

Streszczenie

Oddziaływanie pomiędzy cienką warstwą polimerową a podłożem, na którym została ona utworzona ma istotne znaczenie w wielu zagadnieniach: decyduje o adhezji warstwy polimerowej, wpływa na jej morfologię, a przy wykorzystaniu polimerów przewodzących decyduje o transporcie ładunku elektrycznego pomiędzy tymi dwoma materiałami. Ostatni z wymienionych aspektów jest szczególnie istotny w badaniach nad konstrukcją wysokowydajnych polimerowych układów elektronicznych oraz optoelektronicznych, takich jak tranzystory polimerowe, diody świecące, polimerowe ogniwa słoneczne oraz czujniki chemiczne nie wyłączając biosensorów. Chcąc połączyć wiele aspektów, złącze polimer-podłoże często modyfikowane jest molekularną warstwą samoorganizującą (SAM). Warstwa ta wprowadza zmianę napięcia powierzchniowego podłoża wpływając tym samym na morfologię tworzonej na nim cienkiej warstwy polimerowej, a poprzez moment dipolowy molekuł warstwy SAM, wpływa na wzajemne położenie elektronowych poziomów energetycznych podłoża i polimeru. Powstałe złącze polimer/podłoże może mieć lokalnie niejednorodny charakter, a zaburzenia homogeniczności mogą pojawiać się już w trakcie jego preparatyki. Ze względu na znaczną miniaturyzację układów elektronicznych pojawiające się lokalne mikro- i nano- niejednorodności mogą mieć istotny wpływ na wydajność konstruowanych urządzeń.

Określenie właściwości złącza, a szczególnie jego homogeniczności, jest zagadnieniem trudnym i wymaga stosowania metod o relatywnie dużej głębokości próbkowania oraz wysokiej rozdzielczości powierzchniowej.

Celem pracy było wyznaczenie lokalnych własności elektrycznych złącza pomiędzy warstwą polimerową a organicznym lub nieorganicznym elektrycznie przewodzącym podłożem w modelowych układach cienkowarstwowych. W badaniach wykorzystano niepolarne i polarne polimery konwencjonalne: polistyren, poli(2-winylopirydynę), kwas poliakrylowy oraz polimetakrylan metylu o różnej taktyczności. Drugą grupę stanowiły wybrane polimery sprzężone takie jak poli(3-heksylofien), poli(3-oktylofien) i ich mieszaniny z fenyloestrową pochodną fullereny (PCBM) a także polianilina domieszkowana kwasem kamforosulfonowym. W ramach pracy przeprowadzono także syntezę i analizę nanocząstekpoliofenu. Cienkie warstwy oraz wielowarstwy o grubości kilkudziesięciu nanometrów zostały wytworzone poprzez rozlewanie roztworów polimerów na wirujące podłoże lub metodą horyzontalnego rozciągania. Jako podłoże zastosowano warstwę złota napyloną na wafel krzemu lub mieszaninę poli(etylendioksytiofen)/polistyren sulfonowany (PEDOT:PSS). Złote podłoża funkcjonalizowane były warstwami samoorganizującymi się z rodziny tioli o różnych grupach funkcyjnych:

metylową oraz karboksylową. Funkcjonalizację przeprowadzono w sposób jednorodny z roztworu lub metodą druku mikro-kontaktowego tworząc w ten sposób kontrolowany wzór o niejednorodnej modyfikacji podłoża. Przewodzące podłoże organiczne PEDOT:PSS modyfikowano jednorodnie alkilosilanami o różnych końcowych grupach funkcyjnych: fluorowej, bromowej, tiolowej oraz aminowej.

Układy na podłożach złota jednorodnie modyfikowanego monowarstwami tiolowymi zostały scharakteryzowane metodami spektroskopii fotoelektronów w zakresie miękkiego promieniowania rentgenowskiego (XPS) oraz ultrafioletu (UPS). Natomiast złącza modyfikowane metodą druku mikro-kontaktowego analizowano kelwinowską mikroskopią sił (KPFM). Metoda ta pozwoliła określić lokalne właściwości elektryczne wewnętrznych złącz z powierzchniową zdolnością rozdzielczą dochodzącą do ok. 60 nm. Zastosowanie spektrometrii mas jonów wtórnych z analizatorem czasu przelotu (ToF-SIMS) umożliwiło wykazanie korelacji pomiędzy niejednorodnościami zobrazowanymi metodą KPFM z powierzchniowym wzorem i składem chemicznym wytworzonego złącza. Otrzymane wyniki zostały poddane dyskusji w oparciu o dyspersyjne, polarne oraz wodorowe oddziaływania pomiędzy polimerem a warstwą SAM. Pokazano również zależność oddziaływania na złączu od struktury konfiguracyjnej i krystaliczności polimeru.

Złącza pomiędzy polimerem a podłożem PEDOT:PSS modyfikowanym jednorodną samoorganizującą się warstwą alkilosilanów badano poprzez profilowanie głębokościowe metodą XPS z użyciem klastrowego działu jonowego. Otrzymane wyniki pozwoliły zlokalizować monowarstwę SAM położoną na złączu oraz wskazać, w przypadku zastosowania samoorganizującej warstwy zawierającej końcową aminową grupę funkcyjną, interakcje zachodzące pomiędzy polimerem przewodzącym a warstwą SAM. Uzyskane wyniki zostały odniesione do wydajności organicznych ogniw fotowoltaicznych w układach o identycznej modyfikacji złącza.