

**Dr Paweł W. Majewski**  
**Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego**

**ZAŁĄCZNIK 3**  
**DO WNIOSKU O PRZEPROWADZENIE POSTĘPOWANIA HABILITACYJNEGO:**  
**AUTOREFERAT W JĘZYKU POLSKIM**



Warszawa, 15.04.2019

1. **IMIĘ I NAZWISKO: Paweł W. Majewski**
2. **Doktorat**, (Doctor of Philosophy), Yale University, Chemical Engineering Department, 2013, Tytuł rozprawy doktorskiej: *Magnetic Alignment and Charge Transport Improvement in Functional Soft Materials*  
**Magisterium**, Biologia molekularna, Uniwersytet Warszawski, Wydział Biologii, 2007  
**Magisterium**, Chemia, Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, 2006
3. **Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/ artystycznych:**  
Od 2016 - adiunkt, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski  
2013–2016 - postdoc , Center for Functional Nanomaterials, Brookhaven National Laboratory  
2008–2013 - teaching/research assistant, Chemical Engineering Department, Yale University
4. **Wskazanie osiągnięcia:**
  - a) Jednotematyczny cykl publikacji dotyczący ukierunkowanej samoorganizacji kopolimerów blokowych:  
***Opracowanie i scharakteryzowanie procesu ukierunkowanej samoorganizacji kopolimerów blokowych poddawanych dynamicznemu wygrzewaniu wiązką laserową i ich wykorzystanie do otrzymywania uporządkowanych nanostrukturalnych powłok powierzchniowych.***
  - b) Spis osiągnięć (Autorzy, Tytuł, Nazwa czasopisma, Rok, Wolumin, Strony [IF, liczba cytowań])  
(Dane zaczerpnięte z bazy Web of Science Core Collection Clarivate Analytics, wejście z dn. 15.04.2019):

**H1. Majewski, P. W.; Yager, K. G. Millisecond Ordering of Block Copolymer Films via Photothermal Gradients. *ACS Nano* 2015, 9 (4), 3896–3906. [13,334; 53]**

Jest to pierwsza chronologicznie praca z cyklu poświęconego analizie procesów fizykochemicznych towarzyszących strefowemu wygrzewaniu cienkich warstw kopolimerów blokowych za pomocą wiązki laserowej. Mój wkład w powstanie pracy polegał, na początkowym etapie, na analizie teoretycznej procesów transportu ciepła w procesie ogrzewania laserowego i zaproponowaniu koncepcji dalszych badań eksperymentalnych z wykorzystaniem podłoży szklano-germanowych zoptymalizowanych zarówno pod kątem pożądanych profili termicznych jak i oddziaływań powierzchniowych z polimerami. Po przetestowaniu podłoży zaprojektowałem i zbudowałem elementy mechaniczne układu eksperymentalnego i scharakteryzowałem główne parametry fizyczne warunkujące samoorganizację i porządkowanie dalekozasięgowe modelowego kopolimeru blokowego (profile optyczne i termiczne, wpływ szybkości i łącznego czasu przemieszczania wiązką laserową, granice degradacji itd.). W pracy zademonstrowano, że metoda ta pozwala ponad-tysiącrotnie przyspieszyć kinetykę samoorganizacji domen kopolimerów blokowych, co pozwoliło skrócić czas samoorganizacji z kilkudziesięciu godzin do kilku minut w porównaniu z konwencjonalnym wygrzewaniem piecowym. Przygotowałem i zbadałem za pomocą techniki SEM oraz GISAXS szereg próbek poddanych obróbce laserowej jak również, referencyjną serię wygrzewaną w piecu próżniowym w celu porównania kinetyki procesu samoorganizacji w obu eksperymentach. Napisałem wstępną wersję manuskryptu wraz z ilustracjami i wykresami.

Mój udział procentowy szacuję na 65%.

**H2. Majewski, P. W.; Yager, K. G. Block Copolymer Response to Photothermal Stress Fields. *Macromolecules* 2015, 48 (13), 4591–4598. [5,554; 14]**

Opisana w pracy metoda pozwala uzyskiwać makroskopowo uporządkowane (monodomenowe) cienkie warstwy kopolimerów blokowych za pomocą zmodyfikowanej techniki wygrzewania laserowego. Inspiracją do rozpoczęcia badań w tym kierunku było zaobserwowane przeze mnie w

pracy H1 (SI) dalekozasięgowe porządkowanie warstw BCP w warunkach pełzania (*creep flow*) warstw po przerwaniu ich ciągłości mechanicznej. W pracy H2 celowo wykorzystano podobny efekt w celu nadania kierunkowości procesowi samoorganizacji domen BCP. Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaproponowaniu wstępnej koncepcji badań i scharakteryzowaniu procesów fizycznych towarzyszących fototermicznej obróbce warstw kopolimerów blokowych łączącej lokalne podgrzewanie za pomocą wiązki lasera z jednoczesnym przyłożeniem naprężeń ścinających poprzez wierzchnią warstwę elastomeru o dużym współczynniku rozszerzalności cieplnej. W celu uogólnienia metody przeprowadziłem eksperymenty porządkowania na polimerach blokowych o różnych masach molowych i różnym składzie chemicznym warunkującym zróżnicowanie ich właściwości mikromechanicznych. Efektywność procesu monitorowałem za pomocą technik SEM i GISAXS oraz uczestniczyłem w opracowaniu teoretycznego wyjaśnienia obserwowanych różnic w zachowaniu poszczególnych materiałów. Pracowałem nad tekstem i ilustracjami publikacji. Mój udział procentowy szacuję na 75%.

**H3. Majewski, P. W.; Rahman, A.; Black, C. T.; Yager, K. G. Arbitrary Lattice Symmetries via Block Copolymer Nanomeshes. *Nat Commun* 2015, 6. [11,329; 51]**

W tej pracy, opisującej otrzymywanie nowatorskich nanostruktur metalicznych na drodze samoorganizacji miękkich materiałów, byłem pomysłodawcą metody sekwencyjnego porządkowania laserowego i nakładania na siebie warstw kopolimerów blokowych. Przeprowadziłem też eksperymenty z metalizacją matryc kopolimerowych uzyskując podłoża pokryte nanodrutami z metali szlachetnych, których przewodnictwo elektryczne scharakteryzowałem w funkcji temperatury wygrzewania nanostruktur po podłączeniu do napylonego układu elektrod pomiarowych. Przeprowadzałem również pomiary SEM i GISAXS oraz uczestniczyłem w przygotowaniu manuskryptu. Wkład poszczególnych autorów został opisany w j. angielskim w opublikowanym artykule, zgodnie z wymogami wydawcy i jest publicznie dostępny: „K.G.Y. and P.W.M. devised the fabrication concept, built the annealing apparatus, performed the GISAXS experiments and conducted the data-analysis. P.W.M. developed the materials preparation protocols, prepared the experimental samples, and conducted the SEM, optical, and electrical characterizations. C.T.B. and A.R. developed and performed the vapour infiltration methods, and contributed to the electrical and optical characterization. All authors contributed to manuscript preparation.”

Mój udział procentowy szacuję na 60%.

**H4. Majewski, P. W.; Yager, K. G. Latent Alignment in Pathway-Dependent Ordering of Block Copolymer Thin Films. *Nano Lett.* 2015, 15 (8), 5221–5228. [13,779; 21]**

Praca ta jest pierwszą z serii, w której zaobserwowano i opisano dominujący wpływ warunków początkowych na wczesnych etapów procesu samoorganizacji na finalną morfologię domen obserwowanych w cienkich filmach kopolimerów blokowych. Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, procedury eksperymentalnej i przygotowaniu serii próbek kopolimerowych poddanej ultraszybkiemu wygrzewaniu lasera indukującym porządkowanie kierunkowe domen kopolimerowych a następnie scharakteryzowaniu morfologii tych materiałów za pomocą technik SAXS i SEM. Opracowałem metodę wizualizacji drobnych zmian morfologicznych w cienkich warstwach kopolimerów polimerów w początkowej fazie procesu samoorganizacji za pomocą selektywnego trawienia plazmowego i metalizacji. Brałem udział w opracowaniu pół-ilościowego modelu fizycznego wyjaśniającego to obserwacje eksperymentalne. Uczestniczyłem w przygotowaniu ilustracji i napisaniu tekstu publikacji.

Mój udział procentowy szacuję na 75%.

**H5. Majewski, P. W.; Yager, K. G. Reordering Transitions during Annealing of Block Copolymer Cylinder Phases. *Soft Matter* 2016, 12 (1), 281–294. [3,889; 19]**

Praca ta poświęcona jest roli kontroli kinetycznej i termodynamicznej w procesie samoorganizacji kopolimerów blokowych. Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na znalezieniu modelowego układu kopolimerowego, podlegającego, dla określonej grubości warstwy i w odpowiednio dobranym zakresie temperatur, przejściu polegającemu na reorientacji cylindrycznych domen z kierunku pionowego na poziomy. Następnie przeprowadziłem szereg pomiarów mikroskopowych SEM oraz dyfrakcyjnych (GISAXS), aby uzyskać statystycznie-znaczący zbiór obrazów i dyfraktogramów poddany dalszej analizie i porównaniu z opracowanym modelem symulacyjnym. Uczestniczyłem w przygotowaniu manuskryptu.

Mój udział procentowy szacuję na 60%.

**H6. Majewski, P. W.; Yager, K. G. Rapid Ordering of Block Copolymer Thin Films. *Journal of Physics: Condensed Matter* 2016, 28 (40), 403002. [2,649; 24]**

Jest to praca przeglądowa podsumowująca stan badań nad metodami przyspieszonej samoorganizacji kopolimerów blokowych obejmująca, oprócz porządkowania termicznego (laserowego), inne techniki ukierunkowanej samoorganizacji. Wkładem autorskim do tej pracy są rozdziały będące *tutorialem* wprowadzającym do metod ilościowej charakteryzacji morfologii powierzchni kopolimerów blokowych oraz ilościowe porównanie różnych metod ukierunkowanej samoorganizacji. Pracę nad publikacją podzieliliśmy wg. rozdziałów, a wykonana przeze mnie część polegała na przeglądzie i analizie publikacji innych badaczy, wyborze ilustracji i uzyskaniu zgody na ich reprodukcję oraz napisaniu pierwotnej wersji podrozdziałów 4, 5 i 6. Wspólnie z drugim autorem pracowaliśmy nad wstępem do publikacji, sekcją metod laserowego porządkowania (Podrozdział 7), ujednoczeniem tekstu oraz edycją grafiki.

Mój udział procentowy szacuję na 50%.

**H7. Atikur Rahman, Pawel W. Majewski, Gregory Doerk and Kevin G Yager. Non-native three-dimensional block copolymer morphologies. *Nature Communications* 2016, 7, 13988. [12,124; 15]**

Wkład poszczególnych autorów został opisany w opublikowanym artykule, zgodnie z wymogami wydawcy i jest publicznie dostępny: „A.R. and C.T.B. designed the original experiments. A.R. prepared samples, developed the fabrication protocols, characterized the samples with SEM and explored system parameter spaces. P.W.M. and G.D. assisted with refining experimental protocols. K.G.Y. and P.W.M. performed X-ray scattering characterization, and developed image analysis methods. K.G.Y. developed the mechanistic model. C.T.B. and K.G.Y. supervised the work. All authors contributed to data analysis, interpretation and manuscript preparation.” Ponadto, przeprowadziłem badania AFM próbek kopolimerowych po infiltracji prekursorem metaloorganicznym wykazując, że infiltracja prowadzi do selektywnego spęcznienia domen jednego typu i powstawania topograficznych „wybrzuszeń” w tych obszarach. Obserwacja ta była kluczowa dla interpretacji morfologii próbek wielowarstwowych i wpływu warstw położonych poniżej na samoorganizację warstw górnych oraz zaproponowanego modelu grafoepitaksji wyjaśniającego to zjawisko. Uczestniczyłem w opracowaniu modelu fizycznego wyjaśniającego to zjawisko, i pracy nad manuskrytem.

Mój udział procentowy szacuję na 35%.

**H8. Choo, Y.; Majewski, P. W.; Fukuto, M.; Osuji, C. O., Yager, K. G. Pathway-engineering for highly-aligned block copolymer arrays. *Nanoscale*, 2018,10, 416-427. [7,233; 3]**

Praca stanowi realizację wspólnego pomysłu, mojego i dr. Yager’a, dotyczącego połączenia kinetycznej i termodynamicznej kontroli procesu ukierunkowanej samoorganizacji w celu uzyskania monodomenowych próbek kopolimerów blokowych złożonych z pionowo zorientowanych

heksagonalnie upakowanych cylindrów. Opracowałem również plan eksperymentalny tej pracy i przeprowadziłem wstępne testy m.in. identyfikując metodę RTP (*Rapid Thermal Processing*) następującą po laserowym porządkowaniu jako optymalną do osiągnięcia pożądanej morfologii próbki – monodomenowej złożonej z pionowo zorientowanych cylindrów tworzących sieć heksagonalną. Uczestniczyłem w badaniach transmisyjnych SAXS i GISAXS otrzymanych próbek oraz analizie tych danych. Uczestniczyłem też w przygotowaniu ilustracji i edycji manuskryptu.

Mój udział procentowy szacuję na 40%.

### **c) omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.**

#### Streszczenie

Nadawanie kontrolowanego uporządkowania dalekozasięgowego domenom kopolimerów blokowych (ang. *block copolymers*, BCP) nie jest prostym zadaniem, gdyż z uwagi na niski koszt energetyczny odkształcania tych materiałów, powstające na drodze spontanicznej samoorganizacji morfologie BCP charakteryzuje bardzo wysoka gęstość defektów strukturalnych. Dodatkowym utrudnieniem w kontrolowaniu morfologii kopolimerów blokowych jest długi czas trwania procesu samoorganizacji związany z ich wysoką lepkością i bardzo powolną kinetyką wzrostu jednorodnie uporządkowanych domen. W czasie stażu doktorskiego w grupie prof. Olega Gang'a w Laboratorium Narodowym Brookhaven opracowałem metodę porządkowania cienkich warstw kopolimerów dwublokowych za pomocą światła laserowego. Metoda ta, będąca w szerszym kontekście jedną z technik ukierunkowanej samoorganizacji materiałów miękkich (ang. *directed self-assembly*, DSA) okazała się dużo bardziej wydajna niż konwencjonalne techniki wygrzewania próżniowego a także łatwo adaptowalna do różnego typu kopolimerów blokowych. Porządkowanie laserowe umożliwia wydajne otrzymywanie makroskopowo uporządkowanych warstw BCP będących materiałem wyjściowym do tzw. syntezy matrycowej (ang. *templated synthesis*), czyli do wykorzystania BCP jako matrycy do syntezy uporządkowanych materiałów nieorganicznych, które w przyszłości będzie mogły znaleźć zastosowanie jako nowego typu funkcjonalne powłoki powierzchniowe np. przezroczyste elektrody, materiały plazmonowe lub sensory. Badania nad kopolimerami blokowymi kontynuuję i rozwijam na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego w grupie badawczej, którą stworzyłem dzięki przyznaniu mi grantów przez FNP i NCN. Obecnie, oprócz rozwijania samej techniki porządkowania laserowego (zwiększenie wydajności i uniwersalności metody), realizujemy nowe pomysły naukowe związanych z zastosowaniem uporządkowanych polimerów dwublokowych jako matryc porządkujących inne organiczne nanostruktury (nanorurki, nanowstążki) a także syntezą uporządkowanych warstw nanomateriałów nieorganicznych o właściwościach sensorycznych. Jednym z niedawnych osiągnięć grupy jest opracowanie i zbudowanie zminiaturyzowanego zestawu do laserowego wygrzewania polimerów kompatybilnego z infrastrukturą badawczą synchrotronu (stanowisko pomiarowe CMS w NSLS), który umożliwia pomiary strukturalne obrabianych materiałów za pomocą techniki GISAXS bezpośrednio w trakcie obróbki laserowej, w tym na wczesnych etapach procesu samoorganizacji trudnych do zbadania za pomocą innych metod.

Wskazane przez mnie osiągnięcie naukowe – cykl jednotematycznych publikacji dotyczących porządkowania wewnętrznej struktury kopolimerów dwublokowych (ang. *block copolymers*, BCP) za pomocą wiązki laserowej stanowi kolejno: zapis odkrycia i scharakteryzowanie zjawiska (H1), zaproponowanie modelu wyjaśniającego obserwacje eksperymentalne (H2, H4, H5), oraz zastosowania praktycznego opracowanej metody.

Istotnym elementem przedłożonego przeze mnie osiągnięcia jest otrzymywanie nanostrukturalnych powłok złożonych z wysoce uporządkowanych nanodrutów uzyskiwanych metodą syntezy matrycowej z cienkich warstw kopolimerów blokowych poddanych obróbce metodą fototermiczną. W jednej z prac (H3) przedstawione zostały przykładowe zastosowania tego typu nanostrukturalnych powłok. W pracy tej, podobnie jak w publikacji (H7) przedstawiono sposoby otrzymywania powłok złożonych z kilku warstw

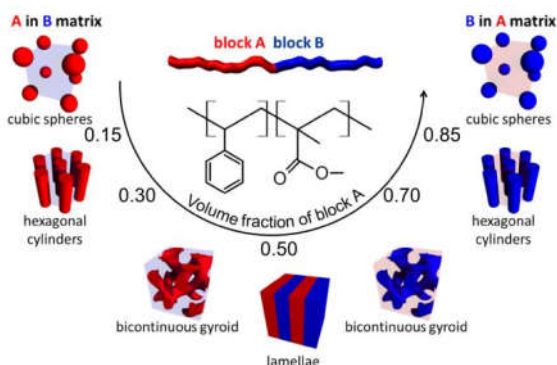
kopolimerów dwublokowych pozwalające otrzymywać nanomateriały o złożonej morfologii, odbiegające od typowych otrzymywanych w wyniku samoorganizacji BCPs. Metoda fototermiczna, pozwala na szybkie otrzymywanie poszczególnych warstw polimerowych będących składnikami złożonych układów wielowarstwowych.

Publikacja H6 jest pracą przeglądową podsumowującą stan badań nad metodami przyspieszonej samoorganizacji kopolimerów blokowych. Oprócz przedstawienia stanu wiedzy w tej dziedzinie, w pracy tej dokonano ilościowego porównania wydajności różnych technik ukierunkowanej samoorganizacji a także zawarto w niej rozdział będący mini-przewodnikiem (tutorial) dla badaczy rozpoczynających badania nad morfologią i kinetyką samoorganizacji nanomateriałów miękkich za pomocą technik obrazowania powierzchniowego SEM i analizy niskokątowego rozpraszania promieniowania X w geometrii poślizgowej (GISAXS).

Obecnie kontynuuję z moim zespołem na Wydziale Chemii UW pracę nad zastosowaniem metody laserowego porządkowania filmów kopolimerów blokowych. Najnowszy wkład w opisywaną tematykę stanowi publikacja dotycząca zastosowania metody laserowego porządkowania kopolimerów na standardowych substratach krzemowych i układ pomiarowy, który służy do pomiarów rentgenowskich powierzchni materiałów *in situ* w trakcie wygrzewania laserowego.

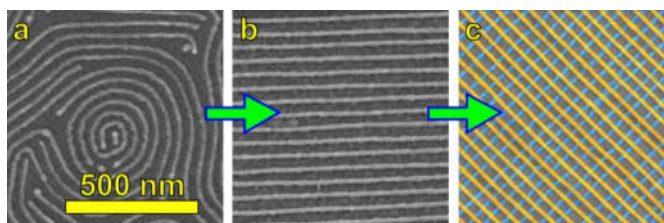
## Wstęp

Kopolimery blokowe (*block copolymers*, BCP) stanowią unikalną grupę makromolekuł, w których dwa chemicznie różne łańcuchy połączone są kowalencyjnie. Po podgrzaniu, na drodze mikroseparacji fazowej, tworzą domeny złożone z łańcuchów jednego typu zorganizowane w struktury periodyczne o rozmiarach od



Rys. 1 Równowagowe morfologie kopolimerów dwublokowych

kilku do kilkuset nanometrów, kontrolowanych masą molową polimeru.[1,2] Z uwagi na zróżnicowaną morfologię struktur zależną od wzajemnej proporcji między blokami oraz możliwość kontrolowania masy molowej, kopolimery stanowią dla nanotechnologii doskonałą „bibliotekę” motywów strukturalnych (Rys. 1) wykorzystywanych do pokrywania (*patterning*) powierzchni i syntezy funkcjonalnych materiałów. Dodatkowym atutem kopolimerów jest łatwość ich rozpuszczenia, przetwarzania w roztworze i nakładania na różne podłoża. Niestety, wadą wykorzystania miękkich materiałów jest stosunkowo duża gęstość defektów strukturalnych. Nieporządek ten, dyskwalifikujący w wielu wypadkach bezpośrednie technologiczne wykorzystanie BCP, stanowi wyzwanie dla badaczy pracujących z tymi materiałami i motywację do rozwijania metod ukierunkowanej samoorganizacji i orientacji przestrzennej domen polimerowych (*directed self-assembly*) (Rys. 2).[3] Drugim problemem wykorzystania BCP w nanotechnologii jest niepraktycznie powolna kinetyka samoorganizacji makromolekuł związana z ich wysoką masą cząsteczkową i powolną dyfuzją (czasy > kilkadziesiąt godzin wygrzewania). Po pokonaniu wyżej wymienionych przeszkód, uporządkowane przestrzennie periodyczne domeny polimerowe stanowią punkt wyjściowy dla wielu materiałów funkcjonalnych; w formie natywnej lub po wytrawieniu jednego z bloków zaproponowano zastosowanie BCP jako membran jonoprzewodzących [4-6]. Kopolimery blokowe stosuje się także do wytwarzania nanostrukturalnych powłok jako maski litograficzne do trawień powierzchni [7] bądź jako matryce do syntezy nanomateriałów nieorganicznych [8,9]. Po konwersji nanostruktury otrzymane za pomocą BCP mogą pełnić funkcję materiałów plazmowych [10], sensorów chemicznych[11], lub polaryzatorów [12]. Dzięki samoorganizacji BCP na podłożach optycznych możliwe jest otrzymywanie szerokopasmowych powłok antyrefleksyjnych [13]. Kopolimery blokowe są również atrakcyjnymi materiałami wyjściowymi do produkcji przezroczystych elektrod [14], czujników pojemnościowych [15] czy elementów wytwarzających energię na drodze triboelektrycznej [16]. Zademonstrowano również użycie kopolimerów blokowych do otrzymywania powłok o właściwościach superhydrofobowych.[18]



Rys. 2 Ukierunkowana samoorganizacja BCP: a) struktura wyjściowa, b) uporządkowana kierunkowo, c) wielowarstwowa.

## Szczegółowe omówienie cyklu publikacji

Zanim przejdę do szczegółowego omówienia cyklu prac, chciałbym poświęcić nieco miejsca na wyjaśnienie używanej przez mnie terminologii dotyczącej kopolimerów blokowych.

Metoda *fortotermicznego porządkowania kopolimerów blokowych* jest moim tłumaczeniem angielskiej nazwy *laser (zone) annealing (LZA)*, oddającym w sposób skrótowy sposób działania tej metody. Tłumaczenie dosłowne, *laserowe wygrzewanie strefowe*, choć precyzyjniejsze technicznie, nie oddaje charakteru „porządkującego” tej techniki. Stosowany przeze mnie termin „wygrzewanie” nie jest precyzyjnym

tłumaczeniem słowa „*annealing*” powszechnie stosowanego w anglojęzycznej literaturze przedmiotu, np. *solvent vapor annealing*, *magnetic annealing*, zastępowanego czasem polskim terminem „kondycjonowanie”.

Drugim z używanych przeze mnie i często potencjalnie mylących terminów jest słowo „domena” lub „domeny”. W literaturze kopolimerów blokowych termin domena lub blok używany jest przede wszystkim do opisu struktury BCP w skali lokalnej odpowiadającej zasięgowi mikroseparacji fazowej i odzwierciedla symetrię i morfologię komórki elementarnej układów periodycznych tworzonych przez BCP. Z opisanych poniżej przyczyn, dla oddania lokalnego charakteru tego uporządkowania, proponuję tu termin „mikrodomena”. Wśród powszechnie występujących w układach dwublokowych wyróżniamy mikrodomeny o kształcie kul ułożonych w sieci kubicznej ściennie- lub przestrzennie centrowanej, heksagonalnie upakowane cylindry lub warstwy (Rys. 1). Termin domena, może być jednak użyty również w celu wskazania orientacji przestrzennej mikrodomen w konkretnej próbce materiału np. „domeny pionowe” oznaczają w przypadku cylindrów orientację normalną ich długich osi w stosunku do podłoża, natomiast w przypadku układów warstwowych orientację pionową warstw. Sytuację komplikuje dodatkowo, spotykane często w literaturze poświęconej kinetyce procesu samoorganizacji użycie terminu „domena” w stosunku do obszaru o jednorodnej orientacji (mikro)domen określanych również terminem ziarno (*grain*) i odp. „*grain size*”, czyli wielkość ziaren. Dla odróżnienia proponuję tu termin (makro)domena. Odpowiednikiem tego terminu, z obszaru badań krystalicznej materii skondensowanej są „krystality”, nieco mylącym w przypadku periodycznych materiałów miękkich o amorficznej strukturze wewnętrznej.

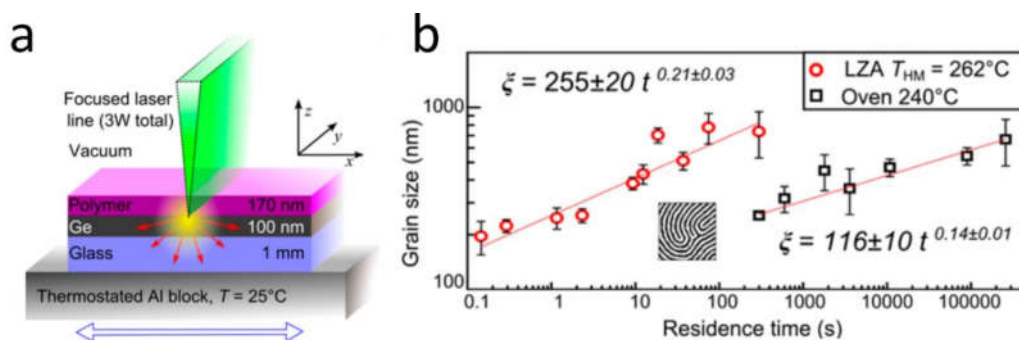
Pierwsza z cyklu prac (H1), *Millisecond Ordering of Block Copolymer Films via Photothermal Gradients*, opisuje współwynaaleziona przeze mnie metodę ukierunkowanej samoorganizacji kopolimerów blokowych, w której BCP porządkowane są za pomocą silnie skupione wiązki laserowej (*Laser Zone Annealing*, LZA). Publikacja przedstawia budowę układu do laserowego wygrzewania strefowego cienkich warstw kopolimerów blokowych i fizyko-chemiczne procesy towarzyszące temu procesowi.

Nadana tej technice nazwa *Laser Zone Annealing* nawiązuje do innych technik wygrzewania strefowego materiałów, m.in. do metody CZA (*Cold Zone Annealing*) opracowanej przez grupę prof. Karima [19,20] oraz do technik strefowego wygrzewania polimerowych materiałów w trakcie wyciskania przez dyszę (*extrusion*) nadającego łańcuchom w materiałach krystalicznych i semi-krystalicznych porządek przestrzenny [21, 22]. Metody wyciskania na gorąco, opisywane terminem *Hot Zone Annealing*, odróżnia od technik CZA fakt, że poddawany obróbce poddawany jest całkowitemu stopieniu do fazy izotropowej. W przypadku opisywanej tutaj metody LZA, podobnie jak CZA, stosowane są temperatury, w zakresie których nie dochodzi do przejścia porządek-nieporządek (ang. *order-disorder transition*), a jedynie do przekroczenia (często znacznego) temperatury zeszklenia i do upłynnienia obrabianego materiału. Pełna nazwa tej techniki, mogłaby zatem brzmieć *Laser Cold-Zone Annealing*, i byłaby technicznym oksymoronem biorąc pod uwagę stosowane w niej temperatury przekraczające 500°C.

Metoda LZA polega na przemiataniu skupionej wiązki lasera (532 nm, 3W) po powierzchni substratu szklanego pokrytego germanem (warstwa absorbera światła, w obrębie której dochodzi do termalizacji pochłoniętego promieniowania) pokrytego cienką warstwą kopolimeru blokowego (Rys. 3a). Wiązka, dzięki zastosowaniu soczewek cylindrycznych, ma kształt wąskiej linijki, o długości rzędu 10-15 mm i szerokości kilku mikrometrów, co pozwala na jednoczesne porządkowanie próbek o makroskopowej szerokości, w odróżnieniu od prac innych badaczy, którzy wykorzystywali światło skupione punktowo, często na bardzo małym obszarze z wykorzystaniem mikroskopu.[23, 24] Metoda LZA pozwala na ultraszybką samoorganizację domen w filmach BCP. Dla typowo stosowanej szerokości profilu termicznego (<100 μm) i szybkości przemiataania linijki laserowej rzędu 1000 μm/s, za jej pomocą można otrzymywać uporządkowane morfologie BCP w czasie krótszym niż 100 ms. W pracy przedstawiliśmy ilościowe porównanie kinetyki wzrostu ziaren (makrodomen) w modelowym układzie cylindrycznego kopolimeru dwublokowego polistyren-*b*-poli(metakrylan metylu) w przypadku konwencjonalnego wygrzewania w piecu próżniowym i obróbki techniką LZA, które wykazało ponad tysiąckrotne przyspieszenie kinetyki samoorganizacji w przypadku wygrzewania laserowego (rozumiane jako skrócenie czasu potrzebnego do samoorganizacji i wzrostu



makrodomen powierzchniowych do określonej wielkości, ze stanu nieuporządkowanego (Rys. 3b). Należy podkreślić, że na tym etapie prac nie zaobserwowano uprzywilejowanego kierunku wzrostu domen. Efekt przyspieszenia kinetyki samoorganizacji w obecności gradientów termicznych, obserwowany był przez innych badaczy w eksperymentach typu *cold-zone annealing* (CZA), np. w publikacji Berry’ego i współpracowników raportowano 10-krotne zwiększenie szybkości wzrostu makrodomen przy zastosowaniu liniowych gradientów temperatury rzędu 10-70°C/mm.[19] W naszej publikacji (materiały pomocnicze H1) postulujemy, że efekt przyspieszonego wzrostu domen BCP, obserwowany zarówno dla cylindrycznych mikrodomen w orientacji poziomej, jak i pionowej, można tłumaczyć termoforetyczną migracją defektów w kierunku gradientu i ich koncentracją w obszarze cieplejszej strefy przyspieszającą eliminację defektów na drodze anihilacji po spotkaniu się par defektów o przeciwnych znakach. Należy przy tym zastrzec, że wpływ na szybkość wzrostu domen w układach kopolimerowych mają również inne czynniki, m.in. grubość warstwy i rodzaj wybranego podłoża a uzyskanie i porównanie parametrów kinetycznych jest stosunkowo trudne eksperymentalnie i wymaga użycia odpowiedniej metody analizy wielkości ziaren. Opracowana na potrzeby pracy H1 zautomatyzowana analiza korelacji przestrzennej domen na zdjęciach SEM jest obiektywnym i uniwersalnym narzędziem do tego celu, m.in. wyklucza błędy przy „ręcznym” szacowaniu wielkości domen. Metoda ta polega na identyfikacji mikrodomen a następnie przypisaniu im lokalnych wektorów orientacji przestrzennej (direktorów) i przeprowadzeniu ich analizy korelacyjnej. Można ją uniwersalnie stosować, do analizy wielkości i orientacji domen o dowolnej symetrii tworzących je elementów. Zaletą metody jest jej duża czułość na defekty przestrzenne w tym np. na undulacje linii oraz niedoskonałości obrazu, co sprawia, że obliczone za jej pomocą zasięgi korelacji przestrzennej będą zazwyczaj niższe niż te uzyskiwane metodami manualnymi.



Rys. 3. Metoda LZA a) schemat układu laserowego podgrzewania cienkich warstw kopolimeru blokowego, b) przyspieszenie procesu wzrostu makrodomen BCP przy zastosowaniu tej metody (Grafika zaczerpnięta z H1)

Oprócz wkładu ściśle naukowego polegającego na analizie obserwowanych zjawisk i znalezieniu kluczowych parametrów fizycznych wpływających na proces samoorganizacji kopolimerów, mój wkład w badania polegał także na budowie układu eksperymentalnego oraz, na wczesnym etapie prac, na znalezieniu łatwo dostępnych podłoży, które pozwalałyby na podgrzewanie filmów kopolimerowych przez efektywną absorpcję światła o długości fali 532 nm (typowe kopolimery blokowe nie absorbują światła w tym zakresie). Standardowe podłoża krzemowe przewodzą zbyt dobrze ciepło uniemożliwiając lokalne podgrzewanie przy stosowanej powierzchniowej gęstości mocy optycznej, z kolei testowane przeze mnie barwniki organiczne, które planowałem zmieszać z polimerami okazały się niestabilne z powodu sublimacji bądź wrzenia, fotobleachingu a wreszcie degradacji termicznej. Mniejsze problemy ze stabilnością wykazywały cienkie, silnie absorbujące powłoki nieorganiczne takie jak PbS lub CuO/Cu<sub>2</sub>O, ale problemem jest ich chropowatość, trudność nakładania warstw oraz ich stabilność. Zaproponowana przeze mnie napyłana warstwa germanu wykazuje zarówno dobrą stabilność chemiczną (w warunkach wygrzewania próżniowego), a co najważniejsze daje się łatwo i w sposób kontrolowany osadzać na substratach szklanych i wykazuje znaczne podobieństwo chemiczne ze stosowanymi powszechnie podłożami krzemowymi, co ułatwia bezpośrednie zastosowanie takiej powłoki.

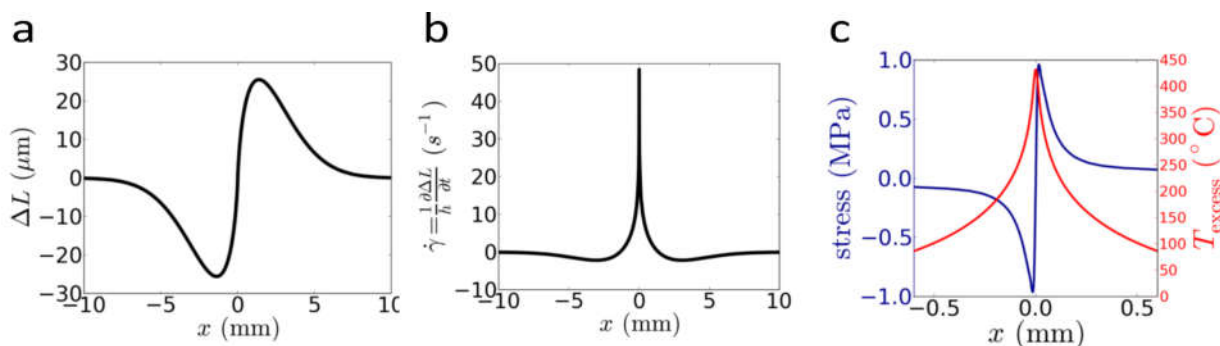
Dodatkowym wyzwaniem eksperymentalnym okazało się zmierzenie profili temperaturowych indukowanych na powierzchni substratów w czasie naświetlania z zadowalającą rozdzielczością przestrzenną i jej porównanie z modelem symulacyjnym (przeprowadzone przeze mnie symulacja wykorzystująca metodę

elementów skończonych) jak i z rozwiązaniem teoretycznym (analitycznym) problemu transportu ciepła w tej geometrii. Zaproponowana przeze mnie metoda rekonstrukcji pól termicznych w cienkich warstwach ogrzewanych laserem polega na wykorzystaniu cienkich powłok z substancji referencyjnej o dokładnie znanej temperaturze topnienia i grubości dobranej tak, by wykazywała zbliżony efekt interferencyjny, co badane filmy polimerowe. Substancja referencyjna musi dodatkowo wykazywać niską lotności w pobliżu temperatury topnienia. W przypadku LZA, do odtworzenia profili termicznych wystarczyła seria pomiarów szerokości strefy stopionej (*melt marks analysis*) dla dwóch substancji wzorcowych – kwasu stearynowego (SA,  $T_m = 70^\circ\text{C}$ ) i heksafluorofosfonianu tetrabutylamoniowego (TBA HFP,  $T_m = 245^\circ\text{C}$ ).

Z uwagi na bardzo dużą ilość parametrów wpływających na proces laserowego wygrzewania BCP, m.in., stopień skupienia wiązki, moc lasera, szybkość i ilość cykli przemiatania wiązką, dużym wyzwaniem w tej pracy było możliwie szybkie zidentyfikowanie parametrów kluczowych i optymalizacja metody. Dużą rolę odegrała tu zastosowana przez nas metoda analizy wyników LZA polegającego na jednoczesnej zmianie dwóch ortogonalnych parametrów procesu np. szybkości przemiatania i liczby cykli i wykreślaniu uzyskanych wyników jako dwuwymiarowych matryc.

Szczególną rolę dla całego cyklu badawczego miała dokonana przeze mnie obserwacja makroskopowego kierunkowego porządkowania domen w filmach polimerowych poddawanych bardzo powolnemu przemiataniu 'linijką' laserową o wysokiej mocy optycznej (H1 SI). Ukierunkowanemu porządkowaniu domen w tych warunkach prawie zawsze towarzyszyła punktowa (pasmowa) degradacja termiczna filmów polimerowych i przerwanie ciągłości mechanicznej powłoki powodujące „petzanie” filmu polimerowego (ang. *creep flow*). Identyfikacja naprężeń związanych z przepływem lepkiem w trakcie obróbki laserowej filmu, jako bodźca kierunkowego, została pierwotnie potwierdzona przez eksperyment, w którym mechanicznie przerwano ciągłość warstw przed LZA, a następnie dała początek eksperymentom, w których źródło naprężeń ścinających zostały wprowadzone jako dodatkowy element układu eksperymentalnego, w efekcie prowadząc do opracowania metody *Soft-Shear LZA*.

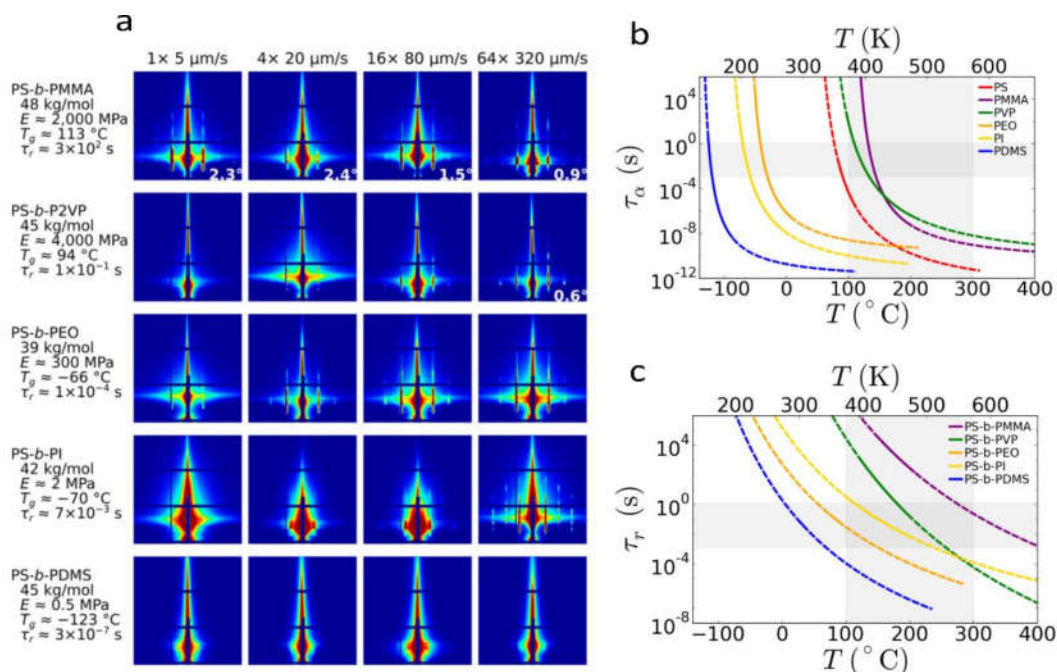
Technika *Soft-Shear LZA* (SS-LZA) została opisana szczegółowo w publikacji H2, *Block Copolymer Response to Photothermal Stress Fields*. Wykorzystuje ona znaczną różnicę we współczynniku rozszerzalności cieplnej nieorganicznego podłoża (szkło BK7 lub szkło krzemionkowe pokryte cienką warstwą germanu) na które naniesiona jest warstwa kopolimeru blokowego a przezroczystym elastomerem (usieciowany poli(dimetylosiloksan), PDMS) nałożonym na warstwę kopolimeru blokowego. Warstwa PDMS ma makroskopową grubość (ok. 0.5 – 1mm) i nie absorbuje światła laserowego, ogrzewana jest natomiast przez dyfuzję ciepła ze spodnich warstw. Przedstawione na rysunku 4 wykresy odkształceń i naprężeń ścinających powstających na granicy warstw polimer podłoża prowadzą do silnych naprężeń dynamicznych i w efekcie mikroskopowych odkształceń działających w kierunku przemiatania linijką laserową (wynik symulacji numerycznej, ze znanym eksperymentalnie zmierzonym rozkładem temperatur w materiale).



Rys. 4. a) Odkształcenie, b) prędkość ścinania i c) naprężenie w warstwie PDMS w funkcji oddalenia od środka linijki laserowej w trakcie eksperymentu SS-LZA przy zastosowaniu prędkości przemiatania równej  $320 \mu\text{m/s}$  (Wykresy zaczerpnięte z H2)

Zakres eksperymentu rozszerzyliśmy na sześć różnych kopolimerów dwublokowych złożonych w ok. 65% (ułamek objętościowy) z polistyrenu i zbliżonej masie cząsteczkowej  $M_n \approx 50 \text{ kg/mol}$  o morfologii

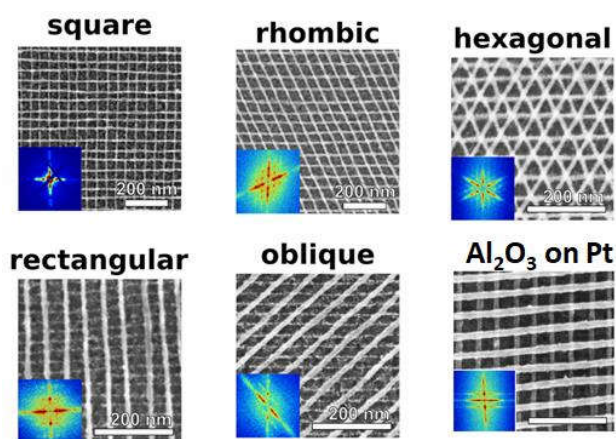
cylindrycznej tworzonej odpowiednio przez łańcuchy poli(metakrylanu metylu) (PMMA), poli(2-winylo pirydyny) (P2VP), poli(tlenku etylenu) (PEO), poli(izoprenu) (PI) oraz poli(dimetylo siloksanu) (PDMS). Efektem pracy było znalezienie optymalnych parametrów porządkowania domen metodą SS-LZA w każdym z układów i znalezienie istotnych różnic między nimi w nano-mechanicznej odpowiedzi na fototermiczne bodźce ścinające. Zidentyfikowane różnice przedstawione są na rysunku 5a, który przedstawiają dyfraktogramy GISAXS zmierzone po eksperymencie SS-LZA dla każdego z polimerów, przy zmieniającej się szybkości przemieszczania laserem, ale poddanych łącznie takiemu samemu czasowi obróbki (wzrost szybkości przemieszczania kompensowany jest ilością cykli). W wyniku analizy, wyróżniono materiały, których stopień uporządkowania słabo zależał od prędkości ścinania i takie, w których porządkowanie następowało tylko po przekroczeniu krytycznej wartości tego parametru. Jako możliwe źródło tego efektu rozważano: wpływ temperatury zeszklenia, makroskopowe parametry mechaniczne takie jak moduł sprężystości poprzecznej (*shear modulus*) a także parametry mikroskopowe takie jak czas relaksacji segmentów ( $\tau_\alpha$ ) i czas relaksacji na poziomie morfologii (skala czasowa odpowiadająca reorganizacji mikrodomen)[25]. Dzięki analizie danych źródłowych wyróżniliśmy parametr relaksacji segmentowej, jako definiujący odpowiedź naszych układów modelowych (Rys. 5c). Kopolimery blokowe, w których blok mniejszościowy bardzo szybko relaksuje są podatne na ten typ porządkowania wyłącznie po zastosowaniu odpowiednio dynamicznych bodźców termomechanicznych. Warunki SS-LZA i charakterystyczne czasy relaksacji badanych polimerów przedstawiono na rysunku 5. Wykres ten dostarcza przydatnych wskazówek przy planowaniu eksperymentów SS-LZA z wykorzystaniem nietestowanych uprzednio kopolimerów blokowych.



Rys. 5. a) Dyfraktogramy GISAXS filmów kopolimerów blokowych poddanych wygrzewaniu laserowemu metodą SS-LZA b) charakterystyczne czasy relaksacji segmentowej i c) relaksacji na poziomie morfologii mikrodomen w funkcji temperatury. Na szaro zaznaczono charakterystyczny dla metody SS-LZA zakres temperatur i czasów oddziaływania wiązki laserowej na próbkę (Wykresy zaczerpnięte z H2)

W publikacji H3, *Arbitrary Lattice Symmetries via Block Copolymer Nanomeshes*, metoda SS-LZA znalazła zastosowanie do otrzymywania wysoce uporządkowanych warstw kopolimerów dwublokowych, homologów polistyrenu-*b*-poli(2-winylopirydyny) o różnej masie molowej, i ich wykorzystaniu do syntezy wielowarstwowych struktur złożonych z nieorganicznych nanodrutów. Mój wkład do tej pracy polegał na zaproponowaniu koncepcji badań i opracowaniu protokołu otrzymywania wielowarstwowych struktur. Polega ona na następujących po sobie procesach: powlekanii podłoża polimerem, porządkowaniu laserowym a następnie konwersję matrycy polimerowej do materiału nieorganicznego na drodze kompleksowania prekursorów z fazy ciekłej (prekursory Pt, Pd, Rh, Au) [26,27] lub gazowej (prekursory  $Al_2O_3$ ,  $ZnO_2$ )[28,29]. Następujące na koniec cyklu wytrawienie matrycy polimerowej za pomocą plazmy tlenowej pozwala na

utrwalenie podłoża pokrytego warstwą nanodrutów, nałożenie kolejnej warstwy polimeru i poddanie jej porządkowaniu laserowemu. Ponieważ metoda ta pozwala na niezależną kontrolę orientacji domen BCP w trakcie każdego z cykli nawarstwiania materiału, pozwala to uzyskiwać morfologie nieobserwowane w nanostrukturach tworzonych na drodze spontanicznej samoorganizacji BCP w pojedynczych warstwach. Za pomocą opisywanej przez mnie metody można otrzymywać sieć rombowa i równoległoboczną o dowolnie kontrolowanym kącie przecięcia się wektorów sieciowych. Interesujące jest również zastosowanie tej metody do porządkowania układów trójwarstwowych pozwalające uzyskać m.in. sieci złożone z sześciokątów (Rysunek 6). Opisałiśmy także otrzymywanie sieci złożonych z nanodrutów o różnym składzie m.in. bi-metalicznych lub tlenkowo metalicznych. Metoda ta umożliwia łatwą syntezę heterostruktur ze względu na oddzielenie od siebie etapów laserowego wygrzewania i konwersji matrycy kopolimerowej.

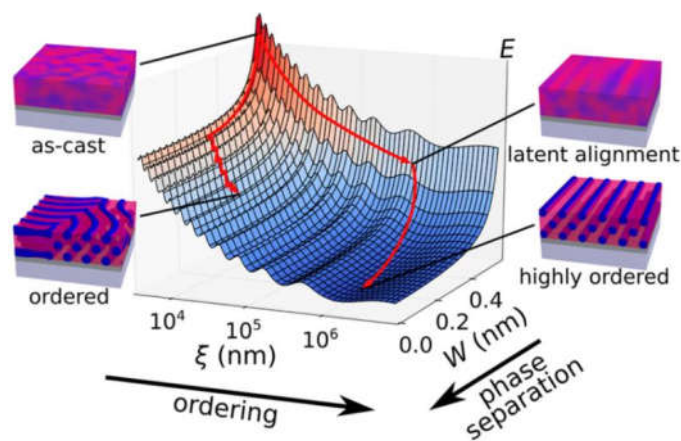


Rys. 6. Metaliczne nanostruktury wielowarstwowe otrzymane w procesie syntezy matrycowej z wykorzystaniem laserowo uporządkowanych kopolimerów blokowych. (Rys. na podstawie publikacji H3)

W pracy H3 zaprezentowano wykorzystanie metody SS-LZA do syntezy metalicznych nanodrutów tworzących dichroiczne w zakresie bliskiego ultrafioletu, przewodzące pokrycia na powierzchni substratów. W przeciwieństwie do obserwacji innych autorów badających przewodnictwo elektryczne nanodrutów platynowych i raportujących wyższe wartości przewodnictwa (technika AFM z sondą elektryczną) otrzymanych metodą kompleksowania PS-*b*-P2VP bezpośrednio po wytrawieniu matrycy polimerowej [26], zaobserwowaliśmy jedynie znikome przewodnictwo elektryczne. Przewodnictwo rośnie, zbliżając się do wartości charakterystycznych dla materiałów objętościowych po wygrzaniu materiału w wysokiej temperaturze, wskazuje to na istotną rolę w przewodnictwie defektów i procesu rekrytalizacji nanokrystalitów metali tworzących nanodrutu. Moim wkładem było zaproponowanie i przeprowadzenie pomiarów przewodnictwa elektrycznego wytworzonych powłok a także wygrzewania nanodrutów za pomocą techniki Rapid Thermal Processing mającej na celu zwiększenie ich przewodnictwa. Poważną trudnością w tym procesie było znalezienie odpowiedniego materiału zabezpieczającego (azotek krzemu) podłożę germanowe przed degradacją termiczną i utlenieniem oraz opracowanie metody depozycji warstwy tego materiału na germanie. Jednowarstwowe powłoki złożone z nanodrutów wykazywały silną anizotropię przewodnictwa elektrycznego ( $\sigma_{wzdłuż} / \sigma_{poprzecz} = 1000$ ) i (po wytrawieniu warstwy germanu) dichroizm liniowy z zakresie 400-450 nm ok. 0,7. Dwuwarstwowe siatki złożone z nanodrutów skrzyżowanych pod kątem prostym nie wykazywały anizotropii przewodnictwa elektrycznego i co istotne, na przewodnictwo elektryczne tego typu powłoki dużo mniejszy wpływ ma obecność defektów mikro i makroskopowych. Lepsze przewodnictwo takich struktur wiąże się ze spadkiem współczynnika transmisji takich podłoży ze względu na podwyższoną absorpcję światła niezależnie od wzajemnej orientacji płaszczyzny polaryzacji i osi siatki nanodrutów.

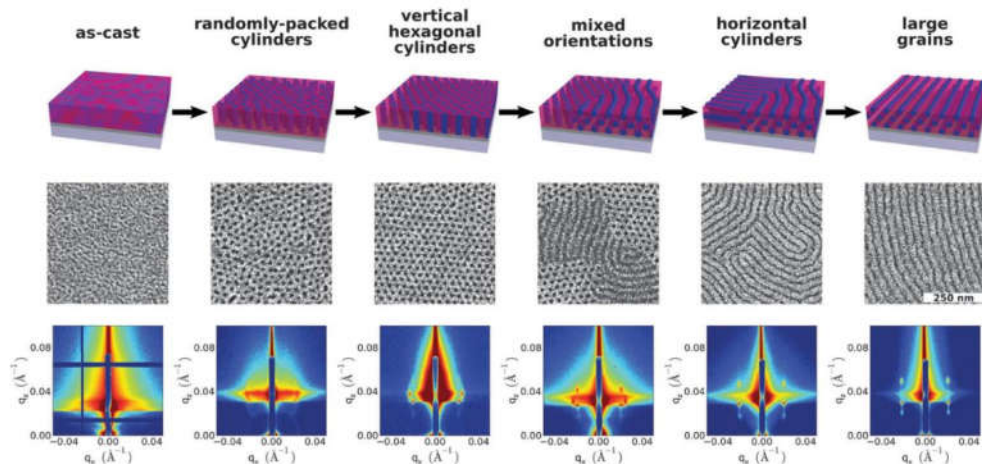
Publikacja *Latent Alignment in Pathway-Dependent Ordering of Block Copolymer Thin Films* (H4) jest rozwinięciem pracy H2 opisującą, moim zdaniem, niezwykle ciekawe zjawisko występowania „utajonego uporządkowania” (ang. *latent order*) w filmach kopolimerów blokowych, które zaobserwowałem początkowo pracując nad protokołem przygotowania próbek w publikacji H2, w warunkach ultra-szybkiego przemiatania

wiązką laserową. Wykazałem, że nawet pojedyncze przemieszczenie wiązką laserową w warunkach SS-LZA po powierzchni PS-*b*-PMMA o strukturze cylindrycznej ( $M_n = 48\text{kg/mol}$ ) z szybkością 1,28 mm/s (efektywny czas porządkowania ok. 65 ms) prowadzi do otrzymania monodomenowej próbki, po tym jak próbka zostanie następnie poddana konwencjonalnemu wygrzewaniu izotropowemu (jak również wygrzewaniu LZA bez warstwy PDMS). Mimo prób, nie udało nam się zidentyfikować cech świadczących o utajonej orientacji cylindrów w dyfraktogramach GISAXS warstw BCP wykazujących utajony porządek. Zaobserwowano natomiast bardzo niewielką anizotropię morfologii powierzchni warstw na zdjęciach SEM stosując specjalnie opracowaną metodę selektywnego trawienia łańcuchów PMMA za pomocą promieniowania ultrafioletowego i plazmy tlenowej a następnie obróbce zdjęć SEM przez zastosowanie filtrowania obrazu metodą Fouriera. Obserwacje te świadczą (przynajmniej w przypadku tego polimeru) o istotnej roli porządkowania małych jednostek strukturalnych (etap agregacji łańcuchów w bloki i powstawania pierwszych obszarów międzyfazowych) na wczesnych etapach mikroseparacji fazowej. Zdumiewające jest, jak niewielka może być zmiana strukturalna prowadząca następnie do wykształcenia się silnie anizotropowej morfologii na makroskopowym obszarze próbki. Wnioski płynące z tej pracy wskazują na istotną rolę wczesnych etapów samoorganizacji na późniejszą ewolucję domen w filmach kopolimerów blokowych i były impulsem do dalszych badań w tym kierunku (H5 i H7). Pozwoliły one na stworzenie pół-ilościowego modelu obrazującego postęp samoorganizacji kopolimeru wyrażony jako minimalizacja energii swobodnej Gibbsa układu w funkcji mikroseparacji fazowej (powstawania granicy między fazowej tworzenie mikrodomen) oraz postępem wzrostu makrodomen. Rys. 7.



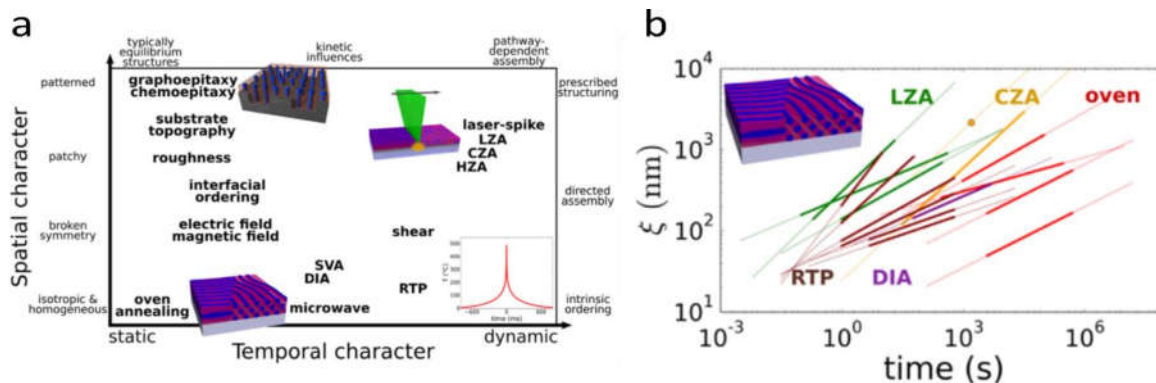
Rys. 7. Proponowane wyjaśnienie efektu „utajonego uporządkowania”. (Rys. na podstawie publikacji H4)

W publikacji H5, *Reordering Transitions during Annealing of Block Copolymer Cylinder Phases*, przedstawiliśmy analizę ilościową przejścia morfologicznego polegającego na reorientacji kierunku domen względem podłoża obserwowano m.in. w filmach kopolimerów dwublokowych o strukturze cylindrycznej podczas ogrzewania laserowego. W czasie tego typu przejścia, mającego charakter stopniowy, morfologia złożona z pionowych cylindrów PMMA nukleujących początkowo w próbce (morfologia uprzywilejowana kinetycznie) zostaje zastąpiona morfologią złożoną z poziomo-zorientowanych cylindrów (uprzywilejowaną termodynamicznie ze względu na korzystne oddziaływanie między mikrodomenami jednego typu a podłożem) przy jednoczesnym zachowaniu stałej grubości warstwy. Nasze początkowe zainteresowanie tym procesem wynikało z moich obserwacji eksperymentalnych, że w określonych warunkach, przejście takie prowadzi do wzrostu poziomo zorientowanych domen wykazujących anizotropową strukturę (wydłużonych w kierunku poprzecznym do długiej osi cylindrów) interesujące pod kątem wykorzystania w LZA. W pracy przedstawiliśmy ilościową analizę tego procesu wykorzystując zebrane przeze mnie dane na podstawie analizy zdjęć SEM oraz danych dyfrakcyjnych GISAXS otrzymując stałe szybkości procesu reorientacji jak również energię aktywacji wykorzystując model Arrheniusa. W publikacji przedstawiliśmy również wyniki symulacji procesu reorientacji wykorzystując model Monte-Carlo opracowany przez dr. Yagera. Otrzymane przez niego dane potwierdziły zaobserwowaną przez mnie anizotropię wzrostu ziaren.



Rys. 8. Reorientacja domen w warstwie PS-b-PMMA o morfologii cylindrycznej (Rys. na podstawie publikacji H5)

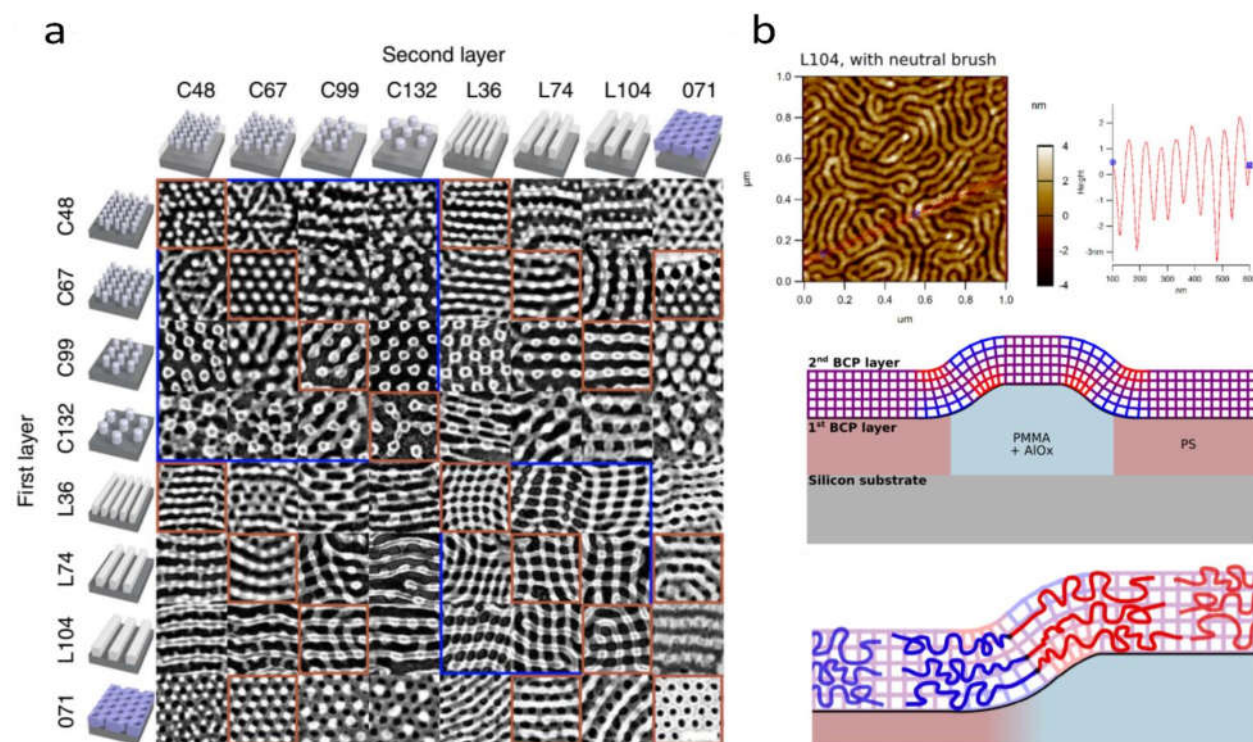
Praca H6, *Rapid Ordering of Block Copolymer Thin Films*, ma przede wszystkim charakter przeglądowy, jednak, chcąc uzupełnić ją o nowe treści, dodaliśmy do niej rozdziały będące mini-tutorialem poświęcone ilościowej analizie morfologii cienkich warstw kopolimerów blokowych za pomocą technik obrazowania mikroskopowego (SEM, TEM, AFM) i rozpraszania rentgenowskiego (SAXS, GISAXS). Dodatkowym elementem autorskim jest w pracy zestawienie wykresów kinetycznych wzrostu domen kopolimerów blokowych mających na celu ilościowe porównanie graficzne wydajności różnych metod ukierunkowanej samoorganizacji BCP (Rys. 9). Uzyskanie tych danych i zestawienie ich okazało się dużym wyzwaniem ze względu na niewielką dostępność opublikowanych danych ilościowych (wiele danych pozyskano drogą bezpośredniej korespondencji z autorami), jak i różny sposób ich raportowania przez różnych badaczy, prowadzący do dużych różnic nawet przy zestawieniu danych pochodzących z podobnej grupy materiałów poddawanych obróbce tą samą metodą. Praca ta jest próbą podsumowania tych wyników, może również służyć jako referencja do metod stosowanych przy opracowywaniu tego typu wyników.



Rys. 9. Zestawienie metod ukierunkowanej samoorganizacji BCP pod kątem ich charakteru czasowo-przestrzennego a) oraz szybkości wzrostu makrodomen kopolimerów b) (Rys. na podstawie publikacji H6)

Praca H7, *Non-native three-dimensional block copolymers*, jest kontynuacją pracy nad otrzymywaniem złożonych nanostruktur powierzchniowych z wykorzystaniem wielowarstwowych układów zbudowanych z kopolimerów blokowych. Przedstawiona w niej metoda polegająca na immobilizacji nakładanych warstw kopolimerowych za pomocą nasycenia prekursorami metaloorganicznymi z fazy gazowej, została opracowana jako alternatywa wobec metody następczego nawarstwiania i metalizacji warstw opisanej w publikacji (H3). W przeciwieństwie do wcześniej zaproponowanej metody, nie wymaga ona usunięcia matrycy polimerowej przed nałożeniem nowych warstw polimeru. W pracy scharakteryzowano morfologię kilkudziesięciu układów dwuwarstwowych i kilkunastu dwu- i trójwarstwowych złożonych z homologów PS-b-PMMA o morfologii cylindrycznej i lamelarniej samoorganizujących się na podłożach pokrytych szczotkami krótkich polimerów o losowej sekwencji monomerów, neutralizującej preferencyjne

oddziaływania bloków z podłożem i orientujących pionowo otrzymywane struktury. W ramach tych badań wykonałem serię pomiarów rentgenowskich: GISAXS i SAXS próbek dwuwarstwowych, analizę i interpretację zebranych danych. Pomiarzy te były komplementarne do przeprowadzonej analizy metodą SEM, gdyż pozwalały określić strukturę układów dwuwarstwowych jeszcze przed usunięciem materiału organicznego (wytrawienie plazmowe). Ponadto, w przeciwieństwie do obrazowania mikroskopowego w dużym powiększeniu, techniki dyfrakcyjne, w szczególności GISAXS, pozwalają otrzymać informacje o dużej wadze statystycznej związanej z dużą powierzchnią materiału, z którego są zbierane. W przypadku morfologii trudnych do interpretacji w przypadku próbek nieposiadających kierunkowego uporządkowania, wykonałem analizę próbek po uporządkowaniu pierwszej warstwy metodą LZA.



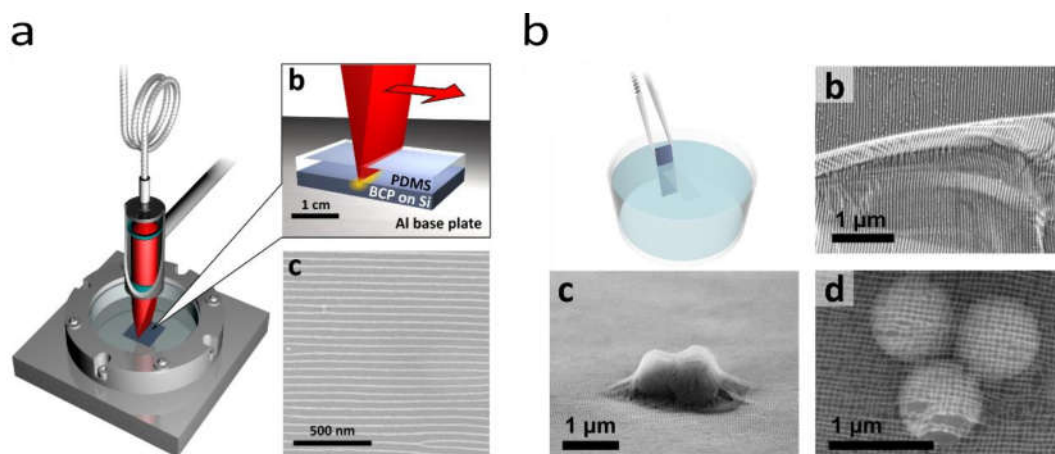
Rys. 10. a) Struktury dwuwarstwowe otrzymane w publikacji H7 b) mechanizm grafoepitaksji odpowiedzialny za wzajemne położenie domen w obu warstwach b) (Rys. na podstawie publikacji H7)

Dodatkowo, zbadałem mechanizm wzajemnego oddziaływania między nakładanymi na siebie warstwami polegającego na grafoepitaksji (a nie na chemoepitaksji). Mechanizm nakładania się granic mikrodomen warstwy górnej na granice międzypomenowe warstwy dolnej opiera się na minimalizacji energii rozciągania i kompresji łańcuchów polimerowych warstwy górnej na wybrzuszeniach domen PMMA warstwy dolnej po ich spęcznieniu prekursorem metaloorganicznym i wodą ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Obecność tych okształceń potwierdziłem eksperymentalnie przeprowadzając pomiary AFM próbek kopolimerów poddanych działaniu par prekursora metaloorganicznego (trimetyloglinu) i wody dostarczanych do polimeru w procesie sekwencyjnej syntezy infiltracyjnej (ang. *Sequential Infiltration Synthesis*).

#### Kontynuacja badań nad laserowym porządkowaniem kopolimerów blokowych

Obecnie, w ramach grantu First Team "Innovative Nanostructured Functional Materials by Combinatorial Methods of Directed Self-Assembly of Block Copolymers" przyznanego przez Fundację na Rzecz Nauki Polskiej, kontynuuję pracę badawczą skupioną na wykorzystaniu kopolimerów blokowych do uzyskiwania uporządkowanych nieorganicznych nanomateriałów. W kierowanym przeze mnie zespole na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego rozwijamy też samą metodą LZA. Do naszych najnowszych osiągnięć należy opracowanie techniki laserowego wygrzewania filmów kopolimerowych umieszczonych na standardowych substratach krzemowych za pomocą kompaktowego układu optycznego, wykorzystującego laser diodowy dużej mocy (Rys. 11a). Płytki krzemowe będące „złotym standardem” w technologii materiałów

elektronicznych, eliminując konieczności użycia trudno dostępnych podłoży ze szkła pokrytego germanem i zabezpieczonego azotkiem krzemu lub zaproponowane przez innych badaczy podłoża szklane pokryte kilkoma warstwami grafenu [30]. Ponadto, zaproponowana metoda pozwala na szybkie porządkowanie bardzo dużych obszarów filmu kopolimerowego. W moim zespole udało nam się też opracować metody przenoszenia cienkich warstw uporządkowanych laserowo BCP na dowolne podłoża (Rys. 11b). Rezultatem jest przygotowywany manuskrypt: Leniart, A.; Sikiewicz, A.; Puła, P., *Laser-Directed Self-Assembly of Block Copolymers on Silicon Substrates*.



Rys. 11. a) Metoda laserowego porządkowania warstw kopolimerowych na substratach krzemowych z wykorzystaniem źródła laserowego dużej mocy. b) Nanostruktury z BCP po przeniesieniu na podłoża

Obecnie mój zespół realizuje również cykl badawczy *Non-Equilibrium Morphologies in Block Copolymer Thin Films at Early Stages of Self-Assembly* w ośrodku National Synchrotron Light Source 2, na stanowisku pomiarowym 11-BM, Complex Matter Scattering (CMS). W ramach grantu pomiarowego prowadzimy badania nad wczesnymi etapami samoorganizacji kopolimerów blokowych w mocno nierównowagowych warunkach. W tym celu, opracowaliśmy prototypową wersję układu do pomiarów GISAXS/GIWAXS w trakcie laserowego wygrzewania cienkich warstw organicznych na podłożach stałych. Zestaw ten wprowadza duży postęp w badania nad metodami laserowego porządkowania w stosunku do dotychczasowych eksperymentów przeprowadzanych po zakończeniu obróbki laserowej, gdyż pozwala na pomiary ewolucji struktury materiałów poddawanych podgrzewaniu laserowemu w czasie rzeczywistym. Układ pozwala także na szybkie ogrzewanie badanych próbek, poddawanie ich silnym gradientom termicznym w warunkach dynamicznych i statycznych a także autonomiczną kontrolę procesu wygrzewania próbek za pomocą sygnałów zwrotnych pochodzących z ciągłej analizy dyfraktogramów.

## 5. Krótkie omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych.

W czasie studiów doktorskich badałem oddziaływanie silnych pól magnetycznych na diamagnetyczne materiały o zdolności do samoorganizacji takie jak surfaktanty i kopolimery blokowe. Do moich osiągnięć z okresu pracy w grupie prof. Osuji'ego należą badania mechanizmu orientacji domen kopolimerów blokowych w polu magnetycznym *in-situ* za pomocą specjalnego układu do rejestrowania niskokątowego rozpraszania promieniowania X w geometrii transmisyjnej, w którego budowie uczestniczyłem. W moich pracach analizowałem m.in. mechanizmy magnetycznego orientowania materiałów o jednoznacznie zdefiniowanej osi magnetycznej a także o zdegenerowanym kierunku magnetycznego porządkowania. Badania nad porządkiem magnetycznych tych ostatnich przeprowadzałem przez kontrolowane obracanie próbek w osi prostopadłej do pola (przy ciągłej akwizycji danych rentgenowskich) dzięki specjalnej przystawce, którą skonstruowałem (Prace M3-M5). Moje dalsze prace miały na celu charakteryzowanie związków ilościowych między kierunkiem i stopniem uporządkowania wewnętrznej struktury badanych materiałów (orientacja domen) a zjawiskami transportu w tych heterogenicznych układach, w szczególności nad przewodnictwem jonowym. Opisane badania doprowadziły do powstania szeregu prac badawczych związanych z



oddziaływaniem silnych pól magnetycznych na kopolimery blokowe (m.in. M4, M9, M15, M16, D1, D3 i D4) i liotropowe układy ciekłokrystaliczne zbudowane z surfaktantów niejonowych (M3, M5). Do szczególnych, moim zdaniem, osiągnięć należą prace eksperymentalne (M6 i M13), w których wykazaliśmy silną zależność między magnetycznie uporządkowaną strukturą wewnętrzną polimerowych i liotropowych ciekłokrystalicznych membran elektrolitowych przewodzących jony litu i a ich przewodnictwem elektrycznym (10-krotny wzrost przewodnictwa jonów litu w membranie poddanej magnetycznemu porządkowaniu). Mój wkład w te prace polegał m.in. na przeprowadzeniu pomiarów elektrycznych (EIS) i rentgenowskich (SAXS). W pracy M13 przeprowadziłem, pomiary *in-situ* przewodnictwa elektrycznego i SAXS membrany w trakcie porządkowania magnetycznego identyfikując najważniejsze etapy tego procesu i relację ilościową między jej strukturą wewnętrzną a przewodnictwem jonowym (M13). Tematyka ta została szerzej rozwinięta w moim doktoracie. Dodatkowo, uczestniczyłem w badaniach porządkowania magnetycznego membran ultrafiltracyjnych (D1) i układów koloidalnych złożonych z anizotropowych nanocząstek (M8, M12, M14).

Badania nad oddziaływaniami pól magnetycznych z materiałami polimerowymi i innymi miękkimi materiałami kontynuowałem we współpracy z prof. Osuji'm także po uzyskaniu stopnia doktora i kontynuuję do dziś (praca D8). Prace D3 i D4 są pierwszymi, w których wykazano magnetyczne porządkowanie nieciekłokrystalicznych kopolimerów blokowych. Mój wkład do tych prac polegał na zastosowaniu nowatorskiej metody (opisanej w pracy D2) opracowanej przy moim współudziale, do wyznaczania średniej wielkości ziaren w próbkach kopolimerów blokowych. Metoda ta, polegająca na analizie statystyki rozkładu azymutalnej intensywności rozproszonego promieniowania rentgenowskiego w dwuwymiarowych dyfraktogramach jest alternatywą do metody Scherrer'a analizującej poszerzenia rentgenowskich.

## 6. CYTOWANE POZYCJE LITERATUROWE

- [1] Fasolka, M. J.; Mayes M. J., *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2001,31, 323–355
- [2] Hamley, I. W. *Prog. Polym. Sci.*, 2009, 34, 1161–1210
- [3] Hu, H.; Gopinadhan, M.; Osuji, C. O. *Soft Matter* 2014, 10 (22), 3867–3889
- [4] Majewski, P. W.; Gopinadhan, M.; Jang, W.-S.; Lutkenhaus, J. L.; Osuji, C. O. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132 (49), 17516–17522
- [5] Song I Y, Kwon Y S, Lim J and Park T *ACS Nano* 2014,8 6893–901
- [6] Hallinan D T, Mullin S A, Stone G M and Balsara N P, *J. Electrochem. Soc.* 2013 160 A464–70
- [7] Ji S, Wan L, Liu C-C and Nealey P F *Prog. Polym. Sci.* 2015 54–5 76–127
- [8] Peng Q, Tseng Y-C, Darling S B and Elam J W *ACS Nano* 2011 5 4600–6
- [9] Bitá, I.; Yang, J. K. W.; Jung, Y. S.; Ross, C. A.; Thomas, E. L.; Berggren, K. K. *Science* 2008, 321 (5891), 939–943
- [10] Cha S K et al *ACS Nano* 2015, 9 5536–43
- [11] Rasappa, S.; Borah, D.; Faulkner, C. C.; Lutz, T.; Shaw, M. T.; Holmes, J. D.; Morris, M. A. *Nanotechnology* 2013, 24 (6), 065503
- [12] Kim S Y, Gwyther J, Manners I, Chaikin P M and Register R A *Adv.Mater.* 2014, 26 791–5
- [13] Rahman A, Ashraf A, Xin H, Tong X, Sutter P, Eisaman M D, Black C T, *Nat Commun* 2015, 6 5963
- [14] S. Ye , A. R. Rathmell , Z. Chen , I. E. Stewart and B. J. Wiley, *Adv. Mater.*, 2014, 26 , 6670 -6687
- [15] Mayousse, C.; Celle, C.; Moreau, E.; Mainguet, J.-F.; Carella, A.; Simonato, J.-P. *Nanotechnology* 2013, 24 (21), 215501
- [16] Jeong, C. K.; Baek, K. M.; Niu, S.; Nam, T. W.; Hur, Y. H.; Park, D. Y.; Hwang, G.-T.; Byun, M.; Wang, Z. L.; Jung, Y. S.; et al. *Nano Lett.* 2014, 14 (12), 7031–7038
- [17] Ahn, M.-W. et al. *Appl. Phys. Lett.* 2008, 93 (26), 263103
- [18] Checco A, Rahman A and Black C T, *Adv. Mater.* 2014 26 886–91
- [19] Berry, B. C.; Bosse, A. W.; Douglas, J. F.; Jones, R. L.; Karim, A. *Nano Lett.* 2007, 7, 2789–2794
- [20] Bosse A W, Douglas J F, Berry B C, Jones R L and Karim A *Phys. Rev. Lett.* 2007 99 216101–4
- [21] Lovinger, A. J.; Chua, J. O.; Gryte, J. *Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1977, 15, 641–656
- [22] Hashimoto, T.; Bodycomb, J.; Funaki, Y.; Kimishima, *Macromolecules* 1999, 32, 952–954
- [23] Singer, J. P.; Gotrik, K. W.; Lee, J.-H.; Kooi, S. E.; Ross, C. A.; Thomas, E. L. *Polymer* 2014, 55, 1875–1882
- [24] Bell, R. T.; Jacobs, A. G.; Sorg, V. C.; Jung, B.; Hill, M. O.; Treml, B. E.; Thompson, M. O., *ACS Combinatorial Science* 2016 18 (9), 548-558
- [25] Angelescu, D. E.; Waller, J. H.; Adamson, D. H.; Deshpande, P.; Chou, S. Y.; Register, R. A.; Chaikin, P. M., *Adv. Mater.* 2004, 16, 1736-1740
- [26] Chai, J. N.; Wang, D.; Fan, X. N.; Buriak, J. M, *Nat. Nanotechnol.* 2007, 2, 500–506
- [27] Chai J.; Buriak J M *ACS Nano* 2008 2 489–501
- [28] Tseng Y-C, Peng Q, Ocola L E, Elam J W and Darling S B J. *Phys. Chem. C* 2011 115 17725–9
- [29] Ramanathan M, Tseng Y-C, Ariga K and Darling S B J. *Mater. Chem. C* 2013 1 2080–91
- [30] Jin, H. M.; Lee, S. H.; Kim, J. Y.; Son, S.-W.; Kim, B. H.; Lee, H. K.; Mun, J. H.; Cha, S. K.; Kim, J. S.; Nealey, P. F.; et al. *ACS Nano* 2016, 10 (3), 3435–3442

## 7. POZOSTAŁE PUBLIKACJE I DANE SCIENTOMETRYCZNE

### 7A. DANE SCIENTOMETRYCZNE

Ilość opublikowanych prac:	<b>31</b>
Ilość prac po doktoracie:	<b>16</b>
Ilość cytowań (średnia cytawalność):	<b>873 (28.2)</b>
Sumaryczny IF:	<b>227.2</b>
Indeks H :	<b>20</b>

(Dane zaczerpnięte z bazy Web of Science Core Collection Clarivate Analytics, wejście z dn. 15.04.2019)

### 7B. PUBLIKACJE PO UZYSKANIU STOPNIA DOKTORA Z WYŁĄCZENIEM POZYCJI H1-H8

- D1.** Gopinadhan, M.; Deshmukh, P.; Choo, Y.; Majewski, P. W.; Bakajin, O.; Elimelech, M.; Kasi, R. M.; Osuji, C. O. Thermally Switchable Aligned Nanopores by Magnetic-Field Directed Self-Assembly of Block Copolymers. *Adv. Mater.* 2014, 26 (30), 5148–5154. [17.493; 34]
- D2.** Yager, K. G.; Majewski, P. W. Metrics of Graininess: Robust Quantification of Grain Count from the Non-Uniformity of Scattering Rings. *Journal of Applied Crystallography* 2014, 47 (6), 1855–1865. [3,950;5]
- D3.** Rokhlenko, Y.; Gopinadhan, M.; Osuji, C. O.; Zhang, K.; O’Hern, C. S.; Larson, S. R.; Gopalan, P.; Majewski, P. W.; Yager, K. G. Magnetic Alignment of Block Copolymer Microdomains by Intrinsic Chain Anisotropy. *Phys. Rev. Lett.* 2015, 115 (25), 258302. [7,65; 25]
- D4.** Rokhlenko, Y.; Majewski, P. W.; Larson, S. R.; Gopalan, P.; Yager, K. G.; Osuji C. O.; Implications of Grain Size Variation in Magnetic Field Alignment of Block Copolymer Blends. *ACS Macro Letters* 2017, 404-409. [6.131; 7]
- D5.** Kaufman, G.; Montejo, K. A.; Michaut, A.; Majewski, P. W.; Osuji, C. O.; Photoresponsive and Magneto-responsive Graphene Oxide Microcapsules Fabricated by Droplet Microfluidics. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2017, 9 (50), 44192-44198. [8.097; 6]
- D6.** Liu, X.; Liu, W.; Carr, A. J.; Vazquez, D. S.; Nykypanchuk, D.; Majewski, P. W.; Routh, A. F.; Bhatia, S. R. Stratification During Evaporative Assembly of Multicomponent Nanoparticle Films. *Journal of Colloid and Interface Science* 2018, 515, 70-77. [5.091; 13]
- D7.** Vaupotic, N.; Ali, M.; Majewski, P. W.; Gorecka, E.; Pocięcha, D.; Polarization Gratings Spontaneously Formed from a Helical Twist-Bend Nematic Phase, *ChemPhysChem* 2018, 19 (19) 2566-2571. [2.947; 3]
- D8.** Majewski, P. W.; Gopinadhan, M.; Osuji C. O. The effects of magnetic field alignment on lithium ion transport in a polymer electrolyte membrane with lamellar morphology, *Polymers*, 2019 accepted

### 7C. PUBLIKACJE PRZED UZYSKANIEM STOPNIA DOKTORA

- M1.** Naughton, B. T.; Majewski, P.; Clarke, D. R. Magnetic Properties of Nickel–Zinc Ferrite Toroids Prepared from Nanoparticles. *Journal of the American Ceramic Society* 2007, 90 (11), 3547–3553. [2,841; 22]
- M2.** Majewski, P.; Krysiński, P. Synthesis, Surface Modifications, and Size-Sorting of Mixed Nickel–Zinc Ferrite Colloidal Magnetic Nanoparticles. *Chemistry - A European Journal* 2008, 14 (26), 7961–7968. [5,73; 17]
- M3.** Majewski, P. W.; Osuji, C. O. Non-Degenerate Magnetic Alignment of Self-Assembled Mesophases. *Soft Matter* 2009, 5 (18), 3417–3421. [4,869; 17]

- M4.** Gopinadhan, M.; Majewski, P. W.; Osuji, C. O. Facile Alignment of Amorphous Poly(ethylene Oxide) Microdomains in a Liquid Crystalline Block Copolymer Using Magnetic Fields: Toward Ordered Electrolyte Membranes. *Macromolecules* 2010, 43, 3286–3293. [4,837; 57]
- M5.** Majewski, P. W.; Osuji, C. O. Controlled Alignment of Lamellar Lyotropic Mesophases by Rotation in a Magnetic Field. *Langmuir* 2010, 26, 8737–8742. [4.268; 22]
- M6.** Majewski, P. W.; Gopinadhan, M.; Jang, W.-S.; Lutkenhaus, J. L.; Osuji, C. O. Anisotropic Ionic Conductivity in Block Copolymer Membranes by Magnetic Field Alignment. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132 (49), 17516–17522. [9.907; 100]
- M7.** Zhang, S.; Majewski, P. W.; Keskar, G.; Pfefferle, L. D.; Osuji, C. O. Lyotropic Self-Assembly of High-Aspect-Ratio Semiconductor Nanowires of Single-Crystal ZnO. *Langmuir* 2011, 27 (18), 11616–11621. [4.186; 20]
- M8.** Zhang, S.; Pelligra, C. I.; Keskar, G.; Majewski, P. W.; Ren, F.; Pfefferle, L. D.; Osuji, C. O. Liquid Crystalline Order and Magnetocrystalline Anisotropy in Magnetically Doped Semiconducting ZnO Nanowires. *ACS Nano* 2011, 5 (10), 8357–8364. [10.774; 23]
- M9.** Gopinadhan, M.; Majewski, P. W.; Beach, E. S.; Osuji, C. O. Magnetic Field Alignment of a Diblock Copolymer Using a Supramolecular Route. *ACS Macro Lett.* 2012, 1 (1), 184–189. [5.242; 36]
- M10.** Majewski, P. W.; Gopinadhan, M.; Osuji, C. O. Magnetic Field Alignment of Block Copolymers and Polymer Nanocomposites: Scalable Microstructure Control in Functional Soft Materials. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 2012, 50 (1), 2–8. [2.221; 75]
- M11.** Kijewska, K.; Blanchard, G. J.; Szlachetko, J.; Stolarski, J.; Kisiel, A.; Michalska, A.; Maksymiuk, K.; Pisarek, M.; Majewski, P.; Krysiński, P.; et al. Photopolymerized Polypyrrole Microvessels. *Chem. Eur. J.* 2012, 18 (1), 310–320. [5.831; 26]
- M12.** Zhang, S.; Pelligra, C. I.; Keskar, G.; Jiang, J.; Majewski, P. W.; Taylor, A. D.; Ismail-Beigi, S.; Pfefferle, L. D.; Osuji, C. O. Directed Self-Assembly of Hybrid Oxide/Polymer Core/Shell Nanowires with Transport Optimized Morphology for Photovoltaics. *Adv. Mater.* 2012, 24 (1), 82–87. [14.829; 31]
- M13.** Majewski, P. W.; Gopinadhan, M.; Osuji, C. O. Understanding Anisotropic Transport in Self-Assembled Membranes and Maximizing Ionic Conductivity by Microstructure Alignment. *Soft Matter* 2013, 9 (29), 7106–7116. [4.151; 28]
- M14.** Pelligra, C. I.; Majewski, P. W.; Osuji, C. O. Large Area Vertical Alignment of ZnO Nanowires in Semiconducting Polymer Thin Films Directed by Magnetic Fields. *Nanoscale* 2013. [6.739; 14]
- M15.** Gopinadhan, M.; Majewski, P. W.; Choo, Y.; Osuji, C. O. Order-Disorder Transition and Alignment Dynamics of a Block Copolymer Under High Magnetic Fields by In Situ X-Ray Scattering. *Phys. Rev. Lett.* 2013, 110 (7), 078301. [7.728; 42]
- M16.** Tran, H.; Gopinadhan, M.; Majewski, P. W.; Shade, R.; Steffes, V.; Osuji, C. O.; Campos, L. M. Monoliths of Semiconducting Block Copolymers by Magnetic Alignment. *ACS Nano* 2013, 7 (6), 5514–5521. [12.033; 38]

*Pavel Majewski*