TARTU ÜLIKOOL Füüsikalise Keemia Instituut

MARGUS MARANDI

POLÜPÜRROOLKILEDE PINNA MIKROSKOOPIA

Magistritöö

Juhendajad: emeriitprofessor Jüri Tamm, professor Väino Sammelselg

Tartu 2004

SISUKORD

1. SISSEJUHATUS	3
2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	5
2.1. Polüpürrolkilede süntees	5
2.2. Polüpürroolkilede kasv ja kilepinna struktuur	8
2.3. Polümeeride teravikmikroskoopilised uurimismeetodid	9
2.3.1. Kontaktne AFM tööviis	9
2.3.2. Puutekontakt meetod	11
2.3.3. Faasipildid	12
2.4. Kulla aurustamine	13
3. EKSPERIMENTAALNE OSA	15
3.1. Aparatuur	15
3.1.1. Elektrokeemiline rakk ja elektroodid	15
3.2. Kasutatud reaktiivid ja lahused	16
3.3. Katsete läbiviimine	16
3.3. Katsete läbiviimine	16 16
3.3. Katsete läbiviimine	16 16 17
 3.3. Katsete läbiviimine	16 16 17 17
 3.3. Katsete läbiviimine	16 16 17 17 19
 3.3. Katsete läbiviimine	16 16 17 17 19 19
 3.3. Katsete läbiviimine	16 17 17 17 19 19 21
 3.3. Katsete läbiviimine	16 17 17 17 19 19 21 21
 3.3. Katsete läbiviimine	16 17 17 17 19 21 21 24
 3.3. Katsete läbiviimine	16 17 17 17 19 21 21 24 24 47
 3.3. Katsete läbiviimine	16 17 17 17 19 21 21 24 24 48
 3.3. Katsete läbiviimine	16 17 17 17 19 21 21 24 24 47 48 49

1. SISSEJUHATUS

Viimastel aastatel on elektrit juhtivad polümeerid, edaspidi juhtivad polümeerid, olnud paljude uurimuste objektiks tänu nende laialdastele kasutamisvõimalustele erinevates valdkondades. Juhtivate polümeeride füüsikaliste omaduste tundmaõppimine on viinud paljude toodete väljaarendamisele ja täiustamisele, näiteks akud, plastikpindade antistaatilised katted, sensorid, kondensaatorid jne [1-9]. Juhtivuse kõrval pakuvad suurt huvi ka nende materjalide teised omadused nagu ioontransport, redoksomadused, elektrokeemilised ja optilised efektid, mis on tingitud struktuurilistest iseärasustest ja seotud teiste, polümeeridele omaste füüsikaliste omadustega. Nimetatud valdkonna avastamist ja arendamist on maailmas peetud nii oluliseks, et 2000. aasta Nobeli preemia anti juhtivate polümeeride valdkonna esimeste uurimuste eest A.J Heeger'le, A.G. MacDiarmid'le ja H. Shirakawa'le. Nende poolt uuritud esimene juhtiv polümeer oli dopeeritud polüatsetüleen [10,11].

Juhtivaid polümeere võib lähtuvalt juhtiva struktuuri päritolust jaotada kaheks: orgaanilised- ja anorgaanilised juhtivad polümeerid. Seoses sellega, et käesoleva töö uurimisobjektiks oli üks orgaaniliste juhtivate polümeeride esindaja - polüpürrool (PPy), käsitletakse edaspidi orgaanilisi juhtivaid polümeere.

Juhtivate polümeeride sünteesil on võimalik kasutada nii keemilisi kui ka elektrokeemilisi meetodeid. Keemilistel meetoditel on polümeeride süntees võimalik lähtudes väga paljudest erinevatest monomeeridest. Et keemilisel polümerisatsioonil saadav polümeer on raskesti käsitletav, amorfne ja ei oma kontakti alusega, pakub enam huvi juhtivate polümeeride elektrokeemiline süntees, kuna sellisel juhul tekib polümeeri kile otse aluselektroodile ja omab viimasega head füüsilist- ning elektrilist kontakti. Saadud kile on oksüdeeritud (juhtivas) olekus. Dopantioonid viiakse kilesse juba sünteesi käigus. Kilede moodustumisel tekib monomeeri oksüdeerimisel polümeer, mis on oma olemuselt polükatioon. Elektroneutraalsuse tagamiseks seotakse elektrolüüdi anioonid kilesse.

Polüpürrool, polütiofeen ja polüaniliin on enim uuritud väga paljude kasutamisvõimalustega orgaanilised pooljuhid. Need materjalid pakuvad teadus- ja tehnikamaailmas siiani suurt huvi kuna nad omavad mitmeid kasulikke omadusi, näiteks hea elektrijuhtivus ja võimalus kergesti varieerida nende keemilisi omadusi. Viimaste muutmine

3

on kergesti läbiviidav, vahetades dopantioone, mis on sünteesi käigus seotud polümeeriahelaga, tasakaalustamaks selles tekkinud positiivseid laenguid. Positiivsete laengute teke polümeeri ahelas põhjustabki juhtivuse ja neid polümeere kutsutakse p-tüüpi pooljuhtideks. Korra juba valmis sünteesitud polümeeri on võimalik kahe oleku, mittejuhtiv (redutseeritud, dopeerimata) ja juhtiv (oksüdeeritud, dopeeritud), vahel ümber lülitada. Selle protsessi käigus toimub üldjuhul dopandi ioonide väljumine või sisenemine polümeeri.

Polüpürrooli võib lugeda mudel-polümeeriks juhtivate polümeeride peres, kuna teda on palju uuritud ja ta evib palju rakendustes sobilikke omadusi, nagu mehaaniline jäikus, stabiilsus ja suures piirides muudetav elektrijuhtivus. Mitmed loetletud parameetrid on polüpürroolil paremad kui paljudel teistel juhtivatel polümeeridel. Head on ka redoks- ja optilised omadused. Samuti on polüpürrooli kilesid lihtne sünteesida. Loetletud omaduste tõttu pakub polüpürrool huvi ka juhtivate värvide ja tekstiilmaterjalide tootmisel ning statsionaarsete faaside valmistamisel vedelikkromatograafias.

Paljud juhtivad polümeerid leiavad kasutamist elektrokromismil põhinevate seadmete valmistamisel, ioonselektiivsete elektroodide koostamisel, akumulaatorite tootmisel ja paljudes teistes kasutusvaldkondades. Selliste rakenduste väljatöötamisel ja juurutamisel on väga tähtis aluspinna morfoloogia, kuna sellest sõltub suurel määral polümeeri redoksprotsesside kineetika, seega ka seadmete kiirus ja toodete eluiga.

Käesoleva töö eesmärgiks oli seatud erinevate polüpürroolkilede struktuuri ja omaduste uurimine optilise- ja skaneeriva elektronmikroskoopia (SEM) ning aatomjõu mikroskoopia (AFM) meetodeid kasutades. Samuti oli üheks üleasandeks polüpürroolkile kasvu algfaasi uurimine monokristallilistel kuldelektroodidel, milleks oli vajalik aatomsiledate Au/vilk aluselektroodide valmistamine. Polüpürrooliga modifitseeritud kuldelektroodide elektrokeemiliste omaduste uurimiseks viidi läbi nende voltamperomeetriline uurimine.

2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

Polümeeride keemia üheks populaarseks uurimisobjektiks on orgaanilised elektrit juhtivad polümeerid, mis sageli valmistatakse elektrokeemilise sünteesi abil. Vaatamata pikka aega kestnud juhtivate polümeeride uuringutele on paljud põhiaspektid, nagu kile formeerumise protsess, polümeeri struktuuri, omaduste ning sünteesitingimuste vahelised seosed, jäänud ikkagi diskussiooni objektiks. Seda just elektrokeemilise sünteesi mehhanismi keerukuse ja komplektsuse tõttu. Senised uurimistulemused on aidanud paremini mõista polümeeride redoksomadusi, dimerisatsiooni, ja ristsidemete tekkimist ning juhtivuse mehhanismi. Sellegipoolest on teadmistes elektrokeemilist sünteesi ja polümeeri struktuuri mõjutavatest faktoritest suuri lünki, näiteks pole kindlaid teadmisi, kuidas üksik sünteesi parameeter mõjutab polümeeri omadusi või kui sõltumatud on sõltumatuteks loetavad eksperimendi muutujad.

2.1. Polüpürrolkilede süntees

Elektrokeemilise sünteesi käigus sadeneb polümeer lähtelahusest anoodile vastava monomeeri oksüdatsiooni tulemusel [12,13]. Sünteesil lähtutakse sobivas solvendis lahustunud monomeerist, kusjuures solvendile on lisatud elektrolüüti. Sünteesijärgselt on polümeer positiivselt laetud polükatioon, millega on seotud elektrolüüdist pärinevad anioonid. Oksüdeeritud kilega seotud anioone tuntakse ka dopantide nime all ja vastavat sidumisprotsessi nimetatakse dopeerimiseks. Elektrokeemilisel sünteesil saadud kile on juhtivas olekus, vastandina redutseeritud kilele, mille juhtivus on oluliselt madalam. Anoodsel oksüdeerimisel tekkiva kile omadusi on suhteliselt lihtne reguleerida, kasutades erinevaid aluselektroode ja varieerides sünteesilahuse koostist ning polümerisatsioonitingimusi. Aluselektroodidena on enamasti kasutusel plaatina-, kuld- ja klaassüsinikelektroodid.

Juhtivate polümeerkilede sünteesil kasutatakse vastava monomeeri oksüdeerimist elektrolüüti sisaldavas lahuses, sellist elektrokeemilist reaktsiooni kirjeldab reaktsioonivõrrand:

5

$$4n \text{ H-M-H} + n\text{A}^- - (9n-2) e^- \rightarrow \text{H-}(M)_{4n}^{n+} - \text{H/}n\text{A}^- + (8n-2) \text{H}^+$$

kus H-M-H tähistab monomeeri, A⁻ tähistab elektrolüüdist pärinevat aniooni ja $H-(M)_{4n}^{n+}-H$ monomeeridest moodustunud polükatioon. Esitatud võrrandist nähtub, et polümerisatsiooni käigus tekib suur hulk vesinikioone, millest osa jääb sünteesijärgselt kilesse, põhjustades selle sees tugevalt happelise keskkonna [14].

Oksüdeeriva polümeriseerimise kirjeldamiseks on välja pakutud järgmine skeem[15]:



Vastavalt antud skeemile toimub polümeriseerimisprotsessi esimeses etapis radikalkatiooni moodustumine, millele järgneb oligomeeride teke ja seejärel polümeeri moodustumine. Kogu protsessi limiteerivaks staadiumiks peetakse esimest etappi. Viimase väite kinnituseks on kirjanduses toodud andmeid, mille kohaselt potentsiostaatilises režiimis on kile sünteesimise esimestel hetkedel voolumiinimum, mis seejärel kaob ja edasine süntees toimub juba suhteliselt konstantsel voolutugevusel [16].

Lahus, milles kile sünteesi läbi viiakse, peab sisaldama vastavat monomeeri ja elektrolüüti. Solvendiks võib kasutada nii vett kui ka orgaanilisi solvente. Kirjanduse andmetel sõltub polümerisatsiooni kiirus oluliselt monomeeri kontsentratsioonist ja on seda kiirem, mida suurem on viimase sisaldus sünteesi lähtelahuses. Polüpürrooli sünteesil vesilahustest on tavapäraseks kujunenud 0,1 M pürrooli kontsentratsioon. Mittevesilahuste korral annab häid tulemusi 0,05 M monomeeri kontsentratsioon. Kile tekkimise kiirusele omab olulist mõju ka elektrolüüdi kontsentratsioon, selle suurendamine lähtelahuses kiirendab polümerisatsiooni. Enamasti kasutatakse siiski 0,1 M elektrolüüdi lahust.

Ka kasutatav solvent avaldab mõju polüpürrooli sünteesile. On leitud, et atsetonitriilis (enim kasutatav orgaaniline solvent PPy elektrokeemilisel valmistamisel) sünteesitud kiled on palju homogeensemad ja nende elektrijuhtivus on parem kui vesilahustest sünteesitud kiledel. Samas väikese hulga vee lisamine atsetonitriilile mõjutab suurel määral reaktsiooni kineetikat ja saadud polümeeri omadusi. Sellise väikese koguse vee lisamise suur mõju pürrooli elektropolümerisatsioonile tuleneb veemolekulide võimest siduda reaktsiooni käigus vabanenud vesinikioone ja soodustada seeläbi kile kasvu. [17]

Elektrokeemilist polümerisatsiooni võib läbi viia potentsiostaatilises, galvanostaatilises või tsükleerivas režiimis. Erijuhtudel kombineeritakse eelpool loetletud sünteesirežiime. Samas ei ole üheselt selge, milline polümerisatsioonimeetod annab parima tulemuse. Ühelt poolt on arvamusi, et võimalikult madalal positiivsel potentsiaalil ja temperatuuril ning väikestel voolutugevustel sünteesitud polümeerkiled on korrapärasemad ja nende elektrijuhtivus peaks olema parem [18,19]. Vastupidiste arvamuste kohaselt leitakse, et kõrgemal potentsiaalil ja temperatuuril ning suurematel voolutugevustel valmistatud polüpürrooli kiled sisaldavad rohkem ristsidemeid ja omavad seega suuremat elektrijuhtivust [20].

Elektrolüüdi omaduste osas ei ole olulisi piiravaid tingimusi. Kasutatava elektrolüüdi katioonne koostis ei ole eriti oluline, sest katioonid polümerisatsiooni käigus kilesse ei tungi. Anioonid, mis seotakse polümerisatsioonil kilesse, ei tohi olla pürrooli suhtes oksüdeerijad, vastasel korral toimub juba sünteesilahuse valmistamisel pürrooli keemiline oksüdatsioon ja polümerisatsioon ning järgneval elektrokeemilisel polümerisatsioonil tekkivate kiledega tehtud katsete tulemuste reprodutseeritavus on madal. Kirjanduse andmetel ei ole võimalik polüpürrooli kilet saada, kui elektrolüüdina kasutada suhteliselt nõrkade hapete sooli [21-23].

7

2.2. Polüpürroolkilede kasv ja kilepinna struktuur

Polüpürrooli kile (üldiselt ka teiste juhtivate polümeeride) kasv ja pinna struktuur olenevad paljudest parameetritest, nagu solvendi [24,25] ja dopantiooni [26-29] omadustest, temperatuurist [20] ja sünteesimeetodist [30-32], aluselektroodi materjalist ja selle pinna struktuurist [33-36].

Elektrokeemiliselt sadestatud polüpürrooli kiled on põhiliselt amorfsed (amorfne = struktuuritu). AFM ja SEM uuringud on näidanud, et paksemate elektrokeemiliselt sünteesitud polüpürroolikile pind omab "lillkapsa" struktuuri, kui nad on dopeeritud Cl⁻, ClO₄⁻ ja NO₃⁻ ioonidega. Seejuures võib selle struktuuri suuremate ja väiksemate gloobulite omavaheline suuruse sõltuda sünteesis kasutatud dopantanioonide liigist. [26,31,33].

Teatud tingimustel on üliõhukeste kilede sünteesi algfaasis täheldatud mõningate kristalliliste moodustiste olemasolu. Teravikmikroskoopia, täpsemalt STM abil uuriti PPy kile kasvu algfaasi kõrgelt orienteeritud pürolüütilise grafiidi (ingl. k. *highly oriented pyrolytic graphite* - HOPG) pinnal, kus täheldati molekulaarsete heeliksite ja osaliselt korrastunud struktuuriga mikrosaarekeste olemasolu [37]. Enamikel juhtudel kirjeldatakse siiski ka HOPG-i pinnal polümeeri saarekeste kasvu grafiidi aatomtasandite astmete või muude pinnadefektide läheduses [36,38]. Kuldelektroodidel, nii polü- kui monokristallilistel, on täheldatud polümeerkile 2D kasvu selle algfaasis, millele järgneb granulaarne kasv [33,35,38]. Samas on raske võrrelda erinevaid töid omavahel, kuna kasutatud sünteesitingimused on olnud väga erinevad. Mõnel juhul on monomeeri kontsentratsioon viidud väga madalaks, et aeglustada polümerisatsiooniprotsessi ja sellega hõlbustada kile kasvu algfaasi uurimist [33] või on kile polümerisatsioon viidud läbi potentsiodünaamiliselt [35].

2.3. Polümeeride teravikmikroskoopilised uurimismeetodid

2.3.1. Kontaktne AFM tööviis

Aatomjõu mikroskoopias (AFM) kasutatakse objekti pinna uurimiseks teravikke, mis on tavaliselt pikkusega $\leq 10 \ \mu$ m ja mille tipu läbimõõt on suurusjärgus 10 - 100 nm. Teravik asub konsool-vedrukese (ingl. k. *cantilever*) vaba otsa küljes. Ristkülikukujulise või kolmnurkse vedrukese pikem külg on 50 – 500 µm, laius mõnikümmend mikronit ja paksus 0.5 - 5 µm. Jõud, mis toimivad teraviku ja proovi pinna vahel teraviku liikumisel pinnal on suurusjärgus 0.1 - 500 nN kontaktrežiimis ja $\leq 10^{-13}$ N mittekontaktsete režiimide puhul. Need jõud põhjustavad vedrukese paindumise ja/või väändumise. Spetsiaalse detektoriga mõõdetakse vedrukese deformatsioone/kõrvalekaldeid ja nende andmete põhjal genereeritakse uuritava pinna topograafiline ja/või muu mehaanilise või analüütilise karakteristika jaotuse pilt [39].



Joonis 1. Jõud AFM-is. [39]

Kontaktse AFM tööviisi (ingl. k. *contact mode AFM*, lüh. CM-AFM) puhul töötatakse tavaliselt suhteliselt väikeste (elektrostaatiliste) tõukejõudude piirkonnas (vt. joonis 1). Siin on teraviku ja objekti vahel "pehme füüsiline kontakt", st. et vedru-konsooli küljes oleva teraviku poolt uuritavale objektile avaldatav surve peab olema nii väike, et see ei ületaks objekti aatomeid omavahel siduvaid jõude. Kui skaneerimisel teravik on kontaktis pinnaga ja liigub mööda objekti pinda, painutavad kontaktjõud teraviku kaudu vedrukest ja sunnivad seda

painduma vastavalt pinna topograafiale. Sellist, ilma tagasisideta mõõteskeemi kasutatakse väga siledate pindade uurimisel, reeglina aatomlahutuse saavutamiseks. Tuntava pinnatopograafiga objektide puhul on vajalik kasutada vedrukese konstantse paindega (konstantse jõuga) mõõteskeemi, mis realiseeritakse tagasiside kanali sisselülitamise abil. Vedrukese deformatsioon määratakse optilise meetodiga (joonis 2): laserkiir peegeldub konsool-vedrukese vaba otsa tagaküljelt (teraviku suhtes) positsioonitundlikule fotodetektorile (PSPD). Kui vedruke paindub, muudab peegeldunud laserkiir detektoril oma asukohta. Tagasiside süsteemi ülesanne on hoida peegeldunud valguslaik detektori keskel paigal. Selleks muudetakse piesoelektrilise skännertoru pikkust (s.t. skännertoru z-teljelist pinget) nii, et peegeldunud valguslaigu asukoht skaneerimise jooksul oluliselt ei muutuks.



Joonis 2. AFM konsool-vedrukese positsiooni määramise optiline skeem [39]

Tavaliselt kasutatakse skännertoru pingesignaali pinna topograafilise kujutise üleskirjutamiseks. Laser-detektor süsteem suudab mõõta valguslaigu positsiooni muutusi detektoril, mis on väiksemad kui 10 Å. Pikkuste suhe vedrukesest detektorini ja vedrukese painde vahel määrab mehaanilise võimenduse, mis omakorda määrab teraviku vertikaalse liikumise detekteerimise tundlikkuse. See on pikkus-skaalas mitu suurusjärku väiksem valgustäpi positsiooni määramise tundlikkusest detektoril. [39] Õhus töötavate teravikmikroskoopide puhul saavutatakse mehaaniliste ja elektriliste häirevõnkumiste hoolika summutamise abil reaalne vertikaalne tundlikkus 0.5 - 0.05 Å. [40] Selline tundlikkus annab põhimõtteliselt võimaluse saavutada aatom/molekul-lahutus.

CM-AFM tööviisi kasutamisel on teraviku tipu ja pinna-aatomid multiaatomilises interaktsioonis, mis on tingitud tipu makroskoopilistest mõõdetest ja vastastikjõudude suurest

mõjukaugusest. Seega peab aatom- ja molekulaarskaalas lahutusvõimega kujutiste saamiseks teravik suhteliselt tugevasti deformeerima objekti pinda, et tuua esile tipu alla jäävate aatomite mehaaniliste/energeetiliste parameetrite erinevused ja seega moduleerida teraviku kõrgustrajektoori. Et polümeerid on suhteliselt pehmed materjalid, siis pole nende puhul sageli sellise suurusega jõudusid võimalik kasutada ja seetõttu on lokaalsete molekulaarskaalas defektide, mis samas mõjutavad väga tugevalt polümeeride füüsikalisi omadusi, avastamine CM-AFM abil äärmiselt keeruline [40,41].

2.3.2. Puutekontakt meetod

Võtmetehnikaks pehmete, adhesiivsete (kleepuvate) ja kergesti purunevate proovide uurimisel teravikmikroskoopiaga on puutekontaktne meetod (ingl. k. intermittent-contact mode AFM, lüh. IC-AFM, tuntud ka kui TappingMode[™], lüh. TM-AFM). IC-AFM võimaldab saada kõrge lahutusega topograafilisi pilte proovidest, mille pind on kergesti modifitseeritav või kleepuv, kiledest, mis on alusega nõrgalt seotud jms.

IC-AFM tööviisis pannakse konsool-vedruke võnkuma selle resonantssageduse lähedase sagedusega (tavaliselt 50 kuni 500 kHz) ja amplituudiga mõnest nanomeetrist kuni mõnekümne nanomeetrini. Teravik viiakse pinnale nii lähedale, et ta vibreerides korraks puudutab objekti pinda. Teraviku lähenedes pinnale suureneb tipu ja pinna-aatomite vastastikmõju, mille tagajärjel muutuvad nii vedrukese võnkumise amplituud kui ka faasinurk. Neid muutusi kasutataksegi pinna topograafilisel kujutamisel. Näiteks konstantse võnkeamplituudi tööviisi (standardne IC-AFM tööviis) puhul kontrollib mikroskoobi elektroonikasüsteem skaneerimise käigus vedrukese võnkeamplituudi ja hoiab selle tagasiside ahela abil etteantud väärtusel konstantsena. Seejuures antakse süsteemile sumbumise vältida kompenseerimiseks lisaenergiat. Et tipu-pinna interaktsioonist tingitud võnkeamplituudi muutusi, on vajalik skaneerimise käigus hoida tipu kaugus pinnast muutumatuna. See saavutatakse skänneritoru pikkuse muutmisega, reguleerides piesokeraamilise skänneritoru z-teljelist pinget - nii liigub skaneerimisel võnkuva tipu "nulljoon" konstantsel kaugusel pinnast. Skänneritoru z-telje pinget kasutatakse tavaliselt kõrguse muutuse signaaliks topograafilise kujutise kuvamisel arvutiekraanile.

11

Paljud proovid on paremini uuritavad just IC-AFM-i tööviisi kui kontaktse režiimi abil. IC-AFM lõhub vähem proovi kui kontaktne AFM ning vähendab tunduvalt lateraalsete hõõrdejõudude ning kapillaarjõudude mõju. Erinevalt kontaktsest meetodist, saab IC-AFM teravikule anda piisava ostsilleerumisenergia, et ületada teraviku ja pinna vahelisi adhesioonijõude. Samuti ei toimu pinna materjali laialipühkimist, kuna rakendatud jõud mõjuvad põhiliselt pinnaga ristisuunas ja on mitu suurusjärku väiksemad, kui interaktsioonijõud kontaktse režiimi rakendamisel [42,43].

2.3.3. Faasipildid

Samaaegselt topograafilise kontrastiga on IC-AFM tööviisi puhul võimalik jälgida teravik-pinna interaktsioonist põhjustatud võnkumise faasinurga muutusi. Pinnaga interakteeruva teravik-vedrukese võnkefaasi mahajäämist vabavõnkumise faasiga võrreldes mõjutavad nii lühimaa kui ka pikadistantsilised interaktsioonijõud. Esimeste hulka kuuluvad näiteks adhesiooni ja hõõrdejõud, teise rühma esindajad on aga lokaalsete elektri- ja magnetväljade poolt tekitatud jõud. Seega, faasikontrasti pilt ehk lihtsamalt, faasipilt (ingl. k. *phase imaging*), annab peale topograafilise kontrasti informatsiooni ka pinna adhesiooni- ja hõõrdeomaduste, pinnalähedase ala elastsuse/jäikuse ning eri faaside või lokaalsete väljade olemasolu ja jaotuse kohta. Faasipildid on sageli kontrastsemad ja teravamad kui amplituudikontrasti pildid. Nad võimaldavad hinnata ka pindade puhtust ning visualiseerida neile sadenenud soovimatuid lisandfaase.

Polümeersete objektide keemilisest ja mehaanilisest heterogeensusest põhjustatud faasipiltide kontrasti mõistmiseks tuleb süstemaatiliselt muuta eksperimendi tingimusi, kuna nähtused, mis mõjutavad faasipiltide kontrasti on komplekssed ning nende "lahtideðifreerimiseks" läheb vaja erineva teravik-pind interaktsioonitugevusega saadud kujutisi. Kui võimalik, siis on soovitav saadud tulemusi võrrelda teiste teravikmikroskoopia või muude analüütiliste meetodite abil saadud uurimistulemustega [44].

2.4. Kulla aurustamine

Aluselektroodidena on polüpürrooli elektrokeemilisel sünteesil ja uuringutel kasutusel põhiliselt polükristallilised plaatina- ja kuldelektroodid. Enamasti kasutatakse vastavast metallist traat- või plaatelektroode. Laialdaselt kasutatakse ka õhukese kullakilega kaetud elektroode. Kasutamist leiavad veel HOPG [36,37], klaassüsinik [33], ITO [24,45] ja teistest metallidest [46] elektroodid. AFM uuringute jaoks on tähtis, et elektroodi pind oleks sile.

Isolaatormaterjalidel epitaksiaalselt kasvanud õhukeste metallikilede vastu on laialdane teaduslik ja tehniline huvi. Süsteemi Au(111)/vilk on intensiivselt uuritud seoses selle aatomsiledate pindade kasutamisvõimalustega edaspidiste AFM ja STM uuringute käigus. Mõistmaks paremini kullakilede kasvu vilgul, on läbi viidud hulgaliselt erinevatel meetoditel (AFM, STM, TEM, elektrondifraktsioon) baseeruvaid uuringuid. Uuringute tulemusena võib kullakile kasvu vilgul iseloomustada astmetena: 1) esimeste kristallisatsoonikeskmete teke; 2) kristallisatsoonikeskmete kasv ja saarte moodustamine; 3) saarte kasvamine ja nende kokkukasvamine; 4) mittepideva, kanaleid ja tühikuid sisaldava struktuuri kasv; 5) tühikute täitumine ja pideva kile kasv.

Kulla vaakumaurustamine vilgu pinnale on laialdaselt kasutatud meetod teravikmikroskoopia uuringuteks vajalike aluste tegemiseks. Saadavad alused on peaaegu ideaalsed: suhteliselt odavad, peaaegu sama siledad kui monokristalli pinnad, kuna aurustatud kiled koosnevad (111) orientatsiooniga monokristalli saarekestest [47]. On teada, et kulla kasv vilgu pinnal on väga tundlik aurustamisparameetrite väikestele muutustele. Seetõttu on ka kirjanduses toodud täpsete kulla kile aurustamise parameetrite vahel suured erinevused. Ühed autorid pakuvad kilede suurt reprodutseeruvust aurustamisparameetritel, mis teiste autorite andmetel üldse häid tulemusi ei anna. Järgnevalt väike ülevaade aurustamise parameetritest, mis avaldavad enam mõju saadava kile kvaliteedile.

Aluse (vilgu) kuumutamine enne kulla aurustamist omab kahte eesmärki: pinna dehüdroksüülimine ja pinnale adsorbeerunud molekulide eemaldamine. Kuumutamistemperatuur peab olema piisav, et toimuks aluse degaseerimine. Erinevates töödes varieeruvad aluse kuumutamistemperatuur ja kuumutamise aeg suurtes piirides, alates 300°C juures 1 tunnist ja lõpetades 500°C juures 6 tunnist kuni 24 tunnini.

13

Aluse kuumutamine kulla aurustamise ajal on vajalik, et saavutada kile epitaksiaalset kasvu. Toatemperatuuril olevale alusele aurustatud kullakiled koosnevad ümmargustest graanulitest ning on valdavalt polükristallilised. Kõrgematel temperatuuridel kasvab kile pinna difusioon ning sellele adsorbeerunud kulla-aatomitel on piisav aktivatsioonienergia, et liikuda lokaalsete potentsiaalimiinimumide positsioonidele, mis vastavad korrastatud epitaksiaalkile pinna võresõlmedele. Selle kohta, millised temperatuurid on vajalikud siledate kullakilede kasvuks, on avaldatud mitmeid tulemusi. Ühed autorid kasutavad temperatuure 500°C, teised 400°C ja kolmandad on saanud häid tulemusi 300°C piirkonnas. Siiski on teada, et alla 225°C pole saavutatud siledate kullakilede kasvu [48-53].

Peale aluse temperatuuri omab suurt mõju kullakilede kasvule vilgu pinnal kulla aurustamise kiirus. Paljudes avaldatud töödes viidatakse sellele, et väikesed aurustamiskiirused (≤ 0.1 nm/s) annavad paremaid tulemusi [47-49]. Kasutusel on ka aurustamiskiirused 0.5 kuni 1 nm/s. On saadud häid tulemusi kasutades aurustamise alguses kiirust 10 nm/s ja aurustamise lõpu poole 0.5 nm/s [54].

Vähe on informatsiooni selle kohta, kuidas mõjutab kullakilede kvaliteeti aluselektroodina kasutatava vilgu tüüp. Ei ole täheldatud suuremaid erinevusi rohelisele või punasele vilgule aurustatud kullakilede kvaliteedis [55,56].

Kui on saavutatud teatud minimaalne paksus, ei näi kullakile paksus olevat eriti kriitiline parameeter saamaks hea kvaliteediga kilesid. Kirjanduses on minimaalseks paksuseks pakutud vahemik 60 kuni 250 nm [57].

Kokkuvõtvalt võib öelda, et iga konkreetse aurustamisseadme jaoks tuleb leida katseliselt vajalikud, antud seadmele sobivad kulla aurustamise parameetrid. Sobiva kullakile saamisel tuleb alati arvestada kasutatavate aurustamisparameetrite kontrolli võimalustega.

3. EKSPERIMENTAALNE OSA

3.1. Aparatuur

Polüpürroolkilede süntees viidi läbi elektrokeemilises rakus. Kilede elektrokeemilised parameetrid mõõdeti potentsiostaat/galvanostaadi 263A (PAR EG&G, USA) ning Tartu Ülikoolis valmistatud arvutijuhtimisel töötava potentsiostaadi (TPS) abil.

Kullakilede aurustamiseks vilgule kasutati termilist vaakumaurustamise seadet VUP-4 (Sumõ, Ukraina).

Pindade morfoloogia uuringud viidi läbi multifunktsionaalse teravikmikroskoobi Autoprobe CP (Park Scientific Instruments, USA), skaneeriva elektronmikroskoobi JXA-840A (JEOL, Japan) abil.

3.1.1. Elektrokeemiline rakk ja elektroodid

Polüpürrooliga modifitseeritud elektroodide valmistamiseks kasutati kahte kaheosalist elektrokeemilist rakku: U-kujulist kaheelektroodilist rakku ja kolmeelektroodilist rakku, kus abi ja tööelektrood asusid ühes kambris ning võrdluselektrood kraaniga eraldatult teises kambris. Polüpürrooliga modifitseeritud elektroodide elektrokeemilisteks uuringuteks kasutati kolmeosalist elektrokeemilist rakku. Rakk koosnes abi-, töö- ja võrdluselektroodi ruumist, mis olid omavahel ühendatud kraanide abil. Rakkude pesemisel kasutati kuuma kontsentreeritud väävelhapet, millele lisati väike kogus 30%-list vesinikperoksiidi lahust. Happega pestud rakku loputati 6-7 korda destilleeritud veega ja sama palju kordi bidestilleeritud veega.

Tööelektroodidena kasutati 1,0 mm läbimõõduga kuldtraati, mille tööpindala oli ca 0,2 cm² ja vilgule aurustatud Au kilet. Võrdluselektroodina kasutati küllastatud kaaliumkloriidi lahusega täidetud hõbe-hõbekloriidelektroodi ja abielektroodina grafiitpulka ning Pt traati (sünteesirakus). Tööelektroodi (Au traat) puhastamine toimus vahetult enne katset gaasipõleti leegis. Peale elektroodi töötlemist leegis pesti elektrood bidestilleeritud veega ning asetati kohe rakku. Vilgule aurustatud Au kilesid täiendavalt ei puhastatud ega töödeldud.

3.2. Kasutatud reaktiivid ja lahused.

Katsete käigus kasutati pürrooli (Py), mida oli eelnevalt destilleeritud alandatud rõhul inertses atmosfääris.

Elektrolüüdilahuse valmistamisel kasutati naatriumsulfaati, naatriumkloriidi, liitiumperkloraati ning *meso*-tetra(4-sulfonatofenüül)porfiini (TPPS), mis olid analüütiliselt puhtad. Lahuste valmistamisel kasutati bidestilleeritud ja MilliQ vett. Soola kaalumiseks kasutati analüütilisi kaale.

Polüpürrooli kile sünteesil kasutati lahuseid koostisega:

0,1 M Py + 0,1 M Na₂SO₄

0,1 M Py + 0,1 M NaCl

0,1 M Py + 0,1 M LiClO₄

0,1 M Py + 0,1 M NaNO₃

0.1 M Py + 0.1 M NaCl + 2 mM TPPS.

Kullakilede ja tööelektroodi valmistamiseks kasutati lähtematerjalina 99.99% Au-traati (Goodfellow).

3.3. Katsete läbiviimine

3.3.1. Kullakilede valmistamine.

Kuld aurustati volframspiraalilt värskelt lõhestatud vilgu (muskoviit) pinnale rõhul p = $\sim 10^{-6}$ Torri. Katsete käigus paigutati vaakumkambrisse kaks värskelt lõhestatud vilgu alust. Vilku kuumutati enne kulla aurustamist ja aurustamise ajal kambris asuval ahjul, mille temperatuuri kontrolliti termopaari abil. Kulla aurustamine viidi läbi erinevatel aluse temperatuuridel (350 – 500°C), kusjuures katsetati ka aluse eelneva ja järelkuumutamisega. Eksperimentaalselt leiti, et parima kvaliteediga kiled saab, kui kuumutada vilk-alust enne aurustamist ~ 1 tund $\sim 380^{\circ}$ C juures ning sadestada kuld vahetult kuumale alusele. Peale kulla aurustamist lülitati ahjud välja ja lasti süsteemil jahtuda.

3.3.2. Polüpürroolkilede valmistamine

Polüpürrooli kiled sünteesiti rakus, mis oli eelnevalt pestud kuuma väävelhappega ja loputatud põhjalikult destilleeritud ja bidestilleeritud veega. Valmistatud sünteesilahust kasutati ainult samal päeval koheselt pärast valmistamist, et vältida pürrooli oksüdeerumisest tingitud mõjusid kile omadustele.

Polüpürrooli kile süntees viidi läbi galvanostaatilises, potentsiostaatilises ja potentsiodünaamilises režiimis. Galvanostaatilise sünteesi režiimi puhul varieeriti kile sünteesiaega, hoides voolutugevust konstantsena (2 μ A). Potentsiodünaamilises režiimis toimus kile süntees potentsiaali laotusel vahemikus + 0,45 V kuni + 0,7 V kiirusega v = 1 mV/s.

3.3.3 Polüpürrooli ja kulla kilede pinna SEM ja AFM uuringud

Kõik AFM ja SEM uuringud viidi läbi *ex-situ*. Enne pinnauuringuid loputati polüpürrooliga modifitseritud elektroodid bidestilleeritud veega ja kuivatati argooni voos. AFM mõõtmised toimusid nii kontaktsel kui ka puutekontaktsel meetodil. Puutekontaktsel meetodil salvestati ka faasikontrasti pildid.

Pindade topograafiliseks uurimiseks SEM-i abil kasutati sekundaarelektronide signaali ning suurema lahutusvõime saavutamiseks töötati väikeste töökõrgustega.

Aatomjõu mikroskoopias (AFM) kasutatakse objekti pinna uurimiseks teravikke, mis on $\leq 10 \ \mu\text{m}$ pikkused ja mille tipp on enamasti väiksema läbimõõduga kui 10 nm. Teravik asub konsool-vedrukese (*cantilever*) vaba otsa küljes. Konsooli pikkuseks on 100 – 200 μ m. Jõud, mis toimivad teraviku ja proovi pinna vahel, põhjustavad vedru paindumise ja/või väändumise proovi skaneerimisel fikseeritud teraviku all. Detektoriga mõõdetakse kõrvalekalded ja nende andmete põhjal on arvuti abil võimalik genereerida pinna topograafilist pilti.

Polümeeride uurimisel erinevatel AFM meetoditel, tuleb erilist tähelepanu pöörata rakendatavate jõudude suurusele pinna ja teraviku vahel. Suurte jõudude puhul võib tekkida oht, et teravik modifitseerib või lõhub pinda või kile nõrga adhesiooni korral pühib uuritava kile aluselt ära. Pehmete, adhesiivsete (kleepuvate) ja rabedate proovide uurimiseks on välja töötatud vibreeriva teraviku meetodid. Neist enamkasutatav on puutekontaktne meetod (ingl. k. intermittent-contact mode = tapping mode). See tööviis lõhub vähem uuritavat objekti kui kontaktne AFM, kuna vähenevad nii lokaalsed surve-/venitusjõud, kui ka lateraal- ja kapillaarjõud. Viimased on tingitud objektide pindadel õhukeskkonnas esineva õhukese veekile vastasmõjust teravikuga, mille ümber moodustub "meniskikrae". Kapillaarjõud on seda suuremad, mida suurem on teraviku ümbermõõt vedelikukihi piirpinnal ning võib pehmete vedrude puhul ületada paar suurusjärku teraviku vastasmõju jõu puhta pinnaga. Valides mikroskoobi õiged tööviisid ning parameetreid on võimalik suurel määral vähendada objekti pinnale avaldatavat jõudu ning seega vältida pinna modifitseerimist teraviku poolt.

Erinevate ainefaaside identifitseerimiseks objektides, näiteks mittetäielikult kaetud polümeeride kiledes, komposiitmaterjalides ja teistes segudes, pindadele adsorbeerunud soovimatute orgaaniliste ja/või anorgaaniliste lisandainete analüüsimiseks jne. kasutatakse vibreeriva teraviku faasimuutuse signaali, nn. faasikontrastiga kujutamist (ingl. k. *phase imaging*). Faasimuutuse pildid on sageli kontrastsemad kui topograafilised pildid ja on tundlikud materjali pinna sellistele omadustele nagu keemiline koostis, elastsus ja kõvadus.

3.4. Katsetulemused ja analüüs

3.4.1. Polüpürroli süntees polükristalsel kuldtraadil

Polüpürrooli kile süntees viidi läbi galvanostaatilises, potentsiostaatilises ja potentsiodünaamilises režiimis polükristalsetel Au traat elektroodidel. Kõik AFM ja SEM uuringud viidi läbi *ex-situ*. Selleks loputati polüpürrooliga modifitseritud elektroodid bidestilleeritud veega ja kuivatati puhta argooni voos.

Antud töös kasutati AFM-i polümeerkile lokaalseks uurimiseks maksimaalselt 5x5 μm^2 suuruselt skaneerimisalalt, kuna suuremate skaneerimisulatuste puhul oleks tulnud rakendada pikki laotusaegasid, selleks et vältida objekti pinna modifitseerimist. Pikad laotusajad aga omakorda oleks suurendanud oluliselt pildi moonutamise võimalust, näiteks kontrollimatute mehaaniliste nihete tõttu. Seepärast kasutati "paksemate" kilede üldvaadete saamiseks ka optilist ja skaneerivat elektronmikroskoopiat.

Joonisel 3 on esitatud optilise mikroskoobi pildid galvanostaatiliselt sünteesitud PPy/NO₃ kilest kuldtraadil. Kile hinnanguline paksus on 2 μ m. Joonisel on hästi näha polümeeri kuhjatised ja nende vahel siledamad alad, kus polümeer järgib elektroodi pinda. Kile kasv elektroodi pinnal on toimunud väga ebaühtlase kiirusega. PPy kuhjatised on kasvanud nendes kohtades, kus aluselektroodil asuvad aktiivsete tsentrite kogumikud. Samas aktiivsete alade vahel toimub kile kasv tunduvalt ühtlasemalt ja kile pind on nendel aladel siledam. Samalaadsed tulemused saavutati ka PPy/SO₄ kilede AFM uuringutel (joonis 4). Esitatud 3D kujutistel on hästi eraldatavad alad, kus kile kasv on olnud kiirem mingitel aluselektroodi pinna defektide kogumitel (näit. traadi valmistamisel tõmbamise käigus tekkinud vaod pikki elektroodi) ja alad, kus kile kasv on ühtlane ja järgib aluselektroodi pinna struktuuri. Esitatud PPy/SO₄ kile hinnanguline paksus on 0,25 μ m. Sellist kile kiiremat kasvu elektroodil olevatel mehaaniliselt tekitatud defektidel on täheldatud kirjanduses mehaaniliselt poleeritud Pt elektroodide puhul [26].

Joonisel 5 on esitatud AFM topogrammid, mis on tehtud joonisel 3 esitatud polüpürroolkile siledamalt alalt, kujutavad vesilahusest sünteesitud PPy/NO₃ kile "lillkapsa" struktuuri. Saadud tulemused on heas kooskõlas kirjanduse andmetega [13,24,26]. PPy/NO₃ kile makroskoopiline struktuur järgib omakorda aluselektroodi jämedamat struktuuri (joonis

5a). Samalt jooniselt on näha, et kile struktuuri võib jagada kaheks: esiteks, suuremad graanulid läbimõõduga $0,3 - 0,5 \mu m$ ja kõrgusega $0,05 - 0,06 \mu m$ ning teiseks, väiksemad graanulid diameetriga vahemikus $0,08 - 0,1 \mu m$ ja kõrgusega $0,01 - 0,02 \mu m$, millest omakorda koosnevad suuremad graanulid.

Uurimaks erinevusi kile struktuuris samadel sünteesitingimustel, kasutati üksteisest väga erinevaid dopantanioone: Cl⁻ ja TPPS. Kile süntees viidi läbi kuldtraadist elektroodidel potentsiodünaamiliselt, sünteesipotentsiaali laotusel +0,45 V kuni +0,7 V. PPy/Cl ja PPy/TPPS kile sünteesi polarisatsioonikõverad on antud joonisel 6. Esitatud polarisatsioonikõveratest nähtub, et PPy kile süntees algab TPPS-i juuresolekul madalamatel positiivsetel potentsiaalidel kui Cl⁻ iooniga dopeerimisel. Niisugust TPPS-i mõju PPy kile elektrokeemilisele sünteesile võib põhjustada vaheühendite moodustamise aktivatsioonienergia langus. Potentsiodünaamiliselt sünteesitud PPy/Cl ja PPy/TPPS kilede AFM kujutised on esitatud joonistel 7 ja 8. PPy/Cl kile on nähtavalt korrapärase globulaarse struktuuriga (joonis 7), mis on heas kooskõlas kirjanduse andmetega. PPy/TPPS kile puhul koosneb kile korrapäratult paiknevatest torujatest struktuuridest (joonis 8). Esitatud joonistelt on näha, et TPPS mõjutab suurel määral kile morfoloogiat, muutes pinna karedamaks ja suurendades kile efektiivset pindala. Erinevatel kiledel AFM mõõtmiste tulemusel saadud pinna ruutkeskmised (RMS) karedused erinevad tunduvalt: nii on PPy/Cl kile RMS karedus 49 Å ja PPy/TPPS kile puhul 370 Å. PPy/Cl kile pinnal asuvate gloobulite suurus on vahemikus: laius $0,03 - 0,08 \mu m$ ja kõrgus 2,5 - 10 nm.

SEM uuringud näitavad samuti erinevate dopantioonidega potentsiostaatiliselt sünteesitud kilede puhul kilepinna erinevat struktuuri. Samas on struktuurid erinevad ka sama iooniga dopeeritud kilede puhul, kui nad on sünteesitud erinevatel potentsiaalidel. Madalal potentsiaalil sünteesitud PPy/Cl ja PPy/TPPS kilede pinna struktuurid on esitatud joonistel 9 ja 10a. PPy/Cl on tavapärase globulaarse struktuuriga [13]. PPy/TPPS kile puhul võib näha korrastatumat kiududest koosnevat struktuuri. Samas kõrgemal potentsiaalil sünteesitud PPy/TPPS kile on hoopis erineva (korrapäratu) struktuuriga (joonis 10b).

Erineva dopandiga sünteesitud kilede voltamperomeetrilised uuringud näitavad, et sarnase struktuuriga PPy/Cl (joonised 7 ja 9) ja PPy/NO₃ (joonised 3 ja 5) kilede redoksomadused on sarnased ja erinevad tunduvalt PPy/TPPS kile redoksomadustest (joonis 11). Esitatud kiled on sünteesitud potentsiostaatiliselt, sünteesilaeng on 0,08 C/cm² ja seega

kile hinnanguline paksus 0,2 μm. Siiski ei saa väita, nagu määraks kilede pinna struktuuri erinevused ka nende redoksomaduste erinevuse. Viimased sõltuvad suuremal määral dopantaniooni liigist ja kile sünteesitingimustest.

Eelpool toodud katseandmed on heas kooskõlas erinevate autorite poolt avaldatud tulemustega. Väikeste dopantanioonide nagu Cl⁻, ClO₄⁻, NO₃⁻ ja SO₄²⁻ korral on kile pinna struktuur globulaarse iseloomuga [13,24-27,33]. Erinevused gloobulite suuruses sõltuvad peamiselt järgmistest kile sünteesil varieeritavatest tingimustest: a) kasutatava elektrolüüdi aniooni omadused, b) sünteesi kiirus (vool/potentsiaal), c) monomeeri kontsentratsioon, d) elektrolüüdi kontsentratsioon. Aluselektroodi materjal ja pinna struktuur mõjutab PPy kile kasvu selle algfaasis kuni teatud kilepaksuse saavutamiseni. Aluselektroodidena on põhiliselt kasutatud polükristallilist plaatina. Nende elektroodide puhul oli polümeeri kile kasv eelistatud elektroodi pinnadefektidel [26].

Polüpürrooli kile sünteesi algfaas sõltub rakendatud voolutugevusest/potentsiaalist ja aluselektroodi pinna struktuurist. Kui voolutugevus/potentsiaal on suhteliselt kõrge, tekib elektroodi pinnale palju PPy saarekesi ja elektroodi pinna struktuur ei oma suurt mõju saarekeste arvule ega paigutusele elektroodi pinnal [33]. Kui voolutugevus/potentsiaal on suhteliselt madal, algab PPy kile kasv elektroodi pinnal olevatel aktiivsetel tsentritel. Et paremini uurida kile kasvu algfaasi, on vaja vähendada kasvutsentrite arvu aluselektroodi pinnal. Kuldtraadi töötlemine leegis võimaldab vähendada kasvutsentrite arvu elektroodi pinnal, kuid nende hulk jääb siiski suhteliselt suureks. Kulla aurustamine vilgu pinnale on üheks heaks ja paljukasutatud võimaluseks valmistada väheste aktiivsete tsentritega (vähese arvu defektidega) elektroode. Au/vilk elektroodide valmistamist käsitletakse allpool.

3.4.2. Polüpürrooli süntees monokristallilisel Au/vilk elektroodil

3.4.2.1. Kulla aurustamine vilgule

Antud töös kasutati Au-kilede saamiseks kulla termilist aurustamist kuumutatud vilkalusele kõrgvaakumi tingimustes. Pinna morfoloogia uuringud AFM abil näitasid, et kullakiled koosnesid submikroonsetest saartest/plokkidest ja kanalitest. Teadaolevalt on sellised kullaplokid monokristallilised, pinnaorientatsiooniga (111) [46-49]. Joonistel 12 – 15 on esitatud mõned näited antud töö raames valmistatud Au/vilk-kiledest. Kõik joonised sisaldavad kilede AFM abil saadud 3D ja 2D kujutisi 1x1 μ m² suurusest pinnast ning seda pinda iseloomustavaid kõrgusprofiile. Tabelis 1 on toodud AFM mõõtmistel saadud kullaplaatide kõrgus neid eraldavate vagude põhjast mõõdetuna. Tabelis toodud tulemused võivad näidata Au-kile paksust õhemate kilede korral, kuid paksemate kilede puhul ilmselt ei ulatu plaatidevahelised kanalid vilguni. Nii on joonisel 15 ja 17 kujutatud kilede puhul vagude sügavus \leq 40 nm, kile paksus hinnanguliselt aga vastavalt 0,2 ja 0,4 μ m.

Joonisel 12 on esitatud 430°C-ni kuumutatud alusele aurustatud kullakile (kile nr 1). AFM uuringud teostati kontaktsel meetodil. Esitatud jooniselt on näha tüüpiline pidev kullakile. Monokristalli plaadid on omavahel ühendatud, kuid kile sisaldab ka auke ja kanaleid plaatide vahel. Kullakile paksus on ligikaudu 200 Å. Sellise kile pinna ruutkeskmine (RMS) karedus on 36 Å ja sellist kilet moodustavate monokristalliliste alade - plaatide RMS karedus vahemikus 2,3 – 9 Å.

Joonistel 13 ja 14 on esitatud 500°C-ni kuumutatud alusele aurustatud kullakiled. Joonisel 14 kuumutati proovi peale kulla aurustamist 4 tunni jooksul (kile nr 3). Joonisel 13 oleva proovi puhul kuumutamist ei toimunud (kile nr 2). AFM uuringud teostati kontaktsel meetodil. Esitatud joonistelt on näha tüüpiline mittepidev kullakile. Monokristalli plaadid on üksteisest eraldatud. Kullakile paksus on kile nr 2 puhul hinnanguliselt 300 Å ja kile nr 3 puhul 360 Å. Kile nr 2 pinna RMS karedus 77 Å ja monokristalli plaatide RMS karedus on 10 Å. Kile nr 3 pinna RMS karedus on 83 Å ja monokristalli plaatide RMS karedus on 16 Å. Jooniste 13 ja 14 võrdlemisel võib öelda, et proovi kuumutamine peale aurustamist struktuuri ei paranda - ei ole märgata plaatide kokkukasvamist ega ka plaatide pinna silenemist.

Joonisel 15 on esitatud 430°C-ni kuumutatud alusele aurustatud kullakile (kile nr 4). Kulla aurustamisel üritati korrata kile nr 1 saamisel valitsenud tingimusi. AFM uuringud objektil teostati puutekontaktsel meetodil. Esitatud jooniselt on näha pideva ja mittepideva kullakile vahepealne kile. Monokristalli plaadid on eraldatud üksteisest sügavamate või madalamate kanalitega. Kullakile paksus on hinnanguliselt 300 Å. Kile pinna RMS karedus on 53 Å ja monokristalli plaatidel vahemikus 8 – 14 Å.

Joonisel 16 on esitatud kile nr 4 peale töötlemist vesiniku leegis (kile nr 5). Antud kullakilede töötlemise viis leiti kirjandusest [58]. AFM uuringud teostati puutekontaktsel meetodil. Esitatud joonistelt on näha tüüpiline mittepidev kullakile. Monokristalli plaadid on

üksteisest eraldatud. Kullakile paksus ligikaudu 600 Å. Kullakile pinna ruutkeskmine karedus 123 Å ja monokristalli plaatide RMS 14 – 17 Å. Kui kile nr 4 puhul võib öelda, et monokristalli plaadid on omavahel osaliselt ühendatud, siis kile nr 5 puhul on plaadid üksteisest rohkem eraldatud, kui enne leegis töötlemist.

Joonisel 17 on esitatud 380° C-ni kuumutatud alusele aurustatud kullakile (kile nr 6). Selle objekti puhul kasutati aurustamisel kaks korda suuremat kulla kogust kui eelnevate katsete puhul. AFM uuringud on teostatud puutekontaktsel meetodil. Esitatud jooniselt on näha tüüpiline pidev kullakile. Monokristalli plaadid on omavahel ühendatud. Kile sisaldab üksikuid auke plaatide vahel. Kullakile paksus on ligikaudu 400 nm. Antud kile pinna ruutkeskmine karedus on 33 Å ja monokristalli plaatidel vahemikus 1,5 – 17 Å.

Kullakile	Temperatuur*	Monokristalli	Kullakile RMS	Monokristalli
munah an	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	mlastida malrava	$(\hat{\lambda})$	mland: DMS (Å)
number	(\mathbf{C})	plaatide paksus	(A)	plaadi KMS (A)
		(Å)		
1	430	215	36	2.3 - 9
				_,- ,-
2	500	310	77	10
3	500	360	83	16
				-
4	430	320	53	8 - 14
				-
5	430	574	123	14
			-	
6	380	388	33	1.5 - 17
-				,

Tabel 1.

*- aluse temperatuur kulla aurustamise ajal

Joonistel 13, 14 ja 17 monokristalli plaatidel nähtavad mügarad võivad olla tingitud aurustamisprotsessi lõppfaasi kiirenemisest. See võib seotud olla volframspiraali temperatuuri tõusuga aurustatava materjali hulga vähenemisel aurustamise lõppfaasis - temperatuuri tõusuga kaasneb aurustamiskiiruse kasv ja kulla-aatomid ei jõua pinnal ühtlaselt laiali difundeeruda. Samas võivad nimetatud moodustised olla tekkinud ka mõne teise kasvuefekti/defekti mõjul. Monokristalli plaatidel leiduvad kühmud segavad polüpürroolikilede kasvu algfaasi uurimist, kuna kujutavad endast häid polümeerkile kasvutsentreid. Seetõttu tuleb edaspidi täiustada aluskilede valmistamise tehnoloogiat.

3.4.2.2. Polüpürroolkilede kasvu algfaasi uuringud

Polüpürroolkile algfaasi uuringute tulemused Au/vilk aluselektroodidel on esitatud joonistel 18 – 23. Seal on esitatud 3D ja 2D kujutised pinnast ning pinda iseloomustavad profiilid, mõnedel joonistel ka faasi-pildid. Kiled on sünteesitud galvanostaatilises režiimis erinevate dopantidega ja erinevaid sünteesiaegu kasutades. Kõigi sünteeside korral hoiti sünteesi ajal voolutugevus konstantsena (2 μ A).

Joonistel 18, 19 on esitatud galvanostaatiliselt sünteesitud PPy/ClO₄ kile Au/vilk aluselektroodil. Sünteesi ajad olid vastavalt 400 s ja 600 s. Esitatud jooniselt nähtub, et polüpürrooli polümerisatsioon algab monokristalli plaatide vahelistes kanalites. Polümeeri kasvu näitab polümeeri kühmukeste suurem arv ja pinna ruutkeskmise kareduse vähenemine. Aluselektroodina oli kasutusel eelpoolkirjeldatud Au/vilk elektrood nr 3 (tabel 1, joonis 14). Pinna RMS karedus vähenes kile kasvamise käigus: aluselektroodi oli see 83 Å, pärast 400 s kestnud polümeerkile kasvu 72 Å ja pärast 600 s kasvu 65 Å. Kile kasvu kohta monokristalli plaatidel midagi kindlat nende andmete põhjal väita ei õnnestu. Siiski võib järgnevaid katseid arvestades oletada, et plaadid on kaetud väga homogeense ja sileda polümeerikihiga.

Paremad andmed polüpürroolikile kasvu kohta monokristalli plaatidele õnnestus saada uurides PPy/Cl kile kasvu (joonised 20 - 22). Kile sünteesitingimused olid samad, mis PPy/ClO₄ kile sünteesil. Head tulemused saavutati ainult 600 s kasvanud kile puhul. Polümeeri kasvu front on monokristallide pinnal märgatav nii 0,5x0,5 μ m² (joonis 21) kui 1x1 μ m² (joonis 20) skaneerimisala korral. Frondi kõrgus on vahemikus 6,3 Å kuni 15 Å. Kasutades faasipilti, saame väita, et elektroodi pind on osaliselt kaetud polümeerkilega (joonis 22): toodud faasipiltidel on pehmem materjal (polümeer) tumedam ja kõvem materjal (kuld) heledam. Ka polümeeri kasvu frondid langevad topograafilisel ning faasipildil kokku.

Polümeeri kasv toimub eelistatult aktiivsetel tsentritel - monokristallplaatide vahelistes kanalites ja monokristalli pinnal olevate astangute servadel (joonised 21, 22). Sellele viitavad faasipildid ja nagu PPy/ClO₄ kile sünteesi puhul, ka elektroodi pinna RMS kareduse vähenemine (aluselektroodi nr 4 RMS karedus oli 53 Å ja polümeerkilega 33 Å). Lähedased tulemused sellele on saadud kirjanduse andmetel [35] p-tolueensulfonaadiga dopeeritud PPy kilede kasvu *in-situ* uuringutel klaasile aurustatud kullakiledel (monokristalli (111) orientatsiooniga saared). Selles töös kirjeldatakse PPy kile kasvu järgmiste etappidena: esiteks

tekib elektroodi pinnale õhuke väga ühtlane polümeeri kile, millele järgneb mikrosaarekeste teke ja lõpuks kile paksenemisel omandab kile granulaarse struktuuri.

Ka mitmed STM ja AFM uuringud PPy ning teiste polümeeride kasvu kohta HOPG [36] ja (111) orientatsiooniga kulla monokristallidel [38] kinnitavad, et PPy kile kasv algab esmalt elektroodi pinna defektidel. Kirjeldatud on polümeeri mikrosaarekeste teket grafiidi astmete juures, kusjuures terve elektroodi pind pole kilega kaetud. Kile uuringutel kulla pinnal on täheldatud õhukese ja homogeense kile teket terve elektroodi pinnal, samas pinnal olevate defektide (kruvidislokatsioonid, aatomtasandite vahelised astmed) juures on kile tunduvalt paksem. Väga raske on võrrelda erinevaid töid, kuna polümeeri sünteesil on kasutatud väga erinevaid sünteesitingimusi (galvanostaatiline või potentsiodünaamiline süntees) ja ka monomeeri kontsentratsioon varieerub suurtes piirides (0.005 - 0,1 M).

Eelmistest katsetest erinevad tulemused on saadud PPy/TPPS kile sünteesil Au/vilk aluselektroodil (nr 2, tabel 1, joonis 13). Sünteesi tingimused olid samad, mis eelmiste kilede puhul. Antud juhul õnnestus eristada kile kasvu alles pärast 600 s kestnud sadestamist. Erinevalt PPy/ClO₄ ja PPy/Cl kilede kasvust toimus PPy/TPPS kile kasv üle terve pinna. Kui eelnevate kilede puhul toimus kile kasv põhiliselt aktiivsetel tsentritel monokristallide vahelistes kanalites, siis PPy/TPPS kile kasvab hästi ka monokristalli plaatidel (joonis 23). Sellele viitavad üksikute monokristalli plaatide pinnale tekkinud kile kasvutsentrid ja pinna RMS kareduse kasv: aluselektroodil RMS karedus oli 10 Å, kilega 16,5 Å. Samas üldine elektroodi pinna RMS karedus vähenes: aluselektroodi RMS karedus oli 77 Å, kilega 49 Å.



Joonis 3. PPy/NO₃ kile Au-traat elektroodil: kile sünteesitud galvanostaatiliselt, efektiivne paksus 2 μm. Piltide keskel näha AFM kolmnurkne vedrukonsool ning selle otsale justeeritud laseri valguslaik. Optilise mikroskoobi kujutised suurendustega (a) ~200× ja (b) ~700×.

b



Joonis 4. PPy/SO₄ kile Au traadil. Kile sünteesitud potentsiostaatiliselt, kile hinnanguline paksus 0,25 μm. IC-AFM (a) 3D kujutised.



Joonis 5. PPy/NO₃ kile Au traadil. Kile sünteesitud galvanostaatiliselt, kile efektiivne paksus 2 μ m. AFM 2D kujutised a) 4×4 ja b) 1×1 μ m² suurusest pinnast.



Joonis 6. Polüpürrooli sünteesi polarisatsiooni kõverad (laotuskiirus v = 1 mV/s). Süntees lahustest 1) 0.1 M Py + 0.1 M NaCl, 2) 0.1 M Py + 0.1 M NaCl + 2 mM TPPS.



Joonis 7. PPy/Cl kile Au traadil. Kile sünteesitud potentsiodünaamiliselt. IC-AFM (a) 3D- ja (b) 2D kujutised ning (c) joon-profiilid.



Joonis 8. PPy/TPPS kile Au traadil. Kile sünteesitud potentsiodünaamiliselt. IC-AFM (a) 3Dja (b) 2D kujutised ning (c) joon-profiilid.



Joonis 9. PPy/Cl kile Au-traat elektroodil: kile sünteesitud potentsiostaatiliselt, sünteesipotentsiaal 580 mV, kile efektiivne paksus 2 µm. SEM kujutised, suurendused 1000× (ülemine) ja 3000× (alumine).



Joonis 10. PPy/TPPS kile Au traat elektroodil. Kile sünteesitud potentsiostaatiliselt, Sünteesipotentsiaalid 500 mV (ülemine) ja 700 mV (alumine). SEM kujutised mõlemal juhul suurendus 1000×.



Joonis 11. Erinevate dopantanioonidega sünteesitud kilede voltamperogrammid. Potentsiaali laotuskiirus 50 mV/s, skaneeritav potentsiaalide vahemik +0,4 kuni –0,8 V vs Ag/AgCl. PPy kiled sünteesitud lahustest: 1) 0,1 M Py + 0,1 M NaCl; 2) 0,1 M Py + 0,1 M NaNO₃; 3) 0.1 M Py + 0.1 M NaCl + 2 mM TPPS



Joonis 12. Termiliselt aurustatud Au kile vilgul: kile hinnanguline paksus 50 nm; aluse temperatuur aurustamisel 430°C. IC-AFM kujutised skaneerimisalaga 1x1 μm²: (a) 3D, (b)- 2D kujutised ning (c) joon-profiilid.



Joonis 13. Termiliselt aurustatud Au kile vilgul: aluse temperatuur aurustamisel 500°C; pärast aurustamist ei kuumutatud. IC-AFM kujutised skaneerimisalaga 1x1 μm²: (a) 3D, (b)- 2D kujutised ning (c) joon-profiilid.



Joonis 14. Termiliselt aurustatud Au kile vilgul: aluse temperatuur aurustamisel 500°C; pärast aurustamist kuumutatud 4 tunni jooksul temperatuuril 380°C. IC-AFM kujutised skaneerimisalaga 1x1 μm²: (a) 3D, (b)- 2D kujutised ning (c) joon-profiilid.



Joonis 15. Termiliselt aurustatud Au kile vilgul: aluse temperatuur aurustamisel 430°C. IC-AFM kujutised skaneerimisalaga 1x1 μm²: (a) 3D, (b)- 2D kujutised ning (c) joonprofiilid.



Joonis 16. Termiliselt aurustatud Au kile vilgul: aluse temperatuur aurustamisel 430°C; pinda töödeldud H₂ leegis. IC-AFM kujutised skaneerimisalaga 1x1 μm²: (a) 3D, (b)- 2D kujutised ning (c) joon-profiilid.



Joonis 17. Termiliselt aurustatud Au kile vilgul: aluse temperatuur aurustamisel 380°C; kogus 2x suurem kui tavaliselt. IC-AFM kujutised skaneerimisalaga 1x1 μm²: (a) 3D, (b)- 2D kujutised ning (c) joon-profiilid.



Joonis 18. PPy/ClO₄ kile Au/vilk elektroodil. Kile sünteesitud galvanostaatiliselt, sadestamise aeg 400s, kile hinnanguline paksus 5 nm. IC-AFM (a) 3D- ja (b) 2D kujutised ning (c) joon-profiilid.



Joonis 19. PPy/ClO₄ kile Au/vilk elektroodil. Kile sünteesitud galvanostaatiliselt, sadestamise aeg 600s, kile hinnanguline paksus 10 nm. IC-AFM (a) 3D- ja (b) 2D kujutised ning (c) joon-profiilid.



Joonis 20. PPy/Cl kile Au/vilk elektroodil. Kile sünteesitud galvanostaatiliselt, sadestamise aeg 600s, kile hinnanguline paksus 10 nm. IC-AFM (a) 3D- ja (b) 2D kujutised ning joon-profiilid.



Joonis 21. PPy/Cl kile Au/vilk elektroodil. Kile sünteesitud galvanostaatiliselt, sadestamise aeg 600s, kile hinnanguline paksus 10 nm. IC-AFM (a) 3D- ja (b) 2D kujutised ning joon-profiilid.



Joonis 22. PPy/Cl kile Au/vilk elektroodil. Kile sünteesitud galvanostaatiliselt, sadestamise aeg 600s, kile hinnanguline paksus 10 nm. IC-AFM 2D kujutis ja faasipilt.



Joonis 23. PPy/TPPS kile Au/vilk elektroodil. Kile sünteesitud galvanostaatiliselt, sadestamise aeg 600s, kile hinnanguline paksus 10 nm. IC-AFM (a) 3D- ja (b) 2D kujutised ning joon-profiilid.

KOKKUVÕTE

Elektrokeemiliselt sünteesitud polüpürroolkilede morfoloogiale avaldavad suurt mõju sünteesitingimused ja aluselektroodi omadused ning struktuur. Seetõttu on tähtis mõista sünteesitingimuste ja kile morfoloogia vahelisi sõltuvusi, kuna kile struktuur defineerib polümeerikile sellised omadused, nagu juhtivus ja mehaaniline vastupidavus.

Käesolevas töös uuriti erinevate dopantioonidega sünteesitud polüpürroolkilede struktuuri omadusi optilise, skaneeriva elektron- ja aatomjõu mikroskoopia abil. Polüpürroolkiled sünteesiti vesilahustest elektrokeemiliselt polükristalsetele Au-traat elektroodidele ja monokristallilistele Au/vilk alustele.

Väikeste dopantioonide, nagu Cl⁻, ClO₄⁻ ja NO₃⁻ korral on kile pind "lillkapsa" struktuuriga. Leiti, et kile kasv oli soodustatud aluselektroodi pinna defektide kogumitel. Sellistel kohtadel tekivad polümeeri kuhjatised. Samas on kile kasv vähese defektide arvuga aladel ühtlane ja järgib aluselektroodi pinna struktuuri. Suuremate dopantioonide puhul on kile pinna struktuur, olenevalt sünteesipotentsiaalist, madalal potentsiaalil sünteesitud kile puhul korrapäraselt kiuline ning väga korrapäratu, kõrgemal potentsiaalil sünteesitud kile korral.

Töös uuriti erinevate dopantioonide (Cl⁻, TPPS) mõju kile struktuurile. IC-AFM uuringud näitasid, et PPy/Cl kile on nähtavalt korrapärase globulaarse struktuuriga ja PPy/TPPS kile koosneb korrapäratult paiknevatest torujatest struktuuridest.

Suhteliselt madala voolutugevusega/potentsiaaliga sünteesil algab PPy kile kasv elektroodi pinnal olevatel aktiivsetel tsentritel. Et paremini uurida kile kasvu algfaasi, on vaja vähendada kasvutsentrite arvu aluselektroodi pinnal. Kulla aurustamine vilgu pinnale on üheks heaks ja paljukasutatud võimaluseks valmistada väheste aktiivsete tsentritega (vähese arvu defektidega) elektroode. Antud töös kasutati Au-kile saamiseks kulla termilist aurustamist kuumutatud vilk-alusele kõrgvaakumi tingimustes. Pinna morfoloogia uuringud AFM abil näitasid, et kullakiled koosnesid submikroonsetest saartest/plokkidest ja kanalitest. Teadaolevalt on sellised kullaplokid monokristallilised, pinnaorientatsiooniga (111).

Polüpürrolkile kasvu algfaasi uuringutel monokristalsetel kuldelektroodidel leiti, et polümeeri kasv toimub eelistatult aktiivsetel tsentritel - monokristallplaatide vahelistes kanalites ja monokristalli pinnal olevate astangute servadel. PPy/Cl kile uuringutel täheldati polümeeri kasvu fronti monokristallide pinnal.

SUMMARY

The morphology of polypyrrole films grown by electropolymerisation is dependent on the experimental variables and on the properties and surface structure of electrode. It is important to understand the relationship between experimental variables and morphology, because the latter determines important film properties such as mechanical strength and conductivity.

Optical, scanning electron and atom force microscopy have been used for the study of structural properties of variously synthesised polypyrrole films. Polypyrrole films have been synthesised from aqueous solution on the poly- and singlecrystal gold electrodes by electropolymerisation.

It was found that in the case of small dopant anions such as CI^{-} , CIO_{4}^{-} , and NO_{3}^{-} the surface of the PPy film looks like "cauliflower". The film growth was preferential on the active regions on electrode surface. In case of larger dopant anions the film structure was fiborous when the synthese potential was low and very complex when the potential was high.

If the synthese current/potential is relatively low, electrodeposition of the PPy starts mainly on the active centres on the surface. For study of initial growth of PPy films it is necessary to decrease the amount of active centres on the electrode surface. Vapour-deposition of gold on mica substrate is a good possibility for the preparation of Au electrodes with a low concentration of defects. The surface morphology study using AFM shows that there are quite large islands (blocks) of gold with orientation (111) on the surface. These relatively flat blocks are separated with channels. It was found that the electropolymerisation of pyrrole on such electrodes starts in the channels and only with the increase of the charge it spreads on the blocks.

Lisa 1. Kasutatud lühendid

AFM -	aatomjõu mikroskoopia
CM-AFM -	kontaktne AFM tööviis (ingl. k. contact mode AFM)
HOPG -	kõrgelt orienteeritud pürolüütiline grafiit (ingl. k. highly oriented
	pyrolytic graphite)
IC-AFM -	puutekontaktne AFM meetod (ingl. k. intermittent-contact mode
	AFM, lüh., tuntud ka kui TappingMode TM , lüh. TM-AFM)
PPy -	polüpürrool
Py -	pürrool
RMS -	ruutkeskmine
SEM -	skaneeriv elektronmikroskoopia
STM -	skaneeriv tunnelmikroskoopia
TPPS -	meso-tetra(4-sulfonatofenüül)porfiin

KASUTATUD KIRJANDUS

- 1 T. F. Otero, I. Cantero, Conducting Polymers as Positive Electrodes in Rechargeable Lithium-ion Batteries, J. Power Sources, **81-82**, (1999), 838
- 2 Cosnier, A. Senillou, M. Grätzel, P. Comte, N. Vlachopoulos, N.J. Renault, C. Martelet, A Glucose Biosensor Based on Enzyme Entrapment within Polypyrrole Films Electrodeposited on Mesoporous Titanium Dioxide, J. Electroanal. Chem., 469, (1999), 176
- E.W.H. Jager, E. Smela, O. Inganäs, On-chip Microelectrodes for Electrochemistry with Moveable PPy Bilayer Actuators as Working Electrodes, Sensors and Actuators B: Chemical, 56, (1999), 73
- 4 J. Migdalski, T. Blaz, A. Lewenstam, Conducting Polymer-based Ion-selective Electrodes, Analytica Chimica Acta, **332**, (1996), 141
- 5 L. J. Buckley, M. Eashoo, Polypyrrole-coated Fibers as Microwave and Millimeterwave obscurants, Synt. Met., **78**, (1996), 1
- 6 T. Osaka, T. Momma, H. Ito, B. Scrosati, Performances of Lithium/gel Electrolyte/polypyrrole Eecondary Batteries, J. Power Sources, **68**, (1997), 392
- A. C. Partridge, C. Milestone, C. O. Too, G. G. Wallace, Ion Transport Membranes
 Based on Conducting Polymers, J. Membrane Science, 132, (1997), 245
- B.G. Milagres, G. de Oliveiro Neto, L.T. Kubota, H. Yamanaka, A New Amperometric
 Biosensor for Salicylate Based on Salicylate Hydroxylase Immobilized on Polipyrrole
 Film Doped with Hexacyanoferrate, Analytica Chimica Acta, 347, (1997), 35
- 9 L. Zhiming, X. Xiaodan, D. Shaojun, W. Erkang, Liquid Chromatography-Amperometric Detection of Nitrite Using a Polypyrrole Modified Glassy Carbon Electrode Doped with Tungstodiphosphate Anion, Analytica Chimica Acta, 345, (1997), 147
- 10 A.J. Heeger, Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials, Current Applied Physics, 1, (2001), 247

- A. G. MacDiarmid, Synthetic metals: a novel role for organic polymers, Synt. Met.,
 125, (2001), 11
- 12 A.F. Diaz, J. Bargon, Electrochemical Synthesis of Conducting Polymers, Handbook of Conducting Polymers, 1, (1986), 82
- Handbook of Conducting Polymers. (Edited by T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds), 1, Marcel Dekker, New York, (1998)
- 14 Красько В.В., Яковлева А.А., Колотыркин Я.М., Особенности кинетики обратимой окислительно-востановительной реакции проводящих полипиррольных пленок в водных средах, Электрохимия, **22**, (1986), 1212.
- S. Asavapiriyanont, G.K. Clandler, G.A. Gunawardena, D. Pletcher, The Electrodeposition of Polypyrrole Films from Aqueos Solutions, J. Electroanal. Chem., 117, (1984), 229
- L.L. Miller, B. Zinger, Q.X. Zhou, Electrically Controlled Release of Fe(CN)₆⁴⁻ from Polypyrrole, J. Am. Chem. Soc., 109, (1987), 2267
- 17 S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud, The mechanisms of pyrrole electropolymerization, Chem. Soc. Rev., 29, 2000, 283
- R. Cervini, R.J. Fleming, K.S. Murray, Physical Properties of Polypyrrole Films containing Tetracyanonickelate(II) Anions, PPy-Ni(CN)₄, J. Mater. Chem., 11, (1992), 1115
- M. Zhou, J. Heinze, Electropolymerization of pyrrole and electrochemical study of polypyrrole: 1. Evidence for structural diversity of polypyrrole, Electrochimica Acta, 44, (1999), 1733
- 20 S. Lee, J. Han, W. Paik, Conducting Polypyrrole Doped with Hexacyanoferrate and Perchlorate Anions: Effects of Temperature on the Structure and Polymerizaton Rate, Synt. Met., 55-57, (1993), 1129
- 21 S. Kuwabata, J. Nakamura, H. Yoneyama, The Effect of Basicity of Dopant Anions on the Conductivity of Polypyrrole Films, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1980), 779

- 22 S. Kuwabata, J. Nakamura, H. Yoneyama, Electerical Conductivity of Polypyrrole Films Doped with Carboxylate Anions, J. Electrochem. Soc., **137**, (1990), 1788
- 23 C.B. Street, Polypyrrole. From Powders to Plastics, Handbook of Conducting Polymers, 1, (1986), 266
- Y. Li, J. Ouyang, Preparation and characterization of flexible polypyrrole nitrate films,Synt. Met., 79, (1996), 121
- 25 J. Ouyang, Y. Li, Effect of electrolyte solvent on the conductivity and structure of asprepared polypyrrole films, Polymer, **38**, (1997), 1971
- T. Silk, Q. Hong, J. Tamm, R.G. Compton, AFM Studies of Polypyrrole Film Surface Morphology I. The Influence of Film Thickness and Dopant Nature, Synt. Met., 93, (1997), 59
- Q. Hong, R.G. Compton, T. Silk, J. Tamm, AFM Studies of Polypyrrole Film Surface Morphology II. Roughness Characterization by the Fractal Dimension, Synt. Met., 93, (1998), 65
- G. Merle, A. C. Grillet, J. Allemand, D. Lesueur, Quantitative analysis of surface morphology: characterization of polypyrrole films aging, Polymer Testing, 18, (1999), 217
- E. Cha'het, M. Billon, In situ STM study of the counterion effect on the doping stages of polypyrrole films, Synt. Met., 99, (1999), 21
- 30 D.A. Kaplin, S. Qutubuddin, Electrochemically synthesized polypyrrole films: effects of polymerization potential and electrolyte type, Polymer, **36**, 1995, 1275
- 31 A. Kaynak, Effect of synthesis parameters on the surface morphology of conducting polypyrrole films, Materials Research Bulletin, **32**, (1997), 271
- 32 J.N. Barisci, R. Stella, G.M. Spinks, G.G. Wallace, Characterisation of the topography and surface potential of electrodeposited conducting polymer films using atomic force and electric force microscopies, Electrochimica Acta, **46**, (2000), 519

- 33 M.F. Su?rez, R.G. Compton, In Situ Atomic Force Microscopy Study of Polypyrrole Synthesis and the Volume Changes Induced by Oxidation and Reduction of the Polymer, J. Electroanal. Chem., 462, (1999), 211
- E. Cha?het, M. Billon, In situ study of polypyrrole morphology by STM: effect of the doping state, J. of Electroanal. Chem., 451, (1998), 273
- J. Li, E. Wang, M. Green, P.E. West, In situ AFM study of the surface morphology of polypyrrole film, Synt. Met., **74**, (1995), 127
- 36 M. P. Everson, J. H. Helms, A scanning tunneling microscope study of the electrochemical polymerization of perchlorate-doped polypyrrole on highly oriented pyrolytic graphite, Synt. Met., **40**, (1991), 97
- R. Yang, D.F. Evans, L. Christensen, W.A. Hendrickson, Scanning Tunneling Microscopy Evidence of Semicrystalline and Helical Conducting Polymer Structures";
 J. Phys. Chem., 94, (1990), 6117
- 38 E. Lacaze, J. Garbarz, V. Quillet, M. Schott, M.C. Pham, J. Moslih, P.C. Lacaze, STM of conducting polymer thin films formed by electropolymerization on graphite and gold, Ultramicroscopy, 42-44, (1992), 1037
- 39 R. Howland, L. Benatar, A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy, Park Scientific Instruments, (1993)
- 40 www.veeco.com
- Wawkuschewski, K. Crämer, H. -J. Cantow and S. N. Magonov, Optimization of experiment in scanning force microscopy of polymers, Ultramicroscopy, 58, (1995), 185
- 42 A. Ulcinas, V. Snitka, Intermittent contact AFM using the higher modes of weak cantilever, Ultramicroscopy, **86**, (2001), 217
- Y. Wang, R. Song, Y. Li and J. Shen, Understanding tapping-mode atomic force microscopy data on the surface of soft block copolymers, Surface Science, 530, (2003), 136

- D. Raghavan, X. Gu, T. Nguyen, M. VanLandingham, A. Karim, Mapping Polymer Heterogeneity Using Atomic Force Microscopy Phase Imaging and Nanoscale Indentation, Macromolecules, 33, (2000), 2573
- M.J. Miles, W.T. Smith, J.S. Shapiro, Morphological investigation by atomic force microscopy and light microscopy of electropolymerised polypyrrole films, Polymer, 41, (2000), 3349
- 46 K.M. Cheung, D. Bloor, G.C. Stevens, Characterization of polypyrrole electropolymerized on different electrodes, Polymer, **29**, (1988), 1709
- 47 M. Levlin, A. Laakso, H. E. -M. Niemi, P. Hautojärvi, Evaporation of gold thin films on mica: effect of evaporation parameters, Applied Surface Science, **115**, (1997), 31.
- 48 P. Sobot'k, I. Ot'?dal, Temperature induced change of surface roughness of Au(111) epitaxial films on mica, Journal of Crystal Growth, **197**, (1999), 955
- 49 X-Y. Zheng, Y. Ding, L. A. Bottomley, D. P. Allison, R. J. Warmack, Discontinuous gold island films on mica, J. Vac. Sci. Technol., **13**, (1995), 1320
- N. Vandamme, G. Verschoren, A. Depuydt, M. Cannaerts, W. Bouwen, P. Lievens, R.
 E. Silverans, C. Van Haesendonck, Deposition of gold clusters on atomically flat gold films, Applied Physics A, 72, (2001), 177
- N Vandamme, E Janssens, F Vanhoutte, P Lievens, C VanHaesendonck, Scanning probe microscopy investigation of gold clusters deposited on atomically flat substrates, J. Phys.: Condens. Matter, 15, (2003), 2983
- J. Hwang, M.A. Dubson, Atomically flat gold films grown on hot glass, J. Appl. Phys.
 72, (1992), 1852
- 53 C.E.D.Chidsey, D.N. Loiacono, T. Sleator, S. Nakahara, STM study of the surface morphology of gold on mica, Surface Science, **200**, (1988), 45
- H. Wang, J. Jing, H.T. Chu, P.N. Henriksen, Rearrangement of the Au(111) Surface as a Result of Scanning with STM/AFM, J. Vac. Sci. Technol., B11, (1993), 2000
- 55 J.A. DeRose, T. Thundat, L.A. Nagahara, S.M. Lindsay, Gold grown epitaxially on mica: conditions for large area flat faces, Surface Science, **256**, (1991), 102

- 56 J. Vancea, G. Reiss, F. Schneider, K. Bauer, H. Hoffmann, Substrate effects on the surface topography of evaporated gold films—A scanning tunnelling microscopy investigation, Surface Science, **218**, (1989), 108
- 57 K. L. Ekinci, J. M. Valles, Jr., Thickness dependence of the morphology of ultrathin quench condensed gold films, Physical Review B, **58**, (1998), 7347
- Nanoscale Probes of the Solid/Liquid Interface, ed. A.A. Gewirth, H. Siegenthaler,
 Kluwer Academic Publishers, Dordrecht Hardbound, The Netherlands, 1995