

З.Ю. Готра^{1,2}, В.В. Черпак¹, І.П. Глушик¹, П.Й. Стахіра¹, Д.Ю. Волинюк¹, В.Л. Фоменко³¹Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра електронних приладів²Жешувська політехніка³Львівський національний університет імені Івана Франка

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВАКУУМНО НАПИЛЕНИХ ПЛІВОК ПОЛІАНІЛІНУ В СЕРЕДОВИЩАХ З РІЗНИМ ВОДНЕВИМ ПОКАЖЧИКОМ

© Готра З.Ю., Черпак В.В., Глушик І.П., Стахіра П.Й., Волинюк Д.Ю., Фоменко В.Л., 2006

Вивчено можливість використання плівок поліаніліну (ПАН), отриманих методом вакуумного напилення, як чутливого елемента сенсора водневого показника середовища (рН) з оптичним каналом передавання інформації. Здійснено порівняльний аналіз зміни оптичної густини вакуумно напилених плівок ПАН і плівок ПАН, отриманих методом електрохімічної полімеризації від рівня рН.

The perspective of vacuum deposited polyaniline films (PAN) use as sensitive elements of pH-sensor with optical data transfer channel is studied. The comparative analysis of optical density change of vacuum deposited PAN films and electrochemically polymerized PAN films on pH level was carried out.

Вступ

Сучасний стан розвитку медицини та біохімічних технологій зумовлює потребу розроблення неінвазивних сенсорних систем для первинної реєстрації, що здатні функціонувати в режимі реального часу. Одним з основних напрямків вирішення цієї проблеми є використання волоконно-оптичних сенсорів (ВОС), чутливими елементами яких є електропровідні полімери, зокрема поліанілін (ПАН). На теперішній час реалізовано низку волоконно-оптичних сенсорів, в основу яких покладено зміну оптичних властивостей ПАН залежно від рівня рН. Основним недоліком таких сенсорів є технологічна несумісність хімічних та електрохімічних методів формування чутливого елемента з технологією виготовлення оптичного волокна [1–3].

З метою застосування вакуумно напилених плівок ПАН, як чутливих до рівня рН елементів ВОС, нами розроблена технологія вакуумного осадження полімеру, яка дала змогу отримувати провідну форму ПАН – чутливу до зміни зовнішніх чинників. У цій роботі наведені результати досліджень зміни оптичних властивостей вакуумно напилених плівок ПАН залежно від рівня водневого показника середовища.

Методика експерименту

ПАН отримували методом окисної полімеризації 0,2 М розчину аніліну під дією еквімолярної кількості персульфату амонію в 0,5 М розчині сірчаної кислоти. Отриманий після нейтралізації розчином аміаку і висушування за температури 80–100°C порошок ПАН, пресували у таблетки діаметром 5 мм, товщиною 2 мм і поміщали у молібденовий тигель, який прогрівали до температури 100°C протягом 30 хв для видалення оклюдованих домішок розчинника, газів та парів у вакуумній камері за залишкового тиску 5*10⁻⁵Па. Температура нанесення плівок становила 180°C, 360°C, 450°C. Плівки ПАН наносили на скляні підкладки з сформованим на поверхні ІТО покриття. Час нанесення плівок становив 40 хв.

Протонне допування плівок напиленого поліаніліну здійснювали витриманням отриманих зразків у 0,5 М розчині H₂SO₄ протягом 6-8 год, з подальшим промиванням деіонізованою водою і висушуванням в умовах динамічного вакууму.

Спектральні характеристики плівок досліджували при кімнатній температурі за допомогою спектрофотометра "SPECORD M-40" в інтервалі довжин хвиль 350–1000 нм та колориметра фотоелектричного КФТ-2.

Результати та їх обговорення

Встановлено, що температура наплення плівок ПАН має істотний вплив на весь комплекс фізико-хімічних властивостей покриттів – структуру, морфологію, спектральні характеристики.

Отримані методом вакуумного наплення за температури 450°C плівки ПАН характеризуються рівномірністю і однорідністю (рис.1, а, б). Порівняно з електроосадженими плівками ПАН (рис.1, в) морфологія наплених покриттів значно покращується. При температурі наплення 450°C, формується суцільна, монолітна плівка, світло-зелений колір якої вказує на можливість існування ПАН у провідній емеральдиновій формі.

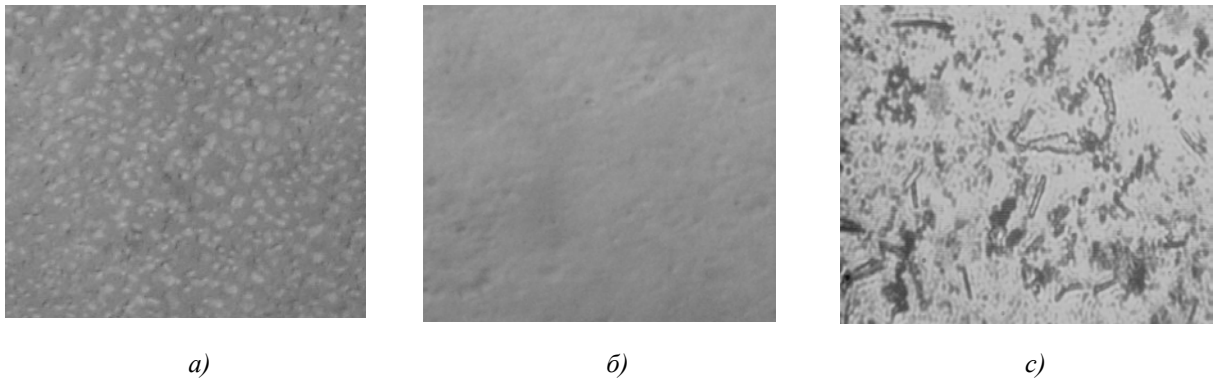


Рис. 1. Світлини плівок ПАН на поверхні SnO₂, отриманих методом вакуумного наплення при T = 180 °C, 240 хв. (а), T=450 °C, τ = 40 хв. (б), та методом електрохімічної полімеризації (в) (j = 0,01 мА/см², τ = 20 хв). Товщина плівок 20 нм (а) і 40 нм (б) і 120 нм (в). Збільшення x1250 (50x50 мкм)

Оптичні спектри плівок ПАН, отриманих методом електрохімічної полімеризації та методом вакуумного наплення характеризуються наявністю двох основних і однієї проміжної смуг поглинання: при 340–420 нм (π-π* перехід в забороненій зоні), при λ=700–850 нм (поглинання на вільних носіях або біполяронах). Невелика смуга в області 500–550 нм може бути зумовлена n- π* переходом у спряженій системі ПАН [4-6].

З метою отримання провідної (чутливої до рівня рН) форми ПАН, нами проведено дослідження впливу протонування на оптичні спектри поглинання плівок, отриманих при різних температурах вакуумного наплення. Як видно з рис.2 у плівках, наплених при температурах 180°C та 360°C, не спостерігається істотна зміна спектрів поглинання. Натомість в оптичних спектрах протонуваних плівок, отриманих при температурі 450°C з'являється широка смуга поглинання в області 650–850нм, характерна для провідної форми ПАН. Наявність поглинання в цій області вказує на появу поляронної зони вільних носіїв і, отже, на отримання поліанілінової плівки у формі емеральдину, з оптичним відгуком, чутливим до зовнішнього впливу.

У роботі [6] встановлено, що збільшення величини рН призводить до зміщення максимуму спектрального поглинання плівок, отриманих методом електрохімічної полімеризації в короткохвильову область спектра. Проте, варто відмітити, що зміна величини оптичної густини від рівня водневого показника є незначною, півширина максимуму поглинання є широкою, що утруднює точне визначення положення максимуму і, як наслідок, величини водневого показника, що не дає змоги ефективно використовувати електрхімічно осаджені плівки ПАН як чутливі елементи ВОС.

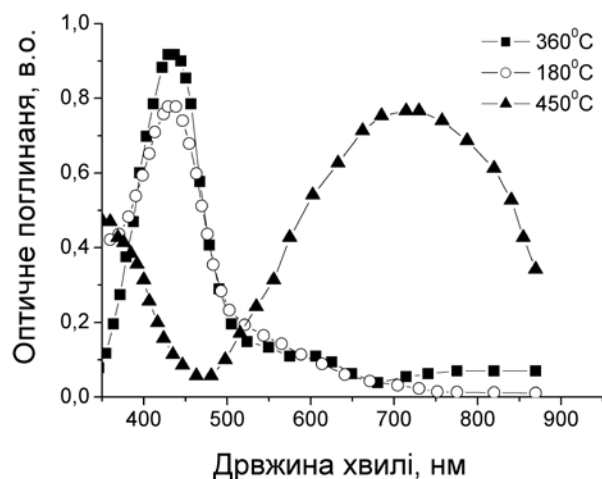


Рис. 2. Спектри поглинання допованих плівок поліаніліну, нанесених на прозору скляну поверхню методом вакуумного напилення при різних температурах

Як видно з рис.3, вплив величини рН на оптичні спектри поглинання плівок ПАН, сформованих методом вакуумного напилення при температурі вище 450⁰С з подальшим кислотним допуванням, призводить до істотнішого зсуву смуги максимуму поглинання та збільшення значення величини оптичної густини, порівняно з плівками, отриманими методом електрохімічної полімеризації, що пояснюється високим ступенем спряження полімерного ланцюга в допованих плівках.

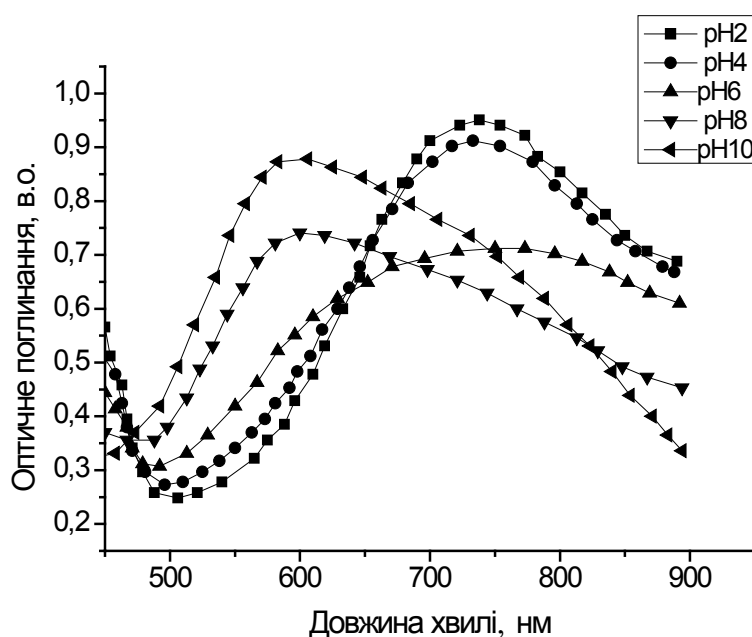


Рис. 3. Спектри поглинання плівок поліаніліну, отриманих методом вакуумного напилення ($d=40$ нм) в розчинах з різним значенням рН

Зміну оптичних властивостей ПАН в середовищах з різним рівнем рН можна пояснити, враховуючи зонну структуру спряженого полімеру. У кислих середовищах, за рахунок катіон-радикальної структури протонованого поліаніліну, низькоенергетичні електронні переходи спричиняють поглинання в ближній інфрачервоній області. У лужних середовищах поліанілін депротоно-

ваний, формується структура, в якій відсутні низькоенергетичні електронні рівні, внаслідок чого істотно зменшується поглинання в ближній ІЧ-області. При цьому домінує поглинання у видимому діапазоні спектра, пов'язане з переходом поляронний рівень – π^* рівень [4].

На рис.4 показані залежності зміни оптичного поглинання плівок ПАН, отриманих різними методами, від рівня водневого показника середовища на довжинах хвиль, на яких спостерігається максимальний оптичний відгук.

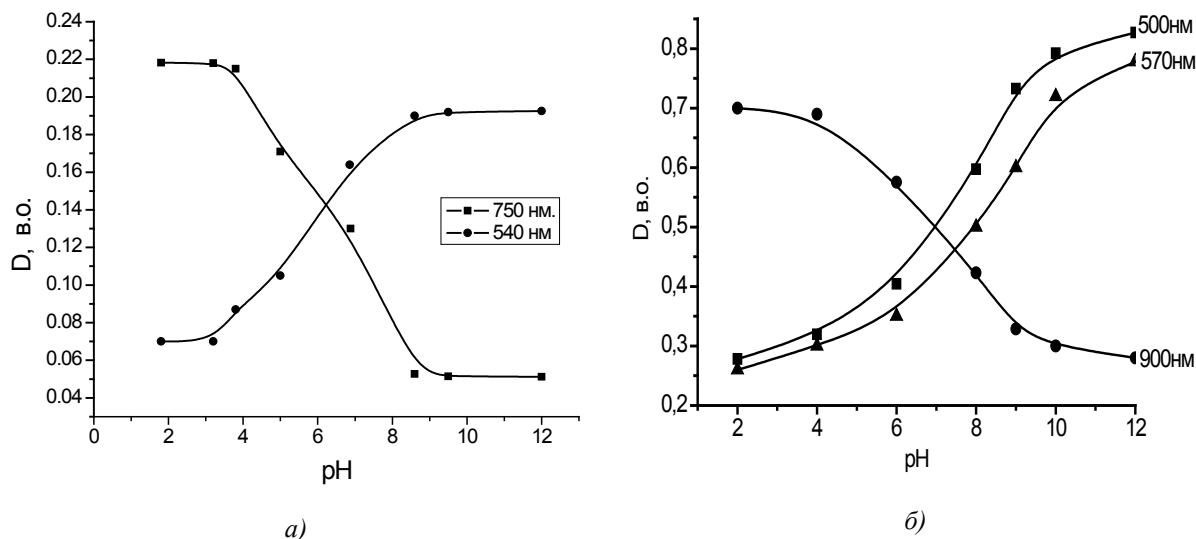


Рис. 3. Зміна оптичної густини плівки ПАН, отриманої методом електрохімічної полімеризації (а) [6], та методом вакуумного напилення (б) залежно від рН розчину.

Істотніший зсув смуги максимуму поглинання та збільшення значення оптичної густини вакуумно напилених плівок ПАН від водневого показника середовища пов'язаний, ймовірно, з термічною поведінкою ПАН під час напилення. При температурах напилення 450°C існує сублімація макромолекул емеральдину з високим рівнем спряження, водночас при цій температурі відбувається структурне впорядкування напиленого шару, що призводить до зростання рівня спряження макроланцюга, а отже, і чутливість самої плівки ПАН до дії зовнішніх чинників.

Висновки

Отже, враховуючи проведені експериментальні дослідження, встановлено, що пріоритетним з погляду використання в волоконно-оптичних сенсорах є використання методу термовакуумного нанесення чутливого полімерного шару.

1. Zhe Jin, Yongxuan Su, Yixiang Duan. An improved optical pH sensor based on polyaniline. // *Sens. Actuators B* 71 (2000) 118–122.

2. Unde S., Ganu J., Radhakrishnan S. Conducting polymer-based chemical sensor: characterises and evaluation of polyaniline composite films // *Adv. Mater. Opt. Electron.* – 1996. – №6. – P.151–157.

3. Zhengfand Ge, Chris W. Brown, Linfend Sun, and Sze Cheng Yang. Fiber-optic pH sensor based on evanescent wave absorption spectroscopy // *Anal. Chem.* – 1993. – 65. – P.2335–2338.

4. Donald L. Wise, Gary E. Wnek, Debra J. Trantolo, Thomas M. Cooper, Joseph D. Gresser. *Electrical and optical polymer system: Fundamentals. Methods, and application.* – Marcel Dekker, Inc., New York. – 1998. – P.359–386.

5. Hong Qiu, Hui Li, Kun Fang, Jing Li, Weimin Mao, Sheng Luo. Micromorphology and conductivity of the vacuum-deposited polyaniline films // *Synthetic Metals*, 2005.-Vol.148. – P. 71–74.

6. Глушик І.П., Стахіра П.Й., Аксіментьєва О.І., Микитюк З.М., Фечан А.В., Черпак В.В. Оптичні спектри поліаніліну в середовищах з різним водневим показником // *Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. “Електроніка”.* – 2005. – №532. – С.81–85.