

## Instrukcja do ćwiczenia

### **Mikroskop sił atomowych. Separacja faz w nanowarstwach polimerowych.**

#### **Cel ćwiczenia**

1. Zapoznanie się z problematyką wytwarzania i badania cienkich warstw polimerowych;
2. Zbadanie separacji fazowej w nanowarstwie mieszaniny polimerowej za pomocą mikroskopii sił atomowych;
3. Opanowanie metody mikroskopii sił atomowych;
4. Analiza ilościowa otrzymanych wyników za pomocą analizy fourierowskiej oraz funkcjonałów Minkowskiego

#### **Zagadnienia**

1. Podstawy teoretyczne
  - 1.1. Teoria Flory'ego – Hugginsa
  - 1.2. Równowagi fazowe
  - 1.3. Podział fazowy
  - 1.4. Wytwarzanie nanowarstw polimerowych - technika spin – castingu
  - 1.5. Podział fazowy w cienkiej warstwie
  - 1.6. Technika pomiarowa
  - 1.7. Analiza topografii powierzchni
2. Opracowanie pomiarów
  - 2.1. Charakterystyczny rozmiar struktur topograficznych
  - 2.2. Współczynniki Minkowskiego
3. Literatura

#### **Materiały dodatkowe:**

Broszura 'STM/AFM – Mikroskopy ze skanującą sondą'  
Instrukcja obsługi mikroskopu

#### **Przebieg ćwiczenia**

##### Spotkanie I

1. Przygotowanie roztworów polimerów i podkładów
2. Zapoznanie się z techniką AFM
3. Zapoznanie się z programami do obróbki i analizy obrazów

##### Spotkanie II i III

Przygotowanie próbek, obserwacja struktur powstających w cienkich warstwach mieszanin polimerów za pomocą Mikroskopu Sił Atomowych

Polimery - zwłaszcza naturalne - są od dawna wykorzystywane przez człowieka. Jednak dopiero gwałtowny rozwój przemysłu i techniki w dwudziestym wieku przyniósł wzrost zainteresowania tymi molekułami, których nietypowa, łańcuchowa budowa pociąga za sobą szereg unikalnych fizycznych właściwości. Możliwość tworzenia nowych materiałów o zadanych parametrach fizycznych, nie tylko przez syntezę nowych polimerów, lecz także przez tworzenie mieszanin polimerowych sprawiła, że fizyka polimerów stała się w ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat jedną z najszybciej rozwijających się dziedzin nauki.

Na szczególną uwagę zasługują cienkie warstwy polimerowe, które znalazły zastosowanie przede wszystkim jako warstwy pokryciowe, spełniające różnorodne zadania – maski litograficzne, warstwy antyodbiciowe, antykorozyjne lub przewodzące.

Jednak fizyka polimerów jest interesująca nie tylko ze względu na jej techniczne zastosowania. Bogactwo zjawisk fizycznych towarzyszących procesowi mieszania polimerów i tworzenia cienkiej warstwy sprawia, że próby ich teoretycznego opisu napotyka na wiele trudności. Stworzenie więc teorii pozwalających na pełny opis tych zjawisk jest ciągle wyzwaniem dla naukowców zajmujących się polimerami.

## 1. Podstawy teoretyczne

Teoria opisująca własności stopów polimerowych powstała już w latach czterdziestych ubiegłego stulecia. Stworzyli ją Flory i Huggins. Jej podstawą jest model sieciowy i przybliżenie średniego pola [BAT,BUD,RYS].

### 1.1. Teoria Flory'ego – Hugginsa

Warunki stabilności układu są określona poprzez własności entalpii swobodnej mieszania G (funkcji Gibbsa, *free energy of mixing* w literaturze anglosaskiej). Funkcja ta wyraża się wzorem :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

a jej zachowanie w zależy od dwóch wzajemnie konkurujących czynników – entropii mieszania  $\Delta S$  i entalpii oddziaływania  $\Delta H$ . Aby znaleźć postać tych czynników konieczne jest przyjęcie pewnego modelu, który pozwoli na ich wyliczenie. Podstawą teorii Flory'ego – Hugginsa, opisującej mieszalność binarnej mieszaniny polimerów jest model sieciowy, w którym każdy węzeł sieci zajęty jest przez segment polimeru A lub B a rozmieszczenie każdego łańcucha polimerowego otrzymuje się poprzez błędzenie przypadkowe segmentu.

Zgodnie z tą teorią entalpia oddziaływania na jeden węzeł sieci dana jest wzorem :

$$\frac{\Delta H}{k_B T} = \chi \Phi_A \Phi_B \quad (2)$$

gdzie  $\chi$  - parametr oddziaływania;

$\Phi_{A(B)}$  - frakcja objętościowa węzłów sieci zajętych przez segmenty polimeru A(B),

zwana dalej koncentracją polimeru A(B);

$k_B$  - stała Boltzmanna.

Teoria Flory'ego – Hugginsa zakłada, że potencjał oddziaływania nie zależy od temperatury. Z założenia tego wynika temperaturowa zależność parametru oddziaływania  $\chi$  :

$$\chi \propto \frac{1}{T}.$$

Mikroskop sił atomowych. Separacja faz w nanowarstwach polimerowych.

Kombinatoryczna entropia mieszania dla polimerów dana jest wzorem :

$$S = -k_B \left( \frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B \right) \quad (3)$$

gdzie :  $N_{A(B)}$  – stopień polimeryzacji polimeru A(B).

Zależność ta jest analogiczna do entropii mieszania prostych cieczy. Różni się od niej jedynie o czynnik  $\frac{1}{N}$ , wynikający z faktu, że N segmentów (merów) połączonych w łańcuch nie może niezależnie obsadzać węzłów sieci.

Po podstawieniu wzorów (2) i (3) do (1) otrzymujemy postać entalpii swobodnej mieszania dla układu polimerów A i B :

$$\frac{\Delta G}{k_B T} = \frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B + \chi \phi_A \phi_B \quad (4)$$

Model Flory'ego – Hugginsa zakłada, że objętości segmentów obu polimerów są jednakowe. Przy takim założeniu frakcje objętościowe (koncentracje) obu polimerów są związane :

$$\phi_A + \phi_B = 1$$

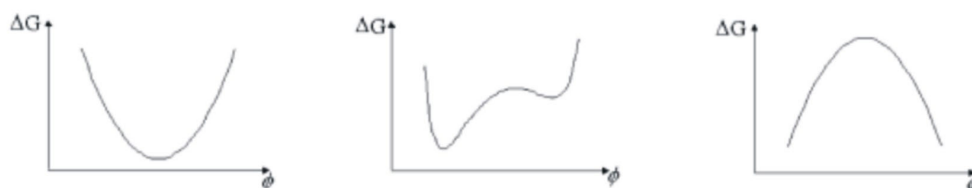
Jeśli przyjmiemy, że koncentracja polimeru A  $\phi_A = \phi$ , to wzór (4) przyjmie postać :

$$\frac{\Delta G}{k_B T} = \frac{\phi}{N_A} \ln \phi + \frac{1-\phi}{N_B} \ln(1-\phi) + \chi \phi(1-\phi)$$

## 1.2. Równowagi fazowe

Mieszanina polimerowa może tworzyć układ jednofazowy lub składający się z dwóch rozdzielonych faz o różnych koncentracjach. Informację o tym, jaki układ jest dla danej mieszaniny preferowany odczytać można z krzywizny wykresu obrazującego zależność zmiany funkcji Gibbsa  $\Delta G$  od koncentracji jednego z polimerów  $\phi$  [PRZ]. Jeśli wzajemna rozpuszczalność składników jest nieograniczona wykres  $\Delta G(\phi)$  tworzy w całym zakresie koncentracji krzywą wklęsłą (Rysunek 1a). Przy ograniczonej rozpuszczalności składników krzywa ta przyjmuje bardziej złożoną postać, a znak jej krzywizny staje się przemienny (Rysunek 1b). W granicznym przypadku, gdy mieszalność składników jest równa zero, wykres  $\Delta G(\phi)$  jest krzywą wypukłą (Rysunek 1c).

Kształt funkcji  $\Delta G(\phi)$  dla danego układu zmienia się w funkcji temperatury. W sytuacji gdy mieszalność układu jest częściowa, krzywe przedstawiające wykres funkcji  $\Delta G(\phi)$  posiadają dwa minima i jedno lokalne maksimum (Rysunek 2a). Zbiór wszystkich punktów przegięcia, na krzywych wyznaczonych dla różnych temperatur, tworzy krzywą zwaną spinodą (Rysunek 2b).



Rysunek 1. Stabilność mieszaniny polimerowej : a) mieszalność nieograniczona; b) mieszalność ograniczona; c) brak mieszalności

Mikroskop sił atomowych. Separacja faz w nanowarstwach polimerowych.

Jest ona określona równaniem :

$$\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}(\Delta G) = 0$$

Prosta będąca jednocześnie styczną dla dwu punktów krzywej  $\Delta G(\phi)$ , czyli prosta spełniająca warunek :

$$\left. \frac{\partial(\Delta G)}{\partial \phi} \right|_{\phi=\phi_1} = \left. \frac{\partial(\Delta G)}{\partial \phi} \right|_{\phi=\phi_2} = \frac{\Delta G(\phi_1) - \Delta G(\phi_2)}{\phi_1 - \phi_2}$$

wyznacza koncentracje dwóch współistniejących faz:  $\phi_1$  i  $\phi_2$ .

Warunek wspólnej stycznej jest równoważny warunkowi równości potencjałów chemicznych obu polimerów :

$$\begin{aligned}\mu_A(\phi_1) &= \mu_A(\phi_2) \\ \mu_B(\phi_1) &= \mu_B(\phi_2)\end{aligned}$$

Zbiór wszystkich punktów  $\phi_1$  i  $\phi_2$  wyznaczonych w ten sposób dla różnych temperatur wyznacza krzywą zwaną binodą (Rysunek 2b).

Temperatura, dla której binoda i spinoda osiągają wspólną wartość nosi nazwę temperatury krytycznej  $T_c$ . W temperaturze tej układ przechodzi z obszaru jednofazowego do obszaru dwufazowego. Koncentrację, dla której to następuje nazywamy koncentracją krytyczną  $\phi_c$ . Dla mieszanin polimerowych koncentracja krytyczna zależy od stopnia polimeryzacji obu polimerów :

$$\phi_c = \frac{\sqrt{N_B}}{\sqrt{N_A} + \sqrt{N_B}}$$

Można także określić krytyczny parametr oddziaływania  $\chi_c$ . Jest on odwrotnie proporcjonalny do temperatury krytycznej a jego wartość dla danej mieszaniny wyznacza zależność :

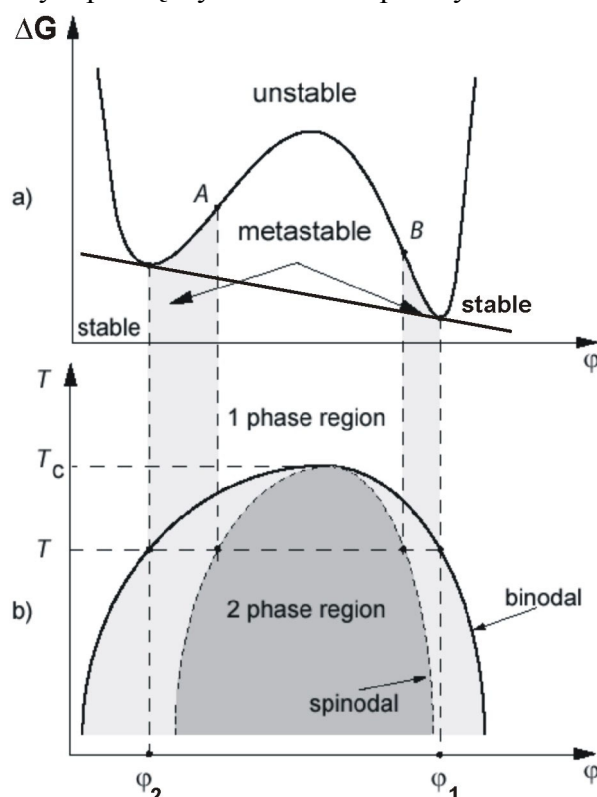
$$\chi_c = \frac{(\sqrt{N_A} + \sqrt{N_B})^2}{2N_A N_B}$$

Dla większości mieszanek polimerowych parametr oddziaływania między segmentami maleje wraz ze wzrostem temperatury. Ponieważ od tego zależy mieszalność układu, zatem rośnie ona wraz ze wzrostem temperatury. Po osiągnięciu pewnej charakterystycznej dla danej mieszaniny temperatury, zwanej górną krytyczną temperaturą rozpuszczania (UCST – *Upper Critical Solution Temperature*) układ przechodzi z obszaru dwufazowego do obszaru jednofazowego.

Niektóre mieszaniny polimerów charakteryzują się zwiększoną mieszalnością w podwyższonych temperaturach. Aby przeprowadzić taki układ do obszaru dwufazowego należy obniżyć temperaturę aż osiągnie ona wartość mniejszą niż pewna charakterystyczna temperatura zwana dolną krytyczną temperaturą rozpuszczania (LCST – *Lower Critical Solution Temperature*).

Binoda i spinoda dzielą diagram fazowy na trzy obszary (Rysunek 2b):

- jednofazowy – na zewnątrz ramion binody;
- dwufazowy metastabilny – zawarty między binodą a spinodą;
- dwufazowy niestabilny – pomiędzy ramionami spinody.



Rysunek 2. Schemat tworzenia diagramu fazowego dla binarnej mieszanki polimerowej z UCST.

Strzałka ukazuje kierunek hartowania (*temperature quench*).

W temperaturze pokojowej przygotowana mieszanina jest jednorodna.

W obszarze jednofazowym układ jest całkowicie mieszalny, w obszarze dwufazowym – mieszalność jest częściowa lub jej nie ma (wtedy koncentracja współlistnienia  $\phi_1 = 0$  i  $\phi_2 = 1$ ).

### 1.3. Podział fazowy

W obszarze jednofazowym mieszanina polimerowa jest jednorodna. Przeprowadzenie jej do obszaru dwufazowego powoduje separację faz, która jest zapoczątkowana przez fluktuacje koncentracji [BAT]. Separacja ta może zachodzić na dwa sposoby :

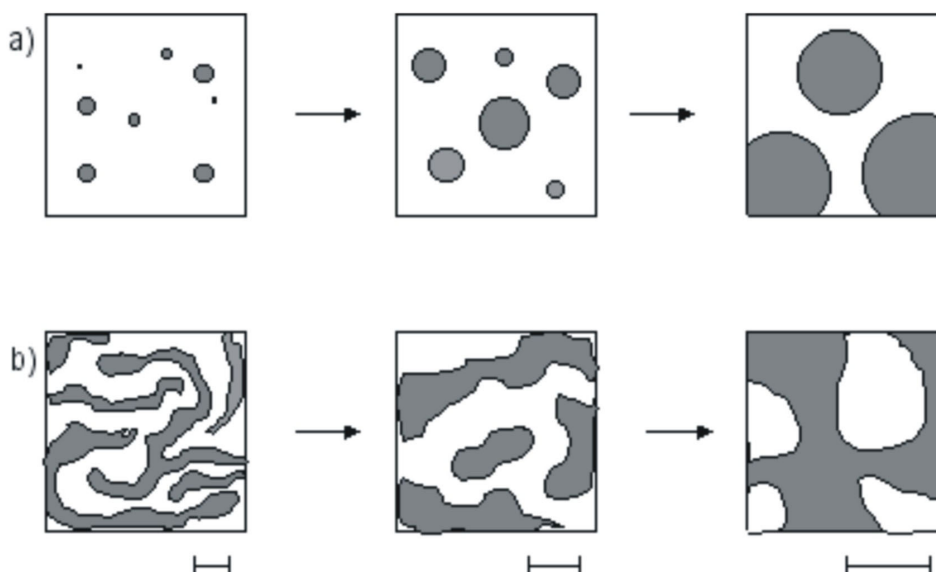
- poprzez nukleację i wzrost, jeśli obszar do którego została przeprowadzona mieszanina jest metastabilny;
- poprzez dekompozycję spinodalną, jeśli obszar ten jest niestabilny.

Pierwszy sposób – nukleacja i wzrost (Rysunek 3a) – polega na tworzeniu zarodków nowej fazy, które następnie zwiększają swoje rozmiary [PRZ]. Zarodki te są oddzielone od otoczenia powierzchnią międzyfazową, na utworzenie której potrzebna jest pewna energia. Ponieważ do stworzenia zarodka potrzebna jest pewna energia aktywacji, układ pozostaje stabilny względem małych fluktuacji koncentracji. Dopiero duże fluktuacje mogą zapoczątkować podział fazowy. Wzrost zarodków jest możliwy dzięki przyłączaniu do nich nowych cząsteczek, niesionych przez strumień dyfuzji o dodatnim współczynniku dyfuzji  $D$ ,

aż do osiągnięcia w otoczeniu kropel koncentracji współistnienia. Dalszy wzrost zachodzi przez koalescencję (łączenie się) zarodków lub przez wzrost jednych kosztem zanikania innych.

Drugi sposób podziału fazowego – dekompozycja spinodalna (Rysunek 3b) – zachodzi spontanicznie. Oznacza to, że aby go zapoczątkować nie potrzeba żadnej energii aktywacji – układ jest niestabilny względem dowolnie małych fluktuacji stężenia. W początkowym etapie dekompozycji spinodalnej amplituda fluktuacji koncentracji, opisywanych stałym wektorem falowym  $q_m$  zaczyna eksponencjalnie rosnąć z czasem [BAT,BUD,PRZ]. Wzrost ten jest zasilany strumieniem cząstek o ujemnym współczynniku dyfuzji  $D$ . W wyniku tych fluktuacji tworzy się nieuporządkowana, dwójciągła struktura (Rysunek 3b) o charakterystycznym rozmiarze  $d_0$ , kontrolowanym przez tzw. głębokość hartowania  $|\chi - \chi_s|$ , gdzie  $\chi_s$  jest wartością  $\chi$  na spinodzie. Im większa jest głębokość hartowania, tym mniejsze są charakterystyczne rozmiary  $d_0$ .

Utworzoną strukturę można opisywać także jako superpozycję fal koncentracji o stałym wektorze falowym  $q_m$  i przypadkowym kierunku i fazie. Zaraz po jej utworzeniu układ zaczyna dążyć do minimalizacji energii powierzchni międzyfazowej poprzez powiększanie rozmiaru struktury. W końcu etapu pośredniego rozkładu spinodalnego domeny faz osiągają koncentrację współistnienia  $\phi_1$  i  $\phi_2$ . Dalszemu wzrostowi rozmiaru domen  $d_0$  nie towarzyszy już wzrost amplitudy fluktuacji koncentracji. Domeny wzrastają wskutek przesuwania położenia powierzchni rozdziału współistniejących faz  $\phi_1$  i  $\phi_2$ .



Rysunek 3.[BAT] Separacja fazowa mieszanin polimerowych:  
a) nukleacja i wzrost; b) dekompozycja spinodalna

Podział fazowy można zainicjować poprzez sprowadzenie mieszanki polimerowej do wielofazowego obszaru na diagramie fazowym. Można tego dokonać za pomocą :

- hartowania temperaturowego (*temperature quench*);
- hartowania rozpuszczalnikowego (*solvent quench*).

### 1.3.1. Hartowanie temperaturowe

Hartowanie temperaturowe (Rysunek 2b) związane jest ze zmianą temperatury mieszaniny słabo niemieszalnych polimerów. W temperaturze pokojowej (RT) przygotowana technika spin – castingu mieszanina jest jednorodna. Aby zapoczątkować podział fazowy, konieczna jest zmiana jej temperatury tak, aby spełnione były dwa warunki :

- $T > T_g$

gdzie  $T_g$  – temperatura zeszklenia

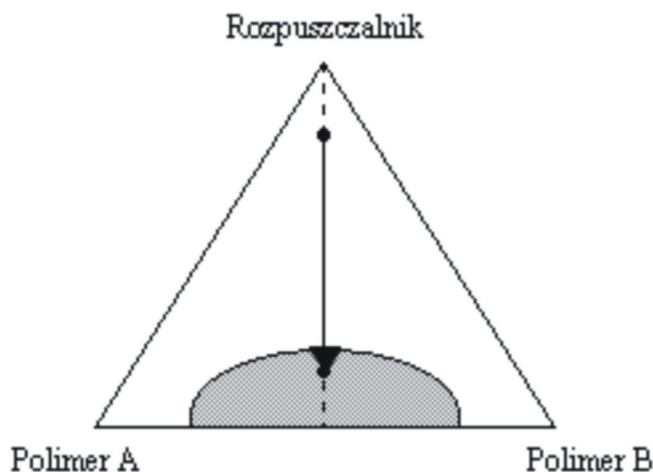
Spełnienie tego warunku umożliwia przemieszczanie się molekuł polimerów w mieszaninie;

- $T < T_c$

Spełnienie tego warunku gwarantuje, że znajdujemy się w obszarze wielofazowym, w którym separacja faz jest możliwa.

### 1.3.2. Hartowanie rozpuszczalnikowe

Hartowanie rozpuszczalnikowe polega na zmianie koncentracji rozpuszczalnika w mieszaninie silnie niemieszalnych polimerów. Diagram fazowy dla takiego trójskładnikowego układu nosi nazwę trójkąta stężeń Gibbsa (Rysunek 4). Jest to trójkąt równoboczny, którego wierzchołki reprezentują czyste składniki mieszaniny, boki - stężenia mieszanin dwuskładnikowych a każdy punkt w jego wnętrzu wyznacza stężenie układu trójskładnikowego [KAR]. Aby określić stężenie składników odpowiadające dowolnemu punktowi wewnątrz trójkąta stężeń Gibbsa należy punkt ten połączyć ze wszystkimi bokami trójkąta odcinkami do nich prostopadłymi. Zawartość procentową danego składnika w mieszaninie określa długość odcinka leżącego naprzeciw wierzchołka opisującego ten właśnie składnik. Przyjmuje się, że suma długości wszystkich trzech odcinków wynosi 100%.



Rysunek 4.[KAR] Diagram fazowy układu potrójnego: dwóch polimerów i rozpuszczalnika:  
Obszar szary – układ dwufazowy; obszar biały – układ jednofazowy

Strzałka na rysunku 4 reprezentuje „drogę”, którą przechodzi układ podczas hartowania rozpuszczalnikowego. W każdym jej punkcie wzajemna koncentracja polimerów A i B jest stała, zmienia się jedynie koncentracja rozpuszczalnika. Taki sposób przedstawiania hartowania rozpuszczalnikowego nie jest oparty na ścisłych wyliczeniach a jedynie na analogii do układów dwuskładnikowych. Podejście to jest słuszne przy założeniu, że straty

Mikroskop sił atomowych. Separacja faz w nanowarstwach polimerowych.

ciepła podczas odparowania rozpuszczalnika są zanedbywalne a polimery A i B nie są lotne [GUT].

Ścisły opis układu tróskładnikowego wymaga zastosowania uogólnionej teorii Flory'ego – Hugginsa, uwzględniającej obecność rozpuszczalnika w układzie. W teorii tej entalpia swobodna mieszania dane jest wzorem :

$$\frac{\Delta G}{k_B T} = \frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B + \phi_S \ln \phi_S + \chi \phi_A \phi_B + \chi_{AS} \phi_A \phi_S + \chi_{BS} \phi_B \phi_S$$

gdzie :  $\phi_s$  – koncentracja rozpuszczalnika;

$\chi_{A(B)S}$  – parametr oddziaływania polimeru A(B) z rozpuszczalnikiem.

Ponieważ oba polimery są rozpuszczalne we wspólnym rozpuszczalniku to spełnione są nierówności :

$$\chi_{AS} < \chi$$

$$\chi_{BS} < \chi$$

a zatem dominującym parametrem jest  $\chi$ .

#### 1.4. Technika spin – castingu

Spin – casting jest jedną z najczęściej wykorzystywanych technik wytwarzania cienkiej warstwy. Polega ona na gwałtownym odparowaniu rozpuszczalnika z wieloskładnikowej mieszaniny umieszczonej na podkładzie z wprawionym w bardzo szybki ruch obrotowy (rzędu kilku tysięcy obrotów na sekundę). Mimo, że technika ta jest powszechnie stosowana nie powstała jeszcze jednolita teoria opisująca proces tworzenia cienkiej warstwy przy jej użyciu.

Według jednej z najpopularniejszych teorii proces spin – castingu można podzielić na trzy etapy [LAW]. W pierwszym większość roztworu (około 90%) jest gwałtownie zrzucana z podkładu, tak, że zostaje na nim jedynie cienka warstwa roztworu. W drugim, pod wpływem siły odśrodkowej, warstwa ta jest rozciągana radialnie. Rozciąganiu temu towarzyszy odparowywanie rozpuszczalnika i wzrost lepkości roztworu. Wtedy też dla układu silnie niemieszalnych polimerów może rozpocząć się separacja faz. Gdy lepkość wzrasta tak bardzo, że siła odśrodkowa jest zbyt mała by spowodować dalsze rozciąganie warstwy, rozpoczyna się trzeci etap. W etapie tym następuje odparowanie rozpuszczalnika. Nie jest ono całkowite – w powstałej cienkiej warstwie nadal jest go około 10 % .

Dla układu podwójnego : polimer i rozpuszczalnik zaproponowano [LAW] przybliżony wzór wiążący grubość  $h$  uzyskanej w procesie spin – castingu warstwy z prędkością obrotową podkładu  $\omega$  i koncentracją  $C$  polimeru w użytym roztworze :

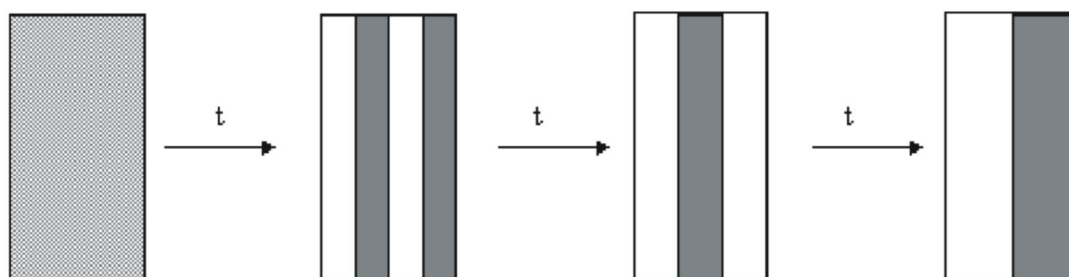
$$h \propto \frac{C}{\omega^{1/2}}$$

Szybkość odparowania rozpuszczalnika w takim samym układzie określono jako proporcjonalną do prędkości  $\omega$  i malejąca monotonicznie z trwaniem procesu spin – castingu.

#### 1.5. Podział fazowy w cienkiej warstwie

Podział fazowy w cienkiej warstwie różni się od tego w próbce masowej, gdyż konieczne jest uwzględnienie oddziaływań z zewnętrzną powierzchnią warstwy, które dla próbki masowej można było zanedbać. Pojawienie się dodatkowych oddziaływań pomiędzy segmentami składników mieszaniny polimerowej a zewnętrznymi powierzchniami sprawia, że zarówno

kierunek, jak i faza fali fluktuacji koncentracji zostają ustalone w pobliżu powierzchni. Ponieważ kierunek fal koncentracji ustala się prostopadłe do powierzchni prowadzi to, dla rozkładu spinodalnego, do utworzenia lameralnej struktury fazowej (Rysunek 5).



Rysunek 5. Rozkład spinodalny orientowany przez zewnętrzne powierzchnie.

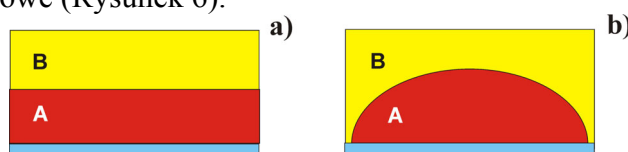
Charakter morfologii domen fazowych utworzonych na końcu procesu podziału fazowego, tzn. w równowadze termodynamicznej, zależy od wielkości oddziaływań międzyfazowych. Oddziaływania te można opisać poprzez napięcie międzyfazowe  $\gamma_{AB}$  między fazami bogatymi w polimer A i B, oraz napięcia powierzchniowe obu faz:  $\gamma_A$  i  $\gamma_B$ .

Można zdefiniować pewien współczynnik powlekania  $S_A$ :

$$S_A = \gamma_B - \gamma_A - \gamma_{AB}$$

Współczynnik ten pozwala określić stopień zwilżania powierzchni przez daną fazę.

Dla  $S_A > 0$  zwilżanie powierzchni przez fazę bogatą w polimer A jest całkowite, dla  $S_A < 0$  - zwilżanie jest częściowe (Rysunek 6).



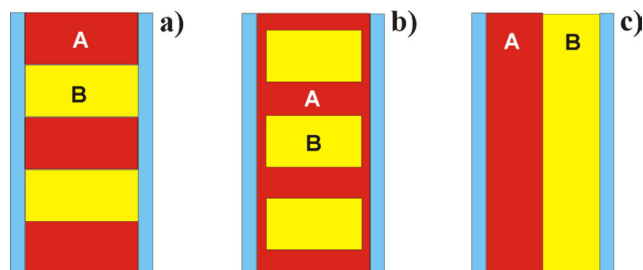
Rysunek 6. Zwilżanie powierzchni przez fazę bogatą w polimer A :  
a) całkowite ( $S_A > 0$ ); b) częściowe ( $S_A < 0$ ).

### 1.5.1. Cienka warstwa polimerowa między sztywnymi ściankami

Dla cienkiej warstwy mieszaniny polimerowej umieszczonej pomiędzy sztywnymi ściankami Binder i inni [BIN] przewidują, iż morfologia faz w równowadze termodynamicznej będzie zależeć od rodzaju oddziaływań między ściankami a składnikami mieszaniny.

Można wyróżnić trzy przypadki :

- obie ściany nie preferują żadnego z polimerów (Rysunek 7a) – następuje wtedy częściowe zwilżanie obu ścian przez fazy bogate w polimery A i B;
- obie ściany preferują ten sam polimer – na przykład polimer A (Rysunek 7b) – następuje wtedy całkowite zwilżanie obu ścian przez ten sam polimer;
- każda ze ścian preferuje inny polimer (Rysunek 7c) – następuje wtedy całkowite zwilżanie obu ścian przez różne polimery.



Rysunek 7. Cienka warstwa polimerowa pomiędzy sztywnymi ścianami zewnętrznymi:  
a) częściowe zwilżanie obu ścian przez oba polimery; b) całkowite zwilżanie obu ścian przez polimer A;  
c) całkowite zwilżanie obu ścian przez różne polimery.

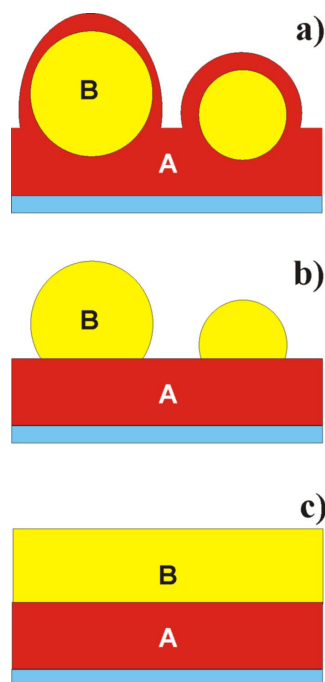
### 1.5.2. Cienka warstwa polimerowa w warunkach rzeczywistych

W warunkach rzeczywistych jedna ze ścian warstwy (warstwa / podkład) jest sztywna a druga (warstwa / powietrze) giętka. Powoduje to, że podczas spin – castingu oprócz modyfikacji morfologii (Rysunek 7) cienkiej warstwy polimerowej pojawia się także charakterystyczne pofalowanie jej powierzchni. Istnieje wiele modeli tłumaczących mechanizm tworzenia morfologii faz i towarzyszącego mu pofalowania powierzchni. Naukowcy zajmujący się fizyką polimerów są zgodni co do tego, że wzrost domen i związana z nim zmiana morfologii warstwy następuje w drugim etapie spin – castingu. To, w którym etapie powstaje „chropowata” powierzchnia jest kwestią nie rozstrzygniętą, najprawdopodobniej jednak zostaje ona utworzona w trzecim etapie [WAL99S, WAL99L].

#### 1.5.2.a) Cienka warstwa utworzona wskutek hartowania temperaturowego

Według Mayes i Kumara [MAY] jeżeli podkład preferuje któryś z polimerów – na przykład polimer A, to kształt powstałej w wyniku spin – castingu powierzchni zależy od wzajemnych relacji pomiędzy napięciami międzyfazowymi polimer A(B) – powietrze ( $\gamma_{A(B)}$ ) i polimer A – polimer B ( $\gamma_{AB}$ ). Przy założeniu, że napięcie międzyfazowe  $\gamma_{AB}$  jest duże można rozważyć cztery przypadki:

- $\gamma_A < \gamma_B$   
W tym przypadku korzystne energetycznie jest, aby polimer A był obecny na obu warstwach powierzchniowych: zarówno polimer / podkład jak i polimer / powietrze.  
Jeżeli  $\gamma_{AB} \ll \gamma_B - \gamma_A$  ( $S_A \gg 0$ ) to polimer B tworzy kuliste domeny pokryte na zewnątrz warstwą polimeru A (Rysunek 8a);  
Jeżeli  $\gamma_{AB} \gg \gamma_B - \gamma_A$  ( $S_A \ll 0$ ) to polimer B także tworzy krople, lecz nie są one pokryte warstwą polimeru A (Rysunek 8b);
- $\gamma_A > \gamma_B$   
W tym przypadku mogą powstać dwie całkowicie odmienne struktury :  
Jeżeli  $\gamma_{AB} \ll \gamma_A - \gamma_B$  ( $S_B = \gamma_A - \gamma_B - \gamma_{AB} \gg 0$ ) to polimer B tworzy gładką warstwę na także gładkiej warstwie polimeru A (Rysunek 8c);  
Jeżeli  $\gamma_{AB} \gg \gamma_A - \gamma_B$  ( $S_B \ll 0$ ) to na powierzchni utworzonej przez polimer A pojawiają się krople polimeru B (Rysunek 8b).



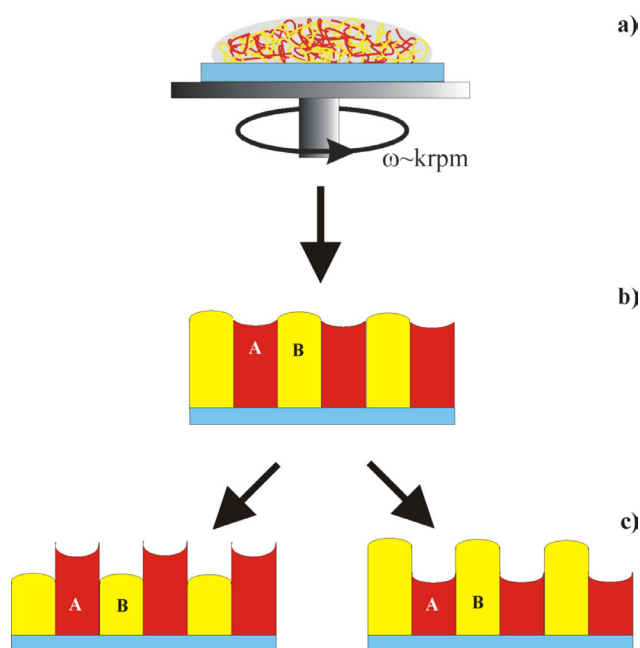
Rysunek 8.[MAY] Dekompozycja spinodalna w mieszaninach polimerowych wskutek hartowania temperaturowego.

### 1.5.2.b) Cienka warstwa utworzona wskutek hartowania rozpuszczalnikowego

Według Walheima i innych [WAL99L, WAL99S] jeżeli powierzchnie warstwy nie preferują żadnego z polimerów, to podczas spin – castingu na skutek separacji faz wytworzy się struktura kolumnowa (Rysunek 9b). Po drugim etapie spin – castingu jej powierzchnia będzie lekko pofalowana. Pofalowanie to jest związane z różnym napięciem powierzchniowym polimerów. Ostateczny kształt powierzchni, o którym decyduje trzeci etap, zależy od stopnia rozpuszczalności obu polimerów w danym rozpuszczalniku. Polimer, który wykazuje słabszą rozpuszczalność przechodzi do fazy stałej podczas gdy polimer o lepszej rozpuszczalności wciąż jeszcze tworzy napęczniałą fazę z dużą zawartością rozpuszczalnika. Dalsze odparowywanie rozpuszczalnika powoduje, iż utworzona ostatecznie przez niego faza stała jest niższa od tej, którą utworzył polimer o gorszej rozpuszczalności (Rysunek 9c).

Istnieją także inne teorie opisujące sposób powstawania chropowatej powierzchni podczas tworzenia cienkiej warstwy polimerowej. Wyróżnić spośród nich można dwie teorie :

- teorię Tanaki i innych [TAN96], według której powstawanie chropowatej powierzchni związane jest z różnymi napięciami powierzchniowymi obu polimerów i wpływem resztkowego rozpuszczalnika na powierzchni. Umożliwia on ruch molekuł i wypiętrzanie składnika o większym napięciu powierzchniowym;
- teorię Ton – Thata i innych [TON], według której za powstawanie chropowatej powierzchni odpowiedzialny jest różny stopień rozpuszczalności obu polimerów w tym samym rozpuszczalniku. Prowadzi on do powstania płynnej lamelli fazy bogatej w polimer A zwilżającej lamellę fazy bogatej w polimer B, która jest utwardzana jako pierwsza. Następnie proces niszczenia ciągłości lamelli fazy bogatej w polimer A (tzw. proces dewettingu) prowadzi do pofalowania powierzchni.



Rysunek 9.[WAL99L] Dekompozycja spinodalna w mieszaninach polimerowych wskutek hartowania rozpuszczalnikowego, gdy lepiej rozpuszcza się polimer A (lewa strona) lub B (prawa strona).

## 1.6. Technika pomiarowa

Do badania cienkich warstw polimerowych wykorzystuje się wiele metod eksperymentalnych. Są wśród nich metody rozproszeniowe, wśród których na szczególną uwagę zasługuje niskokątowe rozpraszanie neutronów (SANS) i metody spektroskopowe, wśród których wymienić należy analizę reakcji jądrowych (NRA), spektroskopię odrzutu w przód (FRES), spektroskopię masową jonów wtórnych (SIMS) i spektroskopię fotoelektronów (obejmującą rentgenowską spektroskopię fotoelektronów (XPS), spektroskopię fotoelektronów w paśmie nadfioletu (UPS) oraz spektroskopię elektronów Augera (AES)). Metody te pozwalają określić skład chemiczny badanej powierzchni. Bardzo ważną techniką, dającą informacje nie tylko o sposobie rozmieszczenia faz polimerów na powierzchni (czyli o morfologii faz), lecz także o kształcie utworzonej struktury powierzchni (czyli o topografii powierzchni) jest mikroskopia sił atomowych (*Atomic Force Microscopy – AFM*). Metodę tą opracowali w 1985 roku Binning, Gerber i Quate.

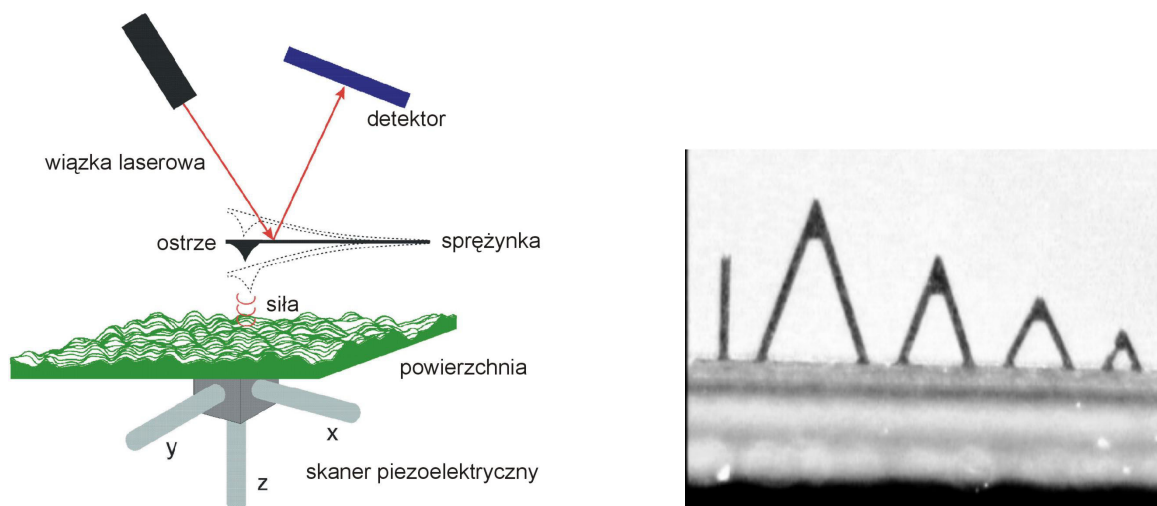
### 1.6.1. Zasada działania mikroskopu sił atomowych

Zasadą działania mikroskopu sił atomowych jest pomiar siły działającej między badaną powierzchnią próbki a przesuwanym się po niej (tzn. w odległości kilku angstromów od powierzchni, w modzie kontaktowym) lub nad nią (tzn. w odległości rzędu 10 – 100 Å od powierzchni, w modzie nie - kontaktowym) delikatnym ostrzem krzemowym, umieszczonym na płaskiej sprężynce (Rysunek 10) [PSI,CZE,LEK]. Ponieważ typowe siły oddziaływania badanej powierzchni z ostrzem są krótkozasięgowe, zatem jeżeli próbka znajduje się w pewnej odległości od ostrza, sprężynka pozostaje nieruchoma. Zbliżenie ostrza do próbki (aż do jej dotknięcia) powoduje wychylenie sprężynki z położenia równowagi. Wychylenie to jest proporcjonalne do wartości działającej siły, zgodnie z równaniem sprężystości :

$$F = kx$$

gdzie :  $F$  – wartość działającej siły;  
 $k$  - stała sprężystości ostrza;  
 $x$  - wychylenie ostrza.

Do detekcji ugięcia sprężynki służy układ optyczny, zbudowany z diody laserowej oraz diody detekcyjnej. Promień lasera pada na powierzchnię sprężynki i po odbiciu od niej trafia do diody detekcyjnej (Rysunek 10), której powierzchnia podzielona jest na cztery kwadranty. Taki podział umożliwia separację sił działających równoległe i prostopadłe do powierzchni próbki. Jeśli siły działające pomiędzy badaną powierzchnią a ostrzem są równe zero, natężenia prądów pochodzących z każdego z kwadrantów są równe. Pojawienie się pewnego oddziaływania powoduje odchylenie wiązki laserowej i zmianę wartości prądów pochodzących od poszczególnych kwadrantów diody.



Rysunek 10. Zasada działania mikroskopu sił atomowych (po lewej) i element krzemowy ze sprężynkami (po prawej).

Dla pomiaru sił działających prostopadłe do powierzchni próbki mierzona jest różnica prądów pochodzących od górnej i dolnej połówki detektora. Różnica ta jest proporcjonalna do wychylenia sprężynki. W celu uniezależnienia pomiaru od fluktuacji mocy lasera sygnał detektora  $I_f$  jest znormalizowany do całkowitego prądu diody, zgodnie z równaniem :

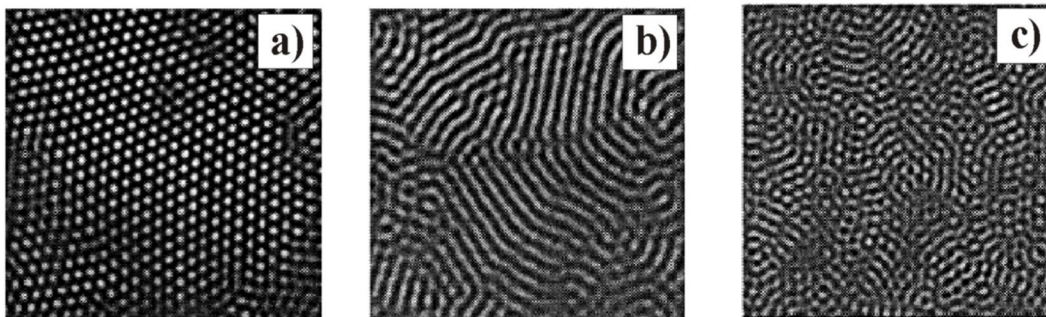
$$I_f = \frac{I_g - I_d}{I_g + I_d}$$

gdzie  $I_{g(d)}$  - natężenie prądu górnej (dolnej) połówki diody detekcyjnej.

Pomiar sił równoległych do powierzchni badanej próbki odbywa się na tej samej zasadzie, tylko, że mierzona jest różnica między prądami pochodzącymi z prawej i lewej połówki detektora. Pomiar taki jest charakterystyczny dla metody bliźniaczej do mikroskopii sił atomowych, zwanej mikroskopią sił poprzecznych (*LFM – Lateral Force Microscopy*).

### 1.7. Analiza topografii powierzchni

Wynikiem pomiarów przy pomocy mikroskopu sił atomowych są obrazy przedstawiające kształt badanej powierzchni. Ich ilościowa analiza przez zastosowanie analizy fourierowskiej pozwala na wyznaczenie pewnego charakterystycznego rozmiaru domen widocznych na obrazie, nie daje jednak żadnej informacji o ich kształcie. Dla wszystkich trzech obrazów przedstawionych na rysunku 11. wynik analizy fourierowskiej będzie taki sam, choć różnią się one między sobą [MEC96]. Dlatego konieczne jest zastosowanie metody komplementarnej, która pozwalałaby na uzyskanie informacji o kształcie domen. Metodą taką jest analiza powierzchni przy pomocy współczynników Minkowskiego.



Rysunek 11.[MEC96] Różne typy obserwowanych struktur.

W celu uzyskania kompletnej informacji o badanej powierzchni, konieczna jest dokładna analiza uzyskanych podczas pomiarów obrazów dla każdego poziomu szarości. Należy w tym celu zdefiniować pewien poziom odcięcia  $c$  dla poziomu szarości  $\rho$ , zmieniający się od 1 do 100%. Dla ustalonego poziomu odcięcia obraz jest modyfikowany w ten sposób, że każdy piksel o wartości  $\rho$  mniejszej od (lub równej) ustalonej wartości  $c$  zostaje uznany za czarny, a każdy piksel o wartości  $\rho$  większej od ustalonej – za biały.

W ten sposób z jednego obrazu w skali szarości otrzymujemy np. sto innych czarno – białych obrazów jeśli  $c$  zmieniało się co 1%. Dla każdego obrazu można policzyć trzy współczynniki Minkowskiego :

- **pole powierzchni M1**

Współczynnik ten jest równy ilości pikseli białych  $N^1$ , znormalizowanej do ilości wszystkich pikseli  $N$ :

$$M1 = \frac{N^1}{N};$$

- **długość powierzchni międzyfazowej M2**

Współczynnik ten jest równy ilości par sąsiadujących białych i czarnych pikseli, znormalizowanej do ilości wszystkich pikseli :

$$M2 = \frac{B}{N}$$

gdzie:  $B$  – ilość par sąsiadujących z sobą białych i czarnych pikseli;

- **współczynnik Eulera M3**

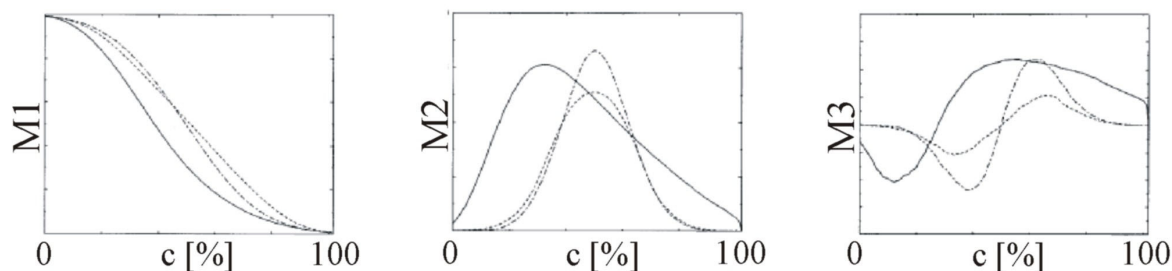
Współczynnik ten jest równy różnicy czarnych i białych komponentów, znormalizowanej do ilości wszystkich pikseli. Czarny i biały komponent można zdefiniować jako obszar połączonych czarnych lub białych pikseli.

$$M3 = \frac{N^b - N^c}{N}$$

gdzie :  $N^b$  – ilość białych komponentów;

$N^c$  – ilość czarnych komponentów.

Ostatecznie otrzymujemy wykresy przedstawiające zależność współczynników Minkowskiego od poziomu odcięcia  $c$  (Rysunek 12)



Rysunek 12.[MEC96] Współczynniki Minkowskiego dla trzech struktur przedstawionych na rysunku 11.

Zgodnie z przewidywaniami pole powierzchni M1 maleje od 1 do 0 wraz z wzrastającym poziomem odcięcia  $c$ . Długość powierzchni międzyfazowej M2 zaczyna się od zera, dla poziomu odcięcia  $c = 0$ , czyli dla całkowicie białego obrazka, następnie rośnie, osiąga maksimum dla takiej wartości poziomu odcięcia  $c$  przy której pola białe i czarne są w przybliżeniu równe, potem maleje i ostatecznie ponownie osiąga wartość zero, dla całkowicie czarnego obrazka. Współczynnik Eulera M3 posiada dwa ekstrema – minimum dla wartości poziomu odcięcia  $c < 50\%$ , co odpowiada czarnym strukturom na białym tle i maksimum dla wartości poziomu odcięcia  $c > 50\%$ , co odpowiada białym strukturom na czarnym tle.

## 2. Opracowanie wyników

Wynikiem pomiarów przeprowadzanych przy pomocy mikroskopu sił atomowych są obrazy topograficzne, na których lokalną wysokość określa skala kolorów. Ilościowa analiza takich wyników związana jest z koniecznością numerycznej analizy otrzymanych obrazków. Analizy tej dokonana można przy użyciu dwóch programów :

- programu WSxM 4.0 Develop 8.5;
- programu 2danal, którego autorem jest dr J. Rysz z Instytutu Fizyki UJ.

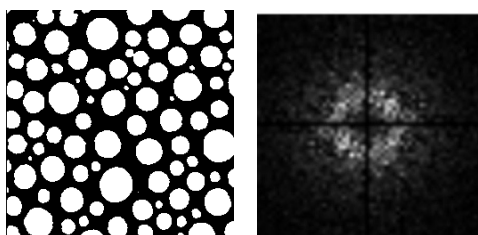
Pierwszy program umożliwia analizę wysokości struktur topograficznych na badanej powierzchni, dzięki możliwości wykonania dowolnego przekroju, stworzenia trójwymiarowego przedstawienia otrzymanych wyników oraz wyliczenia histogramu informującego o rozkładzie wysokości w funkcji powierzchni

Drugi program pozwala na analizę charakterystycznej wielkości obserwowanych struktur topograficznych dzięki analizie fourierowskiej a także na określenie parametrów topografii powierzchni poprzez wyliczenie współczynników Minkowskiego.

### 2.1. Charakterystyczny rozmiar struktur topograficznych

Podstawą określenia charakterystycznego rozmiaru obserwowanych domen jest dokonanie transformaty Fouriera otrzymanego obrazu topograficznego.

Ponieważ badane powierzchnie nie charakteryzują się uporządkowaniem anizotropowym, zatem wynikiem transformaty jest obrazek przedstawiający pierścień o pewnym promieniu  $R$  (Rysunek 13).



Rysunek 13. Obraz AFM (po lewej) i jego transformata Fouriera (po prawej).

Po dopasowaniu do krzywej doświadczalnej krzywej Lorentza, danej równaniem :

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2}$$

otrzymujemy następujące parametry dopasowania :

$$y_0 = 0.00108 \pm 0.00008$$

$$x_c = 8.1 \pm 0.1$$

$$w = 7.4 \pm 0.2$$

$$A = 0.156 \pm 0.004$$

Z położenia maksimum ( $x_c$ ) można wyznaczyć promień  $R$ . Znajomość tego promienia pozwala na znalezienie charakterystycznego rozmiaru  $d$  struktur widocznych na obrazie AFM. W tym celu konieczne jest dokonanie transformacji pozwalającej na przejście do przestrzeni rzeczywistej i uwzględnienie wymiaru obrazu, z którego zrobiona została analiza fourierowska. Charakterystyczny rozmiar struktur  $d$  można obliczyć z wzoru :

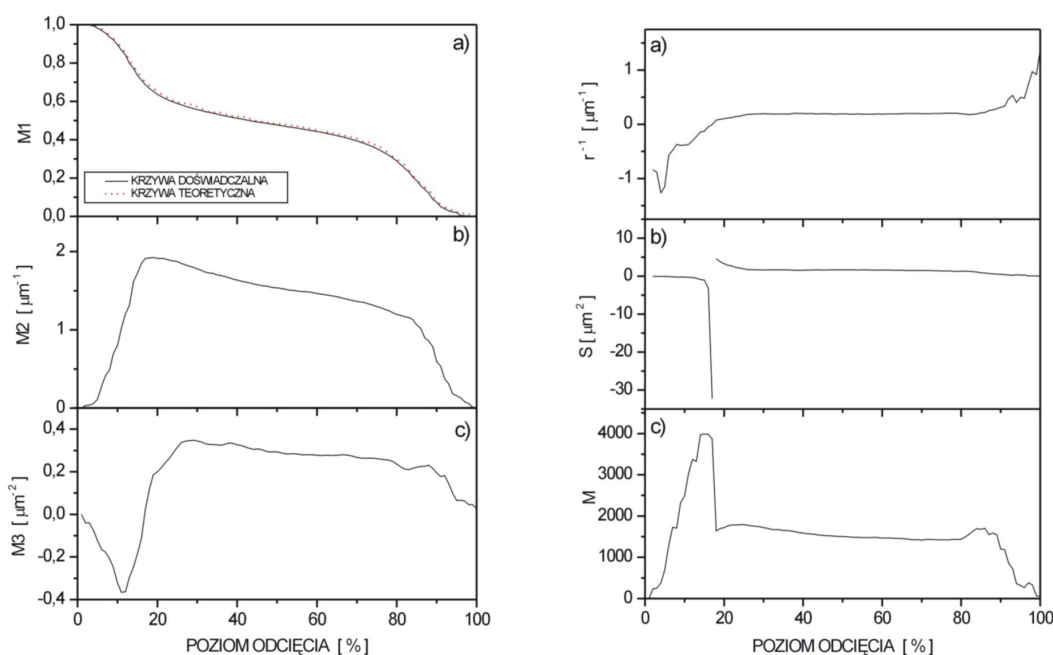
$$d = \frac{x}{R}$$

gdzie:  $x$  – wymiar obrazu AFM.

## 2.2. Współczynniki Minkowskiego

Wyznaczenie współczynników Minkowskiego umożliwia program 2danal. Z zapisanego w skali szarości obrazu liczy on wszystkie współczynniki w funkcji poziomego odcięcia  $c$  (Wykres 1, po lewej).

Ponieważ z punktu widzenia osoby przeprowadzającej pomiary interesująca jest analiza współczynników Minkowskiego w funkcji wysokości w próbce, zatem konieczne jest dokonanie przeskalowania. W tym celu należy wszystkie wartości poziomego odcięcia wyrażone w procentach przemnożyć przez różnicę między najwyższym a najniższym punktem na obrazie, wyrażoną w nanometrach.



Wykres 1. Współczynniki Minkowskiego (po lewej) i wielkości pochodne (po prawej) w funkcji poziomego odcięcia obliczone dla Rysunku 13.

Znajomość współczynników Minkowskiego i związków pomiędzy nimi pozwala także na określenie dodatkowych parametrów dla struktur widocznych na obrazie AFM (Wykres1, po prawej):

- **średniego promienia krzywizny  $r$**  (linii rozdzielających obszary białe i czarne na Rysunku 19):

$$r = \frac{M2}{M3};$$

- **średniego pola domeny  $S$**  powierzchniowego składnika mniejszościowego (czarnego dla  $M3 < 0$ , białego dla  $M3 > 0$ ):

$$S = \begin{cases} \frac{1-M1}{M3}, & M3 < 0 \\ \frac{M1}{M3}, & M3 > 0 \end{cases}$$

Wartości dodatnie i ujemne pola  $S$  odpowiadają średniemu polu domeny odpowiednio składnika białego (dla  $M3 > 0$  jak na Rysunku 13) i czarnego (dla  $M3 < 0$ ).

- **parametru rozdrobnienia  $M$**  obszarów powierzchniowych składnika mniejszościowego (czarnego dla  $M3 < 0$ , białego dla  $M3 > 0$ ):

$$M = \begin{cases} \frac{(M2)^2}{1-M1} \cdot x^2, & M3 < 0 \\ \frac{(M2)^2}{M1} \cdot x^2, & M3 > 0 \end{cases}$$

gdzie  $x$  – wymiar obrazu AFM.

Aby wyznaczyć zależność współczynników Minkowskiego od parametrów przygotowania próbki (np. od koncentracji któregoś z polimerów) konieczne jest ustalenie pewnego poziomu odcięcia  $c$ , dla którego wartości współczynników będą reprezentatywne dla próbki. Poziom odcięcia można ustalić poprzez analizę zależności współczynnika  $M1$  od poziomu odcięcia. Do tej zależności można dopasować funkcję (Wykres 1a):

$$y = \frac{1}{2} \left( 1 - p_1 - (1 - p_1) \tanh \frac{x - s_1}{w_1} \right) + \frac{1}{2} \left( p_1 + p_1 \tanh \frac{x - s_2}{w_2} \right)$$

opisującą bimodalny rozkład wysokości na powierzchni próbki.

Za poziom odcięcia można przyjąć średnią algebraiczną otrzymanych wartości  $s_1$  i  $s_2$  :

$$c = \frac{s_1 + s_2}{2}$$

Dla współczynnika  $M1$  przedstawionego na wykresie 1 parametry dopasowania wynoszą :

$$p_1 = 0.491 \pm 0.005$$

$$s_1 = 17.1 \pm 0.3$$

$$w_1 = 10.3 \pm 0.5$$

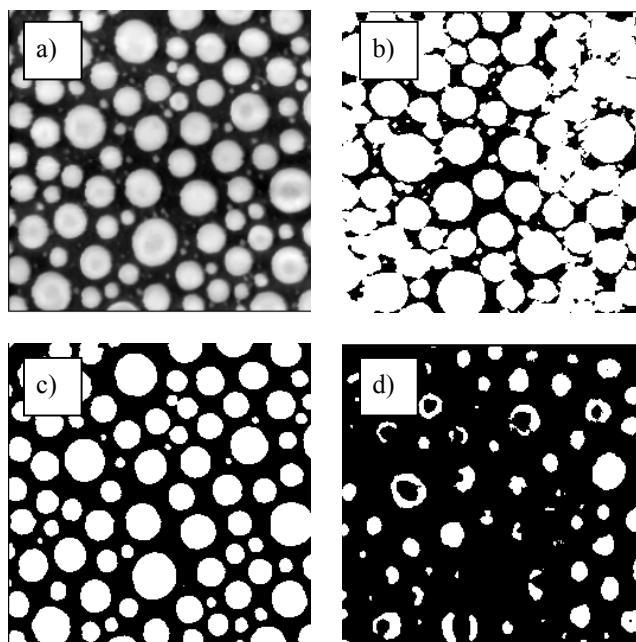
$$s_2 = 81.6 \pm 0.3$$

$$w_2 = 13.2 \pm 0.6$$

a poziom odcięcia :

$$c = 49.3 \pm 0.3 \text{ [ \% ]}$$

Wynik zamiany oryginalnego obrazu AFM w obraz czarno-biały dla ustalonego poziomu szarości przedstawia Rysunek 14.



Rysunek 14.. Wynik pomiaru przy pomocy mikroskopu sił atomowych:  
a) obraz oryginalny; b) obraz utworzony dla ustalonego poziomu odcięcia  $c = 17.1\%$   
c) obraz utworzony dla  $c = 49.3\%$  ; d) obraz utworzony dla  $c = 81.6\%$

### 3. Literatura

- [BAT] F.S. Bates, *Science* **251** (1991) **898**
- [BER] B. Bergues, J. Lekki, A. Budkowski, P. Cyganik, M. Lekka, A. Bernasik, J. Rysz, Z. Postawa, *Vacuum* **63** (2001) **297**
- [BIN] K. Binder, P. Nielaba, V. Pereyra, *Zeitschrift für Physik B* **104** (1997) **81**
- [BUD] A. Budkowski, *Advances in Polymer Science* **148** (1999) **1**
- [COL] M.M. Coleman, C.J. Serman, D.B. Bhagwagar, P.C. Painter, *Polymer* **31** (1990) **1187**
- [CYG] P. Cyganik, A. Bernasik, A. Budkowski, B. Bergues, K. Kowalski, J. Rysz, J. Lekki, M. Lekka, Z. Postawa, *Vacuum* **63** (2001) **307**
- [CYG1] P. Cyganik, informacja autoryzowana
- [CZE] J. Czerwińczak, praca magisterska, Instytut Fizyki UJ, 2000
- [DAL] K. Dalnoki – Veress, J.A. Forrest, R. Stevens, R. Dutcher, *Journal of Polymer Science B* **34** (1996) **3017**
- [GUT] J.S. Gutmann, P. Müller–Buschbaum, M. Stamm, *Faraday Discuss.* **112** (1999) **285**
- [KAR] W. Karpiński, *Chemia fizyczna*, WSP, Warszawa 1985
- [LAW] C.J. Lawrence, *Phys. Fluids* **31**, **10** (1988) **2786**
- [LEK] J. Lekki, U. Voss, M. Sowa B. Cleff, Z. Stachura, *Construction and first experiment using scanning force microscopy* Raport IFJ nr 1690 / AP, Kraków 1995
- [MAY] A.M. Mayes, S.K. Kumar, *Mrs Bulletin*, January **1997** **43**
- [MEC96] K.R. Mecke, *Physical Review E* **53** (1996) **4794**
- [MEC98] K.R. Mecke, *International Journal of Modern Physics B* **12** (1998) **861**
- [PRZ] W. Przygocki, A. Włochowicz *Fizyka polimerów*, PWN, Warszawa 2001
- [PSI] R. Howland, L. Benator *A practical guide to scanning probe microscopy*, Park Scientific Instruments, 1997
- [RYS] J. Rysz, praca magisterska, Instytut Fizyki UJ, 1996
- [TAN94] H. Tanaka, *J.Chem.Phys.* **100** (1994) **5223**
- [TAN95] H. Tanaka, *Physical Review E* **51** (1995) **1313**
- [TAN96] K. Tanaka, A. Takahara, T. Kajiyama, *Macromolecules* **29** (1996) **3229**
- [TON] C. Ton – That, A.G. Shard, D.O.H. Teare, R.H. Bradley, *Polymer* **42** (2001) **1121**
- [TRE97] O.N. Tretinnikov, *Langmuir* **13** (1997) **2988**
- [TRE00] O.N. Tretinnikov, *Macromolecular Symposia* **149** (2000) **269**
- [WAL97] S. Walheim, M. Böltau, J. Mlynek, G. Krausch, U. Steiner, *Macromolecules* **30** (1997) **4995**
- [WAL99S] S. Walheim, E. Schäffer, J. Mlynek, U. Steiner, *Science* **283** (1999) **520**
- [WAL99L] S. Walheim, M. Ramstein, U. Steiner, *Langmuir* **15** (1999) **4828**