

POLITECHNIKA ŚLĄSKA W GLIWICACH
WYDZIAŁ MECHANICZNY
TECHNOLOGICZNY



mgr inż. Barbara Hajduk

PRACA DOKTORSKA

*Badanie morfologii i własności fizycznych cienkich
warstw poliazometin*

PROMOTOR
Dr hab. Jan Wieszka prof. nzw. Pol. Śl.

GLIWICE 2012

STRESZCZENIE

Celem pracy było poszerzenie wiedzy na temat właściwości poli-(1,4-fenyleno-metylenonitrylo-1,4-fenylenonitrylometylenu)(PPI). Przeprowadzone badania obejmowały wytworzenie cienkich warstw poliazometiny PPI oraz zbadanie ich właściwości optycznych.

Wszystkie próbki wykonane zostały w **Pracowni Cienkich Warstw Organicznych Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w Zabrze**. Cienkie polimerowe warstwy PPI naniesione zostały w procesie polikondensacji metodą LCVD. Próbki osadzano na różnych podłożach – zależnie do wymaganych badań były to pastylki bromku potasu (KBr), podłoża ze szkła mikroskopowego, kwarcowego lub BK7. Do polikondensacji wykorzystano parafenylenodiaminę PPDA oraz dwa rodzaje aldehydu – paradialdehydtereftalowy oraz oksyparadibenzaldehyd.

Aby sprawdzić, jak zmieniała się prędkość wzrostu warstw przeprowadzono kilka procesów osadzania, w trakcie których zastosowano różne parametry technologiczne – zmieniano temperaturę tygli oraz natężenie przepływu strumienia gazu. Zmiana natężenia przepływu strumienia gazu była czynnikiem sterującym wielkością próżni. Im większe natężenie przepływu gazu, tym wyższe ciśnienie panowało w komorze reakcyjnej. W pracy wykazano, że zwiększanie natężenia przepływu gazu, a tym samym wzrost ciśnienia w komorze prowadziło do szybszego wzrostu warstw. Po upływie takich samych, wyznaczonych uprzednio odstępów czasu dostawano warstwy o większej grubości. Wartość grubości otrzymanych warstw znacząco wpływała na poziom absorpcji optycznej. Część grubości warstw określono metodą Tolanskiego, a pozostałe, znajdujące się na granicy czułości przyrządu otrzymano na podstawie stosunków grubości i zarejestrowanych wartości absorpcji. Dla określenia grubości wybrano wartość poziomu absorpcji dla energii fotonu 3,75 eV. Wartość tę wybrano ze względu na fakt że na widmo przy energii $E = 3,75$ eV wpływa tylko grubość warstwy. Zmiany parametrów technologicznych prowadziły do zmiany kształtu zdelokalizowanego pasma absorpcji, powodując pojawianie się pików ekscytonowych (ekscytony Wannier-Motta) oraz progresji wibronicznych.

Wykazano że prędkość wzrostu warstw rośnie z natężeniem strumienia przepływu gazu (ze wzrastającym wewnątrz komory ciśnieniem) oraz z różnicą temperatury monomerów. Dodatkowo dla każdej warstwy wyznaczono szerokość przerwy energetycznej

za pomocą graficznej metody Tauca. Szerokość przerwy E_g odczytano metodą interpolacji stycznej do najszybszego wzrostu krzywej z zależności pierwiastka z iloczynu współczynnika absorpcji i energii w funkcji energii. Wartość szerokości przerwy energetycznej zbadanych próbek zawiera się w przedziale 2,2 -2,6 eV co jest w pełni zgodne z danymi literaturowymi.

Oprócz przeprowadzonych badań optycznych skoncentrowano się również na morfologii warstw. Za pomocą mikroskopu sił atomowych mierzono powierzchnię wszystkich próbek. Najbardziej zadowalającą topografię powierzchni – tzn. bez dużych dziur i ziarn wykazały warstwy osadzone z mniejszymi i średnimi prędkościami wzrostu. W miarę wzrostu natężenia przepływu gazu zanotowano również zwiększającą się liczbę defektów powierzchniowych. Defekty powierzchniowe (dziury lub duże ziarna) pojawiały się coraz częściej w miarę wzrostu różnicy temperatur monomerów.

W ramach pracy wykonano również badania mające na celu zbadanie wpływu budowy łańcucha na właściwości poliazometiny. W tym celu zastosowano zmodyfikowany oksydibenzaldehyd, zawierający w swoim łańcuchu głównym atom tlenu, położony w pozycji para pomiędzy dwoma pierścieniami fenylowymi. Obecność dodatkowego atomu tlenu a także dodatkowego pierścienia benzenowego skutkowało zmianami w widmach optycznych UV-Vis i podczerwieni.

W widmach optycznych UV-Vis zaobserwowano przesunięcie całego pasma w stronę wyższych wartości energii w stosunku do widma PPI. W widmach podczerwieni zarejestrowano zmiany związane ze skróceniem długości odcinków skoniugowanych. Obecność dodatkowych atomów tlenu spowodowała zmniejszenie planarności łańcucha polimerowego PPI2 i jego konformacji, a tym samym wzrost amorficzności w stosunku do łańcucha polimerowego PPI. Jest to również w pełni zgodne z wynikami analizy rentgenowskiej XRD, która wykazała że widmo PPI2 wykazało większą amorficzność tego polimeru w stosunku do PPI.

Oprócz wpływu warunków technologicznych, a także modyfikacji łańcucha polimerowego przeprowadzono także proces domieszkowania poliazometin. Za pomocą chlorku żelaza (III) domieszkowano PPI, a za pomocą par jodu domieszkowano zarówno PPI jak i PPI2.

Dla otrzymanych próbek przeprowadzono badania metodami spektroskopii optycznej UV-VIs oraz FTIR. Zaobserwowano, że pasmo absorpcji optycznej UV-Vis ulega przesunięciu oraz rozmyciu. Związane jest to z pojawieniem się i nałożeniem na widmo dodatkowych pików energetycznych, znajdujących się poniżej krawędzi absorpcji optycznej

związanymi z utworzonymi w przerwie energetycznej polimeru stanami polaronowymi. O utworzeniu się stanów polaronowych w polimerze świadczą również zmiany w widmie dalekiej podczerwieni FTIR. We wszystkich trzech przypadkach pojawiły się dodatkowe piki związane z utworzeniem się nowych wiązań C-N powstałymi przez przejście fragmentów łańcucha polimerowego z formy benzenoidalnej w formę chinonową. Oznacza to, że zarówno domieszkowanie chlorkiem żelaza jak i parami jodu jest domieszkowaniem typu p i wiąże się z utworzeniem w przerwie energetycznej polaronów typu p. W ramach pracy wykazano, że możliwa jest zmiana właściwości poliazometiny przy zastosowaniu różnych parametrów technologicznych w procesie otrzymywania cienkich warstw, a także przez domieszkowanie oraz przez zmianę budowy łańcucha polimerowego. Zmiany te są istotne z technologicznego punktu widzenia i dają możliwość łatwego sterowania właściwościami otrzymywanych cienkich warstw, a także możliwość otrzymywania warstw o parametrach bardzo zbliżonych do wymaganych dla konkretnej technologii fotowoltaicznej. Cienkie warstwy poliazometiny PPI mogą stanowić bazę dla nowych i tanich organicznych ogniw polimerowych.
