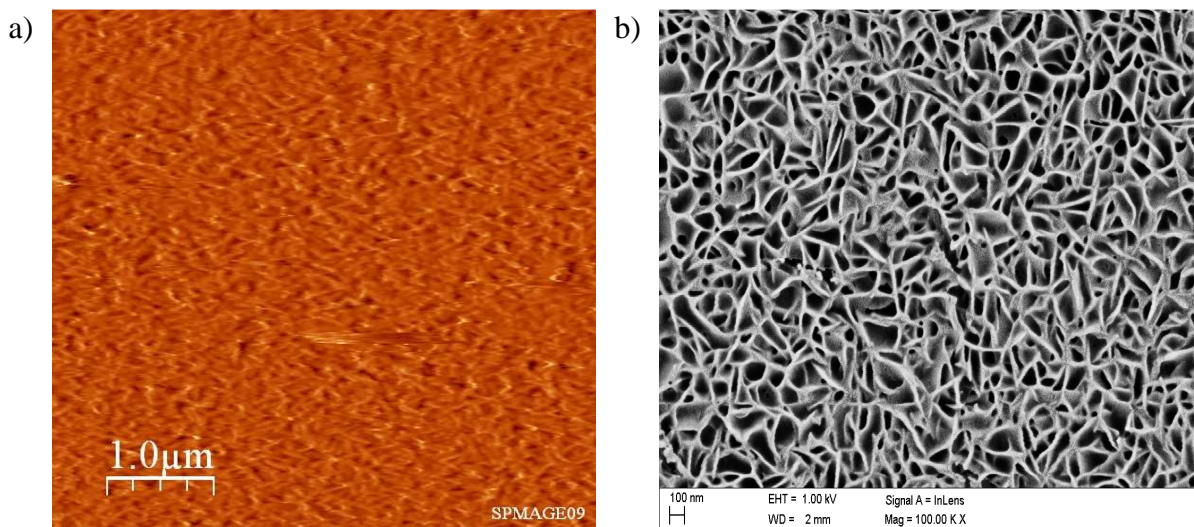
Zestaw warstw	Temperatura TPA [°C]	Temperatura PPDA [°C]	Przepływ Ar [Trl/s]	Czas osadzania [min]	Rodzaj podłoża
A1	50	70	0,05	5	szkło
B1					sól
C1					krzem
D1					mika

Na rys. 4÷11 pokazano topografię powierzchni poszczególnych warstw.



Rys. 4. Zdjęcie topografii powierzchni warstwy A1 osadzonej na podłożu szkła borowo-krzemowego, wykonanej na mikroskopie AFM: a) widok 2D, b) widok 3D

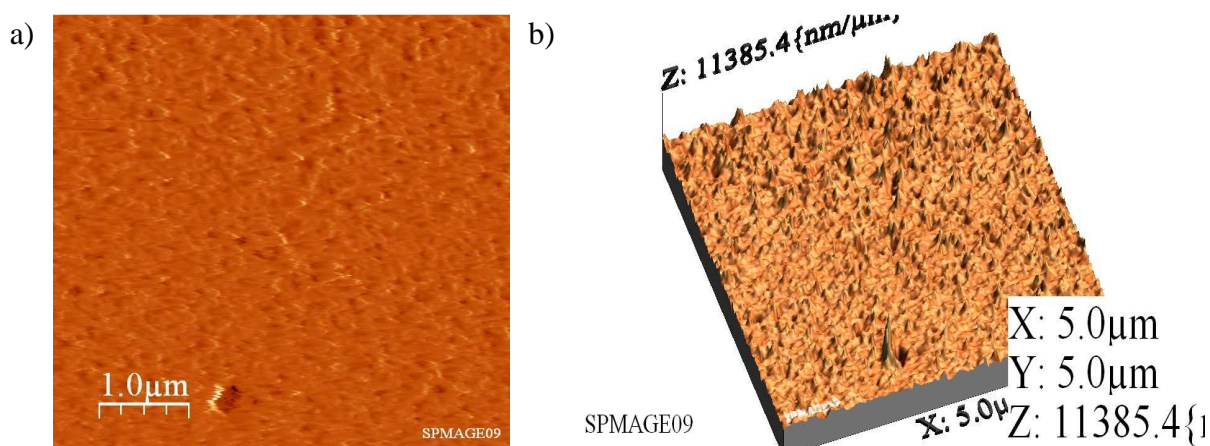
Na powierzchni warstwy A1 osadzonej na podłożu szkła BK7, która posiada strukturę granularną, nie występują żadne widoczne wytrącenia. Widok 3D ukazuje jednak liczne mniejsze pofalowania.



Rys. 5. Zdjęcie topografii powierzchni warstwy A1 wykonane na: a) mikroskopie AFM, b) mikroskopie skaningowym (warstwa napyłona złotem)

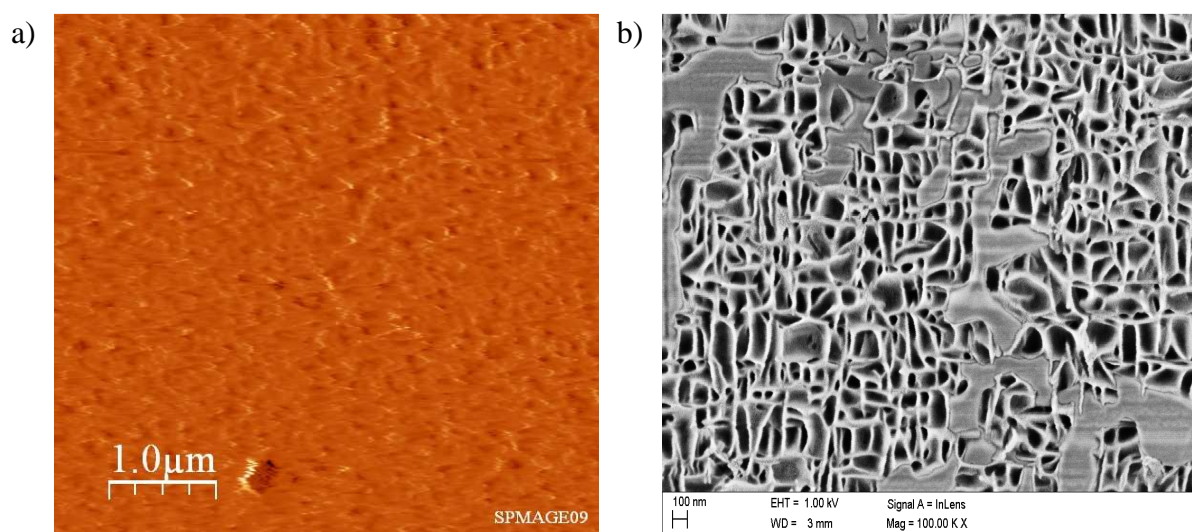
Zdjęcie SEM warstwy A1 przedstawione na rys. 5b wykazuje, że cienkie warstwy PPI rosną w kształcie wstęg o szerokości około 20 nm, rosnących szerszą częścią prostopadle do podłoża. Jest to prawdopodobnie odzwierciedlenie lameralnego wzrostu warstw polimerowych. Lamelle są efektem rozciągania się łańcuchów polimerowych.

Przedstawiony na rys. 6 widok z mikroskopu AFM warstwy B1, osadzonej na podłożu ze soli, nie wykazuje wyraźnych zmian topografii w stosunku do warstwy A1 osadzonej na podłożu ze szkła.



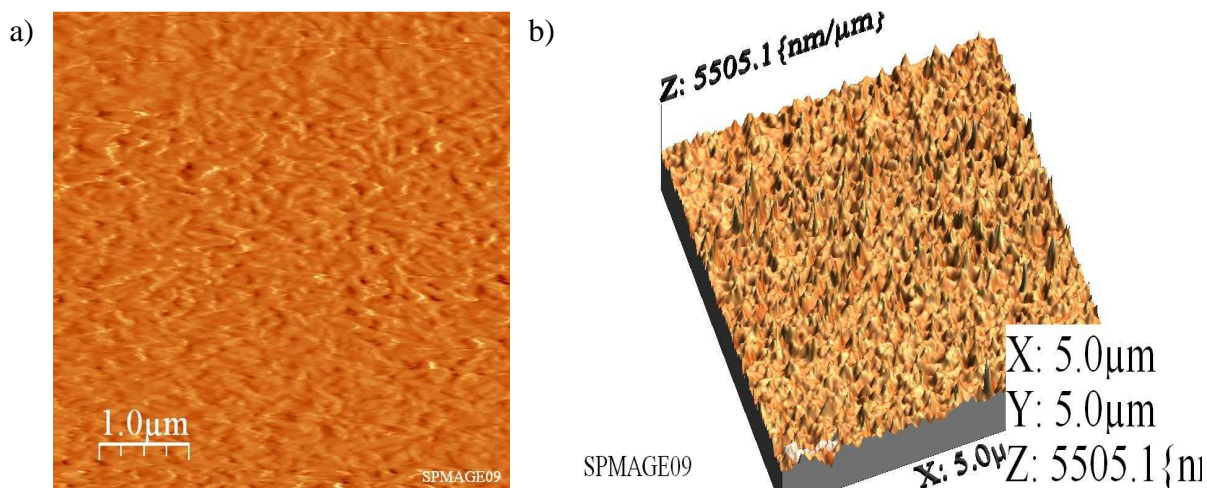
Rys. 6. Zdjęcie topografii powierzchni warstwy B1 osadzonej na podłożu soli, wykonane na mikroskopie AFM: a) widok 2D, b) widok 3D

Na zdjęciu SEM warstwy B1 przedstawionym na rys. 7b zaznaczono przykład ułożenia „wstążek” równoległe do podłoża.



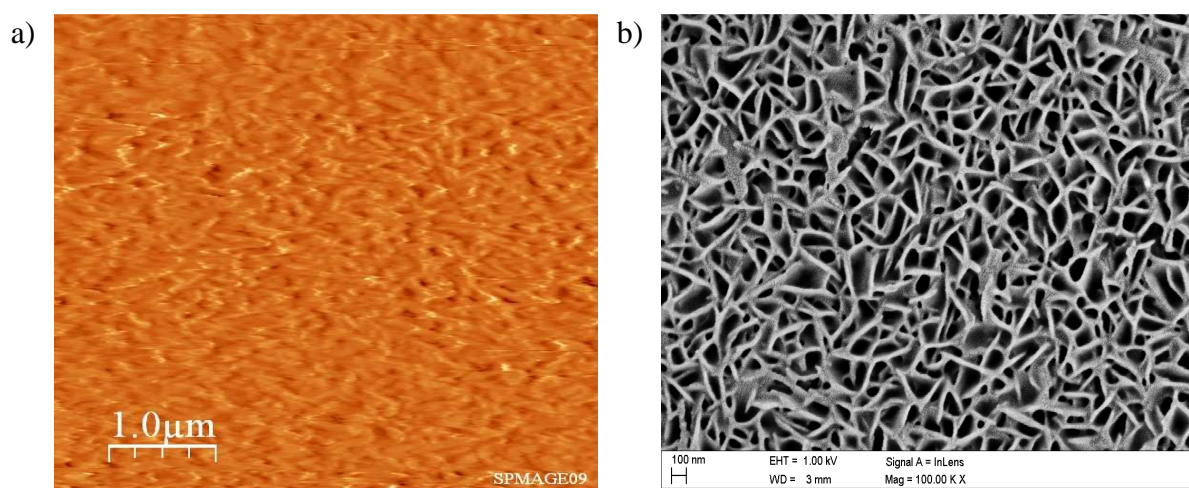
Rys. 7. Zdjęcie topografii powierzchni warstwy B1 wykonane na: a) mikroskopie AFM, b) mikroskopie skaningowym (warstwa nasylna złotem)

Na rys. 8 przedstawiono obraz topografii powierzchni warstwy C1 osadzonej na podłożu z krzemu. Na zdjęciu widać, że powierzchnia warstwy jest pofalowana, nie występują jednak żadne wydzielenia. Potwierdza to też obraz 3D przedstawiony na rys. 8b na którym widać liczne pofalowania.



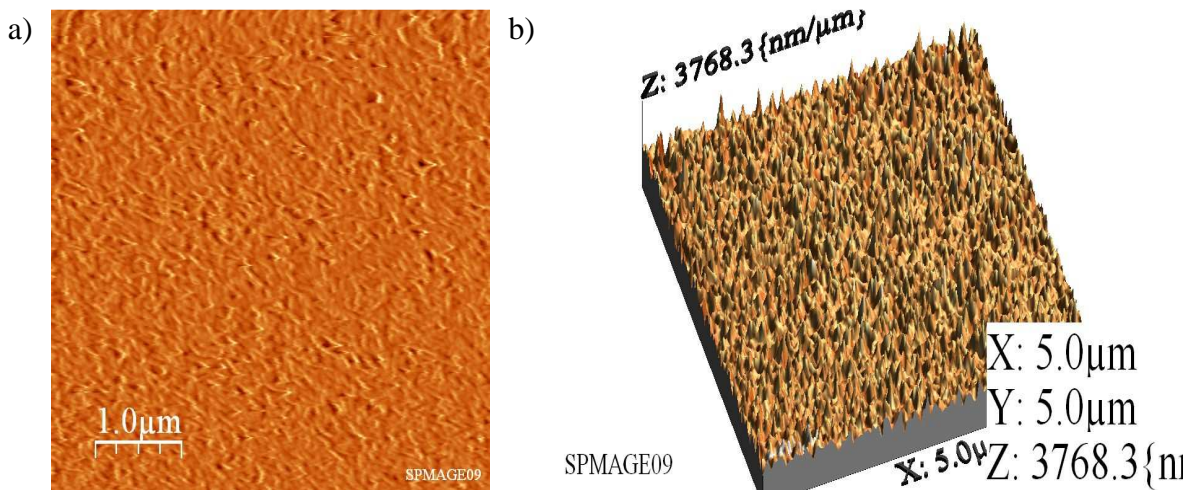
Rys. 8. Zdjęcie topografii powierzchni warstwy C1 osadzonej na podłożu krzemu, wykonanej na mikroskopie AFM: a) widok 2D, b) widok 3D

Zdjęcie SEM warstwy C1 przedstawione na rys. 9b pokazuje, że warstwa ta również charakteryzuje się lameralnym wzrostem w postaci wstęg o szerokości ~ 20 nm.



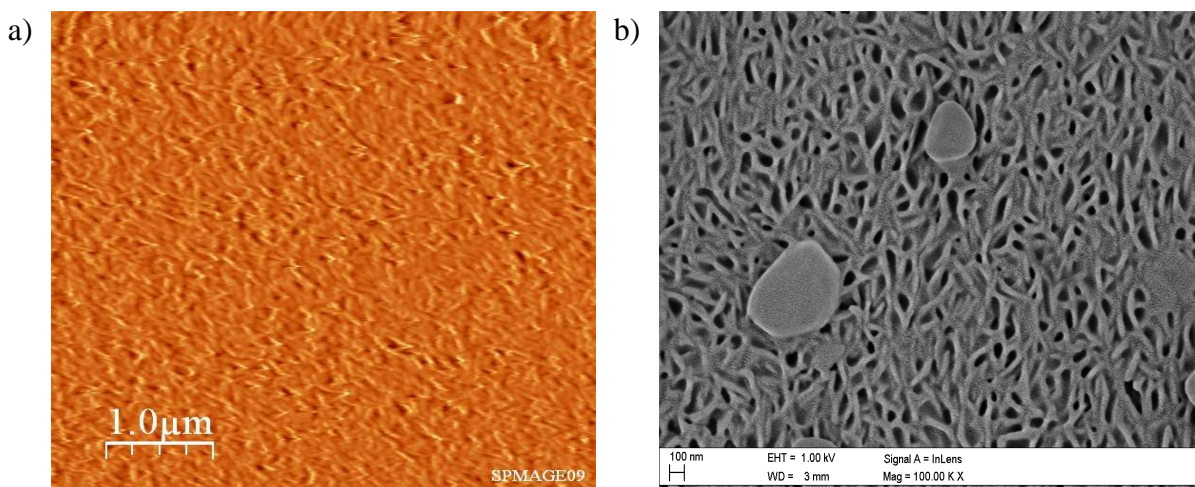
Rys. 9. Zdjęcie topografii powierzchni warstwy C1 wykonane na: a) mikroskopie AFM, b) mikroskopie skaningowym (warstwa napyłona złotem)

Na rys. 10 warstwy D1 osadzonej na podłożu miki widać gęstsze ułożenie struktury granularnej. Potwierdza to widok 3D pokazany na rys. 10b na którym widać występowanie licznych pofalowań.



Rys. 10. Zdjęcie topografii powierzchni warstwy D1 osadzonej na podłożu miki, wykonanej na mikroskopie AFM: a) widok 2D, b) widok 3D.

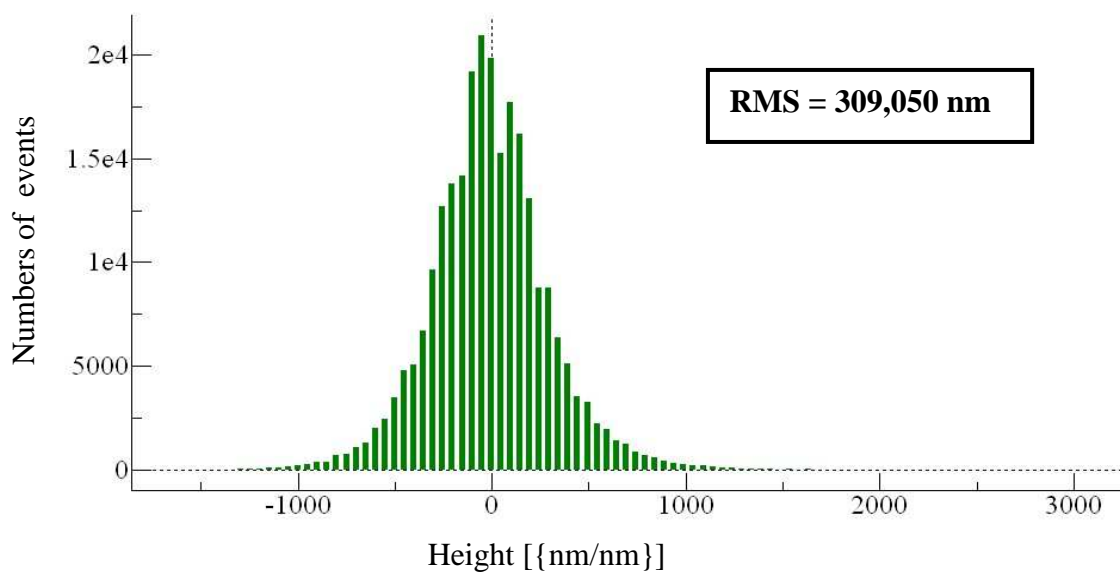
Zdjęcie SEM warstwy D1 przedstawione na rys. 11b pokazuje gęstsze ułożenie wstęg niż w warstwach osadzonych na pozostałych podłożach. Widoczne są również wydzielenia o kształcie granularnym. Są to prawdopodobnie obszary w których warstwa rośnie inaczej.



Rys. 11. Zdjęcie topografii powierzchni warstwy D1 wykonane na: a) mikroskopie AFM, b) mikroskopie skaningowym (warstwa napyłona złotem)

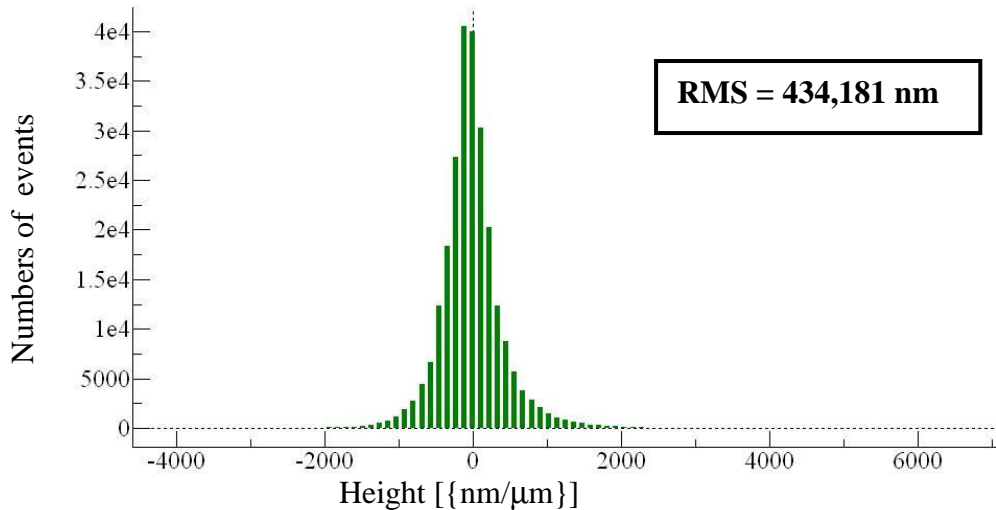
Przeprowadzono również analizę chropowatości w programie WSxM. Wyniki przedstawiono poniżej.

Histogram warstwy A1, przedstawiony na rys. 12, pokazuje występowanie nierówności przekraczających nawet $3,0 \mu\text{m}$, a współczynnik chropowatości $\text{RMS} = 309,050 \text{ nm}$ świadczy o wysokiej chropowatości.



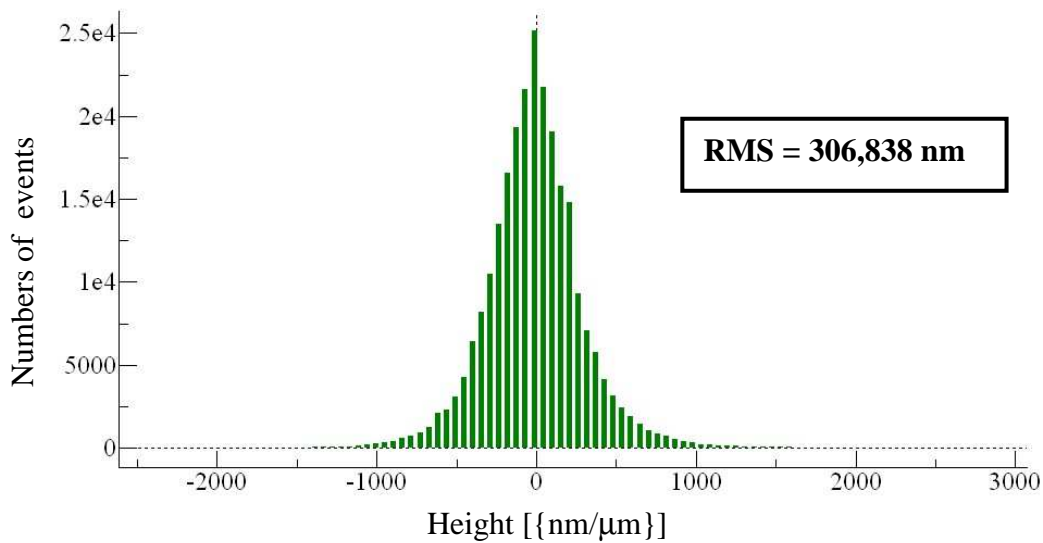
Rys. 12. Histogram po wysokości warstwy A1

Na rys. 13 przedstawiono histogram warstwy B1, na którym widać występowanie nierówności przekraczających $6\mu\text{m}$ co znajduje odzwierciedlenie w wartości $\text{RMS} = 434,181 \text{ nm}$, najwyższej spośród badanych warstw.



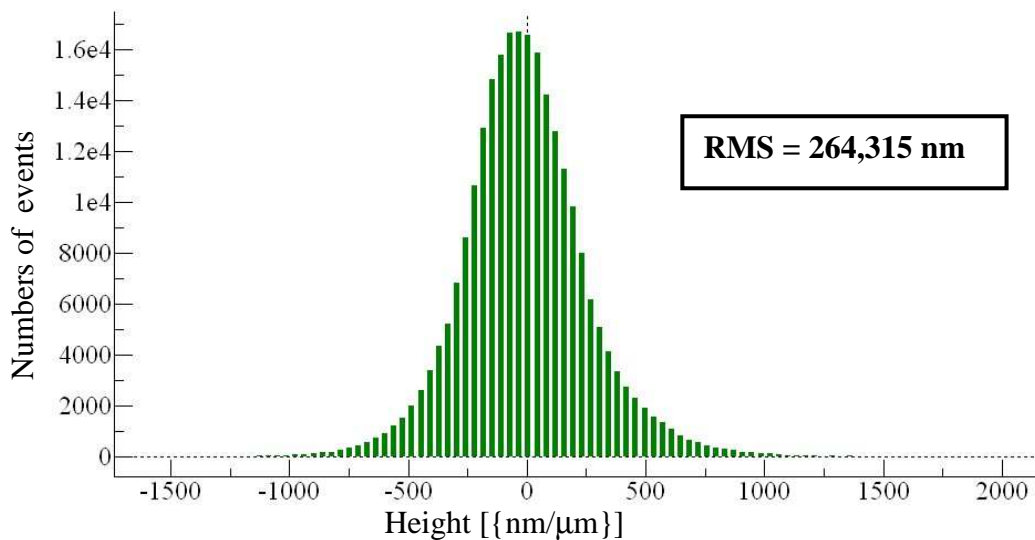
Rys. 13. Histogram po wysokości warstwy B1

Rozkład wysokości histogramu warstwy C1 przedstawiony na rys. 14 jest podobny do rozkładu wysokości w warstwie A1. Potwierdza to wartość współczynnika chropowatości $\text{RMS} = 306,838$ przybliżona do wartości współczynnika chropowatości warstwy A1.



Rys. 14. Histogram po wysokości warstwy C1

Wysoka częstość występowania jedynie małych nierówności mieszczących się w przedziale 0÷500 nm, widoczna na histogramie warstwy D1 przedstawionym na rys. 15 koreluje z uzyskaną wartością $RMS=264,315$ nm, która jest najniższą wartością spośród badanych warstw.

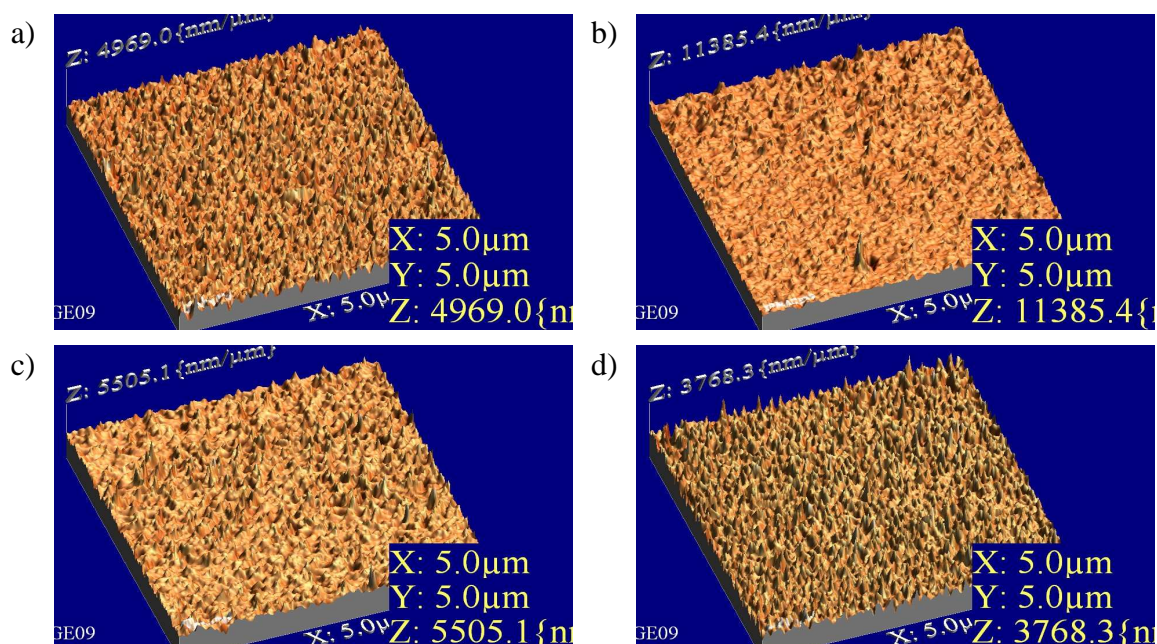


Rys. 15. Histogram po wysokości warstwy D1

5. OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

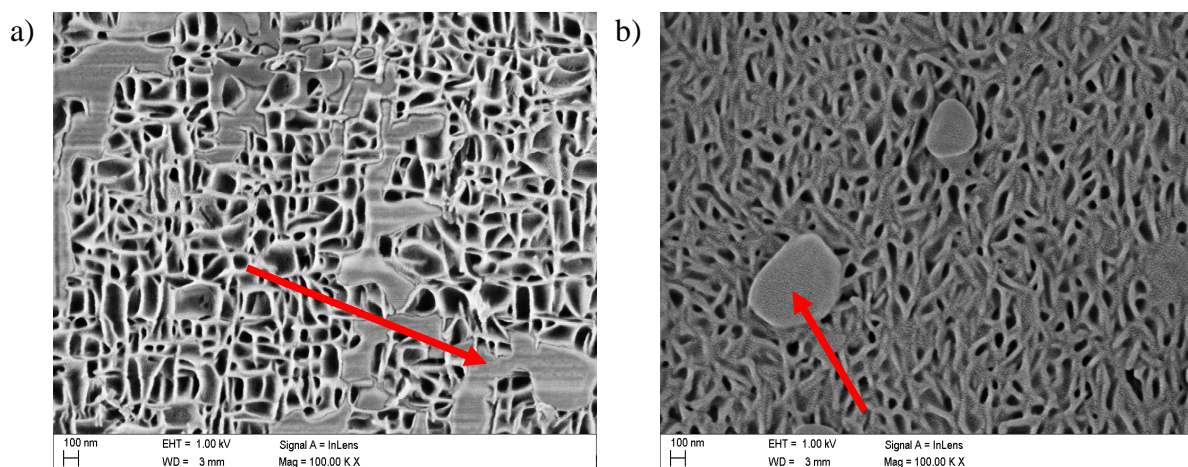
Obrazowanie techniką AFM nie wykazało żadnych istotnych zmian w topografii powierzchni, a na otrzymanych zdjęciach widoczna była równomierna struktura granularną

bez większych wytrąceń. Na rys. 16 przedstawiono widoki 3D wszystkich analizowanych warstw na których widać niewielkie nierówności.



Rys. 16. Warstwy PPI otrzymane na podłożu ze: a) szkła, b) soli, c) krzemu, d) miki

Dopiero obrazowanie techniką SEM wykazało pewne różnice. Przedstawione na rys. 17 zdjęcia SEM wskazują, że cienkie warstwy PPI rosną w kształcie wstęg prostopadle do podłoża. Na powierzchni warstwy osadzonej na soli zauważono występowanie obszarów zaznaczonych strzałką na rys. 17a. Są to miejsca w których związane „wstążki” rosną równoległe do podłoża. Natomiast na warstwie osadzonej na podłożu miki pojawiły się liczne wytracenia, które nie zostały ujęte podczas obrazowania techniką AFM. Zaznaczone na rys. 17b strzałką wydzielenia, są to miejsca, w których warstwa rośnie w inny sposób.



Rys. 17. Obrazy SEM warstwy PPI osadzone na: a) podłożu ze soli z zaznaczoną podstrukturą, b) podłożu ze miki z zaznaczonym wydzieleniem

Analizując chropowatość warstw osadzonych na czterech różnych podłożach, nie wzięto pod uwagę wydzieleni powstałych na warstwie osadzonej na mice. Wydzielenia te nie zostały ujęte na analizowanych pod względem chropowatości obrazach uzyskanych techniką AFM. Biorąc pod uwagę ten fakt najkorzystniejszą, pod względem chropowatości, okazała się warstwa osadzona na podłożu miki. Parametry chropowatości warstwy D1 przedstawiono w tabeli 2.

Tablica 2
Parametry chropowatości warstwy D1

Warstwa /Parametry	RMS [nm]	Ra [nm]	Max. wzniesienie [nm]
D1	264,315	197,056	2141,000

Morfologia powierzchni, a przede wszystkim jej chropowatość, zależy od podłoża, na które nanosi się badaną warstwę. Morfologia powierzchni podłoża wpływa na przyczepność cienkiej warstwy i przebieg procesu jej osadzania.

LITERATURA

1. J. E. Midwinter, Y. L. Guo, Optoelektronika i technika światłowodowa, WKŁ, 2001 r.
2. I. Gruin, Materiały polimerowe, WNT, 2002 r
3. E. Stochmal-Pomarzanski, S. Quillard, Spectroscopic and catalytic studies of selected polyimines protonated with heteropolyacids, Synthetic metals 84 (1997) 427-428
4. B. Hajduk, J. Wieszka, V. Cozan, B. Jarząbek, Przejście optyczne w poliazometinach z grupami eterowymi, w łańcuchu głównym, Modyfikacja polimerów, stan i perspektywy w roku 2007, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej
5. M. Żenkiewicz, J. Polański, Podstawy mikroskopii sił atomowych w badaniach polimerów cz1, Polimery 44 (1999)
6. www.lamlot.prz.edu.pl
7. www.comef.com.pl