

ФІЗИКА І ТЕХНІКА НАПІВПРОВІДНИКІВ, МЕТАЛІВ, ДІЕЛЕКТРИКІВ ТА РІДКИХ КРИСТАЛІВ

УДК 535.394+539.233+541.183

І.П. Глушик, П.Й. Стахіра, О.І. Аксіментьєва,
З.М. Микитюк, А.В. Фечан, В.В. Черпак
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра електронних приладів.

ОПТИЧНІ СПЕКТРИ ПОЛІАНІЛІНУ В СЕРЕДОВИЩАХ З РІЗНИМ ВОДНЕВИМ ПОКАЖЧИКОМ

© Глушик І.П. , Стахіра П.Й. , Аксіментьєва О.І.,
Микитюк З.М. , Фечан А.В. , Черпак В.В., 2005

I.P. Glushyk, P.Y. Stakhira, Aksimentyeva O.I.,
Z.M. Mikityuk, A.V. Fechan, V.V. Cherpak

THE OPTICAL SPECTRA OF POLYANILINE IN THE ENVIRONMENTS WITH DIFFERENT pH INDEX

© Glushyk I.P., Stakhira P.Y., Aksimentyeva O.I.,
Mikityuk Z.M., Fechan A.V., Cherpak V.V., 2005

Вивчено можливість використання поліаніліну як чутливого елемента для сенсора рН з оптичним каналом передачі інформації. Згідно з оптичною спектроскопією показано, що максимальна чутливість поліаніліну до дії рН проявляється в області 750 нм.

The possibility of polyaniline using as sensitive element of pH sensors with an optical information transition channel are studied. In paper are shown that the polyaniline is most sensitive to pH action on 750 nm, due to optical spectroscopy data.

Вступ

Водневий показчик середовища (рН) є важливим параметром технологічних і біологічних процесів. Значення рН істотно впливає на перебіг хімічних реакцій, тому його моніторинг є важливим в хімії, медицині та контролі стану довкілля.

Сьогодні найпоширеніші колориметричні та потенціометричні методи визначення рН. Перспективними є оптичні сенсори, завдяки таким перевагам, як малі розміри, дешевизна та швидкодія [1,2]. За допомогою таких сенсорів можна здійснювати вимірювання в умовах підвищеного електромагнітного фону, оскільки вони не використовують електричний сигнал. Поєднання з волоконними світловодами дає можливість неінвазивного дослідження в біології та медицині.

Електропровідні полімери, зокрема поліанілін (ПАН) і його похідні є перспективними матеріалами для створення широкої гами сенсорів. У цій роботі вивчались оптичні зміни, які відбуваються в плівках електропровідного полімеру – поліаніліну залежно від рівня водневого показчика середовища. Вибір саме цього електропровідного полімеру передовсім зумовлений тим, що він легко змінює ступінь окиснення і протонування [2], відповідно до цього може змінюватися його електропровідність, значення електродного потенціалу і що найважливіше – оптичні характеристики.

Методика експерименту

Зразки ПАН отримували методом електрохімічної полімеризації в гальваностатичному режимі. Для цього був використаний 0,1М розчин сульфату аніліну в 0,5М розчині H_2SO_4 . Як робочий електрод було застосовано скляні пластинки розміром 30×15 мм, вкриті з одного боку електропровідним шаром SnO_2 . Допоміжний електрод – платинова дротинка $d=0,3$ мм. Електрод порівняння – насичений хлорсрібний (х.с.е.). Синтез здійснено в стандартній електрохімічній комірці ЯСЕ-2 з розділеними трьома просторами.

Оптичні характеристики плівок ПАН вивчались в стандартних фосфатних буферних розчинах в межах $pH=0-12$.

Спектральні характеристики досліджувались за допомогою спектрофотометра “SPECORD M-40” та колориметра фотоелектричного КФТ-2. Дослідження велись при $T=295$ К. Товщини плівок визначались інтерференційним методом за допомогою мікроінтерферометра МІІ-4.

Результати та їх обговорення

На формування плівок ПАН під час електрохімічної полімеризації впливають два основні чинники: густина струму та час. Дослідження морфології плівок показали, що при малому часі електрополімеризації (1хв) та постійному значенні густини струму ($j=0,07$ мА/см²) утворюється щільна рівномірна плівка аморфної структури (рис. 1, а), а у разі збільшення часу електрополімеризації понад 5-7 хвилин утворюються центри кристалізації, які при великій тривалості електроосадження спричиняють утворення складної аморфно-кристалічної структури (рис. 1, б).

Збільшення густини струму під час електрохімічної полімеризації приводить до зменшення контрольованості утворення плівки ПАН, що негативно впливає на відтворюваність оптичних характеристик отриманих зразків

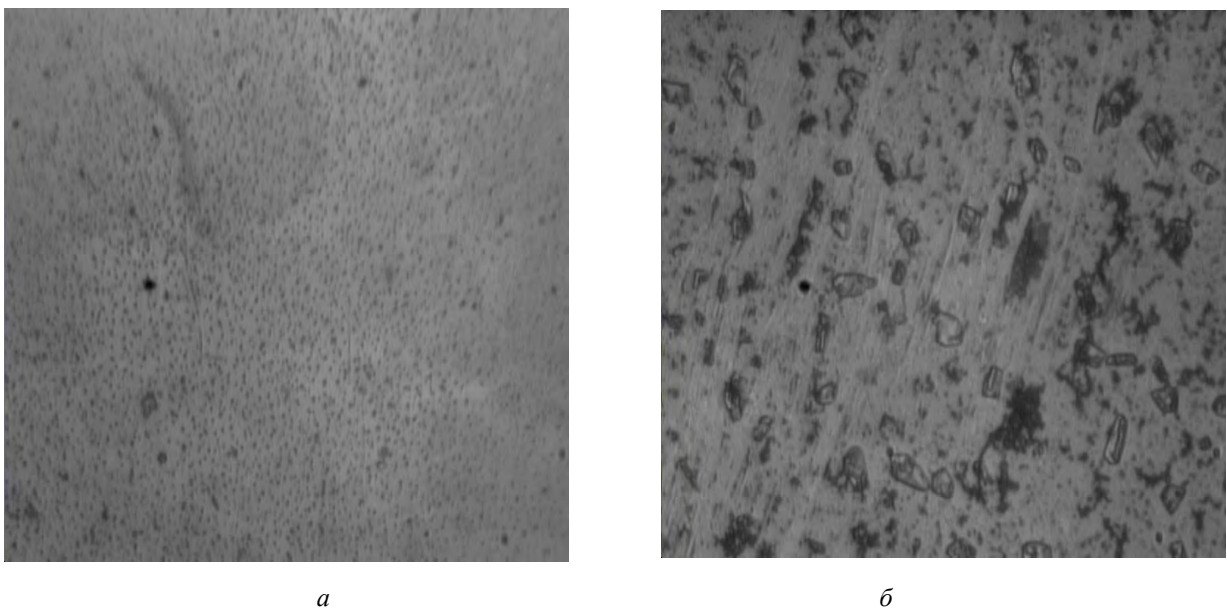


Рис. 1. Мікрофотографії плівок ПАН:
через 1 хв електроосадження (а) та через 7 хв електроосадження (б)
Збільшення 250 (0,21х0,21 мм)

Оптичні спектри спряжених полімерів, зокрема ПАН, характеризуються, як правило, наявністю двох основних і однієї проміжної смуг поглинання : при 340–420 нм ($\pi-\pi^*$ перехід в забороненій зоні), при $\lambda=700-850$ нм (поглинання на вільних носіях або біполяронах). Невелика смуга в області 500–550 нм може бути зумовлена $n-\pi^*$ переходом у спряженій системі ПАН [2,3].

На рис. 2 зображено спектри поглинання плівок ПАН. Як видно з рисунка, максимум смуги поглинання відповідає області 750 нм незалежно від товщини плівки. Доволі помітне поглинання спостерігається і в ближній інфрачервоній області 800–950 нм, що пов'язано з розширенням “хвоста” густини станів біполярної зони [2].

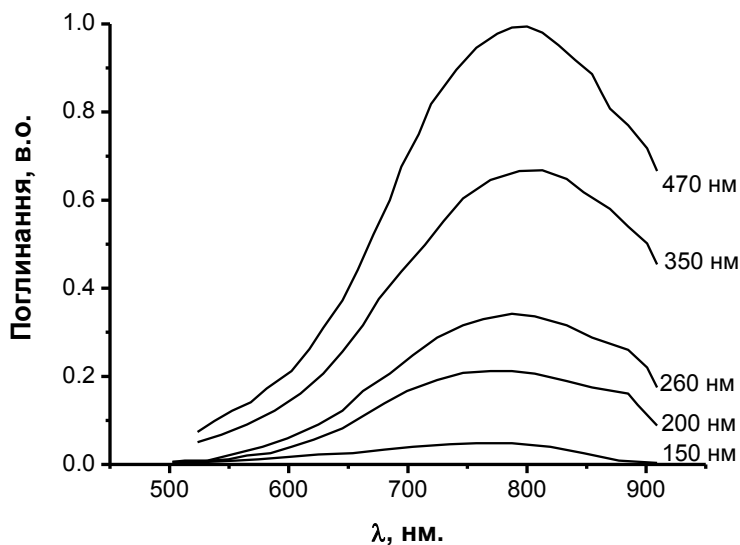


Рис. 2. Спектри поглинання плівок поліаніліну різної товщини

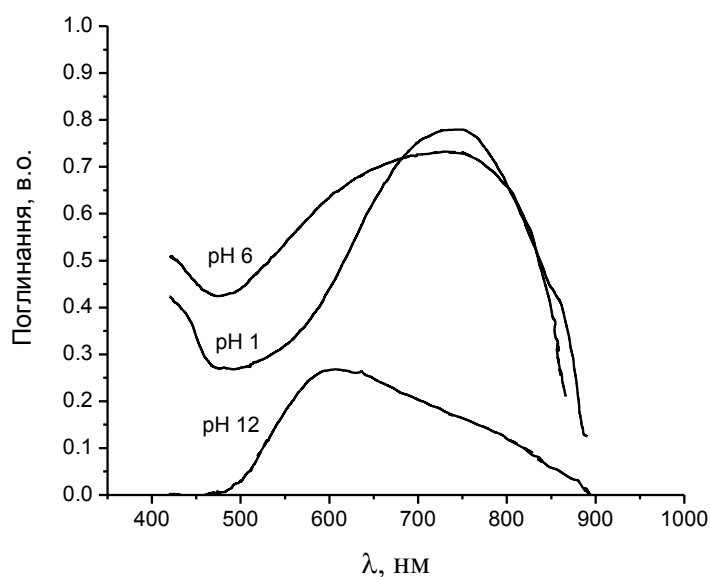


Рис. 3. Спектри поглинання плівок поліаніліну ($d=350$ нм) в розчинах з різним значенням рН

Результати дослідження зміни оптичних спектрів поглинання від значень рН наведені на рис.3. Як видно з рисунка, збільшення значень рН приводить до зміщення максимуму спектрального поглинання в короткохвильову область спектра, а саме при рН~1 $\lambda_{\text{max}}=745$ нм, рН~6 – $\lambda_{\text{max}}=710$ нм, рН~12 $\lambda_{\text{max}}=595$ нм.

Вплив протонних електролітів різної кислотності на зміну електронного спектра поліаніліну може бути пояснений різним рівнем протонування атомів азоту імінної групи полімерного ланцюга. Зміна положення максимуму спектрального піку поглинання може застосовуватись як контрольний параметр визначення величини рН. Однак півширина максимуму поглинання є широкою, що ускладнює точне визначення положення максимуму і, як наслідок, значення водневого показника.

Нами запропоновано альтернативний метод визначення рН за значенням оптичної густини плівки поліаніліну на заданих довжинах хвиль, на яких спостерігається максимальний оптичний відгук. На рис.4. зображено залежності оптичної густини плівки ПАН від рН розчину.

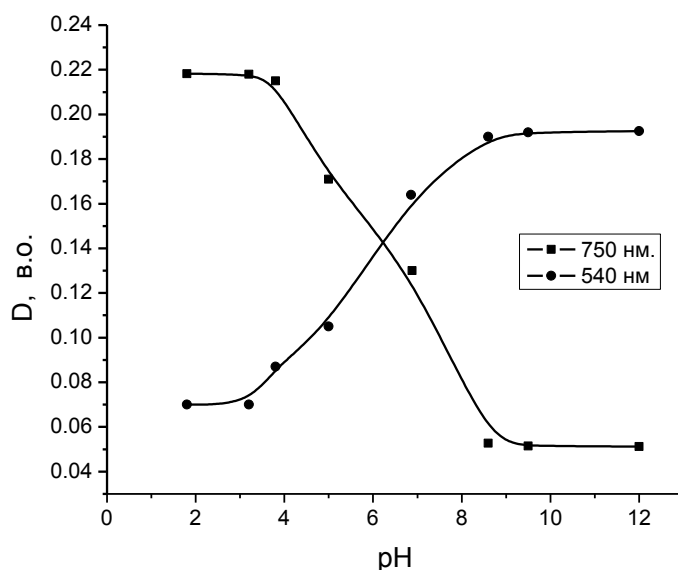


Рис. 4. Зміна оптичної густини плівки ПАН залежно від рН розчину на довжинах хвиль 750 нм і 540 нм ($d=350$ нм)

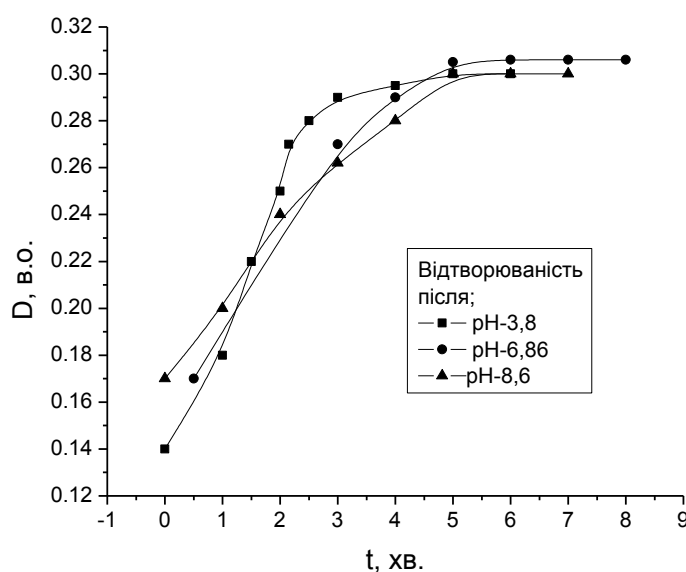


Рис. 5. Час релаксації оптичної густини для різних значень рН (результати усереднені за 20 вимірюваннями)

Дослідження показали, що максимальні зміни оптичної густини спостерігаються в діапазоні зміни рН 3-10. Цей діапазон рН характерний для більшості хімічних реакцій в біологічних середовищах [4].

Для створення сенсора багаторазового використання велись дослідження відтворюваності та часових характеристик оптичного відгуку. На рис. 5 зображено час релаксації оптичної густини для різних значень рН (результати усереднені по 20 вимірюваннями), початкова оптична густина плівки поліаніліну становила 0.31, після занурення в різні розчини рН вона зменшувалася, промивання в дистильованій воді приводило до повернення значення оптичної густини до початкового зна-

чення. Результати досліджень показали, що час реакції плівки ПАН становить близько 0.5 с, а час релаксації близько 4 хв.

Висновки

1. В результаті досліджень встановлено оптимальні умови одержання плівок ПАН з наперед заданими морфологічними та оптичними властивостями, які виявляють стабільний оптичний відгук на значення рН.

2. Враховуючи нетоксичність, біологічну сумісність та хімічну стійкість поліаніліну, використання цього полімеру як чутливого елемента оптичного сенсора є перспективним в медицині та системах моніторингу довкілля.

3. Зважаючи на високу оборотність процесів, що відбуваються в плівках поліаніліну в протонних електролітах, існує можливість створення на їх основі багаторазових оптичних сенсорів рН.

1. *Sotomayor P.T., Raimundo Jr.I.M., Zarbin A.J.G., et al. Sensors and Actuators. – 2001. – Vol. B 74. – P.157–160.*

2. *Аксиментьєва О.І. Електрохімічні методи синтезу та провідність спряжених полімерів: Монографія. – Львів, 1998.*

3. *Копорелник О.І., Аксиментьєва О.І., Grytsiv M.Ya. Materials Science. – 2002. – Vol.20, N4. – P.49–59.*

4. *Zhe Jin, Yongxuan Su, Yixiang Duan. Sens. Actuators. – 2000. – B 71. – P.118–122.*

УДК 621.315.592

О.Г. Хандожко¹, Є.І. Слинько²

¹Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича,
кафедра радіотехніки,

²Чернівецьке відділення Інституту проблем матеріалознавства НАН України

НЕСТІЙКІСТЬ МЕТАЛЕВОЇ ПІДГРАТКИ SNTE

© Хандожко О.Г., Слинько Є.І., 2005

O.G. Khandozhko, E.I. Slynko

INSTABILITY OF SNTE METAL SUBLATTICE

© Khandozhko O.G., Slynko E.I., 2005

Встановлена залежність ширини і форми ліній ЯМР від концентрації дірок в SnTe. В області концентрацій $p < 1,8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ спостерігається різке звуження ліній ^{119}Sn і ^{125}Te та ускладнення їхньої форми. Поява в спектрах ЯМР ^{119}Sn лоренцевої складової вказує на “розм'якшення” металевої підгратки внаслідок рухливості атомів олова.

The dependence of NMR lines width and form on concentration of holes in SnTe is established. In the range of concentrations $p < 1.8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ the sharp narrowing of ^{119}Sn i ^{125}Te lines and complication of their form were observed. The occurrence in NMR spectra of ^{119}Sn of the lorentz component specifies a “softening” of metal sublattice owing to mobility of tin atoms.

В телуриді олова в області низьких температур ($T \leq 150 \text{ K}$) відбувається сегнетоелектричний фазовий перехід типу зміщення і утворюється ромбодрічна фаза SnTe [1]. Нестійкість кристалічної ґратки особливо яскраво проявляється в аномальній поведінці ядерного магнітного резонансу (ЯМР) в околі критичної температури. Зокрема, перехід до ромбодрічної структури супроводжується як асиметричним розширенням резонансних ліній, так і появою особливостей на концентраційних залежностях зсуву Найта [2, 3].