

HALINA KACZMAREK<sup>1)</sup>, RYSZARD CZAJKA<sup>2)</sup>, MAREK NOWICKI<sup>2)</sup>, MARCIN WIŚNIEWSKI<sup>1)</sup>

## Badania polimerów z wykorzystaniem metody mikroskopii sił atomowych (AFM)

### Cz. II. BADANIE PRZEBIEGU REAKCJI CHEMICZNYCH I PROCESÓW FIZYCZNYCH<sup>\*)</sup>

POLYMER STUDIES USING ATOMIC FORCE MICROSCOPY (AFM). Part II. INVESTIGATION OF CHEMICAL REACTIONS AND PHYSICAL PROCESSES IN POLYMERS

**Summary** — A review covering 87 references present possibility of monitoring of polymerization (electropolymerization) and polymer grafting processes leading to different morphology of polymers (monolayers, grains). The degradation and modification of polymer surfaces induced by electromagnetic radiation were also observed with AFM (for example, changes of roughness, formation of rows, hills and holes). Examples of AFM studies of following physical phenomena and properties: mechanical properties, adhesion, friction, elasticity, hardness, hydrophilicity, crystallinity have been presented for broad range of materials. Moreover, use of AFM in other fields (biology, physics) and new, related methods developed on AFM base have been also referred. Broad application of AFM in material sciences may be expected in the future.

**Key words:** Atomic Force Microscopy (AFM), polymerization, grafting, geometric structure of polymer surface, mechanical properties, adhesion, friction, crystallinity.

W części I naszej pracy [1] omówiliśmy podstawy działania mikroskopii sił atomowych (AFM) i jej wykorzystanie w badaniach struktury geometrycznej powierzchni homopolimerów, kopolimerów i mieszanin polimerowych, a także możliwość uzyskiwania ważnych informacji o właściwościach związków wielcząsteczkowych lub pojedynczych makrocząsteczek. Główne zalety metody AFM to obserwacja nanostruktur substancji o różnych właściwościach bez konieczności stosowania wysokiej próżni i specjalnego przygotowania próbek, dowolne środowisko (atmosfera) i temperatura pomiaru, a także trójwymiarowość i duża zdolność rozdzielcza obrazów.

Oprócz typowych badań struktury geometrycznej powierzchni, technikę AFM wykorzystuje się do charakteryzowania wielu zjawisk i procesów fizycznych w skali nanometrów, np. adhezji, adsorpcji, tarcia, krystaliczności, sprężystości, twardości, wytrzymałości mecha-

nicznej oraz transportu substancji przez membrany (por. pozycje literaturowe [1]—[10] w cz. I). Za pomocą AFM można też śledzić reakcje chemiczne, mianowicie polimeryzację, szczepienie, procesy degradacyjne itp.

Prezentowana praca stanowi przegląd literaturowy obecnego stanu badań polimerów tą metodą. Ponadto przedstawiono w niej wyniki prac własnych nad fotodegradacją wybranych polimerów.

#### BADANIE PRZEBIEGU POLIMERYZACJI I KOPOLIMERYZACJI SZCZEPIONEJ

Przebieg polimeryzacji styrenu i diwinylobenzenu w roztworze wodnym zawierającym jonowe środki powierzchniowo czynne badano metodami AFM, rozpraszania światła i chromatografii żelowej (GPC) [2]. Do obrazowania powstałych pęcherzyków polimeru w środowisku polimeryzacji (w wodzie) wykorzystano oscylacyjną metodę dynamiczną TM. Charakteryzowały się one określonym rozkładem wymiarów i trwałością — nie ulegały koagulacji, nie obserwowano też podziału fazowego. Stwierdzono, że pęcherzyki PS składały się z ok. 6 liniowych cząsteczek, podczas gdy pęcherzyk poli-diwinylobenzenu stanowiła jedna usieciowana cząs-

<sup>1)</sup> Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Chemii, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń.

<sup>2)</sup> Politechnika Poznańska, Instytut Fizyki, Wydział Fizyki Technicznej, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań.

<sup>\*)</sup> Cz. I — por. [1].

tecza. Autorzy spodziewają się, że polimery w takiej postaci, dzięki stabilności, znajdą zastosowanie w biomedycynie i farmacji.

W pracy [3] opisano zastosowanie metody AFM do badania *in-situ* elektrochemicznej polimeryzacji pirolu. Stwierdzono, że na pierwszym etapie reakcja ta zachodzi dwuwymiarowo (tj. tylko w płaszczyźnie) i elektroda pokrywa się monomolekularną, gładką warstwą polipirolu. Na następnym etapie grubość warstwy polimeru na elektrodzie wzrasta i jednocześnie na powierzchni tworzą się postacie kuliste, powodujące wzrost chropowatości powierzchni. Są to cząstki polimeru o wyższym stopniu polimeryzacji wytrącające się z roztworu. Szybkość tej polimeryzacji elektrochemicznej i struktura geometryczna powierzchni polipirolu zależy od wartości przyłożonego napięcia, rodzaju elektrody i użytego elektrolitu. Badania struktury powierzchni powstającego polimeru są ważne z punktu widzenia jego przewodnictwa elektrycznego, które zwiększa się wraz ze wzrostem jej uporządkowania.

Inna praca dotyczyła polimeryzacji elektrochemicznej pirolu i aniliny pod wpływem silnego oddziaływania ostrza pomiarowego AFM [4]. Efekt reakcji przebiegającej w roztworze  $\text{HNO}_3$  obserwowano w mikroskopie AFM co 2 min. Wyodrębniono 2 etapy polimeryzacji: pierwszy, na którym powstająca cienka warstwa polimeru wykazywała słabą adhezję do elektrody grafitowej oraz drugi — z utworzeniem bardzo zwartej, silnie przylegającej powłoki. Stwierdzono, że wartość siły oddziaływania ostrza wpływała na gęstość i przewodnictwo polimerów.

AFM wykorzystano do badania procesu radiacyjnego szczeplenia styrenu na poli(fluorku winylidenu) [5]. Wprowadzenie odpowiedniego środka sieciującego powodowało usieciowanie otrzymywanego kopolimeru szczeplonego, a sulfonowanie merów styrenowych nadawało mu właściwości membrany zdolnej do selektywnego transportu protonów. Obserwacje metodą AFM wykazały, że struktura geometryczna powierzchni membran zależy od stopnia szczeplenia i sulfonowania kopolimeru; ze wzrostem stopnia szczeplenia maleje stopień uporządkowania produktu i jednocześnie obserwuje się jego heterogeniczność. Wydajność przenoszenia protonów oraz wytrzymałość mechaniczna membrany maleją ze wzrostem jej stopnia usieciowania.

#### BADANIE WPŁYWU PROMIENIOWANIA ELEKTRO-MAGNETYCZNEGO NA STRUKTURĘ POLIMERÓW

Promieniowanie elektromagnetyczne o różnej energii wywołuje w polimerach korzystne lub niekorzystne zmiany, zatem może działać modyfikująco lub destrukcyjnie.

W publikacji [6] poli(tereftalan etylenu) poddano działaniu promieniowania UV i ozonu w celu zwiększenia jego zwilżalności. Tak zmodyfikowana powierzchnia stawała się coraz bardziej chropowata, a jedno-

cznie wzbogacona w tlen. Gromadzące się na powierzchni ziarna zawierały małowcząsteczkowe produkty degradacji, które łatwo dawały się usunąć w wyniku wymywania wodą. Jednakże odmyta od produktów degradacji powierzchnia pozostawała wciąż znacznie bardziej chropowata niż powierzchnia w próbce niepoddanej działaniu ozonu i UV.

Struktura geometryczna powierzchni handlowego poliamidu (PA66) i PMMA napromienianego laserem neodymowym o różnej energii (ND:YAG, czas impulsu 100 ps, długość fali 1064 nm i 532 nm lub 0,8 ps i 595 nm) została przedstawiona w pracy Serefetnidesa i in. [7]. Ultrakrótkie impulsy lasera prowadziły do utworzenia na powierzchni próbki wypukłości, często z charakterystycznymi rowkami. Tak znaczne zmiany w strukturze geometrycznej powierzchni polimerów, występujące mimo ich słabej absorpcji światła widzialnego, były spowodowane zarówno fotodegradacją, jak i degradacją termiczną zachodzącą nie tylko w warstwach powierzchniowych, ale i w głębi próbki.

Niedawno opublikowano interesującą pracę dotyczącą możliwości implantacji agregatów cząsteczek na powierzchni polimeru pod wpływem promieniowania laserowego [8]. Substancję organiczną (tetrafenylporfiryne cynku) wprowadzano do masy PMMA i formowano tabletki. Po poddaniu próbki działaniu impulsowego lasera emitującego promieniowanie o długości fali 248 nm tworzyły się trwałe agregaty wprowadzonej pochodnej porfiryryny na powierzchni PMMA, co stwierdzono na podstawie obrazów AFM oraz elektronowych widm absorpcyjnych i fluorescencyjnych. Powstawanie takich agregatów jest możliwe dzięki cyklicznej wielofotonowej absorpcji promieniowania przez porfiryne i zamianie energii wzbudzenia na ciepło. Lokalne zmiany temperatury matrycy polimeru sprzyjają tworzeniu agregatów i ich „wyrzucaniu” na powierzchnię próbki.

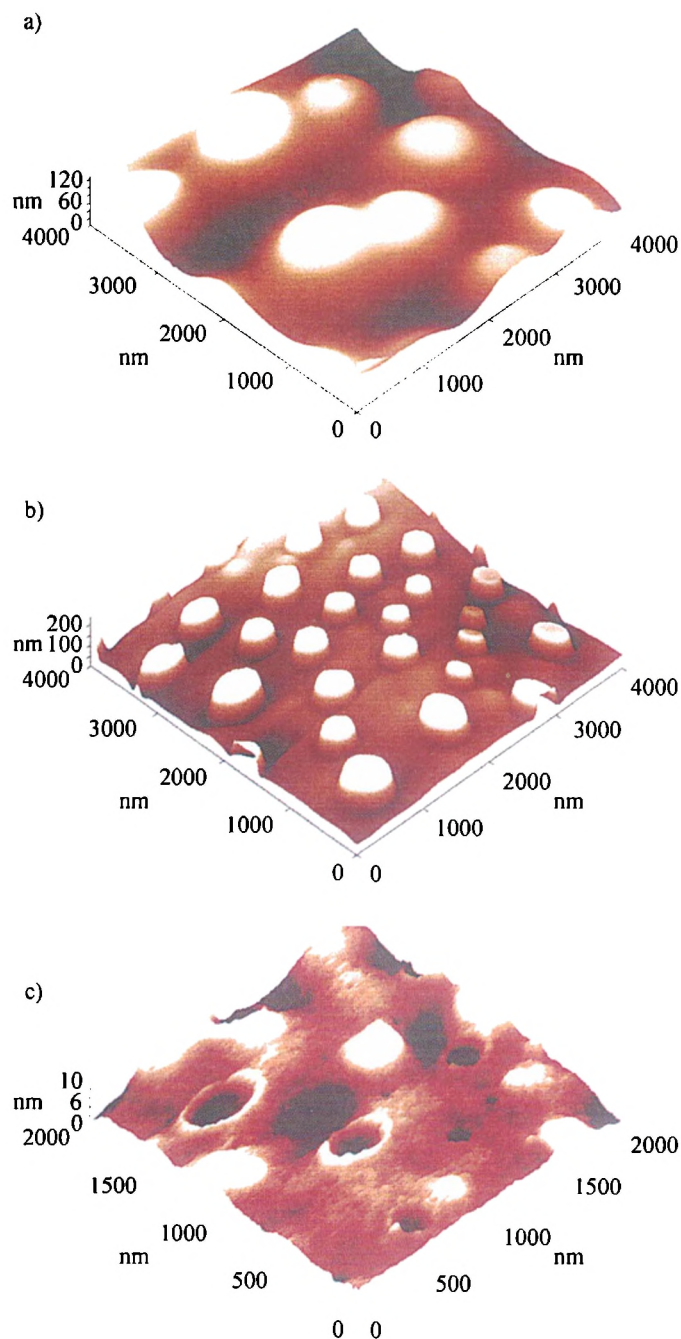
Zmiany w strukturze geometrycznej powierzchni błon PS pod wpływem działania jonów ( $\text{Xe}^+$ ) o małej energii opisała Natcheva [9]. W obrazach AFM nie obserwowano zmian wywołanych w PS promieniowaniem o energii przekraczającej 1,5 keV i gęstości strumienia mniejszej niż  $4 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^{-2}$ . W przypadku mniejszej energii jonów, lecz większej gęstości strumienia wzrastała chropowatość powierzchni próbki, a jednocześnie powstawały nowe struktury o kształcie gwiazdzistym. Takich zmian nie wykazywały próbki PS poddane bombardowaniu jonami  $\text{Ar}^+$ .

Również nasze badania fotodegradacji polimerów z wykorzystaniem AFM wykazały, że podczas napromieniania UV w atmosferze powietrza rośnie chropowatość powierzchni. Sprawdzone to na przykładzie polistyrenu (PS) i poli(tlenku etylenu) (PEOX) [10]. Wyjściowa powierzchnia PS charakteryzowała się obecnością małych otworów (średnica ok. 100 nm, głębokość 1 nm), które z pewnością tworzyły się podczas szybkiego odparowywania rozpuszczalnika (cienką błonkę PS otrzymywano na drodze wylewania z roztworu benzenowego). Po 8 h napro-

mieniania UV ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $I_0 = 4,4 \text{ mW/cm}^2$ ) powstawały wypukłości o większych wymiarach (średnica kilkudziesięciu lub kilkuset nm). Zjawisko to można wytłumaczyć przebiegającą z dobrą wydajnością fotodegradacją powodującą wydzielanie z masy polimeru lotnych małowcząsteczkowych produktów i gromadzeniem ich w powierzchniowych pęcherzach. Fotodegradacja utleniająca PEOX prowadziła również do wzrostu średniego arytmetycznego odchylenia profilu chropowatości (równego  $22,1 \text{ nm}$  przed napromienianiem i  $26,3 \text{ nm}$  po 8 h napromieniania UV). Jednocześnie następowało trawienie powierzchni polegające na usunięciu warstwy zewnętrznej i odsłonięciu głębiej położonych, uporządkowanych struktur. PEOX jest polimerem semikrystalicznym, a jak wiadomo to właśnie faza amorficzna jest bardziej podatna na degradację, co potwierdzają obrazy AFM.

Obrazy AFM mieszanin PS z PMMA przedstawiają niejednorodność struktury, a także jej zmiany zachodzące pod wpływem promieniowania UV [10, 11]. Tu także wzrasta chropowatość powierzchni podczas fotodegradacji, a wystające z powierzchni „szczyty” domen (stosunkowo szerokie i płaskie przed napromienianiem — rys. 1a) stają się drobniejsze, lecz coraz wyższe po napromienianiu (rys. 1b). Tak duża reorganizacja struktury domen powierzchniowych jest wywołana trawiącym działaniem UV i zmianą oddziaływań międzycząsteczkowych obu polimerów, co wcześniej sugerowały badania SEM [12]. Różnice w oddziaływaniach powoduje powstawanie w łańcuchu polimerowym grup funkcyjnych wskutek fotoutleniania fragmentów PS lub odrywania podstawników bocznych PMMA w efekcie fotodestrukcji. Zatem grupy karbonylowe bądź hydroksylowe, tworzące się podczas napromieniania w apolarnym PS, zwiększają jego hydrofilowość, natomiast ubytek bocznych grup w PMMA zmniejsza polarność tego polimeru. Można więc przypuszczać, że charakter obu polimerów upodabnia się pod wpływem UV, stąd obserwowana zmiana struktury geometrycznej powierzchni. W wyniku wydzielania się małowcząsteczkowych produktów degradacji w toku długotrwałego napromieniania UV w próbkach powstawały otwory średnicy od 100 do 500 nm, przypominające kratery wulkaniczne (rys. 1c).

Ponadto w literaturze opisano wpływ światła na strukturę geometryczną powierzchni polimerów fotochromowych. Wykorzystując AFM stwierdzono, że w poli(alkoholu winylowym) zawierającym grupy azobenzenowe zachodzi odwracalny wzrost i kontrakcja objętości zarówno pod wpływem promieniowania UV, jak i światła widzialnego [13, 14]. Jest to efekt izomeryzacji *cis-trans* grup  $-N=N-$ . Dzięki AFM zaobserwowano bardzo regularne rowki (głębokości  $500 \text{ \AA}$ ) powstające w polidiacetylenie z bocznymi grupami azobenzenowymi wskutek działania lasera argonowego [15, 16]. Modyfikowanie struktury polimerów fotoczułych w skali nanometrów i wywoływanie jej odwracalnych zmian stwarza potencjalne możliwości zastosowania takich polimerów w mikroelektronice i optyce.



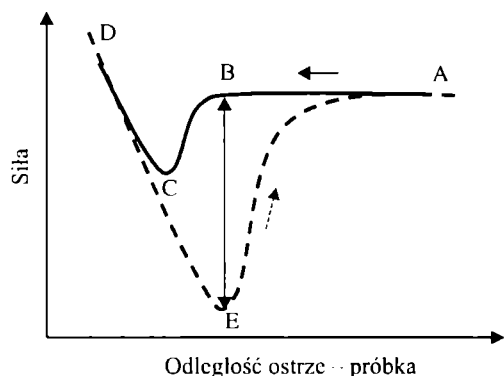
Rys. 1. Obrazy mikroskopowe (AFM) mieszaniny PS/PMMA (1/1) przed degradacją (a) oraz po 8 h (b) i po 40 h (c) napromieniania UV (otrzymano w Instytucie Fizyki Politechniki Poznańskiej z zastosowaniem aparatu AFM/STM „OMICRON”)

Fig. 1. AFM images of PS/PMMA (1/1) blend before degradation (a), after 8 h (b) and 40 h (c) of UV-irradiation (prepared at Institute of Physics, Poznań University of Technology using AFM/STM OMICRON system)

#### BADANIA WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNYCH POLIMERÓW

Ważnych informacji o właściwościach mechanicznych próbki dostarczają wykreślone podczas pomiaru

AFM zależności siły oddziaływania ostrze—próbka od odległości między nimi (zwane w skrócie *force—distance curves*) [17]. Przebieg krzywej w trakcie zbliżania ostrza do próbki (krzywa ciągła, rys. 2) jest nieco inny niż podczas jego oddalania (krzywa przerywana); obserwujemy



Rys. 2. Zależność siły oddziaływania od odległości ostrze—próbka: linia ciągła — zbliżanie ostrza do próbki, linia przerywana — oddalanie, BE — wartość siły adhezji (por. tekst)

Fig. 2. Dependence of force interaction versus tip—sample distance: full line — approaching, dashed line — retracting of the tip from the sample, BE — adhesion force (see text)

więc histerezę, której kształt świadczy o utracie energii układu. Początkowo (punkt A) w warunkach dużej odległości próbki i ostrza, brak jest wyraźnych oddziaływań. Siły przyciągania zaczynają się ujawniać, gdy nastąpi odpowiednie zbliżenie (po przekroczeniu punktu B) i szybko prowadzą do zetknięcia ostrza z powierzchnią próbki (punkt C), po czym pojawiają się siły odpychania (odcinek CD). Na etapie oddalania ostrza trzeba użyć większej siły do jego oderwania (punkt E) niż było to potrzebne do osiągnięcia kontaktu, za co odpowiedzialne są siły adhezji. Przyjmuje się, że siła adhezji równa się sile odrywania ostrza od powierzchni próbki (odcinek BE). Poza tym, z nachylenia krzywej można obliczyć moduł sprężystości Younga badanej próbki, o ile znany jest moduł sprężystości ostrza pomiarowego.

### Właściwości mechaniczne

Właściwości mechaniczne polimerów na poziomie cząsteczkowym czasem różnią się od ich właściwości makroskopowych. Dzięki punktowemu kontaktowi ostrza z podłożem polimeru możliwe jest rozciąganie pojedynczych łańcuchów, a więc badanie lokalnej sprężystości [18—20]. Jest to nowa metoda zwana spektroskopią sił pojedynczych cząsteczek (*Single-Molecule Force Spectroscopy*). Dzięki tej metodzie można obliczyć statystyczną długość segmentu w łańcuchu swobodnie związanym lub długość persystentną, w zależności od przyjętego modelu.

Siłę oddziaływania ( $F$ ) ostrze—próbka wyraża prawo Hooke'a:

$$F = -kd \quad (1)$$

gdzie:  $k$  — stała sprężystości dźwigni,  $d$  — przesunięcie ostrza [18, 21].

Większość polimerów wykazuje właściwości lepkosprężyste, których nie należy pomijać. Moduł sprężystości Younga ( $E$ ) polimeru przedstawia równanie [21]:

$$F = 2 \frac{E}{1-\nu^2} a \delta \quad (2)$$

gdzie:  $a$  — promień ostrza,  $\delta$  — głębokość penetracji ostrza,  $\nu$  — liczba Poisson'a [równa ujemnemu stosunkowi odkształcenia w kierunku prostopadłym do kierunku rozciągania ( $\epsilon_{\perp}$ ) do odkształcenia w kierunku rozciągania ( $\epsilon_{\parallel}$ )].

W przypadku stosunkowo dużych promieni ostrza i małej powierzchni kontaktu zależnej od wartości  $a$  stosuje się zredukowany moduł  $E^*$  [22]:

$$E^* = \left[ \left( \frac{1-\nu_t^2}{E_t} \right) + \left( \frac{1-\nu_s^2}{E_s} \right) \right]^{-1} \quad (3)$$

gdzie: indeksy dolne  $t, s$  odnoszą się, odpowiednio, do ostrza i do próbki.

Ocena właściwości mechanicznych za pomocą metody AFM wymaga precyzyjnego pomiaru sił oddziaływania ostrze—próbka, znajomości stałej sprężystości dźwigni i kształtu ostrza. Pewne problemy pojawiają się jednak w przypadku bardzo miękkich próbek z powodu znacznego zagłębiania się w nich sondy. Basire i Frétygn [23, 24] zaproponowali statyczną metodę wyznaczania modułu sprężystości polimerów wykazujących właściwości lepkosprężyste w temperaturze pokojowej (kopolimer styren/butadien i styren/izopren). Uzyskane wyniki zweryfikowano metodą makroskopową.

W literaturze z ostatnich lat opisano wykorzystanie techniki AFM do badania (oprócz wspomnianych powyżej elastomerów) właściwości nanomechanicznych m.in. poli(tetrafluorku etylenu) [22], poliwęglanu [22], poli(kwasu akrylowego) [19], kopolimeru blokowego styren/2-winylopirydyna [20], poli(alkoholu winylowego) [25], poli(fluorku winylidenu) [26], poli(kwasu metakrylowego) [18] oraz mieszanin polipropylenu z kopolimerem etylen/propylen (EP) [21]. Ponadto badano właściwości nanoreologiczne polidimetylosiloksanu [27], poli(metakrylanu metylu) [28], mieszaniny polistyrenu z poli(eterem metylowowinylowym) [29], polipropylenu i jego mieszaniny z kopolimerem EP [30].

### Siła adhezji

Siłę adhezji ( $F_{132}$ ) między badaną próbką a materiałem, z którego jest wykonane ostrze pomiarowe, wyznacza się na podstawie krzywych siła—odległość (rys. 2, odcinek BE). Siła  $F_{132}$  to siła jakiej należy użyć, aby oddzielić ostrze od próbki. Zależy ona od rodzaju materiału ostrza i próbki, środowiska, w którym odbywa się po-

miar oraz zanieczyszczeń powierzchniowych wywołujących efekt kapilarny. Prostą zależność siły i pracy adhezji ( $W_{132}$ ) w środowisku wodnym wyraża się następująco [31]:

$$F_{132} = -1,5 \pi R W_{132} \quad (4)$$

gdzie:  $R$  — promień ostrza pomiarowego.

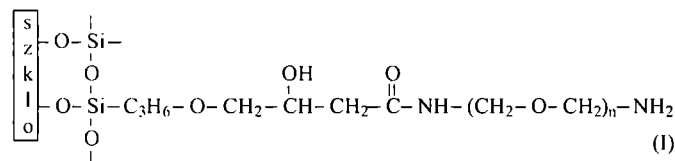
Praca adhezji jest sumą energii międzyfazowych ostrze—próbka ( $\gamma_{12}$ ), próbka—woda ( $\gamma_{13}$ ) oraz ostrze—woda ( $\gamma_{23}$ ):

$$W_{132} = -\gamma_{12} + \gamma_{13} + \gamma_{23} \quad (5)$$

Energie te mogą być obliczone na podstawie znajomości swobodnej energii powierzchniowej otrzymanej z pomiarów kąta zwilżania, jednak wartości w skali nanometrów można uzyskać jedynie za pomocą AFM.

Suzuki i Mashiko [32, 33] udowodnili istnienie wpływu sił kapilarnych na wartość adhezji. Badali oni politetrafluoroetylen (PTFE) w wodzie lub w atmosferze powietrza, stosując jako podłoże porównawcze czyste szkło i ostrze z azotku krzemu ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). W powietrzu siła adhezji PTFE względem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (4 nN) była mniejsza niż względem szkła (7 nN), natomiast w środowisku wodnym sytuacja zmieniła się — adhezja PTFE do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  wynosiła 2 nN, podczas gdy do szkła zaledwie 0,5 nN. Sugerowano, że szkło, jako substancja bardziej hydrofilowa niż PTFE, w powietrzu jest pokryte większą ilością cząsteczek wody wywołujących efekt kapilarny, co tłumaczyłoby tak znaczne różnice wartości siły adhezji w obu środowiskach. Zatem pomiary adhezji z wykorzystaniem metody AFM mogą służyć również do oszacowania hydrofilowości lub hydrofobowości powierzchni.

W pracy [31] wyznaczano i modyfikowano adhezję PEOX szczepionego na szkłe. Podłoże szklane przygotowywano w 4 etapach: na pierwszym silanizowano je związkiem silanowo-epoksydowym, na drugim hydrolizowano epoksydowe grupy końcowe, trzeci obejmował aktywację końcowych grup hydroksylowych, a na czwartym następowało szczepienie PEOX zawierającego na końcach łańcucha grupy aminowe. W rezultacie otrzymano następujący produkt szczepienia:



Pomiary (w środowisku wodnym, z użyciem ostrza z azotku krzemu) wykonywano po każdym etapie modyfikacji w odstępach co 100 lub 200 nm w przypadku powierzchni o wymiarach  $5 \times 5$  mm lub  $10 \times 10$  mm. Pozwoliło to na uzyskanie „mapy” sił adhezji i rozrzutów ich wartości. Średnia wartość adhezji ostrza do badanego podłoża o wzorze (1) była bardzo mała (0,15 lub 0,30 nN) w porównaniu z wartością dotyczącą niemodyfikowanego, wyjściowego szkła (8,35 nN) lub szkła

wyłącznie silanizowanego (3,75 lub 3,85 nN). Siły adhezji odpowiadały wartościom wyznaczonym z kątów zwilżania. Równocześnie stwierdzono, że powierzchnia próbki jest niejednorodna.

Marti i współpr. [34] na podstawie badania PP, PS i poli(4-metylo-1-pentenu) stwierdzili, że adhezja między ostrzem a podłożem zależy nie tylko od swobodnej energii powierzchniowej obu substancji, lecz również od ruchliwości łańcuchów polimeru. Takie stwierdzenie pozwala zrozumieć dlaczego adhezja PP amorficznego jest znacznie większa od adhezji PP krystalicznego.

### Siła tarcia

Do pomiaru sił tarcia w skali nanometrów służy mikroskopia sił tarcia (*Friction Force Microscopy* — FFM) lub mikroskopia sił bocznych (*Lateral Force Microscopy* — LFM) [35, 36].

Siła tarcia ( $F_t$ ) wyraża się prostym równaniem:

$$F_t = \mu P \quad (6)$$

gdzie:  $\mu$  — współczynnik tarcia,  $P$  — suma sił nacisku i adhezji.

Wartość  $F_t$  jest wprost proporcjonalna do powierzchni kontaktu faz ( $A$ ) oraz naprężenia ścinającego ( $\tau$ ):

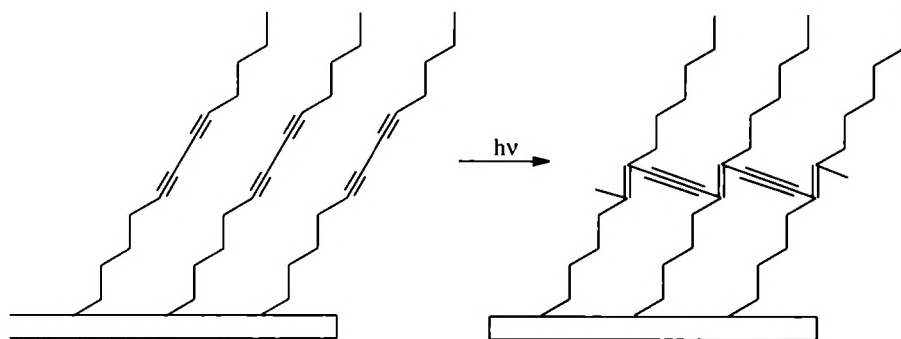
$$F_t = \tau A \quad (7)$$

i powoduje boczne ugięcie dźwigni podczas skanowania, które może być zmierzone w mikroskopie AFM.

Siły tarcia wywołane działaniem ostrza w aparacie AFM na próbki organicznego silanu [trietoksysilanu z końcową grupą tiolową  $\text{HS-CH}_2\text{-Si(OEt)}_3$ ] i polimeru [chlorowanego poliacetyleny  $-\text{CH}=\text{C}(\text{Cl})(\text{CH}_2)_3-$ ] szczepionych na podłożu silikonowym badano w funkcji szybkości skanowania [35, 36]. Stwierdzono, że siły te na podłożu małowielkościowego związku tioorganicznego są dwukrotnie mniejsze niż w przypadku polimeru. Jest to spowodowane powstawaniem kilku wiązań kowalencyjnych między powierzchnią a polimerem na etapie szczepienia makrocząsteczek (z utworzeniem pętli z fragmentów łańcucha), podczas gdy związek małowielkościowy ma kontakt z podłożem tylko w jednym punkcie — za pomocą grupy końcowej. Poza tym polimer z wiązaniami nienasyconymi w łańcuchu głównym jest bardziej sztywny od cząsteczek z wiązaniami pojedynczymi. W obu przypadkach wartość siły tarcia jest proporcjonalna do logarytmu szybkości przesuwu ostrza. Mierząc siły tarcia w funkcji przyłożonej siły nacisku wyznaczono współczynniki tarcia  $\mu$ .

Pomiary tarcia w skali nanometrów pozwalają na określenie czy dana substancja ulega procesowi szczepienia z podłożem oraz na wskazanie miejsca słabego jej związania i oszacowanie stopnia jednorodności [37].

Modyfikacja sił tarcia jest możliwa dzięki zdolności łańcuchów szczepionych związków organicznych do reakcji. Przykładem może być disulfid diacetyleny  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_m\text{S}]_2$ , który szczepiony na



Rys. 3. Fotopolimeryzacja samorzutnie organizującej się monowarstwy diacetyleny szczepionej na podłożu ze złota [39]

Fig. 3. Photopolymerization of self-assembled diacetylene monolayers grafted on gold support [39]

złocie wykazuje tendencję do samorzutnego uporządkowania [38]. Obecność wiązań potrójnych powoduje, że łatwo ulega on fotopolimeryzacji, która prowadzi do powierzchniowego regularnego usieciowania (rys. 3) powodującego znaczny wzrost sił tarcia. W pracy tej zbadano również wpływ wartości przyłożonej siły i długości łańcuchów alkilowych (tj. wartości  $m$  i  $n$  z powyższego wzoru) na wartość tarcia.

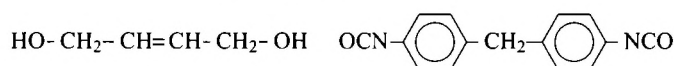
### Twierdzenie

Oznaczanie twardości polega na zagłębianiu ostrza pomiarowego w próbce (bez skanowania) i ciągłym rejestrowaniu zależności siła przyłożona—głębokość penetracji (*force—depth diagram*). Pomiar twardości wymaga kalibracji aparatu oraz znajomości kształtu ostrza pomiarowego. Nasze badania dotyczyły pomiarów twardości wybranych polimerów poddanych działaniu promieniowania UV (długość fali = 254 nm) w atmosferze powietrza [39]. Stwierdziliśmy, że w polimerach amorficznych (PVC i PMMA) twardość warstwy wierzchniej (mierzona dynamiczną metodą nanoindentacji) maleje po napromienianiu odpowiednio o ok. 50% i 20%, podczas gdy w semikrystalicznym PEOX twardość rośnie o ponad 100%. Obserwowane zmiany można wyjaśnić różną podatnością polimerów na fotodegradację utleniającą. Największe względne różnice twardości obserwowaliśmy w PVC (0,39 → 0,18 GPa), który charakteryzuje się brakiem stabilności fotochemicznej. W PMMA — o większej odporności na promieniowanie UV — zmiany twardości (0,73 → 0,58 GPa) były znacznie mniejsze. Natomiast w PEOX wydajnej degradacji uległa faza amorficzna (twardość = 0,39 GPa), która została usunięta z powierzchni próbki wskutek fototrawienia, a odsłonięta frakcja krystaliczna była znacznie twardsza (0,79 GPa).

Twardość PTFE (30 MPa), wyznaczoną jako stosunek siły przyłożonej do powierzchni odcisku zostawionego przez ostrze AFM, zweryfikowali na podstawie obliczeń teoretycznych Lemoine i Mc Laughlin [22]. Jednocześnie technika AFM posłużyła tym autorom do wyznaczenia ścieralności poliwęglanu, który stosuje się do pokrywania urządzeń elektronicznych. Podczas skanowania badane materiały ulegały deformacji powierzchniowej. Stwierdzono, że aktualna wiedza jest niewystarczająca do pełnego wyjaśnienia obserwowanych zjawisk.

Karbach i Drechsler [40] wykorzystali metodę AFM do odróżniania segmentów twardych od miękkich w termoplastycznym poliuretanie, który otrzymano z podanych niżej substratów:

#### SEGMENTY TWARDE

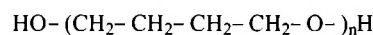


(butenodiol)

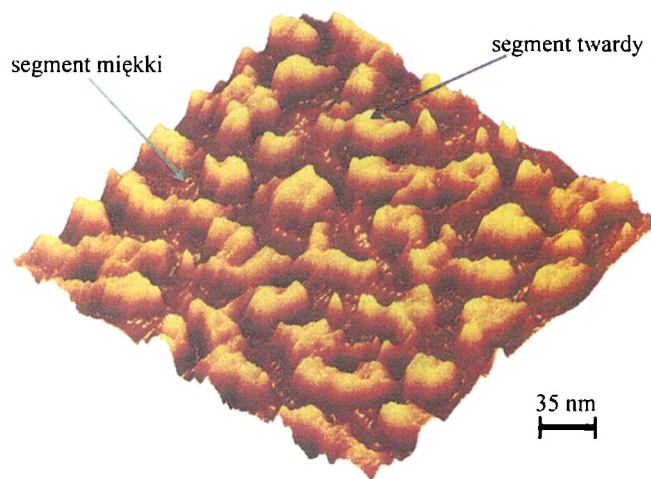
(metylodiizocyjanian)

4,4'-diizocyjanian difenylometanu

#### SEGMENT MIĘKKI



(glikol polioksytetrametylenowy)



Rys. 4. Obraz AFM handlowego termoplastycznego poliuretanu z widocznymi segmentami miękkimi (ciemnymi) i twardymi (jasnymi) (reprodukcja z [40] za zgodną wydawnictwa John Wiley and Sons)

Fig. 4. Phase images of commercial thermoplastic polyurethane showing bright hard-segment rich phases and dark soft-segment rich phases (reprinted from [40] by permission of John Wiley and Sons)

Na obrazach AFM (rys. 4) segmenty twarde były widoczne jako wzniesienia („górkę”), podczas gdy seg-

menty miękkie stanowiły wgłębienia („doliny”), co było spowodowane większym zagłębieniem się w nich ostrza. Równocześnie krzywe zależności siła—odległość miały inny przebieg: ekstremum odpowiadające adhezji było ostre i wąskie w odniesieniu do segmentów twardech, a szerokie i bardziej płaskie w przypadku segmentów miękkich. Każdy z rodzajów segmentów wykazywał także odmienne wartości modułu sprężystości Younga: segmenty miękkie —  $10^7$  N/m<sup>2</sup>, segmenty twarde —  $10^{10}$  N/m<sup>2</sup>.

### Krystaliczność i kinetyka krystalizacji

Aparat AFM wyposażony w urządzenie grzewcze z kontrolowaną temperaturą pozwala na śledzenie przemian zachodzących w polimerach podczas procesów ogrzewania lub chłodzenia [41, 42]. Umożliwia to badanie przemian fazowych oraz kinetyki topnienia i krystalizacji struktur uporządkowanych w polimerach semikrystalicznych, a także ciekłokrystalicznych. W pracach [43, 44] badano PEOX, który krystalizowany w temp. 52°C tworzył dobrze wykształcone sferolity. Obserwacja ciągła PEOX metodą AFM w warunkach wzrostu temperatury pozwoliła na uchwycenie początku topnienia sferolitów w temp. 64°C. Większe powiększenia zastosowane w AFM dają obrazy lameli w obrębie sferolitów PEOX [41].

Również krystality PP były obiektem intensywnych badań metodą AFM [41, 45—48]. Czyste włókna PP oraz PP zawierający dodatki modyfikujące wykazywały stopień krystaliczności równy 30—35%, co ustalono metodą rentgenograficzną (WAXS). Zdjęcia AFM pozwoliły na obserwowanie typowych sferolitów, hedrytów i orientację fibryl włókien (a także mikrofibryl i nanofibryl) zgodną z kierunkiem rozciągania. Poza tym rejestrowano (w postaci histogramów) zmiany wymiarów lameli i ich rozkładu podczas ogrzewania próbek w temp. 140—150°C. Wyniki chropowatości powierzchni próbek PP zależnej od stopnia krystaliczności i od podłoża można znaleźć w pracy Xu [48].

Badanie procesu krystalizacji polimerów semikrystalicznych metodą AFM pozwala na określenie wpływu różnych czynników na tworzenie struktur uporządkowanych. Ferreiro i współpr. [49] opisują zmiany jakie zachodzą w strukturze semikrystalicznego PA6 podczas rozciągania w wysokiej temperaturze (znacznie przekraczającej  $T_g$ ). W PA6 przed deformacją występowały sferolity średnicy ok. 3 μm, w których po powiększeniu można było zaobserwować wiązki zorientowanych lameli o wymiarach ~200 nm. W zależności od temperatury rozciągania PA6 ulegał deformacji heterogenicznej (>160°C) lub homogenicznej (<160°C). Gdy stopień deformacji jest odpowiednio duży, to oprócz zaniku radialnego uporządkowania lameli obserwuje się mikropęknięcia.

Interesujące wyniki dotyczące krystalizacji zachodzącej na granicy faz dwóch różnych polimerów semi-

krystalicznych przedstawili Lin i współpr. [50]. Mieszanki izotaktycznego polipropylenu z poli(tereftalanem etylenu) lub z poliimidem prasowano na gorąco pod ciśnieniem, a następnie krystalizowano w różnej temperaturze (126—153°C). Obserwowano powstawanie wyraźnej warstwy międzyfazowej, w której zachodziła transkrystalizacja obu składników.

Mieszanki zawierające co najmniej jeden polimer semikrystaliczny omówiliśmy w [1].

Metoda AFM jest również wykorzystywana w badaniach polimerów ciekłokrystalicznych [51—54], w których występują różne postacie uporządkowania: lamele, fibryle, wiązki fibryl, klastry i struktury usieciowane.

### INNE ZASTOSOWANIA METODY AFM

AFM jest wykorzystywana w badaniach polimerów naturalnych, takich jak celuloza [55, 56], skrobia [57, 58], kolagen [59—61] lub żelatyna [62, 93]. Możliwość obserwacji próbek występujących w żywych organizmach w ich naturalnym środowisku (w roztworach fizjologicznych) oraz bezinwazyjność metody pozwala na szerokie jej zastosowanie w biologii i medycynie [64—67].

Niedawno techniką AFM wykonano badania żywych komórek krwi (krwinek czerwonych i białych), które obserwowano bez rozrywania ścianek komórkowych. Umożliwiło to obserwację leżącego pod błoną cytoszkieletu. Uzyskano informacje o właściwościach mechanicznych i sprężystości komórek zmieniających się w wyniku utwardzania aldehydem glutarowym [68].

Inna praca dotycząca badań cytoszkieletu komórek dostarczyła dowodów na to, że komórki zdrowe różnią się znacznie modulem sprężystości Younga od komórek nowotworowych, co ma duże znaczenie w diagnozowaniu chorób raka. Jednocześnie zbadano wpływ chitozenu na chore tkanki i stwierdzono jego przeciwnowotworowe działanie, prawdopodobnie spowodowane rekonstrukcją cytoszkieletu komórek [69].

Pojawiają się też prace na temat kwasu dezoksyrybonukleinowego (DNA) [70—72]. Metoda AFM pozwala nie tylko na obrazowanie struktury DNA, ale umożliwia także badanie dynamicznych oddziaływań tych makrocząsteczek w środowisku.

Ciekawym obiektem badań za pomocą AFM są fullereny i nanorurki węglowe [73—75]. Chociaż ich zastosowania nie są jeszcze zbyt dobrze sprecyzowane, przypuszcza się, że już niedługo będą powszechnie wykorzystywane w elektronice.

Niewątpliwą nowością techniczną jest możliwość przemieszczania pojedynczych atomów i cząsteczek na powierzchni materiału [76, 77]. Jeżeli siły oddziaływania między ostrzem a podłożem przekroczą wartość sił wiążących atomy, to wystąpi ich „wyrwanie” z podłoża i adsorpcja na ostrzu pomiarowym; dzięki temu staje się możliwe przeniesienie ich w dowolny punkt powierzchni oraz tworzenie sztucznych nanostruktur. Innym sposobem przenoszenia cząsteczek w zaplanowane punkty

przestrzeni jest wykorzystanie tzw. „inteligentnych ostrzy” [78]. W tym celu ostrza pomiarowe pokrywa się cienką warstwą usieciowanego polimeru zdolnego do pęcznienia i selektywnej adsorpcji. Przeniesienie takiego ostrza z wybraną zaadsorbowaną substancją w określone miejsce i zmiana warunków otoczenia (np. pH) powoduje uwalnianie zaadsorbowanego związku, podobnie jak to się odbywa w hydrożelach w makroskali.

#### METODY POKREWNE

Inne, niewymienione jeszcze w tym tekście metody oparte na skaningowej mikroskopii próbkującej (SPM), których zastosowanie powinno rozpowszechnić się w miarę ich rozwoju to:

— skaningowa mikroskopia optyczna bliskiego pola (*Scanning Near-Field Optical Microscopy* — SNOM), gdzie sondą próbkującą jest światłowod [79, 80];

— elektrochemiczna skaningowa mikroskopia tunelowa (*Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy* — ESTM) do badań procesów elektrochemicznych *in-situ* [81, 82];

— skaningowa mikroskopia termiczna (*Scanning Thermal Microscopy* — SThM) [83, 84];

— mikroskopia sił elektrycznych (*Electric Force Microscopy* — EFM) do badań właściwości elektrostatycznych [85, 86];

— mikroskopia sił magnetycznych (*Magnetic Force Microscopy* — MFM) do badań właściwości magnetycznych substancji [87];

— skaningowa mikroskopia akustyczna (*Scanning Acoustic Microscopy* — SAM);

— STM połączona z dyfrakcją niskoenergetycznych elektronów (*Low-Energy Electron Diffraction* — LEED) [76].

Dokładniejsza klasyfikacja nowych metod SPM została opracowana i opublikowana przez IUPAC [76].

#### PODSUMOWANIE

Metoda AFM i inne pokrewne techniki dynamicznie rozwijające się w ostatnich latach dokonały rewolucji w dziedzinie badań powierzchni materiałów, dostarczają one bowiem wyników nieosiągalnych innymi metodami lub są w stosunku do nich komplementarne. Pozwalają one na poznanie i lepsze zrozumienie szeregu procesów fizycznych zachodzących w polimerach, a mianowicie adsorpcji, adhezji, krystalizacji i topnienia struktur uporządkowanych. Są także bardzo przydatne w badaniach właściwości mechanicznych, sprężystych, twardości i hydrofilowości polimerów. Dzięki nim można uzyskać cenne informacje o przebiegu polimeryzacji i kopolimeryzacji szczepionej, modyfikacji oraz degradacji polimerów; można też sprawdzić trwałość wyrobów z tworzyw sztucznych, obserwując pierwsze zmiany w ich strukturze (widoczne jedynie w nanoskali) spowodowane starzeniem.

Dużą zaletą techniki AFM jest śledzenie przemian fizykochemicznych w toku ich trwania w przestrzeni realnej, a nie tylko obserwowanie końcowego efektu jak to zwykle ma miejsce w innych technikach mikroskopowych; pozwala to na wyznaczenie kinetyki tych procesów.

Do ważnych osiągnięć należy możliwość modyfikowania powierzchni w skali nanometrów oraz manipulowania pojedynczymi atomami lub cząsteczkami przy użyciu ostrzy pomiarowych, co budzi duże nadzieje nanotechnologów.

Można przewidywać, że metoda AFM i jej liczne modyfikacje będą coraz powszechniej wykorzystywane do ustalania korelacji między strukturą a właściwościami polimerów oraz do kontroli jakości powstających nowych tworzyw sztucznych.

*Dziękujemy wszystkim Autorom, którzy przelali nam kopie swoich interesujących prac dotyczących metod AFM, dzięki czemu mogła powstać niniejsza publikacja.*

*Praca częściowo finansowana z grantu KBN nr 3 T09B 088 18.*

#### LITERATURA

- [1] Kaczmarek H., Czajka R., Nowicki M., Oldak D.: *Polimery* 2002, **47**, 775. [2] Morgan J. D., Johnson C. A., Kaler E. W.: *Langmuir* 1997, **13**, 6647. [3] Suárez M. F., Compton R. G.: *J. Electroanal. Chem.* 1999, **462**, 211. [4] Cai X. W., Gao J. S., Xie Z. X., Xie Y., Tian Z. Q., Mao B. W.: *Langmuir* 1998, **14**, 2508. [5] Hietala S., Paronen M. i in.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1999, **37**, 1741. [6] Ton-That C., Teare D. O. H., Campbell P. A., Bradley R. H.: *Surf. Sci.* 1999, **433—435**, 278. [7] Serefetinides A. A., Skordoulis C. D., Makkropoulou M. I., Kar A. K.: *Appl. Surf. Sci.* 1998, **135**, 276. [8] Goto M., Ichinose N., Kawanishi S., Fukumura H.: *Appl. Surf. Sci.* 1999, **138**, 471. [9] Netcheva S., Bertrand P.: *Nuclear Instr. Meth. Phys. Res. B* 1999, **151**, 129. [10] Nowicki M., Kaczmarek H., Czajka R., Susła S.: *J. Vac. Sci. Technol. A* 2000, **18**, 2477. [11] Kaczmarek H.: Materiały VII Międzynarodowego Sympozjum „Forum Chemiczne”, Warszawa, 14—16 maja 2001 r. [12] Kaczmarek H.: *Polymer* 1996, **37**, 547. [13] Seki T., Tanaka K., Ichimura K.: *Macromolecules* 1997, **30**, 6401. [14] Seki T., Sekizawa H. K., Tanaka K., Matsuzawa Y., Ichimura K.: *Supramol. Sci.* 1998, **5**, 373. [15] Raiteri R., Butt H.-J., Beyer D., Jonas S.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999, **1**, 4881. [16] Freure C., Chen G., Horton J. H.: *Surf. Sci.* 1999, **437**, 231. [17] Burnham N. A., Kulik A. J.: „Micro/Nanotribology” (red. Bhushan B.), CRC Press, Boca Raton 1999, rozdz. 5., str. 247. [18] Ortiz C., Hadziioannou G.: *Macromolecules* 1999, **32**, 780. [19] Li H., Liu B., Zhang X., Gao C., Shen J., Zou G.: *Langmuir* 1999, **15**, 2120. [20] Bemis J. E., Akhremitchev B. B., Walker G. C.: *Langmuir* 1999, **15**, 2799. [21] Tomasetti E., Legras R., Nysten B.: *Nanotechnology* 1998, **9**, 305. [22] Lemoine P., Mc Laughlin J.: *Thin Solid*



- Films* 1999, **339**, 258. [23] Basire C., Fréteigny C.: *Eur. Phys. J. AP* 1999, **6**, 323. [24] Basire C., Fréteigny C.: *Polym. Surf.* 1998, 201. [25] Li H., Zhang W., Zhang X., Shen J., Liu B., Gao C., Zou G.: *Macromol. Rapid Commun.* 1998, **19**, 609. [26] Glennon D., Smith J. R., Nevell R. T., Begg D., Mason S. E., Watson K. L., Tsibouklis J.: *J. Mater. Sci.* 1997, **32**, 6227. [27] Bouhacina T., Michael D., Aimé J. P., Gauthier S.: *J. Appl. Phys.* 1997, **82**, 3652. [28] Gelbert M., Roters A., Schimmel M., Rühle J., Johannsmann D.: *Surf. Interface Anal.* 1999, **27**, 572. [29] Nakajima K., Yamaguchi H., Lee J.-C., Kageshima M., Ikehara T., Nishi T.: *Jpn. J. Appl. Phys.* 1997, **36**, 3850. [30] Nysten B., Ghanem A., Costa J.-L., Legras R.: *Polym. Int.* 1999, **48**, 334.
- [31] Jogikalmath G., Stuart J. K., Pungor A., Hlady V.: *Colloids Surf. A: Phys. Eng. Aspects* 1999, **154**, 53. [32] Suzuki H., Mashiko S.: *Appl. Phys. A* 1998, **66**, S1271. [33] Suzuki H., Mashiko S.: *Thin Solid Films* 1998, **331**, 176. [34] Marti O., Stifter T., Waschipky H., Quintus M., Hild S.: *Colloids Surf. A: Phys. Eng. Aspects* 1999, **154**, 65. [35] Bouhacina T., Aimé J. P., Gauthier S., Michel D., Heroguez V.: *Phys. Rev. B* 1997, **5**, 7694. [36] Bouhacina T., Aimé J. P., Attias A. J.: *J. Chim. Phys.* 1998, **95**, 1204. [37] Gauthier S., Aimé J. P., Bouhacina T., Attias A. J., Desbat B.: *Langmuir* 1996, **12**, 5126. [38] Mowery M. D., Kopta S., Ogletree D. F., Salmeron M., Evans C. E.: *Langmuir* 1999, **15**, 5118. [39] Nowicki M., Richter A., Kaczmarek H., Susła B., Ries R., w opracowaniu. [40] Karbach A., Drechsler D.: *Surf. Interface Anal.* 1999, **27**, 401.
- [41] Magonov S., Godovsky Y.: *Am. Lab.* 1999, **31**, 52. [42] Magonov S., Godovsky Y.: „Technical Note of Digital Instruments”, Santa Barbara, AN26 6/1998. [43] Schultz J. M., Miles M. J.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1998, **36**, 2311. [44] Pearce R., Vancso G. J.: *Polymer* 1998, **39**, 1237. [45] Hautojärvi J., Leijala A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **74**, 1242. [46] Trifonova D., Varga J., Vancso G. J.: *Polym. Bull.* 1998, **41**, 341. [47] Stocker W., Scumacher M., Graff S., Thierry A., Wittman J.-C., Lotz B.: *Macromolecules* 1998, **31**, 807. [48] Xu K., Gusev A. I., Hercules D. M.: *Surf. Interface Anal.* 1999, **27**, 659. [49] Ferreira V., Pennec Y., Seguela R., Coulon G.: *Polymer* 2000, **41**, 1561. [50] Lin C. W., Du Y. C.: *Mater. Chem. Phys.* 1999, **58**, 268.
- [51] Gould S. A., Shulman J. B., Schiraldi D. A., Ocelli M. L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **74**, 2243. [52] Huang Y., Yang Y. Q., Petermann J.: *Polymer* 1998, **39**, 5301. [53] Brodowsky H. M., Kremer F., Gebhard E., Zentel R.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1999, **328**, 429. [54] Brodowsky H. M., Boehnke U.-C., Kremer F., Gebhard E., Zentel R.: *Langmuir* 1997, **13**, 5387, *ibid.* 1999, **15**, 274. [55] Baker A. A., Helbert W., Sugiyama J., Miles M. J.: *Appl. Phys. A* 1998, **66**, S559. [56] Baker A. A., Helbert W., Sugiyama J., Miles M. J.: *J. Structural Biology* 1997, **119**, 129. [57] Kuutti L., Peltonem J., Myllärinen P., Teleman O., Forssell P.: *Carbohydrate Polym.* 1998, **37**, 7. [58] Krok F., Czuba P., Kołodziej J., Piątkowski P., Struski P., Such B., Szymońska J., Szymoński M.: Materiały VIII Seminarium „Powierzchnia i struktury cienkowarstwowe. Badania prowadzone metodami skaningowej mikroskopii STM i AFM”, Zakopane, 7–9 grudnia 2000 r., str. 1–6. [59] Dufrêne Y. F., Marchal T. G., Rouxhet P. G.: *Langmuir* 1999, **15**, 2871. [60] Dufrêne Y. F., Marchal T. G., Rouxhet P. G.: *Appl. Surf. Sci.* 1999, **144–145**, 638.
- [61] Dupont-Gillain C. C., Nysten B., Rouxhet P. G.: *Polym. Int.* 1999, **48**, 271. [62] Haugstad G., Gladfelter W. L., Jones R. R.: *Langmuir* 1998, **14**, 3944. [63] Chen X., Davies M. C. i in.: *Ultramicroscopy* 1998, **75**, 171. [64] Shao Z., Mou J., Czajkowsky D. M., Yang J., Yuan J.-Y.: *Adv. Phys.* 1996, **45**, 1. [65] Dewez J.-L., Lhoset J.-B. i in.: *Biomaterials* 1998, **19**, 1441. [66] Leatherman G., Durantini E. N. i in.: *J. Phys. Chem.* 1999, **103**, 4006. [67] Dufrêne Y. F., Boonaert C. J. P., Gerin P. A., Asther M., Rouxhet P. G.: *J. Bacteriol.* 1999, **181**, 5350. [68] Nowakowski R., Luckham P.: Materiały VIII Seminarium „Powierzchnia i struktury cienkowarstwowe. Badania prowadzone metodami skaningowej mikroskopii STM i AFM”, Zakopane, 7–9 grudnia 2000 r., str. 0–18. [69] Lekka M., Laidler P., Ignacak J., Łabędź M., Lekki J., Stachura Z., Hryniewicz A. Z.: Materiały VIII Seminarium „Powierzchnia i struktury cienkowarstwowe. Badania prowadzone metodami skaningowej mikroskopii STM i AFM”, Zakopane, 7–9 grudnia 2000 r., str. 0–19. [70] Ono M. Y., Spain E. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 7330.
- [71] Mao C., Sun W., Seeman N. C.: *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 5437. [72] Fang Y., Spisz T. S., Wilthshire T., Costa N. P. D., Bankman I. N., Reeves R. H., Hoh J. H.: *Anal. Chem.* 1998, **70**, 2123. [73] Wong S. S., Wooley A. T., Joselevich E., Cheung C. L., Lieber C. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 1998, **120**, 8557. [74] Okita S., Ishikawa M., Miura K.: *Surf. Sci.* 1999, **442**, L959. [75] Edelmann F. T.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, **38**, 1381. [76] Friedbacher G., Fuchs H.: *Pure Appl. Chem.* 1999, **71**, 1337. [77] Bottomley L. A.: *Anal. Chem.* 1998, **70**, 425R. [78] Sano M., Okamura J., Shinkai S.: *Langmuir* 1999, **15**, 7890. [79] Pohl D. W., Denk W., Lanz M.: *Appl. Phys. Lett.* 1984, **44**, 651. [80] Durig U., Pohl D. W., Rohner F.: *J. Appl. Phys.* 1986, **59**, 3318.
- [81] Sonnenfeld R., Hansma P. K.: *Science* 1986, **232**, 211. [82] Ren F., Fan F., Bard A. J.: *J. Electrochem. Soc.* 1989, **136**, 166. [83] Gomes S., Trannoy N., Gossel P.: *Meas. Sci. Technol.* 1999, **10**, 805. [84] Majumdar A.: *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1999, **29**, 505. [85] Henning K., Hochwitz T.: *Mater. Sci. Eng. B* 1996, **42**, 88. [86] Nyffenegger R. M., Penner R., Schierle R.: *Appl. Phys. Lett.* 1997, **71**, 1878. [87] Rugar D., Mamin H. J., Guethner P., Lambert S. E., Stern J. E., McFadyan I., Yogi T.: *J. Appl. Phys.* 1990, **68**, 1169.