

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Mia Mesić

**Utjecaj vrste metalnog supstrata na svojstva višesloja
poli(alilamin-hidroklorida) i poli(akrilne kiseline)**

Zagreb, 2021.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za fizikalnu kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta pod mentorstvom prof. dr. sc. Davora Kovačevića i neposrednim voditeljstvom Tina Klačića mag. chem. te je predan na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2020./2021.

Popis i objašnjenja korištenih kratica

LbL	eng. <i>layer-by-layer</i> (sloj-po-sloj metoda)
AFM	mikroskopija atomskih sila
IEP	izoelektrična točka
MOPS	3-(N-morfolino)propansulfonska kiselina
PAA	poli(akrilna kiselina)
PAH	poli(alilamin-hidroklorid)
PSS	poli(natrijev 4-stirensulfonat)
P4VP	poli(<i>N</i> -metil-4-vinilpiridinijev bromid)
RMS	eng. <i>root mean square</i> (korijen srednjeg kvadrata)
Me ₄ NCl	tetrametilamonijev klorid
3D	trodimenzijsko

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. LITERATURNI PREGLED.....	2
2.1. Polielektroliti.....	2
2.2. Polielektrolitni višeslojevi.....	4
2.3. Supstrati za pripremu polielektrolitnih višeslojeva.....	8
2.4. Teorijska osnovica.....	9
2.4.1. Elipsometrija.....	9
2.4.2. Mikroskopija atomskih sila.....	11
3. Eksperimentalni dio.....	13
3.1. Materijali.....	13
3.2. Metode.....	15
3.2.1. Priprema polielektrolitnih višeslojeva.....	15
3.2.2. Elipsometrijska mjerenja.....	16
3.2.3. Mjerenja mikroskopom atomskih sila.....	17
4. REZULTATI.....	20
4.1. Debljina oksidnog sloja na supstratu.....	20
4.2. Morfologija i hrapavost površine supstrata.....	20
4.3. Elipsometrijsko istraživanje rasta filma.....	23
4.4. Debljina višesloja određena AFM-om.....	25
4.5. Morfologija i hrapavost površine višeslojeva.....	28
5. RASPRAVA.....	32
5.1. Karakteristike metalnih supstrata.....	32
5.2. Višeslojevi na različitim metalnim supstratima.....	33
6. ZAKLJUČAK.....	37
7. ZAHVALE.....	38
8. LITERATURNI IZVORI.....	40
9. SAŽETAK.....	43
10. SUMMARY.....	44
11. ŽIVOTOPIS.....	45

1. UVOD

Polielektroliti su makromolekule koje se sastoje od ponavljajućih podjedinica koje se u otopinama ioniziraju. S obzirom na naboj ponavljajućih podjedinica, polielektroliti se dijele na polikatione, polianione i poliamfolite, a s obzirom na stupanj disocijacije na jake i slabe. U makromolekule spadaju brojne klase spojeva poput proteina, DNA, polimera i dr. Za polielektrolitnu kemiju svakako su najzanimljiviji polimeri pa će o njima i najviše biti rečeno u nastavku.

Godine 1991. G. Decher je prvi uspio pripremiti novi tip nanokompozita - polielektrolitne višeslojeve tako što je naizmjenice adsorbirao sloj polikationa i polianiona na ravnoj površini silicija i kvarca.¹ Danas se takvi tanki filmovi koji imaju određena svojstva istražuju pomoću raznih tehnika poput elipsometrije, mikroskopije atomskih sila, tenziometrije, kvarcne mikrovage itd. Polielektrolitni višeslojevi su i posebno zanimljivi zbog široke primjene u medicini i biotehnologiji pogotovo kao antibakterijska zaštita,² sustavi za dostavu lijekova,³ antirefleksijski slojevi,⁴ baterije,⁵ solarne ćelije⁶ itd.

Kako bi se polielektrolitni višeslojevi mogli primjeniti treba dizajnirati nanosustav željenih svojstava koja su određena strukturom nanomaterijala. Stoga se svojstva takvih materijala ugađaju promjenom eksperimentalnih uvjeta u kojima su pripremljeni višeslojevi poput pH-vrijednosti otopine, ionske jakosti otopine, vrste i koncentracije pozadinske soli, temperature itd. Nedavno su Barrantes i suradnici⁷ ustanovili da svojstva polielektrolitnog višesloja poli-L-lizina i heparina koji je pripremljen na površini zlata i silicija nisu ista. Ovi rezultati su nas motivirali da detaljno istražimo kako vrsta supstrata utječe na svojstva polielektrolitnih višeslojeva.

Stoga je glavni cilj ovog istraživanja bioistražiti utjecaj vrste metalnih supstrata i to silicija, titanija i aluminijske na debljinu filma te morfologiju i hrapavost površine višesloja koji je pripremljen od slabih polielektrolita, poli(alilamin-hidroklorida) i poli(akrilne kiseline).

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Polielektroliti

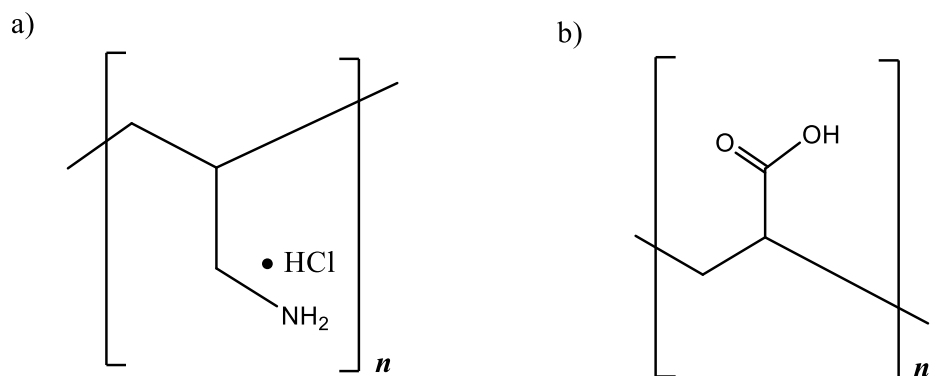
Prema IUPAC-u,⁸ makromolekule su molekule koje se sastoje od određenog broja podjedinica koje se ponavljaju, a međusobno su povezane kovalentnom vezom. U makromolekule se ubrajaju polimeri, proteini, polisaharidi itd. S obzirom na podrijetlo dijele se na: a) biološke koji se nalaze u prirodi (neki se čak mogu i sintetizirati) npr. DNA, proteini i nukleinske kiseline te na b) sintetske koje se mogu dobiti samo sintetskim putem odnosno u laboratoriju npr. polimeri.

Polielektroliti su makromolekule koje imaju ionsku ili ionizabilnu funkcionalnu skupinu. Kao i svi polimeri, sadrže jednu ili više monomernih jedinica koje se ponavljaju, a međusobno su povezane kovalentnom vezom. Ukoliko se polielektroliti sastoje od istoimenih monomera nazivaju se homopolielektrolitima, dok se oni koji se sastoje od dvije ili više vrste monomera nazivaju heteropolielektrolitima.⁹

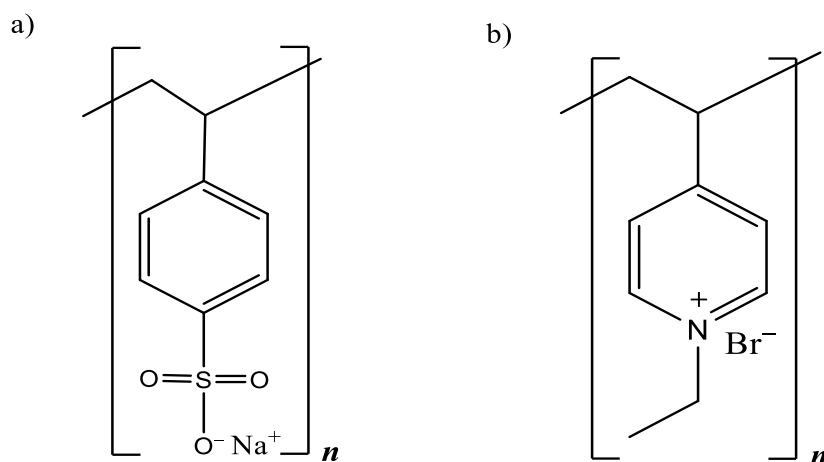
Otapanjem u polarnim otapalima na određenim skupinama stvara se naboj. S obzirom na naboj funkcionalnih skupina dijelimo ih na polikatione, polianione i poliamfolite. Polielektroliti se mogu ponašati kao polikiseline, polibaze i polisoli, a to ovisi o vrsti funkcionalne skupine u strukturi. Ovisno o stupnju ionizacije polielektroliti se dijele, kao i elektroliti, na slabe (slika 1.) i jake (slika 2.). Slabi polielektroliti djelomično disociraju u otopini dok jaki u potpunosti disociraju. pH-vrijednost otopine utječe na gustoću naboja na polimernom lancu pa tako mogu biti visoke ili niske gustoće naboja.

Fizikalno-kemijska svojstva polielektrolita ovise o odbojnim interakcijama između istoimeno nabijenih monomera pa su zato uvijek prisutni protuioni koji su vezani za nabijene funkcionalne skupine—ta se pojava naziva kondenzacija. Pored fenomena ionske kondenzacije, polielektrolite visoke gustoće naboja karakterizira i izrazita sklonost reakcijama sa suprotno nabijenim makromolekulama, odnosno adsorpcija na električki nabijene površine, poput površina oksida metala i polumetala.⁹

Na konformaciju polielektrolita utjecat će: vrsta otapala, temperatura, ionska jakost i koncentracija polielektrolita. Najveći utjecaj svakako ima ionska jakost koja s porastom udjela protuiona dovodi do smanjenja odbojnih interakcija između funkcionalnih monomernih jedinica te time i do promjene konformacije iz izdužene u konformaciju klupka.



Slika 1. Strukture slabih polielektrolita a) poli(alilamin-hidroklorid) (PAH) b) poli(akrilna) kiselina (PAA).



Slika 2. Strukture jakih polielektrolita a) poli(natrijev 4-stirensulfonat) (PSS) i b) poli(*N*-metil-4-vinilpiridinijev bromid) (P4VP)

2.2. Polielektrolitni višeslojevi

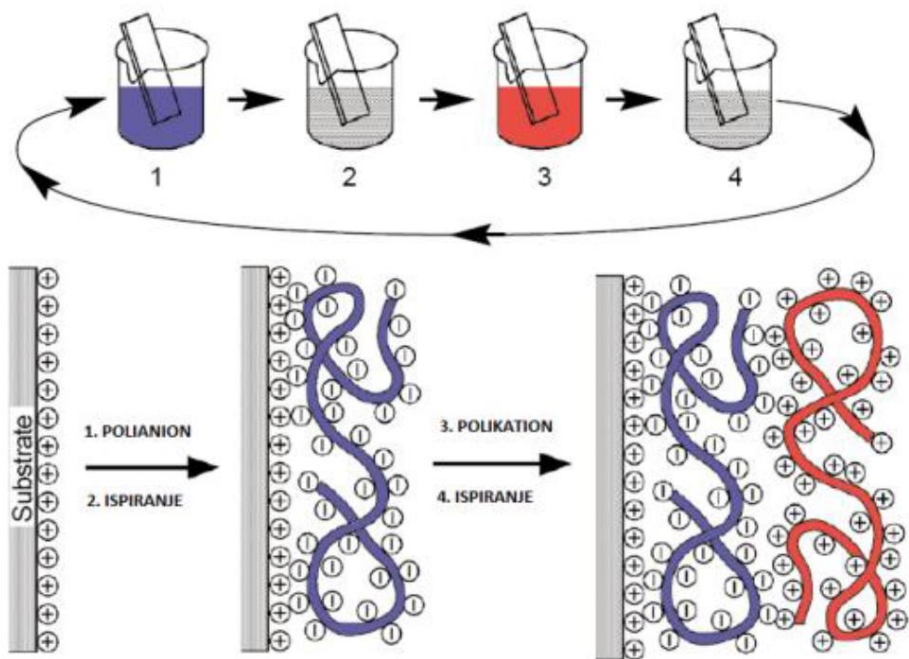
Prve polielektrolitne višeslojeve pripremio je Decher krajem 20. stoljeća na površini silicijevog dioksida.¹ Osim na metalima i oksidima metala, višeslojevi mogu nastajati i na koloidnim česticama. Nastaju tako da se naizmjenično slažu suprotno nabijene vrste polielektrolita. Smatra se kako je nužan preduvjet za nastajanje polielektrolitnih višeslojeva inverzija naboja na površini, odnosno kako izlaganjem površine otopini suprotno nabijenog polielektrolita dolazi do tzv. pre nabijanja (eng. *overcharging*).⁹ Kako bi slojevi ostali neutralni, potrebno je u otopinu dodati protuione koji će ekstrinzično kompenzirati suvišak naboja monomera. Ako se povežu polioni suprotnog naboja to se naziva intrinzična kompenzacija naboja. Konačni sastav višeslojeva ovisit će o odnosu intrinzične i ekstrinzične kompenzacije naboja.⁹

Polielektrolitni višeslojevi najčešće se pripremaju Decherovom sloj-po-sloj (eng. *layer by layer*, LbL) metodom (slika 3.). Supstrat se uroni u otopinu polielektrolita nakon čega slijedi ispiranje vodom i često sušenje inertnim plinom. Postupak se ponavlja do željenog broja slojeva. Površina supstrata je električki nabijena pa je moguće adsorbirati polielektrolit suprotnog naboja na površinu pri čemu dolazi do promjene naboja i karakteristike površine i moguće je vezanje novog polielektrolita suprotnog naboja. Višesloj može biti pripremljen na pločici ili nanočestici. Za pripravu višesloja najviše su zaslužne elektrostatske interakcije, ali na morfologiju, debljinu, stabilnost itd. utječe i udio neelektrostatskih sila poput vodikovih veza, van der Waalsovih te hidrofobnih interakcija. Ova metoda je vrlo jednostavna, neovisna o vrsti supstrata te omogućuje laku kontrolu debljine višeslojeva.¹⁰

Na svojstva višeslojeva, uz same polielektrolite, najviše utječu pH-vrijednost, ionska jakost, vrsta pozadinska soli, temperatura, gustoća naboja i vrsta otapala. Puno znanstvenika je proučavalo utjecaj pH vrijednost na rast, stabilnost i elektrostatska svojstva višesloja nastalog sloj-po-sloj metodom. Bieker i Schonhoff¹¹ te Shiratori i Rubner^{12,13} su proučavali kako pH utječe na polielektrolitni višesloj napravljen od slabih polielektrolita PAH i PAA. Uočeno je da se promjenom pH-vrijednosti mijenja mehanika rasta, debljina, morfologija površine te močivost površine.¹⁴ Debljina višesloja je najveća kad su oba polielektrolita slabo nabijena. Mikroskopijom atomskih sila pokazano je da hrapavost površine raste s porastom pH vrijednosti.² pH utječe na gustoću naboja, odnosno na ionizaciju pojedinog elektrolita u otopini. Ionska jakost i pozadinska sol važne su za stabilnost, permeabilnost, strukturu, funkciju, rast i elektrostatske interakcije višeslojeva.¹³ Velike koncentracije soli skupljaju i stvaraju mekše višeslojeve dok debljina i hrapavost rastu s porastom koncentracije soli.¹⁴

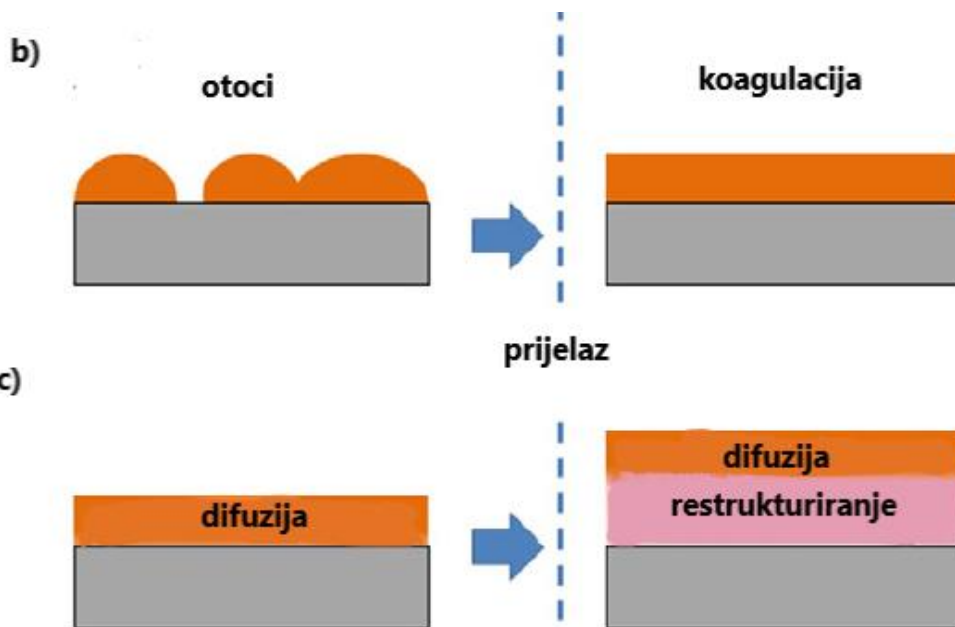
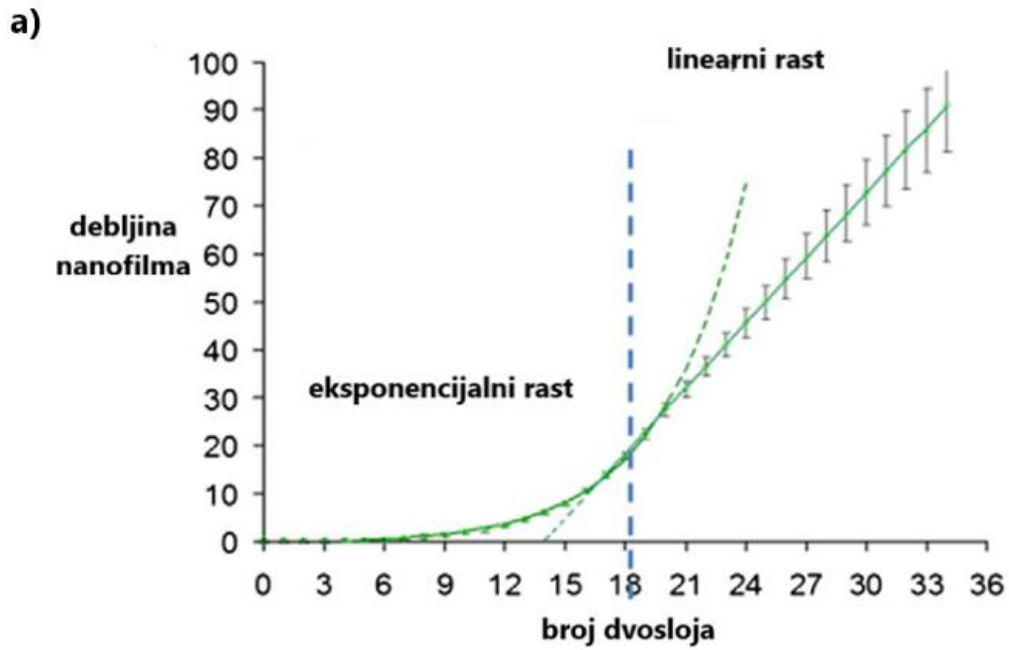
Rast višeslojeva može biti eksponencijalan ili linearan (slika 4.a).¹⁵ Kod linearnog rasta debljina višesloja se nakon svakog adsorbiranog sloja polielektrolita poveća za isti iznos, dok se kod eksponencijalnog rasta razlika između dva susjedna sloja povećava s brojem adsorbiranih slojeva. S obzirom da mehanizam rasta slojeva nije razriješen, postavljena su dva modela koja opisuju rast višesloja: model „otoka“ (slika 4.b) i difuzijski model (slika 4.c). Model „otoka“ predviđa nastajanje otoka na početku formacije višesloja, a rast je eksponencijalan zbog visine i polumjera otoka te zbog porasta njegove površine. Nakon nekog vremena otoci koaguliraju i nastane ravna površina koja raste linearno zbog konstantne površine. Ovaj model dobro objašnjava rast višeslojeva za mali broj dvosloja. Difuzijski model predviđa linearni rast ako polimeri nisu u mogućnosti u potpunosti difundirati u višesloj, a eksponencijalni rast ako makar jedan može.¹⁵

Polielektroliti imaju široku potencijalnu primjenu pa s obzirom na specifična svojstva takvih materijala primjena može biti raznolika; od različitih membrana za biološki aktivne površine, enzimski aktivnih filmova, analitičkih separatora, senzora i biosenzora, do zaštite od korozije, proizvodnje bojila itd.¹⁶ Jedna od važnih mogućih primjena bili bi sustavi za dostavu lijekova (eng. *drug delivery*). Takvi sustavi moraju biti biokompatibilni i biorazgradivi u organizmu, dostavljati lijek na ciljano mjesto i u određenoj količini ga ispustiti.¹⁰ Slojevi se pripremaju na nanočestici koja se lako može ukloniti i takvi sustavi nazivaju se šupljim sferama.



Slika 3. Decherova sloj po sloj (eng. *layer by layer*) metoda priprave višesloja.

Slika je preuzeta i doradena iz reference 9.



Slika 4. a) Prikaz eksponencijalnog i linearnog rasta ovisno o broju dvosloja b) model „otoka“ i c) difuzijski model rasta višeslojeva. Slika je preuzeta i doradena iz reference 15.

2.3. Supstrati za pripremu polielektrolitnih višeslojeva

Kako je već prije naglašeno, sloj-po-sloj metoda najpopularnija je metoda za pripremu polielektrolitnih slojeva na nekoj površini. Na njihovu strukturu, svojstva i sam rast višesloja najviše utječu pH-vrijednost i ionska jakost otopine.² Pri određenoj pH-vrijednosti površina supstrata može biti pozitivno, negativno ili neutralno nabijena ovisno o izoelektričnoj točki materijala.¹⁷ Ako se na površinu supstrata adsorbira polielektrolit suprotnog naboja od naboja površine, nastane prvi sloj na koji se onda može adsorbirati drugi polielektrolit suprotnog naboja. Najčešće korišteni supstrati za adsorpciju polielektrolita su: staklo, kvarc, silicij i zlato.¹⁷ Barrantes i suradnici⁷ su istraživali kako svojstva površine supstrata utječu na sam višesloj. Uočeno je da na višeslojeve utječe vrsta supstrata, indeks loma supstrata, hrapavost i naboj na površini tako što su proučavali poli-L-lizin/heparin višesloj pripremljen na Si i Au supstratu.¹³ Istraživanje je provedeno pri pH vrijednosti 7 pa je stoga površina Si jako negativna nabijena dok je površina Au blago negativno nabijena. Zbog različitog naboja, odnosno udjela elektrostatskih sila, polielektroliti su zauzimali različite konformacije na površinama. Na površini silicija su se lijepo, ravno i pravilno slagali dok su na površini zlata zauzimali nepravilne konformacije.⁷

Koliko će se polielektrolita adsorbirati i na koji način, najviše ovisi o samom supstratu. Prilikom adsorpcije, polielektroliti zauzimaju razne konformacije i to: ravnu/ispruženu (eng. *train*), konformaciju s repovima (eng. *tail*) ili petljama (eng. *loop*) pri čemu ispružena konformacija daje najtanje slojeve. Na konformacije polielektrolita utječu vrste interakcija između molekula polimera i površine supstrata, a najčešće su: hidrofobne, vodikove veze, dipol-dipol, van der Waalsove te elektrostatske. Iako je dosta znanstvenika proučavalo kako naboj supstrata utječe na rast višesloja, samo su Buron i suradnici pokazali utjecaj na fizikalna svojstva.¹⁸ Pokazali su da je površinska gustoća naboja glavni parametar koji utječe na brzinu rasta i debljinu višeslojeva.^{18,19} Postavljen je model „slika s tri zone“ (eng. *three-zone-picture*) koji najbolje opisuje kako supstrati utječu na fizikalno-kemijska svojstva višeslojeva. U tom modelu, početna faza (prva zona) rasta višesloja je pod utjecajem naboja podloge (najviše šest dvosloja), dok ostale dvije nisu. Iako se smatra da je za nastajanje višeslojeva nužna inverzija naboja, Bertrand i suradnici su pokazali da su kod aluminijske, zbog njegovog spontanog oksidnog sloja, pri pH = 7 ipak zaslužne vodikove veze.¹⁷

U par istraživanja pokazano je i da geometrija supstrata utječe na višeslojeve. Zbog praktičnosti, danas se najviše koriste ravne podloge za pripremu višeslojeva. Ostale geometrije poput fibra

ne pokazuju neke veće probleme.²⁰⁻²² Često su korišteni i porozni materijali, no kod njih je uočeno da je potreban veći broj ciklusa uranjanja u otopine kako bi se pore uspješno prekrile.¹⁸ Često se koriste i sferne koloidne čestice koje mogu imati široku primjenu u medicini kao npr. nosači lijekova. Kao supstrati korišteni su i eritrociti, no priprava višeslojeva na njima je dosta mukotrpan posao.^{19,22-24}

2.4. Teorijska osnovica

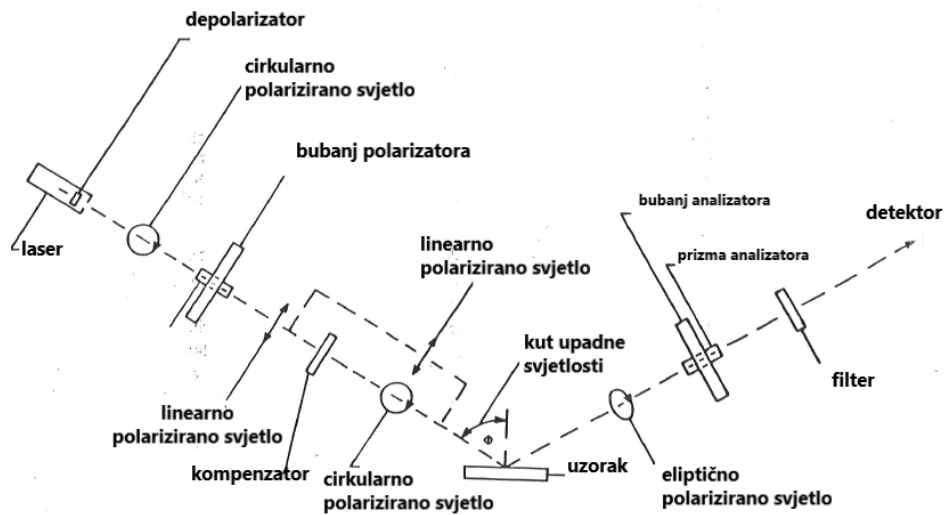
2.4.1. Elipsometrija

Elipsometrija je brza, jednostavna i reproducibilna metoda za određivanje debljine tankih filmova i optičkih svojstava materijala. To je vrlo osjetljiva, precizna (do 0,1 Å), nedestruktivna i beskontaktna optička metoda. Jedina mana ove metode je što je većina ljudi koriste kao „crnu kutiju“ odnosno bez razumijevanja što se zapravo događa i kako se dolazi do potrebnih rezultata.²⁵

Za provedbu elipsometrijskog mjerenja potreban je elipsometar koji se sastoji od izvora zračenja, polarizatora, nosača uzorka, analizatora i detektora (slika 5.). Kad je potrebna veća osjetljivost mjerenja koriste se dodatne optičke komponente poput modulatora i kompenzatora.²⁶ Izvor zračenja je laser, a on daje nepolarizirano svjetlo koje prolazi kroz polarizator. On dopušta samo određenoj orijentaciji električnog polja zračenja da prođe dalje. Nastalo linearno polarizirano svjetlo upada pod određenim kutom i reflektira se od površine uzorka te uslijed interakcije nastaje eliptično polarizirano svjetlo. Eliptično polarizirano svjetlo dalje prolazi kroz rotirajući analizator i filter pa dođe do detektora. Tamo se svjetlo pretvara u električni signal kako bi se mogla odrediti promjena intenziteta reflektiranog zračenja u vremenu. Promjena polarizacije reflektirane svjetlosti izražava se pomoću omjera amplituda dviju komponenti ravnine upadne zrake: s- (okomite) i p- (paralelne) koje su međusobno okomite (slika 6.). To je opisano sljedećom jednačinom:

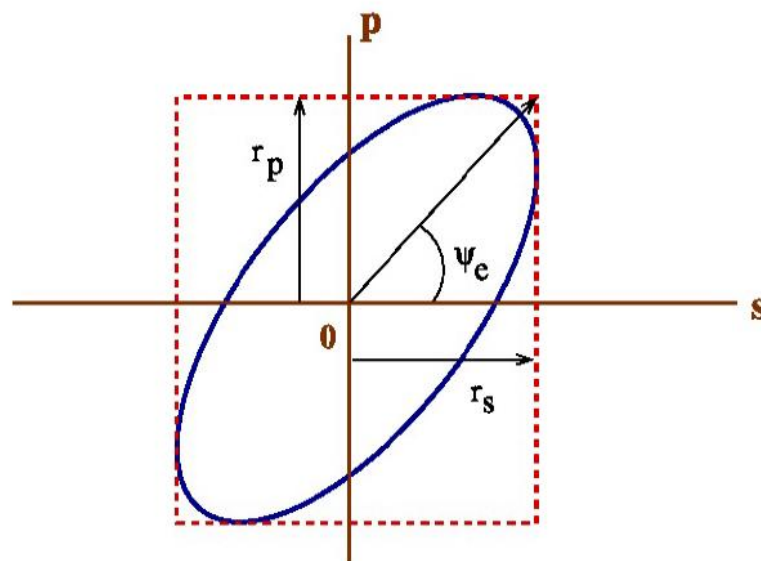
$$\rho = \frac{r_s}{r_p} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (1)$$

gdje je ρ kompleksni omjer refleksije, r_s i r_p polarizacijski koeficijenti refleksije, Ψ omjer amplituda nakon refleksije i Δ fazni pomak.



Slika 5. Shema elipsometra proizvođača Gaertner (model: L116B-USB).²⁸

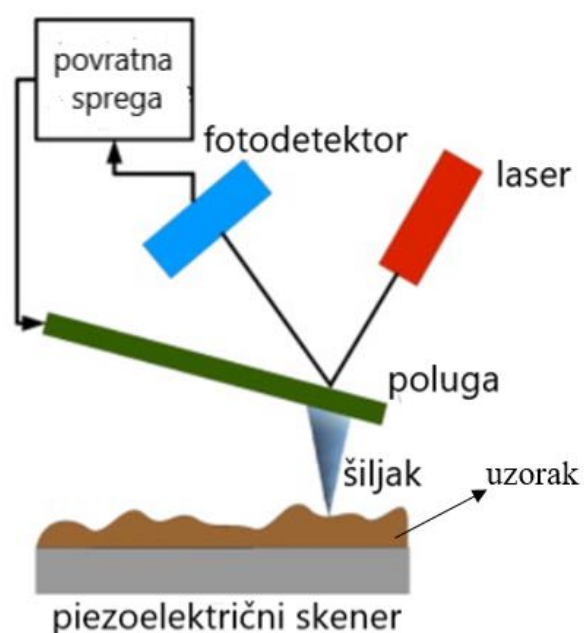
Na temelju te jednadžbe, dobivaju se parametri Ψ i Δ koji karakteriziraju eliptično polarizirano zračenje. Potom se iz tih parametra konstruira model koji najbolje opisuje mjerenja, a pomoću modela dolazi se do podataka o debljini tankog filma na površini i indeksu loma materijala.²⁷



Slika 6. Shema eliptično polariziranog vala svjetlosti koji je rastavljen na komponente ravnine. Slika je preuzeta i doradena iz reference 25.

2.4.2. Mikroskopija atomskih sila

1986. godine izumljen je mikroskop atomskih sila (*atomic force microscope*, AFM).²⁹ Ovakav tip mikroskopa omogućuje snimanje površine u tri dimenzije s atomskom rezolucijom od 1 Å. Topografija površine se određuje pomoću šiljka čija duljina iznosi nekoliko mikrometara, a nalazi se na poluzi (slika 7.). Šiljak probe dolazi u interakciju s uzorkom pri čemu se javljaju međudjelovanja između atoma u šiljku i atoma u uzorku, točnije van der Waalsova sila reda veličine od par pN do par nN. Piezoelektrični skener pomiče uzorak ili šiljak pri čemu nastaje slika površine.



Slika 7. Princip rada mikroskopa atomskih sila (AFM-a). Slika je preuzeta i doradena iz reference 30.

Postoje tri načina rada AFM-a: kontaktni, nekontaktni i tapkajući (slika 8.).³¹ U kontaktnom načinu šiljak probe je u konstantnom dodiru s površinom. Micanje šiljka po uzorku odgovara topografiji uzorka. Jedna od glavnih mana ove metode je kontaminiranje šiljla zbog stalnog doticaja šiljka i uzorka. Ako se primjeni prevelika sila, može doći do pucanja probe ili oštećenja uzorka. Vrijednost sile može se kontrolirati pomoću računala. U nekontaktnom

načinu rada šiljak prolazi po uzorku bez da ga dodiruje te oscilira gore-dolje. Frekvencija i amplituda oscilacija se mijenjaju duž površine zbog slabih interakcija. Slabe privlačne van der Waalsove sile i velika konstanta sile (za smanjenje privlačenja prema uzorku) uzrokuju slab signal i skeniranje.²⁹ Ova metoda ima najslabiju rezoluciju. Tapkajući način rada koristi se za analizu mekih uzoraka. Slična je kao kontaktna metoda, ali primjenjuje se slabija sila i ima slabiju rezoluciju. U svakom oscilirajućem ciklusu dođe do kratkog kontakta šiljka i uzorka.

AFM može odrediti morfologiju površine te mehanička i električna svojstva. Jedno od važnijih svojstva je hrapavost površine koja se opisuje pomoću RMS (*root mean square roughness*, R_q) hrapavosti te prosječne vrijednosti hrapavosti (*roughness average*, R_a). Ti podaci se dobiju prilikom obrade podataka AFM snimki na računalu.



Slika 8. Načini rada AFM-a. Slika je preuzeta i dorađena iz reference 31.

3. Eksperimentalni dio

3.1. Materijali

Za izvedbu ovog istraživanja korištene su sljedeće kemikalije:

- vodena otopina H_2O_2 , $w = 30 \%$ (*Kemika*, Hrvatska)
- vodena otopina H_2SO_4 , $w = 96 \%$ (*Lach-Ner*, Češka)
- vodena otopina NaOH $c = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ (*Merck*, Njemačka)
- PAA, poli(akrilna kiselina), $M_w \approx 1\,033\,000 \text{ g mol}^{-1}$, $M_n \approx 239\,300 \text{ g mol}^{-1}$, $f = 0,969$ (*Sigma Aldrich*, Sjedinjene Američke Države)
- PAH poli(alilamin hidroklorid) $M_w \approx 17\,500 \text{ g mol}^{-1}$, $f = 0,882$ (*Sigma Aldrich*, Sjedinjene Američke Države)
- tetrametilamonijev klorid, Me_4NCl $w \geq 97 \%$ (*Sigma Aldrich*, Sjedinjene Američke Države)
- (3-(N-morfolino)propansulfonska kiselina) MOPS pufer (*Sigma Aldrich*, Sjedinjene Američke Države)
- apsolutni etanol (*Sigma Aldrich*, Njemačka)
- jednostrano polirani diskovi od monokristalnog silicija: p-tip, orijentacija: 100, dopiranje: B, promjer: 150 mm, debljina: $675 \pm 25 \mu\text{m}$ (*Siltronic AG*, Njemačka)
- pločice od polikristalnog titanija, dimenzije: $10 \times 10 \times 0,5 \text{ mm}^3$ (*MIT Corporation*, Sjedinjene Američke Države)
- pločice od monokristalnog aluminija: orijentacija: 111, dimenzije: $10 \times 10 \times 0,5 \text{ mm}^3$ (*MIT Corporation*, Sjedinjene Američke Države)
- puferi
- komprimirani argon 5.0 (*Messer*, Hrvatska)

Za izvedbu ovog praktikuma korištena je elektroda:

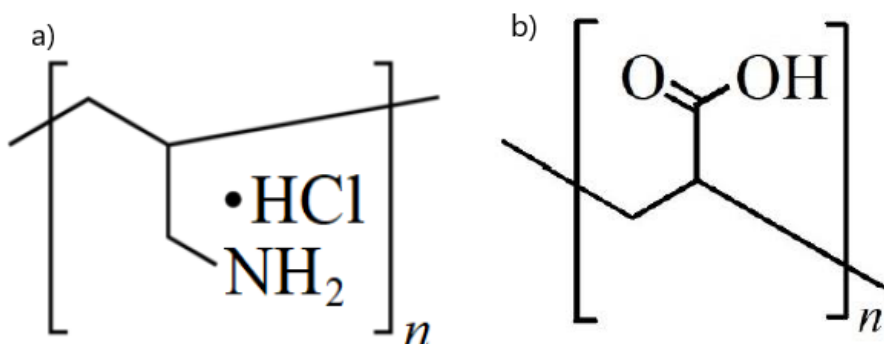
- kombinirana elektroda, 3 mol dm^{-3} KCl (tip 6.0234.100, *Methrom*, Švicarska)

Za izvedbu praktikuma korišteni su sljedeći instrumenti i pribor:

- pH metar, 913 pH Meter (*Methrom*, Švicarska)
- magnetska mješalica, HI 190M (*Hanna instruments*, Rumunjska)
- ultrazvučna kada (*Bandelin*, Njemačka)
- mikroskop atomskih sila, MultiMode 8 (*Bruker*, Sjedinjene Američke Države)
- elipsometar, L116B-USB (*Gaertner*, Sjedinjene Američke Države)
- analitički pribor (pipeta, odmjerne tikvice itd.)

Stupanj funkcionalizacije (f) koji je naveden kod polielektrolita odgovara udjelu funkcionalnih monomernih jedinica.

U ovom istraživanju korišteni su poli(alilamin hidroklorid) i poli(akrilna kiselina), a primjeri su slabog polikationa, odnosno polianiona (slika 9.).



Slika 9. Struktura a) poli(alilamin-hidroklorida) i b) poli(akrilne kiseline).

3.2. Metode

3.2.1. Priprava polielektrolitnih višeslojeva

Diskovi od silicija narezani su s dijamantnom iglom na željene dimenzije (5 cm × 1 cm za elipsometriju i 1 cm × 1 cm za AFM). Narezane pločice od silicija zatim su očišćene od raznih nečistoća pomoću *piranha* otopine koja je pripravljena miješanjem koncentrirane otopine sumporne kiseline i 30 % otopine vodikovog peroksida u omjeru 3:1 na način da su pločice istovremeno tretirane s ovom otopinom. S obzirom da je *piranha* otopina vrlo opasna, potrebno ju je koristiti oprezno i na vlastitu odgovornost. Pločice od titanija i aluminija očišćene su u apsolutnom etanolu u ultrazvučnoj kadi na 10 minuta i potom su isprane s deioniziranom vodom.

Prije vaganja bilo je potrebno osušiti kemikalije zbog higroskopnosti³²⁻³⁴ u sušioniku otprilike dva sata. Polielektroliti su osušeni u sušioniku pri 60 °C, a Me₄NCl na 100 °C. Otopine polielektrolita pripremljene su otapanjem 18,5 mg PAA i 26,5 mg PAH u 25 mL deionizirane vode tako da njihova koncentracija bude 0,01 mol dm⁻³. Uz polielektrolite u istom volumenu vode, otopljeno je 52,3 mg pufera MOPS ($c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$) te 274 mg soli Me₄NCl ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$). pH-vrijednost tako pripremljenih otopina namještena je na $7,0 \pm 0,1$ dodatkom otopine NaOH ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$). pH-vrijednost otopina polielektrolita iznosila je 7,0 jer su pri toj vrijednosti najveći udjeli nabijenih monomernih jedinica oba polielektrolita³⁵ pa je i zato korišten MOPS kao pufer jer je njegov puferski kapacitet najveći pri pH = 7. Baždarenje pH metra vršeno je pomoću kombinirane elektrode i pufera poznatih pH vrijednosti. Sve su otopine priređene u deioniziranoj vodi ($\kappa \leq 0,055 \mu\text{S cm}^{-1}$) koja je proizvedena pomoću Millipore Milli-Q Advantage A10 sustava. Pripremljene otopine čuvane su u hladnjaku u čašicama prekrivene parafilmom.

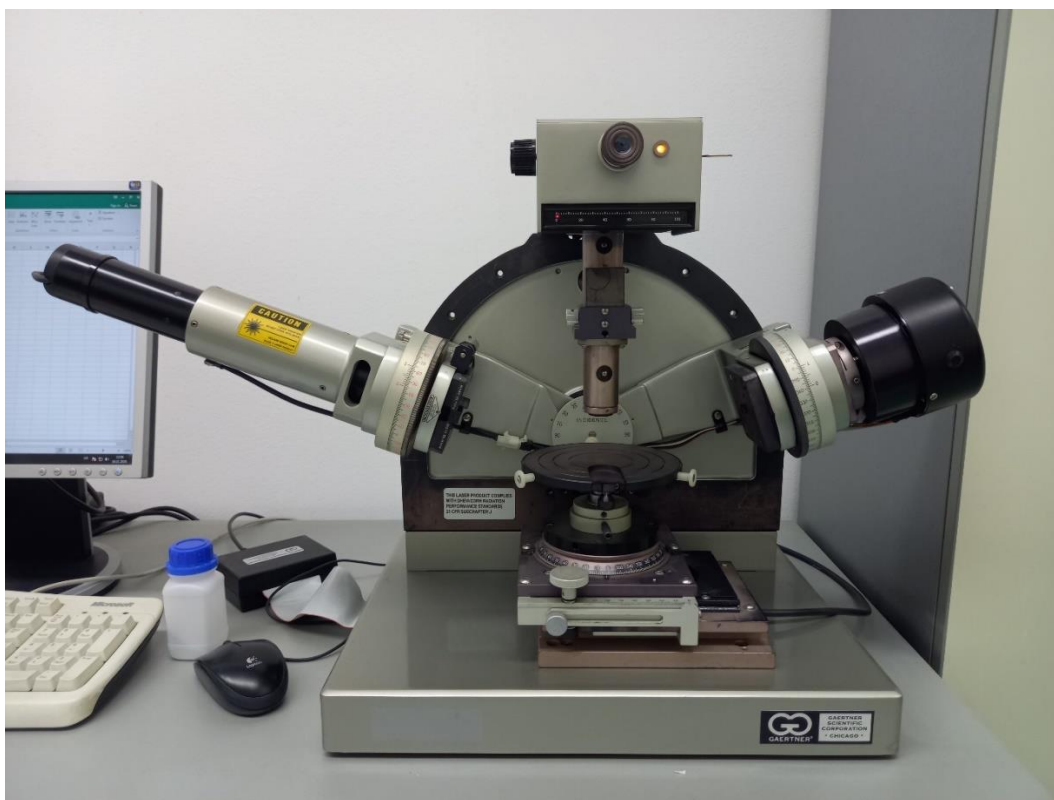
Površine svih korištenih supstrata su pri pH = 7,0 negativno nabijene³⁶⁻³⁸ pa su prethodno očišćene pločice prvo uronjene, na pet minuta, u otopinu polikationa PAH-a. Potom su isprane tri puta po minutu u deioniziranoj vodi kako bi se višak slabo vezanih polielektrolita uklonio s površine. Na kraju adsorpcijskog ciklusa pločice su posušene komprimiranim argonom. Pločice su zatim uronjene u PAA otopinu i ponovio se postupak kao i za PAH. Na opisani način se uzastopnim uranjanjem pločica u PAH i PAA otopinu pripravili višeslojevi od ukupno četiri i deset slojeva na površinama supstrata. Radi jednostavnosti, u nastavku teksta će se višeslojevi s četiri sloja pisati kao X-(PAH/PAA)₂, dok će notacija višeslojeva s deset

slojeva biti X-(PAH/PAA)₅ pri čemu je X = Si, Ti ili Al ovisno o vrsti korištenog metalnog supstrata.

3.2.2. Elipsometrijska mjerenja

Elipsometrijska mjerenja izvedena su na elipsometru tvrtke Gaertner (model: L116B-USB) čiji je izvor zračenja He-Ne laser monokromatskog zračenja pri 632,8 nm (slika 10.). Kut refleksije laserske zrake u odnosu na normalu uzorka bio je podešen na 70°. Podaci o debljini filmova generirani su na temelju postavljenog modela u programu GEMP (Gaertner Elipsometry Measurement Program, serija: 8.071). Modelom je pretpostavljen sustav s tri faze koje čine supstrat, film i okolna atmosfera (zrak) čiji je indeks loma³⁹ $N = 1,000$. Debljina oksidnog sloja na uzorku silicija određena je mjerenjem na deset različitih mjesta te je uzeta srednja vrijednost. Prije mjerenja u model su unesene realne i imaginarnе komponente indeksa loma silicija⁴⁰ $N = 3,873$ i $K = 0,016$ i amorfnoг silicijevog oksida⁴¹ $N = 1,457$. Debljina oksidnog sloja na titaniju određena je na isti način, a prije mjerenja u model su unesene realne i imaginarnе komponente indeksa loma titanija⁴² $N = 2,130$ $K = 3,765$ i titanijeva oksida⁴³ $N = 2,130$. Debljina oksidnog sloja na aluminiju određena je istim postupkom, a prije mjerenja u model su unesene realne i imaginarnе komponente indeksa loma aluminija⁴⁴ $N = 1,448$ i $K = 7,537$ te aluminijeva oksida⁴⁵ $N = 1,677$.

Debljina polielektrolitnih filmova određena je elipsometrom uz aproksimaciju da je supstrat materijal jedinstvenog indeksa loma kojeg čine metal s pripadajućim oksidnim slojem. Stoga su prije praćenja debljine filma ovako aproksimiranom supstratu određene realna i imaginarna komponenta indeksa loma. Modelom takvog hipotetskog supstrata s PAH/PAA polielektrolitnim filmom fiksnog indeksa loma $N = 1,55$ određena je debljina filma. Debljina višesloja je uprosječena na temelju mjerenja izvršenih na deset različitih mjesta na površini. Mjerenja su napravljena pri temperaturi od 25 °C i relativnoj vlažnosti 30 – 55 %.



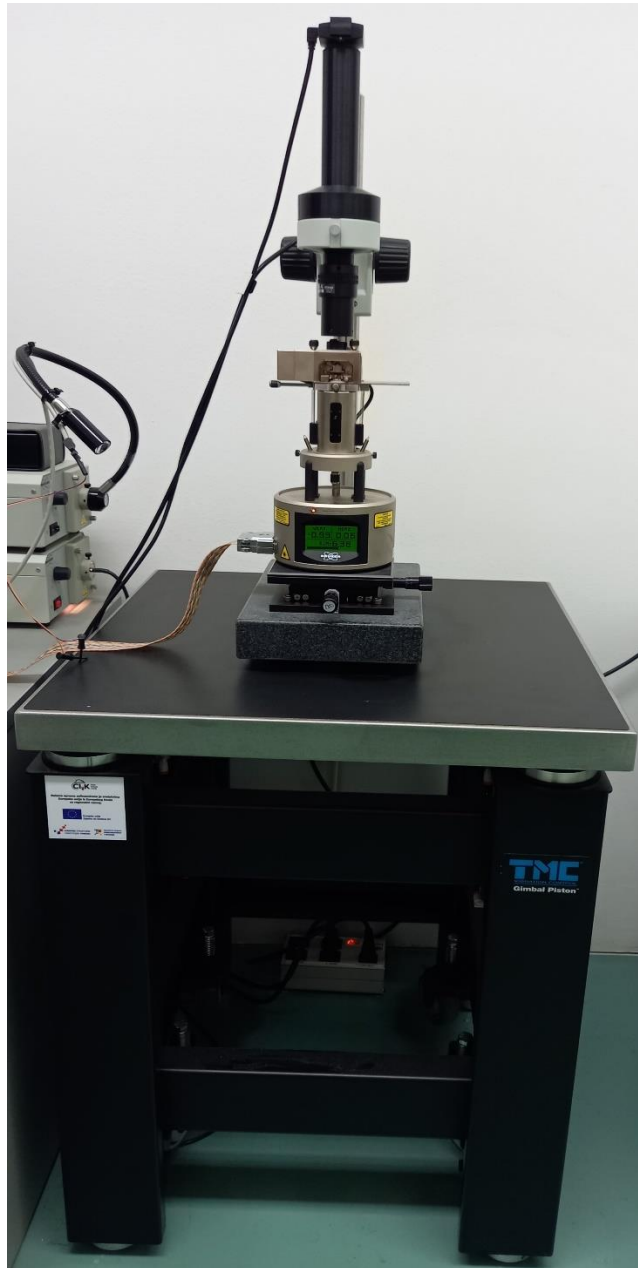
Slika 10. Elipsometar tvrtke Gaertner (model: L116B-USB) koji je korišten u mjerenjima.

3.2.3. Mjerenja mikroskopom atomskih sila

AFM mjerenja provedena su za čiste supstrate pri ambijentalnim uvjetima na uređaju tvrtke Bruker (model: MultiMode 8) (slika 11.). Snimanja su provedena u kontaktnom načinu rada (*ScanAsyst-contact Air*). Korištene su probe od silicijevog nitrida (*Bruker*, model: *Scanasyst-Air*) čija je poluga trokutastog oblika, nominalne rezonantne frekvencije od 70 kHz, s nominalnom konstantom 0,4 N/m, duljinom 115 μm , širine 25 μm , debljine 650 nm i presvučenom stražnjom stranom s reflektirajućim aluminijem. Šiljak korištene probe nominalnog je radiusa zakrivljenosti od svega 2 nm što omogućuje postizanje snimki površine velike razlučivosti. Zadani su uvjeti da je površina snimanja 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$, kut snimanja 0°, brzina snimanja 0,5 – 1,0 Hz te rezolucija snimaka 512 px \times 512 px.

AFM mjerenja za nanofilm na supstratu od silicija, titanija i aluminija provedena su također pri ambijentalnim uvjetima. Za razliku od supstrata, snimanja površine tankih filmova su učinjena u tapkajućem modelu rada kako bi se spriječila kontaminacija šiljka AFM probe polimernim materijalom. U navedene svrhe korištena je proba od silicija dopirana sa antimonom (*Bruker*, model: *NCHV-A*) nominalne rezonantne frekvencije od 320 kHz, s

nominalnom konstantom 42 N/m, duljinom 125 μm , širine 33 μm , debljine 4 μm i presvučenom stražnjom stranom s reflektirajućim aluminijem. Šiljak korištene probe nominalnog je radiusa zakrivljenosti od 8 nm. Zadani su uvjeti da je površina snimanja 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$, kut snimanja 0° ili 90°, brzina snimanja 0,5 – 1,0 Hz, rezolucija snimki 512 px \times 512 px. Netom prije mjerenja, termalnim ugađanjem je određena točna rezonantna frekvencija korištene AFM probe. Da bi se odredila debljina filma na površini silicija, pincetom vrlo oštrog vrha načinio se zarez na površini silicija kako bise uklonio mekani polielektrolitni višesloj. Kako su titanij i aluminij značajno mekši od silicija ovakav postupak određivanja debljina višesloja nije bilo moguće primijeniti na tim supstratima. Stoga se debljina filma na Ti i Al supstratu odredila na način da se jedna polovica površine supstrata prekrila parafilmom (Bemis, USA) prije samo pripreve višesloja. Nakon pripreve parafilm se uklonio s površine i AFM-om se snimio dio površine na kojem se nalazio rub parafilma. Podaci prilikom mjerenja praćeni su i prikupljeni u programu *NanoScope Scan 9.7*, a kasnije su obrađeni u programu *NanoScope Analyses 2.0*.



Slika 11. Mikroskop atomskih sila tvrtke Bruker (model: MultiMode 8) koji je korišten u AFM mjerenjima.

4. REZULTATI

4.1. Debljina oksidnog sloja na supstratu

Iz literature je poznato da se na siliciju nalazi oksidni sloj koji je spontano nastao oksidacijom s kisikom iz zraka.³⁶ Isto je uočeno na titaniju⁴⁶ te na aluminiju⁴⁷ koji se također pasiviziraju. Svim supstratima je elipsometrijskim mjerenjima, na deset različitih mjesta, određena debljina oksidnog sloja (tablica 1.). Izračunata je srednja vrijednost i standardna pogreška.

Tablica 1. Eksperimentalne (d) i literaturne (d_L) vrijednosti debljine oksidnog sloja na siliciju, titaniju i aluminiju. Debljine oksidnog sloja su određene elipsometrijski kao prosjek deset mjerenja na različitim područjima površine supstrata.

METALNI SUPSTRAT	$(d + SE^*) / \text{nm}$	d_L / nm	REFERENCE
Si	$1,92 \pm 0,02$	≈ 2	36
Ti	$6,70 \pm 0,02$	4 –7	46
Al	$3,89 \pm 0,02$	≈ 4	47

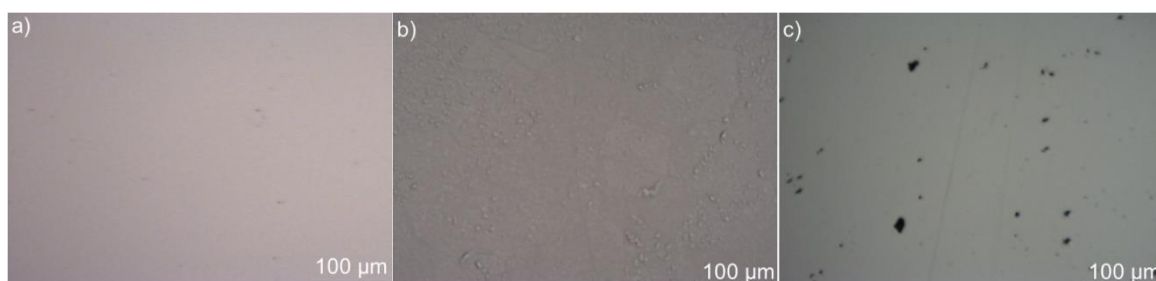
* SE – standardna pogreška aritmetičke sredine

Iz tablice je vidljivo da debljine oksidnih slojeva na uzorcima svih metalnih supstrata iznose svega par nanometara. Tako je oksidni sloj na siliciju najtanji (oko 2 nm), dok je na titaniju najdeblji (oko 7 nm). Iako je možda na prvu iznenađujuće, dobivene nanometarske debljine oksidni slojevi na metalnim supstratim su očekivane što se vidi iz izvrsnog slaganja eksperimentalnih podataka s literaturnim vrijednostima. Također, eksperimentalne pogreške su izuzetno male (svega 0,2 Å) što upućuje na reproducibilnost elipsometrije kao metode, ali i na uniformnost oksidnih slojeva koji se nalaze na površini metala.

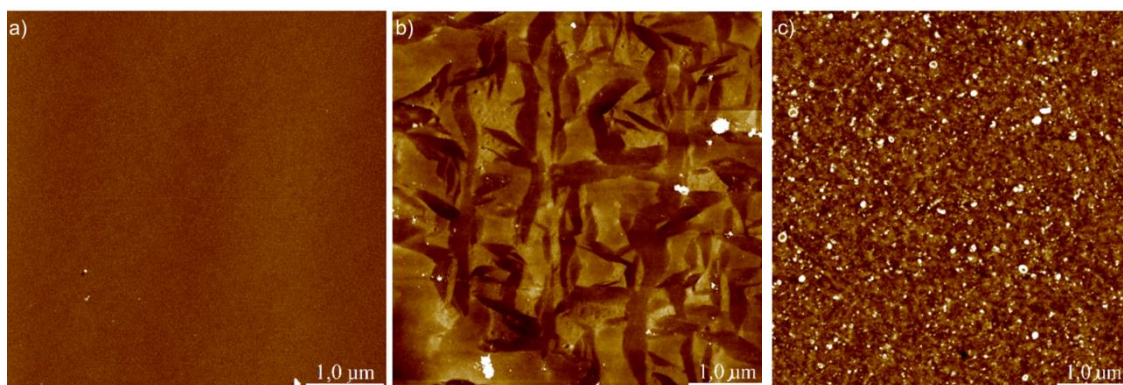
4.2. Morfologija i hrapavost površine supstrata

Za određivanje morfologije površine supstrata korištena je mikroskopija atomskih sila. Čistoj pločici od silicija, titanija i aluminija određena je topografija površine kontaktnim načinom rada čiji je postupak detaljno opisan u eksperimentalnom poglavlju. Prije snimanja mikroskopom atomskih sila, napravljene su i snimke površine metalnih supstata na većoj skali pomoću

digitalnog optičkog mikroskopa (slika 12.). Gledajući snimke dobivene digitalnim optičkim mikroskopom, na oko je vidljivo da je površina silicija najglada s tek pokojom nečistoćom ili defektom na površini. Titanij je hrapaviji od silicija dok je aluminiji najhrapaviji. Na površini aluminija uočljiv je velik broj crnih točkica (vjerojatno nečistoće), ali i linija koje su vjerojatno posljedica poliranja uzorka kod procesa proizvodnje. Unatoč manjim defektima i nečistoćama na površini, generalni je zaključak da su površine svih uzoraka metala, barem na mikrometerskoj skali, vrlo glatke.

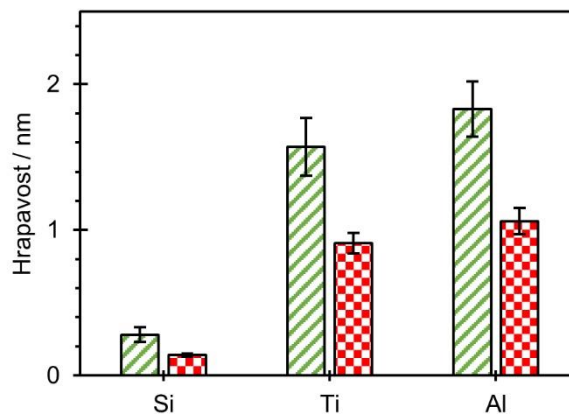


Slika 12. Snimke $500 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$ površine čistog a) Si supstrata b) Ti supstrata i c) Al supstrata dobivene digitalnim optičkim mikroskopom.



Slika 13. AFM snimka $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ površine čistog a) Si supstrata b) Ti supstrata i c) Al supstrata. Viša područja prikazana su svjetlijom bojom te je na svakoj od snimaka maksimalna vrijednost z -skale 5 nm.

Usporedbom AFM snimki površina supstrata (slika 13.) vidljivo je da je površina silicija gotovo savršeno glatka s tek pokojom nečistoćom ili defektom. Za razliku od gotovo savršeno glatke površine silicija, površina titanija je hrapavija i morfologije nalik površini planeta Marsa. Takvu morfologiju karakteriziraju terase i stepenice s malo više nečistoća. Za razliku od Si i Ti supstrata, površina aluminija je nepravilne morfologije s brojnim brazdama nanometarskih dimenzija. Iz same topografije površina ovih uzoraka nazire se koja površina je manje, a koja više hrapava. Kako bi se kvantitativno iskazalo kolika je hrapavost, obrađene su AFM snimke površine supstrata i dobivene su vrijednosti za prosječnu i RMS hrapavost (slika 14.).

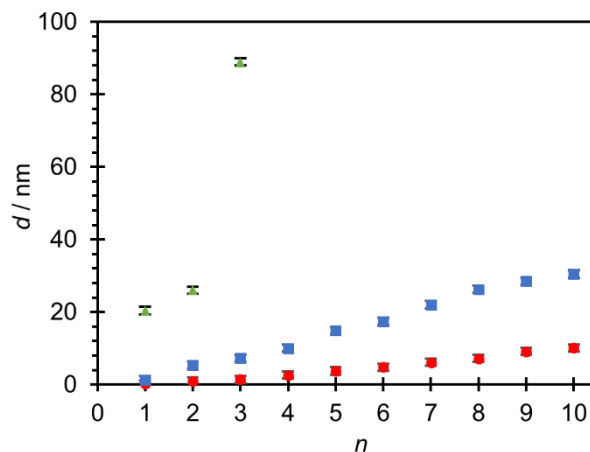


Slika 14. RMS i prosječne vrijednosti hrapavosti za Si, Ti i Al supstrat pri čemu je zelenim kosim linija označena R_q , a crvenim kvadratićima R_a hrapavost.

Ono što je odmah vidljivo iz dobivenih vrijednosti parametra hrapavosti je da površine istraženih supstrata spadaju u kategoriju izuzetno glatkih površina, jer im je hrapavost manja od 3 nm. Očekivano, za sve uzorke su prosječne hrapavosti po iznosu manje od RMS hrapavosti. Nadalje, usporedbom R_q vrijednosti vidljivo je da je površina silicija najglada. Površina titanija je 5,6 puta hrapavija od silicija dok je površina aluminija oko 6,5 puta hrapavija od silicija. Usporedbom prosječne vrijednosti hrapavosti dobiva se da je površina titanija 6,5 hrapavija od silicija dok je površina aluminija oko 7,6 puta hrapavija od silicija. Iako postoje male razlike u hrapavosti površine istraženih uzoraka, zaključeno je da su one dovoljno male da bi se Si, Ti i Al pločice koristile kao metalni supstrati za pripremu polielektrolitnih višeslojeva.

4.3. Elipsometrijsko istraživanje rasta filma

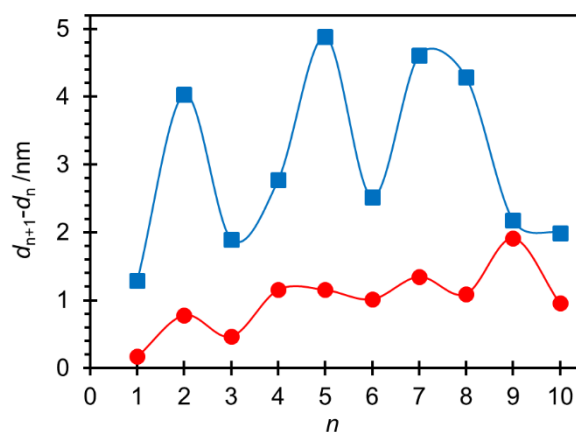
Višesloj na supstratima pripremljen je naizmjeničnim urananjem supstrata u otopine polielektrolita (PAH i PAA) kao što je opisano u poglavljima Materijali i metode. Nastali film imao je ukupno deset slojeva, a pomoću elipsometrije praćena je debljina nastanka filma (slika 15.). Ukupne debljine nastalih višeslojeva lako se mogu očitati sa slike 15. PAH/PAA višesloj priređen na siliciju je najtanji i njegova debljina iznosi svega 10,1 nm dok je na titaniju tri puta deblji i iznosi 30,5 nm. Iz slike 15. vidljivo je da je rast oba filma linearan. Za razliku od silicija i titanija, debljina višesloja na aluminiju eksponencijalno raste s brojem slojeva i već na trećem sloju iznosi 89,0 nm. Važno je naglasiti da je elipsometrijskim mjerenjima debljinu nastanka filma na aluminiju bilo moguće pratiti samo do trećeg sloja zbog ograničenja elipsometrije. Jedno ograničenje je vezano uz maksimalnu debljinu filma koja se može elipsometrijski odrediti ($d_{\max} \approx 300$ nm), a drugo ograničenje je vezano uz veliku hrapavost površine koja za posljedicu ima raspršenje laserske zrake. Stoga elipsometrijski nije bilo moguće odrediti ukupnu debljinu nastalog višesloja na aluminiju, no ukupna debljina filma i hrapavost njegove površine određeni su AFM mjerenjima kao što će biti prikazano u poglavlju 4.4.



Slika 15. Elipsometrijsko praćenje porasta debljine PAH/PAA višesloja na Si (●), Ti (■) i Al (▲) supstratu s porastom broja slojeva. Standardne pogreške su toliko male da ih simboli prekrivaju.

Na slici 16. prikazana je ovisnost debljine pojedinog sloja o rednom broju tog sloja. Detaljnim uvidom, može se opaziti da višesloj priređen na siliciju eksponencijalno raste od prvog do

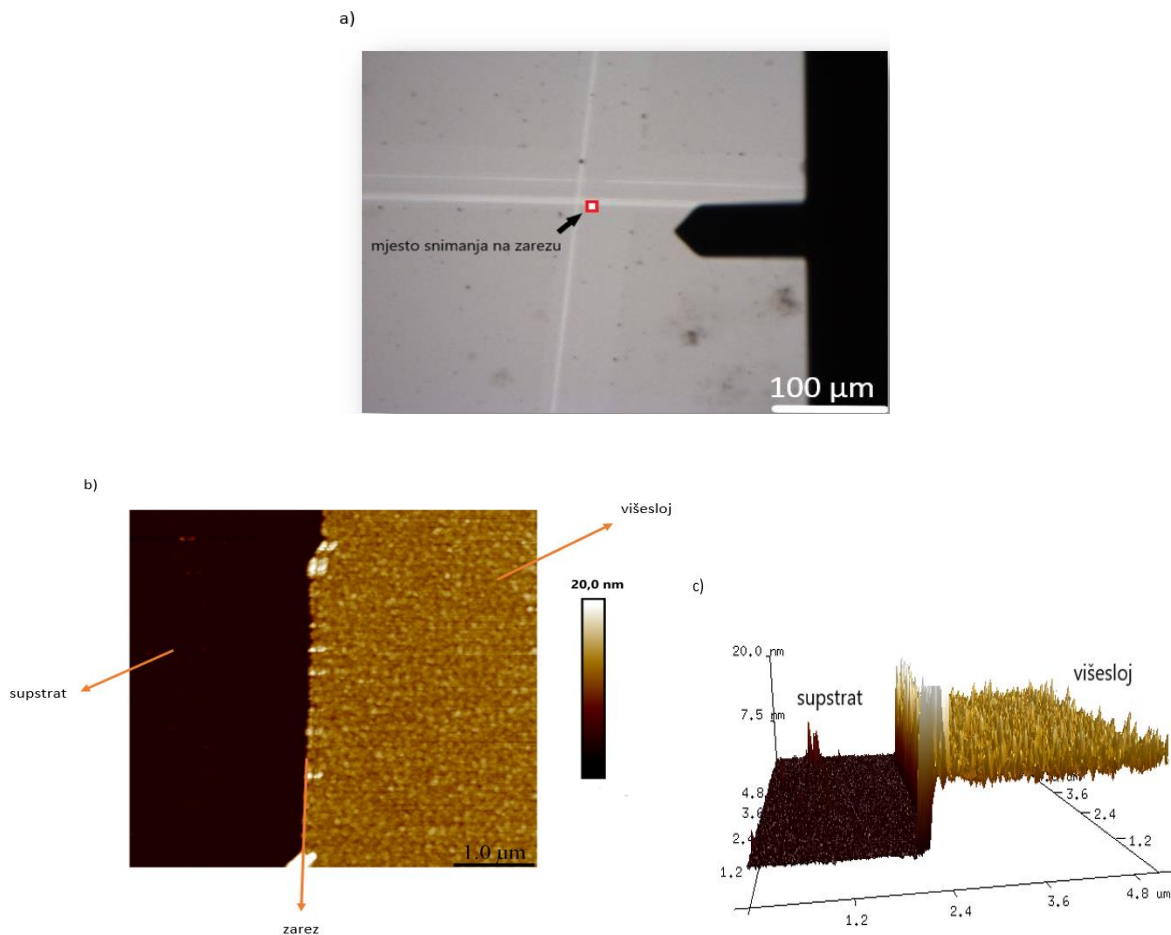
četvrtog sloja, a nakon toga raste linearno. Prosječni porast debljine filma formiranog na siliciju po jednom sloju izračunat je kao srednja vrijednost debljine 4. – 10. sloja i iznosi 1,23 nm. Na titaniju je također uočen eksponencijalni rast od prvog do četvrtog sloja, a nakon toga linearni rast. Prosječni porast debljine filma formiranog na titaniju izračunat je na isti način kao i kod silicija i iznosi 3,32 nm. Rezultati na pločici od aluminiija nije prikazan na slici s obzirom da nema podataka o porastu debljine nakon trećeg sloja, ali prva tri sloja rastu eksponencijalno što je i vidljivo iz slike 16.



Slika 16. Debljina n -toga sloja u PAH/PAA višesloju priređenom na Si (●) i Ti (■) supstratu. Debljina pojedinog sloja je dobivena oduzimanjem ukupne debljine višesloja s $n + 1$ slojem i ukupne debljine višesloja s n slojeva.

4.4. Debljina višesloja određena AFM-om

Kako bi se odredila debljina (PAH/PAA)₅ filma na supstratu od silicija pomoću AFM-a, višesloj je uklonjen na jednom dijelu supstrata tako da je pincetom oštroga vrha napravljen zarez na površini. Površina je zatim snimljena na području napravljenog zarez digitalnim optičkim mikroskopom i AFM-om (slika 17.).

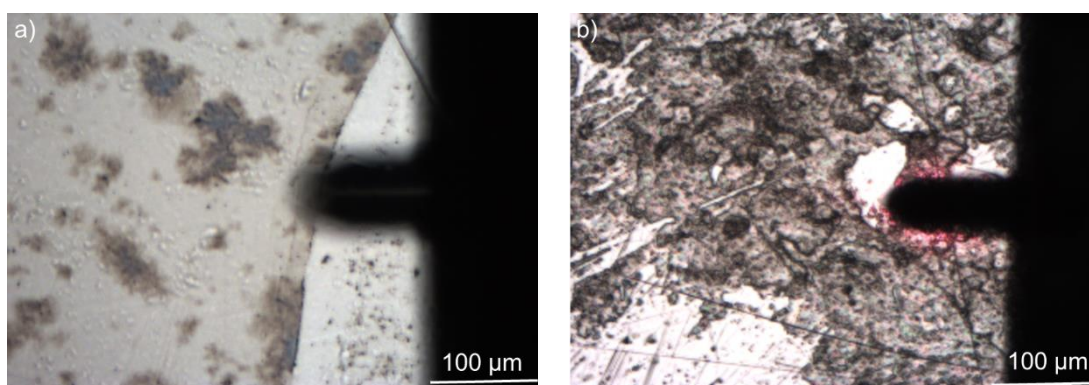


Slika 17. Površina područja gdje je (PAH/PAA)₅ višesloj pincetom uklonjen s površine Si supstrata snimljena: a) digitalnim optičkim mikroskopom te mikroskopom atomskih sila.

Slika b) prikazuje 2D AFM snimku površine, a slika c) 3D AFM snimku.

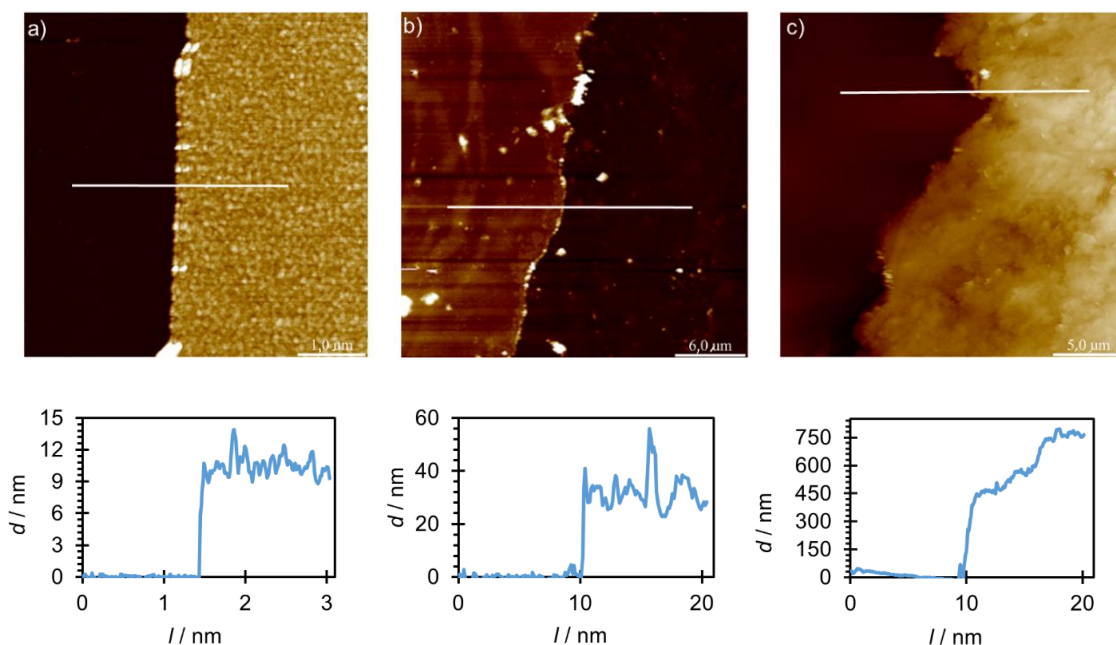
Na slici 17.a vide se bijele linije koje predstavljaju dijelove površine s kojih je uklonjen polielektrolitni film. Promotri li se AFM-om detaljnije područje uz sam rub tih linija (slika 17.b) uočava se ravna površina supstrata na koju se „spaja“ hrapavija površina višesloja. Uz samu

granicu (zarež) mogu se primijetiti izbočine na površine višesloja (slika 17.c). Pretpostavlja se da su te izbočine posljedica postupka uklanjanja višesloja pincetom. Naime, kako vrh pincete prolazi površinom višak polimernog materijala odlazi na stranu. Figurativno, ovaj postupak je sličan uklanjanju snijega s površine ceste ralicom koja zabacuje snijeg sa strane. Za razliku od silicija, na titaniju i aluminiju nije bilo moguće napraviti zareze pincetom jer su oba supstrata premekana i samo bi došlo do njihovog oštećenja pa je u tu svrhu na otprilike pola pločice stavljen parafilm koji je zaštitio taj dio supstrata od prekrivanja višeslojem. Iako je primjenjena metoda kod titanija i aluminijskih rezultirala manje uočljivom granicom između filma i supstrata (slika 18.), ipak su uspješno određene debljine i na tim supstratima.



Slika 18. Granica između površine (PAH/PAA)₅ višesloja i površine čistog supstrata od titanija (a) i aluminijskog (b) snimljena digitalnim optičkim mikroskopom.

U konačnici su debljine (PAH/PAA)₅ višesloja na Si, Ti i Al određene tako da su povučeni visinski profili na deset različitih mjesta na granici supstrat/film (slika 19.). Na temelju razlike u prosječnoj visini površine filma i prosječnoj visini površine supstrata određena je prosječna vrijednost debljine filma i njezina standardna pogreška (tablica 2.).



Slika 19. Snimke $500 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$ zareza napravljene digitalnom videokamerom te pripadajući visinski profili (PAH/PAA)₅ višesloja na a) siliciju b) titaniju i c) aluminiju.

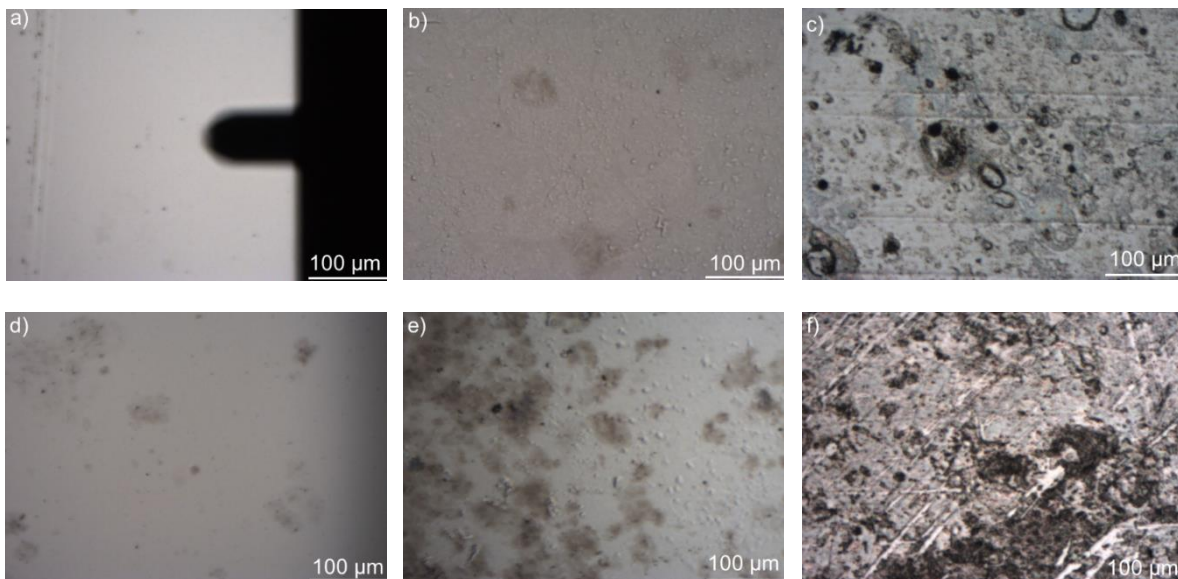
Tablica 2. Debljine (PAH/PAA)₅ višesloja na Si, Ti i Al supstratu određena pomoću mikroskopije atomskih sila.

METALNI SUPSTRAT	Si	Ti	Al
<i>d</i> / nm	$9,42 \pm 0,11$	$27,78 \pm 0,95$	$693,1 \pm 15,8$

S obzirom na vrstu metalnog supstrata primjećuje se rastući trend u debljini (PAH/PAA)₅ višesloja i to u nizu silicij, titanij pa aluminij. Tako dok je debljina (PAH/PAA)₅ višesloja na siliciju svega desetak nanometara, debljina tog istog LbL filma na titaniju je tri puta veća, a na aluminiju je čak 70-tak puta veća. Isti trend opaža se i kod standardne pogreške određenih debljina filma na siliciju, titaniju i aluminiju. Takav porast standardnih pogrešaka sugerira da morfologija i hrapavost površine PAH/PAA višesloja nije ista na svim metalnim supstratima o čemu će više biti rečeno u sljedećem poglavlju.

4.5. Morfologija i hrapavost površine višeslojeva

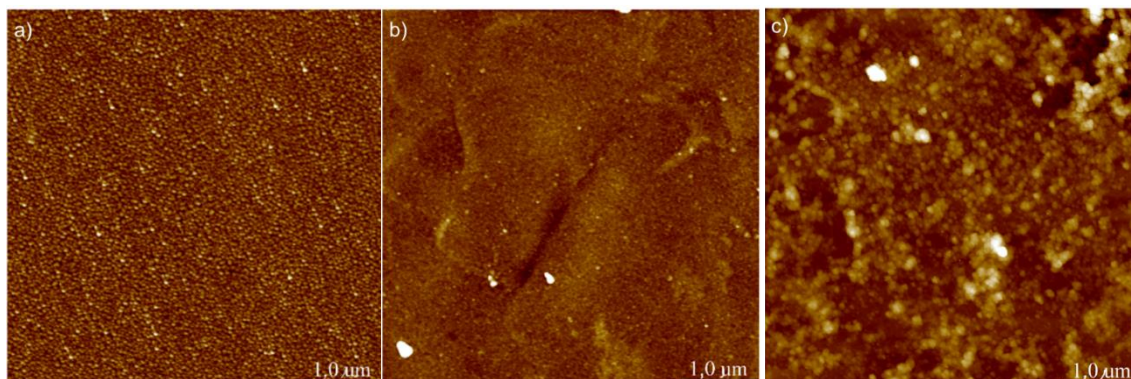
Već se u prethodnom poglavlju dalo primijetiti da PAH/PAA višeslojevi pripremljeni na različitim supstratima nemaju ista morfološka obilježja. Kako bi se istražio utjecaj vrste supstrata na morfološke karakteristike tih tankih filmova, priređeni su PAH/PAA višeslojevi od ukupno četiri i deset slojeva na svakom od supstrata. Prvo su digitalnim optičkim mikroskopom snimljene površine uzoraka koje su prikazane na slici 20.



Slika 20. Snimke $500\ \mu\text{m} \times 400\ \mu\text{m}$ površine $(\text{PAH/PAA})_2$ višesloja na (a) Si supstratu (b) Ti supstratu i (c) Al supstratu te snimke $500\ \mu\text{m} \times 400\ \mu\text{m}$ površine $(\text{PAH/PAA})_5$ višesloja na supstratima od (d) Si, (e) Ti i (f) Al.

Na slici 19. i za $(\text{PAH/PAA})_2$ i za $(\text{PAH/PAA})_5$ višesloj opaža se razlika u morfolologiji površine s obzirom na korištenu podlogu. Kako se mijenja podloga od silicija preko titanija do aluminija, višeslojevi su hrapaviji i povećava se udio nakupina polielektrolita („otoka“) na površini. Također, uočljiva je razlika i u topografiji površine između $(\text{PAH/PAA})_2$ i $(\text{PAH/PAA})_5$ višesloja pripređenog na istom supstratu. Površina višesloja s većim brojem slojeva je hrapavija i sadrži više „otoka“.

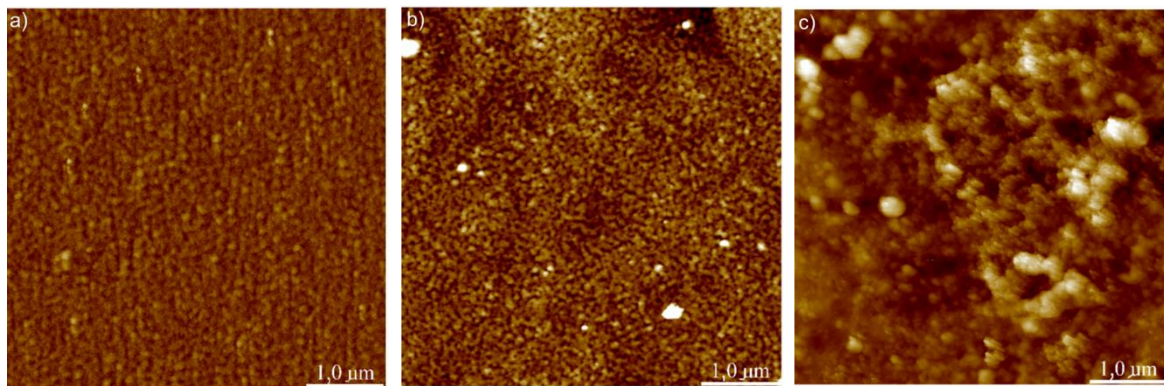
Na novim, prethodno očišćenim pločicama pripremljen je PAH/PAA film s ukupno četiri sloja. Snimljena je topografija površine filma na siliciju, titaniju i aluminiju (slika 21.) pomoću tapkajućeg načina rada AFM-a.



Slika 21. AFM snimka $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ površine $(\text{PAH/PAA})_2$ višesloja na a) Si supstratu b) Ti supstratu i c) Al supstratu. Viša područja prikazana su svjetlijom bojom te je na snimci Si i Ti vrijednost z -skale 20 nm, a na snimci od Al 100 nm.

Gledajući AFM snimke filma koji ima ukupno 4 sloja, vidljivo je sa slike 20. da film na siliciju ima zrnatu morfologiju dok se u slučaju titanija nadziru terase od supstrata. Višesloj priređen na aluminiju također ima zrnatu morfologiju no puno veću i na oko hrapaviju od filma priređenog na siliciju i titaniju.

Još se iz visinskih profila sa slike 18. vidjelo da su $(\text{PAH/PAA})_5$ višeslojevi pripremljeni na svim metalnim supstratima kompaktni i neporozni, a slika 22. to samo potvrđuje pružajući još detaljniji uvid u morfologiju tih filmova.



Slika 22. AFM snimka $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ površine $(\text{PAH}/\text{PAA})_5$ višesloja na a) Si supstratu b) Ti supstratu i c) Al supstratu. Viša područja prikazana su svjetlijom bojom te je na snimci Si i Ti vrijednost z -skale 20 nm, a na snimci od Al 100 nm.

Usporedbom AFM snimki filmova od ukupno deset slojeva vidljivo je da površina $(\text{PAH}/\text{PAA})_5$ višesloja na siliciju ima zrnatu morfologiju, na titaniju morfologiju crvića (eng. *worm-like surface*) i na aluminiju ima također zrnatu morfologija, ali s puno većim zrnima nego na površini silicija. Važno je naglasiti da se vrijednosti z -skale na Si i Ti razlikuju od Al kako bi lakše bila uočljiva morfologija. Da imaju istu vrijednost z -skale kao i Al, površine Si i Ti bi izgledale gotovo ravne. Usporedi li se sada topografija površine LbL filma s dva i pet PAH/PAA dvosloja, može se donijeti nekoliko zaključaka. Prvo, površine $(\text{PAH}/\text{PAA})_2$ i $(\text{PAH}/\text{PAA})_5$ višeslojeva formiranih na siliciju i aluminiju imaju slične morfološke karakteristike. Jedino je kod filma s većim brojem slojeva zrnata struktura površine naglašenija. Drugo, najveća razlika u morfologiji primjećuje se kod višesloja pripremljenog na titaniju. Dok film s četiri sloja na Ti supstratu ima površinu s izrazito sitnim zrcima, film s deset slojeva ima „crvoliku“ površinu. Također, morfološka obilježja površine pripremljenih filmova odražavaju se i na površinsku hrapavost uzoraka. Dodatnom obradom AFM snimaka dobivene su vrijednosti parametara hrapavosti za $(\text{PAH}/\text{PAA})_2$ i $(\text{PAH}/\text{PAA})_5$ višeslojeve pripremljene na Si, Ti i Al supstratu (tablica 3.).

Tablica 3. Vrijednosti RMS i prosječne vrijednosti hrapavosti za (PAH/PAA)₅ i (PAH/PAA)₂ višesloj na Si, Ti i Al supstratu.

METALNI SUPSTRAT	R_a (PAH/PAA) ₂ / nm	R_q (PAH/PAA) ₂ / nm	R_a (PAH/PAA) ₅ / nm	R_q (PAH/PAA) ₅ / nm
Si	1,58 ± 0,02	2,00 ± 0,03	0,90 ± 0,03	1,16 ± 0,03
Ti	1,30 ± 0,16	2,60 ± 0,35	1,59 ± 0,03	2,18 ± 0,08
Al	6,89 ± 0,87	9,77 ± 1,24	28,3 ± 3,09	39,4 ± 4,52

Usporedbom R_q vrijednosti vidljivo je da je površina (PAH/PAA)₅ na aluminiju čak 34 puta hrapavija od površine silicija te 18 puta hrapavija od površine titanija. Hrapavost i morfologija ovisi o supstratu na kojem je višesloj pripremljen. Iz podataka o R_q za (PAH/PAA)₂, površina filma na aluminiju je 4,9 puta hrapavija od površine filma na siliciju i 3,8 puta hrapavija od površine filma na titaniju. Ono što se može primijetiti je da su (PAH/PAA)₂ višeslojevi na Si i Ti hrapaviji nego (PAH/PAA)₅ dok se kod aluminija to ne uočava što je sigurno posljedica i same hrapavosti aluminija. Usporedbom R_a i R_q vrijednosti iz tablice 3. vidljivo je da hrapavost površine PAH/PAA višesloja ovisi o supstratu na kojem je višesloj pripremljen. Tako je primjerice, gledajući R_q vrijednost površina (PAH/PAA)₅ na aluminiju čak 34 puta hrapavija od površine silicija te 18 puta hrapavija od površine titanija. Kao i kod debljine filmova, hrapavost površine (PAH/PAA)₂ i (PAH/PAA)₅ višeslojeva se povećava u ovisnosti o vrsti supstrata u nizu silicij, titanij pa aluminij.

5. RASPRAVA

5.1. Karakteristike metalnih supstrata

Za pripremu polielektrolitnih višeslojeva koriste se različiti supstrati. Najviše se koriste metalni supstrati koji se pasiviziraju sa zrakom te su ovom istraživanju okarakterizirani supstrati od silicija, titanija i aluminijsa, a neka od njihovih svojstava prikazana su u tablici 4.

Tablica 4. Metalni supstrati korišteni u ovom istraživanju i neka njihova svojstva poput debljine oksidnog sloja, površinske hrapavosti i izoelektrične točke koje su preuzete iz literature.

Supstrati	d / nm	R_q / nm	IEP	referenca
Si	1,92	0,28	3,0	38
Ti	6,70	1,57	4,5	37
Al	3,89	1,83	6,2	38

Iz tablice 4. može se uočiti da su debljine oksida na metalnim supstratima približno jednake te da su hrapavosti (R_q) također približno jednake. Kao što je naglašeno u 4. poglavlju, svi supstrati imaju glatke površine jer im je hrapavost manja od 3 nm. Trybała i suradnici⁴⁸ adsorbirali su PAH/PSS na siliciju i zlatu s različitim hrapavošću i uočili su da će debljina nastalog višesloja biti veća kod hrapavijih površina. Važno je naglasiti da s obzirom da su debljine i hrapavosti izabranih metalnih sustrata jednake, one ne utječu na svojstva višeslojeva. Zanimljivo je pogledati i sastav oksida na Si, Ti i Al. Na Si nastaje sloj oksida koji se sastoji od unutarnjeg nestehiometrijskog oksida SiO_x i vanjskog amornog SiO_2 .³⁶ Na Ti je slično kao i na Si, oksidni sloj sastoji se od nestehiometrijskog oksida TiO_x i vanjskog amornog TiO_2 .⁴⁹ Za aluminij nema literaturnih podataka o sastavu oksidnog sloja pa kad se spominje oksidni sloj na Al misli se na Al_2O_3 . Zadnji sloj je onaj koji određuje reaktivnost. U tablici su navedeni i IEP vrijednosti koje predstavljaju izoelektrične točke supstrata. U literaturi se često pojavljuje i oznaka pI.⁵⁰ Izoelektrična točka zapravo predstavlja pH-vrijednost otopine pri kojoj je potencijal ne elektrokinetičkoj plohi (tzv. zeta-potencijal) jednak nuli. Zeta-potencijal je u uskoj korelaciji s nabojem vezanim uz površinu krutine pa se na temelju izoelektrične točke krutine može predvidjeti kakav će biti naboj površine. Ukoliko je pH-vrijednost ispod IEP vrijednosti, supstrati će biti pozitivno nabijeni. Ako je pH-vrijednost veća od IEP vrijednosti, supstrati će biti negativno nabijeni. Iz tablice 4. vidi se da najmanju IEP vrijednost ima silicij, a zatim slijedi

titanijski i na kraju aluminij. Ove razlike u IEP vrijednostima određivat će jakost elektrostatskih interakcija između supstrata i molekula polimera kao što će biti pojašnjeno u nastavku.

5.2. Višeslojevi na različitim metalnim supstratima

Debljine i hrapavosti (PAH/PAA)₅ višeslojeva su određene pomoću elipsometrije i AFM-a te su uspoređene u tablici 5. Vidljivo je da su debljine višeslojeva određene AFM-om nešto manje od onih određenih elipsometrijom. Slično opažanje primijetili su Salomäki i suradnici za višeslojeve poli(natrijeva 4-stirensulfonata) i poli(dialildimetilamonijeva klorida) formirane na silicijskom supstratu.⁵¹ Pretpostavlja se da je ova razlika u rezultatima zapravo posljedica samih metoda jer je AFM apsolutna metoda i daje realnu sliku rezultata, dok se elipsometrija temelji na postavljenom modelu i računa prosječnu debljinu. Visinski profili koji su dobiveni obradom AFM snimki (slika 19.), najbolje prikazuju realnu sliku višesloja gdje se vidi da višesloj nije ravan već da postoje veće i manje brazde na površini. Također, AFM je mikroskopska, a elipsometrija je makroskopska metoda.

Tablica 5. Debljine i hrapavost (PAH/PAA)₅ višesloja na metalnim supstratima određene pomoću elipsometrije (d_{elipso}) i mikroskopa atomskih sila (d_{AFM}).

Supstrati	$d_{\text{elipso}} / \text{nm}$	$d_{\text{AFM}} / \text{nm}$	R_q / nm
Si	$10,1 \pm 0,1$	$9,42 \pm 0,1$	$1,16 \pm 0,03$
Ti	$30,5 \pm 1,0$	$27,8 \pm 1,0$	$2,18 \pm 0,1$
Al	/	639 ± 16	$39,4 \pm 4,5$

Elzbieciak, Kolasinska i Warszynski⁵² proučavali su PAH/PAA sustav na Si/SiO₂ supstratu te su uočili da se gustoća naboja na supstratu mijenja s promjenom pH-vrijednosti pa se i time mijenja struktura i svojstva nastalog filma. Elipsometrijskim istraživanjem su dobili da pri pH = 7 debljina (PAH/PAA)₅ iznosi oko 5 nm što je duplo manje od našeg dobivenog rezultata. Ovakvo neslaganje između dobivenih rezultata i literature može se objasniti različitim eksperimentalnim uvjetima u kojima su priređeni filmovi. Za razliku od ovog istraživanja, Elzbieciak i suradnici su u svojim eksperimentima koristili druge molarne mase polielektrolita te su imali drugu ionsku jakost i pozadinsku sol u otopinama polielektrolita iz kojih su priređeni višeslojevi. Kako su ranije znanstvene studije pokazale molarna masa polielektrolita,⁵³ ionska

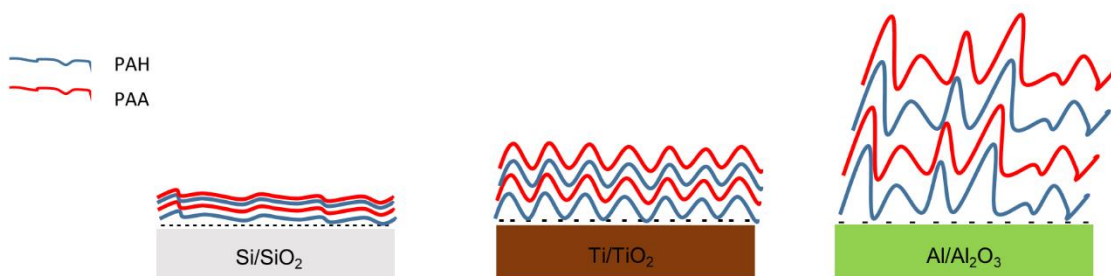
jakost⁵⁴ i vrsta pozadinske soli⁵¹ utječu na debljinu polielektrolitnih višeslojeva. Primjerice, Guzmán i suradnici⁵⁴ su uočili važnost ionske jakosti na rast višeslojeva. Pri niskim ionskim jakostima opazili su linearni rast višesloja, a pri višim ionskim jakostima eksponencijalan. Kao posljedica, debljina filma raste kako raste koncentracija soli. Nažalost, komparaciju dobivenih debljina (PAH/PAA)₅ višesloja na titaniju i aluminiju nije moguće usporediti s literaturnim vrijednostima, jer nisu pronađene studije koje su se bavile takvim znanstvenim tematikama.

U poglavlju 2.2 opisano je da rast filmova može biti linearan ili eksponencijalan. Elipsometrijskim istraživanjima uočeno je da film na siliciju i titaniju raste eksponencijalno do četvrtog sloja, a nakon četvrtog linearno. Rast filma na aluminiju bilo je moguće pratiti samo do trećeg sloja, ali pretpostavlja se da je rast eksponencijalan. Rast filmova opisan je s dva modela koja su također bila spomenuta u poglavlju 2.2. „Model otoka“ je svakako prikladniji modela za objašnjenje rasta filmova na ovim supstratima. On predviđa nastajanje otoka na početku formacije višesloja, a rast je eksponencijalan zbog visine i polumjera otoka i samog porasta njegove površine. Nakon nekog vremena otoci koaguliraju nakon čega slijedi linearan rast višeslojeva. Otoci su uočeni i na snimkama koje su napravljene s digitalnim optičkim mikroskopom, a prikazane su u poglavlju 4.5. Na tim snimkama vidi se da Al na svojoj površini stvara najveće otoke, titanij manje, a na siliciju se ti otoci skoro pa i ne vide. To se može usporediti i s tablicom 3. iz poglavlja 4.5. gdje se vidi da je R_q za 4 sloja na Si i Ti veći nego R_q za 10 slojeva što bi upućivalo da je došlo do spajanja/koagulacije otoka i vrijednost R_q je pala. Na Al se to ne uočava jer R_q vrijednost raste s brojem slojeva što bi značilo da se otoci još nisu spojili.

Fujita i Shiratori⁵⁵ su proučavali R_q vrijednost (PAH/PAA)₅ višesloja priređenog na Si/SiO₂ supstratu te su pomoću AFM mjerenja odredili da ona iznosi oko 13 nm, dok u slučaju ovog istraživanja ona iznosi 1,1 nm. Veliku razliku u hrapavostima (PAH/PAA)₅ višesloja ponovno objašnjavamo zbog drugačijih eksperimentalnih uvjeta i načina čišćenja supstrata. Fujita i Shiratori su koristili polielektrolite s drugim molarnim masama (M_w (PAH) = 55 000 g mol⁻¹ i M_w (PAA) = 90 000 g mol⁻¹) te je pH vrijednost za otopinu PAH bila 7,5 dok je za PAA bila 3,5. Ponovno, nažalost nismo uspjeli pronaći literaturne podatke za hrapavost (PAH/PAA)₅ višesloja priređenih na titaniju i aluminiju.

Iz tablice 5. vidi se da debljina i površinska hrapavost (PAH/PAA)₅ filma raste u nizu Si, Ti i Al s obzirom na vrstu supstrata. Da bi se objasnio ovakav trend potrebno je razmotriti interakcije koje se javljaju između supstrata i molekula polielektrolita. Iz literature je poznato

da su između supstrata i molekula polielektrolita najdominantnije elektrostatske interakcije, ali i ostale interakcije poput vodikovih veza, hidrofobnih te dipol-dipol interakcija nisu zanemarive.¹⁷ Ako se pogleda IEP za supstrate (tablica 4.) i prisjeti da su eksperimenti provedeni pri pH-vrijednosti 7, to upućuje da se na površini Si nalazi najviše negativnog naboja, odnosno da je njegova površina najnegativnija. Zatim slijedi Ti čija je površina također negativno nabijena, ali manje nego površina Si. Najmanje negativno nabijenu površinu ima Al. S obzirom da su pri pH = 7 sve površine negativno nabijene, prvi dodani polielektrolit bio je polikation PAH na koji se zatim dodaje PAA dok se ne pripravi film od ukupno deset slojeva. Kako površina Si pri pH = 7 ima najveću gustoću negativnog naboja, onda se očekuje i da će elektrostatske interakcije između molekula PAH-a i površine biti najizraženije te će se one vezati na površinu Si na način prikazan na slici 23. Površina Ti je manje negativna pa se očekuje slabije vezanje, odnosno slabije prijanjanje uz površinu u odnosu na Si. Najslabije vezanje je na Al zbog najmanje količine negativnog naboja na površini. Načini vezanja PAH/PAA višesloja na Ti i Al također je prikazan na slici 23.



Slika 23. Struktura višesloja poli(alilamin-hidroklorida) i poli(akrilne kiseline) na različitim metalnim supstratima ovisno o gustoći naboja na površini.

Pretpostavlja se da glavnu ulogu imaju elektrostatske sile čime se može i objasniti sama debljina i hrapavost nastalih filmova. Površina Si je najnegativnija pa su tu najjače elektrostatske sile između polielektrolita i površine supstrata te je nastali film najtanji i najgladje površine. Na Ti gustoća negativnog naboja je manja nego na površini Si pa su elektrostatske sile slabije te je film deblji i hrapaviji. Gustoća naboja je najmanja na površini Al zbog čega dolazi do nastanka najdebljeg i najhrapavijeg filma jer su elektrostatske sile u ovom slučaju najslabije. Da zaključimo, zbog različitih jakosti elektrostatskih interakcija polielektroliti zauzimaju različite

konformacije na površinama supstrata i time utječu na debljinu i površinsku hrapavost filma što se vidi iz slike 23. Oni su na površini silicija u izduženoj konformaciji, na titaniju stvaraju petlje i repove dok na aluminiju zauzimaju konformaciju s još većim udjelom repova i petlji.

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu je istražen utjecaj vrste metalnih supstrata na PAH/PAA višesloj, a supstrati koji su korišteni su silicij, titanij i aluminij te su komercijalno dostupni. Čisti supstrati se pasiviziraju s kisikom iz zraka pri čemu nastaje oksidni sloj debljine svega par nanometara. Površine metalnih supstrata su vrlo glatke jer su njihove RMS vrijednosti površinske hrapavosti manje od 3 nm. S obzirom na tako male hrapavosti površina i približno jednake debljine oksidnih slojeva, svojstva PAH/PAA višesloja ovisit će isključivo o kemijskoj naravi površine. Stoga je istraženo kako interakcije između supstrata i višesloja utječu na svojstva višesloja poput primjerice debljine filma.

Uočen je trend rasta debljine filma i površinske hrapavosti za (PAH/PAA)₅ višesloj i to u nizu: silicij, titanij, aluminij.. Kod silicija debljina (PAH/PAA)₅ višesloj iznosi desetak nanometara dok je na aluminiju debljina veća od pola mikrometra. Također, vrijednost RMS hrapavosti za (PAH/PAA)₅ višesloj priređen na siliciju iznosi oko 1 nm, dok je za isti višesloj priređen na aluminiju ona oko 40 puta veća.

Ako se pretpostavi da su dominantne interakcije između molekula polielektrolita i površine supstrata elektrostatske, moguće je objasniti opažene rezultate. Kako se izoelektrična točka razlikuje za supstrate i raste u nizu silicij, titanij, aluminij tada to za posljedicu ima različita svojstva višeslojeva. Tako se za slučaj jakih interakcija između površine supstrata i višeslojeva očekuju tanji i kompaktniji filmovi s malom površinskom hrapavošću, dok se za slučaj slabijih interakcija očekuju deblji i manje zbijeni filmovi s većom površinskom hrapavošću.

Da zaključimo, na temelju izoelektrične točke nekog supstrata, mogu se predvidjeti svojstva filma što može dalje poslužiti za nova istraživanja kao i za različite vrste primjena.

7. ZAHVALE

Zahvaljujem se svom mentoru prof. dr. sc. Davoru Kovačeviću na zanimljivoj temi, svim razgovorima i raspravama te na pruženoj prilici i ukazanom povjerenju prilikom izrade ovog rada i rada u istraživačkoj grupi.

Od srca se zahvaljujem svom neposrednom mentoru Tinu Klačiću, mag. chem. Hvala ti na velikom strpljenju, toliko korisnih savjeta, na ogromnoj količini prenesenog znanja i na svim podrškama i ohrabrenjima. Naučio si me da je u redu pogriješiti i da treba učiti na svojim, ali i na tuđim greškama. Uvijek si bio spreman odvojiti vremena i pomoći kad god je zapelo. Znam da sam te nekad udavila s pitanjima, ali znaj da sam zbog tebe postala bolja kemičarka. Kako bi ti rekao: „Vježbom do savršenstva!“

Zahvaljujem se i svojoj istraživačkoj grupi i cijelom Zavodu za fizikalnu kemiju na susretljivosti.

Jedna velika zahvala ide i mojoj profesorici iz srednje škole, Danieli Litar-Perković. Hvala na prenesenoj ljubavi za kemiju, na podršci, konstantnoj vjeri u mene i na svim dobrim vibrama tijekom svih ovih godina.

Hvala fizikalcima, Tei i Leonu (i Luciji) na motivacijama, ručkovima i dobrim kavama na faksu, ali i izvan njega. Filip, hvala ti na svim našim druženjima i konstantnoj podršci koju si uzajamno pružamo.

Aco i Matea, moji prijatelji od djetinjstva...riječi ne mogu opisati koliko sam zahvalna što ste dio mog života. Hvala vam na apsolutno svemu!

Marko, hvala ti što si uvijek našao vremena za mene i saslušao što god sam ti htjela ispričati. Sve ostalo znaš!

Ogromna zahvala mojem društvu, odnosno mojoj drugoj obitelji „Pictures pls“. Hvala vam svima na toliko lijepih druženja, uspomena, razgovora, smijehu, suzama i podrškama. Posebno se zahvaljujem Luciji i Aleksu koji svaki dan nesebično slušaju o svim događajima iz mog akademskog i privatnog života. Uljepšali ste mi studiranje!

Posebno bih se zahvalila svojoj cijeloj obitelji, a pogotovo roditeljima (mojim sponzorima) bez kojih sve ovo ne bi bilo moguće. Hvala vam što ste uvijek vjerovali u mene i bili mi podrška u svemu. Ovaj rad posvećujem bratiću Luki koji se uspješno oporavlja od teške prometne nesreće. Luka, ti si moja inspiracija!

Mia

8. LITERATURNI IZVORI

1. G. Decher, J. D. Hong, J. Schmitt, *Thin Solid Films* **210/211** (1992) 831–835.
2. K. Bohinc, D. Kovačević, u A. Budimir (ur.), *Fighting Antimicrobial Resistance*, IAPC, Zagreb, 2018, 335–350.
3. E. Donath, G. B. Skhorukov, F. Caruso, S. A. Davis, H. Möhwald, *Angw. Chem. Int Ed.* **37** (1998) 2201–2205.
4. J. Zhou, G. Romero, E. Rojas, L. Ma, S. Moya, C. Gao, *Journal of Colloid and Interface Science* **345** (2010) 241–247.
5. K. T. Nam, D. W. Kim, P. J. Yoo, C. Y. Chiang, N. Meethong, P. T. Hammond, Y. M. Chiang, A. M. Belcher, *Science* **312** (2006) 885–888.
6. B. Vercelli, G. Zotti, A. Berlin, M. Natali, *Chem. Matter.* **22** (2010) 2001–2009.
7. A. Barrantes, O. Santos, J. Sotres, T. Arnebrant, *J. Colloid Interface Sci.* **388** (2012) 191–200.
8. <https://goldbook.iupac.org/terms/view/M03667> (datum pristupa 15. travnja 2021.)
9. J. Salopek, *Interakcija suprotno nabijenih polielektrolita u otopini i na površini*, doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagreb, 2017, str. 5–34.
10. K. Jerin, *Polielektrolitni višeslojevi: primjena i metode karakterizacije*, Kemijski seminar I, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagreb, 2020, str. 1–24.
11. P. Bieker, M. Schönhoff, *Macromolecules* **43** (2010) 5052–5059.
12. D. Yoo, S. S. Shiratori, M. F. Rubner, *Macromolecules* **31** (1998) 4309–4318.
13. S. S. Shiratori, M. F. Rubner, *Macromolecules* **33**(2000) 4213–4219.
14. J. Borges, J. F. Mano, *Chem. Rev.* **114** (2014) 8883–8942.
15. D. Woodkin, R. von Klitzing, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **19** (2014) 25–31.
16. D. Kovačević, *Znanost i nove tehnologije u razvoju gospodarstva*, XII Ružičkini dani, Vukovar, 2008, str. 61–64.
17. P. Bertrand, A. Jonas, A. Laschewsky, R. Legras, *Macromol. Rapid Commun.* **21** (2000) 319–348.
18. C. C. Buron, C. Filiatre, F. Membrey, C. Bainier, D. Charraut, A. Foissy, *Colloids Surf. A*, **305** (2007) 105–111.
19. O. Guillaume-Gentil, R. Zahn, S. Lindhoud, N. Graf, J. Vörös, T. Zambelli, *Soft Matter.* **7** (2011) 3861–3872.

20. M. C. Hsieh, R. J. Farris, T. J. McCarthy, *Polym. Mat. Sci. Eng.* **81** (1999) 136–137.
21. L. Krasemann, B. Tieke, *J. Membr. Sci.* **150** (1998) 23–30.
22. A. Voigt, H. Lichtenfeld, G. B. Sukhorukov, H. Zastrow, E. Donath, H. Baumler, H. Möhwald, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** (1999) 4037–4043.
23. S. Moya, G. B. Sukhorukov, M. Auch, E. Donath, H. Möhwald, *J. Colloid Interface Sci.* **216** (1999) 297–302.
24. G. B. Sukhorukov, L. Dähne, J. Hartmann, E. Donath, H. Möhwald, *Adv. Mater.* **12** (2000) 112–115.
25. Y. Gupta, P. Arun, *Int. J. Phys.* **3** (2015) 8–11.
26. M. M. Jakovljević, *Proučavanje plazmonske nanostrukture korištenjem spektroskopske elipsometrije*, doktorski rad, Elektrotehnički fakultet, Sveučilište u Beogradu, 2015, str. 26–42.
27. <https://www.jawoolam.com/resources/ellipsometry-tutorial> (datum pristupa 23. studenog 2020.)
28. *Instructions for L116B ellipsometer*, Gaertner Scientific Corporation, Skokie, str. 2–2.
29. R. N. Agtap, A. H. Ambre, *Indian J. Eng. Mater. Sci.* **13** (2008) 368–384.
30. <https://www.sciencedirect.com/topics/physics-and-astronomy/atomic-force-microscopy> (datum pristupa 16. prosinca 2020.)
31. N. Jalili, K. Laxminarayana, *Mechatronics* **14** (2004) 907–945.
32. L. Shao, J. L. Lutkenhaus, *Soft. Matter.* **6** (2010) 3363–3369.
33. M. Sawicka, P. Storonik, P. Skurski, J. Blazejowski, J. Rak, *Chemical Physics* **324** (2006) 425–437.
34. H. M. L. Thijs, R. Beer, C. Guerrero-Sanchez, D. Fournier, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *J. Mater. Chem.* **17** (2007) 4864–4871.
35. J. Choi, M. F. Rubner, *Macromolecules* **38** (2005) 116–124.
36. A. H. Al-Bayati, K. G. Orrman-Rossiter, J. A. van den Berg, D. G. Armour, *Surf. Sci.* **241** (1991) 91–102.
37. S. Roessler, R. Zimmermann, D. Scharnweber, C. Werner, H. Worch, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **26** (2002) 387–395.
38. M. Kosmulski, *Surface charging and points of zero charge*, CRC Press, 1–502.
39. P. E. Ciddor, *Appl. Opt.* **35** (1996) 1566–1573.
40. G. E. Jellison Jr., *Opt. Mater.* **1** (1992) 41–47.

41. I. H. Malitson, *J. Opt. Soc. Am.* **55** (1965) 1205–1209.
42. P. B. Johnson, R. W. Christy, *Phys. Rev. B* **9** (1974) 5056–5070.
43. S. Sarkar, V. Gupta, M. Kumar, J. Schubert, P. T. Probst, J. Joseph, T. A. F. König, *Appl. Mater. Interfaces* **11** (2019) 13752–13760.
44. A. D. Rakić, *Applied Optics* **34** (1995) 4755–4767.
45. R. Boidin, T. Halenkovič, V. Nazabal, L. Beneš, P. Nemeč, *Ceramics International* **42** (2016) 1177–1182.
46. G. Wang, J. Li, K. Lv, W. Zhang, X. Ding, G. Yang, X. Liu, X. Jiang, *Sci. Rep.* **6** (2016) 1–13.
47. R. W. Revie, H. H. Uhlig, *Corrosion and corrosion control*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2008, 383–397.
48. A. Trybała, L. Szyk-Warszynska, P. Warszynski, *Colloids Surf. A* **343** (2009) 127–132.
49. J. Pouilleau, D. Devilliers, F. Garrido, S. Durand-Vidal, E. Mahé, *Mater. Sci. Eng. B* **47** (1997) 235–245.
50. <https://goldbook.iupac.org/terms/view/I03275> (datum pristupa 15. lipnja 2021.)
51. M. Salomäki, P. Tervasmäki, S. Areva, J. Kankare, *Langmuir* **20** (2004) 3679–3683.
52. M. Elzbięciak, M. Kolasinska, P. Warszynski, *Colloids Surf. A* **321** (2008) 258–261.
53. J. Yu, B. M. Meharg, I. Lee, *Polymer* **109** (2017) 297–306.
54. D. E. Guzmán, H. Ritacco, J. E. F. Rubio, R. G. Rubio, F. Ortega, *Soft. Matter.* **5** (2009) 2130–2142.
55. S. Fujita, S. Shiratori, *Nanotechnology* **16** (2005) 1821–1827.

9. SAŽETAK

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Utjecaj vrste metalnog supstrata na svojstva višesloja poli(alilamin-hidroklorida) i poli(akrilne kiseline)

Mia Mesić

Polielektroliti su makromolekule koje se sastoje od ponavljajućeg slijeda podjedinica koje se mogu ionizirati u otopinama. S obzirom na naboj dijele se na polikatione, polianione i poliamfolite dok se s obzirom na stupanj disocijacije u otopini dijele na jake i slabe. Polielektrolitni višeslojevi su filmovi koji nastaju naizmjeničnom adsorpcijom polikationa i polianiona (tzv. sloj-po-sloj metodom) na nekoj površini. Svojstva dobivenih filmova ovise o eksperimentalnim parametrima poput korištenih polielektrolita, ionskoj jakosti, vrsti pozadinske soli te o vrsti supstrata. U ovom radu je istraženo kako vrsta metalnog supstrata utječe na višesloj pripremljen od poli(alilamin-hidroklorida) i poli(akrilne kiseline). Kao metalni supstrati korišteni su silicij, titanij i aluminij koji su komercijalno dostupni. Ti supstrati se pasiviziraju s kisikom iz zraka, a njihove površine su vrlo glatke. Višesloj je priređen pri pH = 7 pri sobnoj temperaturi pri koncentraciji polielektrolita od $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ uz tetrametilamonijev klorid kao pozadinsku sol koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Elipsometrijom je praćen rast filmova na siliciju, titaniju i aluminiju do deset slojeva. Morfologija i površinska hrapavost filma od deset slojeva, odredila se mikroskopijom atomskih sila. Obje metode su dale slične debljine filmova. Postoji trend u debljini i hrapavosti filmova na siliciju, titaniju i aluminiju pa je tako debljina na siliciju 10 nm dok je na aluminiju preko pola mikrometra.

Ključne riječi: polielektroliti, polielektrolitni višeslojevi, elipsometrija, mikroskopija atomskih sila, supstrati

10. SUMMARY

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Effect of metal substrate on properties of poly(allylamine hydrochloride) and poly(acrylic acid) multilayer

Mia Mesić

Polyelectrolytes are macromolecules that consist of a repeating sequence of subunits. They are divided into polycations, polyanions and polyampholites while according to the degree of dissociation in solution, they can be divided into strong and weak. Polyelectrolyte multilayers are films which are formed by alternating of polycations and polyanions on a surface, most often with layer-by-layer method. The properties of film depend on the experimental parameters such as the polyelectrolytes that are used, ionic strength, type of the background salt and substrates. In this research it was investigated how the type of metal substrate affects the multilayer prepared from poly(allylamine-hydrochloride) and poly(acrylic acid). Commercially available silicon, titanium and aluminium were used as metal substrates. These substrates are passivated with oxygen from air and their surfaces are smooth. The multilayer was prepared at $\text{pH} = 7$ at room temperature with a polyelectrolyte concentration of $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ with tetramethylammonium chloride as the background salt $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. The growth of films on silicon, titanium and aluminum up to ten layers was monitored by ellipsometry. The morphology and surface roughness of the ten-layer film was determined by atomic force microscopy. Both methods give similar results in film thickness. There is a trend in the thickness and roughness of films on silicon, titanium and aluminum, so the thickness on silicon is about 10 nm, while on aluminum it is half a micrometer.

Key words: polyelectrolytes, polyelectrolytes multilayers, ellipsometry, atomic force microscopy, substrates

11. ŽIVOTOPIS

Mia Mesić rođena je 01.05.1998. u Puli. 2005. upisuje Osnovnu školu Vidikovac koju završava 2013. godine i biva proglašena učenicom generacije. Iste godine upisuje prirodoslovno-matematički smjer Gimnazije Pula gdje sudjeluje na školskim i županijskim natjecanjima iz kemije, a gimnaziju završava 2017. Potom upisuje preddiplomski studij kemije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu. Tijekom studija sudjeluje u popularizaciji znanosti na Otvorenim danima Kemijskog odsjeka (2017.-2020.) te prima stipendiju Istarske županije. Na jesen 2020. završava preddiplomski studij te upisuje diplomski studij kemije, istraživački smjer anorganska i fizikalna.

Sudjelovala je i na XIII. susretu mladih kemijskih inženjera (2020.) s posterskim priopćenjem. Od 2020. sudjeluje u radu hrvatsko-slovenskog projekta kojeg financira HRZZ pod nazivom: „Modulacija polifenolnog profila voća uslijed fizikalnih tretmana nakon branja“ pod vodstvom prof. dr. sc. Davora Kovačevića te prof. dr. sc. Klemena Bohinca sa slovenske strane.