



*Szkoła Doktorska BioMedChem Uniwersytetu Łódzkiego
i Instytutów Polskiej Akademii Nauk w Łodzi*

mgr Inna Shkyliuk

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Wytworzenie silnie zorientowanych cienkich warstw nanocelulozy
i pochodnych ditiofenowych metodą strefowego odparowania dla
elektroniki organicznej i sensorów optycznych**

Praca doktorska napisana pod kierunkiem
dr hab. Tomasza Szczepana Makowskiego, prof. CBMiM

Łódź, 2026

Serdeczne podziękowania kieruję do:

promotora, prof. Tomasza Makowskiego,

za nieocenioną pomoc, życzliwość, merytoryczne rady i wskazówki udzielone podczas pisania tej rozprawy doktorskiej;

prof. Dr hab. Ewy Piórkowskiej

za cenne uwagi merytoryczne oraz pomoc w trakcie realizacji pracy doktorskiej.

Ponadto podziękowania kieruję również w stronę kolegów i koleżanek z Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi oraz Uniwersytetu Łódzkiego za pomoc w badaniach.

Rodzicom i bliskim dziękuję za wsparcie, słowa otuchy i zrozumienie

Dziękuję mojemu mężowi Arturowi za wsparcie, które pozwoliło mi pokonać wszelkie trudności związane z realizacją niniejszej pracy.

Spis treści

Przedmowa.....	6
Streszczenie w języku polskim.....	7
Streszczenie w języku angielskim.....	9
Wykaz ważnych skrótów i symboli.....	11
1. Wprowadzenie.....	12
2. Cel pracy.....	15
3. Opis badań.....	17
3.1. Część teoretyczna.....	17
Techniki roztworowe nanoszenia i orientacji warstw.....	17
3.2. Część doświadczalna.....	25
3.2.1. Materiały i przygotowanie próbek.....	25
3.2.2. Zastosowane metody badań.....	31
3.3. Wyniki badań i ich omówienie.....	36
3.3.1. Silnie zorientowane warstwy organiczne z nano kryształów celulozy.....	36
3.3.2. Silnie zorientowane warstwy organiczne z nano kryształów celulozy z fluoresceiną.....	39
3.3.3. Silnie zorientowane warstwy organiczne pochodnych ditiofenowych.....	47
3.3.3.1. TES-ADT.....	47
3.3.3.2. Niekomercyjne związki pochodne ditiofenowe.....	56
4. Podsumowanie i wnioski.....	66
5. Potencjalne przeniesienie procesu ze skali laboratoryjnej na skalę przemysłową.....	69
6. Literatura.....	70
7. Dorobek naukowy.....	77
8. Publikacje stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej wraz z oświadczeniami współautorów.....	78

Przedmowa

Rozprawa doktorska zawiera streszczenie w języku polskim i angielskim. W części wstępnej krótko przedstawiono stan wiedzy w dziedzinie objętej rozprawą oraz cel przeprowadzonych badań. W dalszej części opisane zostały przeprowadzone badania oraz wynikające z nich wnioski.

Badania dotyczyły wytwarzania silnie zorientowanych warstw organicznych metodą strefowego odparowywania rozpuszczalnika oraz ich właściwości. Dzięki anizotropowym właściwościom optycznym warstwy te z sukcesem mogą być użyte jako aktywne warstwy w organicznych diodach elektroluminescencyjnych, organicznych tranzystorach polowych lub jako czujniki zmiany pH środowiska oraz wielu innych zastosowaniach.

Przeprowadzone badania oraz ich wyniki zostały opisane w następujących publikacjach:

Publikacja I

Shkyliuk, I.; Makowski, T. and Piorkowska, E. Uniaxial orientation of cellulose nanocrystals by zone-casting technique. *Cellulose* **30**, 10117 – 10124 (2023).

Publikacja II

Shkyliuk, I., Makowski, T. and Piorkowska, E. Fluorescent composite films of oriented cellulose nanocrystals with fluorescein. *Cellulose* **32**, 3145 – 3155 (2025).

W rozprawie doktorskiej zawarto szczegółowy opis wyników badań nad orientowaniem warstw pochodnych ditiofenowych metodą strefowego odparowywania rozpuszczalnika oraz nad wytworzeniem organicznego tranzystora polowego (OFET) na bazie takich zorientowanych warstw, które są w trakcie procesu publikacyjnego.

Badania zostały wykonane w ramach subwencji oświatowej Szkoły Doktorskiej BioMedChem Uniwersytetu Łódzkiego i Instytutów PAN w Łodzi oraz dofinansowania ze statutu Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk.

Streszczenie w języku polskim

W ramach pracy doktorskiej, metodą strefowego odparowywania rozpuszczalnika, otrzymano po raz pierwszy silnie zorientowane warstwy polimeru pochodzenia naturalnego - nanokryształów celulozy (CNC) na niepredefiniowanych podłożach. Przeanalizowano morfologię powierzchni zorientowanych warstw oraz ich właściwości optyczne z wykorzystaniem polaryzacyjnej mikroskopii optycznej (POM) oraz mikroskopii sił atomowych (AFM). Wyniki wykazały wysoki stopień orientacji CNC, co potwierdzono m.in. poprzez obserwacje silnej dwójłomności optycznej.

W dalszej części pracy zorientowane warstwy CNC wykorzystano jako matryce polimerową do otrzymania kompozytów fluorescencyjnych poprzez wprowadzenie do matrycy fluoresceiny. Zbadano wpływ orientacji nanokryształów celulozy na fluorescencję otrzymanych warstw, w tym na intensywność emisji światła. Zaobserwowano wyraźną zależność pomiędzy uporządkowaniem strukturalnym CNC a anizotropią sygnału fluorescencyjnego, co otwiera możliwość zastosowania takich warstw w układach optoelektronicznych i kierunkowych sensorach optycznych. Wyniki te są istotne dla rozwoju bioczuJNIKÓW organicznych oraz zabezpieczeń (np. przed fałszerstwem), gdzie materiał reaguje na światło UV w określony, uporządkowany sposób.

Na bazie silnie zorientowanej warstwy CNC z dodatkiem fluoresceiny opracowano pierwszy wskaźnik pH pochodzenia naturalnego w ciele stałym, o szerokim zakresie czułości (pH 3 - 12). Przedstawione badania nie tylko poszerzają wiedzę na temat możliwości orientacją CNC przy użyciu techniki strefowego odparowywania rozpuszczalnika, lecz także wskazują nowe kierunki rozwoju biodegradowalnych, funkcjonalnych materiałów optycznych.

Innym kierunkiem badań było otrzymanie cienkich, silnie zorientowanych warstw związków małowartościowych – niekomersyjnych pochodnych ditiofenowych: (2,7-diC6[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene 5,5,10,10-tetraoxide (**diC6-BTBTTO**); 2,7-diC12[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene 5,5,10,10-tetraoxide (**diC12-BTBTTO**); 2,7-diC6[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene 5,5-dioxide (**diC6-BTBTDO**) oraz 2,7-diC12[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene 5,5-dioxide (**diC12-BTBTDO**), udostępnionych w ramach współpracy z grupą Pana dr hab. Remigiusza Żurawińskiego. Została zbadana i właściwości fizyko-chemiczne oraz morfologia. Zbadano sposób ułożenie cząsteczek w warstwie oraz opisano właściwości optyczne otrzymanych silnie zorientowanych warstw.

Na podstawie silnie zorientowanych warstw diC6-BTBTTO, diC12-BTBTTO oraz diC6-BTBTDO zostały zbudowane organiczne tranzystory polowe. Wszystkie pomiary oraz charakterystyki wytworzonych urządzeń zostały zarejestrowane w warunkach pokojowych, w atmosferze powietrza. Kluczowym wyzwaniem w elektronice organicznej jest optymalizacja wydajności półprzewodników, co bezpośrednio przekłada się na efektywność transportu ładunków elektrycznych. W związku z tym, uzyskanie jednorodnej morfologicznie i pozbawionej defektów strukturalnych warstwy aktywnej stanowi niezbędny krok w kierunku poprawy kluczowych parametrów tranzystora, takich jak ruchliwość nośników ładunku oraz stosunek prądu włączenia do prądu wyłączenia. Redukcja pułapek energetycznych na granicach oraz minimalizacja nieciągłości warstwy pozwalają na obniżenie napięcia progowego i zwiększenie stabilności pracy urządzenia.

Streszczenie w języku angielskim

As part of this doctoral research, highly oriented layers of a naturally derived polymer, namely cellulose nanocrystals (CNCs), were obtained for the first time on non-predefined substrates using the zone solvent evaporation method.

The surface morphology and optical properties of the oriented layers were investigated by means of polarized optical microscopy (POM) and atomic force microscopy (AFM). The results demonstrated a high degree of CNC alignment, which was confirmed, among other observations, by pronounced optical birefringence.

In the subsequent stage of the study, the oriented CNC layers were used as a polymer matrix for the fabrication of fluorescent composites through the incorporation of fluorescein. The effect of cellulose nanocrystal orientation on the fluorescence properties of the resulting layers, including emission intensity, was examined. A clear correlation was observed between the structural ordering of CNCs and the anisotropy of the fluorescence signal, highlighting the potential of such layers for applications in optoelectronic systems and directional optical sensors. These findings are of particular importance for the development of organic biosensors and security materials, such as anti-counterfeiting systems, in which the material responds to UV light in a specific and ordered manner.

Based on a highly oriented CNC layer containing fluorescein, the first naturally derived solid-state pH indicator with a broad sensitivity range (pH 3-12) was developed. The presented research not only expands current knowledge of CNC orientation achieved by the zone solvent evaporation technique, but also points to new directions in the development of biodegradable and functional optical materials.

Another line of research involved the preparation of thin, highly oriented layers of small-molecule compounds, namely non-commercial dithiophene derivatives: 2,7-diC6benzothieno[3,2-b]benzothiophene 5,5,10,10-tetraoxide (diC6-BTBTTO), 2,7-diC12benzothieno[3,2-b]benzothiophene 5,5,10,10-tetraoxide (diC12-BTBTTO), 2,7-diC6benzothieno[3,2-b]benzothiophene 5,5-dioxide (diC6-BTBTDO), and 2,7-diC12benzothieno[3,2-b]benzothiophene 5,5-dioxide (diC12-BTBTDO), provided through collaboration with the research group of Dr. Hab. Remigiusz Żurawiński. Their physicochemical properties and morphology were investigated. The molecular arrangement within the layers was analyzed, and the optical properties of the resulting highly oriented films were characterized.

Organic field-effect transistors (OFETs) were fabricated using highly oriented layers of diC6-BTBTTO, diC12-BTBTTO, and diC6-BTBTDO. All device characterization and measurements were performed at room temperature under ambient conditions. A central challenge in organic electronics is optimizing semiconductor performance, as this directly dictates the efficiency of charge transport. Consequently, achieving a morphologically homogeneous active layer, devoid of structural defects, is essential for enhancing critical transistor parameters, including charge carrier mobility and the $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ ratio. Minimizing energy traps at grain boundaries and reducing layer discontinuities are vital for lowering the threshold voltage and improving long-term operational stability.

Wykaz ważnych skrótów i symboli

AFM	Mikroskop sił atomowych
CD	Kierunek powstania (wyciągania) warstwy
CNC	Nano kryształy celulozy
DSC	Różnicowa kalorymetria skaningowa
FET	Tranzystor polowy
FL	Fluoresceina
LB	Langmuir-Blodgett
LED	Dioda elektroluminescencyjna
OFET	Organiczny tranzystor polowy
OLED	Organiczna dioda elektroluminescencyjna
POM	Optyczny mikroskop polaryzacyjny
RT	Temperatura pokojowa
TOA	Analiza termooptyczna
UV-VIS	Spektroskopia z zakresu widma widzialnego
WAXS	Rentgenografia szeroko kontowa
X-Ray	Promieniowanie rentgenowskie

1. Wprowadzenie

W obliczu postępujących zmian klimatycznych m.in. wynikających z rosnącego zapotrzebowania na wysokoenergetyczne technologie, coraz większe znaczenie zyskują materiały pochodzenia naturalnego jako alternatywa dla materiałów syntetycznych [1-3]. Szczególnym zainteresowaniem cieszy się nanoceluloza pochodząca z włókien drzewnych ze względu na jej właściwości, dostępność oraz odnawialny i biodegradowalny charakter. Dwa główne rodzaje nanocelulozy – nanokryształy celulozy (CNC) i nanowłókna celulozowe (CNF), zostały uznane jako realna alternatywa polimerom pochodzenia naftowego. Nanocelulozę można wytwarzać z różnych źródeł, takich jak drewno [4-6], odpady rolnicze [7], bakterie [8] i osłonice [9], stosując obróbkę mechaniczną, chemiczną, biologiczną lub kombinowaną. W szczególności, do produkcji CNC stosuje się metody mechaniczne, takie jak mielenie i homogenizacja [10], natomiast przed etapem mechanicznym stosuje się zazwyczaj obróbkę chemiczną, na przykład karboksymetylację [11], utlenianie za pomocą TEMPO [12], hydrolizę enzymatyczną [13], w celu zmniejszenia zapotrzebowania na energię i/lub dodania określonych właściwości chemicznych lub funkcjonalnych.

Spośród różnych rodzajów celulozy szczególne zainteresowanie budzą nanokryształy celulozy, które dzięki swojej biodegradowalności, wysokiej wytrzymałości mechanicznej, przezroczystości optycznej oraz możliwości modyfikacji wykazują szerokie spektrum zastosowań [14-16]. Znajdują one potencjalne wykorzystanie w produkcji biomateriałów [17], inteligentnych systemach dostarczania leków [18] oraz monitorach oddechu [19], lekkich i wytrzymałych kompozytach [20, 21], nowoczesnych materiałach opakowaniowych [22] oraz elektronicznie elastycznej [23-26], co czyni je istotnym elementem badań.

Zorientowane materiały polimerowe pochodzenia naturalnego mogą stanowić matrycę dla układów małowymiarowych, co umożliwi otrzymanie nowych, interesujących materiałów do zastosowań w optoelektronice. Przykładem zastosowania takiej zorientowanej matrycy może być kolorowy wyświetlacz wykorzystujący organiczne diody elektroluminescencyjne (OLED) [27, 28]. Wcześniej podejmowano próby dodania fotoluminescencyjnych cząstek do matryc polimerowych i zorientowania ich mechanicznie przez jednoosiowe rozciąganie [29], nanodruk [30] oraz elektroprzędzenie [31]. Duże znaczenie na rozwój elektroniki organicznej ma przygotowanie warstw organicznych z roztworów, orientacja których nie będzie uzależniona od predefiniowanych podłoży.

Tradycyjne folie nanocelulozowe charakteryzują się doskonałą wytrzymałością [32]. Próby stworzenia zorientowanej folii nano-/mikrocelulozowych zostały podjęte przez grupy

badaczy z całego świata [33-36]. Istniejące badania nie zbadały jednak jeszcze w pełni kluczowej roli procesu orientacji cząsteczek na anizotropie właściwości optycznych i funkcjonalne właściwości materiałów pochodzenia naturalnego, co stanowiło podstawę do moich badań.

Od czasu odkrycia polimerów przewodzących pod koniec lat 70. XX wieku cieszy się dużym zainteresowaniem dziedzina elektroniki organicznej. W porównaniu z ich nieorganicznymi odpowiednikami półprzewodniki organiczne mają kilka ważnych zalet, takich jak różnorodność konstrukcji molekularnej, niskie napięcie robocze, elastyczność mechaniczna, niski koszt oraz możliwość produkcji na dużą skalę w niskiej temperaturze dzięki użyciu roztworów. Osiągnięto ogromny postęp w optymalizacji właściwości chemicznych, elektrycznych, mechanicznych, strukturalnych i optycznych różnych materiałów organicznych wykorzystywanych do produkcji urządzeń. W ciągu ostatnich kilku dekad organiczne tranzystory polowe (OFET) zyskały coraz większą popularność ze względu na swoją elastyczność, niskie koszty i lekkość w porównaniu z tradycyjnymi tranzystorami nieorganicznymi. Ich obiecujące zastosowanie w różnych urządzeniach elektronicznych, takich jak elastyczne wyświetlacze, czujniki chemiczne/biologiczne, skłoniło wielu badaczy do podjęcia wysiłków zmierzających do udoskonalenia tranzystorów OFET pod kątem możliwości masowej produkcji i łatwości wytwarzania.

Wytwarzanie silnie zorientowanych warstw organicznych mają duże znaczenie w różnych dziedzinach nauki, techniki oraz medycyny, w szczególności w elektrotechnice, elektronice, optyce, inżynierii materiałowej, inżynierii medycznej i nanotechnologiach. Istnieje rosnące zapotrzebowanie na wytwarzanie cienkich warstw organicznych, które spełniają reżimy przemysłowe takie jak: łatwość kontroli grubości, ciągłość produkcyjna, powtarzalność, elastyczność, efekty pamięci, anizotropowość itp. przy zastosowaniu równych nośników jako podłoża. Te parametry można spełnić wykorzystując polimery i układy małocząsteczkowe, które są proste i tanie w obróbce (rozpuszczają się w rozpuszczalnikach), co jest pożądaną własnością podczas produkcji gotowych urządzeń.

Badania w wielu ośrodkach naukowych są ukierunkowane na opracowanie wysoko wydajnych układów o bardzo dużej rychliwości nośników ładunku, a także stworzenia w sposób masowy takich elastycznych układów elektronicznych bez używania materiałów nieorganicznych.

Obecnie znanych jest wiele organicznych półprzewodników o małej masie cząsteczkowej, wykazujących wysoką ruchliwość nośników ładunku oraz wykazujące właściwości emisyjne [37-44]. Wśród wszystkich organicznych półprzewodników ważne miejsce zajmują pochodne

ditiofenowe. [1]benzotieno[3,2-b][1]benzotiofen (BTBT) stanowi szczególnie popularny motyw strukturalny ze względu na prosty dostęp syntetyczny [45, 46], dostępność wydajnych dróg funkcjonalizacji na późnym etapie syntezy oraz wysoką stabilność termiczną, chemiczną i fotochemiczną, co potwierdza jego dominująca pozycja w literaturze poświęconej organicznym tranzystorom cienkowarstwowym [47-49]. Na przykład związek małowcząsteczkowy C8-BTBT, według danych literaturowych, wykazuje ruchliwość nośników ładunku elektrycznego w stabilizowanych warstwach otrzymanych metodami roztworowymi na poziomie $18 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [50], 2-decyl-7-phenyl-[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (Ph-BTBT-C10) wykazuje ruchliwość nośników ładunku elektrycznego – $22,4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ dla warstw otrzymanych metodą nanoszenia roztworu na wirujące podłoże [51], C13-BTBT – $17,2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [49] C12-Ph-BTBT pokazuje najlepszą ruchliwość nośników w stanie ciekłokrystalicznym – $8,7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [52].

BTBT jest zasadniczo niefluorescencyjny, bogaty w elektrony, wrażliwy na tlen i bardzo słabo rozpuszczalny. Seria artykułów wykazała, że utlenianie jednego lub więcej atomów siarki pochodnych oligotiofenu jest skuteczną strategią przekształcania półprzewodnika typu p w półprzewodnik typu n [53-55]. Ponadto utlenianie powoduje znaczny wzrost wydajności luminescencji zarówno w roztworze, jak i w ciele stałym [53]. Najnowsze wyniki obliczeń sugerują podobne zachowanie również w przypadku pochodnych BTBT [55, 56]. Dzięki tym nabytym w trakcie utlenienia własności pochodnych ditiofenowych jednym z obiecujących zastosowań jest wykorzystanie ich w wydajnych i estetycznych technologiach słonecznych [44], przykładem mogą być okna fotowoltaiczne LSC [57], które w ostatnich latach cieszą się wielkim zainteresowaniem i stają się niezbędne dla upowszechnienia budynków zero energetycznych.

Należy podkreślić, że oprócz wysiłków skierowanych na syntezę nowych związków w wielu ośrodkach prowadzone są intensywne badania nad efektywnymi metodami nanoszenia silnie zorientowanych warstw półprzewodników organicznych z roztworów.

2. Cel pracy

Badania prowadzone w ramach niniejszej pracy doktorskiej skoncentrowano na wytworzeniu i zbadaniu właściwości silnie zorientowanych warstw organicznych – zarówno polimerów pochodzenia naturalnego (CNC) jak i związków małowcząsteczkowych (pochodne ditiofenowe) – z wykorzystaniem metody strefowego odparowywania rozpuszczalnika.

Ze względu na konieczność zmniejszenia śladu węglowego oraz zmniejszenie ilości wykorzystania metali rzadkich i ciężkich rośnie zainteresowanie na wykorzystywanie naturalnych materiałów. Jednym z celów pracy było otrzymanie wysoce zorganizowanej struktury krystalicznej z zawiesiny wodnej CNC metodą strefowego odparowywania rozpuszczalnika. Po raz pierwszy zostały otrzymane silnie zorientowane warstwy polimeru pochodzenia naturalnego - nanokryształów celulozy (CNC) na niepredefiniowanych podłożach (*Publikacja I*). Przeanalizowano morfologie powierzchni zorientowanych warstw oraz ich właściwości optyczne.

W kolejnym etapie pracy do zorientowanej warstwy CNC, pełniącej rolę matrycy polimerowej, wprowadzono fluoresceinę w celu otrzymania kompozytów fluorescencyjnych (*Publikacja II*). Zbadano wpływ orientacji nanokryształów celulozy na fluorescencje otrzymanych warstw, w tym na intensywność emisji światła. Żeby pokazać nowe kierunki rozwoju biodegradowalnych, funkcjonalnych materiałów optycznych, na bazie otrzymanej silnie zorientowanej warstwy CNC z dodatkiem fluoresceiny opracowano pierwszy wskaźnik pH pochodzenia naturalnego w ciele stałym o szerokim zakresie czułości (pH 3-12). Ważnym wynikiem badań jest to, że krystaliczna matryca celulozowa chroni fluoresceinę przed degradacją w środowisku kwaśnym i zasadowym, dzięki czemu zakres czułości fluoresceiny, typowo ograniczony do pH 5-9, zostaje istotnie poszerzony [58]. Jednocześnie cały czujnik jest nietoksyczny i oparty na surowcach odnawialnych.

Innym celem badań w ramach rozprawy doktorskiej było otrzymanie cienkich silnie zorientowanych warstw organicznych związków małowcząsteczkowych oraz wykorzystanie ich do wytworzenia urządzeń elektronicznych jak organiczne tranzystory polowe (OFET). W pracy została zbadana morfologia, określono sposób ułożenie cząsteczek w warstwie oraz opisano właściwości optyczne otrzymanych silnie zorientowanych warstw niekomercyjnych układów małowcząsteczkowych pochodnych ditiofenów (diC6-BTBTTO; diC12-BTBTTO; diC6-BTBTDO oraz diC12-BTBTDO), otrzymanych w ramach współpracy z grupą Pana dr hab. Remigiusza Żurawińskiego. Wszystkie wymienione niekomercyjne pochodne ditiofenowe zostały zbadane pod kątem ich możliwego wykorzystania w organicznych tranzystorach

polowych. Na bazie silnie zorientowanej warstwy diC12-BTBTTO został zbudowany organiczny tranzystor polowy (OFET). Wszystkie pomiary i charakterystyki zbudowanego urządzenia elektronicznego zostały zarejestrowane w temperaturze pokojowej w atmosferze powietrznej. Jest to bardzo ważny wynik dla dalszego rozwoju i poprawy wydajności półprzewodników organicznych w organicznych urządzeniach elektronicznych.

3. Opis badań

3.1. Część teoretyczna

Techniki roztworowe nanoszenia i orientacji warstw

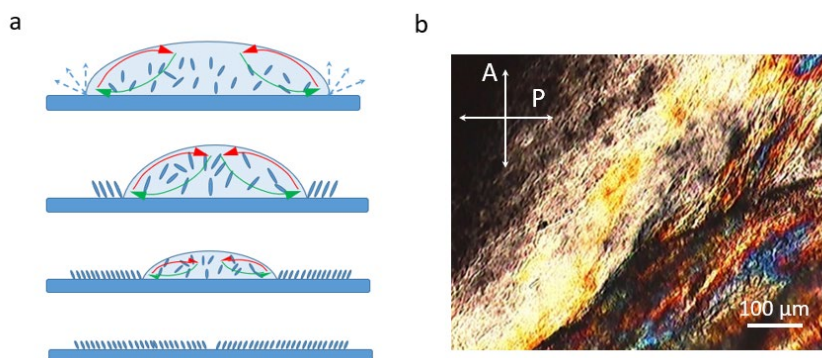
W ostatnich latach ogromnym zainteresowaniem grup badawczych z całego świata cieszą się metody otrzymania zorientowanych warstw z roztworu. Należą do nich m. im.: nanoszenie przez odparowywanie rozpuszczalnika z kropli (ang. *drop-casting*), nanoszenie na wirujące podłoże (ang. *spin-coating*), nanoszenie przez zanurzenie w roztworze (ang. *dip-coating*), metoda *Langmuira-Blodgett* oraz metoda strefowego odparowywania rozpuszczalnika (ang. *zone casting*). Techniki te są niskoenergetyczne (nie wymagają stosowania wysokich temperatur ani agresywnych rozpuszczalników) i pozwalają na precyzyjne kontrolowanie uporządkowania cząsteczek w otrzymanych strukturach.

Za pomocą metod roztworowych można uzyskiwać warstwy jednorodne oraz silnie zorientowane na dużych powierzchniach. Sposób ułożenie cząsteczek ma kluczowy wpływ na właściwości optyczne (anizotropia właściwości optycznych) oraz na ruchliwość ładunku elektrycznego w przypadku zastosowania takich warstw w np. organicznych tranzystorach polowych (OFET). Efekt ten wiąże się ze zmniejszeniem ilości defektów oraz liczby granic między domenami w warstwach organicznych półprzewodników. Intensywny rozwój w tym obszarze badawczym utrzymuje się do dnia dzisiejszego.

Poniżej przedstawiono krótką charakterystykę głównych technik nanoszenia cienkich warstw metodami z roztworu.

Nanoszenie przez odparowywanie rozpuszczalnika z kropli roztworu (drop-casting)

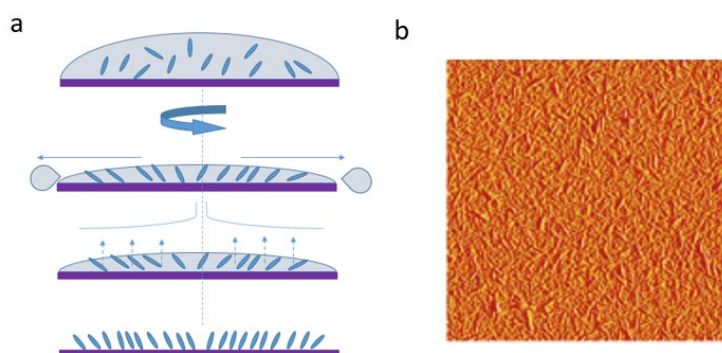
Nanoszenie z kropli (ang. drop-casting) jest metodą otrzymywania warstw z roztworu na podłożu poprzez odparowanie rozpuszczalnika (*rysunek 1a*). W metodzie tej najczęściej zorientowanym obszarem jest front kropli (*rysunek 1b*) tworzący tzw. „coffee ring effect” [59]. Grubość warstwy można kontrolować, zmieniając stężenie roztworu, rodzaj rozpuszczalnika oraz temperaturę podłoża lub roztworu. Otrzymane za pomocą tej metody warstwy nie są jednak jednorodne oraz ciągłe, w przypadku substancji krystalicznych, front krystalizacji znajduje się na brzegu kropli (*rysunek 1b*) [60].



Rys. 1. a) Schemat ilustrujący metodę nanoszenia warstwy przez odparowywanie rozpuszczalnika z kropli roztworu naniesionego na podłoże; b) zdjęcie POM brzegu kropli otrzymanej warstwy z 8% zawiesiny wodnej celulozy nanokrystalicznej.

Nanoszenie roztworu na wirujące podłoże (ang. spin-coating)

Nanoszenie roztworu na wirujące podłoże (ang. spin-coating) polega na nanoszeniu roztworu na wirujące podłoże co umożliwia uzyskanie cienkiej warstwy (od kilka nm do kilku μm). Najpierw na podłoże jest naniesiony roztwór zawierający cząsteczki rozpuszczone w rozpuszczalniku (rysunek 2a). Następnie podłoże obraca się z dużą prędkością, a większość roztworu jest odrzucana z boku. Przepływ powietrza wysusza większość rozpuszczalnika, pozostawiając plastykowaną folię - zanim folia całkowicie wyschnie, pozostawiając cząsteczki na powierzchni (rysunek 2b) [61]. Grubość tak otrzymanej warstwy można kontrolować dobierając takie parametry, jak: stężenie roztworu, szybkość parowania rozpuszczalnika, temperaturę podłoża lub roztworu oraz szybkość wirującego podłoża. Jednak technika ta ma swoje wady jak np. duża strata materiału podczas produkcji warstwy.

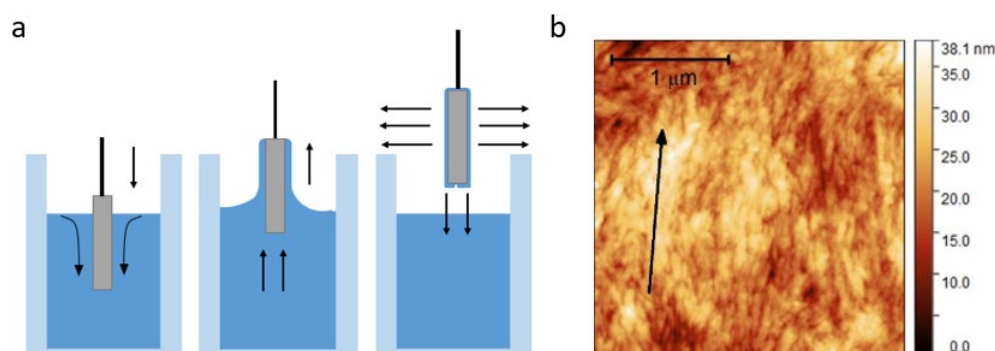


Rys. 2. a) Schemat ilustrujący metodę nanoszenia warstwy przez nanoszenie roztworu na wirujące podłoże; b) zdjęcie AFM warstwy celulozy nanokrystalicznej [62].

Nanoszenie przez zanurzenie w roztworze (ang. dip-coating)

Nanoszenie przez zanurzenie w roztworze (ang. dip-coating) jest metodą, która polega na zanurzeniu podłoża w zbiorniku zawierającym substancję powlekającą, która jest rozproszona lub rozpuszczona (rysunek 3a) [63]. Jest to popularny sposób tworzenia cienkich

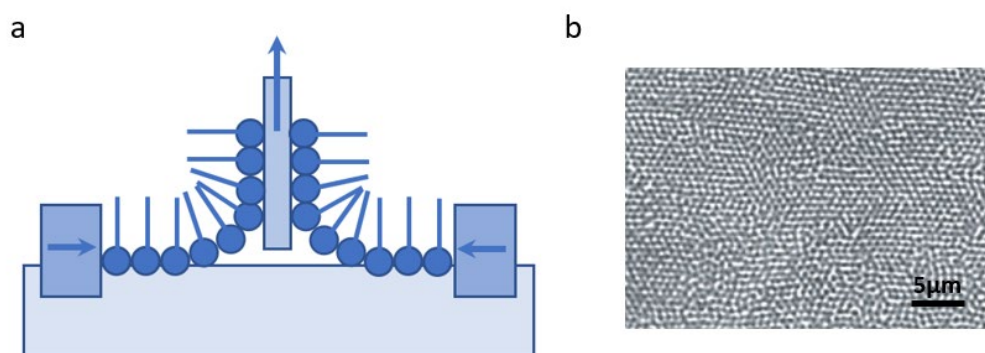
powłok na różnych podłożach. Grubość warstw kontroluje się przez lepkość roztworu i szybkość wyciągania. Metoda ta ma również wady, takie jak unoszenia się lekkich cząstek w roztworze co może prowadzić do niejednorodności warstwy. Grubość warstwy na początku i na końcu wyciągania jest różna, możliwe powstanie dużej ilości zorientowanych domen w kierunku wyciągania (rysunek 3b) co może powodować różnice właściwości fizycznych [64].



Rys. 3. a) Schemat ilustrujący metodę nanoszenia warstwy przez zanurzenie w roztworze; b) zdjęcie AFM warstwy nanokryształów celulozy otrzymanej metodą nanoszenia przez zanurzenie w roztworze [36].

Metoda Langmuir-Blodgett

Technika Langmuir-Blodgett (LB) jest stosowana do wytwarzania silnie zorientowanych monowarstw na różnych podłożach. Metoda ta polega na przenoszeniu związków amfifilowych z powierzchni wody, gdzie cząsteczki tworzą uporządkowaną strukturę, na podłoże stałe (rysunek 4a) [65].

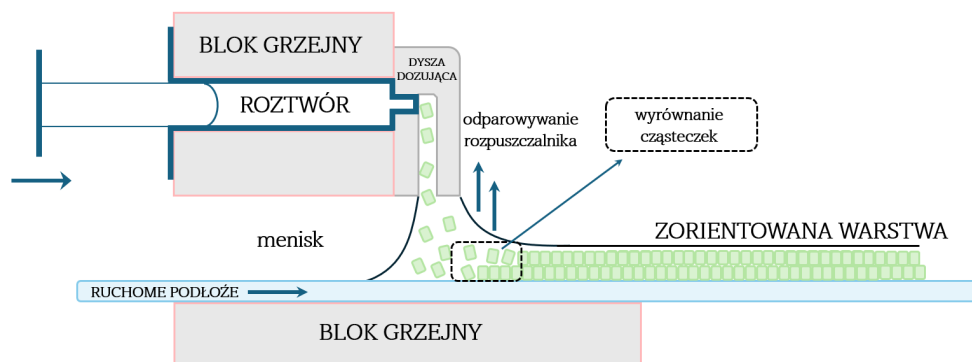


Rys. 4. a) Schemat ilustrujący metodę nanoszenia warstwy Langmuir-Blodgett; b) zdjęcie SEM warstwy otrzymanej metodą Langmuir-Blodgett [66].

Zaletami tej techniki są kontrola grubości warstwy, możliwość tworzenia monowarstw oraz uzyskanie wysokiego uporządkowania struktur. Główną wadą tej metody jest konieczność stosowania wyłącznie związków amfifilowych oraz powstanie defektów takich jak, załamanie (kolaps) monowarstwy [67].

Strefowe odparowywanie rozpuszczalnika (ang. zone casting)

Strefowe odparowywanie rozpuszczalnika (ang. zone casting) - technika wytwarzania silnie zorientowanych, anizotropowych cienkich warstw z roztworów na niepredefiniowanych podłożach [68]. Metoda ta pozwala na otrzymanie uporządkowanych struktur zarówno z organicznych związków małowcząsteczkowych, jak i polimerów. Pożądany efekt orientacji uzyskuje się przez ciągle podawanie roztworu z dyszy dozującej na ruchome podłoże (*rysunek 5*), co wymusza kontrolowany proces krystalizacji.



Rys. 5. Schemat ilustrujący metodę strefowego odparowywania rozpuszczalnika.

Roztwór jest dozowany przez odpowiednio dobraną dyszę na przesuujące się podłoże. Pomiędzy krawędzią dyszy a podłożem tworzy się tzn. „menisk kontaktowy” w którym na skutek odparowywania rozpuszczalnika powstaje gradient stężenia oraz temperatury.

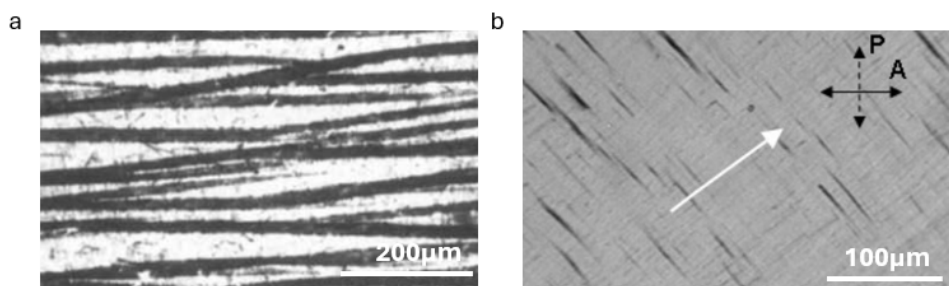
Parametrami, którymi można sterować podczas wylewania warstwy, są:

- szybkość dozowania roztworu,
- prędkość przesuwu podłoża,
- stężenie roztworu,
- szybkość parowania (zależna od rodzaju rozpuszczalnika i temperatura),
- odległość dyszy od podłoża.

Przy użyciu metody strefowego odparowywania rozpuszczalnika cząsteczki mogą samoorganizować się w różnego typu anizotropowe nanostruktury, takie jak kolumny, lamele, struktury wachlarzowe, krople lub mikrokryształy, zorientowane jednoosiowo równoległe lub prostopadłe do kierunku ruchu podłoża [69]. Warstwy wytworzone tą techniką charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami transportowymi, co pozwala na ich efektywne wykorzystanie jako warstw aktywnych w organicznych tranzystorach polowych (OFET) [70].

Pierwsze próby otrzymania zorientowanych warstw metodą strefowego odparowywania rozpuszczalnika zostały podjęte przez grupę profesora A. Tracza dla polietylenu i polipropylenu z kompleksami TTT*TCNQ [71, 72] (*rysunek 6a*). Powstałe w ten sposób

zorientowane struktury w kształcie wstążek wykazywały silną anizotropię optyczną. Technikę tę zastosowano również do zorientowania bezymetalicznej 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(2-decyłtetra-decyloxy)-ftalocyjaniny (Pc) [73] (rysunek 6b). Zorientowana warstwa Pc charakteryzowała się wysoką dwójłomnością i anizotropią optyczną, a odstęp między kolumnami odpowiadał fazie ciekłokrystalicznej Colr.

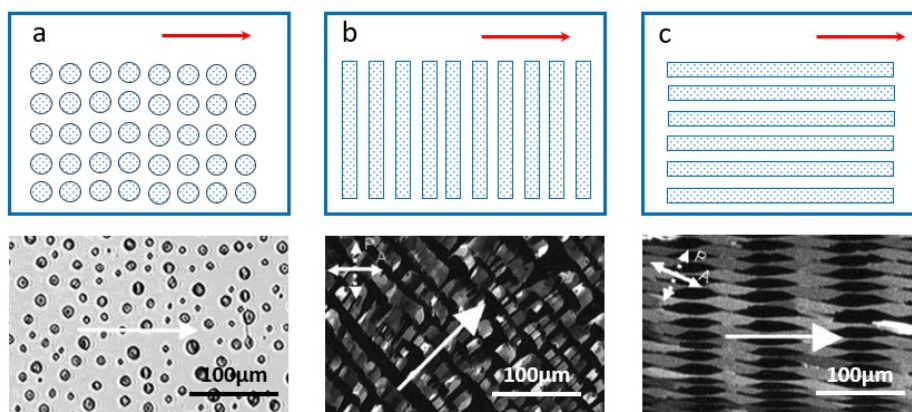


Rys. 6. Zdjęcia z mikroskopu optycznego a) anizotropowych folii polipropylenowej domieszkowanej kompleksem TTT*TCNQ oraz b) warstwy Pc biała strzałka wskazuje kierunek wyciągania warstwy.

Aby otrzymać silnie zorientowane warstwy metodą strefowego odparowywania rozpuszczalnika, należy precyzyjnie dobrać parametry procesu (szybkość dozowania roztworu, prędkość wyciągania podłoża, stężenie roztworu oraz szybkość odparowywania rozpuszczalnika). Kluczowe jest, aby objętość odparowującego rozpuszczalnika w jednostce czasu była równa objętości rozpuszczalnika (w roztworze) dostarczonego na podłoże. W takich warunkach możliwe jest uzyskanie anizotropowej warstwy o uporządkowaniu dalekiego zasięgu.

Podczas formowania warstwy może dochodzić do pojawienia się różnych niestabilności menisku. Brak optymalizacji parametrów procesowych często prowadzi do powstania krystalicznych kropeł [69]. Zjawisko to występuje przy niewłaściwej szybkości dozowania roztworu lub gdy prędkość podłoża jest zbyt wysoka lub zbyt niska. Krystaliczne krople, powstające przy dużych prędkościach, układają się równoległe do kierunku powstania warstwy (rysunek 7a).

Nieoptymalizowana szybkość wyciągania podłoża oraz charakter oddziaływań z powierzchnią podłoża (przyпинania /odpinania cząsteczek) prowadzą do tworzenia się struktur paskowych (rysunek 7b,c). Warstwy te charakteryzują się wysokim stopniem pokrycia podłoża oraz dużą anizotropią absorpcji światła. Ponieważ typowy odstęp między elektrodami w organicznych urządzeniach elektronicznych jest znacznie mniejszy (20 – 100 μm), warstwy o takiej morfologii paskowej z powodzeniem mogą służyć jako warstwy aktywne w tranzystorach typu OFET.



Rys. 7. Schemat ilustrujący niektóre z periodycznych struktur możliwych do uzyskania podczas strefowego odparowywania rozpuszczalnika. Fotografie krystalicznych periodycznych struktur a) BO z roztworu chlorku etylenu; b) Ni-Salen z roztworu chlorku etylenu oraz c) DT-TTF z roztworu toluenu [69]. Strzałka pokazuje kierunek wyciągania warstwy.

Metoda strefowego odparowywania rozpuszczalnika znajduje szerokie zastosowanie w wytwarzaniu organicznych tranzystorów polowych (OFET). Efektywność transportu ładunku w warstwach związków małowcząstkowych jest często ograniczona przez defekty w orientacji cząsteczek, dlatego też morfologia otrzymanych warstw ma duże znaczenie dla wydajności tranzystorów OFET [74].

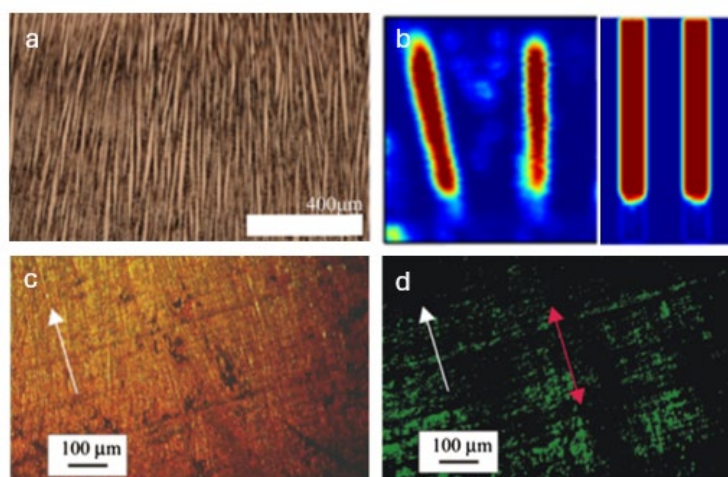
W warstwach silnie zorientowanych, ruchliwość nośników ładunku jest znacznie wyższa niż w warstwach niezorientowanych. Metodą strefowego odparowywania rozpuszczalnika wytworzono zorientowaną warstwę pochodnej heksabenzokoronenu (HBC-C₁₂) o strukturze kolumnowej [75]. Urządzenia OFET zbudowane na podstawie tej zorientowanej warstwy w konfiguracji z elektrodami górnymi charakteryzowały się współczynnikiem ON/OFF wynoszącym 10⁴, wysoką ruchliwością nośników ładunku elektrycznego wynoszącą średnio 5×10⁻³ cm²/Vs (osiągającą w niektórych przypadkach 1×10⁻² cm²/Vs) oraz napięciem progowym ok. -15 V [70].

Warstwy otrzymane techniką strefowego odparowywania rozpuszczalnika, poza anizotropią właściwości optycznych, wykazują również wyraźną anizotropię parametrów elektrycznych [76]. W tranzystorach OFET na bazie TIPS-pentacenu zmierzono skrajne wartości ruchliwości dla kierunków ułożenia cząsteczek równoległych i prostopadłych do orientacji kanału tranzystora. Ruchliwość nośników oraz stosunek ON/OFF dla urządzeń, w których przepływ ładunku odbywał się równoległe do orientacji cząsteczek, były o rząd wielkości wyższe niż w przypadku przepływu prostopadłego [76].

W ostatnim czasie rośnie popularność wytwarzania ogniw fotowoltaicznych z wykorzystaniem hybrydowych materiałów perowskitowych (organiczno-nieorganicznych). Materiały te pozwalają na uzyskanie wydajności konwersji energii przekraczającej 20%, jednak

ich komercjalizacja jest ograniczona ze względu na niską stabilność oraz problemy związane z migracją jonów. Aby rozwiązać te problemy, P. Fassel i in. zbadali wpływ orientacji ziaren krystalicznych na szybkość transportu jonów w cienkich polikrystalicznych warstwach perowskitu MAPbI₃ [77]. Wykazano, że w wysoce zorientowanych warstwach, otrzymanych metodą strefowego odparowywania rozpuszczalnika, transport jonów przez granice ziaren zachodzi najefektywniej (rysunek 8a,b). Dla otrzymanych ogniw fotowoltaicznych wyznaczono ruchliwość jonową na poziomie $3,8 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ oraz współczynnik dyfuzji $D = 9,8 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ w temperaturze pokojowej.

Warstwy aktywne zorientowane metodą strefowego odparowywania rozpuszczalnika wykazywały znacznie bardziej jednolity front krystalizacji w porównaniu do warstw nanoszonych innymi technikami roztworowymi. Sugeruje to, że metoda strefowego odparowywania rozpuszczalnika może być z powodzeniem stosowana w produkcji wydajnych organicznych i hybrydowych ogniw fotowoltaicznych.



Rys. 8. a) Zdjęcia POM zorientowanych metodą strefowego odparowywania rozpuszczalnika warstw MAPbI₃ oraz b) zdjęcie pomiaru dyfuzji jonów wzdłuż kierunku powstania warstwy MAPbI₃ [77]; c) zdjęcia POM warstwy PHTP-DNAA na podłożu szklanym oraz d) podczas wybudzenia warstwy laserem Nd:YAG o długości fali 1064 nm równoległe do kierunku powstania warstwy [78].

W warstwach otrzymanych metodą strefowego odparowywania rozpuszczalnika, zaobserwowano także zjawisko generacji drugiej harmonicznej (SHG). Wykazano, że warstwy z kompleksów inkluzyjnych perhydrotrifenylenu i N,N-dimetylo-4(4-nitrofenyloazo)-aniliny (PHTP/DNAA) tworzą struktury zorientowane równoległe do kierunku powstania warstwy [78]. Dwójłomność oraz anizotropia absorpcji optycznej tych struktur są ściśle powiązane z uporządkowaniem cząsteczek DNAA wzdłuż kierunku wylewania warstwy, który pokrywa się z kierunkiem wzrostu kryształów. Znaczący sygnał SHG odnotowano wzdłuż kierunku powstania warstwy, podczas gdy w kierunku prostopadłym zjawisko to nie występowało (rysunek 8c,d).

Wyniki te wskazują, że po optymalizacji stopnia krystaliczności możliwe jest wytworzenie monopolarnych cienkich warstw typu gość-gospodarz (PHTP/DNAA) wykazujących efekt piroelektryczny. Tak przygotowane struktury naniesione na odpowiednie elektrody mogą znaleźć zastosowania w czujnikach termicznych i urządzeniach detekcyjnych [78].

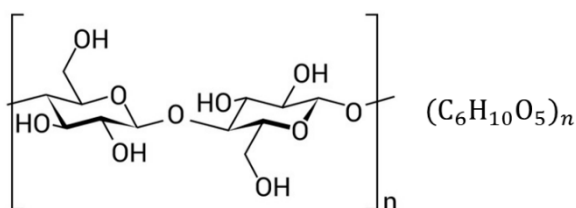
Podsumowując powyższe rozważania, można stwierdzić, że metoda strefowego odparowywania rozpuszczalnika jest uniwersalną techniką nanoszenia warstw z roztworu. Pozwala ona na otrzymanie silnie zorientowanych struktur organicznych o unikalnych właściwościach anizotropowych, które znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach nowoczesnej nauki i technologii – od elektroniki organicznej (OFET) po zaawansowaną optykę nieliniową i sensorykę.

3.2. Część doświadczalna

3.2.1. Materiały i przygotowanie próbek

1. Nanokryształy celulozy

W niniejszej pracy doktorskiej wykorzystano 8-procentową wodną zawiesinę nanokryształów celulozy (CNC) (rysunek 9) (BGB Ultra). Materiał ten został wytworzony w procesie utlenienia rozpuszczalnej masy celulozowej (pochodzącej z drewna osiki i klonu) katalizowanego metalami przejściowymi. Zawiesinę zakupiono w firmie Blue Goose Biorefineries Inc. (Kanada). W środowisku wodnym nanokryształy celulozy wykazują zdolność do samoorganizacji, tworząc chiralną fazę nematyczną (cholesteryczną) [79-81].



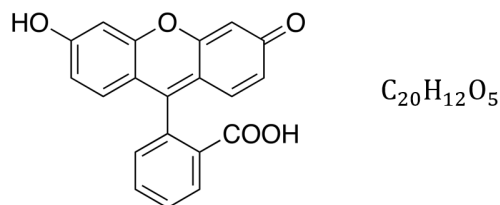
Rys. 9. Wzór strukturalny celulozy.

Zgodnie z danymi producenta (Blue Goose Biorefineries Inc. 2020), nanokryształy celulozy charakteryzują się strukturą typu I oraz stopniem krystaliczności wynoszącym 80%, (wyznaczonym metodą Segala). Wymiary poszczególnych nanokryształów celulozy, określone za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) wynoszą: 100-150 nm długości oraz 9-14 nm średnicy. Zawartość grup karboksylowych w materiale wynosi 0,15 mmol/g, natomiast nie stwierdzono obecności siarczanowych grup monoetrowych [82].

Przed stosowaniem metody strefowego odparowywania rozpuszczalnika, zawiesinę CNC rozcieńczono wodą do stężenia 2,5 mg/ml, a następnie poddano sonikacji przy użyciu homogenizatora ultradźwiękowego Hielscher UP 200S (Niemcy) przez 30 minut w temperaturze pokojowej, przy mocy 200 W i amplitudzie 15% (częstotliwość pracy urządzenia: 24 kHz).

2. Fluoresceina

Fluoresceina (3',6'-dihydroksyspiro[izobenzofurano-1(3H),9'-[9H]ksanten]-3-on) (rysunek 10) o masie cząsteczkowej 332,32 g/mol oraz czystości cz.d.a., charakteryzującej się bardzo małą zawartością zanieczyszczeń stałych, została zakupiona w firmie Chempur (Polska).



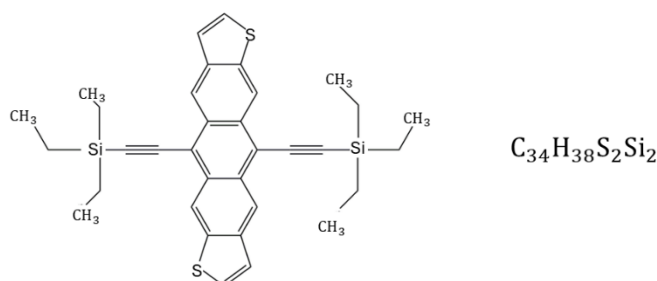
Rys. 10. Wzór strukturalny fluoresceiny.

Fluoresceina jest obecnie jednym z najczęściej stosowanych znaczników fluorescencyjnych. Znajduje zastosowanie głównie w medycynie, m.in. w okulistyce i optometrii do diagnostyki otarć rogówki, owrzodzeń, infekcji opryszczkowych i zespołu suchego oka [83-86].

W roztworze wodnym fluoresceina wykazuje silną zależność właściwości absorpcyjnych i emisyjnych od pH środowiska [87]. Cecha ta pozwala na jej wykorzystanie jako wskaźnika zmiany pH środowiska [58]. Ponadto wysoka czułość na obecność związków hemowych (wynikających głównie z oddziaływania z jonami żelaza) sprawia, że fluoresceina jest powszechnie stosowana w kryminalistyce do wykrywania śladów krwi [88]. Biorąc pod uwagę powyższe właściwości fluoresceiny, barwnik ten może być z powodzeniem stosowany jako aktywny komponent optyczny, wskaźnik zmiany pH środowiska oraz sensor obecności jonów metali.

3. TES-ADT

5,11-Bis(trietylosililoetynylo)antraditiofen (TES-ADT) (rysunek 11) – organiczny związek małowartościowy, półprzewodnik typu p o masie cząsteczkowej 566,97 g/mol oraz czystości cz.d.a., charakteryzuje się bardzo małą zawartością zanieczyszczeń stałych, został zakupiony w firmie Sigma-Aldrich. Wymiary cząsteczki TES-ADT wynoszą 1,7 nm długości, 1,38 nm szerokości oraz 0,53 nm grubości.



Rys. 11. Wzór strukturalny 5,11-Bis(triethylsilylethynyl)anthradithiophene (TES-ADT).

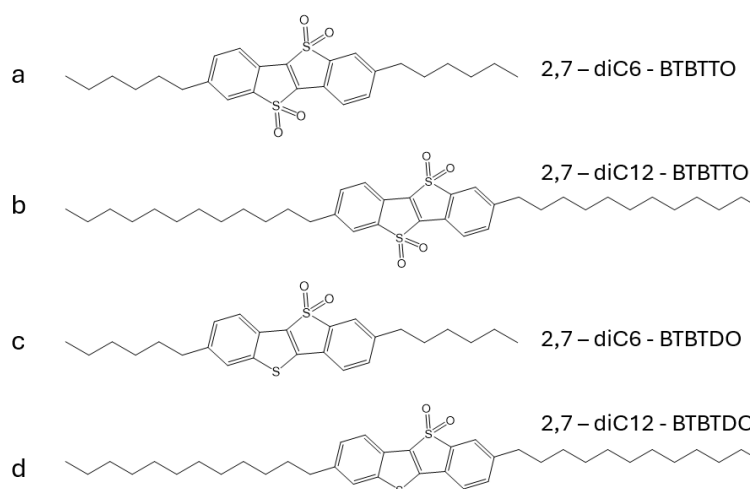
Półprzewodnik organicznych TES-ADT charakteryzuje się bardzo dobrą rozpuszczalnością w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach organicznych (np. w toluenie, chlorobenzenie czy dichlorometanie). Cecha ta jest kluczową, gdy umożliwia wytwarzanie warstw aktywnych przy użyciu metod roztworowych.

Temperatura topnienia związku mieści się zazwyczaj w granicach 130°C – 140°C. Materiał wykazuje dobrą stabilność w warunkach otoczenia, choć – podobnie jak większość związków organicznych – ulega degradacji pod wpływem długotrwałej ekspozycji na promieniowanie UV oraz tlen.

Podstawniki trietylosililowe TES wymuszają specyficzne upakowanie cząsteczek w fazie stałej. Zamiast typowego dla antracenu układu typu „jodełka”, TES-ADT krystalizuje w układzie, w którym płaszczyzny cząsteczek przylegają do siebie. Jako półprzewodnik organiczny, TES-ADT charakteryzuje się wysoką ruchliwością nośników ładunku elektrycznego. W dobrze zorientowanych warstwach krystalicznych osiąga ona wartości od 0,1 do ponad 1,0 cm²/Vs, co stanowi bardzo dobry wynik dla materiałów organicznych.

4. Pochodne ditiofenów

Grupa małowymiarowych pochodnych benzotieno[3,2-b]benzotiofenu (rysunek 12) została syntezowana w zespole badawczym dr hab. inż. Remigiusza Żurawińskiego.



Rys. 12. Wzory strukturalne a) 2,7- diC6[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene 5,5,10,10-tetraoxide, b) 2,7- diC12[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene 5,5,10,10-tetraoxide, c) 2,7- diC6[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene 5,5-dioxide, d) 2,7- diC12[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene 5,5-dioxide.

Wymiary cząsteczek, obliczone przy użyciu programu Avogadro, wynoszą odpowiednio:

- diC6-BTBTTO – długość 2,49 nm, szerokość – 0,67 nm;
- diC12-BTBTTO – długość 3,97 nm, szerokość – 0,71 nm;

- diC6-BTBTDO – długość 2,49 nm, szerokość – 0,56 nm;
- diC12-BTBTDO – długość 3,99 nm, szerokość – 0,57 nm.

Parametry komórki elementarnej dla badanych układów, to: $a = 9,27293 \text{ \AA}$; $b = 9,41870 \text{ \AA}$; $c = 14,72643 \text{ \AA}$, $\alpha = 85,9570 \text{ \AA}$; $\beta = 72,8260 \text{ \AA}$; $\gamma = 69,1135 \text{ \AA}$, $V = 1147,222615 \text{ \AA}^3$.

Materiały te zostały dostarczane w celu przebadania możliwości ich pod kątem wykonania silnie zorientowanych warstw oraz potencjonalnego zastosowania w elektronice organicznej, jako warstw aktywnych w organicznych tranzystorach (OFET). Związki te charakteryzują się dobrą rozpuszczalnością w niepolarnych rozpuszczalnikach organicznych oraz wysoką temperaturą izotropizacji (około 200°C dla pochodnych diC6-BTBTTO i diC6-BTBTDO). Ze względu na te właściwości (termiczne i budowę chemiczną) stanowią one interesującą grupę związków do zastosowania w elektronice organicznej.

5. Procedury przygotowania podłoża i roztworów

Badane materiały nanoszono na: szklane podłoża mikroskopowe, wykonane na specjalne zamówienie przez firmę MENZEL-GLASER (Thermo Scientific) (wymiar: $37 \times 58 \text{ mm}$, grubość: $0,145 \text{ mm}$) oraz podłoża krzemowe zakupione w firmie Cemat Silicon, S. A. o następujących parametrach:

- domieszkowanie typu n, orientacja (100),
- oporność $0,1\text{-}5,0 \text{ \Omega/cm}$,
- średnica 100 mm ,
- grubości $340\text{-}360 \text{ \mu m}$.

Wafery krzemowe były obustronnie polerowane i posiadały warstwę dielektryka (dwutlenku krzemu (SiO_2) o grubości 200 nm) wytworzoną termicznie.

Podłoża poddawano procesowi czyszczenia według następującej procedury:

1. Umieszczenie w 1% wodnym roztworze laurylosiarczanu sodu (SDS - dodecylosiarczan (V) sodu) i sonikacja w łaźni ultradźwiękowej przez 10 minut w temperaturze 60°C .
2. Płukanie wodą dwukrotnie destylowaną, a następnie alkoholem izopropylowym (izopropanolem).
3. Suszenie w strumieniu suchego czystego azotu.

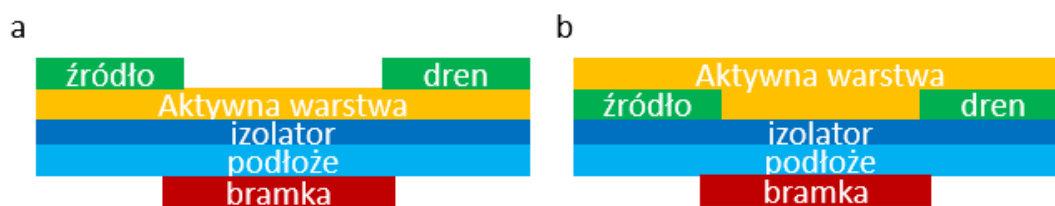
W badaniach wykorzystywano rozpuszczalniki organiczne firmy Sigma-Aldrich o czystości cz.d.a. (czysty do analizy). Do przygotowania roztworów stosowano: dichloroetan (chlorek etylenu) ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$), chlorobenzen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$), dichlorobenzen ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), aceton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) oraz toluen (C_7H_8).

Gotowe roztwory były przesączone przez filtry strzykawkowe z membranami teflonowymi (PTFE) o wielkości porów 200 nm.

6. Budowa oraz podstawowe parametry pracy organicznego tranzystora polowego

Tranzystor polowy (FET, ang. Field-Effect Transistor) jest elementem elektronicznym sterowanym napięciowo: napięcie między bramką a źródłem (V_{GS}) kontroluje przepływ prądu drenu (I_D). W tranzystorach tych w transporcie biorą udział nośniki tylko jednego typu: w przypadku kanału typu n są to elektrony, natomiast w kanale typu p – dziury. Organiczny tranzystor polowy (OFET) to uniwersalny element elektroniczny, w którym rolę warstwy aktywnej pełni półprzewodnik organiczny [89, 90].

Klasyczny tranzystor polowy składa się z trzech elektrod: źródła (*source (S)*), drenu (*drain (D)*) oraz bramki (*gate (G)*). Elektrody mogą być napylane na aktywną warstwę (konfiguracja *top-electrodes*) lub znajdować się pod nią (konfiguracja *bottom-electrodes*) [91]. Schemat budowy organicznego tranzystora polowego przedstawiono na poniższym rysunku.



Rys. 13. Schemat budowy organicznego tranzystora polowego z a) górnym (ang. *top-electrodes*) i b) dolnym (ang. *bottom-electrodes*) układem elektrod.

Konfiguracja z dolnym układem elektrod jest najczęściej stosowana w przemyśle, ze względu na jej podobieństwo do architektury cienkowarstwowych tranzystorów polowych (TFT) wykorzystywanych w wyświetlaczach ciekłokrystalicznych TFT LCD.

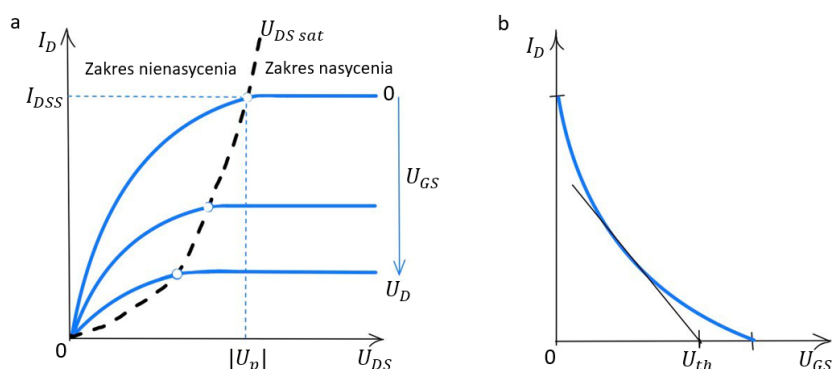
W przypadku górnego układu elektrod konieczne jest ich napylanie lub naniesienie bezpośrednio na warstwę półprzewodnika. Proces ten, często realizowany poprzez naporowywanie, może prowadzić do lokalnej degradacji materiału organicznego w miejscu kontaktu z gorącymi oparami metalu.

Choć metody nanoszenia półprzewodników są zróżnicowane, to obok dominujących dotychczas technik wysokoenergetycznych, coraz większym zainteresowaniem cieszą się metody roztworowe [92]. Ich główną zaletą jest możliwość wytwarzania warstw w niższych temperaturach (m. in. temperatura pokojowa) oraz na większych powierzchniach.

Organiczne tranzystory polowe otrzymane technikami roztworowymi wykazują imponujące parametry transportowe. Przykładowo, dla warstw C8-BTBT odnotowano ruchliwość ładunku elektrycznego na poziomie $18 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [50]. Związek 2-decylo-7-fenylo-

[1]benzotieno[3,2-b][1]benzotiofen (Ph-BTBT-C10), nanoszony metodą spin-coating wykazuje ruchliwość nośników ładunku elektrycznego rzędu $22,4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [51, 93]. Z kolei dla C13-BTBT uzyskano wartość $17,2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [49], a dla C12-Ph-BTBT w stanie ciekłokrystalicznym charakteryzuje się ruchliwością wynoszącą $8,7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [52].

Wyznaczenie charakterystyk prądowo-napięciowych (rysunek 14) umożliwia określenia kluczowych parametrów pracy urządzenia, na podstawie których możliwe jest obliczenie ruchliwości ładunku elektrycznego w wytworzonej warstwie [91].



Rys. 14. Charakterystyki prądowo-napięciowe organicznego tranzystora polowego.

Charakterystyka przejściowa. Wykres charakterystyki przejściowej tranzystora OFET przedstawia zależność prądu drenu (I_{DS}) od napięcia bramki (V_{GS}) przy stałym napięciu drenu (V_{DS}). Pozwala ona zrozumieć, w jaki sposób napięcie bramki kontroluje przewodnictwo kanału półprzewodnikowego. Głównymi charakterystykami przejściowymi są [94]:

Napięcie progowe (V_{th}) - jest to napięcie bramki, przy którym tranzystor przechodzi w stan przewodzenia (włącza się). Poniżej tej wartości prąd drenu jest minimalny i opisywany jako stan wyłączenia.

Nachylenie podprogowe wskazuje, jak gwałtownie tranzystor przechodzi ze stanu wyłączenia do stanu włączenia. Mniejsza wartość nachylenia oznacza lepsze właściwości przełączające urządzenia.

Stosunek prądu włączenia do wyłączenia (On/Off Ratio) – parametr ten opisuje różnicę między natężeniem prądu w stanie przewodzenia a jego wartością w stanie odcięcia. Wysoki stosunek tych prądów jest istotny, ponieważ decyduje o jakości i efektywności pracy tranzystora.

Charakterystyka wyjściowa. Otrzymuje się ją, nanosząc wartości prądu drenu (I_{DS}) w zależności od napięcia drenu (V_{DS}), przy zachowaniu stałych wartości napięcia bramki (V_{GS}) dla poszczególnych zakresów [95]:

Zakres nasycenia. Występuje, gdy napięcie V_{DS} jest wystarczająco duże, że jego dalsze zwiększanie nie powoduje znaczącego wzrostu prądu I_{DS} . Prąd stabilizuje się na poziomie nasycenia, co oznacza osiągnięcie maksymalnej przewodności kanału dla danego napięcia V_{GS} .

Zakres liniowy. Występuje przy niskich wartościach napięcia V_{DS} , gdzie wzrost napięcia V_{DS} powoduje proporcjonalny wzrost prądu I_{DS} . W tym obszarze OFET zachowuje się podobnie do rezystora.

Ruchliwość nośników ładunku elektrycznego (μ) dla pojedynczego organicznego tranzystora wyznaczana jest zazwyczaj z obszaru nasycenia charakterystyki prądowo-napięciowej przy użyciu następującego wzoru:

$$\mu = I_{D,sat} \frac{2L}{W C_i (V_{GS} - V_{Th})^2},$$

gdzie: μ - ruchliwość nośników ładunku [cm^2/Vs], $I_{D,sat}$ - prąd nasycenia drenu [A], L - długość kanału [mm], W - szerokość kanału [mm], C_i - pojemność na jednostkę powierzchni [F/m^2], V_{GS} - napięcie bramka - źródło [V], V_{th} - napięcie progowe [V].

3.2.2. Zastosowane metody badań

W celu scharakteryzowanie właściwości fizykochemiczne otrzymanych zorientowanych warstw organicznych zostały wykorzystane różne techniki pomiarowe między innymi:

Optyczna mikroskopia polaryzacyjna (POM)

Silnie zorientowane warstwy organiczne wykazują dwójłomność optyczną, co może być obserwowane przy użyciu mikroskopii polaryzacyjnej (POM). Metoda POM jest wykorzystywana jako wstępne badanie struktury otrzymanych warstw i umożliwia wstępną ocenę krystalizacji i orientacji badanej substancji.

Analiza otrzymanych tekstur krystalicznych w warstwach naniesionych na podłoża szklane, wykonana była za pomocą optycznego mikroskopu polaryzacyjnego firmy Nikon model Eclipse E400 Pol wyposażonego w kamerę analogową firmy SANYO model VCC-3770P. Obraz z kamery był przysyłany do komputera a następnie przetworzony na sygnał cyfrowy za pomocą karty firmy Leadtek TV Tuner.

Analiza termooptyczna (TOA)

Analiza termooptyczna (ang. thermo-optical analysis (TOA)) to badanie zmiany natężenia światła, które przechodzi przez próbkę od zmiany temperatury w silnie zorientowanej próbce, umieszczonej w stoliku grzejnym na drodze wiązki światła między skrzyżowanymi polaryzatorami. W wyniku ogrzewania dochodzi do takich przemian fazowych, jak krystalizacja, topienie itp., które z kolei prowadzą do zmian orientacji i położenia cząstek w

badanej próbce, a zatem do zmian właściwości optycznych. Zmiany orientacji osi optycznych cząsteczek można rejestrować jako wzrost lub spadek intensywności światła spolaryzowanego przechodzącego przez próbkę.

Analiza otrzymanych zmian fazowych w badanych warstwach na podłożu szklanym, została wykonana przy użyciu optycznego mikroskopu polaryzacyjnego firmy Nikon model Eclipse E400 Pol wyposażonego w kamerę analogową firmy SANYO model VCC-3770P oraz stolika grzejjego Mettler Toledo FP82 sterowanego jednostką centralną FP90 współpracującą z fotodetektorem umieszczonym w miejscu jednego z okularów mikroskopu polaryzacyjnego.

Spektroskopia UV-VIS

Spektroskopia UV-VIS jest niezwykle użytecznym narzędziem w badaniu silnie zorientowanych warstw, ponieważ pozwala na analizę ich anizotropii optycznej. Wykorzystując światło spolaryzowane, możemy zmierzyć różnice w absorpcji promieniowania w zależności od orientacji chromoforów wzdłuż kierunku powstania warstwy. Na podstawie uzyskanych widm można obliczyć współczynnik uporządkowania cząsteczek.

Widma UV-VIS roztworów badanych związków oraz cienkich silnie zorientowanych warstw na podłożach szklanych rejestrowane były przy użyciu spektrometru firmy Hewlett-Packard 8453, wyposażonego dodatkowo w niekomercyjną przystawkę polaryzacyjną, która pozwala na zmianę kierunku polaryzacji wiązki padającej na próbkę. Średnica przekroju wiązki wynosiła 10 mm.

Spektrofluorymetria

Spektrofluorymetria (fluorescencja wzbudzana światłem spolaryzowanym) jest metodą znacznie czulszą i bardziej selektywną niż klasyczna absorpcja UV-VIS, co czyni ją idealną do badania subtelných zmian w architekturze silnie zorientowanych warstw. Wyznaczanie anizotropii fluorescencji to kluczowy parametr opisujący, jak bardzo orientacja cząsteczki zmienia się między momentem pochłonięcia fotonu a jego emisją. Często do warstw zorientowanych wprowadza się niewielką ilość barwnika fluorescencyjnego (tzw. sondy). Śledząc jego świecenie, możemy wnioskować o strukturze całej warstwy, nawet jeśli główny materiał nie wykazuje silnej absorpcji w badanym zakresie.

Badania fluorometryczne dla roztworów oraz cienkich zorientowanych warstw wykonane były za pomocą spektrofluorymetru FluoroLog 3 firmy Horiba, który umożliwiał wykonanie pomiarów w transmisji oraz odbiciu. Średnica przekroju wiązki wynosiła 2 mm.

Mikroskopia sił atomowych (AFM)

Mikroskopia sił atomowych (AFM) jest kluczowym narzędziem w badaniu silnie zorientowanych warstw, ponieważ w przeciwieństwie do metod spektroskopowych, pozwala na bezpośrednie obrazowanie struktury w skali nanometrycznej. AFM pozwala na bezpośrednią obserwację kierunkowości struktur, takich jak łańcuchy polimerowe, kolumny ciekłokrystaliczne czy krawędzie domen. Możemy dosłownie zaobserwować rzędy cząsteczek i ocenić ich równoległość. AFM pozwala wykryć defekty orientacji lub granice między domenami o różnym stopniu uporządkowania w warstwach zorientowanych.

Analiza topografii powierzchni wykonana była za pomocą mikroskopu sił atomowych Nanoscope IIIa MultiMode (Veeco, Santa Barbara, CA). Analizę powierzchni wykonano techniką oscylującej sondy (tapping mode). W tym celu wykorzystywano sondy model RTESP z firmy Veeco o promieniu krzywizny 10 nm, sprężystości belki w zakresie 20-80 N/m i częstotliwości rezonansowej w zakresie 264-369 kHz.

Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)

Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC) pozwala na precyzyjne wyznaczenie temperatury przemian fazowych, takich jak topnienie, krystalizacja czy szklenie. Metoda ta dostarcza informację o stabilności badanego materiału oraz ewentualnych temperaturach zmiany jego właściwości fizycznych, co jest ważne dla wyznaczenia m.in. warunków przechowywania badanego materiału. DSC pozwala na określenie czystości badanej substancji oraz ewentualnego składu mieszanki.

Właściwości termiczne oraz wyznaczenie temperatur przejść fazowych zostało zbadano za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) przy użyciu DSC3 firmy Mettler Toledo (Szwajcaria) podczas ogrzewania z szybkością 5°C/min.

Dyfrakcja rentgenowska (XRD)

Do badania struktury silnie zorientowanych warstw wykorzystano technikę dyfrakcji rentgenowskiej. Pomiar przeprowadzono na trzech różnych dyfraktometrach, a uzyskane wyniki skalibrowano przy użyciu behenianu srebra (ang. *silver behenate*) oraz parafilmu.

Warstwy CNC oraz CNC/FL zostały zbadane przy użyciu dyfraktometru ze źródłem wiązki monochromatycznej $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$), pracującego przy 40 kV i 8 mA, PANalytical XRD Aeris z Malvern Panalytical (Wielka Brytania). Skany 2θ zebrano w trybie odbiciowym z krokiem $0,01^\circ$.

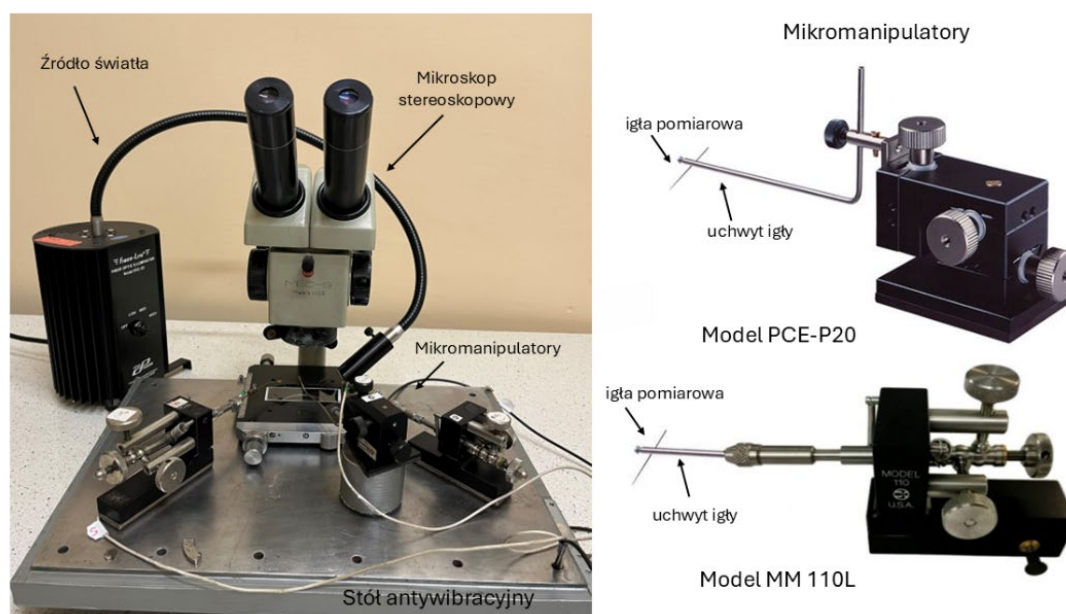
Orientacja silnie zorientowanych warstw CNC oraz CNC/FL została zbadana za pomocą 2D-WAXS działającym w trybie transmisyjnym. Użyto dyfraktometru Malvern Panalytical (Holandia) z filtrem niklowym $\text{CuK}\alpha$. Napięcie pracy 50 kV i 30 mA. Dyfraktogramy 2D-WAXS zostały zebrane przy pomocy detektora Pilatus 100 K firmy Dectris (Szwajcaria).

Badanie strukturalne warstw pochodnych ditiofenowych niekomercyjnych, jak i komercyjnej TES-ADT, zbadano przy użyciu dyfraktometru PANalytical XRD Empyrean firmy Malvern Panalytical (Wielka Brytania) połączonego z zamkniętym źródłem przefiltrowanego promieniowania $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154$ nm). Dyfraktometr działał przy napięciu roboczym 45 kV i natężeniu prądu 40 mA, w trybie odbiciowym z krokiem pomiaru $0,01^\circ$.

Pomiar ruchliwości w organicznych układach tranzystorów polowych

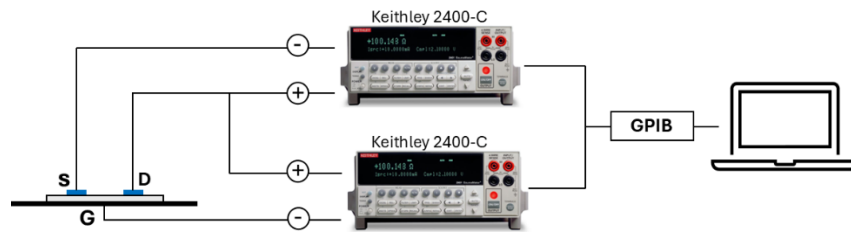
Pomiary elektryczne zostały przeprowadzone na stanowisku badawczym zbudowanym w ramach niniejszej pracy doktorskiej (rysunek 15a). Stolik pomiarowy wyposażono w dwa mikromanipulatory firmy The Micromanipulator Microscope Company, Inc. (U.S.A.), model MM110L oraz jeden manipulator firmy PCE Inc. (Polska), model PCE – P20 (rysunek 15b).

Mikromanipulatory pozwalały na precyzyjne przemieszczenie igieł wolframowych firmy Signatone (model SE-20TB, średnica ostrza $20\ \mu\text{m}$) w trzech osiach X-Y-Z. Igieł służyły do zapewnienia kontaktu elektrycznego pomiędzy złotymi elektrodami tranzystora a układem pomiarowym. Proces pozycjonowania igieł odbywał się pod kontrolą odbiciowego mikroskopu stereoskopowego.



Rys. 15. Stanowisko do pomiarów organicznych tranzystorów polowych (OFET).

Do zbierania i wizualizacji danych pomiarowych in situ wykorzystano komercyjne oprogramowanie LabTracer2 v28. Schemat blokowy przedstawiający konfigurację instrumentów pomiarowych oraz sposób podłączenia elektrod przedstawiono na rysunku 16.



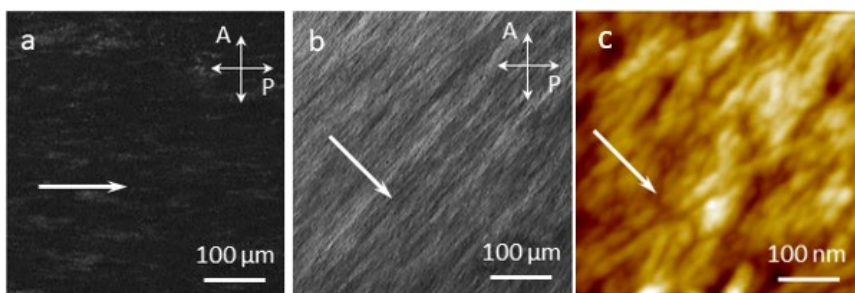
Rys. 16. Schemat przedstawiający sposób pomiaru właściwości elektryczne organicznych tranzystorów polowych.

3.3. Wyniki badań i ich omówienie

3.3.1. Silnie zorientowane warstwy organiczne z nanokryształów celulozy

Metodą strefowego odparowywania rozpuszczalnika wytworzono silnie zorientowane warstwy polimeru pochodzenia naturalnego – nanokryształów celulozy. Szczegółowy opis metodologii oraz uzyskane wyniki przedstawiono w *Publikacji I*.

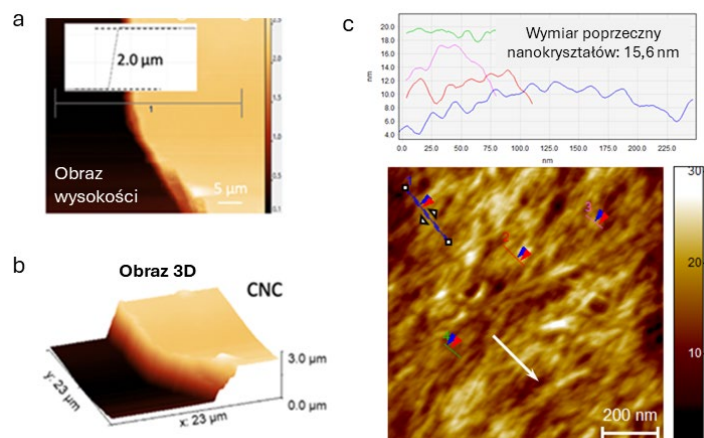
Jak wspomniano wcześniej, technika strefowego odparowywania rozpuszczalnika pozwoliła na uzyskanie po raz pierwszy silnie zorientowanych warstw z nanokryształów celulozy (*rysunek 17*). Warstwy otrzymano z wodnej zawiesiny nanokryształów celulozy o stężeniu 2,5 mg/ml, przy szybkości dozowania roztworu $1,3 \times 10^{-4}$ ml/s oraz temperaturze roztworu i podłoża wynoszącej 50°C. W tych warunkach otrzymano warstwy CNC o powierzchni około 8 cm² i grubości 2 μm (*rysunek 18a, b*).



Rys. 17. Zdjęcia a) oraz b) POM silnie zorientowanej warstwy z zawiesiny wodnej nanokryształów celulozy o stężeniu 2,5 mg/ml otrzymanej metodą strefowego odparowywania rozpuszczalnika; c) AFM warstwy CNC. Biała strzałka pokazuje kierunek powstania warstwy.

Warstwy nanokryształów celulozy są przezroczyste oraz wykazują silną dwójłomność i anizotropię optyczną. Całkowite wygaszenie światła spolaryzowanego świadczy o wysokiej jednorodności naniesionej warstwy oraz jej silnej orientacji względem kierunku wyciągania podłoża. Maksymalną intensywność światła przepuszczanego zaobserwowano przy ustawieniu osi polaryzatora i analizatora pod kątem 45° względem kierunku wyciągania warstwy (*rysunek 17a, b*). Za pomocą transmisyjnej mikroskopii polaryzacyjnej (POM) zarejestrowano zmiany przepuszczalności światła w zależności od kierunku jego polaryzacji względem osi orientacji nanokryształów (*rysunek 19a*). Najwyższą transmisję odnotowano dla światła spolaryzowanego prostopadłe do kierunku orientacji kryształów.

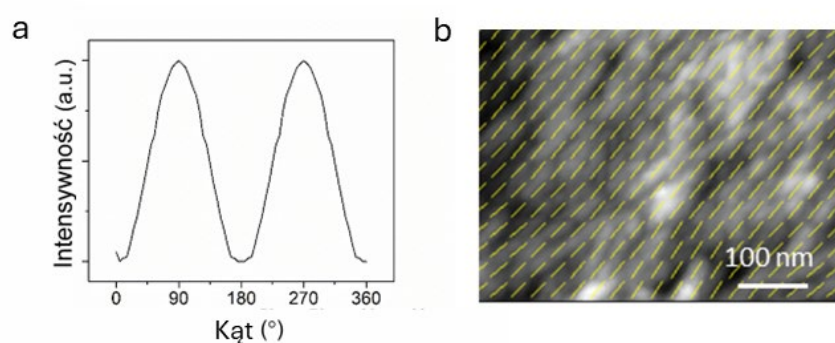
W celu potwierdzenia kierunku ułożenia kryształów w warstwie przeprowadzono analizę morfologii powierzchni przy użyciu mikroskopu sil atomowych AFM. Obrazy AFM (*rysunek 17c*) wykazały orientację CNC prostopadłą do kierunku wyciągania warstwy. Średni wymiar poprzeczny nanokryształów, wyznaczony na podstawie profilu wysokości AFM, wyniósł 15,6 nm (*rysunek 18c*).



Rys. 18. Zdjęcia a) oraz b) AFM pomiar grubości warstwy CNC oraz c) średni wymiar poprzeczny nanokryształów CNC wyznaczony z profilu wysokości. Biała strzałka pokazuje kierunek powstania warstwy.

Stopień orientacji cząsteczek określono na podstawie analizy pola wektorowego ułożenia nanokryształów, wygenerowanego ze zdjęć AFM (rysunek 18b). Analizę tę przeprowadzono przy użyciu rozszerzenia OrientationJ do oprogramowania ImageJ. Wyniki potwierdziły prostopadłe ułożenie CNC względem kierunku wylewania warstwy.

Współczynnik koherencji (C), obliczony na podstawie wartości własnych tzw. tensora struktury (którego elementy są splotami funkcji zwięzającej i iloczynami pochodnych cząstkowych funkcji jasności) wyniósł 0,82. Przyjmuje się, że gdy $C = 1$, lokalna struktura jest idealnie zorientowana w jednym kierunku, natomiast $C = 0$ oznacza pełną izotropowość obrazu. Uzyskana wartość 0,82 potwierdza wysoki stopień orientacji nanokryształów w badanej warstwie.

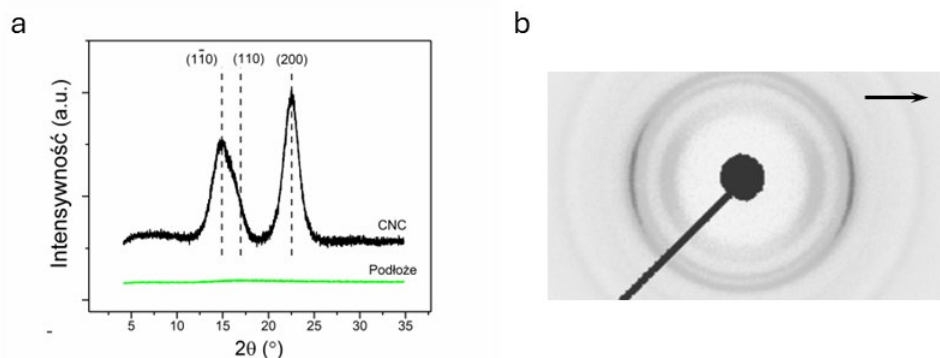


Rys. 19. a) Wykres zależności intensywności światła przepuszczanego przez silnie zorientowaną warstwę CNC od kąta między kierunkiem orientacji kryształów a kierunkiem polaryzacji padającej wiązki światła oraz b) pole wektorowe dla silnie zorientowanej warstwy CNC.

Wysoki stopień orientacji nanokryształów został potwierdzony również badaniami strukturalnymi z wykorzystaniem rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (XRD). Warstwy CNC otrzymane techniką zone casting składają się z pojedynczych kryształów

ułożonych prostopadle do kierunku powstania warstwy. Krzywa WAXS warstwy CNC prezentowana na *rysunku 20a* pokazuje dwa nakładające się piki dla kątów 2θ wynoszących $14,75^\circ$ i $16,5^\circ$ oraz wyraźny pik przy $22,5^\circ$. Rozkład ten jest charakterystyczny dla celulozy typu I i jest zgodny z danymi literaturowymi dla analogicznych nanokryształów [96].

Współczynnik orientacji Hermansa wyznaczony na podstawie dyfraktogramu 2D-WAXS (*rysunek 20b*) w transmisji wynosił 0,7. Tak wysoka wartość parametru potwierdza silne uporządkowanie nanokryształów w warstwie.



Rys. 20. a) Wykres WAXS w odbiciu zorientowanej warstwy CNC oraz b) zdjęcie 2D-WAXS w transmisji.

Zdolność nanokryształów celulozy do tworzenia stabilnych zawiesin oraz ich tendencja do samoorganizacji są regulowane przez zależne od orientacji oddziaływania przyciągające (wynikające z sił Van der Waalsa) oraz odpychające (zarówno steryczne, jak i elektrostatyczne). Wyrównanie CNC, obserwowane w wyniku wystąpienia gradientu stężenia podczas procesu wylewania warstwy, jest efektem kompromisu między entropią obrotową i translacyjną poszczególnych nanokryształów a oddziaływaniami elektrostatycznymi [80].

Na orientację cząsteczek, istotny wpływ miała anizotropia kształtu nanokryształów celulozy. Ponadto zastosowanie niskiego stężenia CNC 2,5 mg/ml, małej prędkości dozowania zawiesiny $1,3 \times 10^{-4}$ ml/s oraz małej prędkości ruchu podłoża 9 $\mu\text{m/s}$ pozwoliło uniknąć orientacji wywołanej ścinaniem wzdłuż kierunku ruchu, co sprzyjało uzyskaniu jednoosiowej orientacji CNC.

Podsumowując, zrealizowane badania potwierdziły skuteczność zastosowania metody zone casting do otrzymania silnie zorientowanych warstw CNC, co stanowiło kluczowe założenie rozprawy doktorskiej. Uzyskane wyniki mikroskopii (POM oraz AFM) oraz analizy strukturalnej (XRD) jednoznacznie wskazują na osiągnięcie wysokiego stopnia jednoosiowej orientacji nanokryształów. Dodatkowo zaobserwowano, że proces ten nadaje warstwom specyficzne cechy użytkowe – wysoką jednorodność oraz silną anizotropię optyczną – przy jednoczesnym zachowaniu transparentności otrzymanych warstw.

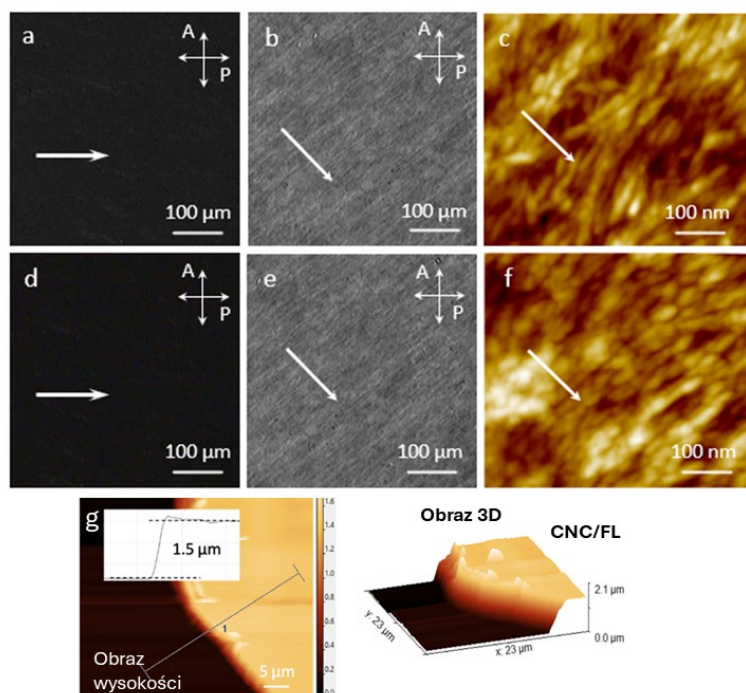
3.3.2. Silnie zorientowane warstwy organiczne z nanokryształów celulozy z fluoresceiną

Metodą strefowego odparowywania rozpuszczalnika wytworzono również silnie zorientowane warstwy nanokryształów celulozy (CNC) z fluoresceiną (FL). Przeprowadzone badania i uzyskane wyniki przedstawiono w *Publikacji II* [97].

W celu przygotowania warstw CNC/FL, zawiesinę CNC o stężeniu 2,5 mg/ml zmieszano z FL w ilościach pozwalających uzyskać stężenia z zakresu 0,00625 – 0,25 mg/ml. Pozwoliło to na otrzymanie kompozytów o stosunku masowym FL:CNC wynoszącym odpowiednio: 1:10, 1:125, 1:200 oraz 1:400 (próbki oznaczono jako CNC/FL10, CNC/FL125, CNC/FL200 i CNC/FL400). Tak przygotowane mieszaniny poddano dodatkowej sonikacji przez 1–2 minuty. Uzyskane zawiesiny charakteryzowały się wysoką stabilnością – nie zaobserwowano agregacji ani sedymentacji nanocząstek.

W wyniku zastosowania metody strefowego odparowywania rozpuszczalnika otrzymano optycznie przezroczyste, silnie zorientowane warstwy CNC i CNC/FL o wymiarach 2 cm × 4 cm. Grubość warstw CNC/FL200 oraz CNC/FL10, wyznaczona metodą AFM, wynosiła odpowiednio 1,8 oraz 1,5 $\mu\text{m} \pm 0,1 \mu\text{m}$ (*rysunek 21g*). Wartości te mniejsze niż w przypadku czystej warstwy CNC, której grubość wyniosła 2 μm [98]. Zmiana zwilżalności zawiesiny CNC wynikająca z dodatku FL wpłynęła prawdopodobnie na kształt menisku w strefie formowania się warstwy, co skutkowało zmniejszeniem grubości otrzymanych warstw.

Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopii polaryzacyjnej (POM) (*rysunek 21*) potwierdzają wysoką orientację CNC w kompozytach CNC/FL. Otrzymane warstwy są dwójłomne i wykazują silną anizotropię optyczną. Maksymalną intensywność światła przepuszczanego zaobserwowano przy ustawieniu warstwy pod kątem 45° względem osi analizatora i polaryzatora.

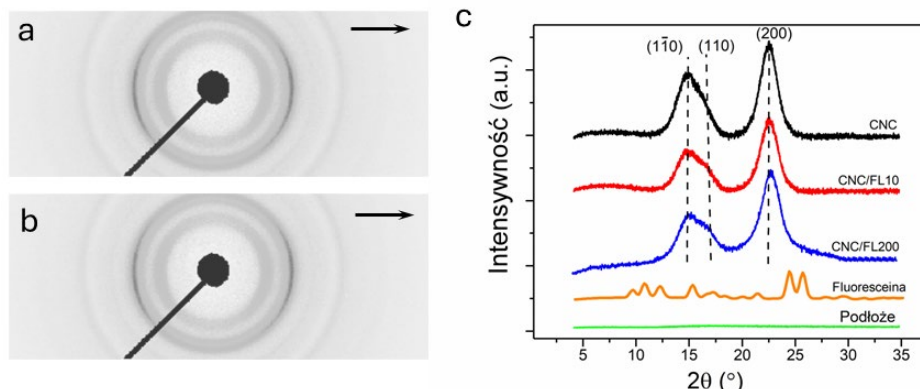


Rys. 21. a) i b) Zdjęcia z polaryzacyjnego mikroskopu optycznego warstwy CNC/FL10 oraz d) i e) CNC/FL200; c) i f) topografia powierzchni wykonana za pomocą mikroskopu AFM warstw CNC/FL10 oraz CNC/FL200 odpowiednio; g) pomiar grubości warstw CNC/FL metodą AFM. Strzałka na zdjęciu pokazuje kierunek powstania warstwy.

Oprócz badań optycznych, dla otrzymanych warstw zostały przeprowadzone badania strukturalne metodą szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (WAXS oraz 2D-WAXS). Uzyskane dyfraktogramy WAXS dla próbek CNC/FL10 i CNC/FL200 wykazują przebieg zbliżony do krzywych zarejestrowanych dla czystej warstwy CNC. Zaobserwowano dwa nakładające się piki przy kątach 2θ równych $14,75^\circ$ i $16,5^\circ$ oraz pik przy $22,5^\circ$, co jest charakterystyczne dla celulozy typu I. Na dyfraktogramach nie stwierdzono obecności pików typowych dla czystej fluoresceiny FL, co świadczy o tym, że w badanych warstwach FL nie występuje w formie krystalicznej. Brak obecności kryształów FL na powierzchni próbek CNC/FL potwierdziły również badania AFM. Zdjęcia AFM (rysunek 21c, f) potwierdzają orientację CNC w warstwach prostopadłe do kierunku powstania warstwy. Średnie rozmiary poprzeczne nanokryształów w warstwach CNC/FL10 oraz CNC/FL200 wyznaczone na podstawie profilu wysokości AFM, wynosiły odpowiednio $15,4\text{ nm}$ i $15,6\text{ nm}$ [97].

Obrazy 2D-WAXD dla próbek CNC/FL10 i CNC/FL200 (rysunek 22) wskazują na orientację CNC, w której płaszczyzny zawierającymi osie łańcucha $(110)I\alpha$ i $(200)I\beta$ [99] są ustawione prostopadłe do kierunku wyciągania warstwy. Współczynnik orientacji Hermansa, wyznaczony na podstawie otrzymanych dyfraktogramów, wynosił odpowiednio $0,72$ dla

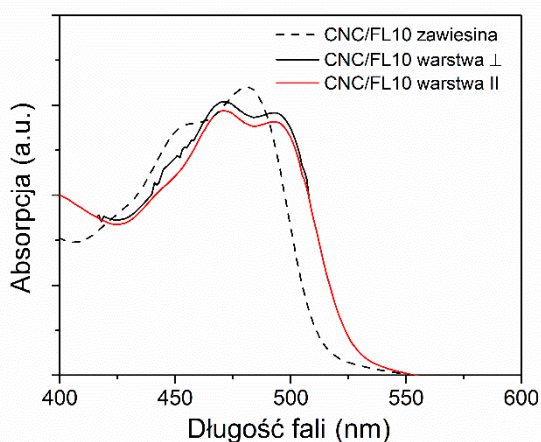
warstwy CNC/FL200 oraz 0,69 dla CNC/FL10. Wartości te są zbliżone do współczynnika 0,7 wyznaczonego dla czystej warstwy CNC.



Rys. 22. Zdjęcia 2D-WAXS dla warstw a) CNC/FL10 oraz b) CNC/FL200; c) krzywe WAXD dla warstw czystej CNC, CNC/FL10 i CNC/FL200. Strzałka na zdjęciu pokazuje kierunek powstania warstwy.

Na podstawie obrazów AFM wygenerowano mapy pola wektorowego przy użyciu dodatku OrientationJ w oprogramowaniu ImageJ, które obrazują orientację CNC w kierunku prostopadłym do kierunku powstania warstwy. W celu ilościowej oceny tego uporządkowania obliczono współczynnik koherencji (C) przy użyciu wspomnianego oprogramowania. Uzyskane wartości C wyniosły 0,82 dla warstwy CNC/FL10 i 0,78 dla warstwy CNC/FL200.

Dla warstw CNC/FL otrzymanych metodą strefowego odparowywania rozpuszczalnika przeprowadzono badania absorpcji UV-Vis oraz emisji fluorescencji. Widma absorpcji UV-vis wodnej zawiesiny CNC/FL10 i warstwy CNC/FL10 przedstawiono na rysunku 23. Widmo absorpcji wodnej zawiesiny CNC/FL10 wykazuje pik przy 480 nm z ramieniem przy 454 nm, natomiast widmo warstwy CNC/FL10 zawiera dwa piki przy 470 i 494 nm. Brak piku absorpcji charakterystycznego dla monomerów FL został zaobserwowany przez innych autorów [100] i przypisany agregacji cząsteczek FL.



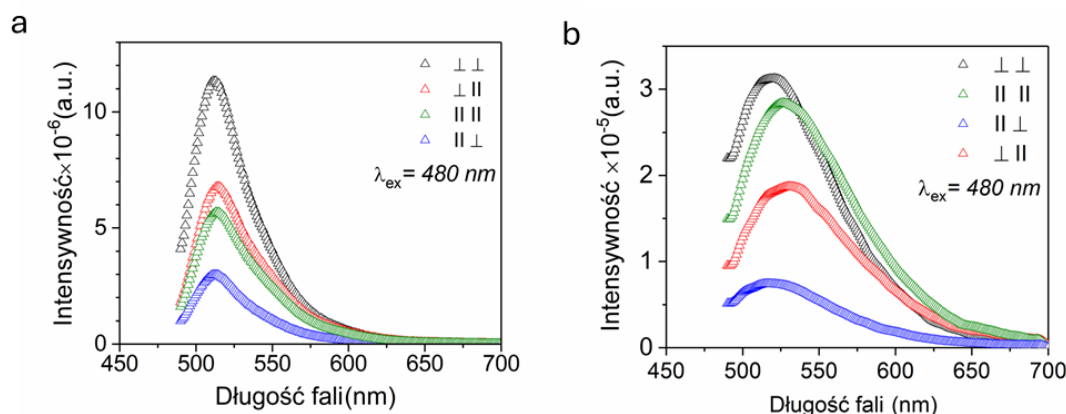
Rys. 23. Widmo UV-VIS wykonane dla zorientowanej warstwy CNC/FL10.

Widma emisji warstw CNC/FL (*rysunek 24*) zostały uzyskane w wyniku wzbudzenia falą o długości $\lambda = 480$ nm. Przybliżone wartości wydajności kwantowej zostały zestawione w tabeli 1. Na tej podstawie wyznaczono stosunki całkowitej intensywności emisji fluorescencji badanych warstw do intensywności wzorca. Jako standard użyto 2 μ M roztworu FL w 0,1 M roztworze NaOH o znanej wydajności kwantowej równej 0,93 [101].

Tabela 1. Przybliżone wartości wydajności kwantowej dla otrzymanych metodą strefowego odparowywania rozpuszczalnika warstw CNC/FL.

	Q	r
CNC/FL400	0,28	0,15
CNC/FL200	0,49	0,16
CNC/FL200pH3	0,33	0,13
CNC/FL200pH12	0,51	0,21
CNC/FL125	0,45	0,23
CNC/FL10	0,032	0,13
CNC/FL10pH3	0,014	0,12
CNC/FL10pH12	0,038	0,15

Najwyższą intensywność emisji odnotowano dla warstw CNC/FL125 oraz CNC/FL200. Zauważono, że wysoka zawartość FL prowadziła do osłabienia emisji w przypadku folii CNC/FL10. Wydajność fluorescencji cząsteczki FL jest ściśle skorelowana z jej formą protolityczną – najwyższą wartość osiąga dla formy di-anionowej, dominującej w neutralnym pH [87]. Emisja folii CNC/FL wynikała najprawdopodobniej z obecności anionów FL, których powstanie uwarunkowane jest obecnością wody w warstwach CNC. Chociaż CNC charakteryzują się wysokim stopniem krystaliczności i są zasadniczo nieprzepuszczalne dla wody, w nanostrukturalnych foliach CNC cząsteczki wody mogą dyfundować przez puste przestrzenie międzykrystaliczne, adsorbując się na powierzchniach CNC lub na granicach faz. Przykładowo, przy wilgotności względnej 40–50% odnotowano absorpcję wody na poziomie 5% wag. [102]. Sugerowano również, że wiązania wodorowe między grupami -OH matrycy polisacharydowej a cząsteczkami FL mogą hamować deprotonację barwnika w kompozytowej folii [103].



Rys. 24. Widma składników emisji spolaryzowanych w kierunku równoległym lub prostopadłym do kierunku powstania warstwy (CD), zarejestrowane za pomocą analizatora: a) warstwa CNC/FL200 oraz b) warstwa CNC/FL10.

Kluczowymi czynnikami wpływającymi na emisję warstw CNC/FL była zawartość barwnika (FL) oraz stopień jego dyspersji w warstwie. Niska wydajność kwantowa próbki CNC/FL10 wynikała najprawdopodobniej z efektu wygaszania stężeniowego, wywołanego agregacją cząsteczek FL, co jest zjawiskiem typowym dla roztworów o wysokim stężeniu tego barwnika [100].

Rejestrowane widma wykazywały wyraźną zależność od polaryzacji wiązki wzbudzającej oraz ustawienia osi analizatora. Najsilniejszą emisję zaobserwowano dla warstw CNC/FL125 i CNC/FL200; w przypadku folii CNC/FL400 sygnał był słabszy, natomiast najniższą intensywność odnotowano dla próbki CNC/FL10. Intensywności poszczególnych składowych emisji malały w kolejności $I(\perp \perp) > I(\perp ||) > I(|| ||) > I(|| \perp)$.

Wzbudzenie światłem spolaryzowanym prostopadle do kierunku wylewania warstwy (CD) skutkowało silną składową emisji w tym samym kierunku, ($I(\perp \perp)$), oraz słabszą składową spolaryzowaną równoległe ($I(\perp ||)$). W przypadku wzbudzenia światłem spolaryzowanym równoległe do kierunku CD, całkowita emisja była mniej intensywna, przy czym składowa emisji spolaryzowana w tym samym kierunku ($I(|| ||)$) dominowała nad składową ($I(|| \perp)$). Z kolei, stosunkowo słaba emisja folii CNC/FL10 o najwyższej zawartości FL wynikała najprawdopodobniej z efektu wygaszania (ang. *quenching effect*) spowodowanego agregacją nanokryształów.

We wszystkich foliach najintensywniejszą emisję odnotowano, gdy wiązka wzbudzająca była spolaryzowana prostopadle do kierunku powstania warstwy (CD), który odpowiada kierunkowi orientacji nanokryształów. Wynika to najprawdopodobniej z orientacji FL wymuszonego przez matrycę CNC, co może być związane z oddziaływaniami adhezyjnymi na

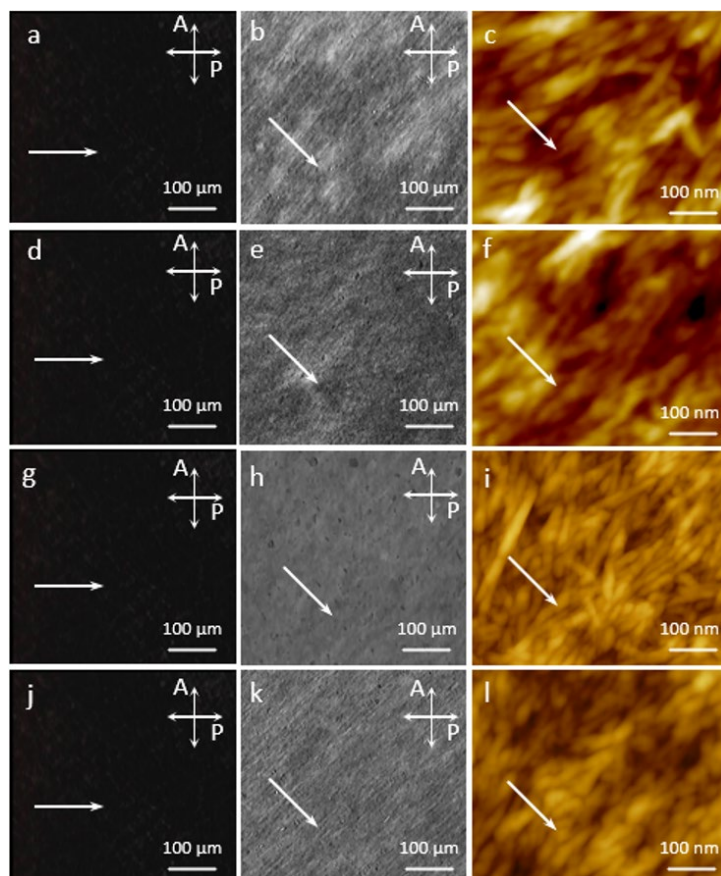
granicy faz. Mniejszą intensywność emisji zarejestrowano w przypadku polaryzacji równoległej do kierunku CD (czyli prostopadle do orientacji CNC).

Anizotropię fluorescencji (r) obliczono na podstawie całkowitych intensywności (I_c) emisji z równania [104]: $r = I_{c(\perp\perp)} - I_{c(\perp\parallel)} / I_{c(\perp\perp)} + 2I_{c(\perp\parallel)}$.

Wartości r obliczone dla warstw CNC/FL mieszczą się w przedziale od 0,15 do 0,23, z wyjątkiem próbki CNC/FL10, dla której r wynosi zaledwie 0,01. Tak niska wartość wskazuje na znaczną zmianę polaryzacji wiązki emisyjnej w stosunku do polaryzacji wiązki wzbudzającej, w przypadku tej próbki $I_{(\perp\parallel)}$ oraz $I_{(\perp\perp)}$ miały zbliżone wartości. Otrzymane warstwy na bazie CNC są dwójłomne. Choć badania AFM potwierdziły dominujące ułożenie nanokryształów prostopadle do kierunku CD, nie można wykluczyć obecności frakcji CNC nachylonych pod innymi kątami, co mogłoby generować promienie nadzwyczajne o różnej polaryzacji. Jednak wyniki POM wykazały, że promienie padające (spolaryzowane równolegle lub prostopadle do CD) ulegały wygaszeniu po przejściu przez układ próbka – analizator. Sugeruje to, że generowanie takich promieni było nieznaczne. Zatem najbardziej prawdopodobną przyczyną depolaryzacji emisji FL jest rezonansowy transfer energii (RET) między cząsteczkami FL wynikający z niewielkiego przesunięcia Stokesa [104].

Zarówno właściwości kryształów nanocelulozy jak i wydajność emisji fluoresceiny są silnie zależne od pH środowiska. Aby zbadać ten wpływ, warstwy poddano działaniu roztworów kwasu octowego oraz wodorotlenku sodu o pH odpowiednio 3 i 12 (*rysunek 25*).

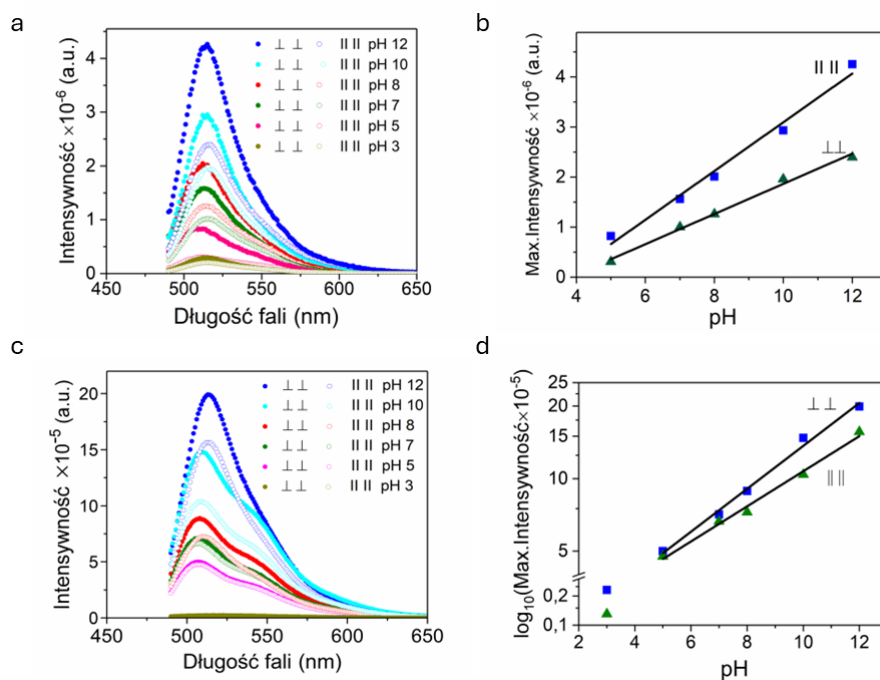
Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopii polaryzacyjnej (POM) oraz mikroskopii sil atomowych (AFM) wskazują, że natryskiwanie roztworami wodnymi o różnym pH nie wpłynęło na strukturę badanych warstw. Warto zauważyć, że na zdjęciach AFM badanych warstw CNC/FL200 i CNC/FL10 nie zaobserwowano kryształów FL.



Rys. 25. Zdjęcia z polaryzacyjnego mikroskopu optycznego (lewa i środkowa kolumna) oraz topografia powierzchni AFM (prawa kolumna) warstw (a, b, c) CNC/FL10pH3, (d, e, f) CNC/FL10pH12, (g, h, i) CNC/FL200pH3 oraz (j, k, l) CNC/FL200pH12. Strzałka na zdjęciach pokazuje kierunek powstania warstwy.

Widma emisyjne spryskanych warstw wykazywały profil zbliżony do próbki CNC/FL200, zaobserwowano jednak różnice w intensywności emisji, relacji między składowymi emisjami oraz niewielkie zmiany przesunięcia Stokesa. Samo spryskanie warstw wodą destylowaną (pH 7) zmniejszyło intensywność fluorescencji o około jeden rząd wielkości. Przyczyną tego zjawiska była prawdopodobnie reorganizacja i agregacja cząsteczek FL podczas procesu zwilżania i ponownego suszenia, co pogorszyło ich dyspersję i nasiliło wygaszanie stężeniowe. Jednak fluorescencja FL w natryskiwanych warstwach pozostawała zależna od pH roztworu: najslabszą emisję zarejestrowano przy pH 3 a jej intensywność wzrastała wraz ze wzrostem pH (rysunek 26b, d).

W zakresie pH od 5 do 12 maksymalne wartości intensywności emisji wykazują zależność liniową od pH środowiska. W roztworach wodnych zarówno ładunek jonowy, jak i struktura chemiczna FL są ściśle zależą od pH. Wydajność kwantowa fluorescencji jest bardzo wysoka przy $\text{pH} > 7$, jednak zakwaszenie środowiska prowadzi do jej drastycznego spadku. Wynika to z przejścia formy dianionowej do form mniej fluorescencyjnych [58, 105]. Czułość fluorescencji FL na zmiany pH obserwuje się do wartości około 8–9.



Rys. 26. Zmiana intensywności emisji od zmiany pH dla warstwy a) i b) CNC/FL200 oraz c) i d) CNC/FL10.

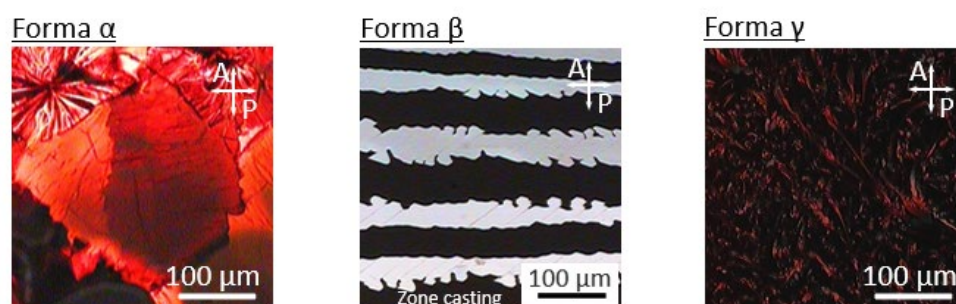
W trakcie przeprowadzonych badań proces rozpylania doprowadził do osadzania drobnych kropelek roztworu na powierzchni warstw CNC/FL200. Podczas późniejszego suszenia w warunkach pokojowych, wodorotlenek sodu pozostał lokalnie rozpuszczony w wodzie zaabsorbowanej przez matrycę CNC, co spowodowało lokalny wzrost pH oraz powstanie gradientów stężeń. W przypadku kwasu octowego jego zawartość w warstwach mogła ulec dodatkowemu zmniejszeniu na skutek częściowego odparowania podczas suszenia. Otrzymane wyniki potwierdzają, że FL w warstwach CNC/FL200 zachowuje swoją wrażliwość na pH, co wskazuje na potencjał aplikacyjny tych materiałów w sensorach środowiskowych.

Badania nad układami kompozytowymi potwierdziły, że metoda strefowego odparowywania rozpuszczalnika pozwala na otrzymanie silnie zorientowanych i optycznie przezroczystych warstw nanokryształów celulozy z dodatkiem fluoresceiny (CNC/FL). Wykazano, że wprowadzenie barwnika nie zaburza wysokiego stopnia uporządkowania matrycy celulozowej (potwierzonego współczynnikami Hermansa ok. 0,7), a jedynie nieznacznie wpływa na grubość otrzymywanych warstw. Kluczowym osiągnięciem było wykazanie anizotropii właściwości fluorescencyjnych – emisja fluorescencji jest ściśle skorelowana z kierunkiem orientacji nanokryształów. Ponadto stwierdzono, że otrzymane materiały zachowują czułość na zmiany pH środowiska, co w połączeniu z ich uporządkowaną strukturą nadaje im unikalny potencjał aplikacyjny w obszarze sensorów optycznych.

3.3.3. Silnie zorientowane warstwy organiczne pochodnych ditiofenowych

3.3.3.1. TES-ADT

W celu opanowania metody strefowego odparowywania rozpuszczalnika zrobiono próbę zorientowania komercyjnej pochodnej ditiofenowej 5,11-Bis(trietylosililoetynylo)antraditiofenu (TES-ADT). Związek ten charakteryzują się bogatym polimorfizmem. Sposób, w jaki cząsteczki się układają, zależy od warunków krystalizacji (temperatury, rodzaju rozpuszczalnika czy szybkości odparowywania rozpuszczalnika) (rysunek 27).



Rys. 27. Zdjęcia POM różnych form krystalizacji TES-ADT – a) forma α otrzymana metodą nanoszenia z kropli roztworu chlorku etylenu o stężeniu 2 mg/ml w temperaturze pokojowej; b) forma β otrzymana metodą strefowego odparowywania rozpuszczalnika oraz c) forma γ otrzymana przy wygrzewaniu formy α do temperatury 155°C i schłodzona do temperatury pokojowej ze szybkością 5°C/min.

Forma α jest najbardziej stabilną formą krystaliczną TES-ADT. Grupy TES są skierowane na zewnątrz, a rdzenie antraditiofenu ściśle do siebie przylegają. Forma ta charakteryzuje się najwyższą ruchliwością nośników ładunku (powyżej 1 cm²/Vs) i jest najlepiej opisaną w literaturze [106-109]. Forma ta jest uzyskiwana po przez powolne odparowanie rozpuszczalnika z kropli lub poprzez wygrzewania w parach rozpuszczalnika [110].

Forma β to faza, która często się pojawia jako pierwsza podczas szybkiego nanoszenia warstw. Cząsteczki są ułożone z mniejszym stopniem upakowania niż w formie α . Forma ta charakteryzuje się ruchliwością nośników ładunku około 1 cm²/Vs [111] i jest typową dla cienkich warstw otrzymanych metodami z roztworu [110].

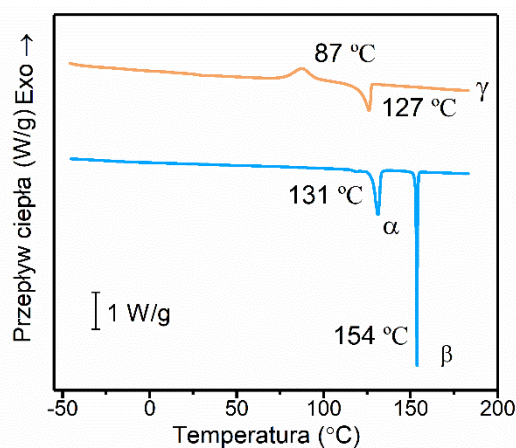
Forma γ jest rzadziej się spotykana w literaturze, ponieważ pojawia się w wysokich temperaturach (powyżej 150°C). Forma ta charakteryzuje się innym kątem nachylenia rdzeni cząsteczek względem podłoża niż w formie β . Jej stabilność jest bardzo niska jak i ruchliwość nośników ładunku elektrycznego [111, 112].

Mimo szerokiego zainteresowania literaturowego pochodnymi antraditiofenu, do tej pory brakowało doniesień dotyczących kontrolowanego orientowania cząsteczek 5,11-bis(trietylosililoetynylo)antraditiofenu (TES-ADT) przy użyciu techniki strefowego odparowywania rozpuszczalnika (zone casting). Dotychczasowe badania skupiały się głównie

na metodach nanoszenia z kropli lub odparowywania statycznego, co pozostawiało lukę w wiedzy na temat wpływu wymuszonego gradientu stężenia na stopień uporządkowania cząsteczek tego półprzewodnika. Niniejsze badania stanowią próbę wypełnienia tej luki poprzez optymalizację procesu zone casting w celu uzyskania silnie zorientowanych warstw TES-ADT o wysokiej krystaliczności. Podjęcie tych badań było kluczowe, ponieważ związek ten charakteryzuje się bogatym polimorfizmem, a sposób upakowania cząsteczek — ściśle zależny od warunków krystalizacji, takich jak temperatura czy szybkość parowania rozpuszczalnika.

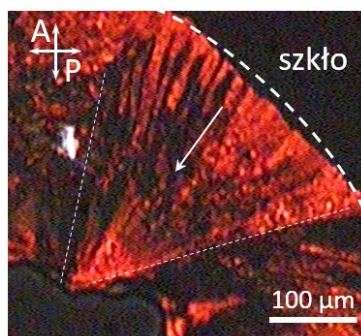
W celu określenia granic temperaturowych występowania poszczególnych form TES-ADT oraz ich kolejne zestawienie z wynikami analizy termooptycznej, przeprowadzono badania termiczne metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC).

Na termogramie przedstawionym na rysunku. 28 przedstawiona jest złożoność przejść fazowych TES-ADT podczas pomiaru grzania w 2 przebiegach. W pierwszym przebiegu zaobserwowano dwie endotermie odpowiednio w temperaturach 131°C oraz 154°C. Ten proces endotermiczny, występujący pomiędzy tymi dwoma przemianami endotermicznymi został opisany przez Su i in. jako topnienie pierwszej fazy krystalicznej (określanej tutaj jako faza α), która następnie krystalizuje się w inną polimorficzną fazę (faza β TES ADT) [113]. Inna forma krystaliczna, tzw. faza γ TES ADT się pojawia podczas ogrzewania takiego amorficznego TES ADT wywołanego topieniem [110].



Rys. 28. Termogram DSC dla TES-ADT. Próbka była grzana z szybkością 5°C/min.

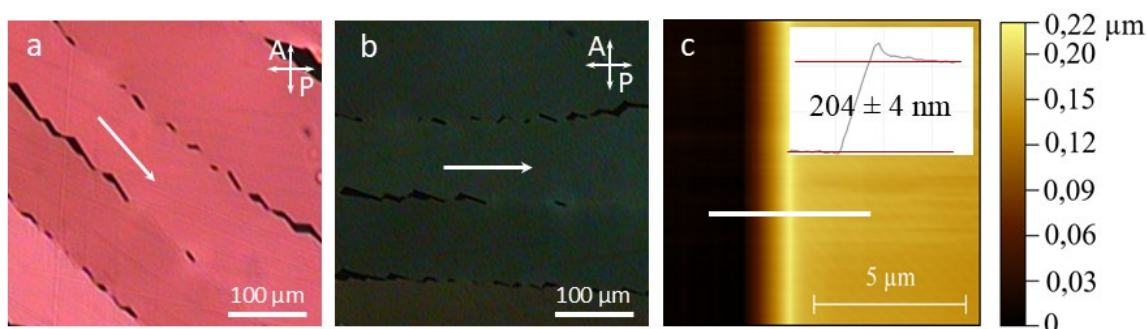
Badanie tworzenia warstwy na brzegu kropli roztworu, naniesionej na płytkę szklaną, podczas odparowywania rozpuszczalnika pokazały, że komercyjna pochodna ditiofenowa 5,11-Bis(trietylosilylethynyl)antraditiofen (TES-ADT) ma zdolność do krystalizacji w postaci dużych zorientowanych domen (tzw. struktury wachlarzowe) (rysunek 29).



Rys. 29. Zdjęcia POM a) brzegu kropli TES-ADT z roztworu toluenu o stężeniu $C = 2$ mg/ml w temperaturze 50°C .

Stężenie roztworu, z którego otrzymano warstwę z kropli wynosiło $C = 2$ mg/ml. Wyniki te były obiecujące dla tego przeprowadzono dla związku TES-ADT otrzymanie silnie zorientowanej warstwy metodą zone casting.

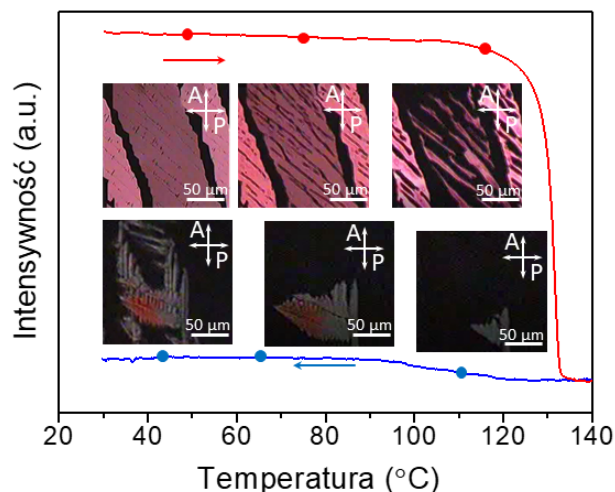
Metodą strefowego odparowywania rozpuszczalnika wytworzono po raz pierwszy silnie zorientowane warstwy komercyjnej pochodnej ditiofenowej TES-ADT (rysunek 30). Warstwy otrzymano z roztworu TES-ADT w toluenie o stężeniu 3,5 mg/ml z szybkością dozowania roztworu $0,8 \times 10^{-4}$ ml/s w temperaturze roztworu i podłoża 50°C . Otrzymano warstwy o polu około 8 cm^2 i grubości 200 nm (pomiar grubości warstwy AFM) (rysunek 30c).



Rys. 30. a) i b) Zdjęcia POM oraz c) AFM pomiar grubości warstwy TES-ADT otrzymanej metodą strefowego odparowywania rozpuszczalnika. Biała strzałka wskazuje kierunek powstania warstwy.

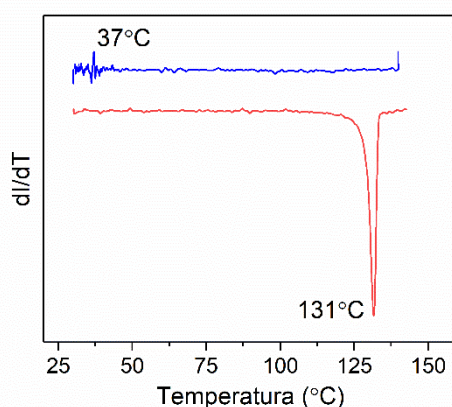
Zorientowane warstwy TES-ADT wykazywały silną anizotropię optyczną. Całkowite wygaszenie światła spolaryzowanego pod kątem 45° świadczy o tym, że warstwa jest jednorodna i silnie zorientowana w kierunku wyciągania podłoża.

Ponieważ komercyjny związek organiczny TES-ADT wykazuje bardzo bogaty polimorfizm termiczny, została przeprowadzona analiza termooptyczna (TOA) otrzymanych warstw metodą strefowego odparowywania rozpuszczalnika (rysunek 31).



Rys. 31. a) Krzywe TOA dla warstwy TES-ADT. Próbka była grzana z szybkością 5°C/min. Fotografie przedstawiają obrazy warstwy w różnych temperaturach widzianej pod mikroskopem optycznym pomiędzy skrzyżowanymi polaryzatorami.

Przejścia fazowe podczas ogrzewania lub chłodzenia warstwy w pomiarze TOA, obserwowane są jako zmiana natężenia światła spolaryzowanego, przechodzącego przez próbkę. Jako temperaturę przejścia fazowego można przyjąć temperaturę, przy której zaczyna się zmiana intensywności światła (ang. *onset temperature*). W przypadku porównywania badań z metodą DSC najczęściej podaje się wartość temperatur, przy których szybkość przemiany jest najszybsza, a więc temperatury, dla których na termogramach DSC występują minima lub maksima. Dla łatwiejszego porównywania wyników z DSC, z wynikami z pomiaru TOA przedstawia się zmianę intensywności światła przechodzącego przez warstwę od temperatury $I(T)$ jako zależność pierwszej pochodnej dI/dT (rysunek 32).



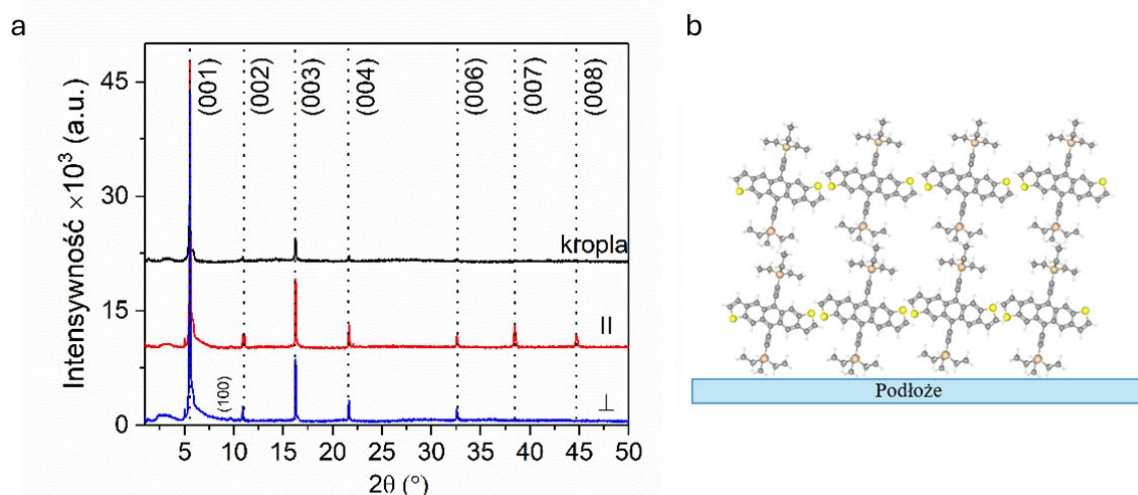
Rys. 32. Pierwsza pochodna wyliczona z krzywej TOA dla zorientowanej warstwy TES-ADT. Próbka była grzana i chłodzona z szybkością 5°C/min.

Badania termooptyczne (TOA) wykazały, że w przypadku związku TES-ADT już w temperaturze około 50°C zaczynają pojawiać się pęknięcia skośne, co sugeruje występowanie naprężeń mechanicznych wewnątrz warstwy lub początek reorganizacji strukturalnej. Zjawisko

to nasila się wraz ze wzrostem temperatury, aż do osiągnięcia 131°C, kiedy następuje pełna izotropizacja związku (przejście do fazy ciekłej). Podczas chłodzenia próbki zaobserwowano krystalizację w okolicach 110°C z bardzo wyraźnym efektem pamięci – proces ten przebiega w formie charakterystycznych, długich struktur paskowych, które odtwarzają pierwotną orientację molekuł.

Analiza metodą TOA wykazała, że faza β zachowuje się inaczej niż faza α badana za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC); w szczególności w pomiarach optycznych nie stwierdzono obecności dwóch odrębnych pików topnienia, co może wskazywać na inny mechanizm kinetyki przemian w cienkich silnie zorientowanych warstwach.

Ułożenie cząsteczek w warstwie w temperaturze pokojowej zostało niezależnie potwierdzone badaniami struktury za pomocą rozpraszania promieniowania rentgenowskiego. Dyfraktogram warstwy wykonany był w temperaturze pokojowej w technice odbiciowej. Na podstawie refleksów (*rysunek 33a*) można obliczyć okresowość w kierunku prostopadłym oraz równoległym do kierunku powstania warstwy.

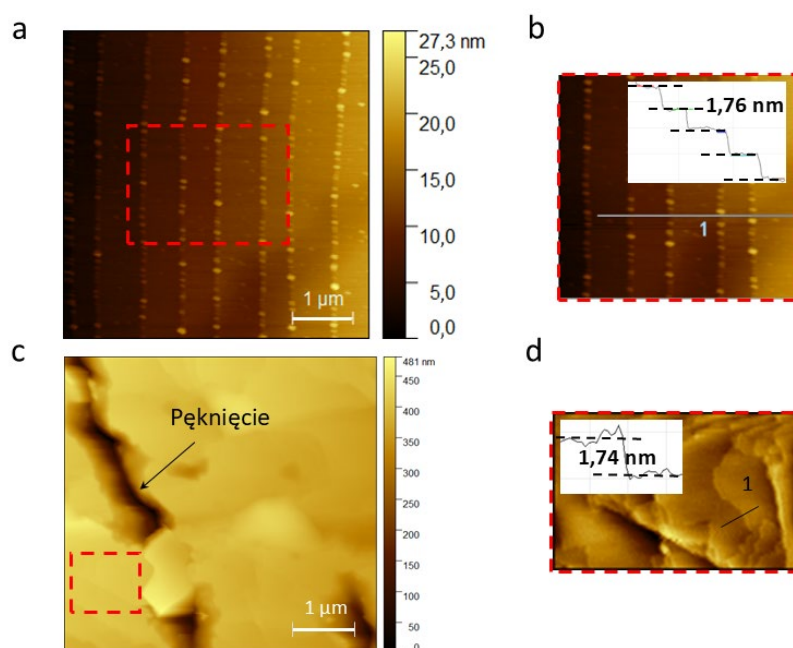


Rys. 33. a) Dyfraktogram niskokątowy cienkich silnie zorientowanych warstw oraz b) schemat ułożenia cząsteczek TES-ADT na podłożu.

Zaobserwowano rodzinę refleksów (00l) pokazujących okresowość 1,59 nm. Porównując otrzymany wynik z pomiarem wysokości uskoków na powierzchni próbki za pomocą AFM można stwierdzić, że otrzymana wartość 1,76 nm (*rysunek 34a, b*) odnosi się do długości cząsteczki TES-ADT wraz z podstawnikami trietylosilietynłowymi (1,7 nm).

Z badań morfologii wykonanych przy użyciu mikroskopii sil atomowych (AFM) (pomiar struktur tarasowych (*rysunek 34 a, b*)) można oszacować prawdopodobne ułożenie cząsteczek w badanej warstwie. Porównanie wymiarów cząsteczki TES-ADT do grubości monowarstw

(1,76 nm) wskazuje że podstawniki trietylosilietynlowe (TES) ustawione ku górze (rysunek 33b).



Rys. 34. Obraz topograficzny AFM warstwy TES-ADT z profilami wysokości dla a) i b) warstwy przechowywana w warunkach pokojowych oraz c) i d) warstwy po grzaniu do 120°C i schłodzeniu do 25°C z szybkością grzania i chłodzenia 5°C/min.

W dotychczasowej literaturze, poświęconej związkowi TES-ADT, brakuje systematycznych badań strukturalnych metodą termicznej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego dla fazy β . Ze względu na wysoką niestabilność tej formy oraz jej kluczowe znaczenie w procesach formowania warstw półprzewodnikowych, podjęto próbę wypełnienia tej luki badawczej.

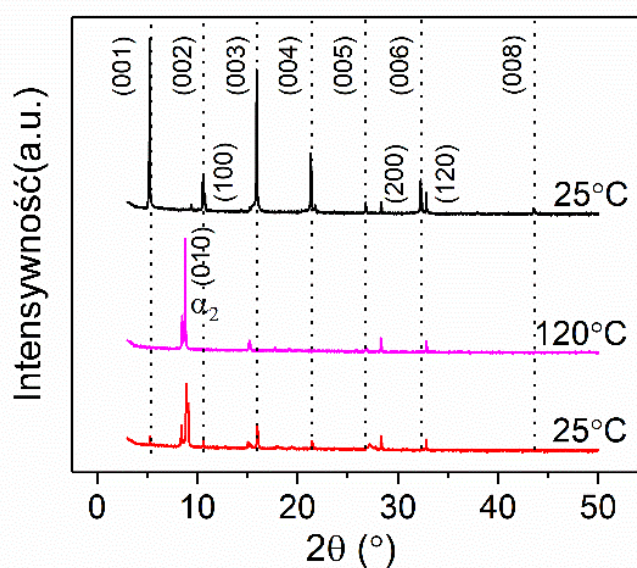
Wykorzystanie techniki strefowego odparowywania rozpuszczalnika pozwoliło na uzyskanie silnie zorientowanych warstw, co stworzyło unikalną możliwość obserwacji zachowania strukturalnego tej fazy. Dla związku TES-ADT przeprowadzono badania strukturalne w funkcji temperatury metodą wysokotemperaturowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (HT-XRD) w zakresie temperatur od 25°C do 120°C i schłodzono do temperatury pokojowej z szybkością grzania i chłodzenia 5°C/min.

Wszystkie pomiary wysokotemperaturowej dyfrakcji rentgenowskiej (HT-XRD) przeprowadzono przy użyciu dyfraktometru Malvern Panalytical Empyrean, wyposażonego w przystawkę termiczną chłodzoną powietrzem. Dane dyfrakcyjne rejestrowano w geometrii Bragg-Brentano z krokiem skanowania 0,02° (2θ), co zapewniało wysoka rozdzielczość kątową, niezbędną do monitorowania zmian struktury krystalicznej.

Badanie związku TES-ADT metodą termorentgenografii jest szczególnie istotne z punktu widzenia inżynierii kryształów i elektroniki organicznej. Materiał ten charakteryzuje się

wyjątkowo bogatym polimorfizmem, co oznacza, że te same cząsteczki mogą układać się w różne formy krystaliczne w zależności od warunków termicznych. W TES-ADT nawet niewielkie przesunięcia cząsteczek drastycznie zmieniają mobilność nośników ładunku. Termorentgenografia pozwala obserwować te rotacje i przesunięcia w czasie rzeczywistym. W literaturze wykazano, że TES-ADT może tworzyć kilka form krystalicznych, w tym fazy metastabilne [114]. Rejestracja dyfraktogramów z krokiem $0,02^\circ$ pozwala precyzyjnie wyznaczyć temperaturę przejść fazowych oraz zidentyfikować moment współistnienia dwóch form krystalicznych np. α i β .

W temperaturze pokojowej zarejestrowany dyfraktogram odpowiada fazie krystalicznej β , co potwierdzają refleksy o wysokiej intensywności, które odpowiadają rodzinie (00l) (rysunek 35). Wraz ze wzrostem temperatury do wartości 120°C zaobserwowano przesunięcie maksimum dyfrakcyjnych w stronę wyższych kątów 2θ , co świadczy o zmniejszeniu odległości między poszczególnymi cząsteczkami TES-ADT.



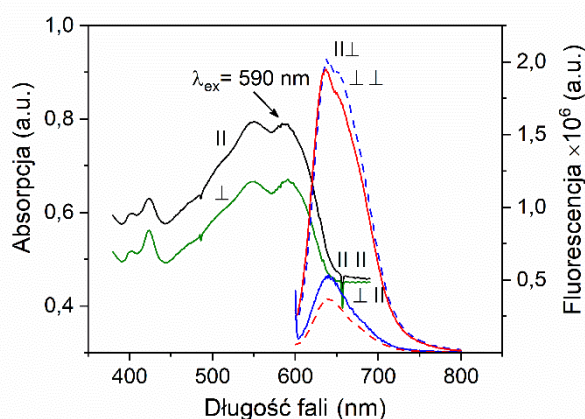
Rys. 35. Dyfraktogram wysokotemperaturowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (HT-XRD) cienkich silnie zorientowanych warstw TES-ADT: czarna krzywa - warstwa bez historii termicznej, różowa - w temperaturze 120°C oraz czerwona - warstwa po schłodzeniu do temperatury pokojowej.

W temperaturze 120°C pojawiają się nowe refleksy w okolicy $2\theta = 8,81^\circ$, które odpowiadają rodzinie (0k0) charakterystyczne dla fazy α_2 [114], przy jednoczesnym zaniku sygnałów charakterystycznych dla fazy wyjściowej β (00l) obserwowanej w temperaturze pokojowej. Świadczy to o przemianie fazowej w stanie stałym, związanej ze zmniejszeniem odległości pomiędzy rdzeniami molekuł TES-ADT. Po schłodzeniu warstwy na termodyfraktogramie widoczne są sygnały od dwóch faz wyjściowej β (o mniejszym stopniu) oraz nowej fazy α_2 . Wygrzanie i przejście do innej fazy α nie spowodowało znaczącej zmiany

morfologii powierzchni. Na rysunku 34 c, d widoczne są pęknięcia na powierzchni warstwy, przy czym wysokość monowarstwy jednak zostaje bez zmian w porównaniu do próbki bez historii termicznej i wynosi 1,74 nm.

Oprócz badań strukturalnych dla związku organicznego TES-ADT zostały przeprowadzone badania optyczne. Otrzymane silnie zorientowane warstwy TES-ADT nie wykazują silnej anizotropii absorpcji w zakresie widma widzialnego UV-VIS (rysunek 36). Dla światła o długości fali $\lambda = 590$ nm, stosunek absorpcji światła spolaryzowanego prostopadłe do kierunku powstania warstwy do absorpcji światła spolaryzowanego równoległe do kierunku powstania warstwy wynosił 2:3.

Właściwości emisyjne zorientowanych warstw TES-ADT zbadano przy użyciu wiązki wzbudzającej o długościach fali 590 nm. Na rysunku 36 zaprezentowano zarejestrowane składowe widma emisji warstwy, spolaryzowane w kierunku równoległym i prostopadłym do kierunku powstania warstwy (CD).



Rys. 36. Krzywe absorpcji UV-Vis oraz fluorescencji dla czterech różnych konfiguracji polaryzatorów silnie zorientowanej warstwy TES-ADT. Do wzbudzenia użyto światła o długości fali 590 nm.

Widma zależą od polaryzacji wiązki wzbudzającej i osi analizatora względem CD (rysunek 36). W przypadku światła wzbudzającego spolaryzowanego równoległe do CD ($I_{c(\parallel)}$) emisja była bardziej intensywna, a składowa spolaryzowana w innym kierunku ($I_{c(\perp)}$) była bardzo zbliżona do składowej ($I_{c(\parallel)}$), ale silniejsza niż spolaryzowana równoległe do CD ($I_{c(\parallel)}$). Anizotropię fluorescencji (r) obliczono na podstawie całkowitych intensywności (I_c) emisji, stosując równanie [104]: $r = (I_{c(\perp\perp)} - I_{c(\parallel\parallel)}) / (I_{c(\perp\perp)} + 2 I_{c(\parallel\parallel)})$ dla zorientowanej warstwy TES-ADT wynosi 0,58.

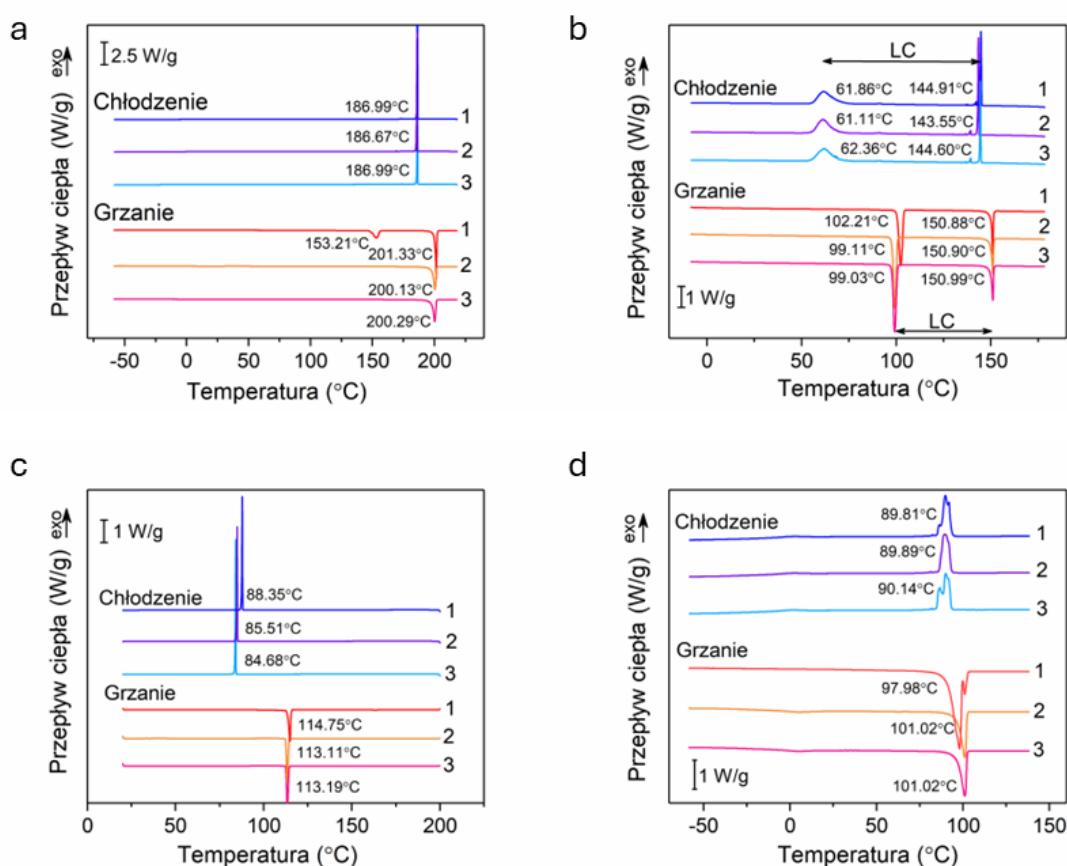
Efektem pracy z powodzeniem zrealizowano cel polegający na uzyskaniu silnie zorientowanych warstw półprzewodnika organicznego TES-ADT metodą strefowego odparowywania rozpuszczalnika. Optymalizacja parametrów procesu pozwoliła na wytworzenie jednorodnych warstw o wysokiej anizotropii optycznej. Przeprowadzone

unikatowe badania wysokotemperaturowej dyfrakcji rentgenowskiej (HT-XRD) w połączeniu z analizą termiczną (DSC/TOA) pozwoliły na szczegółowe opisanie fazy β oraz jej przemiany w fazę α_2 w ciele stałym. Wykazano, że mimo zmian strukturalnych i pęknięć termicznych, wysokość monowarstwy ok. 1,75 nm zostaje zachowana. Wysoki współczynnik anizotropii fluorescencji ($r = 0,58$) potwierdza potencjał otrzymanych silnie zorientowanych warstw do zastosowań w optoelektronice organicznej.

3.3.3.2. Pochodne ditiofenowe

Grupa niekomercyjnych związków pochodnych ditiofenowych diC12-BTBTTO; diC6-BTBTTO; diC12-BTBTDO oraz diC6-BTBTDO została otrzymana w ramach współpracy z grupą badawczą Pana dr hab. Remigiusza Żurawińskiego. Żeby sprawdzić czystość otrzymanych w ramach współpracy związków oraz ewentualne temperatury możliwych przejść fazowych zostało przeprowadzone badanie termiczne przy użyciu skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC). Termogramy DSC przedstawiono na rysunku 37.

Temperatury topnienia badanych związków wynoszą odpowiednio 200,3°C, 152°C, 113,2°C i 101°C dla diC6-BTBTTO; diC12-BTBTTO; diC6-BTBTDO i diC12-BTBTDO, przy entalpii topnienia wynoszącej odpowiednio 69,2 J/g; 43 J/g; 70,2 J/g i 51,5 J/g. Termogramy DSC wykazały wysoką czystość badanych próbek, jako i wysoką temperaturę topnienia, co ma kluczowe znaczenie dla zastosowania tego rodzaju materiałów w elektronice organicznej.

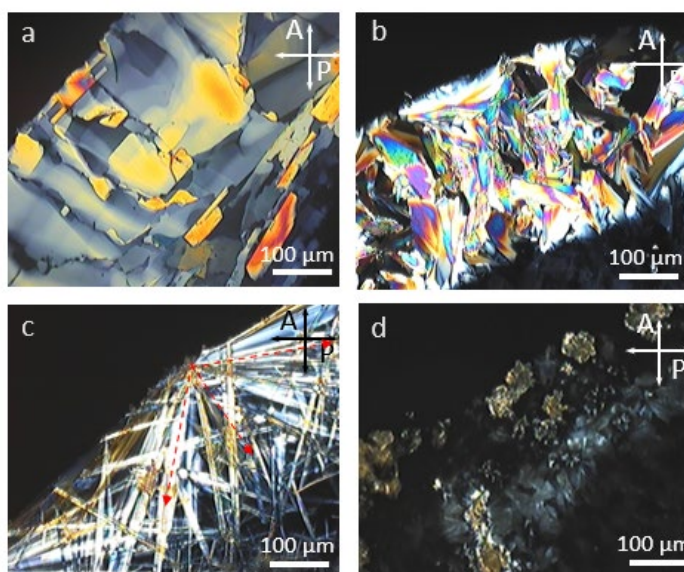


Rys. 37. Termogramy DSC dla a) diC6-BTBTTO; b) diC12-BTBTTO; c) diC6-BTBTDO i d) diC12-BTBTDO zarejestrowane przy prędkości grzania/chłodzenia 5°C/min.

Dla badanych pochodnych ditiofenowych zostały przeprowadzone badanie wstępne tworzenia warstwy na brzegu kropli. Badania frontu krystalizacji kropli roztworu naniesionego

na płytkę szklaną, pod czas odparowywania rozpuszczalnika pokazały, że pochodne ditiofenowe diC6–BTBTTO; diC12–BTBTTO oraz diC6–BTBTDO mają zdolność do krystalizacji w postaci dużych zorientowanych domen (rysunek 38). Stężenie roztworu, z którego otrzymano warstwy z kropli wynosiło $C = 2\text{mg/ml}$. Związek diC12–BTBTDO w testach wstępnych zdolności do orientacji nie wykazał (rysunek 38d).

Wyniki wstępne były obiecujące dla tego zostało zdecydowano wykonać dla związków diC6–BTBTTO; diC12–BTBTTO oraz diC6–BTBTDO silnie zorientowane warstwy organiczne metodą strefowego odparowywania rozpuszczalnika.



Rys. 38. Obrazy z polaryzacyjnego mikroskopu optycznego warstw a) diC6–BTBTTO; c) diC12–BTBTTO; b) diC6–BTBTDO oraz d) diC12–BTBTDO otrzymanych na płytce szklanej metodą drop casting.

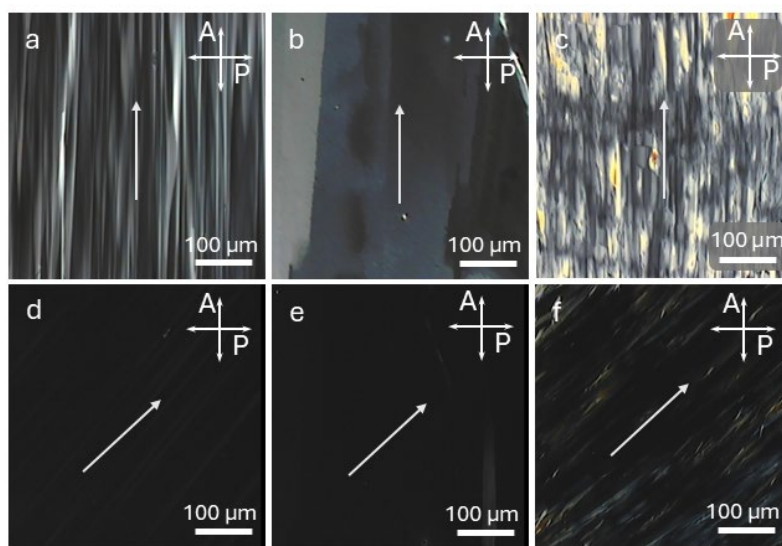
Zastosowanie techniki strefowego odparowywania rozpuszczalnika pozwoliło otrzymać silnie zorientowane warstwy diC6–BTBTTO; diC12–BTBTTO oraz diC6–BTBTDO, o polu powierzchni około 12 cm^2 oraz grubości około 200 nm (rysunek 40), które wykazywały silną anizotropię optyczną (rysunek 39).

Parametry otrzymania warstw dla badanych pochodnych zamieszczone są w tabeli 2.

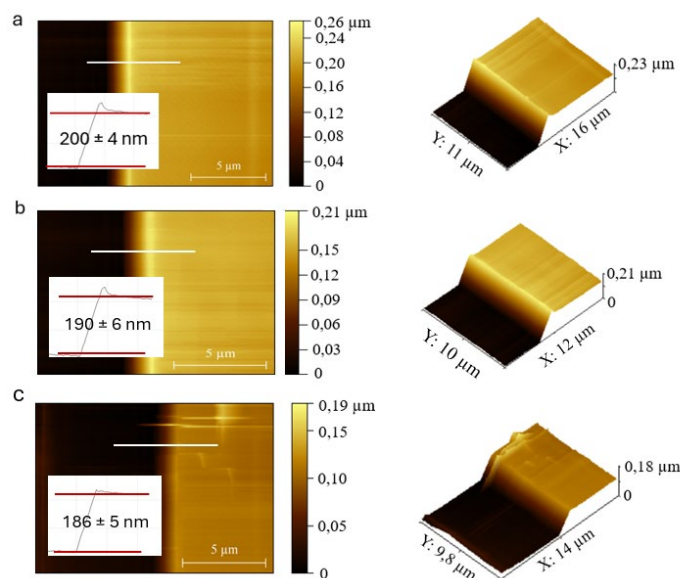
Tabela 2. Zoptymalizowane parametry do otrzymania silnie zorientowanych warstw.

	Rozpuszczalnik	Stężenie roztworu mg/ml	Temperatura roztworu i podłoża	Szybkość dozowania roztworu $\mu\text{m/s}$	Rodzaj podłoża
diC6–BTBTTO	1,2-Dichloroetan	3 mg/ml	30°C/30°C	6.2 – 6.5	Szkło, krzem
diC12–BTBTTO	1,2-Dichloroetan	2 mg/ml	28°C/28°C	5.1 – 5.4	Szkło, krzem
diC6–BTBTDO	1,2-Dichloroetan	2 mg/ml	28°C/28°C	5.1 – 5.4	Szkło, krzem

Otrzymane ciągle warstwy charakteryzowały się silną anizotropią optyczną. Całkowite wygaszenie światła spolaryzowanego pod kątem 45° świadczy o tym, że warstwy są jednorodne i silnie zorientowane w kierunku wyciągnięcia podłoża (rysunek 39). Wygaszenie skośne jest charakterystyczne dla tego typu materiałów, ponieważ wszystkie kryształy trójskośne wykazują wygaszanie skośne i wygaszają, gdy kierunki ułożenia osi cząsteczek znajdują się pod kątem 45° do górnego i dolnego polaryzatora [115].



Rys. 39. Zdjęcia z polaryzacyjnego mikroskopu świetlnego (PLM) silnie zorientowanych warstw otrzymanych metodą strefowego odparowywania rozpuszczalnika: (a, d) diC12-BTBTTO, (b, e) diC6-BTBTTO oraz (c, f) diC6-BTBTDO. Białe strzałki wskazują CD.



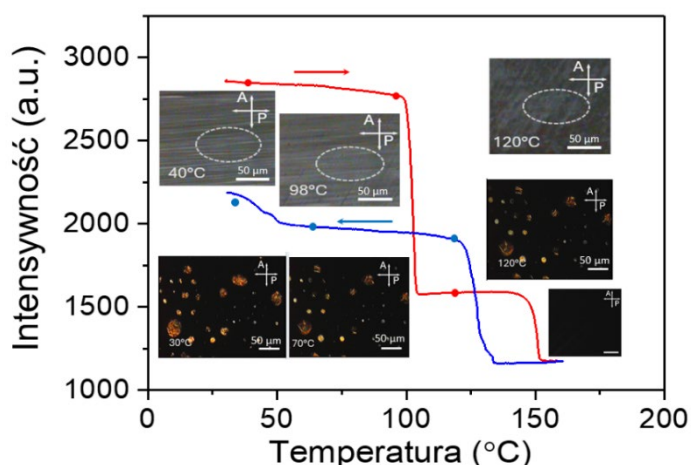
Rys.40. Pomiar grubości AFM wraz z obrazem 3D na podstawie zdjęcia wysokościowego dla silnie zorientowanych warstw a) diC12-BTBTTO, b) diC6-BTBTTO oraz c) diC6-BTBTDO.

Wcześniej przeprowadzona analiza DSC wykazała, że związek organiczny diC12-BTBTTO charakteryzuje się występowaniem wyraźnych przejść fazowych. Można oczekiwać, że właściwości te zachowają się również w silnie zorientowanych warstwach, dla tego poddano

je badaniu metodą analizy termooptycznej (TOA). Metoda ta jest komplementarna wobec DSC, ponieważ pozwala na bezpośrednią obserwację zmian tekstury towarzyszących przemianom fazowym.

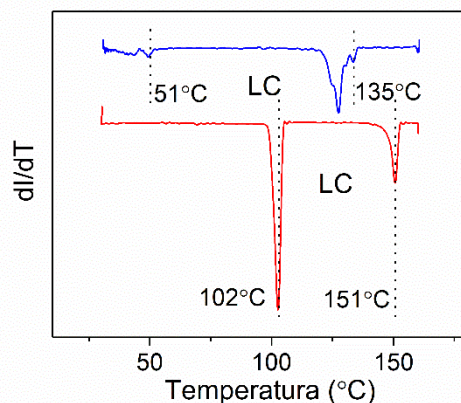
W celu scharakteryzowania przejść fazowych metodą TOA silnie zorientowana warstwa organicznego związku diC12–BTBTTO została ogrzana z prędkością 5°C/min do temperatury 170°C do fazy izotropowej następnie schłodzona została do temperatury pokojowej 25°C z prędkością 5°C/min. Podczas ogrzewania zaobserwowano zmiany tekstury oraz natężenia spolaryzowanego światła przechodzącego przez warstwę (rysunek 41).

Wystąpienie przejścia fazowego pod czas ogrzewania lub chłodzenia warstwy objawiało się w pomiarze TOA, jako zmiana natężenia światła spolaryzowanego przechodzącego przez próbkę. Przejściu fazowemu ze stanu krystalicznego do ciekłokrystalicznego (Cr/LC) towarzyszyła zmiana intensywności światła. W wyniku przejścia do fazy cieczy izotropowej powyżej temperatury 151°C przepuszczalność światła spolaryzowanego przez warstwę umieszczoną pomiędzy skrzyżowanymi polaryzatorami jest minimalna (rysunek 41).



Rys. 41. a) Krzywa TOA dla zorientowanej warstwy diC12–BTBTTO. Próbkę była grzana i chłodzona z szybkością 5°/min. Fotografie przedstawiają obrazy warstwy w różnych temperaturach widzianej pod mikroskopem optycznym pomiędzy skrzyżowanymi polaryzatorami; b) pierwsza pochodna wyliczona z krzywej TOA dla próbki diC12–BTBTTO.

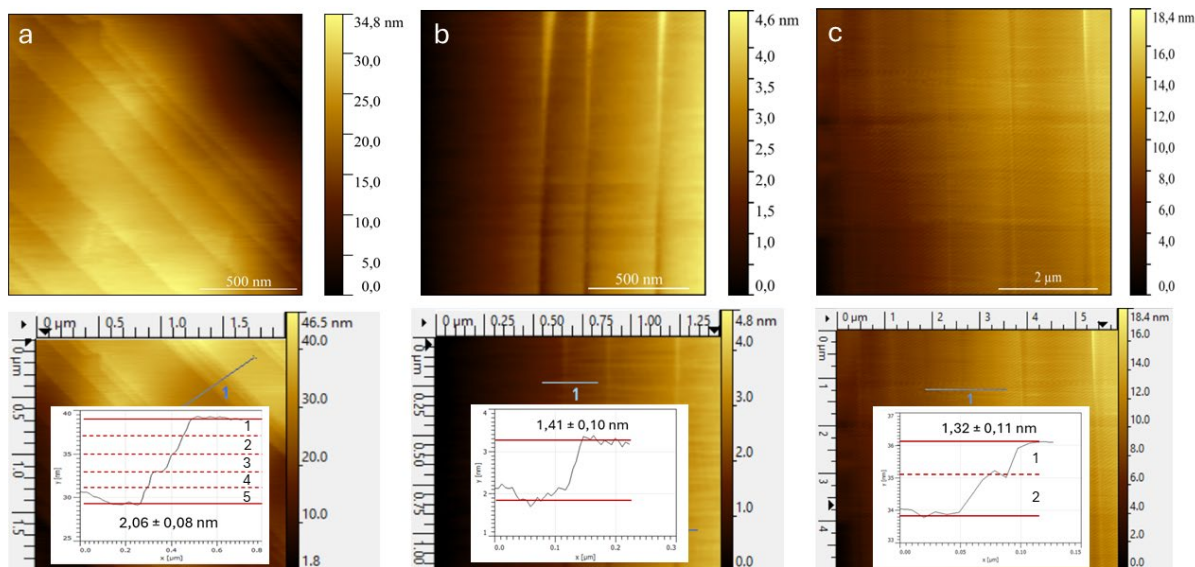
Jako temperaturę przejścia fazowego można przyjąć temperaturę, przy której zaczyna się zmiana intensywności światła (ang. *onset temperature*) (spada intensywność). Otrzymane z pomiaru TOA – zależność funkcji ($f=I(T)$) można przedstawić w zależności pierwszej pochodnej dI/dT (rysunek 42).



Rys. 42. Pierwsza pochodna wyliczona z krzywej TOA dla próbki diC12-BTBTTO. Próbka była grzana i chłodzona z szybkością 5°/min.

Podczas ogrzewania do temperatury około 100°C związek diC12-BTBTTO jest w fazie krystalicznej, ale w temperaturach od 100°C do 151°C występuje faza ciekłokrystaliczna, powyżej 151°C badany związek przechodzi do stanu cieczy izotropowej, otrzymane wyniki bardzo dobrze się pokrywają w wartościami przejść fazowych otrzymanych metodą DSC.

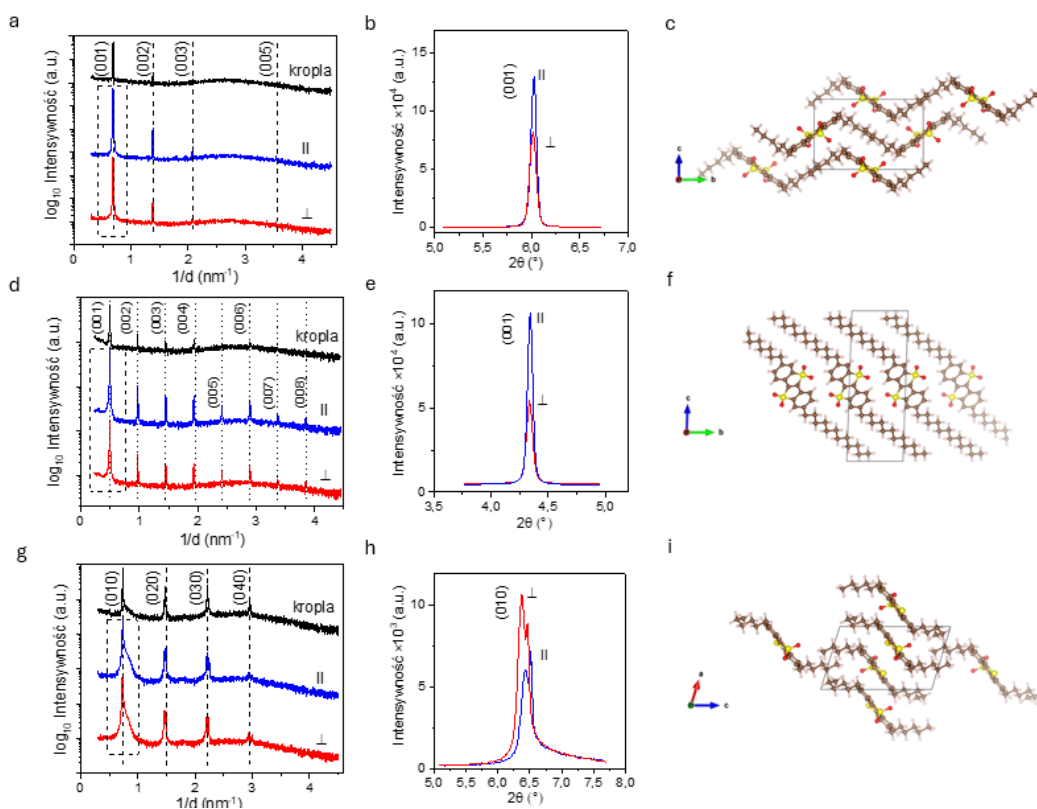
Dla silnie zorientowanych warstw diC12-BTBTTO; diC6-BTBTTO oraz diC6-BTBTDO została przeprowadzona analiza morfologii powierzchni AFM (rysunek 43) potwierdzające silną orientację warstw. Przykładowe profile wysokości AFM przedstawiono na rysunku 43. Średnia wysokość „stepu” monowarstwy dla diC12-BTBTTO wynosi 2,06 nm, dla diC6-BTBTTO – 1,41 nm oraz 1,32 nm dla diC6-BTBTDO.



Rys. 43. Obraz topograficzny AFM warstw a) diC12-BTBTTO, b) diC6-BTBTTO oraz c) diC6-BTBTDO z profilami wysokości.

Wysoki stopień uporządkowania dalekiego zasięgu oraz precyzyjna orientacja cząsteczek zostały zweryfikowane komplementarną metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego

(XRD). Pomiar dyfraktometryczny zrealizowano w odbiciu w temperaturze pokojowej. Krzywe XRD silnie zorientowanych warstw diC12-BTBTTO, diC6-BTBTTO i diC6-BTBTDO wykazują wysoce uporządkowane piki krystaliczne (*rysunek 44*).



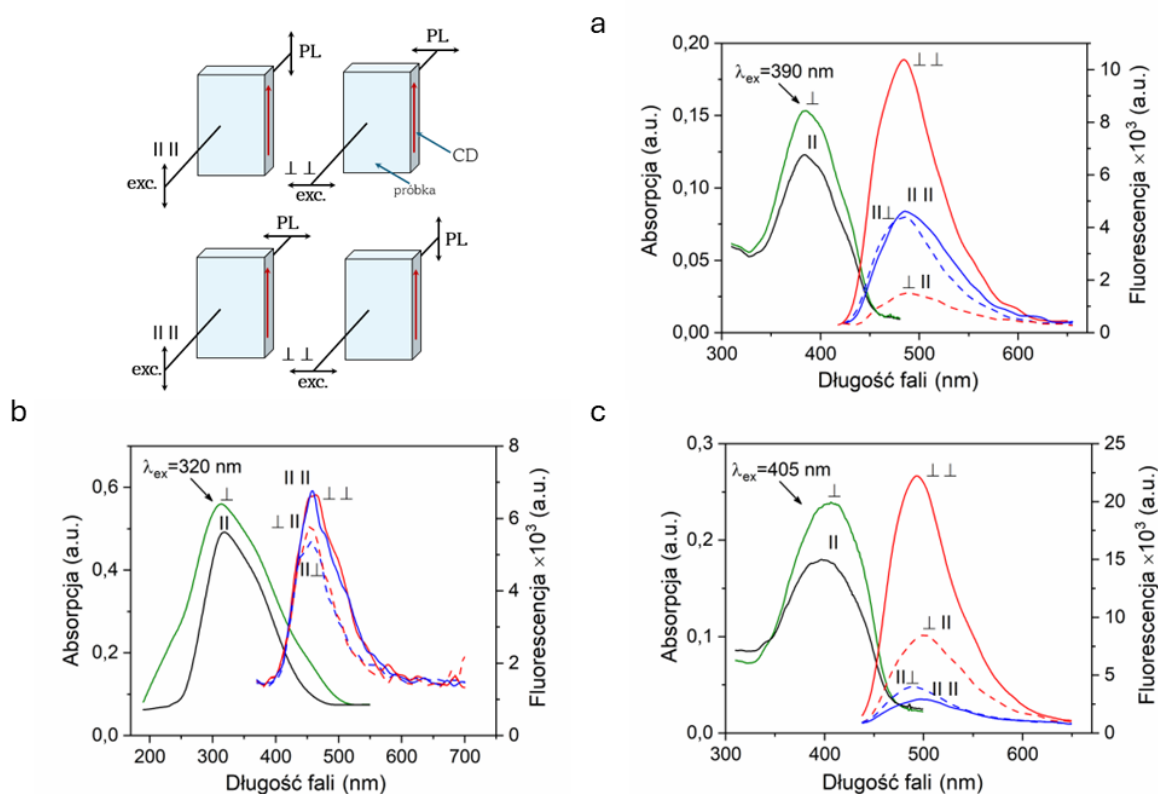
Rys. 44. Krzywe XRD zorientowanych warstw a, b) diC6-BTBTTO; d, e) diC12-BTBTTO oraz g, h) diC6-BTBTDO oraz symulacje ułożenia cząsteczek w komórce elementarnej wykonane w programie Vesta dla c) diC6-BTBTTO; f) diC12-BTBTTO oraz i) diC6-BTBTDO

Obecność ostrej rodziny refleksów (001) dla diC6-BTBTTO i diC12-BTBTTO oraz rodziny refleksów (0k0) dla diC6-BTBTDO na dyfraktogramie potwierdza periodyczność struktury w kierunku prostopadłym do kierunku powstania warstwy. Na podstawie równania Bragga: $n\lambda = 2d \sin \theta$ wyznaczono odległość międzypłaszczyznową d , która wynosi 2,05 nm, 1,39 nm i 1,41 nm dla diC6-BTBTTO, diC12-BTBTTO oraz diC6-BTBTDO odpowiednio. Wynik ten wykazuje wysoką korelację z danymi uzyskanymi przy użyciu mikroskopii AFM. Fakt, iż otrzymane wartości stanowią w przybliżeniu połowę całkowitej długości cząsteczek, sugeruje o specyficznym modelu ułożenia cząsteczek w warstwie (np. model z nachyleniem). Badane komórki elementarne należą do trójskośnego układu krystalograficznego.

Z badań morfologii wykonanych przy użyciu mikroskopu sil atomowych i pomiaru wysokości schodków w strukturach tarasowych (*rysunek 43*) można oszacować prawdopodobne ułożenie cząsteczek w warstwie. Porównanie wymiarów cząsteczki i grubości monowarstw wykazuje że są one ustawione długą osią ku powierzchni to znaczy łańcuchy alifatyczne są skierowane ku górze.

W celu kompleksowej charakterystyki właściwości optoelektronicznych silnie zorientowanych warstwy pochodnych ditiofenowych diC6-BTBTTO, diC12-BTBTTO oraz diC6-BTBTDO przeprowadzono analizę z wykorzystaniem spektroskopii absorpcyjnej w zakresie światła ultrafioletowego i widzialnego (UV-Vis) oraz spektroskopii fluorescencyjnej (rysunek 45). Pomiary te pozwoliły na wyznaczenie kluczowych parametrów fizykochemicznych badanych silnie zorientowanych warstw.

Widma absorpcji UV-vis warstw diC12-BTBTTO oraz diC6-BTBTTO zorientowanych metodą strefowego odparowywania rozpuszczalnika przedstawiono na rysunku 45. Widmo absorpcji warstw wykazuje piki odpowiednio przy 390 nm i 405 nm, z niewielką różnicą spowodowaną kierunkiem polaryzacji światła wzbudającego względem kierunku powstania warstwy. Wyższą intensywność absorpcji zaobserwowano dla pomiaru prostopadłego do kierunku powstania warstwy (rysunek 45b, d). Warstwy nie wykazują silnie anizotropii absorpcji.



Rys. 45. Krzywe absorpcji UV-Vis oraz fluorescencji dla czterech różnych konfiguracji polaryzatorów silnie zorientowanej warstwy a) diC12-BTBTTO; b) diC12-BTBTDO oraz c) diC6-BTBTTO. Do wzbudzenia użyto światła o długości fali 390 nm.

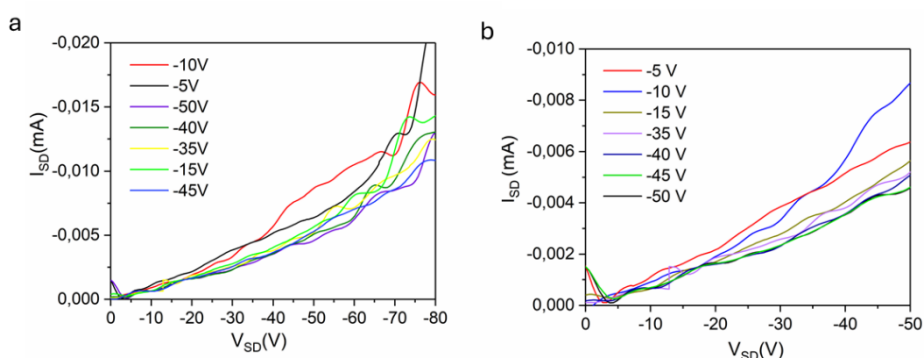
Charakterystykę emisyjną zorientowanych warstw pochodnych ditiofenowych diC6-BTBTTO oraz diC12-BTBTTO przeprowadzono przy wykorzystaniu fali wzbudzającej o

długości $\lambda_{ex} = 405$ nm oraz $\lambda_{ex} = 390$ nm odpowiednio. Składowe widma emisji, spolaryzowane równoległe oraz prostopadle względem kierunku nanoszenia warstwy, zarejestrowane przy użyciu analizatora, przedstawiono na rysunku 45.

Zaobserwowano ścisłą zależność profilu widm od orientacji płaszczyzny polaryzacji wiązki wzbudzającej oraz osi analizatora względem wektora CD. W konfiguracji, w której światło wzbudzające było spolaryzowane prostopadle do CD, odnotowano wyższą intensywność emisji. Dominującą składową była składowa spolaryzowana w płaszczyźnie prostopadłej, osiągając wartości znacząco wyższe w porównaniu do składowej spolaryzowanej równoległe do kierunku nanoszenia warstwy.

Widma zależą od polaryzacji wiązki wzbudzającej i osi analizatora względem CD (rysunek 45). W przypadku światła wzbudzającego spolaryzowanego prostopadle do CD emisja była bardziej intensywna, a składowa spolaryzowana w tym samym kierunku ($I_{(\perp\perp)}$) była silniejsza niż spolaryzowana równoległe do CD ($I_{(\parallel\parallel)}$). Anizotropię fluorescencji (r) obliczono na podstawie całkowitych intensywności (I_c) emisji. Dla zorientowanych warstw diC12-BTBTTO wynosi ona 0,58 oraz 0,69 dla diC6-BTBTTO.

Jednym z najważniejszych zastosowań metody strefowego odparowywania rozpuszczalnika jest wytwarzanie wysoce zorientowanej warstwy półprzewodnikowej w kanale OFET. W celu sprawdzenia czy dany materiał organiczny będzie się nadawał do budowy organicznego tranzystora polowego wykonane zostały pomiary charakterystyk wyjściowych zorientowanych warstw i na tej podstawie weryfikowana ich przydatność do dalszych eksperymentów. Na rysunku 46 przedstawiono zmierzoną charakterystykę prądowo-napięciową dla urządzeń z aktywnymi warstwami diC6-BTBTTO oraz diC6-BTBTDO.

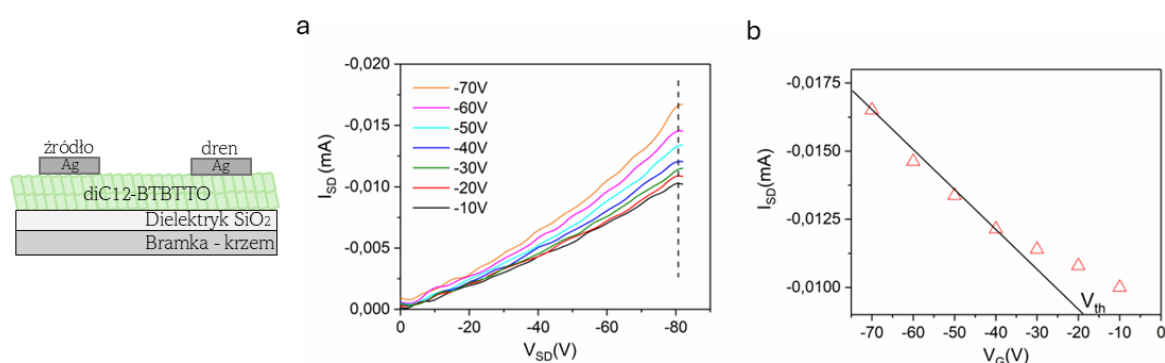


Rys. 46. Charakterystyka prądowo-napięciowa wytworzonych urządzeń OFET na bazie zorientowanych warstw a) diC6-BTBTTO oraz b) diC6-BTBTDO.

Dla warstw diC6-BTBTTO oraz diC6-BTBTDO na podłożu krzemowym nie udało się policzyć ruchliwości ładunku elektrycznego w warstwie w układzie tranzystora polowego (brak efektu polowego) (rysunek 46). Pomimo że pomiary były wykonane dla warstw silnie

zorientowanych nie udało się zmierzyć dobrej charakterystyki prądowo-napięciowej dla tego układu.

Silnie zorientowana warstwa diC12-BTBTTO może być wykorzystana jako warstwa aktywna w kanale OFET. Aby to wykazać, zostały wytworzone OFET na warstwie izolacyjnej SiO₂ na podłożu krzemowym metodą strefowego odparowywania rozpuszczalnika. Urządzenie zostało skonstruowane z górnymi układami elektrod o długości kanału 80 μm między ekranowanymi złotymi elektrodami źródła i drenu. Schemat tranzystora OFET z układzie „top-electrod” pokazano na rysunku 47.



Rys. 47. a) Charakterystyka I-V oraz b) wykres napięcia granicznego dla tranzystora OFET na bazie diC12-BTBTTO.

Charakterystyka prądowo-napięciowa otrzymanego urządzenia zmierzona równoległe do kierunku powstania warstwy pokazana jest na rysunku 47a. Współczynnik On/Off dla badanego urządzenia wynosi 10⁴, obliczona ruchliwość nośników ładunku elektrycznego 8×10⁻⁶ cm²/Vs oraz napięcie włączenia -20 V (rysunek 47).

Podjmując badania spodziewano się pozytywnych rezultatów, ponieważ dla podobnych związków w którym zamiast tlenu do grupy BTBT była przyłączona tylko siarka zostało zmierzono efekt polowy dla warstw osadzonych termicznie [116], maksymalna ruchliwość nośników ładunku gotowych urządzeń wynosiła 1-2 cm²/Vs. A podobno związek małowcząsteczkowy C8-BTBT, według danych literaturowych, wykazuje ruchliwość nośników ładunku elektrycznego w stabilizowanych warstwach na poziomie 18 cm²/Vs [38]. Silnie zorientowane warstwy diC6-BTBTTO oraz diC6-BTBTDO na podłożu krzemowym jednak nie wykazały efektu polowego o czym świadczą uzyskane charakterystyki prądowo-napięciowe (rysunek 46). Związek diC12-BTBTTO ma bardzo niską ruchliwość nośników ładunku elektrycznego na poziomie 8×10⁻⁶ cm²/Vs. Jak było przedstawiono w badaniu TOA, związki te bardzo czule na zmianę temperatury. Już przy 40°C zachodzą zmiany morfologii otrzymanych warstw, co ma wpływ na charakterystyki pracy gotowych urządzeń OFET.

Jedną z prawdopodobnych przyczyn braku efektu polowego w gotowych urządzeniach OFET jest wpływ tlenu jako części molekuly. Tlen pomimo tego że poprawia uporządkowanie krystaliczne, zwiększa rozpuszczalność oraz pomaga na precyzyjne dostrojenie poziomu LUMO (transportu typu n), może obniżać stabilność chemiczną w kontakcie z powietrzem [117]. Grupy zawierające tlen często są centrami wychwytu elektronów, co może prowadzić do rozpraszania nośników ładunku elektrycznego, zmniejszenia ruchliwości nośników oraz pojawieniu różnych niestabilności i wzrostu napięcia progowego V_{th} [117, 118].

Wszystkie pomiary oraz charakterystyki wytworzonych urządzeń zostały zarejestrowane w warunkach pokojowych, w atmosferze powietrza. Kluczowym wyzwaniem w elektronice organicznej jest optymalizacja wydajności półprzewodników, co bezpośrednio przekłada się na efektywność transportu ładunków elektrycznych.

W związku z tym, uzyskanie jednorodnej morfologicznie i pozbawionej defektów strukturalnych warstwy aktywnej stanowi niezbędny krok w kierunku poprawy kluczowych parametrów tranzystora, takich jak ruchliwość nośników ładunku oraz stosunek prądu włączenia do prądu wyłączenia. Redukcja pułapek energetycznych na granicach oraz minimalizacja nieciągłości warstwy pozwalają na obniżenie napięcia progowego i zwiększenie stabilności pracy urządzenia.

4. Podsumowanie i wnioski

W niniejszej pracy do wytwarzania cienkich silnie zorientowanych warstw polimeru pochodzenia naturalnego – nanokryształów celulozy oraz organicznych półprzewodników (pochodnych ditiofenowych) wykorzystana została metoda strefowego odparowywania rozpuszczalnika – zone casting.

Zestawienie się warstw małowcząsteczkowych półprzewodników krystalicznych lub nanokryształów celulozy z roztworu (zawiesiny wodnej w przypadku celulozy) pod czas strefowego odparowywania rozpuszczalnika, przy odpowiednim doborze parametrów, zachodzi w sposób silnie ukierunkowany. Otrzymane warstwy charakteryzowały się wysoką jednorodnością oraz wyraźną anizotropią właściwości optycznych i fluorescencji.

Po raz pierwszy zastosowano technikę zone casting do otrzymania ciągłej, zorientowanej warstwy z nanokryształów celulozy (CNC). Dotychczas próby zorientowania kryształów celulozy metodami roztworowymi nie przynosiły zadowalających efektów, ponieważ naturalna zdolność CNC do tworzenia chiralnej formacji nematycznej (samoorganizacji) zaburzała proces wymuszanego uporządkowania.

W ramach badań zoptymalizowano warunki wytwarzania warstwy, co pozwoliło osiągnąć jednoosiową orientację nanokryształów oraz zapewniło ciągłość i powtarzalność procesu produkcji folii o uporządkowanej strukturze w skali makroskopowej. Należy podkreślić istotną różnicę między klasycznym procesem strefowego odparowywania rozpuszczalnika – gdzie orientację kryształów uzyskiwano poprzez krystalizację, a procesem z wykorzystaniem zawiesiny CNC, w którym uporządkowanie następuje w większej skali poprzez wyrównanie istniejących już nanokryształów.

Proces odlewania strefowego był stabilny, co umożliwia otrzymanie znacznie dłuższych folii na odpowiednio przygotowanych podłożach o odpowiedniej długości. Ponadto odlewanie strefowe jest procesem jednoetapowym: nanoszenie na podłoże szklane nie wymaga specjalnego przygotowania, a gotowe folie nie wymagały dodatkowego suszenia po zakończeniu procesu.

Jednoosiowa orientacja nanokryształów celulozy prostopadła do kierunku wyciągania warstwy, została potwierdzona metodami PLM, AFM i 2D-WAXD. Otrzymane folie charakteryzowały się wysoką przezroczystością i anizotropią optyczną. Przepuszczalność światła zależała od kierunku jego polaryzacji względem kierunku orientacji kryształów i była najwyższa dla światła spolaryzowanego prostopadle do kierunku ich orientacji. Unikalne

właściwości nowych folii CNC, uzyskanych w procesie przyjaznym dla środowiska, czynią je obiecującymi materiałami dla nowoczesnej optoelektroniki.

Folie CNC/FL otrzymane metodą strefowego odparowywania rozpuszczalnika wykazywały właściwości fluorescencyjne. Najsilniejsza emisję zaobserwowano dla próbek w CNC/FL125 i CNC/FL200, natomiast najslabsza dla folii CNC/FL10. Wzbudzenie światłem spolaryzowanym w kierunku prostopadłym lub równoległym do kierunku wyciągania warstwy wywołało emisję składowych o tej samej polaryzacji ($I(\perp\perp)$, $I(\parallel\parallel)$), jednak zarejestrowano również składowe o polaryzacji prostopadłej do wiązki wzbudzającej ($I(\perp\parallel)$, $I(\parallel\perp)$). Prawdopodobną przyczyną wystąpienia tego efektu jest rezonansowy transfer energii między cząsteczkami FL. Najwyższą intensywność emisji zarejestrowano w układzie, gdy kierunek polaryzacji wiązki wzbudzającej i oś analizatora były prostopadłe do kierunku wyciągania warstwy, najprawdopodobniej ze względu na układ cząsteczek FL przylegających do CNC.

Folie CNC/FL200 poddano działaniu roztworów kwasu octowego i wodorotlenku sodu w zakresie pH od 3 do 12. Zaobserwowano, że maksymalne intensywności składowych emisji, $I(\parallel\parallel)$ i $I(\perp\perp)$, zależały od odczynu roztworu i rosły wraz ze wzrostem pH. Potwierdzono to, że fluorescencja FL w foliach kompozytowych CNC zachowała swoją wrażliwość na pH. Unikalne właściwości nowo opracowanych folii CNC i CNC/FL czynią je obiecującymi kandydatami do zastosowań w optoelektronice oraz systemach sensorych.

Metodą strefowego odparowywania rozpuszczalnika z roztworu chlorku etylenu umożliwiło wytworzenie cienkich silnie zorientowanych warstw pochodnych ditiofenowych diC12-BTBTTO, diC6-BTBTTO oraz diC6-BTBTDO o dużej powierzchni ($3\text{ cm} \times 4\text{ cm}$) i wysokim stopniu zorientowania (grubość $\sim 200\text{ nm}$) z jednoosiowym ułożeniem cząsteczek prostopadłym do kierunku powstania warstwy, co potwierdzono za pomocą mikroskopii światła spolaryzowanego (PLM), mikroskopii sił atomowych (AFM) oraz analizy strukturalnej XRD.

Zorientowane warstwy diC12-BTBTTO i diC6-BTBTTO wykazywały silną anizotropię optyczną o wartościach anizotropii fluorescencji 0,58 i 0,69 odpowiednio. Urządzenia OFET z dolną bramką i górnym układem elektrod zbudowane na warstwach diC12-BTBTTO otrzymanych metodą strefowego odparowania rozpuszczalnika na podłożu krzemowym wykazały zachowanie tranzystora polowego o ruchliwości $8 \times 10^{-6}\text{ cm}^2/\text{Vs}$ i współczynnika włączenia/wyłączenia 10^4 , mierzonym w warunkach pokojowych.

Wyniki przedstawione w rozprawie potwierdzają, że metoda strefowego odparowania rozpuszczalnika jest skutecznym narzędziem do wytwarzania silnie zorientowanych warstw półprzewodników organicznych. Można oczekiwać, że dalsza optymalizacja warunków

wytwarzania warstw oraz architektury urządzeń pozwoli na poprawę parametrów pracy układów opartych na tych materiałach.

Najważniejszym osiągnięciem niniejszej rozprawy jest połączenie metody strefowego odparowywania rozpuszczalnika z materiałami pochodzenia naturalnego (CNC) oraz nowymi pochodnymi BTBT, co pozwoliło na demonstrację funkcjonalnych warstw do zastosowań w optoelektronice oraz organicznych tranzystorach polowych.

5. Potencjalne przeniesienie procesu ze skali laboratoryjnej na skalę przemysłową

Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić, że silnie zorientowane warstwy organiczne CNC/FL mogą sukcesywnie zostać z powodzeniem wykorzystane jako wskaźnik pH w ciele stałym, ze względu na następujące czynniki:

1. **Aspekt ekonomiczny i ekologiczny:** Wykorzystanie wodnej zawiesiny CNC, która jest przyjazna dla środowiska i nieagresywna, pozwala na otrzymanie warstw bez konieczności stosowania wysokich temperatur. Fluoresceina jest wskaźnikiem pH powszechnym i stosunkowo tanim. Ponadto do wytworzenia silnie zorientowanych warstw CNC/FL wymagana jest niewielka ilość barwnika – poniżej 1% w stosunku do masy celulozy.

2. **Zrównoważony rozwój:** Celuloza jest pozyskiwana z naturalnych, odnawialnych surowców i jest w pełni biodegradowalna, co znacząco ułatwia utylizację zużytych materiałów funkcjonalnych.

3. **Skalowalność przemysłowa:** Metoda zone casting może zostać zautomatyzowana i wdrożona w przemyśle. Rozmiary otrzymanych warstw były w warunkach laboratoryjnych ograniczone jedynie rozmiarem dostępnych podłoży, co sugeruje łatwość skalowania procesu.

4. **Właściwości analityczne:** Otrzymane warstwy kompozytowe CNC/FL wykazują szerszy zakres czułości na zmiany pH w porównaniu do roztworu czystej fluoresceiny.

6. *Literatura*

1. Salah, L.S., et al., *Recent applications of biopolymer nanocomposites in biodegradable electronics*, in *Polymer and Biopolymer Nanocomposites*, M. Moniruzzaman and A.V.B. Reddy, Editors. 2026, Woodhead Publishing. p. 377-435.
2. Dennison, M.S., et al., *Biodegradable electronic materials for promoting sustainability in next-generation electronics - a comprehensive review*. *Discover Materials*, 2025. **5**(1), 182.
3. Chaudhary, S., et al., *Thin Film Transistor Amplifiers on Cellulose Acetate*. *IEEE Journal on Flexible Electronics*, 2025. **4**(5): p. 218-224.
4. Li, H.S., et al., *Enhancing the Strength and Flexibility of Microfibrillated Cellulose Films from Lignin-Rich Kraft Pulp*. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023. **11**(47): p. 16793-16805.
5. Keplinger, T., et al., *Wood Derived Cellulose Scaffolds-Processing and Mechanics*. *Advanced Materials*, 2021. **33**(28), 2001375.
6. Isogai, A., *Wood nanocelluloses: fundamentals and applications as new bio-based nanomaterials*. *Journal of Wood Science*, 2013. **59**(6): p. 449-459.
7. Rashidi, O., et al., *Preparation and characterization of cellulose from wheat straw using formic/acetic acid pulping and Cu-activated hydrogen peroxide bleaching*. *Cellulose*, 2025. **32**(1): p. 165-185.
8. Laurent, J.M., et al., *Genetic Impacts on the Structure and Mechanics of Cellulose Made by Bacteria*. *Advanced Science*, 2025. **12**(33), e05075.
9. Wang, Y., et al., *Nanocellulose patents in the pharmaceutical field: evolutionary trends, frontier identification, and future directions*. *Cellulose*, 2026. **33**: p. 1877–1903.
10. You, L., et al., *Physicochemical, morphological, and rheological properties of cellulose nanofibrils produced via ultra-high-pressure homogenization*. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2025. **9**, 100635.
11. Rahman, M.M., et al., *A novel approach in increasing carboxymethylation reaction of cellulose*. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2022. **4**, 100236.
12. Tang, Z., et al., *Recent advances in TEMPO-oxidized cellulose nanofibers: Oxidation mechanism, characterization, properties and applications*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024. **259**(1), 129081.
13. Tsai, C.-T. and A.S. Meyer *Enzymatic Cellulose Hydrolysis: Enzyme Reusability and Visualization of β -Glucosidase Immobilized in Calcium Alginate*. *Molecules*, 2014. **19**.
14. Mali, P. and A.P. Sherje, *Cellulose nanocrystals: Fundamentals and biomedical applications*. *Carbohydrate Polymers*, 2022. **275**, 118668.
15. Trache, D., et al., *Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications*. *Front Chem*, 2020. **8**, 392.
16. George, J. and S.N. Sabapathi, *Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications*. *Nanotechnology, Science and Applications*, 2015. **8**: p. 45-54.
17. Shaghaleh, H., X. Xu, and S. Wang, *Current progress in production of biopolymeric materials based on cellulose, cellulose nanofibers, and cellulose derivatives*. *RSC Adv*, 2018. **8**(2): p. 825-842.
18. Gong, J., et al., *A review of recent advances of cellulose-based intelligent-responsive hydrogels as vehicles for controllable drug delivery system*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024. **264**(2), 130525.
19. Mallik, S., et al., *Biodegradable Isopropyl Alcohol-Modified Cellulose Paper Sensor for Rapid and Real-Time Monitoring of Breathing Profiles*. *ACS Applied Electronic Materials*, 2025. **7**(22): p. 10136-10144.

20. Antony Jose, S., et al. *A Comprehensive Review on Cellulose Nanofibers, Nanomaterials, and Composites: Manufacturing, Properties, and Applications*. Nanomaterials, 2025. **15**, 356.
21. Sun, H., et al., *Lightweight, mechanically robust and scalable cellulose-based foam enabled by organic-inorganic network and air drying*. Chemical Engineering Journal, 2024. **491**, 152014.
22. Rao, P.M., et al., *Cellulose-Based Packaging: An Emerging Sustainable Packaging Option for Future Use*, in *Functionalized Cellulose Materials: Sustainable Manufacturing and Applications*, K.K. Kesari, et al., Editors. 2025, Springer Nature Switzerland: Cham. p. 89-115.
23. Wang, R.P., et al., *Highly Transparent, Thermally Stable, and Mechanically Robust Hybrid Cellulose-Nanofiber/Polymer Substrates for the Electrodes of Flexible Solar Cells*. ACS Applied Energy Materials, 2020. **3**(1): p. 785-793.
24. Wang, Y., et al., *Organic crystalline materials in flexible electronics*. Chemical Society Reviews, 2019. **48**(6): p. 1492-1530.
25. Konwar, G., S. Rahi, and S.P. Tiwari, *Decomposable Flexible Organic Transistors with a Cellulose-Based Gate Dielectric and Substrate for Biodegradable Electronics*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023. **15**(29): p. 35261-35271.
26. Gallegos-Rosas, K., A. Azari, and C. Soldano, *Carboxymethyl Cellulose as a Sustainable Dielectric Material for Organic Field-Effect Transistors*. ACS Applied Electronic Materials, 2025. **7**(3): p. 1274-1282.
27. Hsiang, E.L., et al., *Prospects and challenges of mini-LED, OLED, and micro-LED displays*. Journal of the Society for Information Display, 2021. **29**(6): p. 446-465.
28. Miao, W.C., et al., *Microdisplays: Mini-LED, Micro-OLED, and Micro-LED*. Advanced Optical Materials, 2024. **12**(7), 2300112.
29. Di Stasio, F., et al., *Highly polarized emission from oriented films incorporating water-soluble conjugated polymers in a polyvinyl alcohol matrix*. Adv Mater, 2011. **23**(16): p. 1855-1864.
30. Xiong, R., et al., *Self-Assembly of Emissive Nanocellulose/Quantum Dot Nanostructures for Chiral Fluorescent Materials*. ACS Nano, 2019. **13**(8): p. 9074-9081.
31. Erdem, R., et al., *Electrospinning, preparation and photoluminescence properties of CoNb2O6:Dy³⁺ incorporated polyamide 6 composite fibers*. Applied Surface Science, 2017. **421**: p. 240-246.
32. Feng, K., et al., *A Green and Iridescent Composite of Cellulose Nanocrystals with Wide Solvent Resistance and Strong Mechanical Properties*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021. **9**(19): p. 6764-6775.
33. Diaz, J.A., et al., *Thermal Expansion of Self-Organized and Shear-Oriented Cellulose Nanocrystal Films*. Biomacromolecules, 2013. **14**(8): p. 2900-2908.
34. Hoeger, I., et al., *Ultrathin film coatings of aligned cellulose nanocrystals from a convective-shear assembly system and their surface mechanical properties*. Soft Matter, 2011. **7**(5): p. 1957-1967.
35. Csoka, L., et al., *Dielectrophoresis of cellulose nanocrystals and alignment in ultrathin films by electric field-assisted shear assembly*. Journal of Colloid and Interface Science, 2011. **363**(1): p. 206-212.
36. Mendoza-Galvan, A., et al., *Linear Birefringent Films of Cellulose Nanocrystals Produced by Dip-Coating*. Nanomaterials, 2019. **9**(1), 45.
37. Allard, S., et al., *Organic Semiconductors for Solution-Processable Field-Effect Transistors (OFETs)*. Angewandte Chemie International Edition, 2008. **47**(22): p. 4070-4098.

38. Yamashita, Y., *Organic semiconductors for organic field-effect transistors*. Science and Technology of Advanced Materials, 2009. **10**(2), 024313.
39. Yan, L., et al., *Investigating the single crystal OFET and photo-responsive characteristics based on an anthracene linked benzo[b]benzo[4,5]thieno[2,3-d]thiophene semiconductor*. Organic Electronics, 2019. **72**: p. 1-5.
40. Xie, Z., et al., *High-mobility emissive organic semiconductors: an emerging class of multifunctional materials*. Nature Reviews Materials, 2024. **9**(12): p. 837-839.
41. Chen, J., et al., *Recent Research Progress of Organic Small-Molecule Semiconductors with High Electron Mobilities*. Advanced Materials, 2023. **35**(11), 2210772.
42. Liu, J., et al., *High mobility emissive organic semiconductor*. Nature Communications, 2015. **6**(1), 10032.
43. Taki, M., et al., *A Fused Thiophene-S,S-Dioxide-Based Super-Photostable Fluorescent Marker for Lipid Droplets*. ACS Materials Letters, 2020. **3**(1): p. 42–49.
44. Bartolini, M., et al., *Orange/Red Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene 1,1,5,5-Tetraoxide-Based Emitters for Luminescent Solar Concentrators: Effect of Structures on Fluorescence Properties and Device Performances*. ACS Applied Energy Materials, 2023. **6**(9): p. 4862-4880.
45. Saito, M., et al., *One-step synthesis of [1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene from o-chlorobenzaldehyde*. Tetrahedron Letters, 2011. **52**(2): p. 285-288.
46. Kitamura, T., et al., *Synthesis of [1]Benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene Derivatives via Successive Iodocyclization/Photocyclization of Alkynes*. The Journal of Organic Chemistry, 2019. **84**(7): p. 4191-4199.
47. Ebata, H., et al., *Highly Soluble [1]Benzothieno[3,2-b]benzothiophene (BTBT) Derivatives for High-Performance, Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors*. Journal of the American Chemical Society, 2007. **129**(51): p. 15732-15733.
48. Uemura, T., et al., *Very High Mobility in Solution-Processed Organic Thin-Film Transistors of Highly Ordered [1]Benzothieno[3,2-b]benzothiophene Derivatives*. Applied Physics Express, 2009. **2**(11), 111501.
49. Amin, A.Y., et al., *Low-Voltage Organic Field Effect Transistors with a 2-Tridecyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene Semiconductor Layer*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(40): p. 16548-16550.
50. Xie, P., et al., *Solution-processed ultra-flexible C8-BTBT organic thin-film transistors with the corrected mobility over 18 cm²/Vs*. Science Bulletin, 2020. **65**: p. 791-795.
51. Iino, H., T. Usui, and J.-i. Hanna, *Liquid crystals for organic thin-film transistors*. Nature Communications, 2015. **6**(1), 6828.
52. He, Y., et al., *High Performance OTFTs Fabricated Using a Calamitic Liquid Crystalline Material of 2-(4-Dodecyl phenyl)[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene*. Advanced Electronic Materials, 2016. **2**(9), 1600179.
53. Barbarella, G., et al., *Rigid-Core Oligothiophene-S,S-dioxides with High Photoluminescence Efficiencies Both in Solution and in the Solid State*. Chemistry of Materials, 2001. **13**(11): p. 4112-4122.
54. Di Maria, F., et al., *Polymorphism in Crystalline Microfibers of Achiral Octithiophene: The Effect on Charge Transport, Supramolecular Chirality and Optical Properties*. Advanced Functional Materials, 2014. **24**(31): p. 4943-4951.
55. Li, P., et al., *Effects of Sulfur Oxidation on the Electronic and Charge Transport Properties of Fused Oligothiophene Derivatives*. The Journal of Physical Chemistry C, 2016. **120**(27): p. 14484-14494.
56. Mattioli, G., et al., *Ab Initio Simulations of Interfaces between SAM-Modified Gold Electrodes and n-Type or p-Type Organic Semiconductors Based on the Benzothieno-*

- Benzothiophene (BTBT) Architecture*. The Journal of Physical Chemistry C, 2020. **124**(6): p. 3601-3609.
57. Mattiello, S., et al., *Chemically Sustainable Large Stokes Shift Derivatives for High-Performance Large-Area Transparent Luminescent Solar Concentrators*. Joule, 2020. **4**(9): p. 1988-2003.
 58. Castro, N.S.S., et al., *Fluorescence anisotropy of fluorescein derivative varies according to pH: Lessons for binding studies*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2019. **372**: p. 59-62.
 59. Aegerter, M.A., Mennig, M., *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*. 1 ed. 2004, USA: Springer 493.
 60. Kaliyaraj Selva Kumar, A., et al., *A mini-review: How reliable is the drop casting technique?* Electrochemistry Communications, 2020. **121**, 106867.
 61. Mendhe, A.C., *Spin Coating: Easy Technique for Thin Films*, in *Simple Chemical Methods for Thin Film Deposition*, B.R. Sankapal, Ennaoui, A., Gupta, R.B., Lokhande, C.D. , Editor. 2023, Springer: Singapore. p. 387-424.
 62. Kontturi, E., et al., *Cellulose nanocrystal submonolayers by spin coating*. Langmuir, 2007. **23**(19): p. 9674-9680.
 63. Tang, X. and X. Yan, *Dip-coating for fibrous materials: mechanism, methods and applications*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2017. **81**: p. 378–404.
 64. Bindini, E., et al., *Critical Role of the Atmosphere in Dip-Coating Process*. The Journal of Physical Chemistry C, 2017. **121**(27): p. 14572-14580.
 65. Oliveira, O.N., Jr., L. Caseli, and K. Ariga, *The Past and the Future of Langmuir and Langmuir–Blodgett Films*. Chemical Reviews, 2022. **122**(6): p. 6459-6513.
 66. Peng, Y., et al., *Melting of Colloidal Crystal Films*. Department of Physics Papers, 2010. **104**, 205703.
 67. Gu, W., et al., *Recent Progress in the Applications of Langmuir–Blodgett Film Technology*. Nanomaterials, 2024. **14**(12), 1039.
 68. Tracz, A., T. Pakula, and J.K. Jeszka, *Zone casting - a universal method of preparing oriented anisotropic layers of organic materials*. Materials Science-Poland, 2004. **22**(4): p. 415-421.
 69. Tracz, A., S. Masirek, and M. Klos, *Fabrication of thin oriented organic layers and micropatterns by zone casting*. Israel Journal of Chemistry, 2007. **47**(3-4): p. 401-408.
 70. Pisula, W., et al., *A zone-casting technique for device fabrication of field-effect transistors based on discotic hexa-peri-hexabenzoeoronene*. Advanced Materials, 2005. **17**(6): p. 684-689.
 71. Tracz, A., et al., *Optical and electrical properties of anisotropic polyolefin complex composites*. Synthetic Metals, 1990. **37**(1-3): p. 175-180.
 72. Ulanski, J., et al., *Temperature-dependence of anisotropy of conductivity in oriented reticulate-doped systems*. Synthetic Metals, 1990. **35**(1-2): p. 221-228.
 73. Tracz, A., et al., *Macroscopically aligned films of discotic phthalocyanine by zone casting*. Nanotechnology, 2007. **18**(48), 485303.
 74. Puniredd, S.R., W. Pisula, and K. Müllen, *Influence of film morphology on optical and electronic properties of organic materials*. 2013. p. 83-101.
 75. Breiby, D.W., et al., *Structure of Zone-Cast HBC–C12H25 Films*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(32): p. 11288-11293.
 76. Kotarba, S., et al., *Anisotropy in structural and physical properties in tetrathiafulvalene derivatives-based zone-cast layers as seen by Raman spectroscopy, UV-visible spectroscopy, and field effect measurements*. Journal of Applied Physics, 2010. **108**(1), 014504.

77. Fassel, P., et al., *Effect of Crystal Grain Orientation on the Rate of Ionic Transport in Perovskite Polycrystalline Thin Films*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019. **11**(2): p. 2490-2499.
78. Makowski, T., et al., *Alignment of PHTP-DNAA inclusion crystals by zone casting*. *Optical Materials*, 2011. **33**(9): p. 1464-1468.
79. Cherpak, V., et al., *Robust Chiral Organization of Cellulose Nanocrystals in Capillary Confinement*. *Nano Letters*, 2018. **18**(11): p. 6770-6777.
80. Parker, R.M., et al., *The Self-Assembly of Cellulose Nanocrystals: Hierarchical Design of Visual Appearance*. *Advanced Materials*, 2018. **30**(19), 1704477.
81. Tran, A., C.E. Boott, and M.J. MacLachlan, *Understanding the Self-Assembly of Cellulose Nanocrystals-Toward Chiral Photonic Materials*. *Advanced Materials*, 2020. **32**(41), 1905876.
82. *Safety Data Sheet - Cellulose Nanocrystals*. Blue Goose Biorefineries Inc. 2021; Available from: <https://bitrix24public.com/bluegoosebio.bitrix24.com/docs/pub/3c3a9c987aef8d9ac6d0ffefea35d513/default/?&>.
83. Blodi, C.F., *Looking Back: Fluorescein Angiography and Optical Coherence Tomography and the First Century of the American Journal of Ophthalmology*. *American Journal of Ophthalmology*, 2019. **202**: p. 133-150.
84. Mulder, J.A., M.M. van Tilborg, and B. Huntjens, *The effect of sodium fluorescein on anterior eye surface measurements*. *Contact Lens & Anterior Eye*, 2020. **43**(4): p. 402-407.
85. Singh, S. and S. Basu, *A novel diagnostic technique of measuring labial minor salivary gland secretions using sodium fluorescein dye: Implications for patients with dry eyes*. *Seminars in Ophthalmology*, 2021. **37**(1): p. 111-116.
86. Kashani, A.H., et al., *Optical coherence tomography angiography: A comprehensive review of current methods and clinical applications*. *Progress in Retinal and Eye Research*, 2017. **60**: p. 66-100.
87. Sjoback, R., J. Nygren, and M. Kubista, *Absorption and Fluorescence Properties of Fluorescein* *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 1995. **51**(6): p. 7-11.
88. Mao, X., et al., *A fluorescein modified fluorescence sensor for simultaneous discrimination and detection of Fe³⁺ and nitrofurazone*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2026. **356**, 127737.
89. Zhang, G., et al., *Organic Field-Effect Transistors*, in *Introduction to Organic Electronic Devices*, G. Zhang, et al., Editors. 2022, Springer Nature Singapore: Singapore. p. 107-129.
90. Luo, L. and Z. Liu, *Recent progress in organic field-effect transistor-based chem/bio-sensors*. *VIEW*, 2022. **3**(1), 20200115.
91. Lampert, Z.A., et al., *Tutorial: Organic field-effect transistors: Materials, structure and operation*. *Journal of Applied Physics*, 2018. **124**(7), 071101.
92. Raghuwanshi, V., et al., *Solution-Processed Flexible Organic Field-Effect Transistors with Biodegradable Gelatin as the Dielectric Layer: An Approach Toward Biodegradable Systems*. *ACS Applied Electronic Materials*, 2020. **2**(10): p. 3373-3379.
93. Iino, H. and J.-i. Hanna, *Liquid crystalline organic semiconductors for organic transistor applications*. *Polymer Journal*, 2017. **49**(1): p. 23-30.
94. Gomes, H., *Organic Field-Effect Transistors*, in *Organic and Printed Electronics: Fundamentals and Applications*, G. Nisato, D. Lupo, and S. Ganz, Editors. 2016, Pan Stanford Publishing. p. 147-197.

95. Jakher, S. and R. Yadav, *Organic thin film transistor review based on their structures, materials, performance parameters, operating principle, and applications*. Microelectronic Engineering, 2024. **290**, 112193.
96. Delepierre, G., et al., *Benchmarking Cellulose Nanocrystals Part II: New Industrially Produced Materials*. Langmuir, 2021. **37**(28): p. 8393-8409.
97. Shkyliuk, I., T. Makowski, and E. Piorkowska, *Fluorescent composite films of oriented cellulose nanocrystals with fluorescein*. Cellulose, 2025. **32**(5): p. 3145-3155.
98. Shkyliuk, I., T. Makowski, and E. Piorkowska, *Uniaxial orientation of cellulose nanocrystals by zone-casting technique*. Cellulose, 2023. **30**(16): p. 10117-10124.
99. Kim, S.H., C.M. Lee, and K. Kafle, *Characterization of crystalline cellulose in biomass: Basic principles, applications, and limitations of XRD, NMR, IR, Raman, and SFG*. Korean Journal of Chemical Engineering, 2013. **30**(12): p. 2127-2141.
100. De, S., S. Das, and A. Girigoswami, *Environmental effects on the aggregation of some xanthene dyes used in lasers*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2005. **61**(8): p. 1821-1833.
101. Magde, D., G.E. Rojas, and P.G. Seybold, *Solvent dependence of the fluorescence lifetimes of xanthene dyes*. Photochemistry and Photobiology, 1999. **70**(5): p. 737-744.
102. Shrestha, S., et al., *Hygroscopic Swelling Determination of Cellulose Nanocrystal (CNC) Films by Polarized Light Microscopy Digital Image Correlation*. Biomacromolecules, 2017. **18**(5): p. 1482-1490.
103. Takagi, K., T. Sagawa, and M. Hashizume, *The pH responsiveness of fluorescein loaded in polysaccharide composite films*. Soft Matter, 2023. **19**(46): p. 8945-8953.
104. Lakowicz, J.R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy in Principles of Fluorescence Spectroscopy*, J.R. Lakowicz, Editor. 2006, SpringerSpringer New York, NY. p. 364-365.
105. Le Guern, F., et al., *Fluorescein Derivatives as Fluorescent Probes for pH Monitoring along Recent Biological Applications*. International Journal of Molecular Sciences, 2020. **21**(23): p. 9217.
106. Payne, M.M., et al., *Organic Field-Effect Transistors from Solution-Deposited Functionalized Acenes with Mobilities as High as 1 cm²/V-s*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(14): p. 4986-4987.
107. Muhieddine, K., et al., *Is thermal annealing a viable alternative for crystallization in triethylsilylethynyl anthradithiophene organic transistors?* Journal of Organic Semiconductors, 2014. **2**(1): p. 7-14.
108. Jang, M., et al., *Critical factors to achieve low voltage- and capacitance-based organic field-effect transistors*. Adv Mater, 2014. **26**(2): p. 288-292.
109. Nguyen, K.V., et al., *Simultaneous control of molecular orientation and patterning of small-molecule organic semiconductors for organic transistors*. Organic Electronics, 2017. **41**: p. 107-113.
110. Chen, J., et al., *Solvent-type-dependent polymorphism and charge transport in a long fused-ring organic semiconductor*. Nanoscale, 2014. **6**(1): p. 449-456.
111. Stingelin, N., L. Yu, and G. Portale, *Solution-processing of semiconducting organic small molecules: What we have learnt from 5,11-bis(triethyl silylethynyl) anthradithiophene*. Journal of Materials Chemistry C, 2021. **9**: p. 10547-10556.
112. Lee, W.H., et al., *Change of molecular ordering in soluble acenes via solvent annealing and its effect on field-effect mobility*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(9), 092105.
113. Su, Y., et al., *A morphological transition from sheet crystals to r crystals of triethylsilylethynyl anthradithiophene based on thermal annealing*. RSC Advances, 2013. **3**(16): p. 5529-5538.

114. Rozbořil, J., et al., *Annealing Behavior with Thickness Hindered Nucleation in Small-Molecule Organic Semiconductor Thin Films*. *Crystal Growth & Design*, 2019. **19**(7): p. 3777-3784.
115. Perkins, D., *Mineralogy*. 3 ed. 2011: Prentice Hall. 494.
116. Roche, G., et al., *Structural Odd–Even Effect Impacting the Dimensionality of Transport in BTBT-CnOH Organic Field Effect Transistors*. *Advanced Electronic Materials*, 2021. **8**, 2100265.
117. Huang, Y., et al., *Unraveling the crucial role of trace oxygen in organic semiconductors*. *Nat Commun*, 2024. **15**(1), 626.
118. Sirringhaus, H., *Reliability of Organic Field-Effect Transistors*. *Advanced Materials*, 2009. **21**: p. 3859-3873.

7. Dorobek naukowy

Publikacje stanowiące podstawę do napisania rozprawy doktorskiej:

Shkyliuk, I., Makowski, T. and Piorkowska, E. Fluorescent composite films of oriented cellulose nanocrystals with fluorescein. *Cellulose* 32, 3145–3155 (2025). IF:4.8

Shkyliuk, I., Makowski, T. and Piorkowska, E. Uniaxial orientation of cellulose nanocrystals by zone-casting technique. *Cellulose* 30, 10117–10124 (2023). IF:5.7

Inne publikacje, nie stanowiące podstawy rozprawy doktorskiej:

Svyntkivska, M., Makowski, T., **Shkyliuk, I.** and Piorkowska, E. Electrically conductive crystalline polylactide nonwovens obtained by electrospinning and modification with multiwall carbon nanotubes. *International Journal of Biological Macromolecules* 242 (2), 124730 (2023). IF: 7.7

Bujnicki, B., Sowinski, P., Makowski, T., Krasowska, D., Pokora-Sobczak, P., **Shkyliuk, I.**, Drabowicz, J. and Piorkowska, E. Microbiologically Pure Cotton Fabrics Treated with Tetrabutylammonium OXONE as Mild Disinfection Agent. *Materials* 15 (21), 7749 – 7758 (2022). IF: 3.748

Wyniki zostały przedstawione na konferencjach:

✓ międzynarodowe

NanoTech Poland 2022, Poznań – poster „Thin films of nanocrystal cellulose obtained by zone casting” Wygrany konkurs abstraktów

✓ krajowe

Kryształ Molekularne 2022, Kroczyce – wystąpienie ustne „Cienkie silnie zorientowane warstwy TES-ADT otrzymane metodą strefowego odparowania rozpuszczalnika

Konferencja „Inżynieria cienkich warstw w fotowoltaice, strukturach fonicznych i optoelektronice”, Warszawa - poster „Thin oriented films of TES-ADT obtained by zone casting method”.

Popularyzatorskie wykłady naukowe:

XX Festiwal Nauki, Techniki i Sztuki w Łodzi - wykład „Iluzja. Czy oczy mogą kłamać?”

XII Noc biologów 2023– wykład „Krystalizacja wody lub fizyka śniegu”

XXII Festiwal Nauki Techniki i Sztuki w Łodzi 2023 – Dni otwarte w CBMiM PAN- Z chemią zabawa to super sprawa.

**8. Publikacje stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej wraz z oświadczeniami
współautorów**

Publikacja I

Shkyliuk, I.; Makowski, T. and Piorkowska, E. Uniaxial orientation of cellulose nanocrystals by zone-casting technique. *Cellulose* **30**, 10117 – 10124 (2023).

Publikacja II

Shkyliuk, I., Makowski, T. and Piorkowska, E. Fluorescent composite films of oriented cellulose nanocrystals with fluorescein. *Cellulose* **32**, 3145 – 3155 (2025).



Uniaxial orientation of cellulose nanocrystals by zone-casting technique

I. Shkyliuk · T. Makowski · E. Piorkowska

Received: 26 April 2023 / Accepted: 6 September 2023 / Published online: 28 September 2023
© The Author(s) 2023

Abstract Cellulose nanocrystals (CNCs) are biomass-based nanoparticles with attractive properties. Using a zone-casting technique, transparent films 2 cm wide and 4 cm long, and 2 μm thick, with uniaxially oriented CNCs were prepared from aqueous suspension of CNCs. The nanocrystals were aligned within the entire film perpendicular to the zone-casting direction. The orientation of the CNCs was confirmed by polarized light microscopy, X-ray diffraction and atomic force microscopy. The intensity of the light transmitted through the films depended on its polarization direction and was the strongest for the light polarized perpendicularly to the crystal orientation direction. The orientation of CNCs in the films resulting in optical anisotropy makes them promising materials for applications in optoelectronics.

Keywords Zone casting · Cellulose nanocrystals · Orientation · Anisotropy

Introduction

Nowadays, intensive research focuses on the development of biobased polymers (Kimura 2009; Nakajima et al. 2017; Piorkowska 2019) as it plays an important role in struggling with carbon dioxide emissions causing global warming, and in diminishing dependence on fossil resources. Cellulose, a biodegradable polysaccharide present in plant cell walls, is the most abundant natural polymer on Earth (Pauly and Keestra 2008). Recently, cellulose rod-shaped nanocrystals isolated from native cellulose draw increasing attention. Due to cellulose abundance, its low weight, high strength and stiffness, and renewability, numerous studies have been reported on the isolation of cellulose nanocrystals (CNCs) from different sources, their morphology, and properties, as well as their use in high-performance applications (Mendoza-Galvan et al. 2019; Querejeta-Fernandez et al. 2015; Sanchez-Botero et al. 2018). The applications of CNCs include green electronics and optoelectronics. For example, a nanocellulose/epoxy composite with improved thermal stability, flexibility, and high optical transparency of ca. 90% was described as suitable for application as a substrate for polymer-based flexible solar cells (Wang et al. 2020). CNCs can form nematic or chiral nematic structures in water (Cherpak et al. 2018;

Supplementary Information The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05503-2>.

I. Shkyliuk · T. Makowski (✉) · E. Piorkowska
Centre of Molecular and Macromolecular Studies Polish
Academy of Sciences, Sienkiewicza 112, 90-363 Lodz,
Poland
e-mail: tomasz.makowski@cbmm.lodz.pl

I. Shkyliuk
Bio-Med-Chem Doctoral School of University of Lodz
and Lodz Institutes of Polish Academy of Sciences,
Banacha 12/16, 90-237 Lodz, Poland

Habibi et al. 2010; Parker et al. 2018). This allowed obtaining CNC films with the order preserved on a mesoscopic scale using processing methods, such as drop-casting, spin-coating, and dip-coating (Diaz et al. 2013; Kontturi et al. 2007; Mendoza-Galvan et al. 2019; Rofouie et al. 2018; Sanchez-Botero et al. 2018; Tran et al. 2020). Interestingly, Droguet et al. (Droguet et al. 2022), optimized the self-assembly of CNC suspensions into photonic films using a continuous roll-to-roll technique and obtained meter-scale structurally colored CNC films. Alignment of CNCs leading to nematic order was induced by shearing of CNC suspension (Chowdhury et al. 2017; Edgar and Gray 2003; Khelifa et al. 2013; Parker et al. 2018). The nanometer and micrometer thick films were prepared with CNCs aligned in the shearing direction, also with the assistance of an electric field (Csoka et al. 2011; Diaz et al. 2013; Hoeger et al. 2011). In turn, shearing during spin coating resulted in the radial orientation of CNCs from the centre of the sample (Edgar and Gray 2003).

However, the preparation of CNCs films with the order on a macroscopic scale is still a problem.

We hypothesized that it would be possible to orient CNCs using a zone-casting technique. The zone casting technique was developed to obtain from solutions highly oriented networks of the molecular metal, tetrathiotetracene-tetracyanoquinodimethane (TTT-TCNQ), embedded in a polymer matrix (Tracz et al. 2007). During the casting process, the solution was continuously supplied through a flat nozzle onto a moving substrate. Appropriate rates of solvent evaporation and solution supply resulted in a stationary gradient concentration within the meniscus, as shown in Fig. 1, which enforced directional crystallization. To achieve stationary conditions, a solution supply

rate, substrate velocity, initial solution concentration, solvent evaporation rate, and crystallization rate had to be chosen properly. The last two parameters could be influenced by a choice of solvent and a control of casting temperature. Depending on the casting conditions, different crystal orientation in the obtained layers was achieved (Tracz et al. 2007). This method was used in the past to obtain films of materials with structures oriented over large areas (Makowski et al. 2014; Tracz et al. 2007). Many materials were efficiently processed for an organic field-effect transistor (Duffy et al. 2008; Pisula et al. 2005), organic photovoltaic devices (Liu et al. 2013), and even thin films of diblock copolymer with a large-scale alignment of lamellae (Tang et al. 2005). In each case, the oriented structure was formed from a solution of the respective compound. So far, the zone casting technique was not used to obtain films with oriented crystals from their suspension.

In the study, the zone-casting method was used to achieve a large-scale orientation of CNCs. By optimization of the casting conditions of CNC aqueous suspension, the transparent film with the uniaxial orientation of crystals perpendicular to the casting direction was obtained. During the classical zone-casting, the crystal orientation is achieved through a crystallization process, whereas during the process with CNC suspension the ordering occurred at large length scales through alignment of the nanocrystals. The orientation of the nanocrystals was confirmed by polarized light microscopy, X-ray diffraction, and atomic force microscopy. The film exhibited optical anisotropy, with the strongest transmission of light polarized in the direction perpendicular to the crystal orientation direction.

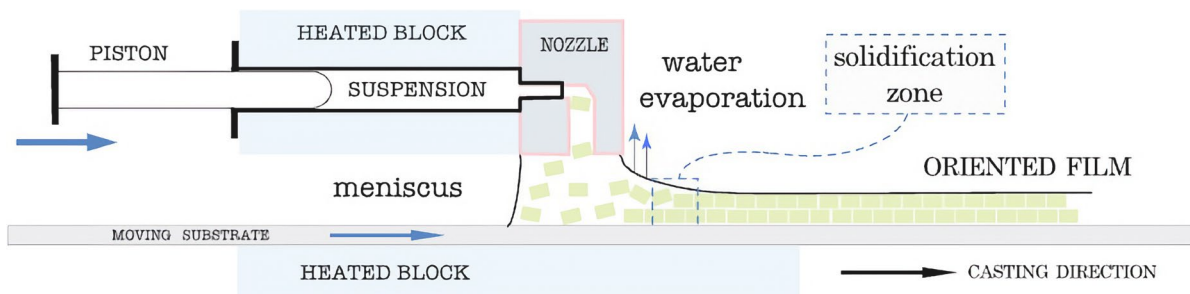


Fig. 1 Scheme of zone-casting

Experimental

Materials

8 wt.% aqueous suspension of CNCs (BGB Ultra), produced with a transition metal-catalyzed oxidative process from a viscose grade dissolving pulp (wood source aspen and maple) was purchased from Blue Goose Biorefineries Inc. (Canada). According to the supplier (Blue Goose Biorefineries Inc. 2020), CNCs were of type I, with a crystallinity degree of 80%, determined by the Segal method, and able to form a chiral nematic network in water. The crystals were 100–150 nm long with transverse sizes of 9–14 nm, as determined by transmission electron microscopy. The carboxyl content was 0.15 mmol/g, and sulfate half ester moieties were absent.

Cover glasses, 35 mm×50 mm, from Fisher Scientific (United Kingdom) were used as substrates for the films. The glasses were cleaned in distilled water for 10 min using an ultrasonic bath, then rinsed with ethanol and dried under nitrogen flow.

Film casting

The CNCs-based films were prepared using the zone casting method as shown schematically in Fig. 1. The CNC aqueous suspension was diluted with water to obtain a concentration of 2.5 mg/ml, and sonicated in an ultrasonic homogenizer Hielscher UP 200S (Germany) at 200 W, 15% amplitude, frequency 24 Hz at room temperature for 30 min.

To measure the ζ -potential of CNCs, the suspension was diluted with deionized water and admixed with an aqueous NaCl solution to obtain 0.05% CNC and 5 mM NaCl concentration. pH was varied by the addition of NaOH. The ζ -potential values are shown in Table S1 in Supplementary Information (SI). The values obtained for the CNC suspension ranged from –26 to –35 mV, and were similar to those provided by the producer (Blue Goose Biorefineries Inc. 2020).

The casting conditions were optimized to achieve a continuous and stable process allowing to obtain 2 μ m thick films, 4 cm long and 2 cm wide, with oriented CNCs. The temperature of the aqueous CNC suspension and CNC concentration were varied from 25 to 60 °C and from 1 to 4 mg/ml, respectively. In addition, substrate movement rates ranging from 5 to 9 μ m/s were tested. Too low or too high suspension

temperature resulted in the lack of CNC orientation due to the unstable meniscus. Insufficient CNC concentration resulted in too thin and discontinuous layers. Excessive concentration caused self-assembly of CNCs starting during deposition, whereas too slow substrate movement resulted in too small meniscus, both worsening the uniaxial orientation.

Finally, at the optimized conditions, the films with uniaxial orientation of CNCs were obtained. The suspension with a CNC concentration of 2.5 mg/ml, kept at 50 °C, was pushed by the piston of a 1 ml injector to flow through a slit-like nozzle at a constant rate of 1.3×10^{-4} ml/s. The suspension was deposited on the glass substrate, also kept at 50 °C, and moving at a rate of 9 μ m/s. The evaporation of water resulted in the formation of the solid CNC film.

Characterization

The zone-cast films were examined with polarized light microscopy (PLM) under a Nikon Eclipse E400 Pol microscope equipped with a SANYO VCC-3770P camera.

The crystalline structure of the films was studied with wide-angle X-ray diffraction (WAXD), using an X-ray diffractometer coupled to a sealed-tube source of filtered CuK α radiation ($\lambda=0.154$ nm), operating at 40 kV and 8 mA, PANalytical XRD Aeris from Malvern Panalytical (United Kingdom). 2 θ scans were collected in a reflection mode with a step of 0.02°.

Moreover, the orientation of CNCs in the films was investigated with 2D-WAXS in a transmission mode. Malvern Panalytical (the Netherlands) diffractometer was used, with nickel-filtered CuK α operating at 50 kV and 30 mA. The 2D-WAXS patterns were collected with a Pilatus 100 K detector from Dectris (Switzerland).

The morphology was investigated using atomic force microscopy (AFM) in a tapping mode at room temperature. Images were recorded under an ambient atmosphere using a Nanoscope IIIa MultiMode from Digital Instruments (USA), with a scanner sampling resolution of 512×512 data points. Probes with rectangular silicon cantilevers, RTESP from Veeco (USA) were used, with a nominal radius of curvature of 7–10 nm, a spring constant of 20–80 N/m, and a resonance frequency between 264 and 369 kHz. Image analysis was performed using SPIP Image

Metrology software (Denmark). The thickness of the films was determined with AFM in a height mode. Three films were measured in at least three places to determine an average value.

Results and discussion

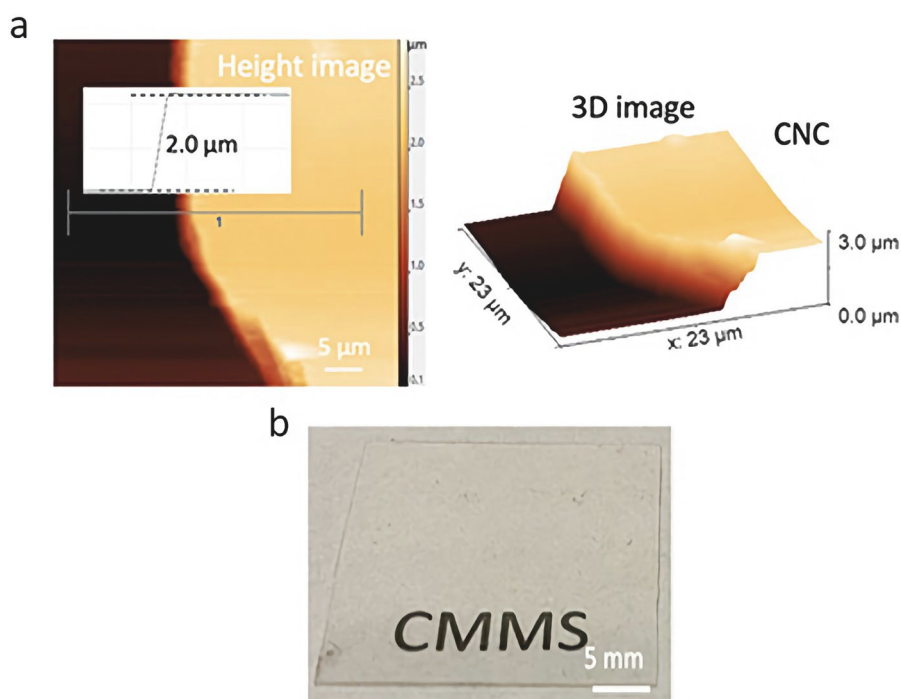
2 cm × 4 cm films with CNC uniaxial orientation were obtained. The thickness of CNC films, measured with AFM, was 2 μm, as illustrated in Fig. 2a. The film thickness was uniform and varied no more than ±0.1 μm.

The cast films were transparent, as shown in Fig. 2b. The micrographs shown in Fig. 3 evidence orientation of CNCs. The film was birefringent and exhibited strong optical anisotropy. The incident beam, polarized in the direction parallel or perpendicular to the casting direction (CD), was extinguished by the analyzer. The maximum intensity of transmitted light was observed at 45° angle between CD and the analyzer and polarizer axes, as is also shown in Fig. 3.

WAXD curve of CNC film, in Fig. S1 in SI shows two overlapping peaks at 2θ of 14.75° and 16.5°, and a peak at 22.5° as it was observed for the same CNCs

by others (Delepierre et al. 2021). These peaks are typical of the I form of cellulose crystals. 2D-WAXD pattern of CNC film is shown in Fig. 4a. The equatorial reinforcement of the 22.5° reflection evidences the orientation of CNCs in the film with the planes containing chain axes [(110)_{Iα} and (200)_{Iβ} (Kim et al. 2013)] perpendicular to the CD. The Hermans orientation factor calculated for this reflection was 0.7. The AFM image presented in Fig. 4b confirms the CNC orientation perpendicular to CD. Exemplary AFM height profiles are shown in Fig. S2 in SI. The mean transversal size of CNCs was 15.6 nm. In turn, Fig. S3 in SI shows exemplary vector field image, obtained using the OrientationJ plugin for ImageJ software, confirming the orientation of CNCs in the films perpendicular to CD. The coherency (C) was calculated with this software, based on the eigenvalues of the so-called structure tensor, which elements are convolutions of a tapering function and products of partial derivatives of the brightness function (Puspoki et al. 2016). The measurements were conducted for three films and the results were averaged. The details of the calculation of C are given in SI. The obtained value of C was 0.82. C is 1 when the local structure is oriented in one direction and C is 0 if the

Fig. 2 a AFM height profile of edge of CNC film recorded to measure film thicknesses, b photograph of CNC film



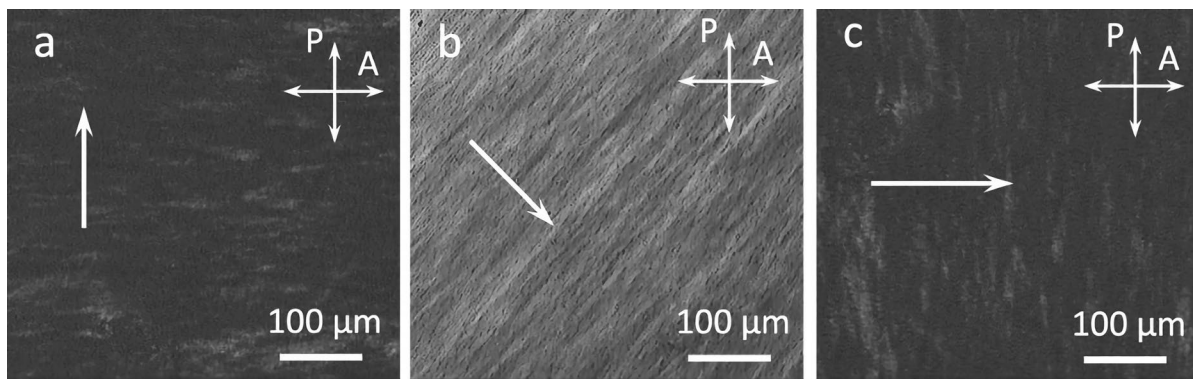


Fig. 3 PLM micrographs of CNC film differently oriented in respect to CD indicated by arrows

Fig. 4 2D-WAXD pattern (a) and AFM height image (b) of CNC film. Arrows indicate CD

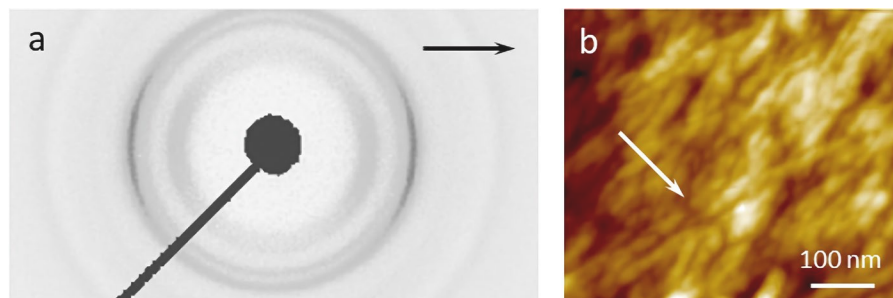


image is isotropic, thus the value of 0.82 confirms the good orientation of the nanocrystals.

In general, the ability of CNCs to form stable suspensions and their ability to self-organize are governed by the orientation dependent attractive interactions due to van der Waals forces and the repulsive interactions either steric or electrostatic. The alignment of CNCs, favored by a higher concentration, results from a compromise between the rotational and translational entropies of individual nanocrystals and electrostatic effects (Parker et al. 2018).

The orientation of CNCs occurred during the zone-casting process due to the concentration gradient, resulting in the highest concentration in the vicinity of the zone of film formation.

In addition, it was undoubtedly influenced by the shape anisotropy of CNCs. Most research on evaporative film formation has focused on CNCs stabilized by strong acid sulfate half ester surface groups, which have a strong tendency to form chiral nematic films. Here, the CNCs used were stabilized by weak carboxyl groups, which minimized the tendency to form chiral nematic structures, and facilitated the observed

uniaxial orientation. Moreover, the low CNC concentration, low flow rate, and low substrate movement rate permitted to avoid any shear-induced orientation along the motion direction, again facilitating the observed orientation.

One can expect that the transmission of light may depend on its polarization direction in respect to the orientation of CNCs in the film. Indeed, Fig. 5 shows a dependence of the intensity of light transmitted through the CNC film on an angle between the orientation direction of the crystals and the incident beam polarization direction. The transmission was the strongest for the light polarized in the direction perpendicular to the orientation direction of the crystals, that is in the CD.

Conclusion

8 cm² CNC films, 2 μm thick, with uniaxially oriented nanocrystals were obtained from CNC aqueous suspension with the zone-casting technique, in an environmentally friendly process. Optimization of the

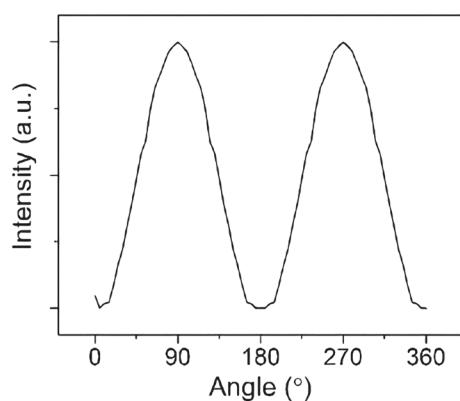


Fig. 5 Dependence of transmitted light intensity on its polarization direction in respect to orientation direction of CNC in film

zone-casting conditions permitted us to achieve the uniaxial orientation of the nanocrystals and the continuity and reproducibility of the production process of the novel films with the preserved crystal orientation on a macroscopic scale. It must be emphasized that there is a difference between the classical zone-casting process, where the crystal orientation was achieved through a crystallization and the process with CNC suspension, where the ordering occurs at larger length scales through alignment of the nanocrystals. It is worth mentioning that the zone-casting process was continuous and stable, and much longer films can be easily obtained on substrates of appropriate length. Moreover, the zone-casting was a one-step process on the glass substrate, which did not require any special preparation, and the obtained films did not require post-casting drying to remove water.

The uniaxial orientation of nanocrystals in the films perpendicular to the zone-casting direction was evidenced by PLM, AFM, and 2D-WAXD. The films were transparent and exhibited optical anisotropy. The transmission of light depended on its polarization direction in respect to the crystal orientation direction and was the strongest for the light polarized perpendicularly to the crystal orientation direction. The properties of the novel CNC films obtained in an environmentally friendly process make them interesting materials for optoelectronics.

Acknowledgments This work was supported by BioMed-Chem Doctoral School of the University of Lodz and Lodz Institutes of the PAS, and statutory funds of CMMS PAS.

Author contributions Conceptualization, I.S., T.M., E.P.; investigation, I.S.; data analysis, I.S., T. M., E.P.; writing, T.M., E.P. All authors read and approved the final manuscript.

Funding This study was funded by statutory funds of Centre of Molecular and Macromolecular Studies Polish Academy of Sciences and Doctoral School Bio-Med-Chem Doctoral School of University of Lodz and Lodz Institutes of Polish Academy of Science.

Data availability The data that support the findings of this study are available from the corresponding author, T.M., upon reasonable request.

Declarations

Conflict of interest The authors declare no conflict of interest.

Ethics approval and consent to participate All authors have understood and complied with the code of ethics, approved, and agreed to participate.

Consent for publication All authors agreed to publish the paper.

Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

References

- Cherpak V, Korolovych VF, Geryak R, Turiv T, Nepal D, Kelly J, Bunning TJ, Lavrentovich OD, Heller WT, Tsukruk VV (2018) Robust chiral organization of cellulose nanocrystals in capillary confinement. *Nano Lett* 18:6770–6777. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b02522>
- Chowdhury RA, Peng SX, Youngblood J (2017) Improved order parameter (alignment) determination in cellulose nanocrystal (CNCs) films by a simple optical birefringence method. *Cellulose* 24:1957–1970. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1250-9>

- Csoka L, Hoeger IC, Peralta P, Peszlen I, Rojas OJ (2011) Dielectrophoresis of cellulose nanocrystals and alignment in ultrathin films by electric field-assisted shear assembly. *J Coll Interface Sci* 363:206–212. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.07.045>
- Delepierre G, Vanderfleet OM, Niinivaara E, Zakani B, Cranston ED (2021) Benchmarking cellulose nanocrystals part ii: new industrially produced materials. *Langmuir* 37:8393–8409. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00550>
- Diaz JA, Wu XW, Martini A, Youngblood JP, Moon RJ (2013) Thermal expansion of self-organized and shear-oriented cellulose nanocrystal films. *Biomacromol* 14:2900–2908. <https://doi.org/10.1021/bm400794e>
- Droguet BE, Liang HL, Frka-Petesic B, Parker RM, De Volder MFL, Baumberg JJ, Vignolini S (2022) Large-scale fabrication of structurally coloured cellulose nanocrystal films and effect pigments. *Nat Mater* 21:352–358. <https://doi.org/10.1038/s41563-021-01135-8>
- Duffy CM, Andreassen JW, Breiby DW, Nielsen MM, Ando M, Minakata T, Siringhaus H (2008) High-mobility aligned pentacene films grown by zone-casting. *Chem Mater* 20:7252–7259. <https://doi.org/10.1021/cm801689f>
- Edgar CD, Gray DG (2003) Smooth model cellulose I surfaces from nanocrystal suspensions. *Cellulose* 10:299–306. <https://doi.org/10.1023/a:1027333928715>
- Habibi Y, Lucia LA, Rojas OJ (2010) Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chem Rev* 110:3479–3500. <https://doi.org/10.1021/cr900339w>
- Hoeger I, Rojas OJ, Efimenko K, Velev OD, Kelley SS (2011) Ultrathin film coatings of aligned cellulose nanocrystals from a convective-shear assembly system and their surface mechanical properties. *Soft Matter* 7:1957–1967. <https://doi.org/10.1039/c0sm01113d>
- Blue Goose Biorefineries Inc. (2020). <https://bluegoosebiorefineries.com/product/>.
- Khelifa F, Habibi Y, Leclere P, Dubois P (2013) Convection-assisted assembly of cellulose nanowhiskers embedded in an acrylic copolymer. *Nanoscale* 5:1082–1090. <https://doi.org/10.1039/c2nr33194b>
- Kim SH, Lee CM, Kafle M (2013) Characterization of crystalline cellulose in biomass: Basic principles, applications, and limitations of XRD, NMR, IR, Raman, and SFG. *Korean J Chem Eng* 30: 2127–2141. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0162-0>
- Kimura Y (2009) Molecular, structural, and material design of bio-based polymers. *Polym J* 41:797–807. <https://doi.org/10.1295/polymj.PJ2009154>
- Kontturi E, Johansson LS, Kontturi KS, Ahonen P, Thune PC, Laine J (2007) Cellulose nanocrystal submonolayers by spin coating. *Langmuir* 23:9674–9680. <https://doi.org/10.1021/la701262x>
- Liu JG, Gao X, Sun Y, Han YC (2013) A quasi-ordered bulk heterojunction of P3HT/PCBM solar cells fabricated by zone-casting. *Solar Energy Mater Solar Cells* 117:421–428. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.06.031>
- Makowski T, Moustafa RM, Uznanski P, Zajczkowski W, Pisula W, Tracz A, Kaafarani BR (2014) Structural, thermo-optical, and photophysical properties of highly oriented thin films of quinoxalinophenanthrophenazine derivative. *J Phys Chem C* 118:18736–18745. <https://doi.org/10.1021/jp504750x>
- Mendoza-Galvan A, Tejada-Galan T, Dominguez-Gomez AB, Mauricio-Sanchez RA, Jarrendahl K, Arwin H (2019) Linear birefringent films of cellulose nanocrystals produced by dip-coating. *Nanomaterials* 9:45. <https://doi.org/10.3390/nano9010045>
- Nakajima H, Dijkstra P, Loos K (2017) The recent developments in biobased polymers toward general and engineering applications: polymers that are upgraded from biodegradable polymers, analogous to petroleum-derived polymers, and newly developed. *Polymers* 9:523. <https://doi.org/10.3390/polym9100523>
- Parker RM, Guidetti G, Williams CA, Zhao TH, Narkevicius A, Vignolini S, Frka-Petesic B (2018) The self-assembly of cellulose nanocrystals: hierarchical design of visual appearance. *Adv Mater* 30:1704477. <https://doi.org/10.1002/adma.201704477>
- Pauly M, Keegestra K (2008) Cell-wall carbohydrates and their modification as a resource for biofuels. *Plant J* 54:559–568. <https://doi.org/10.1111/j.1365-313X.2008.03463.x>
- Piorowska E (2019) Thermal properties of biobased polymers. *Adv Polym Sci* 283:1–35. https://doi.org/10.1007/12_2019_52
- Pisula W, Menon A, Stepputat M, Lieberwirth I, Kolb U, Tracz A, Siringhaus H, Pakula T, Mullen K (2005) A zone-casting technique for device fabrication of field-effect transistors based on discotic hexa-peri-hexabenzocoronene. *Adv Mater* 17:684–689. <https://doi.org/10.1002/adma.200401171>
- Puspoki Z, Storath M, Sage D, Unser M (2016) Transforms and operators for directional bioimage analysis: a survey. *Focus Bio-Image Inf* 219:69–93. https://doi.org/10.1007/978-3-319-28549-8_3
- Querejeta-Fernandez A, Kopera B, Prado KS, Klinkova A, Methot M, Chauve G, Bouchard J, Helmy AS, Kumacheva E (2015) Circular dichroism of chiral nematic films of cellulose nanocrystals loaded with plasmonic nanoparticles. *ACS Nano* 9:10377–10385. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b04552>
- Rofouie P, Alizadehgiashi M, Mundoor H, Smalyukh II, Kumacheva E (2018) Self-assembly of cellulose nanocrystals into semi-spherical photonic cholesteric films. *Adv Funct Mater* 28:1803852. <https://doi.org/10.1002/adfm.201803852>
- Sanchez-Botero L, Dimov AV, Li RP, Smilgies DM, Hinestroza JP (2018) In situ and real-time studies, via synchrotron x-ray scattering, of the orientational order of cellulose nanocrystals during solution shearing. *Langmuir* 34:5263–5272. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b04403>
- Tang CB, Tracz A, Kruk M, Zhang R, Smilgies DM, Matyjaszewski K, Kowalewski T (2005) Long-range ordered thin films of block copolymers prepared by zone-casting and their thermal conversion into ordered nanostructured carbon. *J Am Chem Soc* 127:6918–6919. <https://doi.org/10.1021/ja0508929>
- Tracz A, Masirek S, Klos M (2007) Fabrication of thin oriented organic layers and micropatterns by zone casting. *Israel J Chem* 47:401–408. <https://doi.org/10.1560/ijc.47.3-4.401>
- Tran A, Boott CE, MacLachlan MJ (2020) Understanding the self-assembly of cellulose nanocrystals-toward chiral

photonic materials. *Adv Mater* 32:1905876. <https://doi.org/10.1002/adma.201905876>

Wang RP, Yu H, Dirican M, Chen LL, Fang DJ, Tian Y, Yan CY, Xie JY, Jia DM, Liu H, Wang JS, Tang FC, Asiri AM, Zhang XW, Tao JS (2020) Highly transparent, thermally stable, and mechanically robust hybrid cellulose-nanofiber/polymer substrates for the electrodes of flexible solar cells. *ACS Appl Energy Mater* 3:785–793. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01943>

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Supplementary Information

Uniaxial orientation of cellulose nanocrystals by zone-casting technique

I. Shkyliuk^{1,2}, T. Makowski^{*1}, E. Piorkowska¹

¹Centre of Molecular and Macromolecular Studies Polish Academy of Sciences, Sienkiewicza 112, 90-363 Lodz, Poland

²Bio-Med-Chem Doctoral School of University of Lodz and Lodz Institutes of Polish Academy of Sciences, Banacha 12/16, Lodz 90-237, Poland

e-mail: tomasz.makowski@cbmm.lodz.pl

Table S1

ζ -potential of CNCs. Asterisks denote data provided by producer (Blue Goose Biorefineries Inc. 2020).

pH	ζ -potential [mV]	pH*	ζ -potential* [mV]
4.85	- 26 mV	4.76	- 26.37 mV
6.93	- 28.2 mV	7.26	- 30.03 mV
8.11	- 30.7 mV	8.66	- 31.17 mV
10.01	- 35.3 mV	9.77	- 34.47 mV

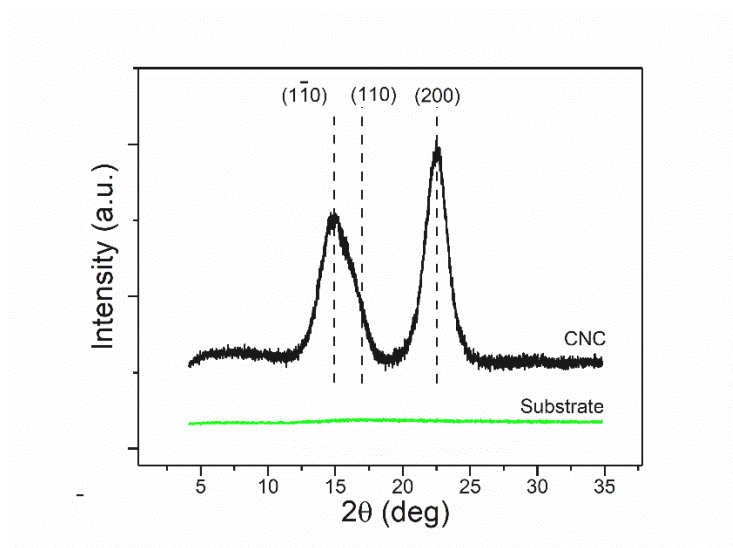


Figure S1. X-ray diffractogram of CNC film.

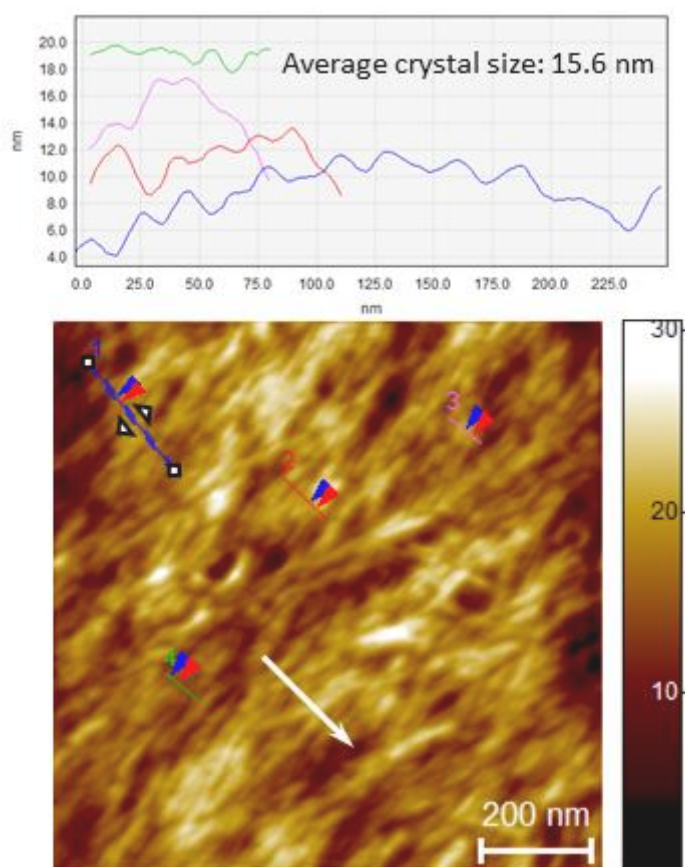


Figure S2. AFM height image of CNC film with height profiles. Arrow indicates CD.

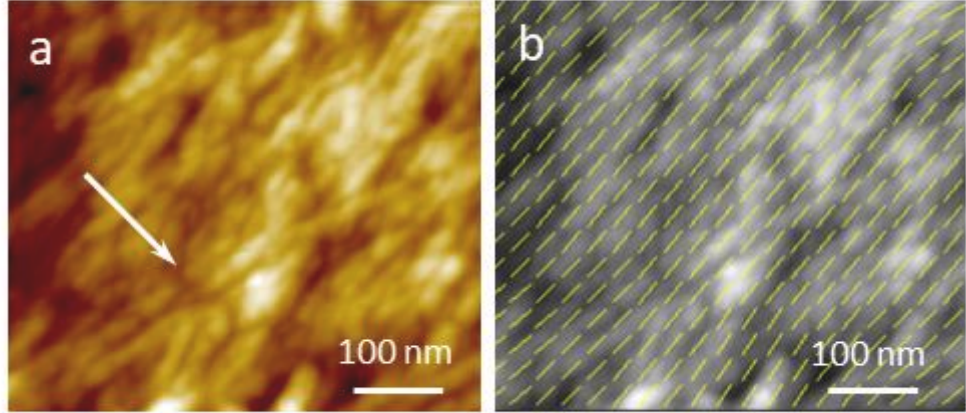


Figure S3. AFM height image (a) and vector field image (b) of CNC film. Arrow indicates CD.

Coherency

The coherency C is defined by the following equation (Puspoki et al. 2016):

$$C = (\lambda_{\max} - \lambda_{\min}) / (\lambda_{\max} + \lambda_{\min}) \quad (S1)$$

where λ_{\max} and λ_{\min} are eigenvalues of the structure tensor $J(x_0)$ at the location

$x_0 = (x_1, x_2) \in \mathbb{R}^2$, with the elements being the convolutions:

$$J_{11}(x_0) = \int_{\mathbb{R}^2} w(x-x_0) f_{x_1}^2(x) dx_1 dx_2 \quad (S2a)$$

$$J_{22}(x_0) = \int_{\mathbb{R}^2} w(x-x_0) f_{x_2}^2(x) dx_1 dx_2 \quad (S2b)$$

$$J_{12}(x_0) = J_{21}(x_0) = \int_{\mathbb{R}^2} w(x-x_0) f_{x_1}(x) f_{x_2}(x) dx_1 dx_2 \quad (S2c)$$

In eqs. (S2a) - (S2c), the functions $f_{x_1}(x)$ and $f_{x_2}(x)$, $x = (x_1, x_2) \in \mathbb{R}^2$, are partial derivatives of the function $f(x)$ (describing the image features, for instance brightness) with respect to variables x_1 and x_2 , respectively, whereas w is a tapering function, for instance, a Gaussian.

Thus, the coherency C is described by the equation:

$$C = [(J_{22} - J_{11})^2 + 4J_{12}^2]^{1/2} / (J_{22} + J_{11}) \quad (S3)$$



Fluorescent composite films of oriented cellulose nanocrystals with fluorescein

Inna Shkyliuk · Tomasz Makowski ·
Ewa Piorkowska

Received: 2 September 2024 / Accepted: 29 January 2025 / Published online: 28 February 2025
© The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature B.V. 2025

Abstract Thin films of cellulose nanocrystals (CNCs) with fluorescein (FL) were prepared employing the zone-casting technique. Using an aqueous CNC suspension admixed with FL allowed the preparation of fluorescent CNC/FL films with varying FL content. In the zone-cast films, the CNCs were oriented perpendicularly to the zone-casting direction. The fluorescence emission intensity depended on the FL content in the films and was the strongest at the FL to CNC weight ratios of 1/125 and 1/200. Moreover, the emission intensity and polarization depended on the excitation beam polarization. The strongest emission was recorded when the polarizer and analyzer axes were parallel to the direction of CNC orientation. Moreover, the films sprayed with aqueous solutions after drying exhibited fluorescence depending on the solution pH in a wide pH range.

Keywords Zone-casting · Cellulose nanocrystals · Orientation · Fluorescein · pH sensitivity

Introduction

Cellulose-based materials draw increasing attention because of cellulose favorable properties including low weight, high strength, and stiffness, especially since cellulose is the most abundant natural polymer. Cellulose nanocrystals (CNCs) have recently been extracted from various cellulose-rich natural sources, and extensive research has been conducted on their morphology, properties, and diverse applications, spanning from biomedical fields to optoelectronics (Habibi et al. 2010; Mendoza-Galvan et al. 2019; Sanchez-Botero et al. 2018). The ability of CNCs to form nematic or chiral nematic structures in water (Feng et al. 2021; Xiong et al. 2019) allowed the fabrication of CNC films with mesoscopic-scale ordering through solution-based techniques like drop-casting, spin-coating, and dip-coating (Diaz et al. 2013; Kontturi et al. 2007; Mendoza-Galvan et al. 2019; Rofouie et al. 2018; Sanchez-Botero et al. 2018; Schutz et al. 2020; Tran et al. 2020). Moreover, CNC films were used as matrices for plasmonic and luminescent nanoparticles (NPs) including quantum dots (Nguyen et al. 2017; Schutz et al. 2020; Wang et al. 2021; Xiong et al. 2019), gold NPs, rare earth NPs and latex NPs (Blodi 2019; Castro et al. 2019; Chu et al. 2015; Mulder et al. 2020; Singh and Basu 2021;

Supplementary Information The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1007/s10570-025-06420-2>.

I. Shkyliuk · T. Makowski (✉) · E. Piorkowska
Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish
Academy of Sciences, Sienkiewicza 112, 90-363 Lodz,
Poland
e-mail: tomasz.makowski@cbmm.lodz.pl

I. Shkyliuk
Bio-Med-Chem Doctoral School of University of Lodz
and Lodz Institutes of Polish Academy of Sciences,
Banacha 12/16, 90-237 Lodz, Poland

Therien-Aubin et al. 2015; Xiong et al. 2019). However, the random distribution of NPs, poor mechanical strength of nanocomposites, and low or absent emission due to quenching of aggregated NPs limit the applicability of these materials.

Oriented CNC-based materials exhibit anisotropic properties, including mechanical, thermal, and optical properties (Chowdhury et al. 2017; Diaz et al. 2014), which make them suitable for high-performance applications like green electronics, optoelectronics, and photonic devices. However, the alignment of CNCs on a macroscopic scale is still problematic.

Recently, we successfully prepared CNC films with the uniaxial orientation of the CNCs using the zone-casting technique (Shkyliuk et al. 2023). Previously, the zone-casting technique enabled the formation of highly oriented networks of the molecular metal tetrathiotetracene-tetracyanoquinodimethane (TTT-TCNQ) from solutions, embedded within a polymer matrix, (Tracz et al. 2007) and also films of other different materials with structures oriented over large areas (Duffy et al. 2008; Makowski et al. 2014; Pisula et al. 2005; Tang et al. 2005; Tracz et al. 2007). The key distinction between traditional zone-casting and our recent work (Shkyliuk et al. 2023) lies in the fact that, in the latter, CNC orientation was achieved through the alignment of CNCs, not during crystallization.

In the study, the zone-casting was employed to obtain composite CNC films with fluorescein (FL), 3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanthen]-3-one. The films were obtained from CNC aqueous suspensions admixed with FL. FL is a long-known and frequently used fluorescent indicator, applied in medicine, optometry, ophthalmology, cosmetic formulations, and petrochemistry for leak detection (Blodi 2019; Kashani et al. 2017; Mulder et al. 2020; Singh and Basu 2021), among others. FL undergoes an equilibrium process involving the interconversion of a nonfluorescent ring-closed lactone and a strongly fluorescent ring-opened fluorone form. In aqueous solutions, FL absorption and emission are strongly pH-dependent due to the pH-dependent presence of four protolytic forms: cations, neutral species, anions, and dianions, with different spectroscopic properties (Le Guern et al. 2020; Martin and Lindqvist 1975; Rajasekar 2021; Sjoback et al. 1995; Sun et al. 1997). At neutral and basic pH the most fluorescent di-anionic form is predominant. In contrast,

acidification leads to fluorescence extinction due to the presence of mono-anionic, neutral, and cationic forms of FL.

Moreover, FL fluorescence emission is strong in dilute solutions, but weak or fully quenched in concentrated solutions, due to the aggregation-caused quenching. This makes it difficult to obtain solid fluorescent composite materials with FL. In these materials, nanofibers and films, fluorescence was mainly related to the absorption of water or due to contact with water (Liang et al. 2008; Pyo et al. 2015; Wei et al. 2013; Xu et al. 2022; Zhang et al. 2012). Their potential applications include fingerprint analysis, fluorescent patterns, and probes for pH sensing.

In the study, composite fluorescent solid CNC/FL films were zone-cast from aqueous suspensions of CNCs admixed with FL. CNCs were aligned perpendicularly to the casting direction regardless of FL content. The emission intensity depended on the FL content in the films. Moreover, the emission intensity and polarization depended on the excitation beam polarization. The strongest fluorescent emission intensity was recorded when the polarizer and analyzer axes were parallel to the direction of CNC orientation in the films. Moreover, the films sprayed with aqueous solutions of acetic acid and sodium hydroxide after drying exhibited fluorescence dependent on solution pH.

Experimental

Materials

8 wt.% aqueous CNC suspension (BGB Ultra) was purchased from Blue Goose Biorefineries Inc. (Canada). As reported by the supplier, CNCs were produced via a transition metal-catalyzed oxidation process using viscose-grade dissolving pulp sourced from aspen and maple (Blue Goose Biorefineries 2020). These CNCs were of type I, with 80% crystallinity determined by the Segal method, and capable of forming a chiral nematic structure in water. The CNCs had lengths between 100 and 150 nm and transverse dimensions ranging from 9 to 14 nm. The carboxyl content was 0.15 mmol/g, with no sulfate half ester groups present.

FL, 3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanthen]-3-one, with a molar mass of 332.32 g/

mol and p.a. purity, was purchased from Chempur (Poland). Sodium hydroxide (NaOH) from Chem-pur and acetic acid (CH₃COOH) from POCH Basic (Poland), both of p.a. purity, were used without further purification.

During the zone-casting, cover glasses, 35 mm × 50 mm, from Fisher Scientific (United Kingdom) were used as film substrates. Before use, the glasses were cleaned in distilled water for 10 min in an ultrasonic bath, rinsed with ethanol, and dried under nitrogen flow.

Film casting

The CNC-based films were prepared using the zone-casting method as shown schematically in Fig. 1. Before the casting, water was added to the CNC suspension to dilute it to a concentration of 2.5 mg/ml, and the diluted suspension was sonicated in an ultrasonic homogenizer Hielscher UP 200S (Germany) at 200 W, 15% amplitude, frequency 24 Hz at room temperature (RT) for 30 min. To cast the CNC/FL films, the suspension was admixed with FL in the amount ensuring a concentration ranging from 0.00625 to 0.25 mg/ml, which allowed to obtain the films with FL to CNC weight ratios of 1/10, 1/125, 1/200, and 1/400, denoted as CNC/FL10, CNC/FL125, CNC/FL200, and CNC/FL400, respectively. The CNC/FL suspensions were additionally sonicated for 1–2 min. The suspensions were stable and showed no signs of CNC aggregation or sedimentation.

The ζ -potential of CNC/FL200 and CNC/FL10 suspensions was measured with a Zetasizer Nano ZS instrument from Malvern (England). To obtain 0.05% CNC and 5 mM sodium chloride (NaCl) concentrations, the suspensions were diluted with deionized water and mixed with an aqueous sodium chloride solution. To vary pH, sodium hydroxide was added. Table S1 in Supplementary Information (SI) shows the measured ζ -potential values. The ζ -potential

values of the CNC suspension, measured by us previously in the same way (Shkyliuk et al. 2023), ranged from –26 to –35 mV and were similar to those provided by the supplier (Blue Goose Biorefineries 2020). The ζ -potential absolute values of CNC/FL10 decreased by 3–5 mV whereas those of the CNC/FL200 decreased slightly less, by 2–4 mV, as compared to those of the CNC suspension.

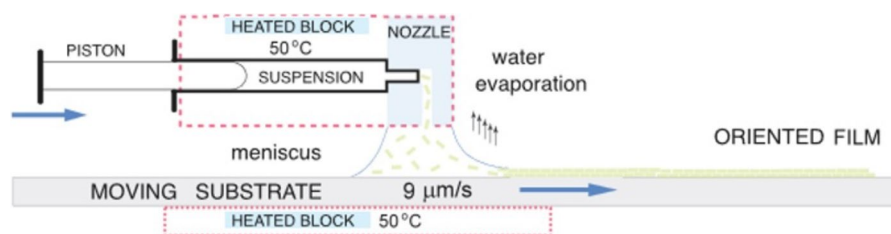
1.5–1.8 μm thick films, with length and width of 4 cm and 2 cm, respectively, were obtained by the zone-casting technique, schematically shown in Fig. 1. The temperature of the suspension and the substrate was kept at 50 °C. The suspension was flowing through a slit-like nozzle at a constant rate of 1.3×10^{-4} ml/s. To flow, it was pushed by the piston of a 1 ml injector. The suspension was deposited on the glass substrate moving at a rate of 9 $\mu\text{m/s}$. The solid CNC/FL films were formed through the evaporation of water.

To study the effect of pH on their fluorescence, CNC/FL200 films were sprayed with aqueous solutions of acetic acid and sodium hydroxide with pH 3 and pH 12, respectively, and with solutions with intermediate pH between 3 and 12 to cover the range of pH sensitivity of FL fluorescence. pH of each solution was determined using a pH meter. The sprayed films are denoted, for instance, as CNC/FL200pH3, where the last number stands for the solution pH. Each time, the solution was sprayed using a standard atomizer with a nozzle at a 30 cm distance from the film. This distance was selected based on preliminary experiments and minimized the risk of film damage or excessive wetting. Each time, 0.03 μl of solution per square centimeter of film was deposited.

Characterization

The zone-cast films were analyzed using polarized light microscopy (PLM) with a Nikon Eclipse E400

Fig. 1 Scheme of zone-casting



Pol microscope, equipped with a SANYO VCC-3770P camera.

The crystalline structure was investigated using a wide-angle X-ray diffraction (WAXD) in a reflection mode, utilizing an X-ray diffractometer with a sealed-tube $\text{CuK}\alpha$ radiation source ($\lambda=0.154$ nm), operating at 40 kV and 8 mA (Panalytical XRD Aeris, Malvern Panalytical, United Kingdom). 2θ scans were performed with a 0.02° step.

To analyze the crystal orientation in the films, 2D-WAXD patterns were recorded in a transmission mode, using a Malvern Panalytical (the Netherlands) diffractometer, with nickel-filtered $\text{CuK}\alpha$ operating at 50 kV and 30 mA, and a Pilatus 100 K detector from Dectris (Switzerland).

To examine the morphology of the films and to measure the film thicknesses, atomic force microscopy (AFM) in a tapping mode was used. Images were recorded at RT under an ambient atmosphere with a Nanoscope IIIa MultiMode from Veeco (USA) and probes with rectangular silicon cantilevers, RTESP from Veeco, with a nominal radius of curvature of 7–10 nm, a spring constant of 20–80 N/m, and a resonance frequency between 264 and 369 kHz. Scanner sampling resolution was 512×512 data points. SPIP Image Metrology software (Denmark) was used to analyze the images. The film thicknesses were measured with AFM in a height mode. At least three films of the same type were measured in at least three places to determine average values.

The absorption spectra were determined with a HewlettPackard 8453 spectrophotometer (USA), with the incident light polarized with a polarizing Glan–Thompson prism. The fluorescence emission spectra of the CNC/FL films were recorded using a Fluorolog-3 v.2.2 instrument from HORIBA Jobin–Yvon (France). The solid sample holder was tilted at 30° to the excitation light beam and automated polarizers FL-1044 were used.

Results and discussion

By the zonecasting, $2\text{ cm}\times 4\text{ cm}$ CNC and CNC/FL films were obtained. The thickness of CNC/FL200 and CNC/FL10 films, measured with AFM, was 1.8 and 1.5 μm , respectively, as illustrated in Fig. S1 in SI. The films were uniform in thickness, which varied no more than $\pm 0.1\text{ }\mu\text{m}$. The thickness was smaller

than that of the neat CNC film, 2 μm (Shkyliuk et al. 2023). The decreased thickness of CNC/FL films could result from a change in the wettability of the glass substrate with the suspension due to the presence of FL. The contact angles of CNC, CNC/FL200 and CNC/FL10 suspension droplets on the glass substrate (the measurement details are described in SI) were 66° , 62° and 58° respectively. This could affect the meniscus shape in the film formation zone, and therefore the film thickness.

Figure 2 illustrates the transparency of the CNC, CNC/FL200, and CNC/FL10 films for visible light and the fluorescence of CNC/FL10 and CNC/FL200 films illuminated with UV light with a 365 nm wavelength. It is seen that the CNC/FL10 and CNC/FL200 films, especially the latter, emitted bright blue light due to fluorescence.

WAXD curves of the CNC/FL10 and CNC200 films in Fig. S2 in SI are similar to those of the neat CNC film. The two overlapping peaks at 2θ of 14.75° and 16.5° , and a peak at 22.5° were observed for the neat CNC film by us previously (Shkyliuk et al. 2023), and by others for the same CNCs (Delepierre et al. 2021). These peaks are characteristic of cellulose I crystals. The peaks typical of FL did not show up, even in the diffractogram of the CNC/FL10 film, which proved that FL in the film was not in the crystalline state. The absence of FL crystals in the CNC/FL films was corroborated by the AFM results described below.

2D-WAXD patterns of the CNC/FL10 and CNC/FL200 are shown in Fig. 3. The equatorial reinforcement of the 22.5° reflection evidences the orientation of CNCs in the films with the planes containing chain axes $[(110)_{I\alpha}$ and $(200)_{I\beta}$ (Kim et al. 2013)] perpendicular to the zonecasting direction (CD). The Hermans orientation factor calculated for this reflection was 0.72 and 0.69 for the CNC/FL200 and CNC/FL10 films, respectively, and was close to 0.7 measured for the neat CNC film (Shkyliuk et al. 2023). PLM micrographs, shown in Fig. 4, also evidence the orientation of CNCs in the CNC/FL films. The films were birefringent and exhibited strong optical anisotropy. The incident beam, polarized in the direction parallel (Fig. 4) or perpendicular to the casting direction (CD), was extinguished by the analyzer. The maximum intensity of transmitted light was observed at a 45° angle between the casting direction (CD) and the analyzer and polarizer axes. The same applies

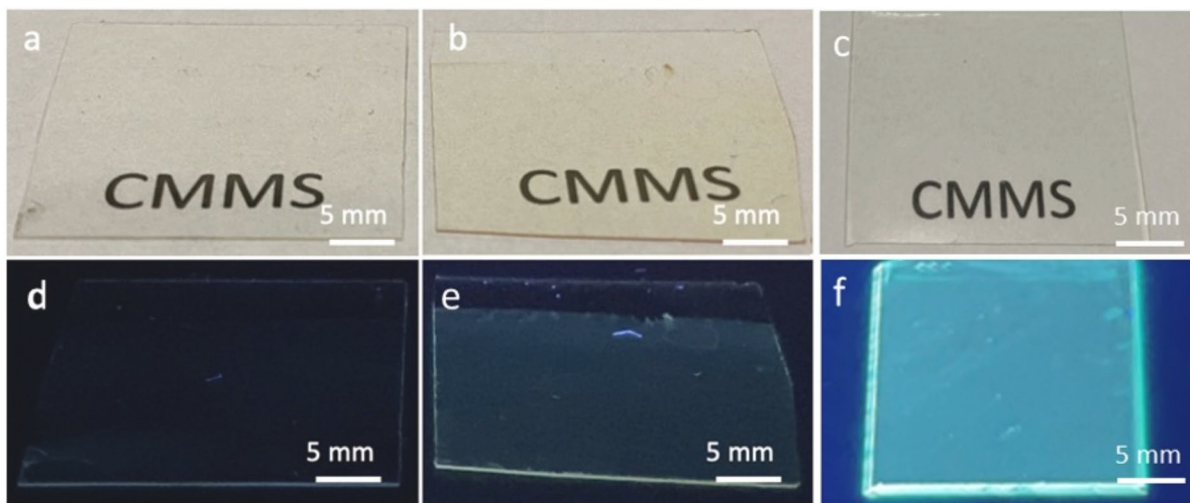


Fig. 2 Photographs of zone-cast films in visible light (top) and illuminated with UV light at 365 nm wavelength (bottom): **a, d** CNC; **b, e** CNC/FL10 and **c, f** CNC/FL200

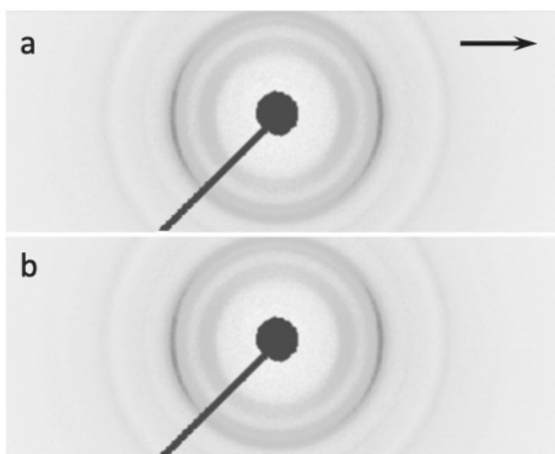


Fig. 3 2D-WAXD patterns of films: **a** CNC/FL10 and **b** CNC/FL200. Arrow indicates casting direction (CD)

to the CNC/FL200pH12 and CNC/FL200pH3 films sprayed with sodium hydroxide solution and acetic acid solution shown in Fig. S3.

The AFM images in Figs. 4 and S3 confirm the CNC orientation in the films perpendicular to the casting direction (CD). Exemplary AFM height profiles are shown in Fig. S4 in SI. The mean transversal sizes of the crystals in the CNC/FL10 and CNC/FL200 films measured with AFM were 15.4 nm and 15.6 nm, respectively, whereas in the CNC/FL200pH3 and CNC/FL200pH12 they

were 15.1 and 16.2 nm, respectively. These values are close to 15.6 nm measured for the neat CNC film (Shkyliuk et al. 2023). The PLM and AFM results show that spraying with aqueous solutions with different pH did not affect significantly the film structure. It is worth mentioning that no FL crystals were found in AFM images of the CNC/FL200 and CNC/FL10 films.

Figure S5 in SI presents example vector field images generated using the OrientationJ plugin in ImageJ software, demonstrating CNC orientation in the films perpendicular to the casting direction (CD). To assess the orientation, coherency (C) was calculated with the same software, following the approach used in (Shkyliuk et al. 2023). These calculations were based on the eigenvalues of the structure tensor, whose elements are convolutions of a tapering function and products of the partial derivatives of the brightness function (Puspoki et al. 2016). Measurements were taken from at least two films of each type, and the results were averaged. The C values were 0.82 for the CNC/FL10 films and 0.78 for the CNC/FL200 films. C value of one indicates a perfectly oriented local structure, while zero represents an isotropic structure. Thus, the calculated C values confirm the strong CNC alignment achieved during zone-casting. The alignment of CNCs at higher concentrations results from a compromise between the rotational and translational entropies of individual nanocrystals and

Fig. 4 PLM micrographs (left and middle columns) and AFM height images (right column) of films: **a**, **b**, **c** CNC/FL10 and **d**, **e**, **f** CNC/FL200. Arrows indicate casting direction (CD)

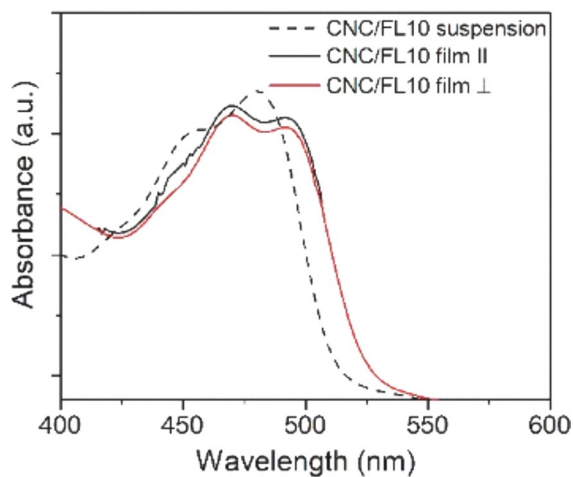
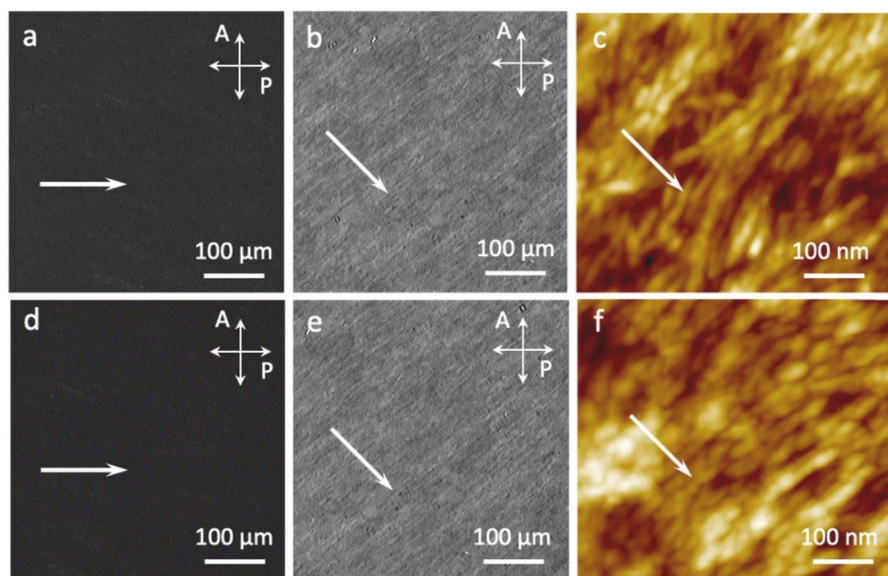


Fig. 5 Absorption spectra of aqueous CNC/FL10 suspension and CNC/FL10 film with excitation light polarized parallel (II) and perpendicular (\perp) to casting direction (CD)

electrostatic effects (Parker et al. 2018). As explained previously (Shkyliuk et al. 2023), CNC orientation during the zone-casting occurred due to the concentration gradient with the highest concentration in the vicinity of the zone of film formation and shape anisotropy of CNCs. The CNCs used were stabilized by weak carboxyl groups, which minimized the tendency to form chiral nematic structures, and facilitated the achieved orientation.

Table 1 Fluorescence quantum yield (Q) and anisotropy (r) of CNC/FL films

Sample code	Q	r
CNC/FL400	0.28	0.15
CNC/FL200	0.49	0.16
CNC/FL125	0.45	0.23
CNC/FL10	0.032	0.01

UV–vis absorption spectra of the CNC/FL10 aqueous suspension and the CNC/FL10 film are shown in Fig. 5. The absorption spectrum of the aqueous suspension shows a peak at 480 nm with a shoulder at 454 nm, whereas the spectra of CNC/FL10 film exhibit two peaks at 470 and 494 nm. The shoulder of the FL absorption peak was observed by others (De et al. 2005; López Arbeloa 1983) and was attributed to the aggregation of FL molecules. In addition, interactions with molecules other than water resulted in blue shifts or red shifts of the absorption peaks.

The emission spectra of CNC/FL films were obtained using 480 nm excitation. Approximate quantum yield values are collected in Table 1. They were calculated as products of the quantum yield of the standard 2 μ M FL solution in water with sodium hydroxide (0.1 M), equal to 0.93, and ratios of the integral fluorescence emission intensities of the CNC/FL films to that of the standard (Magde et al. 1999).

The emission of CNC/FL125 and CNC/FL200 films was the strongest. The high FL content decreased the emission of CNC/FL10 film. The fluorescence of FL molecule depends on its protolytic form, being the strongest for its di-anionic form, which is predominant at neutral pH (Le Guern et al. 2020; Sjoback et al. 1995). The CNC/FL film fluorescence resulted most probably from the formation of FL anions caused by the presence of water in the hygroscopic CNC-based films. Although CNCs are highly crystalline and, in principle, impenetrable by water, in nanostructured CNC films water molecules can diffuse through the voids between CNCs and adsorb at either their surfaces or at the interfaces between the crystals; at a relative humidity of 40–50% the 5 wt.% water absorption was reported (Shrestha et al. 2017). It was also suggested that hydrogen bonding between OH groups of polysaccharide—chitosan/chondroitin sulfate and FL could inhibit deprotonation of FL in composite polysaccharide/FL film (Takagi et al. 2023). In our study, an important factor influencing the fluorescence of CNC/FL films was an FL content-dependent dispersion of FL molecules in the films, which was better in the films with an FL content of less than 1 wt.%. The small quantum yield of CNC/FL10 film was most possibly a result of aggregation-caused quenching observed in concentrated FL solutions (De et al. 2005) and composite nanofibers (Zhang et al. 2012).

The spectra of emission components polarized in the direction either parallel or perpendicular to the casting direction (CD), recorded using an analyzer, are shown in Figs. 6 and S6 in SI. The scheme of the measurements is presented in Fig. S7 in SI. The recorded spectra depended on the polarization of the excitation beam and the analyzer axis. The CNC/FL125 and CNC/FL200 films exhibited the strongest emission, the emission of CNC/FL400 film was weaker, and the weakest was that of the CNC/FL10 film. The intensities of the emission components decreased in the order $I_{(\perp\perp)} > I_{(\perp\parallel)} > I_{(\parallel\parallel)} > I_{(\parallel\perp)}$. The polarization of the excitation beam perpendicular to the casting direction (CD) resulted in an intense emission component polarized in the same direction, ($I_{(\perp\perp)}$), and in a weaker emission component polarized parallel to the casting direction (CD), ($I_{(\perp\parallel)}$). In the case of excitation light polarized parallel to the casting direction (CD), the emission was less intense, and the emission component polarized in the same direction ($I_{(\parallel\parallel)}$) was stronger than that polarized perpendicular to casting direction (CD) ($I_{(\parallel\perp)}$). The corresponding dichroic ratio values calculated based on the maximum intensities are shown in Table S2. The intensity maxima were located at a wavelength of 511–515 nm. This is also illustrated in Fig. S8 in SI, where the positions of intensity maxima in the CIE.1931 color space chromaticity diagram are shown. The emission maxima of CNC/FL10 were

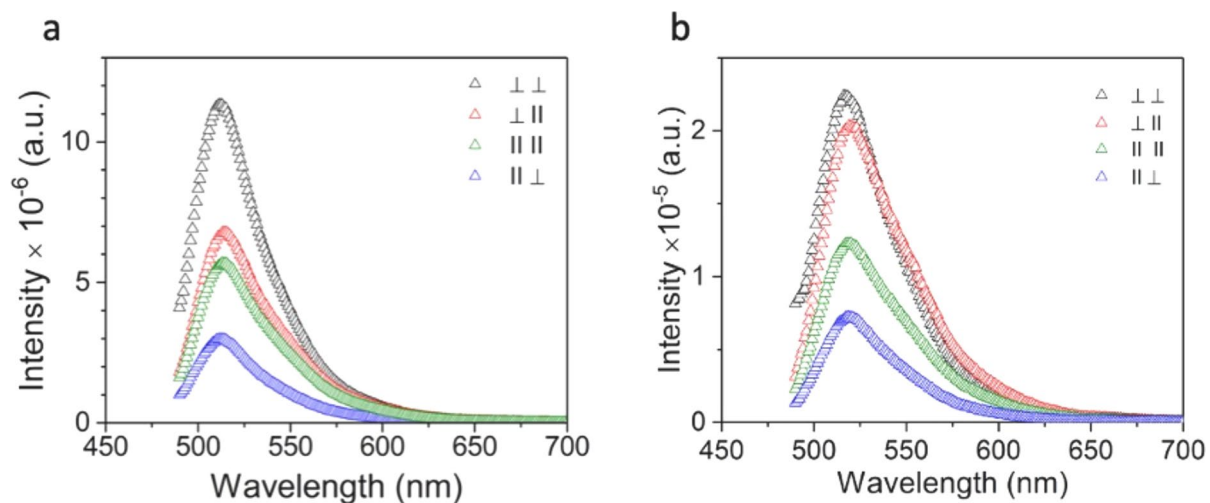


Fig. 6 Emission spectra of films: **a** CNC/FL200 and **b** CNC/FL10. ($\perp\perp$), ($\perp\parallel$), ($\parallel\parallel$) and ($\parallel\perp$) denote directions of excitation polarization and analyzer axis, respectively, with respect to casting direction (CD). Excitation wavelength of 480 nm

much lower than those of the other CNC/FL films, and red-shifted to 516–519 nm. The stronger emission of CNC/FL200 and CNC/FL125 films than that of the CNC/FL400 film resulted most probably from the lower FL content in the latter. In turn, the relatively weak emission of CNC/FL10 film with the highest FL content resulted most possibly from the aggregation-caused quenching effect, as mentioned above.

In all the films, the emission was the most intense when the excitation beam was polarized perpendicular to the casting direction (CD) that is parallel to the CNC orientation. This is most probably due to the FL orientation induced by the orientation of CNCs, which is most possibly related to adhesion. Nevertheless, the component of the emission beam polarized parallel to the casting direction (CD), that is perpendicular to the CNC orientation, was also recorded.

Fluorescence anisotropy (r) was calculated based on the integral intensities (I_c) of the emission using the equation (Lakowicz 2006):

$$r = (I_{c(\perp\perp)} - I_{c(\parallel\parallel)}) / (I_{c(\perp\perp)} + 2 I_{c(\parallel\parallel)}) \quad (1)$$

The r values calculated for the CNC/FL films, listed in Table 1, range from 0.15 to 0.23, except for the CNC/FL10 film, which r equals 0.01. These numbers reflect the change in emission beam polarization with respect to that of the excitation beam, which was

the strongest in the case of the CNC/FL10, for which $I_{c(\perp\parallel)}$ was close to $I_{c(\perp\perp)}$.

The CNC-based films were birefringent. The CNC predominant alignment in the films perpendicular to the casting direction (CD), shown by AFM, did not exclude the presence of fractions of CNCs inclined to the casting direction (CD) at other angles, which could generate extraordinary rays with different polarization. However, the PLM results showed that the incident beams polarized either parallel or perpendicular to the casting direction (CD) were extinguished after passing through the films and analyzer, hence the generation of such rays was meaningless. Thus the most possible reason for the change in polarization of FL emission with respect to that of the excitation beam may be the resonance energy transfer between FL molecules observed in its solutions due to the small Stokes shift (Lakowicz 2006).

The emission spectra of the CNC/FL200pH3 and CNC/FL200pH12 films are shown in Fig. S9 in SI. They exhibited features similar to those of the CNC/FL200 film, except for the different emission intensities, relations between the different emission components, and small changes in the Stokes shift, as is also illustrated in Fig. 7a. Spraying with water (pH 7) decreased the emission by approx. one order of magnitude. The most possible reason was the rearrangement and clustering of FL molecules during spraying and subsequent drying, which worsened

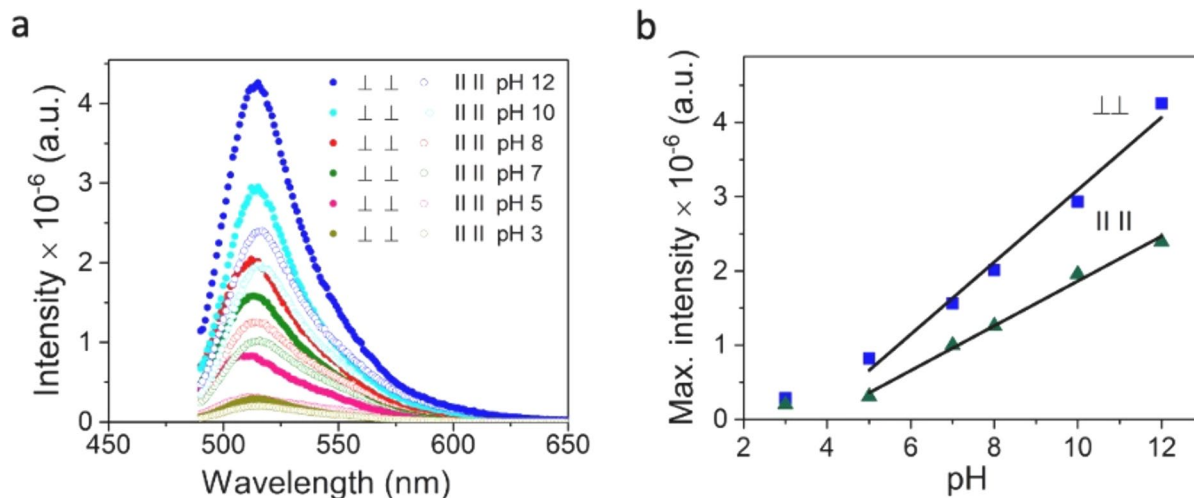


Fig. 7 Emission spectra (a) and maximum emission intensities (b) of CNC/FL200 films sprayed with aqueous solutions of acetic acid and sodium hydroxide with different pH and dried.

Meaning of ($\parallel\parallel$), ($\parallel\perp$), ($\perp\perp$), and ($\perp\parallel$) the same as in Fig. 6. Excitation wavelength of 480 nm

the FL dispersion and enhanced the aggregation-caused quenching effect. However, FL fluorescence in the sprayed films depended on the solution pH. The weakest emission was recorded at pH 3 and increased with the increasing pH. Figure 7b shows the dependence of the maxima of intensities of the CNC/FL200 emission components $I_{(\parallel \parallel)}$ and $I_{(\perp \perp)}$ on pH. In the pH range from 5 to 12, the maximum intensities linearly depended on pH.

In aqueous solutions, an ionic charge and chemical structure of FL depend on pH. The fluorescence quantum yield is very high at $\text{pH} > 7$, but acidification leads to fluorescence decrease and extinction due to the transition of the dianionic into the less fluorescent forms (Castro et al. 2019; Klonis and Sawyer 1996; Le Guern et al. 2020; Martin and Lindqvist 1975; Sjoback et al. 1995). FL fluorescence is pH sensitive up to pH about 8–9. In our study, spraying caused the deposition of tiny solution droplets on the CNC/FL200 films. Subsequent drying in room conditions left sodium hydroxide locally dissolved in water absorbed in the films, which caused only a local increase of pH and pH gradients. As concerns acetic acid, it could additionally evaporate to some extent during drying, thus decreasing its content in the films. Nevertheless, the results show that FL in the CNC/FL200 films retained its sensitivity to pH, which can be useful for pH sensing.

Conclusion

CNC films with the crystals ordered on a macroscopic scale were obtained by the zone-casting of CNC aqueous suspension. The admixture of the CNC suspension with FL allowed obtaining solid fluorescent CNC/FL films. The uniaxial alignment of CNCs perpendicular to the zone-casting direction was confirmed through PLM, AFM, and 2D-WAXD analyses. The zone-casting parameters were optimized to ensure a continuous production process of the novel fluorescent films, achieving crystal orientation on a macroscopic scale. The length of the cast films was constrained solely by the dimensions of the microscope slides used as substrates.

The zone-cast CNC/FL films exhibited fluorescence. The strongest emission was that of the CNC/FL125 and CNC/FL200 films whereas the weakest of the CNC/FL10 film. The excitation with light polarized in the

directions perpendicular or parallel to the zone-casting direction resulted in the emission having components with the same polarization ($I_{(\perp \perp)}$, $I_{(\parallel \parallel)}$) but components with a polarization perpendicular to that of the excitation beam ($I_{(\perp \parallel)}$, $I_{(\parallel \perp)}$) were also recorded. The most possible reason for this effect seems to be the resonance energy transfer between FL molecules. The strongest emission was recorded when the excitation beam polarization direction and the analyzer axis were perpendicular to the zone-casting direction that is parallel to the CNC alignment, most possibly due to the arrangement of FL molecules adhering to CNCs.

The CNC/FL200 films were sprayed with solutions of acetic acid and sodium hydroxide, with pH ranging from 3 to 12. It was observed that the maxima of emission component intensities, $I_{(\parallel \parallel)}$ and $I_{(\perp \perp)}$, polarized either parallel or perpendicular to the zone-casting direction, induced by the excitation beam polarized in the same direction, depended on the solution pH and increased with its increase. This evidences that the fluorescence of FL in the composite films retained its pH sensitivity. The properties of the newly developed CNC and CNC/FL films could make them promising candidates for optoelectronic applications.

Acknowledgements This work was supported by BioMed-Chem Doctoral School of the University of Lodz and Lodz Institutes of the PAS, and statutory funds of CMMS PAS.

Author contributions Conceptualization, I.S., T.M., E.P.; investigation, I.S.; data analysis, I.S., T.M., E.P.; writing, T.M., E.P. All authors read and approved the final manuscript.

Funding Statutory funds of Centre of Molecular and Macromolecular Studies Polish Academy of Sciences and Doctoral School Bio-Med-Chem Doctoral School of University of Lodz and Lodz Institutes of Polish Academy of Science.

Data availability The data that support the findings of this study are available from supplementary information and the corresponding author, T.M., upon reasonable request.

Declarations

Conflict of interest The authors declare that they have no conflict of interest.

Ethics approval and consent to participate All authors have understood and complied with the code of ethics, approved, and agreed to participate.

Consent for publication All authors gave their consent to publish the article.

References

- Blodi CF (2019) Looking back: fluorescein angiography and optical coherence tomography and the first century of the American journal of ophthalmology. *Am J Ophthalmol* 202:133–150. <https://doi.org/10.1016/j.ajo.2018.12.010>
- Blue Goose Biorefineries I (2020) BGB Ultra™ Cellulose Nanocrystals Suspension. <https://bluegoosebiorefineries.com/product/>
- Castro NSS, Moura I, Carepo MSP, Laia CAT (2019) Fluorescence anisotropy of fluorescein derivative varies according to pH: lessons for binding studies. *J Photochem Photobiol A-Chem* 372:59–62. <https://doi.org/10.1016/j.jphotchem.2018.12.008>
- Chowdhury RA, Peng SX, Youngblood J (2017) Improved order parameter (alignment) determination in cellulose nanocrystal (CNC) films by a simple optical birefringence method. *Cellulose* 24:1957–1970. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1250-9>
- Chu G, Wang XS, Chen TR, Xu W, Wang Y, Song HW, Xu Y (2015) Chiral electronic transitions of YVO₄:Eu³⁺ nanoparticles in cellulose based photonic materials with circularly polarized excitation. *J Mater Chem C* 3:3384–3390. <https://doi.org/10.1039/c4tc02913e>
- De S, Das S, Girigoswami A (2005) Environmental effects on the aggregation of some xanthene dyes used in lasers. *Spectrosc Acta Pt A-Molec Biomolec Spectr* 61:1821–1833. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2004.06.054>
- Delepierre G, Vanderfleet OM, Niinivaara E, Zakani B, Cranston ED (2021) Benchmarking cellulose nanocrystals part II: new industrially produced materials. *Langmuir* 37:8393–8409. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00550>
- Diaz JA, Wu XW, Martini A, Youngblood JP, Moon RJ (2013) Thermal expansion of self-organized and shear-oriented cellulose nanocrystal films. *Biomacromol* 14:2900–2908. <https://doi.org/10.1021/bm400794e>
- Diaz JA, Ye ZJ, Wu XW, Moore AL, Moon RJ, Martini A, Boday DJ, Youngblood JP (2014) Thermal conductivity in nanostructured films: from single cellulose nanocrystals to bulk films. *Biomacromol* 15:4096–4101. <https://doi.org/10.1021/bm501131a>
- Duffy CM, Andreasen JW, Breiby DW, Nielsen MM, Ando M, Minakata T, Sirringhaus H (2008) High-mobility aligned pentacene films grown by zone-casting. *Chem Mat* 20:7252–7259. <https://doi.org/10.1021/cm801689f>
- Feng K, Dong CL, Gao YL, Jin ZX (2021) A green and iridescent composite of cellulose nanocrystals with wide solvent resistance and strong mechanical properties. *ACS Sustain Chem Eng* 9:6764–6775. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c00948>
- Habibi Y, Lucia LA, Rojas OJ (2010) Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chem Rev* 110:3479–3500. <https://doi.org/10.1021/cr900339w>
- Kashani AH, Chen CL, Gahm JK, Zheng F, Richter GM, Rosenfeld PJ, Shi YG, Wang RKK (2017) Optical coherence tomography angiography: a comprehensive review of current methods and clinical applications. *Prog Retin Eye Res* 60:66–100. <https://doi.org/10.1016/j.preteyeres.2017.07.002>
- Kim SH, Lee CM, Kafle K (2013) Characterization of crystalline cellulose in biomass: basic principles, applications, and limitations of XRD, NMR, IR, Raman, and SFG. *Korean J Chem Eng* 30:2127–2141. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0162-0>
- Klonis N, Sawyer WH (1996) Spectral properties of the prototropic forms of fluorescein in aqueous solution. *J Fluoresc* 6:147–157. <https://doi.org/10.1007/BF00732054>
- Kontturi E, Johansson LS, Kontturi KS, Ahonen P, Thune PC, Laine J (2007) Cellulose nanocrystal submonolayers by spin coating. *Langmuir* 23:9674–9680. <https://doi.org/10.1021/la701262x>
- Lakowicz JR (2006) Principles of fluorescence spectroscopy. Springer, New York, pp 364–365. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4>
- Le Guern F, Mussard V, Gaucher A, Rottman M, Prim D (2020) Fluorescein derivatives as fluorescent probes for pH monitoring along recent biological applications. *Int J Mol Sci* 21:9217. <https://doi.org/10.3390/ijms21239217>
- Liang X, Li Y, Peng W, Bai J, Zhang C, Yang Q (2008) Efficient method for fabrication of fluorescein derivative/PDAC composite nanofibers and characteristics of their photoluminescent properties. *Eur Polym J* 44:3156–3162. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.07.016>
- López Arbeloa I (1983) Aggregation of halofluorescein dyes. *Dyes Pigment* 4:213–220. [https://doi.org/10.1016/0143-7208\(83\)80018-7](https://doi.org/10.1016/0143-7208(83)80018-7)
- Magde D, Rojas GE, Seybold PG (1999) Solvent dependence of the fluorescence lifetimes of xanthene dyes. *Photochem Photobiol* 70:737–744. [https://doi.org/10.1562/0031-8655\(1999\)070](https://doi.org/10.1562/0031-8655(1999)070)
- Makowski T, Moustafa RM, Uznanski P, Zajaczkowski W, Pisula W, Tracz A, Kaafarani BR (2014) Structural, thermo-optical, and photophysical properties of highly oriented thin films of Quinoxalinophenanthrophenazine derivative. *J Phys Chem C* 118:18736–18745. <https://doi.org/10.1021/jp504750x>
- Martin MM, Lindqvist L (1975) The pH dependence of fluorescein fluorescence. *J Lumin* 10:381–390. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(75\)90003-4](https://doi.org/10.1016/0022-2313(75)90003-4)
- Mendoza-Galvan A, Tejada-Galan T, Dominguez-Gomez AB, Mauricio-Sanchez RA, Jarrendahl K, Arwin H (2019) Linear birefringent films of cellulose nanocrystals produced by dip-coating. *Nanomaterials* 9:45. <https://doi.org/10.3390/nano9010045>
- Mulder JA, van Tilborg MM, Huntjens B (2020) The effect of sodium fluorescein on anterior eye surface measurements. *Contact Lens Anterior Eye* 43:402–407. <https://doi.org/10.1016/j.clae.2020.02.016>
- Nguyen TD, Hamad WY, MacLachlan MJ (2017) Near-IR-sensitive upconverting nanostructured photonic cellulose films. *Adv Opt Mater* 5:1600514. <https://doi.org/10.1002/adom.201600514>
- Parker RM, Guidetti G, Williams CA, Zhao TH, Narkevicius A, Vignolini S, Frka-Petesic B (2018) The self-assembly of cellulose nanocrystals: hierarchical design of visual appearance. *Adv Mater* 30:1704477. <https://doi.org/10.1002/adma.201704477>
- Pisula W, Menon A, Stepputat M, Lieberwirth I, Kolb U, Tracz A, Sirringhaus H, Pakula T, Mullen K (2005) A zone-casting technique for device fabrication of field-effect

- transistors based on discotic hexa-peri-hexabenzocoronene. *Adv Mater* 17:684–689. <https://doi.org/10.1002/adma.200401171>
- Puspoki Z, Storath M, Sage D, Unser M (2016) Transforms and operators for directional bioimage analysis: a survey. *Adv Anat Embryol Cel* 219:69–93. https://doi.org/10.1007/978-3-319-28549-8_3
- Pyo M, Lee J, Baek W, Lee CW, Park BJ, Kim JM (2015) Sweat pore mapping using a fluorescein-polymer composite film for fingerprint analysis. *Chem Commun* 51:3177–3180. <https://doi.org/10.1039/c4cc09085c>
- Rajasekar M (2021) Recent development in fluorescein derivatives. *J Mol Struct* 1224:129085. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129085>
- Rofouie P, Alizadehgiashi M, Mundoor H, Smalyukh II, Kumacheva E (2018) Self-assembly of cellulose nanocrystals into semi-spherical photonic cholesteric films. *Adv Funct Mater* 28:1803852. <https://doi.org/10.1002/adfm.201803852>
- Sanchez-Botero L, Dimov AV, Li RP, Smilgies DM, Hinstroza JP (2018) In Situ and real-time studies, via synchrotron x-ray scattering, of the orientational order of cellulose nanocrystals during solution shearing. *Langmuir* 34:5263–5272. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b04403>
- Schutz C, Bruckner JR, Honorato-Rios C, Tosheva Z, Anyfantakis M, Lagerwall JPF (2020) From equilibrium liquid crystal formation and kinetic arrest to photonic bandgap films using suspensions of cellulose nanocrystals. *Crystals* 10:199. <https://doi.org/10.3390/cryst10030199>
- Shkyljuk I, Makowski T, Piorowska E (2023) Uniaxial orientation of cellulose nanocrystals by zone-casting technique. *Cellulose* 30:10117–10124. <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05503-2>
- Shrestha S, Diaz JA, Ghanbari S, Youngblood JP (2017) Hygroscopic swelling determination of cellulose nanocrystal (CNC) films by polarized light microscopy digital image correlation. *Biomacromol* 18:1482–1490. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.7b00026>
- Singh S, Basu S (2021) A novel diagnostic technique of measuring labial minor salivary gland secretions using sodium fluorescein dye: implications for patients with dry eyes. *Semin Ophthalmol* 37:111–116. <https://doi.org/10.1080/08820538.2021.1926518>
- Sjback R, Nygren J, Kubista M (1995) Absorption and fluorescence properties of fluorescein. *Spectrosc Acta Pt A-Molec Biomolec Spectr* 51:7–11. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(95\)01421-p](https://doi.org/10.1016/0584-8539(95)01421-p)
- Sun WC, Gee KR, Klaubert DH, Haugland RP (1997) Synthesis of fluorinated fluoresceins. *J Org Chem* 62:6469–6475. <https://doi.org/10.1021/jo9706178>
- Takagi K, Sagawa T, Hashizume M (2023) The pH responsiveness of fluorescein loaded in polysaccharide composite films. *Soft Matter* 19:8945–8953. <https://doi.org/10.1039/d3sm01112g>
- Tang CB, Tracz A, Kruk M, Zhang R, Smilgies DM, Matyjaszewski K, Kowalewski T (2005) Long-range ordered thin films of block copolymers prepared by zone-casting and their thermal conversion into ordered nanostructured carbon. *J Am Chem Soc* 127:6918–6919. <https://doi.org/10.1021/ja0508929>
- Therien-Aubin H, Lukach A, Pitch N, Kumacheva E (2015) Coassembly of nanorods and nanospheres in suspensions and in stratified films. *Angew Chem-Int Edit* 54:5618–5622. <https://doi.org/10.1002/anie.201500277>
- Tracz A, Masirek S, Klos M (2007) Fabrication of thin oriented organic layers and micropatterns by zone casting. *Isr J Chem* 47:401–408. <https://doi.org/10.1560/jjc.47.3-4.401>
- Tran A, Boott CE, MacLachlan MJ (2020) Understanding the self-assembly of cellulose nanocrystals-toward chiral photonic materials. *Adv Mater* 32:1905876. <https://doi.org/10.1002/adma.201905876>
- Wang CQ, Lu ZJ, Deng W, Zhao WQ, Lu B, Xiao J, Zhang XJ, Jie JS, Zhang XH (2021) Precise patterning of single crystal arrays of organic semiconductors by a patterned microchannel dip-coating method for organic field-effect transistors. *J Mater Chem C* 9:5174–5181. <https://doi.org/10.1039/d1tc00035g>
- Wei J, Yang SY, Wang LF, Wang CF, Chen L, Chen S (2013) Electrospun fluorescein-embedded nanofibers towards fingerprint recognition and luminescent patterns. *Rsc Adv* 3:19403–19408. <https://doi.org/10.1039/c3ra42328j>
- Xiong R, Yu ST, Smith MJ, Zhou J, Krecker M, Zhang LJ, Nepal D, Bunning TJ, Tsukruk VV (2019) Self-assembly of emissive nanocellulose/quantum dot nanostructures for chiral fluorescent materials. *ACS Nano* 13:9074–9081. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b03305>
- Xu QJ, Liu Z, Zhang X, Li W, Zhang N (2022) The preparation of the polyamide 6/fluorescein composite by in situ polymerization method and its properties. *J Polym Res* 29:534. <https://doi.org/10.1007/s10965-022-03329-3>
- Zhang ZH, Long YZ, Yin HX, Sun B, Zheng J, Zhang HD, Ji XM, Gu CZ (2012) Electrospun fluorescein/polymer composite nanofibers and their photoluminescent properties. *Chin Phys B* 21:097805. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/21/9/097805>

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Springer Nature or its licensor (e.g. a society or other partner) holds exclusive rights to this article under a publishing agreement with the author(s) or other rightsholder(s); author self-archiving of the accepted manuscript version of this article is solely governed by the terms of such publishing agreement and applicable law.

Supplementary Information

Fluorescent composite films of oriented cellulose nanocrystals with fluorescein

Inna Shkyliuk^{1,2}, Tomasz Makowski^{*1}, Ewa Piorkowska¹

¹Centre of Molecular and Macromolecular Studies Polish Academy of Sciences, Sienkiewicza 112, 90-363 Lodz, Poland

²Bio-Med-Chem Doctoral School of University of Lodz and Lodz Institutes of Polish Academy of Sciences, Banacha 12/16, 90-237 Lodz, Poland

e-mail: tomasz.makowski@cbmm.lodz.pl

Table S1

ζ -potential of CNC and CNC/FL systems. Asterisk denotes the previously obtained data (Shkyliuk et al. 2023), whereas double asterisk denotes the data provided by the producer (Blue Goose Biorefineries Inc. 2020).

ζ -potential [mV]							
pH	CNC*	pH	CNC**	pH	CNC/FL200	pH	CNC/FL10
4.85	- 26 mV	4.76	- 26.37 mV	5.31	- 22.3 mV	6.71	- 23.2 mV
6.93	- 28.2 mV	7.26	- 30.03 mV	7.25	- 23.9 mV	7.34	- 24.0 mV
8.11	- 30.7 mV	8.66	- 31.17 mV	9.07	- 26.7 mV	8.86	- 26.3 mV
10.01	- 35.3 mV	9.77	- 34.47 mV	10.9	- 33.5 mV	9.91	- 30.3 mV

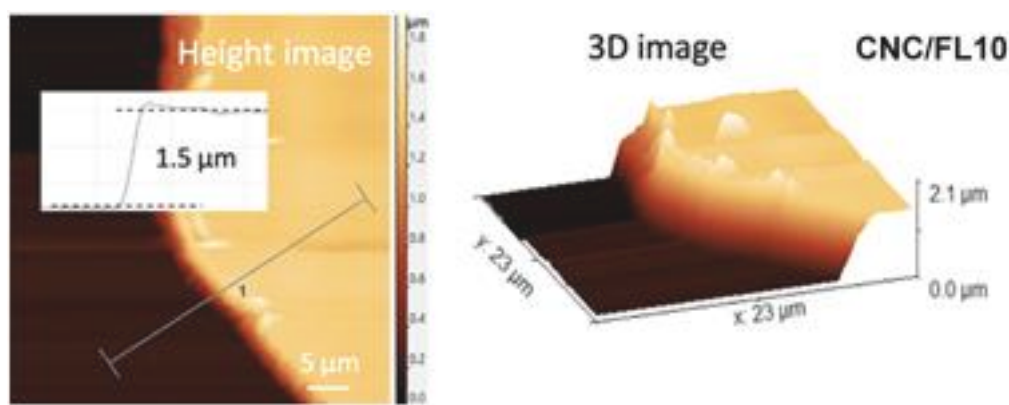


Fig. S1 AFM height profiles of edges of CNC/FL10 film recorded to measure film thicknesses.

Measurements of wettability of glass substrate

The contact angles of the CNC, CNC/FL200 and CNC/FL10 suspension drops on the glass substrate were determined by a drop method with 5 μ L drops, at RT, using a 100-00-230 NRL Rame Hart goniometer NJ, USA) and ImageJ Drop Analysis program. In each case, the contact angles measurements were carried out five times and average values were calculated.

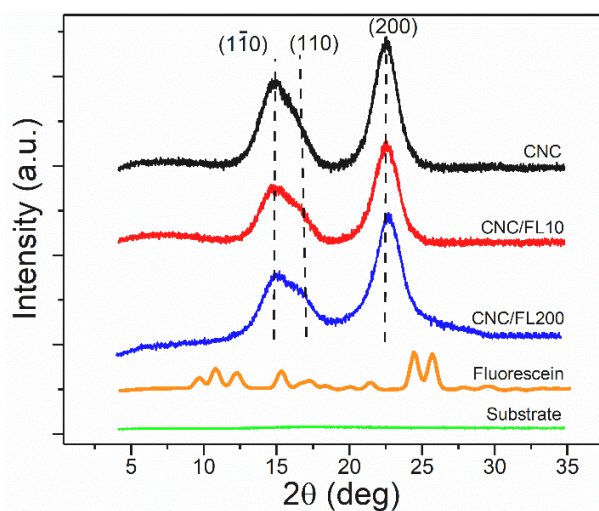


Fig. S2 X-ray diffractograms of CNC, CNC/FL10 and CNC/FL200 films, fluorescein and glass substrate.

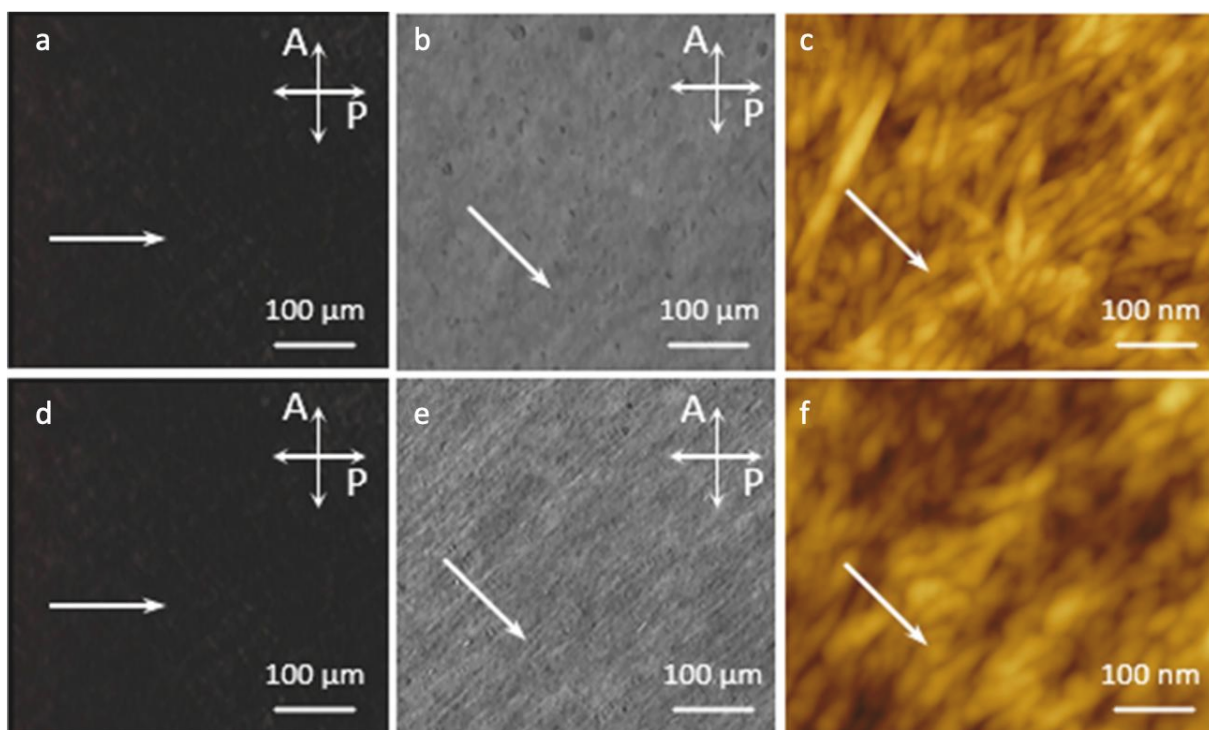


Fig. S3 PLM micrographs (left and middle columns) and AFM height images (right column) of films: (a,b,c) CNC/FL200pH3 and (d,e,f) CNC/FL200pH12. Arrows indicate CD.

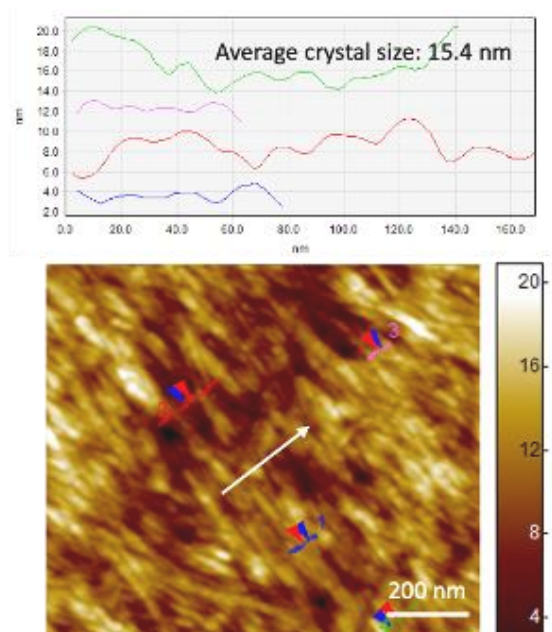


Fig. S4 AFM height image of CNC/FL10 film with height profiles: Arrow indicates CD.

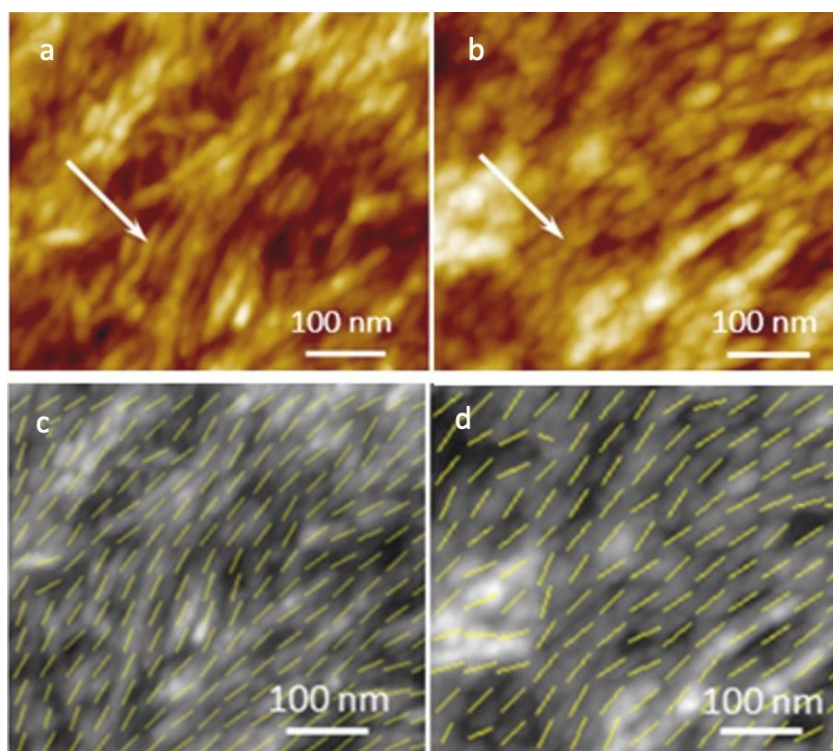


Fig. S5 AFM height images (top) and vector field images (bottom) of zone-cast films:-(a,c) CNC/FL10 and (b,d) CNC/FL200. Arrows indicate CD.

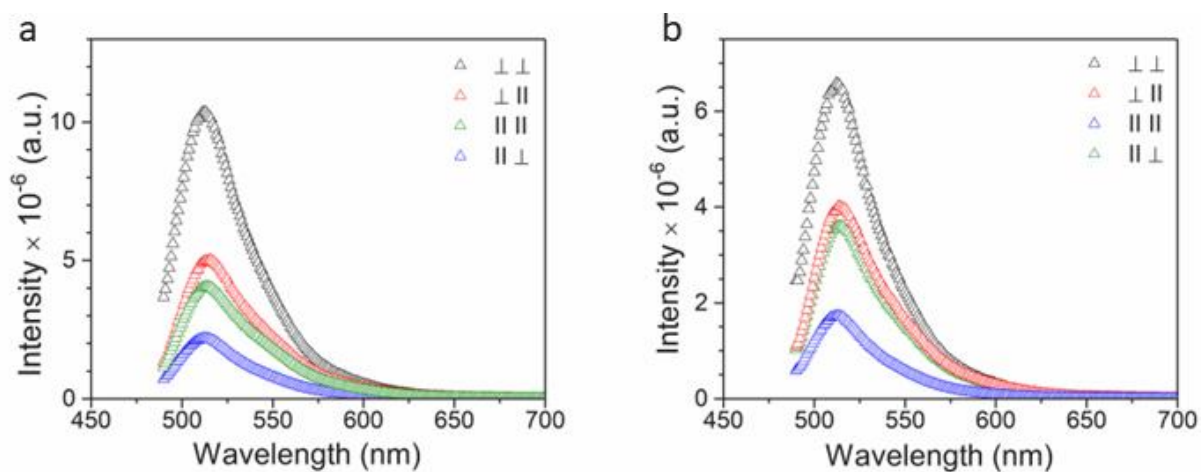


Fig. S6 Emission spectra of films: (a) CNC/FL125 and (b) CNC/FL400.

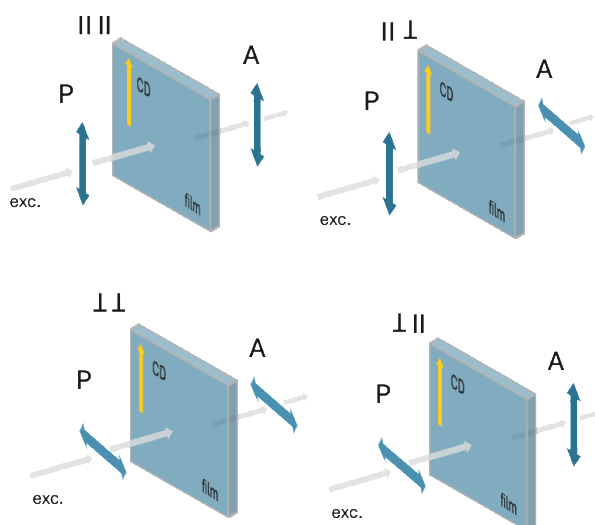


Fig. S7 Scheme of measurements of emission spectra of CNC/FL films. P and A denote polarizer and analyzer, respectively. CD is zone-casting direction.

Table S2 Dichroic ratios for CNC/FL films calculated based on maximum intensities, I_m , of fluorescence emission spectra obtained with different directions of polarizer and analyzer axes with respect to CD. Excitation wavelength of 480 nm.

Ratio of maximum intensities	Dichroic ratio			
	CNC/FL10	CNC/FL125	CNC/FL200	CNC/FL400
$I_m(\perp\perp)/I_m(\parallel\parallel)$	1.83	2.55	1.99	1.82
$I_m(\perp\perp)/I_m(\perp\parallel)$	1.10	2.07	1.67	1.64
$I_m(\perp\perp)/I_m(\parallel\perp)$	3.10	4.72	3.81	3.80
$I_m(\parallel\parallel)/I_m(\perp\perp)$	0.55	0.39	0.50	0.55
$I_m(\parallel\parallel)/I_m(\perp\parallel)$	0.60	0.81	0.84	0.90
$I_m(\parallel\parallel)/I_m(\parallel\perp)$	1.70	1.85	1.91	2.09

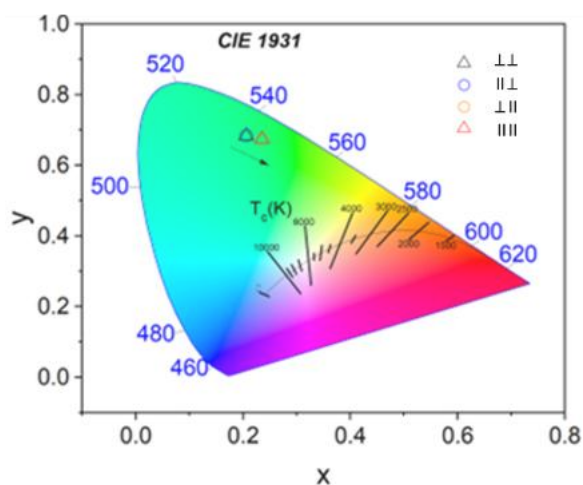


Fig. S8 CIE.1931 color space chromaticity diagrams of CNC/FL200 film showing color changes depending on polarization direction. ($\parallel \parallel$), ($\parallel \perp$), ($\perp \perp$), and ($\perp \parallel$) denote direction of excitation beam polarization and axis of analyzer, respectively, with respect to CD.

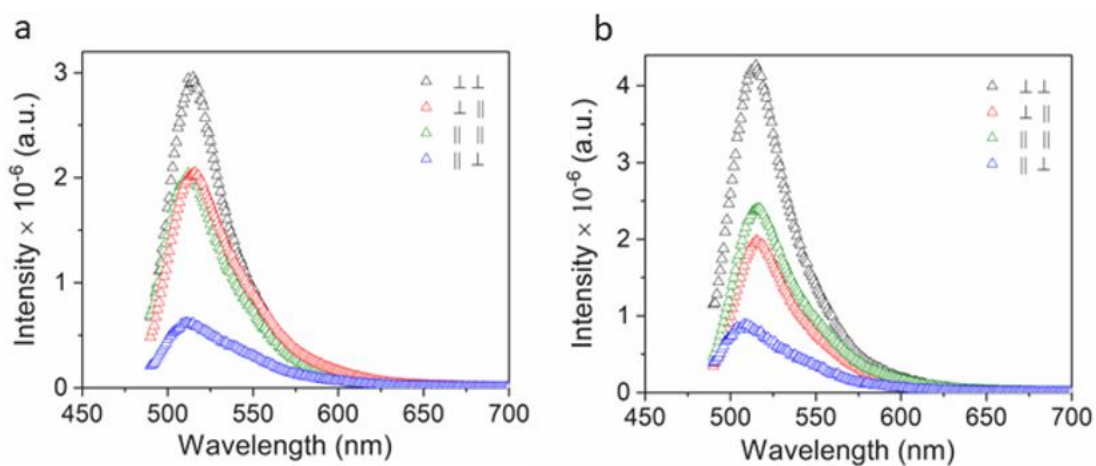


Fig. S9 Emission spectra of films: (a) CNC/FL200pH3, (b) CNC/FL200pH12.

mgr Inna Shkyliuk

Łódź, 16.03.2026

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych

Polskiej Akademii Nauk

ul. Sienkiewicza 112

90-363 Łódź

Oświadczenie współautora

Oświadczam, że w niżej wymienionych pracach:

Shkyliuk, I., Makowski, T. & Piorkowska, E. Fluorescent composite films of oriented cellulose nanocrystals with fluorescein. *Cellulose* 32, 3145–3155 (2025).

Shkyliuk, I., Makowski, T. & Piorkowska, E. Uniaxial orientation of cellulose nanocrystals by zone-casting technique. *Cellulose* 30, 10117–10124 (2023).

Zoptymalizowałam warunki otrzymania silnie zorientowanych warstw nanokryształów celulozy oraz nanokryształów celulozy z dodatkiem fluoresceiny. Wykonałam zdjęcia z polaryzacyjnego mikroskopu optycznego oraz mikroskopu sil atomowych (AFM) otrzymanych warstw, określiłam morfologie powierzchni otrzymanych warstw; wykonałam badania strukturalne techniką rozpraszania promieniowania X. Wykonałam badania optyczne dla otrzymanych silnie zorientowanych warstw – spektroskopię UV-vis oraz fluorescencyjne. Uczestniczyłam w przygotowaniu i korekcie tekstu manuskryptów.

mgr Inna Shkyliuk



dr hab. Tomasz Makowski, prof. CBMiM

Łódź, 16.03.2026

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych

Polskiej Akademii Nauk

ul. Sienkiewicza 112

90-363 Łódź

Oświadczenie współautora

Oświadczam, że w ramach przygotowania następujących artykułów naukowych:

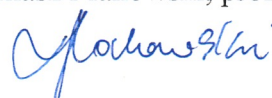
Shkyliuk, I., Makowski, T. & Piorkowska, E. Fluorescent composite films of oriented cellulose nanocrystals with fluorescein. *Cellulose* 32, 3145–3155 (2025).

Shkyliuk, I., Makowski, T. & Piorkowska, E. Uniaxial orientation of cellulose nanocrystals by zone-casting technique. *Cellulose* 30, 10117–10124 (2023).

Przeprowadziłem merytoryczny nadzór nad badaniami, uczestniczyłem w analizie, interpretacji otrzymanych wyników oraz w tworzeniu i korekcji tekstu manuskryptów. Dodatkowo byłem autorem korespondencyjnym.

Oświadczenie wydane na prośbę mgr Inny Shkyliuk w związku z wszczętym postępowaniem doktorskim w CBMiM PAN.

dr hab. Tomasz Makowski, prof. CBMiM



prof. dr hab. Ewa Piórkowska-Gałęska

Łódź, 16.03.2026

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych

Polskiej Akademii Nauk

ul. Sienkiewicza 112

90-363 Łódź

Oświadczenie współautora

Oświadczam, że w niżej wymienionych pracach mój udział polegał na uczestniczeniu w merytorycznym nadzorze nad prowadzonymi badaniami, a także w przygotowaniu i poprawianiu manuskryptów:

Shkyliuk, I., Makowski, T. & Piorkowska, E. Fluorescent composite films of oriented cellulose nanocrystals with fluorescein. *Cellulose* 32, 3145–3155 (2025).

Shkyliuk, I., Makowski, T. & Piorkowska, E. Uniaxial orientation of cellulose nanocrystals by zone-casting technique. *Cellulose* 30, 10117–10124 (2023).

Oświadczenie wydane na prośbę mgr Inny Shkyliuk w związku z wszczętym postępowaniem doktorskim w CBMiM PAN.

prof. dr hab. Ewa Piórkowska-Gałęska

E. Piórkowska
- Gałęska